

INDEX - TOM REEL 282

(Original Designation FIAT Reel AA 174)

FB L70326

Documents taken from I. G. Farbenindustrie A.G.

(Frames Not Numbered)

- (1) Berichte-Verzeichnis (List of reports).
- (2) Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und Acrylsäureester
(Experiments for preparing acrylic acid and acrylic esters).
By Schuster and Keller. 1939-1940.
- (3) Über die Umsetzung von Nickelcarbonyl mit Substituierten Acetylenen
(Reaction of nickel carbonyl with substituted acetylenes). By
Schuster and Simon. Apr. 1940.
- (4) Über die Synthese der Acrylsäureester aus Acetylen, Nickelcarbonyl
und Alkohol (Synthesis of acrylic esters from acetylene, nickel
carbonyl and alcohol). By Schuster and Keller. Apr. 1940.
- (5) Versuche zur Synthese von Acrylsäure aus Acetylen und Ameisensäure
mit Nickelcarbonyl (Experiments for synthesizing acrylic acid from
acetylene and formic acid, with nickel carbonyl). By Schlenk.
Apr. 1940.
- (6) Versuche zur Darstellung von Acrylester aus Kohlenoxyd, Acetylen
und Alkohol mit Katalysatoren (Experiments for the preparation of
acrylic ester from carbon monoxide, acetylene, and alcohol, with
catalysts). By Blank. May 1940.
- (7) Versuche zur katalytischen Acrylester-Synthese (Experiments for
the catalytic synthesis of acrylic esters). By Waschleg and Wolf.
Jun 1940.
- (8) Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und Acrylsäureester
(Experiments for the preparation of acrylic acid and ester). By
Schuster and Keller. Jul 1940.
- (9) Über das Nickelcarbonyl (Nickel carbonyl). By Merkel. Feb. 1941.
- (10) Über die Gewinnung von Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer Nickel-
chloridlösung (Preparation of nickel carbonyl from ammoniacal
nickel chloride solution). By Schuster and Keller. Apr. 1941.

- (11) Versuche zur katalytischen Acrylestersynthese (Experiments for the catalytic synthesis of acrylic esters). By Meschky. July 1940.
- (12) Über die katalytische Acrylsäurebutylesterdarstellung in Rieselofenverfahren mit Nickelkontakten (Catalytic preparation of acrylic butyl ester by the trickling furnace process with nickel catalysts). By Hecht and others. Aug. 1941.
- (13) Über Eisenkarbonylwasserstoff (Iron carbonyl hydrogen). By Reindl. Dec. 1941.
- (14) Über Reaktionen von Pyridin mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4$. (Reactions of pyridine with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Fe}(\text{CO})_4$). By Reindl. Sept. 1941.
- (15) Versuche zur kontinuierlichen Darstellung von Acrylamiden aus Aminen, Kohlenoxyd und Acetylen (Experiments for the continuous preparation of acrylic amides from amines, carbon monoxide, and acetylene). By Hecht and Gassenmeier. Dec. 1941.
- (16) Über die katalytische Acrylsäurebutylesterdarstellung in Rieselverfahren mit Polyglykolen als flüssigem Kontaktträger und NiBr_2 als wirksame Kontaktsubstanz (Catalytic preparation of acrylic butyl ester by the trickling process with polyglycols as liquid catalyst carrier and NiBr_2 as active catalyst). By Merkel. Jan. 1943.
- (17) Potentiometrische Titration von Kobaltkarbonylwasserstoff und Eisenkarbonylwasserstoff zwecks Nachweis ihres Säurecharakters (Potentiometric titration of cobalt carbonyl hydrogen and iron carbonyl hydrogen to determine their acid characters). By Schuhknecht. 1944.
- (18) Bericht über die Herstellung von Adipinsäure aus Tetrahydrofuran und Kohlenoxyd. (3. teil) (Report on the preparation of adipic acid from tetrahydrofuran and carbon monoxide. Third part). By Pistor. May 1944.
- (19) Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren (The reaction of carbon monoxide with tetrahydrofuran in the presence of cobalt catalysts). By Pistor. May 1943.
- (20) Über die Einwirkung von Wassergas auf Tetrahydrofuran (The action of watergas on tetrahydrofuran). By Pistor. June 1944.

START
OF
REEL
12

174-AA

RECHERCHES TECHNIQUES
MICROFILMS

F. I 102

DOCUMENT: RAPPORT - Dr. Ambrose

ORIGINE: COMMANDANT - RENDU

DESTINATAIRE: M. CARPENTER - U.S. F. I. A. T.

DATE 6.8.46

MISSION *Bombardement*

REFERENCES: FILM No H

DOCUMENT No 155

RECHERCHES TECHNIQUES
MICROFILMS

F. I 102

DOCUMENT: RAPPORT-D. n Ambros

ORIGINE: COMMANDANT-RENOULT

DESTINATAIRE: M. CARPENTER-U.S. FIAT.

DATE 6.8.46

MISSION *Reconnaissance*

REFERENCES: FILM No *H*

DOCUMENT No *1557*

Berichte - Verzeichnis

Nr.	Titel	Referent	Datum
176	Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und Acrylsäureester I	Dr. Schuster Dr. Keller	13.12.39
178	Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und Acrylsäureester II	Dr. Schuster Dr. Keller	31. 1.40
224	Über die Umsetzung von Nickelcarbonyl mit substituierten Acetylenen	Dr. Schuster Dr. Simon	23. 4.40
230	Über die Synthese der Acrylsäureester aus Acetylen, Nickelcarbonyl und Alkohol	Dr. Schuster Dr. Keller	24. 4.40
245	Versuche zur Synthese von Acrylsäure aus Acetylen und Ameisensäure mit Nickelcarbonyl	Dr. Schlenk	24. 4.40
245	Versuche zur Darstellung von Acrylester aus Kohlenoxyd, Acetylen und Alkohol mit einem Katalysator	Dr. v. Bank	28. 5.40
281	Versuche zur katalytischen Acrylestersynthese	Dr. Weschky Dr. K. Wolf	20. 6.40
281	Versuche zur Darst. v. Acrylsäure und Acrylsäureester (III)	Dr. Schuster Dr. Keller	6. 7.40
343	Über das Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$	Dr. K. Merkel	20. 2.41
372	Über die Gewinnung von Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer Nickelchloridlösung	Dr. Schuster Dr. Keller	12. 4.41
363	Über die Gewinnung von Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer Nickelchloridlösung	Dr. Schuster Dr. Keller	21. 4.41
391	Versuche zur katalytischen Acrylestersynthese (II)	Dr. Weschky	7. 7.41
402	Über die katalyt. Acrylsäurebutylesterdarstellung im Rieselofenverf. m. Nickelkontakten	Dr. Hecht Dr. Merkel II Dr. Reindl	15. 8.41
423	Über Eisencarbonylwasserstoff	Dr. Reindl	9. 9.41
424	Über Reaktionen von Pyridin mit $Fe(CO)_5$ und $Fe(CO)_4$	Dr. Reindl	10. 9.41
437	Versuche z. kontinuierlichen Darst. v. Acrylamiden aus Aminen, Kohlenoxyd und Acetylen	Dr. Hecht Dr. Gassenmeier	15.12.41

Durchschlag

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

Nr.:	Titel:	Referent:	Datum:
547 ✓	Über die katalytische Acrylsäure-butylacrylat-Parat. im Rieselofenverfahren mit Polyglykolen als flüssigen Kontakträger und HBr_2 als wirks. Kontaktsubstanz	Dr. K. Merkel	15. 4. 44
610 ✓	Bericht über die Herstellung von Idipinsäure aus Tetrahydrofuran und Kohlenoxyd	Dr. Pistor	25. 5. 44
611 ✓	Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren	Dr. Pistor	30. 5. 44
612 ✓	Über die Einwirkung von Wassergas auf Tetrahydrofuran	Dr. Pistor	5. 6. 44
609 ✓	Potentiometrische Titration von Kobaltcarboxylwasserstoff und Eisen-carboxylwasserstoff zwecks Nachweis ihres Säurecharakters	Dr. Schubnsch	19. 8. 44

Durchschlag

B 176

Betr.: Versuche zur Darstellung von Acrylsäure
und Acrylsäureester. I.

Bericht der Herren Dr. Schuster und Dr. Keller
vom 13. Dezember 1939.

Bitte zurück an
Büro Hauptlaboratorium

J. 8329

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

13.12.39.81.11 I.

Betreff: Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und
Acrylsäureester.

I.

Die ersten Versuche zur Darstellung der Acrylsäure und ihrer Ester aus Nickelcarbonyl und Acetylen nach dem Verfahren von O.Z. 11678 (Direktor Dr. REPPE) wurden im Autoklaven bei 12 Atm. Druck (6 Atm. C_2H_2 und 6 Atm. N_2) durchgeführt. Dabei verlief die Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von $35 - 40^\circ$ oft sehr stürmisch, und in kurzer Zeit war die berechnete Menge Acetylen aufgenommen. Aus bis jetzt nicht näher bekannten Gründen sind einige Versuche zunächst nicht angesprungen. Durch kurzes Aufheizen bis auf ca. 60° konnte auch hier die Reaktion in Gang gebracht werden. Bei anderen Versuchen war eine Zersetzung des $Ni(CO)_4$ ohne Acetylenaufnahme festzustellen. Bei gut verlaufenen Ansätzen stimmt die aufgenommene Acetylenmenge mit der für das angewandte $Ni(CO)_4$ berechneten Menge gut überein. Bei dem Ansatz

170 g = 1 Mol $Ni(CO)_4$
120 g = 2 Mol Eisessig
500 g Athylalkohol abs.

konnte im Austrag (922 g) durch eine Säurezahl, SZ = 120, 2 Mol Säure (= der angesetzten Menge) und durch eine Esterzahl, EZ = 227, 3,75 Mol Ester nachgewiesen werden. Das ist ein Umsatz von 94 % d.Th. berechnet auf das $Ni(CO)_4$.

Dieser Ansatz wurde bis zum Ende der Acetylenaufnahme gefahren. Aufgenommen wurden 42 Atm. C_2H_2 , berechnet waren 30 Atm. C_2H_2 ($\pm 10\%$). Ein Teil des Mehrverbrauchs kommt durch eingetretene Cuprenbildung, was die gewichtsmässige Betrachtung bestätigt. Erhalten wurde ein Austrag von 922 g, berechnet mit der theoretischen Menge C_2H_2 waren 896 g, mit den verbrauchten 42 Atm. C_2H_2 938 g.

-/-

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

13.12.39 II.

Bricht man die Acetylenaufnahme nach der ziemlich schnell verlaufenden Hauptreaktion ab, so ist das Verhältnis

$\frac{\text{verbrauchtes } C_2H_2}{\text{berechnetem } C_2H_2}$ wesentlich günstiger.

Bei den Versuchen im Autoklaven ist festzustellen, dass die Bildung der Ester wesentlich leichter vor sich geht als die der Säure.

In der Anmeldung O.Z. 11 813 - I. 65 757 IVc/12 o (Dir. Dr. REPPE) ist gezeigt, dass die Bildung der Acrylsäure und ihrer Ester aus Nickelcarbonyl und Acetylen sehr leicht auch ohne Druck vor sich geht, sodass das Arbeiten im Autoklaven überflüssig ist. Man braucht nur $Ni(CO)_4$ in Wasser oder Alkohol vorzulegen oder in Wasser oder Alkohol eintropfen zu lassen und gleichzeitig unter Rühren Acetylen einzuleiten oder, da die Reaktion sehr stürmisch vor sich geht, darüberzuleiten. Diese Umsetzung zeigt eine sehr starke positive Wärmetönung.

Am besten verläuft die Reaktion in saurer Lösung. Man gibt die zur Überführung des Nickels aus dem $Ni(CO)_4$ in ein Nickelsalz nötige Menge Säure zu. Ein kleiner Überschuss an Säure ist für die Reaktion günstig, stört jedoch später bei der Aufarbeitung des Esters. Daher wurde fast immer nur die theoretische Menge Säure zugegeben. Man kann allerdings auch in neutraler Lösung eine langsame Esterbildung erzielen, doch bildet sich hierbei gleichzeitig sehr viel Cupren.

Es hat sich gezeigt, dass die zur Anwendung kommende Säure ein für die Reaktionsgeschwindigkeit sehr wesentlicher Faktor ist. Und zwar ist es so, dass der Unterschied nicht zwischen Mineralsäuren und organischen Säuren liegt, sondern dass selbst zwischen einzelnen Mineralsäuren ein deutlicher Unterschied ist. Worauf dies zurückzuführen ist, kann noch nicht gesagt werden.

-/-

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

13.12.39 III.

Am schnellsten geht die Reaktion bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff vor sich. Dagegen wesentlich langsamer mit Schwefelsäure, sodass diese unter den bis jetzt durchgearbeiteten Bedingungen für eine technische Durchführung der Reaktion leider nicht in Frage kommt. Günstiger ist die Anwendung von Essigsäure. Hierbei verläuft die Reaktion nicht ganz so schnell wie mit Chlorwasserstoff, jedoch immer noch mit einer brauchbaren Geschwindigkeit und vor allem ziemlich gleichmässig. Versuche mit anderen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, sind bis jetzt noch nicht günstig ausgefallen.

Die Versuche zur Darstellung der Ester wurden teilweise mit Wasser und teilweise ohne Wasser durchgeführt. Ob das Wasser zur Vermeidung einer Hydrierung der gebildeten Acrylsäureester durch den bei der Reaktion des Nickels mit der Säure entstehenden Wasserstoff unbedingt notwendig ist, konnte in der kurzen Zeit, die bis jetzt für die Versuche zur Verfügung stand, noch nicht einwandfrei geklärt werden. Die Anwesenheit des Wassers scheint zur Verhinderung der Hydrierung günstig zu sein. Allerdings sind auch in einigen Versuchen ohne Wasser, die teils mit alkoholischer Salzsäure, teils mit Eisessig gefahren wurden, gut übereinstimmende Ester- und Hydrierzahlen gefunden worden.

Der Verbleib des Wasserstoffs konnte noch nicht festgelegt werden. Im Abgas ist die theoretisch zu erwartende Menge Wasserstoff nicht zu finden. Auf Grund der bisher erhaltenen Hydrierzahlen kann auch gesagt werden, dass die eventuell entstandenen Mengen Propionsäure oder Propionsäureester der zu erwartenden Wasserstoffmenge nicht entsprechen, sondern je nach Versuchsbedingungen findet die Hydrierung der Acrylsäureester mehr oder weniger statt. Bei Versuchen, die sehr schnell und mit schlechter Kühlung durchgeführt wurden, wurde der Wasserstoff in Propionsäure bzw. Propionsäureester vollständig gefunden, d.h. durch die Differenz der zu erwartenden HZ und der erhaltenen HZ nachgewiesen. Andererseits muss festgestellt werden, dass die bei der Analyse erhaltenen Hydrierzahlen bei ein und derselben Probe oft sehr stark schwanken, sodass die Hydrierzahl nicht immer einen einwandfreien Nachweis darstellt.

-/-

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

13.12.39 11 IV.

Scheint die Anwesenheit von Wasser zur Verhinderung der Hydrierung auch günstig zu sein, so hat sie doch den Nachteil der gleichzeitigen Bildung von etwas Acrylsäure. Dadurch geht für die Bildung der Ester unter dieser Bedingung immer ein Teil des durch das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zur Reaktion kommenden CO verloren. Die Menge der gebildeten Acrylsäure schwankt. Je langsamer und gleichmässiger der Umsatz geführt wird, d.h. je gleichmässiger die Acetylenaufnahme vor sich geht, je langsamer das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zutropft, je gleichmässiger die günstigste Reaktionstemperatur eingehalten wird, desto weniger Säure bildet sich, und desto besser ist der Umsatz des CO zu Acrylsäureester. Ebenso günstig ist ein entsprechend grosser Überschuss an Alkohol. Bei theoretischen Mengen Alkohol wird das Nickelcarbonyl nicht vollständig umgesetzt.

Die für den Umsatz günstigste Temperatur liegt zwischen 38° und 41° . Eine höhere Temperatur kommt wegen des Siedepunktes des Nickelcarbonyls von 42° nicht in Frage.

Die Reaktion benötigt eine gewisse Anlaufzeit, d.h. es bildet sich zunächst nur sehr langsam etwas Acrylsäureester, wobei sich die Lösung durch das entstehende Nickelsalz schwach grün färbt. Während der Anlaufzeit muss man auf $38-40^\circ$ heizen, nachher jedoch bei schnellerem Verlauf der Umsetzung, der mit der Bildung des ersten Esters eintritt, kräftig kühlen. Setzt man von Anfang an etwas Acrylsäureester zu, so wird die Anlaufzeit dadurch abgekürzt. Noch günstiger ist es, wenn man eine kleine Menge eines vorhergehenden Ansatzes in den neuen Ansatz gibt.

Mit dem Einsatz der, selbst ohne Druck, besonders in salzsaurer Lösung, sehr schnell verlaufenden Reaktion tritt eine Braunfärbung der Lösung ein, die mit dem Fortschreiten des Umsatzes in Dunkelgrün und dann in Hellgrün übergeht. Damit lässt gleichzeitig die Acetylenaufnahme nach und kommt zum Stillstand. Lässt man nun frisches Nickelcarbonyl zutropfen, so tritt wieder zunächst die Braunfärbung auf, dann tritt eine stürmische C_2H_2 -Aufnahme ein. Man kann sehr deutlich die zeitliche Aufeinander-

-/-

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

13.12.39 Blatt V.

folge von Braunfärbung und C_2H_2 -Aufnahme wahrnehmen, und zwar tritt die Braunfärbung immer zuerst auf.

Zunächst lag es nahe, anzunehmen, dass sich aus dem frisch zugetropten Nickelcarbonyl etwas kolloides Nickel gebildet hat, das dann die Reaktion vermittelt. Oder aber, dass die braune Färbung von einer Zwischenstufe, wie z.B. $Ni(CO)_n (C_2H_2)_m$, herrühren könnte, die aus dem zugetropten $Ni(CO)_4$ und gelöstem C_2H_2 gebildet sein könnte. Die Braunfärbung kann jedoch auch von "Cupren" stammen, das sich in Spuren bildet. Dieses "Cupren" dürfte dann niederpolymerer Art sein und vielleicht dadurch das Acetylen in einer besonders reaktionsfähigen Art zum Umsatz bringen. Dem widerspricht aber die Tatsache, dass die Braunfärbung immer nur bei Anwesenheit von $Ni(CO)_4$ eintritt, niemals in einer Reaktionslösung, in der das vorhandene Nickelcarbonyl schon reagiert hat.

Sind die Ansätze nicht zu konzentriert gehalten, sodass das gebildete Nickelsalz nicht ausfällt, so sind sie am Ende der Reaktion klar dunkelgrün. Sie enthalten kein Cupren. Bei wenigen hochkonzentrierten Ansätzen konnten im ausgefallenen Nickelsalz Spuren von Cupren festgestellt werden.

Bei den Versuchen wird regelmässig mehr Acetylen verbraucht als der Theorie entspricht. Dabei ist es ziemlich gleichgültig, ob mit viel, wenig oder gar keinem Abgas gefahren wird. Der Mehrverbrauch beträgt durchschnittlich rund 20 %. Ein grosser Teil hiervon scheint in der Reaktionslösung gelöst zu sein, besonders im Ester. Die Aufarbeitung der Rohlösung bietet noch einige Schwierigkeiten. Bis jetzt konnte der ganze Ester, der in der Rohlösung auf Grund der Esterzahl vorhanden war, durch Destillation noch nicht rein isoliert werden. Bei Esterkonzentrationen unter 90% muss in einer Waschkolonne der Alkohol herausgewaschen werden, dadurch erhält man dann eine sehr verdünnte Lösung des Nickelsalzes, das quantitativ wiedergewonnen werden muss, um es auf $Ni(CO)_4$ zu regenerieren. Die hochprozentige Esterlösung kann man dann an der Widmerspirale destillieren, ohne einen zu grossen Vorlauf an Alkohol-Estergemisch zu erhalten.

-/-

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

13.12.39 VI.

Dabei zeigte es sich, dass in dem Ester noch eine kleine Menge einer höhersiedenden Substanz vom Kp. 144-148° enthalten ist, deren Konstitution noch nicht ganz geklärt werden konnte. Eine Anlagerungsverbindung von Alkohol an die Doppelbindung des Acrylsäureesters dürfte nicht in Frage kommen. Diese Substanz scheint als Polymerisationsverzögerer zu wirken, wie sich bei einzelnen Proben zeigte.

Neuere Feststellungen weisen darauf hin, dass bei der Destillation von Ansätzen, die mit Salzsäure gefahren sind, die Anwesenheit des Nickelchlorids dadurch stört, dass die Lösung durch Hydrolyse saure Reaktion zeigt, wodurch ein Teil des Esters verseift wird. Dadurch wäre der verhältnismässig grosse Verlust bei der Destillation der Rohlösung solcher Ansätze zu erklären. Es muss daher wahrscheinlich in diesen Ansätzen die Salzsäure neutralisiert werden. Wir versuchen auch aus der Rohlösung direkt, oder indem diese durch eine Kolonne rieselt, mit Wasserdampf den Ester möglichst rasch auszutreiben. Auch Versuche, den Ester im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur abzudestillieren, werden durchgeführt. Leider tritt hierbei immer etwas Polymerisation trotz Zugabe von Esterblau auf. Diese Probleme werden zur Zeit besonders eingehend untersucht. Zur besseren Darlegung der einzelnen Fragen werden im folgenden einige Versuche mit den erhaltenen Analysen angeführt:

Ansatz I:

(V 13)

- 1 Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- 2 Mol HCl als Salzsäure rein 36-37 %ig
- 1/2 Mol Acrylsäureäthylester
- Äthylalkohol abs.; grosser Überschuss (20 Mol).

Das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tropfte langsam in die Lösung.

Reaktionsdauer 7 Stunden.

Acetylenaufnahme ca. 112 Liter, / theoretisch erforderlich
ca. 90 Liter, also ca. 24 % Mehrverbrauch.

Wenig Abgas.

Austrag: 1450 g klare, grüne Lösung

Analyse No. 33/33129.

SZ = 89,0

ergibt 2,3 Mol Säure

-/-

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

13.12.39 VI.

Dabei zeigte es sich, dass in dem Ester noch eine kleine Menge einer höhersiedenden Substanz vom Kp. 144-148° enthalten ist, deren Konstitution noch nicht ganz geklärt werden konnte. Eine Anlagerungsverbindung von Alkohol an die Doppelbindung des Acrylsäureesters dürfte nicht in Frage kommen. Diese Substanz scheint als Polymerisationsverzögerer zu wirken, wie sich bei einzelnen Proben zeigte.

Neuere Feststellungen weisen darauf hin, dass bei der Destillation von Ansätzen, die mit Salzsäure gefahren sind, die Anwesenheit des Nickelchlorids dadurch stört, dass die Lösung durch Hydrolyse saure Reaktion zeigt, wodurch ein Teil des Esters verseift wird. Dadurch wäre der verhältnismässig grosse Verlust bei der Destillation der Rohlösung solcher Ansätze zu erklären. Es muss daher wahrscheinlich in diesen Ansätzen die Salzsäure neutralisiert werden. Wir versuchen auch aus der Rohlösung direkt, oder indem diese durch eine Kolonne rieselt, mit Wasserdampf den Ester möglichst rasch auszutreiben. Auch Versuche, den Ester im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur abzudestillieren, werden durchgeführt. Leider tritt hierbei immer etwas Polymerisation trotz Zugabe von Esterblau auf. Diese Probleme werden zur Zeit besonders eingehend untersucht. Zur besseren Darlegung der einzelnen Fragen werden im folgenden einige Versuche mit den erhaltenen Analysen angeführt:

Ansatz I:

(V 13)

- 1 Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- 2 Mol HCl als Salzsäure rein 36-37 %ig
- 1/2 Mol Acrylsäureäthylester
- Äthylalkohol abs.; grosser Überschuss (20 Mol).

Das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tropfte langsam in die Lösung.
Reaktionsdauer 7 Stunden.

Acetylenaufnahme ca. 112 Liter, theoretisch erforderlich
ca. 90 Liter, also ca. 24 % Mehrverbrauch.

Wenig Abgas.

Austrag: 1450 g klare, grüne Lösung

Analyse No. 33/33129.

82 = 89,0

ergibt 2,3 Mol Säure

-/-

I. G. Ludwigshafen

Hauptlaboratorium

Dr. Fe/b

13.12.39 Blatt VII.

$M = 249,8$ $EZ = 160,8$ ergibt 4,15 Mol Ester.

Hydrierzahl: gefunden 54,1; 57,2; 63,9 im Mittel

56,3 g H_2 für 10000 g Probe

ergibt 4,22 Mol H_2 .

Auswertung der Analyse:

Zur Reaktion wurden 2,0 Mol Säure gegeben. Die SZ ergab 2,3 Mol Säure. Es haben sich daher 0,3 Mol Säure gebildet.

Bei 100%igem Umsatz des $Li(CO)_4$ zu Ester, wären 4,0 Mol Ester zu erwarten. Hierzu kommt noch 7,2 Mol Ester, das vorgelegt war. Im Austrag müssten also 4,5 Mol Ester sein. Da aber auf Grund der Säurezahl schon 0,3 Mol CO für die Bildung von 0,3 Mol Säure verbraucht wurde, geht dieses für den Ester verloren. Es könnten also im Austrag 4,2 Mol Ester sein. Die Esterzahl ergab 4,15 Mol Ester. Also gute Übereinstimmung.

Aus der Säurezahl und der Esterzahl ist zu erkennen, dass das als $Li(CO)_4$ zur Reaktion gebrachte CO vollständig umgesetzt wurde. Jedoch wurden 7,5% des CO zur Bildung der Säure verbraucht.

Die Hydrierzahl ergibt im Mittelwert 4,22 Mol H_2 . Demnach decken sich Esterzahl und Hydrierzahl gut. Man könnte annehmen, dass aller Ester als Acrylsäureäthylester vorliegt.

Da jedoch die Hydrierzahl in der Rohlösung bestimmt ist, muss bei der Hydrierung auch die eventuell gebildete Säure, Acrylsäure, berücksichtigt werden. Dadurch würde die Hydrierzahl zu niedrig sein, denn es wäre eine Hydrierzahl entsprechend 4,5 Mol H_2 zu erwarten. Man muss annehmen, dass 0,3 Mol des in der Reaktion entstandenen Wasserstoffs zur Hydrierung der Säure oder eines Teiles des Esters verbraucht wurde. Es bleibt die Frage nach den restlichen 0,7 Mol H_2 der Reaktion.

-/-

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

13.12.39 VIII.

Ansatz II:

$\frac{1}{4}$ Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$
 $\frac{1}{2}$ Mol Eisessig
Äthylalkohol abs.; grosser Überschuss.

Das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tropfte langsam in die Lösung.

Reaktionsdauer 8 Stunden.

Acetylenaufnahme 31,0 Liter (Messung nicht genau)
22,5 Liter theoretisch.

Austrag: 315 g klare, grüne Lösung (zu erwarten wären 333 g).

Analyse No. 30/32840

SZ = 96,3		ergibt 0,54 Mol Säure
VZ = 218,7	EZ = 122,4	ergibt 0,78 Mol Ester
HZ = 51,7 g H_2	für 10000 g Probe	ergibt 0,81 Mol Wasserstoff.

Auswertung der Analyse:

Zur Reaktion wurden 0,5 Mol Säure gegeben. Die SZ ergab 0,5 Mol. Bei 100 %igem Umsatz wären 1,0 Mol Ester zu erwarten. Die EZ ergab 0,8 Mol.

Von dem zur Reaktion gebrachten CO wären also 0,8 Mol umgesetzt worden. Die Reaktion war nicht ganz zum Ende geführt worden. Der Ansatz enthielt kein Ester. Die Reaktion benötigt daher längere Zeit bis sie einsetzte. Die Rohlösung war in Bezug auf den Ester 25,4 %ig.

Esterzahl und Hydrierzahl stimmen gut überein; das würde heissen, dass der Ester vollständig als Acrylsäureäthylester vorliegt.

Ansatz III:

(V 25)

1 Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$
2 Mol Eisessig
 $\frac{1}{2}$ Mol Acrylsäureäthylester
Äthylalkohol abs. (100 % Überschuss).

Reaktionsdauer: 6 Stunden.

Acetylenaufnahme durch Messfehler nicht genau anzugeben.

-/-

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

13.12.39 Blatt IX.

Austrag: 813 g.

Analyse No. 33/34714.

SZ = 136

ergibt 1,97 Mol Säure

VZ = 402

EZ = 266

ergibt 3,85 Mol Ester

HZ = 89 g H₂ für 10000 g Probe ergibt 3,64 Mol H₂.

Auswertung der Analyse:

Die Säurezahl ergibt genau die zum Ansatz gegebene Säure.

Zu erwarten wären bei 100 %igem Umsatz 4,0 Mol Ester.

Die Esterzahl ergab 3,85 Mol Ester, d.h. 96,3 % des CO aus dem Ni(CO)₄ wurden zu Ester umgesetzt.

Der Austrag war in Bezug auf den Ester 47,4 %ig.

Der Wert der Hydrierzahl ist etwas geringer als der der Esterzahl.

Die Differenz könnte noch innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Vollständig als Propionester angenommen, würde dies 8,3 % des gesamten Esters bedeuten.

Ansatz IV:

(V 22)

Beispiel mit schlechten Analysendaten.

4 Mol Ni(CO)₄

8 Mol Chlorwasserstoff, davon

4 Mol als Salzsäure rein

4 Mol als alkoholische Salzsäure

12 Mol Acrylsäureäthylester,

Äthylalkohol abs., 30 % über Theorie.

Reaktionsdauer: 15 Stunden; rasches Zutropfen des Ni(CO)₄.

Acetylenaufnahme ist sehr stürmisch; es muss sehr stark gekühlt werden; insgesamt 433 Liter, berechnet ca. 360 Liter.

Abgas: sehr wenig.

Austrag: 2820 g vom ausgefallenen Salz abgesaugt

961 g NiCl₂ feucht

1595 g Rohlösung, nachdem einige Zeit im Körtingvakuum.

-/-

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Ke/b

Tag 13.12.39 Blatt X.

Analyse No. 33/34445 vom 7.12.39.

SZ = 54 ergibt 1,53 Mol Säure
VZ = 452 ergibt 11,3 Mol Ester
EZ = (122,5 und 121,7)

122,4 g H₂ für 10000 g Probe
ergibt 9,75 Mol H₂.

Auswertung der Analyse:

Durch SZ gefunden	1,5 Mol Säure
abgesaugt 961 g NiCl ₂ = 661 g NiCl ₂ trocken, enthalten als reines NiCl ₂ angenommen	<u>10,2 Mol Säure</u>
also gefunden	11,7 Mol Säure
zum Ansatz gegeben	<u>8,0 Mol Säure</u>
demnach müssten sich gebildet haben	3,7 Mol Säure.

Da das abgesaugte Nickelsalz nicht auf reines NiCl₂ analysiert ist, kann der daraus gefundene Wert nur annähernd gelten, was bei der Säurebilanz zu beachten ist.

Diesen gebildeten 3,7 Mol Säuren entsprechen	3,7 Mol CO.
Als Ester durch die EZ festgelegt	<u>11,3 Mol CO</u>
also durch SZ und EZ gefunden	15,0 Mol CO.

Es müsste demnach 1 Mol CO als $\frac{1}{4}$ Mol Ni(CO)₄ verloren gegangen sein, d.h. 6,25 % des CO.

Aus dem Vergleich der Hydrierzahl mit der Esterzahl ergibt sich, dass 1,5 Mol Propionsäureäthylester vorhanden sein müssen. Berücksichtigt man noch die gebildete Säure, so zeigt sich, dass die Hydrierzahl viel zu klein ist. Wenn man annimmt, dass der entwickelte Wasserstoff vollständig zur Hydrierung verbraucht wurde, verbleibt noch ein Minus von 1,25 Mol H₂. (Analysefehler?).

Die Kohlensäure 1595 g wurde in der Waschkolonne destilliert. Daraus wurden 900 g Esterlösung erhalten.

-/-

SZ = 1,4
VZ = 519 EZ = 518 ergibt 8,34 Mol Ester,
d.h. in den 900 g Esterlösung sind 834 g Acrylsäureäthylester.
Der Ester ist also 92,7 %ig.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die Bildung der Acrylsäure und ihrer Ester aus Nickelcarbonyl und Acetylen mit Wasser bzw. Alkohol nach dem von Herrn Direktor Dr. W. R e p p e gefundenen Verfahren sehr leicht ohne Druck vor sich geht.

Bei der Darstellung der Ester muss mit einem Überschuss an Alkohol gearbeitet werden, und die Reaktionstemperatur von 38 - 41° möglichst gut eingehalten werden. Der Umsatz geht mit starker positiver Wärmetönung vor sich. Die zur Lösung des Nickels angewandte Säure ist bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Am schnellsten verläuft der Umsatz mit Salzsäure.

Aus der Betrachtung geht hervor, dass noch einige Fragen eingehender untersucht werden müssen, wie z.B.

- 1.) Wie kann die Rohlösung aufgearbeitet werden, ohne dass Polymerisation oder Verseifung des Esters eintritt?
- 2.) Lässt sich die Hydrierung der Ester durch den bei der Auflösung des Nickels in der Säure entstehenden Wasserstoff durch Anwesenheit von Wasser verhindern?
- 3.) Wie kann dann die Bildung von Acrylsäure durch das Wasser zurückgedrängt werden?
- 4.) Wo bleibt der Wasserstoff, wenn keine Hydrierung zu Propionsäure bzw. Propionsäureester stattfindet?

Keller

175

"Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und Acrylsäureester". II.

Bericht der Herren Dr. Schuster u. Dr. Keller, Hauptlabor., Lu.
vom 31. Januar 1940.

UNIVERSITÄT ZÜRICH

1848

25
175

"Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und Acrylsäureester".

Bericht der Herren Dr. Schuster u. Dr. Keller, Hauptlabor., Lu.
vom 31. Januar 1940.

Linke

Bitte senden an
Herrn Hauptlaboratorium

Z. 8328

Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und Acrylsäureester.

II.

Über die Aufarbeitung der Rohlösungen des Acrylsäureäthylesters der mit Salzsäure durchgeführten Ansätze.

In der ersten Zusammenfassung vom 13.12.39 ist darauf hingewiesen, dass die Aufarbeitung der Rohlösung des Acrylsäureäthylesters, der nach O.Z. 11813 (Dir. Dr. REPPÉ) mit Nickelcarbonyl dargestellt ist, Schwierigkeiten dadurch bietet, dass sowohl durch Verseifung als auch durch Polymerisation stets ein grösserer Verlust eintritt.

Destilliert man die Rohausträge direkt in einer Waschkolonne, die den in Betrieb benützten Waschkolonnen nachgebildet ist, so erhält man Ausbeuten von 50 - 75 %. Es zeigt sich, dass ein Teil des Esters durch die stark saure Reaktion der Lösung in Destillationskolben verseift wird, und dass die hierdurch entstandene Acrylsäure sehr leicht polymerisiert. Ist aber erst einmal ein kleiner Teil polymerisiert, so wirkt dieser als Polymerisationskeim für den übrigen Ester.

In der folgenden Tabelle sind einige Versuche der Waschdestillation angeführt.

Durchschlag

Dr. Ko/b

31.1.40.

II.

Tabelle 1. Waschkolonne.

Vers. No.	Rohlösung			Destillat			Ester in % bezogen auf Rohester.
	Gewicht g	Hol %	Estergehalt %	Gewicht g	Hol %	Estergehalt %	
V 14	2740	7,87	28,8	570	4,38	77,0	55,7
V 15	2480	7,27	49,1	513	4,42	86,2	60,9
V 17	563	3,90	67,5	225	2,00	89,0	51,2
V 28	532	1,81	34,0	147	1,27	86,5	70,0
V 46	460	1,56	33,9	138	1,20	87,5	77,0
V 47	500	1,53	30,6	183	1,11	60,7	72,5
V 49	500	1,38	27,6	116	0,82	70,6	59,4
V 51	500	1,33	26,6	127	1,0	78,7	75,1

Die Rohausträge der mit Salzsäure ausgeführten Ansätze haben ein $p_H = 1,9 - 2,2$. Wenn die Rohlösung mit dem ganzen Nickelchlorid in die Waschkolonne eintropft, so fällt hier im Kolben der Wert des p_H langsam ab, trotzdem gleichzeitig entsprechende Mengen Waschwasser durch die Kolonne risseln und aus dem Kolben das Alkoholwassergemisch gleichmäßig abläuft. Die Abnahme der p_H -Werte zeigt die nachfolgende Zusammenstellung.

Tabelle 2.

p_H -Werte des Abwassers aus der Waschkolonne.

Vers. No.	Zeit	9,00	9,30	10,00	10,30	11,00	11,30	12,00	13,30	14,00	14,30	15,00
V 33D	p_H			2,9	2,0			1,6	1,5	1,4	1,3	unter 1
V 37D	p_H	2,6	2,4	2,2	2,0	1,9		1,8	1,8	1,7	1,4	
V 43	p_H		1,4	1,2	1,2	1,0						
V 46	p_H		2,4	2,0	1,2	0,7	0,5					
V 45	p_H		2,6	2,4	2,3	2,3						

(gemessen mit Antimon/Kalomel-Elektrode).

Durchschlag

Wir haben gegen Ende einen p_H -Wert von ca. 1,0, also stark saure Reaktion. Der Acrylsäureäthylester wird bei diesem p_H -Wert und einer Temperatur von 100° sehr leicht verseift. Destilliert man in der Waschkolonne eine vorher von Nickelchlorid eventuell durch Vakuumdestillation befreite Lösung, so stellt sich jetzt im Abwasser ein Wert des $p_H = 2,0$ ein, wie folgender Versuch zeigt:

Vers. No.	Zeit	9,45	10,15	10,45	11,15	11,45	13,30	14,00
V. 54VD	p_H	2,8	2,2	2,2	2,0	2,0	2,0	2,0

Das gesamte Abwasser hat $p_H = 2,2$.

Das Aufarbeiten der Rohlösung in der Waschkolonne hat auch noch den Nachteil, dass man eine sehr verdünnte Nickelchloridlösung erhält. Bei der Regenerierung des Nickelchlorids zu Nickelcarbonyl ist man dann gezwungen, mit grossen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten.

Werden die Rohausträge zunächst auf irgend eine Weise vor der Waschdestillation vom Nickelchlorid befreit, so erhält man nun bei dieser wesentlich bessere Ausbeuten.

Tabelle 3.

Vers. No.	vorherige Behandlung	Lösung			Destillat			% Ausbeute
		Gewicht g	Estergehalt Mol	%	Gewicht g	Estergehalt Mol	%	
V 18	ausgefallenes $NiCl_2$ abgesaugt	532	1,81	34	147	1,27	86,5	70,9
V 33	im Vakuum destilliert	695	4,8	69	505	4,68	92,7	97,8
V 51	im Vak. dest.	540	1,17	21,7	135	1,06	78,6	90,6
V 54	im Vak. dest.	385	1,22	31,7	120	1,02	85,0	85,6
V 57	im Vak. dest.	910	3,09	34,0	385	2,57	66,8	83,2

Damit ist die störende Wirkung des Nickelchlorids bei der Aufarbeitung deutlich gezeigt.

Durchschlag

Zur Entfernung des Nickelchlorids aus der Rohlösung vor der Vakuumdestillation wurden verschiedene Wege studiert.

Zunächst wurde versucht, die Rohlösung zu neutralisieren durch Zugabe von Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat oder Natronlauge in dem Nickelchlorid entsprechender Menge. Hierbei fällt jedoch das Nickelcarbonat oder Nickelhydroxyd aus und bildet einen Brei, der beim Abzugen ziemlich viel Ester festhält. Die Ausführungsschwierigkeiten lassen eine solche Neutralisation ausscheiden.

Versucht man die Rohlösung mit Natriumacetat abzustumpfen, dann fällt hierbei Nickelacetat aus, sodass man die gleichen Schwierigkeiten wie oben hat.

Man kann aber in der Rohlösung einen Teil der Säure mit wässriger Natronlauge neutralisieren. Es gelingt so, die Rohlösung mit $p_H = 2$ je nach der Konzentration der Natronlauge auf $p_H = 3-4$ zu bringen, ohne dass $Ni(OH)_2$ ausfällt. Hierbei bildet sich basisches Nickelchlorid, das in der verbleibenden Nickelchloridlösung löslich ist.

Setzt man jetzt noch mehr Natronlauge zu, dann fällt $Ni(OH)_2$ aus. Von der Konzentration der Natronlauge hängt es auch ab, wieviel Ester durch das Salz und das Wasser ausgeschieden wird. Die beiden Schichten müssen nacheinander destilliert werden.

Es ist sehr wesentlich, dass die Rohlösungen möglichst sofort aufgearbeitet werden, denn längeres Stehen begünstigt die Verseifung und Polymerisation des Esters. Bei einem Ansatz der mit 2-n-Natronlauge auf $p_H = 5,7$ abgestumpft war, hatte sich nach 40 Stunden im Eisschrank sowohl in der abgetrennten Esterschicht als auch in der Wasserschicht ein $p_H = 3,2$ eingestellt und bei der Destillation trat sehr viel Polymerisat auf, teils zäh von Ester, teils bröckelig von Acrylsäure, trotzdem die Lösungen reichlich Esterblau enthielten.

Es scheint als ob die Nickelsalze die Verseifung des Esters beim Stehen katalytisch beschleunigen und selbst in saurer Lösung erleichtern.

-/-

Durchschlag

31.1.40.

V.

Benutzt man zum Neutralisieren alkoholische Natronlauge, dann fällt durch die anderen Lösungsbedingungen Ni(OH)_2 schon bei einem viel tieferen pH aus.

Man kann also durch Abstumpfen oder Versetzen mit Bicarbonat, Carbonat oder Natronlauge nicht zu einer klaren neutralen Esterlösung kommen, ohne abzusaugen, was betriebstechnisch ja nicht in Frage kommt.

Es wurden daher verschiedene Destillationsmöglichkeiten studiert, wobei sich zunächst zeigte, dass die gewöhnliche Destillation ausscheiden muss, da ein grosser Teil des Esters verseift oder polymerisiert.

Auch bei einer direkten Wasserdampfdestillation tritt starke Verseifung und Polymerisation ein. Doch entsprechen hier die Ausbeuten ungefähr denen der Waschdestillation, sodass eine Wasserdampfdestillation keinen Vorteil erbringt, da anschliessend doch mit der Washkolonne gearbeitet werden muss.

Tabelle 4.

Wasserdampfdestillation.

Vers. No.	Rohlösung			Destillat			Ester in % bezogen auf Rohester
	Gewicht g	Estergehalt Mol	%	Gewicht g	Estergehalt Mol	%	
V. 10	303	0,72	23,8	548	0,37	6,75	51,4
V 44	500	1,63	32,6	138	1,08	78,3	66,3
V 51	500	1,33	26,6	246	1,05	42,6	79,0

Neutralisiert man zunächst die Rohlösung und treibt dann aus dem Brei mit Wasserdampf den Ester aus, so sind die Ausbeuten auch nicht besser.

Als günstig hat sich die Vakuumdestillation erwiesen. Sie ergibt Ausbeuten von 80 - 95 %, wenn bei 15 - 30° und 10 mm unter Stickstoff destilliert wird. Das zurückbleibende Nickelchlorid enthält nur sehr wenig Polymerisat und ist infolgedessen auch für

-/-

Durchschlag

die Regenerierung auf Nickelcarbonyl sehr gut zu gebrauchen.

Tabelle 5.

Vakuumdestillation.

Vers. No.	Rohlösung			Destillat			Ester in % bezogen auf Rohester
	Gewicht g	Estergehalt Mol	%	Gewicht g	Estergehalt Mol	%	
V 33	740	5,03	68,1	695	4,8	59,0	95,5
V 36	610	1,85	33,5	512	1,47	28,7	79,5
V 37	1414						
V 51	500	1,33	26,6	540	1,17	21,6	88,0
V 54	500	1,47	29,4	410	1,32	32,2	89,7
V 57	1165	3,55	30,5	912	3,09	33,9	87,0

Das erhaltene Destillat muss dann in der Waschkolonne destilliert werden und ergibt hier gute Ausbeuten (vgl. Tabelle 5).

Die Vakuumdestillation kann jedoch zunächst nur diskontinuierlich ausgeführt werden. Sie birgt auch eine grössere Polymerisationsgefahr in sich, da bei geringerer Undichtigkeit Luftsaurestoffzutreten kann. Auf Grund dieser Bedenken möchte die Acrylesterfabrik nach Möglichkeit von einer Vakuumdestillation absehen.

Bessere Ausbeuten als bei der Waschkolonne oder der Wasserdampfdestillation ergibt eine Wasserdampfkolonne-destillation. Diese wird so ausgeführt, dass auf einen Kolben eine Kolonne mit Raschigringen aufgesetzt wird. In dem Kolben legt man wenig Esterblaulösung vor, heizt auf und bläst nun gewöhnlichen oder überhitzten Wasserdampf von unten in die Kolonne, während oben wenig Esterblaulösung herunterrieselt. Die Rohlösung tropft langsam etwa in 2/3 der Höhe auf die Raschigringe. Mit dieser Anordnung wird eine schnelle Trennung des Esters vom Nickelchlorid erreicht. Durch entsprechende Verhältnisse von Rohlösung zu Wasserdampf wurden bis jetzt mit dieser Anordnung Ausbeuten von 80 - 92 % des Rohesters erzielt.

Durchschlag

Tabelle 6.

Wasserdampfkolonnendestillation.

Datum: Vers. No.	Rohlösung			Destillat			% Ester bezogen auf Rohester.
	Gewicht g	Estergehalt Mol %		Gewicht g	Estergehalt Mol %		
2.1.40 V 47	500	1,53 30,6		175	1,24 70,8		81,1
5.1. V 51	500	1,33 26,6		170	1,10 64,8		82,7
5.1. V 51	500	1,33 26,6		238	1,13 47,5		85,0
8.1. V 52	500	1,69 33,8		225	1,39 61,8		82,2
9.1. V 54	500	1,47 29,4		144	1,19 82,6		81,0
12.1. V 58	600	1,80 30,0		245	1,47 60,0		81,4
16.1. V 61	500	1,25 25,0		144	1,00 69,5		80,1
22.1. V 65b	890	2,11 23,7		295 ⁺	2,05 69,5		97,5
23.1. V 66b	500	1,31 26,2		210 ⁺	1,15 54,8		87,7
25.1. V 68a	500	1,44 28,8		130 ⁺	1,31 --		91,0
25.1. V 68b	693	1,99 28,7		215	1,83 85,1		91,8

Gelingt es, die Ausbeuten durch Änderung der Bedingungen noch zu verbessern, dann dürfte dies die günstigste Aufarbeitung sein, vor allem in technischer Hinsicht. Die Wasserdampfkolonnendestillation hat den Vorteil, dass sie sich kontinuierlich durchführen lässt: man lässt die Rohlösung zutropfen, bläst von unten Dampf entgegen, gewinnt ein klares Destillat und erhält unten eine nicht zu verdünnte Nickelsalzlösung, die zur Regenerierung auf Nickelcarbonyl gelangt.

Im Laboratorium wird das erhaltene Destillat mit Kochsalz gesättigt und die Esterschicht abgetrennt.¹⁾ Im Betrieb würde man das Ester-Alkohol-Wasserdampfgemisch direkt in die übliche Waschkolonne einführen und sodann gleich einen höherprozentigen Ester erhalten, der nur noch einer gewöhnlichen Destillation unterworfen wird.

Die Tabelle 7 zeigt eine Zusammenstellung der Reaktion, Austrag und der Wasserdampfkolonnendestillation. Bei den aufgeführten Versuchen ist auf die Durchführung der Reaktion weniger Wert gelegt als auf die Aufarbeitung der Austräge. Die Umsat-

¹⁾ siehe Blatt VIII

ausbeuten D liegen daher tiefer als die in der I. Zusammenfassung angegebenen, wodurch die Substanzausbeuten G verhältnismässig stark herabgesetzt werden. Die Destillationsausbeuten F zeigen ein stetes Ansteigen. Es ist damit zu rechnen, dass die Werte D und F noch wesentlich verbessert werden, insbesondere mit der jetzt anlaufenden 50 Liter - Apparatur.

Tabelle 7 (nächste Seite).

Zusammenfassung.

Die Frage der Aufarbeitung der Rohlösung des mit Nickelcarbonyl und Salzsäure dargestellten Acrylsäureäthylesters (nach O. Z. 11613 Dr. Dr. REPPE) wurde in verschiedener Richtung bearbeitet, um einen Weg zu finden, die Verseifung und die Polymerisation des Esters möglichst zu verhindern. Es haben sich zwei Wege als günstig erwiesen:

- 1.) die Vakuumdestillation
- 2.) die Wasserdampfkolonnendestillation.

Es ist damit zu rechnen, dass die Ausbeuten mit dem Anlaufen der 50 Liter - Apparatur noch wesentlich gesteigert werden.

Fussnote zu Blatt VII:

- 1) In der Wasserschicht ist noch wenig Ester. Dieser ist bei der Berechnung der Ausbeute berücksichtigt.

Der in der Wasserdampfkolonnendestillation gewonnene und abgetrennte Ester kann mit guten Ausbeuten in der Wasserkolonne destilliert werden.

-/-

Tabelle 7

Versuch No.	Reaktions- dauer Stunden.	C ₂ H ₂ - Aufnahme ml (CO)	A ml N ₂	B ml Acrylnitril verlegt	C ml Ester zu erwarten	Ausgang		Destillat		Anzahl Ester ml	Anzahl Ester ml	Anzahl Ester ml				
						Gewicht g	%	g	%							
V 44	8 1/2	228	2	0,5	0,5	2223	7,2	32,3	04,8	300	1,09	226	1,26	50,0	79,8	87,8
V 45	6 1/2	118	1	0,5	0,5	1147	5,93	34,3	87,2	300	1,70	146	1,28	87,0	74,7	89,2
V 51	6 1/2	195	2	0,5	0,5	2005	6,82	29,7	89,2	500	1,33	238	1,13	47,5	89,0	89,0
V 59	7 1/2	128	1	0,5	0,5	1230	5,70	30,1	89,0	600	1,00	246	1,47	80,0	81,4	87,0
V 65	7	124	1	0,5	0,5	1420	5,36	23,6	74,6	600	2,11	235	2,05	69,5	87,5	72,7
V 66	7	139	1	0,5	0,5	1433	5,76	26,2	85,5	500	1,31	210	1,15	54,8	87,7	79,5
V 68	8	119	1	0,5	0,5	1210	5,84	31,7	85,5	500	1,44	139	1,31	100,0	91,0	70,5
V 70 a	8 1/2	139	1	0,5	0,5	1210	5,84	31,7	85,5	600	1,00	245	1,85	80,1	91,5	71,2
V 70 b	8 1/2	139	1	0,5	0,5	1510	5,67	28,0	81,6	535	1,50	125	1,54	-	100,0	81,6
V 70 c	8 1/2	139	1	0,5	0,5	1310	5,67	28,0	81,6	500	1,40	185	1,41	-	100,0	81,6

Durchschlag

X ✓
Betr. Über die Umsetzung von Nickelcarbonyl
mit substituierten Acetylenen.

25 224

Bericht der Herren Dr. Schuster und Dr. Simon
Hauptlaboratorium Lu
vom 23. April 1940

**Ritte zurück an
das Hauptlaborium**

6. Nov.:

- 1. C₂H₂
- 1. Des-Propinyl
- 1. Eth. i. H.
- 3. Acetyl.

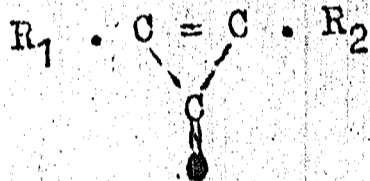
7. 8429

"Über die Umsetzung von Nickelcarbonyl mit substituierten Acetylenen".

Nickelcarbonyl reagiert mit Acetylen und Wasser bei Gegenwart von Säuren unter Bildung von Acrylsäure und Nickelsalzen, mit Alkoholen anstelle von Wasser unter Bildung der entsprechenden Ester (Dr. REPPE). (J. 55 361).

In folgenden wird gezeigt, wie diese Reaktion bei einigen substituierten Acetylenen verläuft; gleichzeitig lässt sich aus diesen Versuchen vielleicht auch ein Hinweis auf den Mechanismus der Reaktion gewinnen, wenn auch eines der Ziele der Versuche, vollkommene Aufklärung darüber zu gewinnen, nicht erreicht wurde.

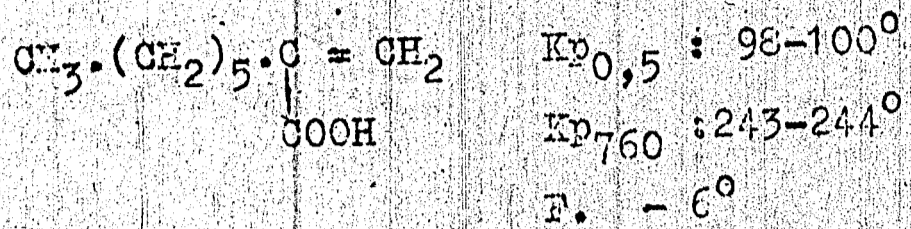
Kohlenoxyd, in besonders reaktionsfähigem Zustand aus dem Nickelcarbonyl in Freiheit gesetzt, lagert sich an die dreifache Bindung des Acetylen an. Der Hergang der Reaktion lässt sich, nach einem Vorschlag von Dir. Dr. REPPE, vielleicht so verstehen, dass zunächst unter gleichmässiger Inanspruchnahme der beiden C-Atome des Acetylen die intermediäre Bildung einer Anlagerungsverbindung mit einem Kohlenstoffdreiring erfolgt, der dann unter Aufnahme von Wasser oder Alkohol aufgespalten wird:



Dabei kann naturgemäss aus Acetylen selbst nur Acrylsäure entstehen, aus substituierten Acetylenen und Kohlenoxyd dagegen könnte die Bildung verschiedener substituierter Acrylsäuren erwartet werden, je nachdem ob der Eintritt von Kohlenoxyd an dem

In ganz analoger Weise erhält man bei Anwendung von Äthylalkohol statt Wasser den α -Phenyl-acrylsäureäthylester Kp₁₇: 124-125°.

Das N-Hexyl-acetylen liefert in der gleichen Weise behandelt die N-Ortylen- α -Karbonsäure

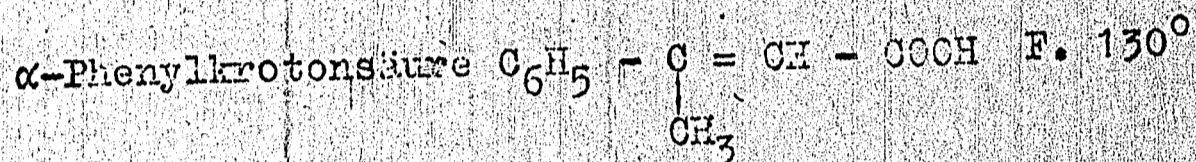
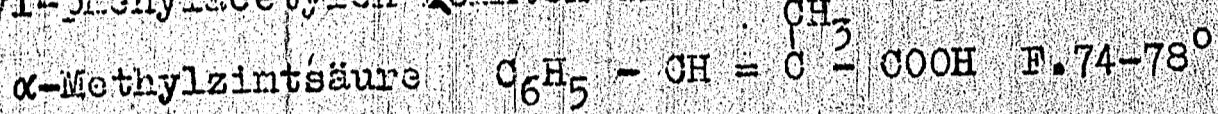


bzw. den

Äthylester

Kp₁₀ : 96-102°.

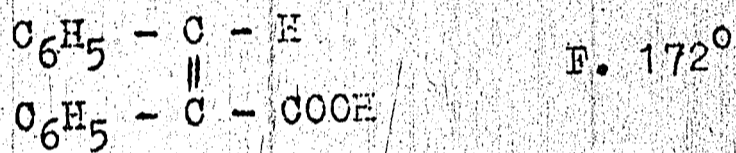
Beim Methyl-phenylacetylen konnten die beiden möglichen Isomeren



auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze isoliert werden. Die Ester liessen sich in diesem Falle nicht trennen.

Das Tolan $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ ergab nur eine Säure nämlich die

α -Phenyltranszintsäure



bzw. den Ester

Kp₁ : 145-149°.

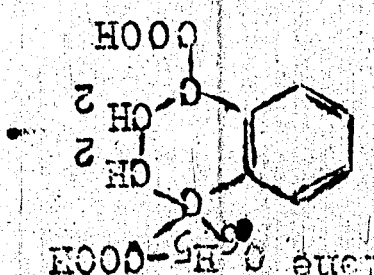
Als Ergebnis dieser Versuche lässt sich demnach sagen:

Bei einseitig substituierten Acetylenen konnte nur die α -Karbonsäure aber nicht die ω -Karbonsäure gefunden werden, wenn auch die Möglichkeit ihres Vorhandenseins bei den mässigen Ausbeuten an α -Säure nicht auszuschliessen ist. Bei zweifach, ungleich substituierten Acetylenen wurden beide möglichen Formen gefunden.

Ob also wirklich zunächst durch intermediäre Bildung einer Anla-

Handwritten notes:
Vergleichen
Vergleichen

geringerer Bindung des CO (Drehung) die Möglichkeit für die
Entstehung der beiden Kohlenwasserstoffe (also z.B. der Alkohole
und der Zinksäure) Gleich gross ist oder ob vielmehr die Anle-
gerung von Anfang an gelenkt ist, wie etwa bei der Anlagerung
von Bromwasserstoff an die Doppelbindung, indem das Brom an das
wasserstoffärmere C-Atom tritt, können wir vorläufig nicht ent-
scheiden, versuchen wir aber durch weitere Untersuchungen zu
klären.

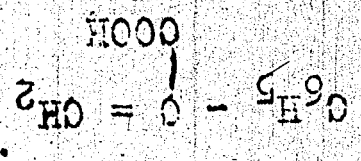


α -Iso-Propylsuccin. S. 237

Ist die durch Diensynthese entstandene α -H₂-COOH zeigt dann den Schmelzpunkt von 105°. Der Sublimationsdruck ist Die α -Phenylacrylsäure lässt sich durch Sublimation reinigen und Säure, während es nicht gelingen ist, Säure zu isolieren. 00 an des α -O-Alton bzw. Öffnung des Ringes an α -O-Alton die α -Phenyl- Es entsteht dann ein Mischprodukt zu mindestens 50% durch Mischung von

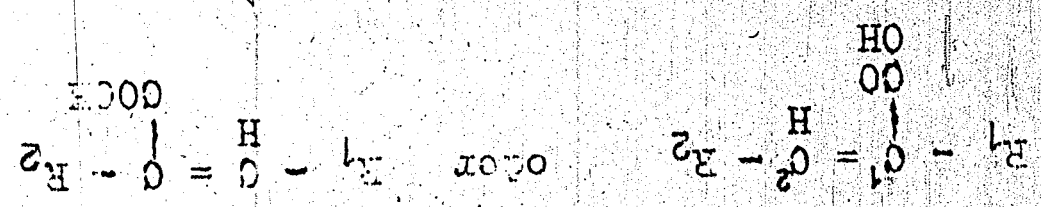
Soll, etwas verschieden. Misch sind je nach den gewählten Acetylen, das zugesetzt werden suchsauer, Säuremenge und des Verhältnis im Lösungsmittelge- und guter Durchflussleistung bei 35-40° erhaltend. Temperatur, Ver- Nickelkatalysator, Aceton mit Wasser unter lebhaften Rühren Phenylacetylen, in Aceton gelöst, lässt sich in einer Mischung von Geringer Ansparungen angewandt wurde, wie folgt die folgende: Die Arbeitsweise, die auch bei den folgenden Acetylenen mit einigen

aus Methanol umkristallisiert S. 102 - 103



Säure (Acryl-säure)

so erhält man in einer Ausbeute von ca. 50% die α -Phenylacryl- lässt man nun z.B. auf Phenylacetylen Nickelkatalysator einwirken,



an α -Alton 2 oder 1 einleitet: ob der Drei-Ring sich unter der Einwirkung von Wasser oder Alko- unter Zwitterung der Vorstellung von Drei-Ring, je nachdem dem Substituenten 1 oder 2 benachbarten α -Alton stattfindet oder,

Betreff: Ueber die Synthese der Acrylsäureester aus
Acetylen, Nickelcarbonyl und Alkohol.

Bericht der Herren Dr. Schuster und Dr. Keller,
Hauptlaboratorium Lu

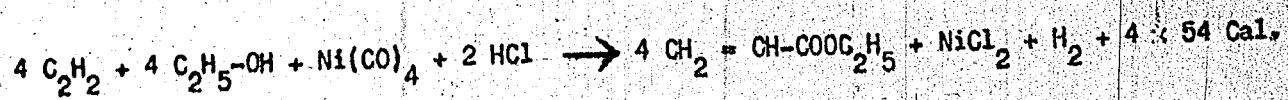
vom 24. April 1940

Bitte zurück an Büro
Hauptlaboratorium Lu

"Über die Synthese der Acrylsäureester aus Acetylen, Nickel-
carbonyl und Alkohol."

Eine neue, überraschend einfache Synthese der Acrylsäure, ihrer Ester und Derivate ist in I.65 361 IVc/12 o und I.65 757 IVc/12o (Direktor Dr. REPPE) beschrieben. Während das bisherige Äthylenoxyhydrin-Verfahren über 5 bzw. 6 Stufen führte, von denen allerdings einige in einen gemeinsamen Arbeitsprozess zusammengefasst sind, erhält man hier diese Substanzen durch eine einfache Reaktion. Denn leitet man in ein Gemisch eines Alkohols mit Nickelcarbonyl Acetylen bei normalem Druck ein, oder lässt man in einen Alkohol Nickelcarbonyl eintropfen, während gleichzeitig Acetylen eingeleitet wird, dann wird das Acetylen unter Bildung des dem Alkohol entsprechenden Acrylsäureesters aufgenommen. Während in neutraler Lösung die Reaktion nur sehr langsam verläuft, findet diese bei Gegenwart einer Säure dagegen oft sehr stürmisch statt, sodass das Acetylen nur in die über der Lösung befindliche Atmosphäre eingeleitet werden muss, da es aus dieser sehr begierig aufgenommen wird. Am schnellsten verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Salzsäure, von der man soviel zusetzt, als zur Bildung von Nickelchlorid aus dem Nickel des Nickelcarbonyls benötigt wird.

Die Umsetzung zeigt eine sehr starke positive Wärmetönung und verläuft z.B. für den Acrylsäureäthylester nach folgender Reaktionsgleichung:



Nach dieser Reaktion sind aus den verschiedensten einwertigen und mehrwertigen, gesättigten und ungesättigten, aliphatischen und aromatischen Alkoholen, wie z.B. Methylalkohol, Äthylalkohol, Butylalkohol, Allylalkohol, Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol, Cyclohexanol usw., die entsprechenden Acrylsäureester,

Über den Verbleib des Wasserstoffs können noch keine genaueren Angaben gemacht werden. Es liegen jedoch Anzeichen vor, dass aus dem Wasserstoff und Kohlenoxyd des Nickelcarbonyls Methylnickelcarboxylat gebildet wird.

Die Reaktion benötigt eine gewisse Anlaufzeit, d.h. es bildet sich zunächst nur sehr langsam etwas Acrylsäureester. Ist die Reaktion jedoch eingetreten, dann verläuft sie flott weiter. Gibt man von Anfang an etwas Acrylsäureester zur Lösung und heizt auf 40° auf, so wird diese Anlaufzeit sehr verkürzt.

Mit dem Beginn der in salzsaurer Lösung sehr stürmisch verlaufenden Reaktion tritt eine Braunfärbung der Lösung ein, die mit dem Fortschreiten des Umsatzes des Nickelcarbonyls in die grüne Farbe des Nickelsalzes übergeht. Lässt man nun frisches Nickelcarbonyl zutropfen, so tritt wieder zunächst die Braunfärbung auf und dann eine stürmische Acetylenaufnahme.

Man kann annehmen, dass sich aus dem frisch zutropften Nickelcarbonyl etwas kolloides Nickel gebildet hat, das dann die Reaktion vermittelt, oder aber, dass die braune Färbung von einer Zwischenstufe herrührt, wie z.B. $Ni(CO)_n(C_2H_2)_m$, die aus dem zutropften Nickelcarbonyl und gelöstem Acetylen gebildet werden könnte. Da dieses Zwischenstadium nur kurz beständig ist, könnten noch keine näheren Anhaltspunkte zur Aufklärung dieser Erscheinung gefunden werden.

Bei der weiteren Ausbildung des Verfahrens, insbesondere beim Übergang vom Rührkolben bzw. Kessel zum kontinuierlichen Betrieb, war es wichtig, das gebildete Nickelchlorid durch einen entsprechend grossen Alkoholüberschuss in Lösung zu halten, um Verstopfungen der Rohrleitungen zu vermeiden. Gleichzeitig wird durch diesen Alkoholüberschuss der vollständige Umsatz des Nickelcarbonyls begünstigt. Wird die Reaktion gleichmässig und nicht zu stürmisch durchgeführt, dann wird das Nickelcarbonyl mit einer Durchschnittsausbeute von 85 % und einer Spitzenausbeute von 95 % zu Acrylsäureester umgesetzt. Einige Prozente des Nickelcarbonyls bilden jedoch gleichzeitig mit dem vorhandenen Wasser Acrylsäure. Deren Menge hängt von den einzelnen Bedingungen, wie Temperaturregelung, Reaktionsgeschwindigkeit usw. ab und kann weitgehend zurückgedrängt werden. Das Wasser, welches zur Bildung von Acrylsäure führt, stammt von der zugegebenen Säure.

-/-

70	68
3,58	3,64
3,54	3,56

-/-

Tabelle 2.

Vers. Nr.:	Rohlösung			Destillat			Ester in % bezogen auf Rohester
	Gewicht g	Estergehalt Mol	%	Gewicht g	Estergehalt Mol	%	
V 17	563	3,90	67,5	225	2,00	89,0	51,2
V 18	532	1,81	34,0	147	1,27	86,5	70,0
V 46	460	1,56	33,9	138	1,20	87,5	77,0
V 47	500	1,53	30,6	183	1,11	60,7	72,5
V 49	500	1,38	27,6	116	0,82	70,6	59,4
V 51	500	1,33	26,6	127	1,00	78,7	75,1

Es ist festzustellen, dass ein Teil des Esters durch die stark saure Reaktion der Lösung im Destillationskolben verseift wird, und dass die hierdurch entstandene Acrylsäure sehr leicht polymerisiert und dann auch gleichzeitig als Polymerisationskeim für weiteren Ester wirkt.

Die störende Wirkung des Nickelchlorids geht auch deutlich aus der Tatsache hervor, dass Esterlösungen, die zunächst auf irgend eine Weise vom Nickelchlorid befreit wurden, z.B. durch Vakuumdestillation, bei der Waschdestillation sich mit wesentlich besseren Ausbeuten destillieren lassen (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3.

Vers. Nr.:	Vorherige Behandlung zur Entfernung des NiCl ₂	Lösung zur Waschdestillation			Destillat der Waschdestillation			Ausbeute % Ester
		Gewicht g	Estergehalt Mol	%	Gewicht g	Estergehalt Mol	%	
V 33	im Vakuum destilliert	695	4,8	69,0	505	4,68	92,7	97,8
V 51	im Vakuum destilliert	540	1,17	21,7	135	1,06	78,6	90,6
V 54	im Vakuum destilliert	385	1,22	31,7	120	1,02	85,0	83,6

Um das Nickelsalz aus dem bei der Synthese gewonnenen Rohaustrag zu entfernen, wurde zunächst versucht, die Rohlösung zu neutralisieren oder wenigstens deren pH-Wert abzustumpfen. Hierbei

-/-

Bei den grösseren Versuchen soll das Destillat der Wasserdampfkolonnendestillation direkt in die Waschkolonne eingeführt werden.

Der aus der Waschkolonne erhaltene Ester wird durch eine gewöhnliche Destillation an einer Kolonne auf Reinester gebracht.

Proben von nach dem Nickelcarbonylverfahren im Laboratorium hergestellten Acrylsäureäthylestern wurden durch Herrn Dr. FIKENTSCHER auf Polymerisationsfähigkeit geprüft und zeigten ein gutes Verhalten.

Zusammenfassung.

Die verschiedenen Acrylsäureester lassen sich durch gleichzeitige Einwirkung von Acetylen und Nickelcarbonyl auf den entsprechenden Alkohol bei niederen Temperaturen und ohne Druck sehr leicht herstellen, wie in I.65 361 IVc/12 o und I.65 757 IVc/12o (Direktor Dr. REPPE) beschrieben ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Säure ab, welche zur Überführung des Nickels im Nickelcarbonyl in ein Salz zur Anwendung kommt. Mit Salzsäure verläuft die Reaktion am besten. Sie zeigt eine starke positive Wärmetönung. Der Umsatz des Nickelcarbonyls zu Acrylsäureester ist sehr gut. Die Aufarbeitung der Esterrohlösung ist dem einzelnen Alkohol anzupassen.

Die Herstellung des Acrylsäureäthylesters wurde vom Laboratoriumskolben über eine 40 Ltr.-Apparatur zu einem kontinuierlichen Verfahren entwickelt, das mit einer Raum-Zeit-Ausbeute von 100 g Ester / 1 Ltr. Kolonnenvolumen und 1 Stunde arbeitet. Die Gewinnung des Acrylsäureäthylesters aus der Rohlösung wird beschrieben. Sie führt über folgende Stufen: Wasserdampfkolonnendestillation, Waschdestillation und Reindestillation. Das kontinuierliche Verfahren soll in nächster Zeit in grösserem Masstab durchgeführt werden.

Rudolf Keller
Luit Jäger

Fällt jedoch das Nickelhydroxyd als sehr schwer filterbarer
Brei aus, der ziemlich viel Ester festhält.

Bei einer gewöhnlichen Wasserdampfdestillation des Rohaust-
rages oder des neutralisierten oder abgestuften Rohaust-
rages mit dem dabei entstandenen Brei, tritt wie oben Versetzung und
Polymerisation ein. Die Ausbeuten entsprechen denen der Wasch-
destillation. Man hat also überhaupt keinen Vorteil erzielt,
denn anschließend müsste ja noch die Trennung des Esters vom
Alkohol mittels der Waschkolonne durchgeführt werden.

Bei einer Vakuumdestillation des Rohaustrages erhält man 95%
Lösung. Das Destillat lässt sich, wie bereits in Tabelle 3 ge-
zeigt, in der Waschkolonne mit guten Ausbeuten fahren. Das bei
der Vakuumdestillation zurückbleibende Nickelchlorid enthält
nur sehr wenig Verunreinigungen und ist infolgedessen auch für
die Aufarbeitung auf Nickelcarbonsylat geeignet. Eine solche
Regenerierung muss an die Synthese angeschlossen werden, um die
grossen Mengen Nickel nicht zu verlieren. Für die technische
Durchführung kommt die Vakuumdestillation wegen der hiermit
verbundenen grossen Polymerisationsgefahr jedoch kaum in Frage.

Da alle diese gepulverten Aufarbeitungen keine günstigen Ausbeu-
ten und Betriebsverhältnisse lieferten, wurde eine Wasserdampf-
kolonnendestillation ausgebildet, um zu einer kontinuierlichen
Arbeitsmöglichkeit zu kommen. Diese Wasserdampfkolonnendestil-
lation arbeitet wie folgt: Während in eine mit Raschig-
gefüllte Kolonne von unten Wasserdampf eingeblasen wird, läuft
die Esterlösung in etwa 2/3 der Kolonnenhöhe auf die Raschig-
ringe. Hierdurch wird erreicht, dass der Ester sehr schnell

von dem Nickelchlorid getrennt wird und mit Wasserdampf überde-
stilliert, während die wässrige Nickelchloridlösung unten von der
Kolonne abläuft und zur Regenerierung auf Nickelcarbonsylat gelangt.
Durch entsprechende Verhältnisse von Rohlösung zu Wasserdampf
wurden so 92 % und mehr des Esters der Rohlösung gewonnen.

Im Laboratorium wird aus dem bei der Wasserdampfkolonnendestil-
lation erhaltenen Ester-Alkohol-Wassergemisch der Ester durch
Ausfällen abgetrennt. Man erhält so einen Ester, der noch bis
zu 20 % Alkohol enthält, und jetzt ohne weiteres in der Wasch-
kolonne auf einen ca. 95%igen Ester destilliert werden kann.

folgenden Tabelle 2 gezeigt wird.

von 50-75 % bezogen auf den Rohester des Ausrüstes, wie in der säureester-Fabrik im Betrieb sind, so erhält man Esterausbeuten Destilliert man die bei dem Nickelcarbonyl-Verfahren erhaltenen Rohausträge direkt in einer Waschkolonne, wie sie in der Acryl-

durch eine einfache Destillation getrennt werden können.

Alkohol mit Wasser herauswaschen, da Ester und Alkohol ein konstant siedendes Gemisch bilden und infolgedessen nicht muss man in einer sogenannten Waschkolonne den überschüssigen Um nun aus einer solchen Lösung den Ester rein zu erhalten, man einen Rohaustrag, der in Bezug auf den Ester 30-35%ig ist. Nickelcarbonyls und auch zur Lösung des entstehenden Nickel-

Da man, wie oben schon erwähnt, zur vollständigen Umsetzung des hervorgerufenen sauren Reaktion der Lösung ist.

setzung, die eine Folge der durch Hydrolyse des Nickelchlorids- luste eintreten sowohl durch Polymerisation als auch durch Ver- bot zunächst einige Schwierigkeiten dadurch, dass grössere Ver- Die Aufarbeitung des Rohausstrages bei dem Acrylsäureäthylester von Acrylsäure und Acrylsäureester" B 176 und B 175 behandelt. saureäthylesters, die im nachfolgenden kurz besprochen werden

sondere die verschiedenen Probleme der Aufarbeitung des Acryl- Eingehender sind die einzelnen Fragen der Reaktion sowie insbe- Procente.

durchgebildeten kontinuierlichen Verfahren nur noch einige ist der Mehrverbrauch kleiner und bei dem in der Zwischenzeit messung. Bei einer im Betrieb befindlichen 40 Ltr.-Apparatur anderen Teil durch Undichtigkeiten und Ungenauigkeit der Gas- Alkohol-Estergemisch beim Abkühlen am Ende des Versuches, zum Teil hervorgerufen durch die Löslichkeit des Acetylen in dem Theorie entspricht. Dieser Mehrverbrauch ist zum grösseren Kolben durchgeführten Versuche ungefähr 20% grösser als der Der Verbrauch an Acetylen ist bei den im Laboratorium im Ruhr-

Wie unsere Versuche ergaben, leicht herzustellen.

Besonders eingehend wurden die Bedingungen der Synthese am Beispiel des Äthylalkohols studiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgutes muss dem einzelnen Alkohol angepasst werden.

Die zur Überführung des Nickels aus dem Nickelcarboxyl in ein Nickelsalz zugesetzte Säure ist für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend. Am schnellsten geht die Reaktion bei Anwesenheit von Salzsäure vor sich. Mit Schwefelsäure verläuft sie nur sehr langsam, sodass diese für eine technische Durchführung der Reaktion nicht ganz so schnell wie mit Salzsäure, jedoch immer noch sehr gut und vor allem ziemlich gleichmäßig. Versuche mit anderen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Phosphorsäure usw., sind bis jetzt noch nicht günstig verlaufen und zeigen nur eine sehr langsame Esterbildung.

Die für den Umsatz beste Temperatur liegt zwischen 40° und 42°. Eine höhere Temperatur muss wegen des Siedepunktes des Nickelcarboxyls vermieden werden, da sonst durch den Acetylenstrom bei dem Umsatz wird auf 1 Mol Nickelcarboxyl, d.h. auf 4 Mol Acrylsäureester, 1 Mol Wasserstoff durch die Reaktion des Nickels mit der Säure gebildet. Da im Abgas Wasserstoff nicht zu finden ist, war zunächst anzunehmen, dass durch diesen je 1 Mol des gebildeten Acrylsäureesters zu Propionsäureester hydriert wird. Die Siedepunkte dieser beiden Ester liegen nur 3° voneinander. Die Ester würden sich daher nicht einwandfrei trennen lassen. Die von den erhaltenen Rohestern bestimmten Hydrierzahlen zeigen im Durchschnitt mit denjenigen Esterzahlen gute Übereinstimmung, wie folgende Tabelle 1 zeigt. Es kann daher angenommen werden, dass bei der Reaktion kein Propionsäureester durch Hydrierung von Acrylsäureester entsteht.

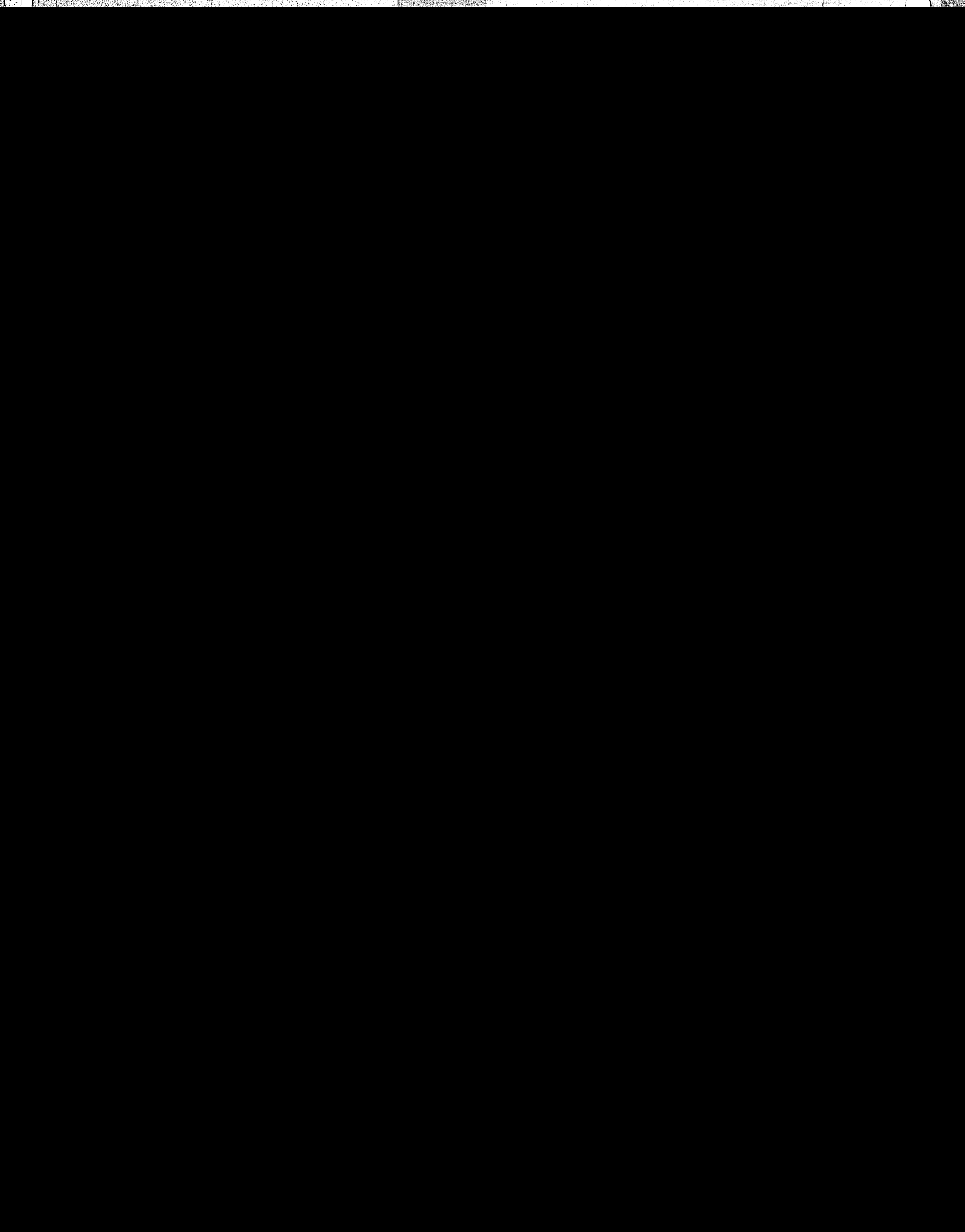
Tabelle 1.

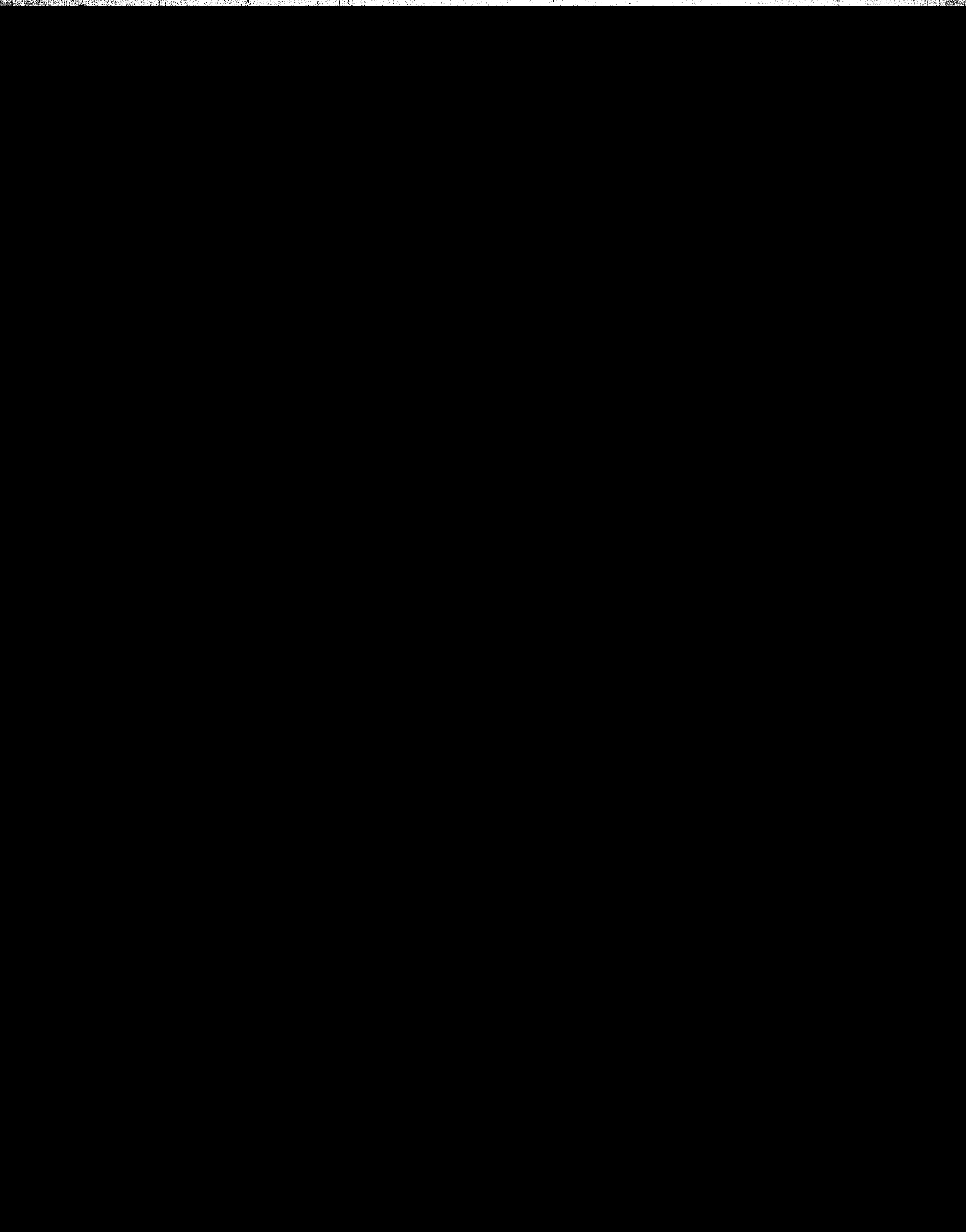
Vers.Nr.	Mol Ester nach E.Z.	Mol Wasserstoff nach H.Z.
81	3,86	3,97
80	3,81	3,39
79	4,03	3,95
78	4,03	3,77
76	4,04	3,94
75	3,63	3,6
74	3,61	3,71
72	3,71	2,94
71	3,84	3,82
70	3,58	3,54
68	3,64	3,56

Betreff: Versuche zur Synthese von Acrylsäure aus Acetylen
und Ameisensäure mit Nickelcarbonyl.

von Herrn Dr. Schlenk, Hauptlabor. Lu
vom 24. April 1940

Bitte zurück an
Biro Hauptlaboratorium





B. 245

Wern

Betr.: Versuche zur Darstellung von Acrylester aus
Kohlenoxyd, Acetylen und Alkohol mit einem
Katalysator.

Bericht des Herrn Dr. v. Bank, Hauptlabor. Lu.,
vom 28. Mai 1940.

7. 8452

Die Firma Dr. v. Bank
des Hauptlaboratorium

0,25 Mol CO_2 ; 0,38 Mol CO ; 1,3 Mol Acetylen, 0,05 Mol Sauerstoff
Spuren Wasserstoff, Athylen, gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Aus diesen Analysen geht Sicherheit hervor, dass sich Nickelkarbonyl
mit Acetylen umgesetzt (Reaktion II). Vermehrung der Menge Ameisen-
säure führt nichts an der Ausbeute an Acrylsäure, Verringerung der
eingesetzten Menge Nickelkarbonyl verringert die Acetylenaufnahme
und die Acrylsäurebildung sinngemäss. Versuche, das Nickelkarbonyl
durch Nickelsalze zu ersetzen, schlugen gänzlich fehl; ebenso der
Versuch, Nickelkarbonyl durch Eisenkarbonyl in dieser Synthese zu
ersetzen.

G. Schlenker.

B 245

intern

Betr.: Versuche zur Darstellung von Acrylester aus Kohlenoxyd, Acetylen und Alkohol mit einem Katalysator.

Bericht des Herrn Dr. v. Bank, Hauptlabor. Lu.,
vom 28. Mai 1940.

J. 8752

Die Karte an
das Hauptlaborium

Versuche zur Darstellung von Acrylester aus Kohlenoxyd, Acetylen und Alkohol mit einem Katalysator.

Durch Herrn Direktor Dr. BEPPE wurde festgestellt, dass Alkohol, Kohlenoxyd und Acetylen in Gegenwart einer Nickelverbindung, besonders Nickelhalogenid, im Autoklaven bei höherer Temperatur miteinander reagieren. Als Reaktionsprodukt wurde Acrylsäureester gefunden.

Diese grundlegenden Versuche wurden nun weitergeführt um einen Katalysator zu finden, der mit guter Ausbeute die Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur beschleunigt. Je niedriger die Reaktionstemperatur gehalten werden kann, umso geringer ist die Gefahr einer Acetylenzersetzung. Der Partialdruck des Alkohols wird dabei auch geringer, wodurch es möglich ist, den Partialdruck des Kohlenoxyds und des Acetylens zu erhöhen. Dies führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Aus Sicherheitsgründen darf die Apparatur nur mit etwa 10% des höchstzulässigen Druckes belastet werden.

Ausführung der Versuche.

Absoluter Alkohol wird mit dem Kontakt in einer Schüttelbombe eingeschlossen und bei Temperaturen über 100° ein Gemisch gleicher Teile Kohlenoxyd und Acetylen aufgepresst, so dass der Höchstdruck der Bombe etwa 30 Atm. beträgt. Nimmt der Druck in der Bombe ab, so wird von Zeit zu Zeit neues Kohlenoxyd-Acetylen-Gemisch aufgepresst. Nach Beendigung des Versuches wird die Gewichtszunahme der Bombe festgestellt und das in der Bombe noch enthaltene Gas analysiert. Der Acetylengehalt ist, bedingt durch die starke Löslichkeit des Acetylens im Alkohol, immer bedeutend geringer als der Kohlenoxydgehalt; daneben wird noch eine Menge von 20-30% anderer Gase gefunden, die die Verunreinigungen des Kohlenoxyds und des Acetylens sind.

Durchschlag

23.5.40

II

Der Bombeninhalt wird destilliert. Zur Feststellung des Acryl-
estergehaltes in der alkoholischen Lösung wird mit Natronlauge
verseift.

Die Versuche sind in den Tabellen so umgerechnet, als ob die Bombe
100 Stunden gelaufen hätte. Die 100 Stundenumsätze sind aus der
wirklichen Laufzeit der Bombe und dem Acrylestergehalt berechnet,
um eine Vergleichsmöglichkeit der Wirksamkeit der einzelnen Kon-
takte zu haben.

Im folgenden und in der Tabelle sind zusammengefasst ein Teil
der Versuche mit:

- I. Nickelhalogeniden,
- II. Gemischen von Nickelchlorid mit Chloriden anderer
Elemente,
- III. Gemischen von Nickelbromid mit anderen Bromiden,
- IV. Nickelhalogeniden und Jodalkylen und Gemischen von
Nickelhalogeniden,
- V. Metallischen Ni- bzw. Co-Kontakten,
- VI. Verschiedenem.

I. Die katalytische Wirksamkeit der Nickelhalogenide nimmt in
der Reihe Chlorid \rightarrow Bromid \rightarrow Jodid stark zu. Da angenommen
wurde, dass vielleicht ein basisches Halogenid, das durch Erhit-
zen des Nickelhalogenids entsteht, besonders gute katalytische
Eigenschaften hat, wurden auch Versuche mit solchen höher erhitz-
ten Nickelhalogenidengemacht. Die Versuche führten aber zu keinem
Erfolg.

II. Hierzu ist nur zu sagen, dass die Versuche keine Steigerung
der Reaktionsgeschwindigkeit ergaben. Die Versuche sind daher
nicht in der Tabelle zusammengefasst.

III. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen und es kann nur
über ein Teilresultat berichtet werden.

IV. Die Jodalkyle beschleunigen die Reaktion stark. Bei den Ge-
mischen von Nickelhalogeniden ist allerdings die Steigerung der
Reaktionsgeschwindigkeit von der Zugabe an NiJ_2 abhängig.

-/-

Durchschlag

V. Diese Kontakte werden zur Zeit auf Trägern im kontinuierlichen Verfahren erprobt.

VI. Aus der Menge der Versuche sind die wichtigsten herausgegriffen.

381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400

Durchschlag

Vers. Nr.:	Kontakt:	Umsatz in 100 Stdn.	Verweiltemp.	
336	NiCl ₂ auf 250° erhitzt	3,3 %	180°	I.
341	NiCl ₂ auf 400° erhitzt	10,0 %	180°	
409	NiBr ₂ auf 180° erhitzt	36,0 %	180°	
417	NiBr ₂ auf 400° erhitzt	4,7 %	180°	
431	NiBr ₂ auf 400° erhitzt	16,5 %	180°	
458	NiJ ₂ mit Hydrochinon als Polymerisationsverhinderer	105,0 %	150°	
459	NiJ ₂ mit N-β-Naphtylpyrrolidin als Polymerisationsverhinderer	110,0 %	150°	
460	NiJ ₂ mit Methylenblau als Polymerisationsverhinderer	100,0 %	150°	
507	NiJ ₂ ohne Polymerisationsverhinderer	168,0 %	150°	
687	NiBr ₂ mit 10% HgBr ₂ auf Bimsstein	53,0 %	150°	
710	NiBr ₂ mit 30% HgBr ₂ auf Bimsstein	44,0 %	150°	
684	NiBr ₂ mit 10% SbBr ₃ auf Bimsstein	4,1 %	150°	
713	NiBr ₂ mit 30% SbBr ₃ auf Bimsstein	34,5 %	150°	
690	NiBr ₂ mit 10% AlBr ₃ auf Bimsstein	11,6 %	150°	
714	NiBr ₂ mit 30% AlBr ₃ auf Bimsstein	53,0 %	150°	
534	NiCl ₂ + 20% C ₂ H ₅ J	38,0 %	150°	IV.
538	NiCl ₂ + 50% CH ₃ J	33,0 %	150°	
539	NiBr ₂ + 50% CH ₃ J	41,0 %	150°	
561	NiCl ₂ + 5% CH ₃ J	5,0 %	150°	
562	NiBr ₂ + 5% CH ₃ J	92,0 %	150°	
564	NiBr ₂ + 5% C ₂ H ₅ J	50,0 %	150°	
569	NiBr ₂ + 2,5% CH ₃ J	53,0 %	150°	

Durchschlag

Vers. Nr.:	Kontakt:	Umsatz in 100 Stdn.	Versuchstemp.		
578	NiBr ₂ + 50% NiJ ₂	88,0 %	150°	IV.	
583	NiBr ₂ + 25% NiJ ₂	24,5 %	150°		
584	NiBr ₂ + 15% NiJ ₂	24,3 %	150°		
585	NiBr ₂ + 10% NiJ ₂	13,4 %	150°		
586	NiBr ₂ + 5% NiJ ₂	16,3 %	150°		
<u>Co-Kontakte:</u>					
554	Co + 2,5 % Cr ₂ O ₃	6,7 %	150°	V.	
606	Co + 2,5% Cr ₂ O ₃ ; Alkohol enthält 2% Eisessig	3,5 %	150°		
607	wie 606; doch mit 4% Eisessig	6,4 %	150°		
609	RBV (Ruhrechemie); Alkohol enthält 1% Eisessig	18,0 %	150°		
610	RBV " " ; Alkohol enthält 2% Eisessig	4,8 %	150°		
627	Co; Alkohol enthält 2% Eisessig	13,2 %	150°		
628	Co; Alkohol enthält 4% Eisessig	15,7 %	150°		
629	Co; Alkohol enthält 1% Eisessig	4,3 %	150°		
631	RO ₁ (Co+2,5% Cr ₂ O ₃) (Dr. Schuster) Alkohol enthält 2% Eisessig	40,0 %	150°		
632	RO ₅ (Dr. Schuster) Co+2,5% Cr ₂ O ₃ Alkohol enthält 2% Eisessig	60,0 %	150°		
636	RO ₅ (Dr. Schuster) Co+2,5% Cr ₂ O ₃ Alkohol enthält 4% Eisessig	5,3 %	150°		
<u>Ni-Kontakte:</u>					
448	Ni + 2,5% Cr ₂ O ₃ ohne Eisessig	5,6 %	180°		
616	Ni + 2,5% Cr ₂ O ₃ . Alkohol enthält 2% Eisessig	37,0 %	150°		
617	Ni + 2,5% Cr ₂ O ₃ . Alkohol enthält 4% Eisessig	40,0 %	150°		
647	Ni + 20% Cr ₂ O ₃ auf Bimsstein, Alkohol enthält 1% Eisessig	17,6 %	150°		
657	Ni, Alkohol enthält 2% Eisessig	9,6 %	150°		
658	Kontakt wie V 616	17,0 %	180°		
667	Ni + 20% Cr ₂ O ₃ auf Bimsstein Alkohol mit 2% Eisessig	34,0 %	150°		
668	wie 667, Durchschlag	23,0 %	150°		

28.5.40 VI

Vers. Nr.:	Kontakt:	Umsatz in Versuchs- 100 Stdn. temp.	
349	$K_2 [Ni(OH)_4]$	44,0 %	180°
367B	NiO_3 (Merok)	41,5 %	180°
430	CoO_2	7,0 %	180°
457	NiO aus Nickelacetat	42,0 %	180°
548	NiS	68,0 %	150°
559	CoJ_2	8,2 %	150°
700	$NiBr_2 + 10\% BiOJ, 10\%$ auf Bims- stein	22,7 %	150°
350	$NiCl_2 \cdot 6NH_3$	5,0 %	180°
366	$NiCl_2 \cdot 2NH_3$	2,2 %	180°
345	Nickelwolframat	3,2 %	180°
347	Nickeloxyd	14,0 %	180°
351	Nickelformiat	3,0 %	180°
413	$NiSeO_3$	5,0 %	180°
407	Dimethylglyoxin-nickel	3,0 %	100°
410	Nickeloxalat	2,7 %	180°
411	$Ni(SCN)_2$	2,1 %	180°
415	Nickeltartrat	7,0 %	180°
466	Nickelphosphat	7,0 %	180°
455	Cyclohexylbuttersaures Nickel	11,0 %	170°
475	Nickelotrat	8,3 %	180°

VI.

Durchschlag

19.6.40 I

Rückersproche Kippel

Nachtrag zum Bericht über "Versuche zur Darstellung von Acryl-
ester aus Kohlenoxyd, Acetylen und Alkohol mit einem Katalysa-
tor" vom 28.5.40; ausserdem sind einige Ergänzungen nachzutragen

Zu Punkt III "Gemische von Nickelbromid mit anderen Bromiden".

Vers. Nr.:	Kontakt	Umsatz in 100 Stunden	Versuchs- temp.
686	NiBr ₂ mit 10% MgBr ₂ auf Bimsstein	5,5%	150°
623	NiBr ₂ mit 20% MgBr ₂ auf Ton	10,5%	150°
708	NiBr ₂ mit 30% MgBr ₂ auf Bimsstein	11,3%	150°
736	NiBr ₂ mit 20% CaBr ₂ " "	1,4%	150°
732	NiBr ₂ mit 50% CaBr ₂ " "	9,7%	150°
748	NiBr ₂ mit 10% SrBr ₂ " "	4,1%	150°
751	NiBr ₂ mit 30% SrBr ₂ " "	11,0%	150°
680	NiBr ₂ mit 10% BaBr ₂ " "	4,5%	150°
688	NiBr ₂ mit 10% BaBr ₂ " "	9,0%	150°
711	NiBr ₂ mit 30% BaBr ₂ " "	3,0%	150°
685	NiBr ₂ mit 10% ZnBr ₂ " "	7,4%	150°
709	NiBr ₂ mit 30% ZnBr ₂ " "	3,0%	150°
683	NiBr ₂ mit 10% PbBr ₂ " "	2,8%	150°
712	NiBr ₂ mit 30% PbBr ₂ " "	10,6%	150°
689	NiBr ₂ mit 10% PBr ₃ " "	4,2%	150°
802	NiBr ₂ mit 3% PBr ₂ " "	19,0%	150°
734	NiBr ₂ mit 20% BiBr ₃ " "	37,5%	150°
731	NiBr ₂ mit 100% BiBr ₃ " "	41,5%	150°
746	NiBr ₂ mit 10% MnBr ₂ " "		150°
749	NiBr ₂ mit 30% MnBr ₂ " "	18,4%	150°
752	NiBr ₂ mit 10% CrBr ₃ " "	2,3%	150°
753	NiBr ₂ mit 30% CrBr ₃ " "	3,5%	150°
747	NiBr ₂ mit 10% CuBr ₂ " "	5,8%	150°
750	NiBr ₂ mit 30% CuBr ₂ " "	1,6%	150°
737	NiBr ₂ mit 50% AlBr ₃ " "	18,7%	150°
738	NiBr ₂ mit 100% AlBr ₃ " "	13,4%	150°

zu III

-/-

Durchschlag

19.6.40

II

Vers. Nr.:	Kontakt	Umsatz in 100 Stunden	Versuchs-temp.	
735	NiBr ₂ mit 20% FeBr ₃ auf Bimsstein	8,7%	150°	} zu III
730	NiBr ₂ mit 100% FeBr ₃ " "	34,0%	150°	
800	NiBr ₂ mit 10% CdBr ₂ " "	50,0%	150°	
801	NiBr ₂ mit 30% CdBr ₂ " "	29,5%	150°	

Nach einem Referat im Zentralblatt 1930.II.891 ist das Molekularvolumen des CO dem Volumen des CN' und des J' sehr ähnlich. Nimmt man das Molekularvolumen des CO = 25 aus, so erhält man:
 $F' = 12,4 \rightarrow Cl' = 16,5 \rightarrow Br' = 19,5 \rightarrow CN' = \text{etwa } 24 \rightarrow S' = 24,3 \rightarrow CO = \text{etwa } 25$. Die Nickelverbindungen mit obigen Anionen bilden umso leichter Ni(CO)₄ mit CO, je mehr sich das Volumen des Anions dem Molekularvolumen des CO nähert. Bei den Nickelhalogeniden ist die Fähigkeit zur Bildung von Nickelcarbonyl etwa proportional mit der Fähigkeit, die Bildung von Acrylester zu katalysieren.

Es wurden deshalb auch die katalytischen Eigenschaften des Ni(CN)₂ geprüft, da wir annahmen, dass evtl. das Verhältnis Ni Anion : Molekularvolumen CO etwa = 1 sein soll.

Vers. Nr.:	Kontakt	Umsatz in 100 Stunden	Versuchs-temp.
723	Ni(CN) ₂	3,9%	150°
729	Ni(CN) ₂	30,0%	180°

Die Ausbeuten sind also nicht beträchtlich. Es ist allerdings eine sehr starke Ni(CO)₄-Bildung zu beobachten.

758	Nickelarsenit	0,9%	150°
773	Nickelarsenat	1,1%	150°

Versuche mit Ni und Co-Legierungen mit Cr, Al, Mn führten bisher zu keinem Ergebnis. Es werden noch Legierungen für diese Versuche von Herrn Dr. WIMMER hergestellt, die noch auf ihre Eigenschaften untersucht werden sollen.

Durchschlag

II. Nachtrag zum Bericht über "Versuche zur Darstellung
von Acrylester aus Kohlenoxyd, Acetylen und Alkohol mit
einem Katalysator" vom 29. Mai 1940.

Versuch No.	K o n t a k t	Umsatz in 100 Stunden	Versuchs- temperatur
809	Nickelmercaptobenzthiazol	2 %	150°
813	Amidoessigsäures Nickel	0,5 %	"
814	NiBr ₂ · 4 C ₅ H ₅ N	45 %	"
818	Anthranilsäures Nickel	0,5 %	"
819	NiBr ₂ · 2 Phenylhydrazin	25 %	"
820	NiBr ₂ · 2 p-Phenylendiamin	5 %	"
831	NiBr ₂ · x Hexamethyldiamin	0,2 %	"
816	Nickelferrocyanid	2 %	"
817	Nickelferricyanid	6 %	"
836	Kupferferricyanid	0,3 %	"
837	Kupferferrocyanid	1,5 %	"
807	Nickelamalgam 8,8 % Ni	35,5 %	180°
808	" " "	36 %	170°
804	Legierung aus 90 % Ni 10% Mn	1 %	150°
805	Legierung aus 87% Ni 13% Mn	0,65 %	"
835	" " 97% Ni 3% Mn		"
827	" " 90% Ni 10% Cr	0,3 %	"
828	" " 93% Ni 7% Sb	0,4 %	"
834	" " 98% Ni 2% Cr	0,3 %	"
830	Nickel hergestellt durch Reduktion von Nickelcarbonat mittels CO unterhalb 300°	0,2 %	"

gez. v. Bank

Durchschlag

188

Weschy

Betr.: Versuche zur katalytischen Acrylestersynthese.

Bericht der Herren Dr. Weschky u. Dr. K. Wolf, Hauptlabor. Lu.,
vom 20. Juni 1940.

(Anlagen unvollständig)

Dr. K. Wolf

3. 8532

Dir. 2072 62
Hauptlaboratorium

"Versuche zur katalytischen Acrylestersynthese".

Das Verfahren besteht gemäss der Patentanmeldung vom 6. Okt. 1939 (I. 65 758 IVo/12 o - O. 2. 11914) darin, Acetylen, Kohlenoxyd und Alkohol in Gegenwart eines Kontaktes bei Druck und Temperatur aufeinander einwirken zu lassen, wobei als Reaktionsprodukt der Acrylsäureester des verwendeten Alkohols entsteht. Als besonders geeignete Kontakte erwiesen sich die Salze des zweiwertigen Nickels, insbesondere das Chlorid, Bromid, Jodid und das Sulfid.

Da die Reaktion bisher nur bei Temperaturen zwischen 130-180° und einem Gesamtdruck von 30 atü in ausreichender Weise einsetzt, andererseits aber bei diesen Bedingungen Polymerisation des gebildeten Esters und sogar spontane Zersetzung des Acetylens zu erwarten war, bestand die Aufgabe zunächst darin, Kontakte aufzusuchen, welche die Reaktion unter wesentlich mildereren Bedingungen eintreten liessen. Mit diesem Ziel wurde nun eine Versuchsreihe angesetzt, in der die verschiedensten Nickel- und andere Schwermetallsalze mit und ohne Zusatz von Fremdsalzen auf ihre Verwendungsfähigkeit untersucht werden sollten.

Diese Versuche sind im ersten Teil dieses Berichtes zusammengestellt.

Im Verfolg dieser Untersuchungen, insbesondere bei Inbetriebnahme der Rieselöfen, ergaben sich weitere Gesichtspunkte und Probleme, welche den Schwerpunkt der Untersuchungen verlagerten. Diese Versuche werden im zweiten Teil dieses Berichtes beschrieben.

I. +)

In dieser Versuchsreihe sind Kontakte auf ihre katalytischen Fähigkeiten in der Schüttelbombe untersucht worden, ohne Rücksicht auf ihre Brauchbarkeit im Rieselverfahren.

Zunächst sei die Arbeitsmethode kurz beschrieben. Es wurde eine Schüttelbombe von 200 ccm Inhalt aus V2A-Material verwendet, in die der Kontakt und 40 g absoluter Athylalkohol eingefüllt wurden.

+) bearbeitet von Dr. L. Weschky

Durchschlag





Die Luft wurde durch mehrmaliges Spülen mit Stickstoff verdrängt und 20 Atm. Acetylen + Kohlenoxyd im Verhältnis 1:1 eingepresst. Die Bombe wurde darauf auf die betreffende Temperatur geheizt und alle Stunde das verbrauchte Gas durch Nachpressen von Mischgas auf 30 Atm. ersetzt. Sobald etwa 100 Atm. aufgenommen waren, wurde abgestellt, der Bombeninhalt filtriert und gegebenenfalls destilliert. Eine Probe wurde eingewogen und mit eingestellter NaOH neutralisiert. Danach wird durch weiteren Zusatz von NaOH und einstündiges Kochen am Rückflusskühler verseift und die unverbrauchte Lauge zurücktitriert. 1 cem $\frac{N}{I}$ NaOH = 0,1 g Acrylsäureäthylester. Aus der gefundenen Estermenge wird der Umsatz, bezogen auf den verwendeten Alkohol, berechnet und daraus und aus der Laufzeit des Versuches der Umsatz der bei 100-stündiger Laufzeit vorhanden sein würde.

Die wichtigsten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Am Schluss werden die Substanzen genannt, die keine oder nur geringe katalytische Wirksamkeit besitzen.

Die Gassusammensetzung wurde des öfteren durch Analyse geprüft.

Nr.:	Kontakt:	Menge: g	Temp.:	Umsatz/ 100 Std.	Bemerkungen:
7	Ni-salz der Cyclohexyl- buttersäure	3,0	130°	23,0%	stark verunreinigt mit dem Äthyl- ester d. Cyclohexyl- buttersäure. Kontakt zersetzt.
55	NiBr ₂ bei 130° ge- trocknet	4,5	180°	14,1%	
56	K ₂ Ni ₃ S ₄	2,6	130°	12,3%	
57	NiP ₂	2,0	180°	16,6%	
59	NiJ ₂ geglüht	6,4	120-130°	25,6%	einschliesslich Polymerisat
61	K ₂ Ni ₁₁ S ₁₀	2,14	130-140°	17,8%	
64	γ-NiS	1,9	140°	17,2%	
64	γ-NiS + 10% Hydrochinon	1,9	180°	34,0%	

-/-

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium
Dr. Wy/fr.

20.6.40

III

Nr.:	Kontakt:	Menge: g	Temp.:	Umsatz/ 100 Std.	Bemerkungen:
67	NiCl ₂ bei 150° getrocknet	2,6	160-170°	27,0%	Butylester
68	10,6% NiCl ₂ auf Kieselstrang	10,0	180°	(8,4% (10,1%	
69	10,6% NiCl ₂ auf Al ₂ O ₃	10,0	180°	23,2%	mit Polymerisat.
70/ 68	Kontakt Nr. 68 mit W-dampf behandelt NiCl ₂ -Umsatz = 7,7%	10,0	180°	7,7%	
72/ 68	Kontakt Nr. 68 mit W-dampf behandelt NiCl ₂ -Umsatz=19%	10,0	180°	28,9%	
73/ 68	Kontakt Nr. 68 mit W-dampf behandelt NiCl ₂ Umsatz=59%	10,0	180°	42,0%	
74/ 68	Kontakt Nr. 68 mit W-dampf behandelt NiCl ₂ Umsatz=66%	10,0	180°	45,0%	
85	NiCl ₂ auf Bims- stein	10,0	180°	22,6%	
96	NiBr ₂ auf Strang 9,9% NiBr ₂	10,0	180°	13,8%	
97	NiJ ₂ auf Strang 28% NiJ ₂	10,0	180°	21,0%	
98	γ-NiS auf Strang	10,0	180°	24,0%	
99	NiCl ₂ -2NH ₃ auf Strang	10,0	180°	25,6%	
100/ 96	Kontakt Nr. 96 mit W-dampf behandelt NiBr ₂ Umsatz = 79,5%	10,0	180°	20,0%	
102/ 68	Nr. 68 mit W-dampf behandelt Umsatz 69,8%	10,0	180°	41,0%	
106	10% NiBr ₂ auf 3 mm Ton	10,0	180°	88,5%	
107	10% NiBr ₂ auf 3 mm Kieselstrang mit Gelatine überzogen	10,0	180°	60,0%	ohne Polymerisat.

-/-

Durchschlag

Keine oder nur sehr geringe Aktivität zeigten folgende Kontakte:

- 1 Phthalsäuremonoäthylester Ni-Salz
- 2 Phthalsäuremonobutylester Ni-Salz
- 3 Phthalsäuremonocyclohexylester Ni-Salz
- 4 Nickelpalmitat
- 5 Nickelstearat
- 6 Nickeloxalat
- 8 Nickelphthalocyanin
- 9 Ni-Salz der Δ^4 -Cholestenon(3)-sulfosäure(6)
- 10 Nickelmalonat
- 11 Nickelsuccinat
- 12 Adipinsäures Nickel
- 13 Korksäures Nickel
- 14 Nickelsulfid (aus den Elementen)
- 15 $Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O \cdot x NH_3$
- 16a Nickelvanadat - 10 H_2O
- 16b Nickelvanadat wfr.
- 17 Nickelwolframat
- 18 Nickel-o-phosphat gegläht
- 19 Nickel-m-phosphat
- 20 Nickelpyrophosphat gegläht
- 21 Nickelpyridinchlorid, $NiCl_2 \cdot 0,5 H_5N$
- 22 Bas. Nickelchromat gegläht
- 23 Kobaltsulfid
- 24 Kobaltchlorid wfr. (Acetalbildung)!
- 25 Ferrochlorid
- 26 Ferrichlorid
- 27 Kobaltrhodanid
- 28 Platinkontakt aus Neukontakt-Fabrik
- 29 Bisensulfid
- 30 Nickelrhodanid
- 31 Kobaltacetat
- 32 Kobaltformiat
- 33 Ferroxalat
- 34 Ferrichlorid subl. (Acetalbildung)!
- 35 $NiCl_2$ mit 10% $SnCl_4$
- 36 " " " $TiCl_4$

-/-

Durchschlag

- 37 NiCl_2 mit 10% AlCl_3
- 38 " " " LiCl
- 39 " " " NaCl
- 40 " " " KCl
- 41 " " " CuCl_2
- 42 " " " CuCl
- 43 " " " $\text{CuCl} + \text{NH}_3$
- 45 " " " BeCl_2
- 46 " " " HgCl_2
- 47 " " " CaCl_2
- 48 " " " SrCl_2
- 49 " " " BaCl_2
- 50 " " " ZnCl_2
- 51 " " " Hg_2Cl_2
- 52 " " " HgCl_2
- 53 " " " SnCl_2 (Aetherbildung)
- 54 " " " PbCl_2
- 58 Nickelfluorid
- 60 NiCl_2 mit 10% TiCl_2
- 62 Schmelzprodukt aus BaO , S und NiCl_2
- 65 β -Nickelsulfid
- 66 Nickelhydroxyd (aus Sammlung)
- 75 Nickelchlorid mit Acetylenkupfer auf Kieselstrang
- 82 Nickelferrocyanid
- 83 Nickelferricyanid
- 84 NiCl_2 auf Al_2O_3 mit H_2O -Dampf behandelt
- 86/87 Nickelacetat
- 103 10% NiBr_2 auf Kieselgel in Stücken
- 105 Gemischtes Sulfid aus $\text{NiS} + \text{V}_2\text{S}_5$ (Hydrierkontakt)
- 108 Nickelmerkaptid
- 109 Nickelpermutit und Neopermutit
- 115 Nickelsulfat wfr.

u. Dr. Schuster

Weitere Bombenversuche wurden von ~~Herrn~~ Dr. v. BANK durchgeführt;
 vgl. ~~Jessen~~ Bericht vom 28. Mai 1940. - B 245.

-/-

Durchschlag

Über die Bombenversuche kann zusammenfassend folgendes gesagt werden:

Die Ergebnisse dieser Bombenversuche geben qualitative Anhaltspunkte über die Temperaturen, bei denen der Kontakt arbeitet und über die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes. Die quantitativen Angaben beanspruchen kein grosses Mass an Genauigkeit, da die Exaktheit der Messungen durch eine Anzahl von Fehlerquellen beeinträchtigt wird. Die Fehlerquellen sind gegeben durch Temperatur- und Druckschwankungen, Veränderungen in der Gasszusammensetzung, durch die Häufigkeit des Nachpressens und Undichtigkeit an der Apparatur. Als die besten Kontakte sind die Nickelhalogenide, γ -Nickelsulfid und die mit Wasserdampf behandelten Nickelhalogenide auf Kieselstrang anzusehen. Zusätze an Fremdsalzen zum Nickelsalz brachten keine Verbesserung. Völlig unbrauchbar sind Eisen- und Kobaltsalze und die Nickelsalze der Sauerstoffsäuren wie Sulfat, Phosphat u.a.m.

II.

Mitte Januar 1940 wurde mit Versuchen begonnen, welche die Verwendbarkeit der Kontakte im Bieselofen prüfen sollten. Zunächst sei die Apparatur kurz skizziert:

Sie besteht im wesentlichen aus einem V2A-Hochdruckrohr von 5 m Länge und einem Innendurchmesser von 30 mm, welches bis etwa 350° geheizt werden kann, und welches mit dem Kontakt (ca. 3 Ltr.) gefüllt ist. Am oberen Ende des Ofens tritt der Alkohol und das Gasgemisch ein. Die Flüssigkeit rieselt über den Kontakt in inniger Berührung mit dem Gasgemisch. Am unteren Ende sammelt sich die Flüssigkeit in einem Abscheider, von dem sie durch einen Kühler in ein Vorratsgefäss entspannt werden kann. Das Gas geht durch eine Drossel über Dach. Zur Förderung der Flüssigkeit dient eine Nockenpumpe. Das Gas von 40 Atm. Leitungsdruck wird über ein Reduzierventil mit 30 Atm. in den Ofen gepresst. Die Innentemperatur wird durch eingebaute Thermoelemente gemessen.

Da durch den Mangel an Schichtarbeitern eine gleichzeitige Bedienung von drei Ofen und fünf weiteren, im Bau befindlichen Ofen

Durchschlag

nicht möglich ist, wurden im Laufe der Untersuchungen zwei Apparaturen auf automatische Heizungsregelung und Temperaturschreiber umgestellt. Anfängliche Versuche, die Heizung über in die Multi-thermographen eingebaute Kontakte zu regeln, verliefen nicht zufriedenstellend. Erst die Regelung der Aussentemperatur des Ofens mit HARTMANN und BRAUN'schen Kleinreglern ergab eine gleichmässige und betriebssichere Temperatursteuerung, vgl. anliegendes Schaltschema.

Beim Betrieb der Ofen wurden die Austräge je nach der Zulaufmenge nach bestimmten Zeiten abgelassen und in einer Probe durch Verseifung der Gehalt an Ester bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind am Schluss dieses Teils in einer Tabelle zusammengestellt.

Es traten zunächst einige Schwierigkeiten auf, nämlich die Bildung von Cupren und der Zerfall von Acetylen. Die Cuprenbildung trat nur einmal ein nach einer Versuchsdauer von 112 Stunden und wurde später durch Zusatz von 0,8 g Quecksilberchlorid pro Liter Zulaufflüssigkeit völlig vermieden.

Acetylenzerfall trat in allen Fällen ein, wo durch ungleichmässige Berieselung des Kontaktes trockene Kontaktstellen vorhanden waren und bei schwer benetzbaren Kontakten, wie γ -BIS auf Träger und Gelatine behandeltem NiBr_2 auf 3 mm Strang. Der Acetylenzerfall wurde bei voll benetzbaren Kontakten durch Vollstellen des Ofens mit Flüssigkeit vor dem Anfahren und durch Verwendung von Trägermaterial mit 3 mm Korngrösse verhindert. Es wurde dazu einige Modellversuche über die Berieselung von Kontaktträgern mit Butanol angestellt. Als Modellapparat diente ein Glasrohr von 1 m Länge und 30 mm Innendurchmesser, welches am unteren Ende ein Sieb als Kontaktstütze trug und in dessen Längsachse ein Glasstab von 8 mm Durchmesser steckte. Das Trägermaterial wurde eingefüllt und mittels eines Tropftrichters angefarbtes Butanol zugeführt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Kieselstränge in normaler Grösse, wasserfrei. Das Butanol läuft ausserordentlich ungleichmässig durch das Gat und durchtränkt es nur stellenweise. Erst bei hoher Zulaufgeschwindigkeit (1-2 Ltr./Std.) tritt Stauung ein und damit bessere Verteilung.

Durchschlag

2. Kieselgel stückig, mittlere Grösse, wasserhaltig. Verteilung etwas besser als bei 1), aber schlechte Benetzung und keine Saugfähigkeit.
3. Kieselstränge. Korngrösse 2-4 mm. Gute Saugfähigkeit und Verteilung über den ganzen Querschnitt.
4. Andernacher Bimsstein. Korngrösse 2-4 mm. Verteilung mässig. Sehr geringes Saugvermögen, wenig benetzungsfähig.
5. Tonscherben zerkleinert und gesiebt, 3 mm. Saug- und Benetzungsfähigkeit gut. Gute Querschnittsverteilung.

Die grösste Zahl der Versuche wurde mit Butanol ausgeführt, da der Dampfdruck des Butanols bei 180° etwa 6,5 Atm. und der des Äthanols bei derselben Temperatur ca. 19,5 Atm. beträgt. Wie sich nämlich herausstellte, ist zur Erreichung einer genügenden Reaktionsgeschwindigkeit ein Mischgaspartialdruck von mindestens 20 atü erforderlich (vgl. Tabelle, Versuch 10a). In einigen Versuchen enthält das angeführte Butanol bis zu 17% Ester, um die Löslichkeit des Nickelsalzes im Butanol zu verringern. Aus einer Reihe von Löslichkeitsbestimmungen von NiBr_2 in Butanol-Ester-Gemischen zeigte sich jedoch, dass NiBr_2 erst bei 90% Estergehalt praktisch unlöslich wird, während reines Butanol und dazwischenliegende Gemische ca. 12 g NiBr_2 /l in der Kälte lösen.

Von Herrn Dr. WEISSWEILER wurden ^{unsere} Veranlassung ~~von Herrn Dr. KLOPP~~ Explosionsversuche angestellt, die erwiesen, dass bei 180° und 30 atü ein Gemisch aus C_2H_2 , CO und Butanoldampf nicht mehr zur Explosion gebracht werden kann. Dieses Gemisch zündet nicht einmal mehr. Näheres ist aus dem anliegenden Bericht zu ersehen.

Bei allen Versuchen im Rieselofen zeigte sich, dass die Lebensdauer der verwendeten Kontakte äusserst kurz war, und zwar umso kürzer, je höher der Estergehalt der Austräge war. Eine nähere Untersuchung der Austräge und des Abgases zeigte, dass das Nickel in Form des Carbonyls in Abgas und Austrägen vorlag.

Im Abgas war das Nickelcarbonyl in so geringer Konzentration, dass es sich nicht durch Ausfrieren mittels fester Kohlensäure

-/-

Durchschlag

Gasraum entfernen liess und daher zunächst nicht bemerkt wurde. Es wurde erst festgestellt, als sich die Brenndüse der Abgasfackel des Öfteren mit einer Gemenge von Ruß und metallischem Nickel verstopfte. Diese Erscheinung kann nur durch thermische Zersetzung des im Abgas vorhandenen Nickelcarbonyls an der heißen Austrittsöffnung erklärt werden.

Obwohl bereits beim Entspannen der Austräge erhebliche Mengen Nickelcarbonyl freigeworden waren, konnten weitere Mengen aus den Austrägen durch Destillation im Vakuum und Ausfrieren der Vorläufe mittels fester Kohlensäure erhalten werden. Diese Anteile betragen etwa $\frac{2}{3}$ der theoretisch aus dem Kontakt zu gewinnenden Menge Nickelcarbonyl.

Bei Beendigung der Ofenversuche war der Kontakt praktisch völlig vom Träger verschwunden. Durch Dimethylglyoxin konnte in den Austrägen und auf dem Träger ionogen gebundenes Nickel nur noch in Spuren nachgewiesen werden. Die kurze Lebensdauer der Kontakte ist also ausschliesslich durch Verflüchtigen des Nickels als Carbonyl bedingt. Die Rückführung der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -haltigen Austräge brachte keine wesentliche Steigerung der Estergehalte, woraus zu ersehen ist, dass das Nickelcarbonyl ohne Zusatz von Säure nicht oder nur wenig imstande ist, Acrylester zu bilden. Ein Zusatz von bis zu 10% Eisessig zur Zulaufflüssigkeit brachte in dieser Hinsicht keinen Erfolg, da unter den Arbeitsbedingungen die Essigsäure sofort in Butylacetat umgewandelt wird, was an charakteristischen Geruch erkannt werden kann. Die vor der Verseifung bestimmte Säurezahl war praktisch ~~etwas~~ gleich Null.

Die Verwendung von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff wird technisch in Ermangelung eines korrosionsfesten Materials kaum durchführbar sein. Bezüglich der Einwirkung von 1,5% Bromwasserstoff in HgCl_2 -haltigem Butanol auf ein V2A - Probestück bei 150° sind Versuche im Gange.

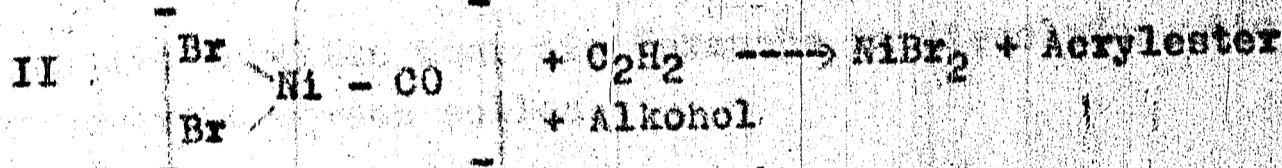
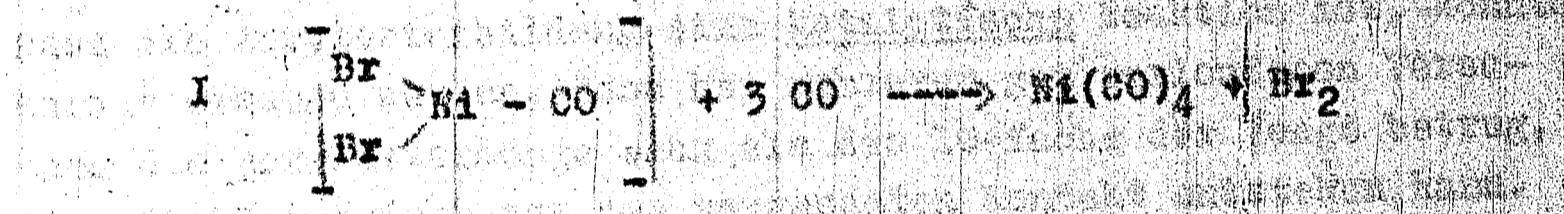
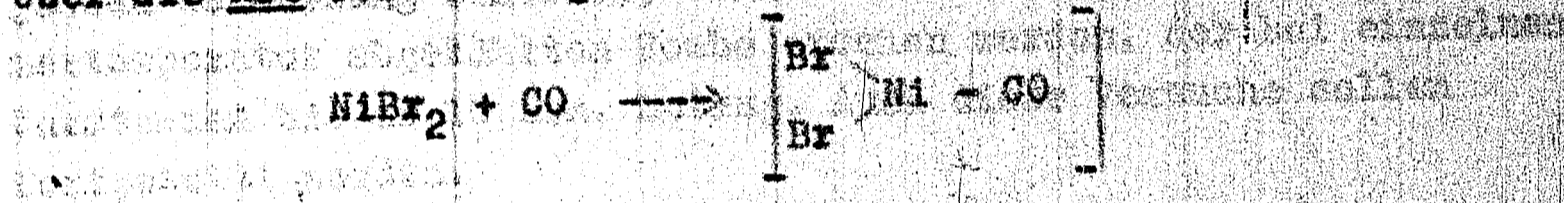
Es tauchte die Frage auf, wo das Brom des Nickelbromids bleibt. Wie die Analyse der destillierten Austräge zeigte, befindet sich alles als NiBr_2 verwendetes Brom darin in organisch gebundener Form, höchstwahrscheinlich als Dibromäthylen, welches einen

-/-

Durchschlag

ähnlichen Siedepunkt wie der Butylester und das Butanol besitzt und daher und wegen seiner relativ geringen Menge nicht herausfraktioniert werden kann. Um Möglichkeiten zu finden, die Bildung von Nickelcarbonyl zu verhindern, wurden Überlegungen über einen wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus angestellt, welche im folgenden kurz erläutert werden sollen.

Nach einer Arbeit von HIEBER (Z.f.anorg.Chem. 243, 145-63 (1939)) ist Kobaltjodid fähig, bei 150° und 200 Atm. Kohlenoxyddruck ein molekular Kohlenoxyd zu einer instabilen Verbindung (CoJ₂CO) anzulagern. Diese Möglichkeit könnte auch bei den Nickelhalogeniden bestehen. Diese Verbindungen dürften jedoch ebenso labil und nur in einem bestimmten Druck- und Temperaturbereich beständig sein. Andererseits ist bekannt (HIEBER und SCHULTEN loc.cit), dass Nickelhalogenide bei hohen CO-Drucken leicht in Nickelcarbonyl umzuwandeln sind, wobei das freiwerdende Halogen mit dem Gefäßmaterial weiterreagiert. Unter den Versuchsbedingungen des Rieselverfahrens hätten wir uns also zunächst die Bildung von Nickelhalogenid - CO Verbindungen vom Typ (NiBr₂CO) vorzustellen. Für diese Verbindungen bestehen zwei Möglichkeiten weiterzureagieren. Entweder es bildet sich sofort mit Acetylen und Alkohol der entsprechende Ester, oder das anwesende CO verdrängt das Halogen völlig unter Bildung von nicht reaktionsfähigem Nickelcarbonyl. Über die Art der Bindung soll dabei nichts ausgesagt werden.



Wie die Reaktion II im einzelnen verläuft, darüber besteht noch

-/-

Durchschlag

kein Anhaltspunkt. I und II sind demnach Konkurrenzreaktionen, die durch Verringerung der jeweiligen Komponenten gesteuert werden können. Unter der Voraussetzung, dass das angegebene Schema richtig ist, müsste man, um die Reaktion I zu vermeiden, den Kohlenoxyddruck stark verringern und das Angebot an Acetylen und Alkohol steigern. Versuche darüber sind noch im Gange.

Eine zweite Versuchsreihe bestand darin, Nickelcarbonyl katalytisch zu zersetzen in Kohlenoxyd und Nickelmetall, das letztere sollte dann weiter katalytisch wirken. Die Zersetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wurde dadurch gemessen, dass eine bestimmte Menge Nickelcarbonyl mit der zu untersuchenden Substanz in eine Bombe eingeschlossen, die Bombe in einem Ölbad langsam aufgeheizt, und der Druck in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wurde.

Bei der Zersetzungstemperatur des Nickelcarbonyls müsste der Druck durch Bildung von 4 Molekülen CO aus 1 Molekül $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sehr stark ansteigen und die Dampfdruckkurve bei der Zersetzungstemperatur einen Knick aufweisen. Eindeutige Ergebnisse konnten jedoch auf diese Weise nicht erhalten werden, da sich das Nickelcarbonyl auch ohne Zusatz der zu prüfenden Substanzen bei höherer Temperatur langsam zersetzt, sodass kein Knick in der Kurve auftritt, sondern ein kontinuierlicher Übergang stattfindet. Dass jedoch Zersetzung eintritt, konnte an dem Enddruck der auf Zimmertemperatur abgekühlten Bombe gesehen werden, der bei einzelnen Substanzen bis zu 10 Atm. betrug. Auch diese Versuche sollen fortgesetzt werden.

Dass die Acrylesterbildung eine katalytische Reaktion ist, konnte daraus gesehen werden, dass bei mehreren gut verlaufenen Versuchen die Acrylestermenge mehr als das 10-fache der Menge betrug, die stöchiometrisch aus dem verwendeten Kontakt entstehen kann.

Es folgen die Tabellen über die Versuche im Rieselofen, die am Schluss bewertet werden sollen.

Durchschlag

Verf. Nr.	Kontakt:	Zulauf und Menge:	Temp.	Druck $\frac{\text{cm}^2 \text{Hg}}{1}$	Abgas $\frac{1}{3 \text{Std.}}$	Versuchs- dauer Stdn.	Isotergehalt Durchschlag	Isotergehalt Spitzleistung	Bemerkungen:
1	10,6% NiCl_2 auf Kieselstrang mit Wasserdampf zu 50% umgesetzt	Butanol 200 ccm/h	180-185°	15-20 atü	90-100	112	~ 0,8 %	1,8 % nach 5 Stdn.	Versuch wieder wegen Verstopfung des Ofens mit NiCO_3 abgebrochen. Alle Ausströge enthalten NiCO_3 .
2	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf Kieselstrang, 10%ig	Butanol mit 0,8 g $\text{HgCl}_2/1$ 250 ccm/h	165°	20 atü	100	48	~ 1,0 %	3,7 % nach 48 Stdn.	Die ersten Ausströge enthielten erst Ni_2O_3 , dann viel NiCO_3 carbonyl. Bei 3,7 % Esprit trat Acetylenzersezung ein, wobei die Temp. ohne Druckanstieg bis 400-500° stieg. Starke Gasabströmung.
	10,6 % NiCl_2 auf Strang mit H_2O -Dampf zu 70% umgesetzt	Äthanol mit 0,8 g $\text{HgCl}_2/1$ 180 ccm/h	180-185°	28-30 atü	120	48	< 0,3 %	0,3 % nach 28 Stdn.	Sehr wenig NiCO_3 .
	NiBr_2 auf Kieselgel 10%ig	Butanol + HgCl_2 150 ccm/h	170°	25-30 atü	100	14	~ 9,0 %	11,4 % nach 11 Stdn.	Bei 11,4 % Acetylenzersezung.
	NiBr_2 auf Gel mit H_2O -Dampf zu 27% umgesetzt	Butanol + HgCl_2 150 ccm/h	170-185°	25-30 atü	100	64	~ 1,5 %	2,13% nach 68 Stdn.	Trotz Austrageückführung keine Ausbeuteerhöhung.
	Ni_2 auf Strang	Butanol + HgCl_2 150 ccm/h	130-185°	25-30 atü	100	68	~ 2,5 %	4,8 % nach 64 Stdn.	Kontakt war praktisch völlig ausgemessen und hatte sich bei Austrageückführung im oberen Ofenteil eingeleichtet NiCO_3 .
	NiBr_2 auf Strang	Butanol + HgCl_2 150 ccm/h	165-170°	30 atü	100	44	~ 15,0 %	26,2 % nach 32 Stdn.	NiCO_3 Acetylenzersezung. Nach 33 Stdn. weitergefahren; 2. Zersetzung nach 11 Stdn.
	Ni_2 auf Gel in Stücken	Äthanol + HgCl_2 150 ccm/h	150°	30 atü	100	5	0,7 %	0,7 % nach 5 Stdn.	Acetylenzersezung
10 a	10% NiBr_2 auf Kieselstrang	Äthanol + HgCl_2 150 ccm/h und Ausströge	170-185°	30-40 atü	100	100	~ 1,5 %	Äthylester nach 58 Stdn.	Trotz Erhöhung der Temp. von 170 auf 185° und des Druckes auf 40 atü und Austrageückführung; keine Steigerung des Ertrages.
10 b	w. weitergefahren	Butanol + HgCl_2 150 ccm/h Ausströge	170-185°	30 atü	100	256	18,8 %	Butylester nach 89 Stdn.	Nach 164 Stdn. Acetylenzerfall. Vgl. Diagramm.

Durchschlag

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

Hauptlaboratorium

Beobachtungen:

Verf. Nr. 40

Kontakt:	Zulauf und Menge:	Temp.	Druck cmHg/100 1/1	Umsatz 1/3 Min.	Verweilzeit Stdn.	Ertrag %	Ertrag %	Ertrag %	Ertrag %
11	1-115 auf Strang Butanol + HgCl ₂ 150 cm ³ /h	(150)-180°	30 atB	100	(41) 20	7,8 %	11,8 %	nach 28 Stdn.	Erhaltung ab 180°. Nach 41 Stdn. Acetylaceton Nichtabgabe!
12	1-115 auf Strang Äthanol 150 cm ³ /h	150°	30 atB	100	6	-	-	-	Acetylaceton. Offen verstopft.
13	1-115 auf Strang Butanol 100 cm ³ /h	140°	30 atB	100	4	-	-	-	Acetylacetonfall. Offen verstopft.
14	100 HgCl ₂ auf Eisenstein Ausströge Butanol 150 cm ³ /h	165-180°	30 atB	100	192	~ 20 %	29,5 %	nach 108 Stdn.	Zunehm. Steigerung des Ertrages bei Erhöhung Führung, dann freil. Temperaturerhöhung auf 180° bei Steigerung mehr. Nickelcarbonyl. Träger Hg-frei!
15	100 HgCl ₂ auf Strang. Körnung 3 mm. Vor Anfahren mit Flüssigkeit vollgestalt. Butanol mit 17,4% Ester + HgCl ₂ 150 cm ³ /h	150-185°	30 atB	100	240	~ 18 %	28,2 %	nach 24 Stdn.	Vergleich Versuch 14.
16	100 HgCl ₂ auf 3 mm Strang mit Flüssigkeit getränkt Butanol u. Estertrage 150 cm ³ /h	100-175°	30 atB	100	182	35,8 %	46,7 %	nach 88 Stdn.	Vergleich Versuch 14 und 15.
17	100 HgCl ₂ auf 3 mm Strang mit Gellatine überzogen. Getränkt. Butanol mit 4,6% Ester + H ₂ O 150 cm ³ /h. Getränkt	170°	30 atB	100	4	30 %	30,0 %	nach 4 Stdn.	Kontakt wird schlecht von Butanol benetzt. Acetylacetonveresterung. Nickelcarbonyl.
18	1-115 auf 3 mm Strang- Getränk. Butanol mit 4,4 % Ester. HgCl ₂	130-150°	30 atB	100	92	~ 12 %	26,2 %	nach 40 Stdn.	Langsame Steigerung bis 26,2 % Ertrag, dann ab bis 4,5 %. Nickelcarbonyl!
19	100 HgCl ₂ auf 3 mm Ten. Getränk. Butanol mit 4,4 % Ester. 150 cm ³ /h	165°	30 atB	100	80	27,4 %	65,2 %	nach 8 Stdn.	Stiller Anstieg bis zum Spitzenwert. Langsame ab Träger Hg-frei; viel Nickelcarbonyl
20	100 HgCl ₂ + 15 ml ₂ auf 3 mm Ten. Getränk. Butanol mit 9,1 % Ester. 200 cm ³ /h	150°	30 atB	30	116	22,0 %	35,7 %	nach 28 Stdn.	Vergleich Versuch 19.
21	100 HgCl ₂ auf 3 mm Ten. Getränk. Butanol mit 9,1 % Ester. 200 cm ³ /h	150°	30 atB	30	96	27,4 %	69,0 %	nach 20 Stdn.	Vergleich Versuch 19 und 20.
22	100 HgCl ₂ auf 3 mm Ten Getränk. Butanol mit 17,3% Ester mit 26 Eisenpig 200 cm ³ /h	150°	30 atB	30	64	40,7 %	74,5 %	nach 12 Stdn.	Vergleich Versuch 19, 20 und 21. Der Ertrag wird Eufylacetat verestert. Nickelcarbonyl!

Durchschlag

Zu den in diesen Tabellen aufgeführten Versuchen ist noch folgendes zu bemerken:

In allen Fällen von Acetylenzersetzung trat die Zersetzung örtlich und zwar bevorzugt an alkoholarmen Stellen auf. Der Zerfall war nicht temperatur- und druckabhängig, denn einmal trat die Zersetzung schon bei 140° und 30 atü ein, wogegen in einem anderen Fall die Temperatur bis 190° und der Druck bis 35-40 atü gesteigert wurde, ohne dass Zerfall eintrat.

In allen Fällen trat die Zersetzung örtlich auf. Dabei stieg die Temperatur auf $400-500^{\circ}$, aber der Druck blieb konstant. Der Kontakt war an solchen Stellen zu feinstem, mit Russ durchsetztem Staub verpulvert, der den Ofen verstopfte.

Nickelcarbonyl wurde nicht beobachtet, wenn nur sehr wenig Ester gebildet wurde, während bei hohem Estergehalt der Austräge stets auch sehr viel Nickelcarbonyl gefunden wurde. Weder durch Zusatz von Essigsäure, noch durch Zusatz von Fremdsalzen zum Kontakt oder Änderung der Abgasdrosselung konnte bisher die Nickelcarbonylbildung verhindert werden. Weiterhin erwiesen sich Austragsrückführung oder Zufahren von esterhaltigem Butanol als nutzlos für die Verlängerung der Lebensdauer der Kontakte. Bei den 4 letzten Versuchen ist auf Grund der Erwägungen auf Seite 8 die Mischgaszusammensetzung geändert worden. Ein Erfolg war insofern zu verzeichnen als nur wenig Nickelcarbonyl gebildet wurde, jedoch handelt es sich hier um einen ersten Versuch, der noch kein abschliessendes Urteil zulässt. Die Mischgaszusammensetzung soll weiter variiert werden, um die günstigsten Mischungsverhältnisse zu ermitteln.

III. Versuche im Sumpfofen.

Da bei den meisten der verwendeten Nickelsalzkontakte eine verhältnismässig grosse Löslichkeit in Alkohol zu beobachten war, schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, die Reaktion in der Sumpffase stattfinden zu lassen. Hierbei galt folgendes Arbeitsschema:

Durchschlag

Die Kontaksubstanz wird in Alkohol gelöst und mittels einer Förderpumpe in den Ofen (Vol = 7,2 Ltr.) gedrückt. Eine Kreisgaspumpe presst gleichzeitig das Mischgas über einen Syphon mit Gasvorheizer durch einen Filterstein in die Kontaktlösung. Dadurch wird ein Pumpeffekt hervorgerufen, derart, dass die Flüssigkeit von den aufsteigenden Gasblasen eine Strömung nach oben erhält. Am oberen Teil des Ofens befindet sich eine Abzweigung, die nach unten in den Ofen führt. In diesem Umgang strömt die Flüssigkeit wieder abwärts. Es entsteht auf diese Weise ein kontinuierlicher Flüssigkeitsumlauf und damit eine gute Durchmischung. Das Gas geht über einen Dephlegmator und einen Kühler, in dem die kondensierbaren Anteile herausgekühlt werden, in den Kreislauf zurück. Das Kondensat wird von Zeit zu Zeit abgezogen. Da unter den Temperatur- und Druckverhältnissen im Ofen nur sehr geringe Mengen Destillat anfielen, wurde der Hauptteil der Austräge dem Flüssigkeitsumlauf entnommen.

Es wurden im Sumpfofen bisher zwei Versuche gefahren, die im folgenden beschrieben werden:

Versuch 1.

Temperatur: 160°; Dephlegmator: 140-150°; Druck: 30 atü;
Mischgas: C₂H₂ : CO = 1:1; Kontakt: HgCl₂-haltiges Butanol
mit 12 g HBr₂/l; Zulauf: 300 ccm/h; Gasumlauf: 7,5 cbm/h,
bezogen auf Normaldruck; Abgas: 10 l/h.

Umlaufausträge nach Probenahme zurück.

Nach 76-stündigem Betrieb enthielt der Ofeninhalt 19,2 % Ester, während 1,5 Ltr. Destillat mit 4,5 % Ester erhalten wurden.

Darauf wurde frische Kontaktlösung zugefahren mit 150 ccm/h und die Austräge nicht mehr zurückgeführt. Der Gehalt an Ester stieg bis auf 26,2 %, ^{um dann wieder} ~~um dann wieder~~ nach und nach auf 11% zurückzugehen.

Gleichzeitig wurden drei Destillate zu 1,5 Ltr. erhalten, die 12,8 %, 10,9 % und 9 % Ester enthielten. Gesamtversuchsdauer 140 Stunden.

Alle Austräge enthielten Nickelcarbonyl. Die Destillate enthielten stets weniger Ester als der Ofeninhalt.

Durchschlag

Versuch 2.

Temperatur: 150°; Dephlegmator: 140-150°; Druck: 30 atd;
C₂H₂ : CO = 1:1; Kontakt: 6 Ltr. 10% NiBr₂ auf Bimsstein;
Zulauf: HgCl₂-haltiges Butanol 200 cm/h; Gaslauf: 7,3 cm/h,
bezogen auf Normaldruck; Abgas: 10 Ltr./h.

Austräge nach Probenahme zurück.

Nach 72 Stunden Maximalgehalt: 37,8 % Ester. In 2 Ltr. Destillat
9,6 % Ester. Alle Austräge enthalten Nickelcarbonyl.

Aus den beiden Versuchen geht hervor, dass eine Destillation aus
dem Sumpf heraus zwecklos ist, einerseits wegen den geringen De-
stillatmengen und andererseits wegen des geringeren Estergehal-
tes der Destillate gegenüber dem Estergehalt des Ofeninhaltes.
Dieser Befund wurde gestützt durch die Untersuchungen der Herren
Dr. WHISSWILLER, ^{und Dr. BINKELE} die auf unsere Anregung hin die Druckdestilla-
tion von Alkohol-Estergemischen untersuchten und fanden, dass sich
unter den aus der anliegenden ^{Tabelle} ~~Handreichung~~ ermittelten Bedin-
gungen der Ester im Destillationsrückstand anreichert. Dasselbe
trifft für Butanol/Butylester auch für Destillationen bei Normal-
druck und im Vakuum zu. Eine fraktionierte Destillation ist erst
lohnend, wenn von mindestens 70%igem Ester ausgegangen wird.
Solche Fraktionierung bei Hochvakuum führte zu Destillaten, deren
Gehalt an Ester durch Verseifung und Verbrennungsanalyse wie
folgt gefunden wurde.

Durch Verseifung Siedegrenzen	Gefunden	Analyse gef.		C ₇ H ₁₂ O ₂ ber.	
		% C	% H	% C	% H
44-46° / 1 mm	88,0 %	65,59	9,39	65,58	9,44
"	89,7 %	65,76	9,63	65,58	9,44
"	90,5 %	65,62	9,78	65,58	9,44
"	91,5 %	65,59	9,43	65,58	9,44
"	92,5 %	65,74	9,86	65,58	9,44

Die Analysenwerte zeigen, dass die Verseifung bei diesen Konzen-
trationen nur ungenaue Werte liefert. Die erhaltenen konzentrier-
ten Esterfraktionen sollen auf ihre Polymerisationsfähigkeit ge-
prüft werden.

z -/-

Durchschlag

Zusammenfassung.

Für die kontinuierliche Gewinnung von Acrylester auf katalytischem Wege kommt nach den bisher gemachten Erfahrungen nur das Bisselverfahren über fest angeordneten Kontakten in Frage. Als besonders wirksame Kontakte sind zu nennen: Nickelhalogenide, insbesondere das Bromid und Jodid, die wasserdampfbehandelten Nickelhalogenide und das γ -Nickelsulfid. Diese katalysieren die Reaktion genügend schnell und es können in einem Durchsatz leicht hochprozentige Austräge erhalten werden. Polymerisation wurde in den Öfen bisher nicht beobachtet. Nebenprodukte konnten ausser Nickelcarbonyl nicht gefasst werden, da sie, falls überhaupt vorhanden, in sehr geringer Konzentration vorliegen.

Das Hauptziel der jetzigen Versuche liegt in der Verhinderung der Nickelcarbonylbildung. Dies soll durch Zusätze von Fremdsalzen zu den Kontakten, durch Zufuhr von Halogenwasserstoffäuren und durch Variierung der Mischgaszusammensetzung zu erreichen versucht werden.

Durchschlag

20.6.40

Untersuchungsbefund des Herrn Dr. WEISSWEILER vom 24.11.1940.an Herrn Dr. K. WOLF, Hauptlabor. Lu.Entzündbarkeit von Acetylen-Kohlenoxyd-Alkoholgemischen.

Wunschgemäß untersuchten wir die Entzündbarkeit von $C_2H_2 - CO -$ Methanol-, bzw. Äthanol-, bzw. Butanolgemischen unter hohen Drücken. Die Versuchsanordnung und -methode war die gleiche, wie in unserer vorläufigen Mitteilung an Herrn Direktor Dr. REPPE vom 5.2.40 beschrieben.

1.) $C_2H_2 - CO - CH_3OH.$ $t = +120^\circ;$ p C_2H_2 = 11,5 ata

p CO = 11,5 "

p CH_3OH = 27 "

p = 50 ata

Das Gemisch liess sich nicht entzünden; es war keinerlei Russbildung festzustellen.

2.) $C_2H_2 - CO - C_2H_5OH.$ $t = +120^\circ C;$ p C_2H_2 = 8 ata

p CO = 8 "

p C_2H_5OH = 20 "

p = 36 ata

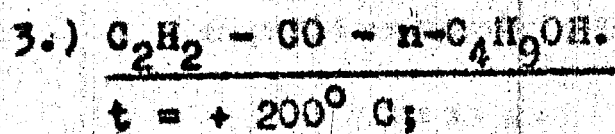
Das Gemisch liess sich nicht entzünden; es war keinerlei Russbildung festzustellen.

-/-

Durchschlag

20.6.40

II



$$P_{C_2H_2} = 9 \text{ ata}$$

$$P_{CO} = 9 \text{ "}$$

$$P_{C_4H_9OH} = 10 \text{ "}$$

$$P = 28 \text{ ata.}$$

Das Gemisch liess sich nicht entzünden; es war keinerlei Russbildung festzustellen.

Die Versuche bestätigen also meine bereits in mündlicher Aussprache geäusserte Ansicht, dass der hohe Alkoholgehalt so stark verdünnend wirkt (gleichsam als inertes Gas), dass eine Entflammung der Gemische nicht mehr möglich ist. Auch die von Ihnen in Ihrer Apparatur beobachtete starke Russabscheidung im Kontakt, verbunden mit einer enormen Temperatursteigerung, ohne dass jedoch der C_2H_2 - Zerfall auf den gesamten Gasraum übergriff, deckt sich völlig mit obigen Versuchen.

Selbstredend wächst die Zerfallsmöglichkeit mit sinkendem Alkoholgehalt; denn wie unsere früheren Untersuchungen zeigten (Memo vom 7.11.39), sind $C_2H_2 - CO$ - Gemische im Verhältnis 1 : 1 bei höheren Drucken sicher entflammbar.

Durchschlag

I. G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium
Ludwigshafen

2. Anlage.

20.6.40

Druckdestillationen.

ausgeführt von Herrn Dr. WEISSGILLER, assist. Dr. BIRNELL, Phys. Betrieb.

Auszug.

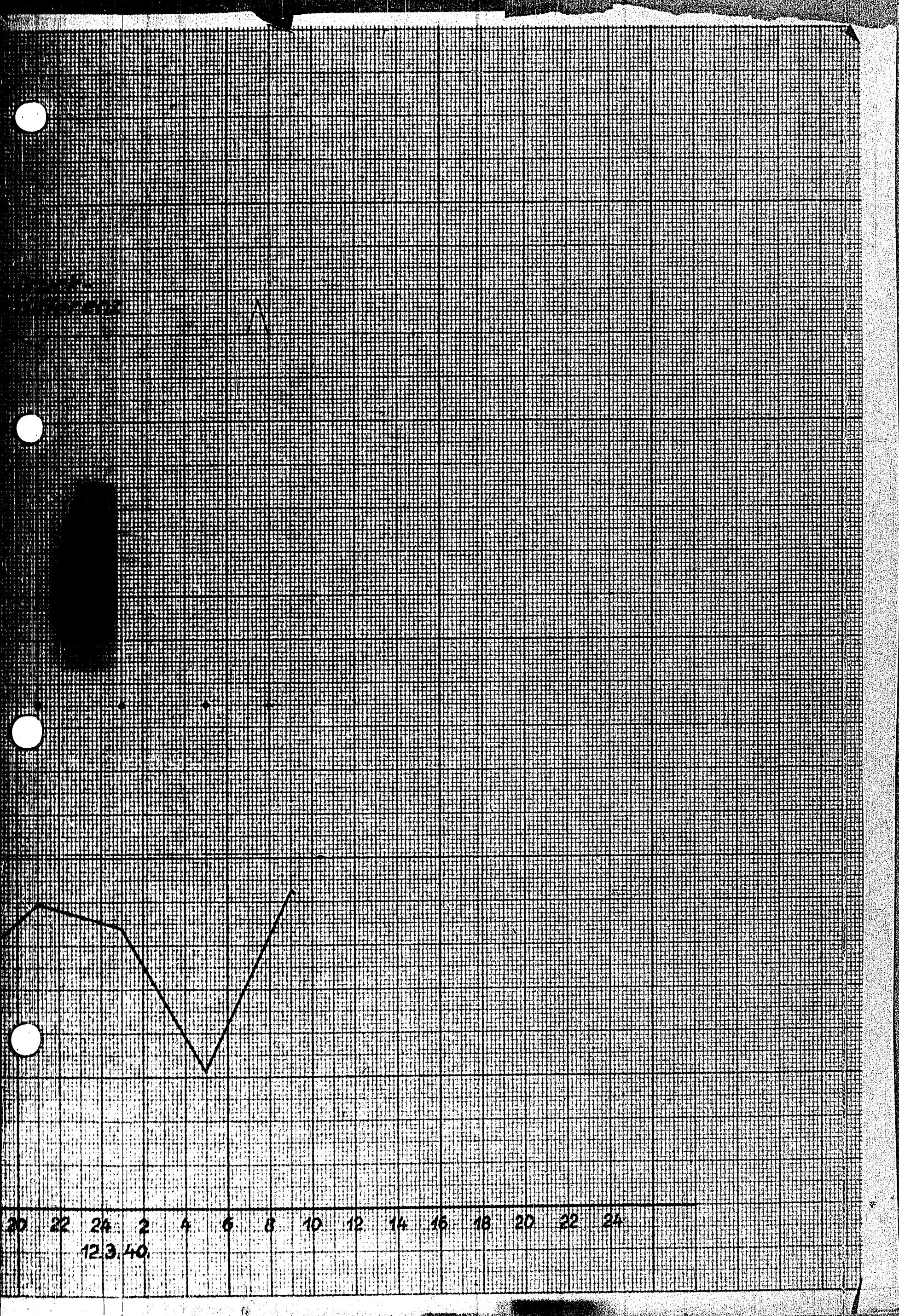
Butylalkohol - Butylestergemische.

				160° C		170° C		180° C	
<u>10 % Butylester + 90 % Butylalkohol</u>									
10 %	"	+ 90 %	"	9 %	2 ata	9,9 %	3 ata	10 %	5,0 ata
20 %	"	+ 80 %	"	18 %	1,5 "	18 %	3 "	18 %	5 "
30 %	"	+ 70 %	"	22 %	1,5 "	23 %	3 "	23 %	5,5 "
40 %	"	+ 60 %	"	28 %	1,5 "	28 %	2,5 "	27 %	5 "
50 %	"	+ 50 %	"	36 %	1,5 "	33 %	2,5 "	30 %	5 "
60 %	"	+ 40 %	"	50 %	1 "	38 %	2 "	40 %	5 "
70 %	"	+ 30 %	"	64 %	1 "	53 %	2 "	49 %	4 "
80 %	"	+ 20 %	"	63 %	1 "	60 %	2 "	72 %	5 "
90 %	"	+ 10 %	"						

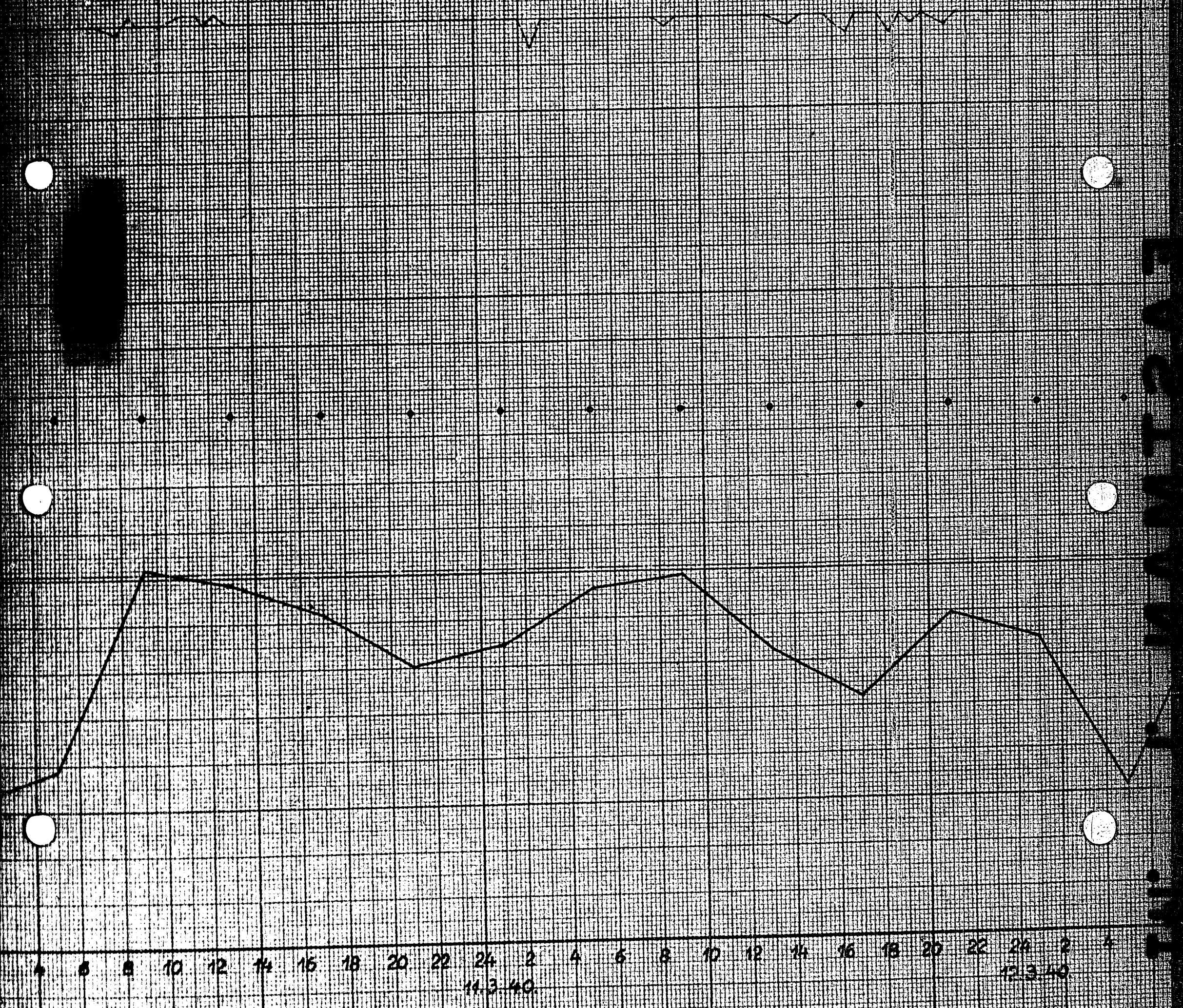
% Ester in Destillat Druck bei der herrschenden Temperatur

Ethylalkohol - Ethylestergemische.

<u>10 % Ethylester + 90 % Ethylalkohol</u>				10 %	6,5 ata	6 %	13 ata	7 %	27 ata
20 %	"	+ 80 %	"	18 %	5 "	17 %	12 "	18 %	20 "
30 %	"	+ 70 %	"	20 %	9 "	21 %	14 "	24 %	19 "
40 %	"	+ 60 %	"	24 %	4 "	30 %	9 "	34,5 %	18 "
50 %	"	+ 50 %	"	40 %	5 "	35 %	12 "	38 %	17 "
60 %	"	+ 40 %	"	46 %	4,5 "	45 %	12 "	47 %	16 "
70 %	"	+ 30 %	"	64 %	2,5 "	54 %	9 "	54 %	16 "
80 %	"	+ 20 %	"	62 %	3 "	65 %	10 "	65 %	14 "
90 %	"	+ 10 %	"	73 %	5 "	75 %	8 "	74 %	12 "



Druck-
differenz



11.3.40

12.3.40

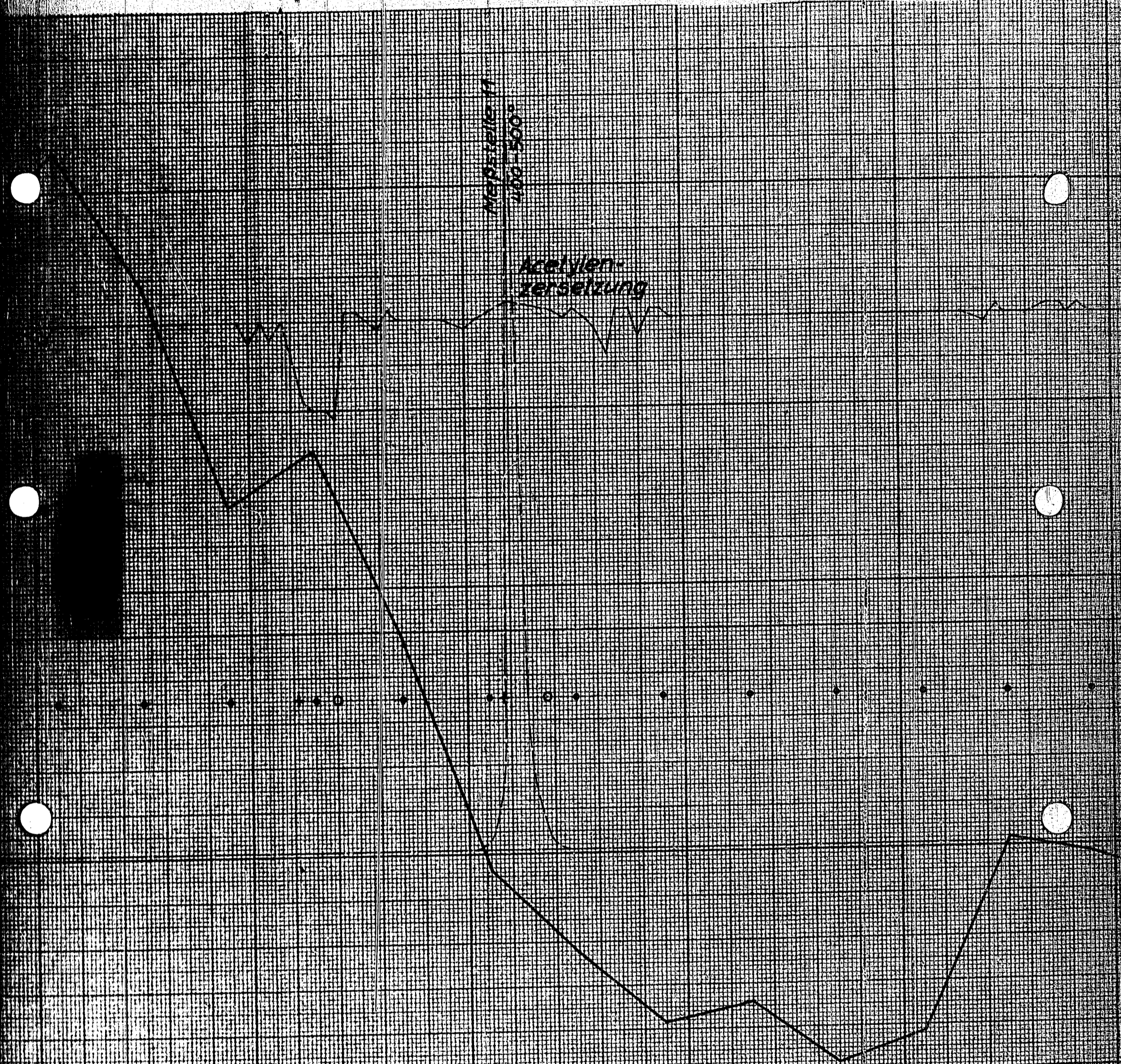
Meßstelle 11
1000-500°

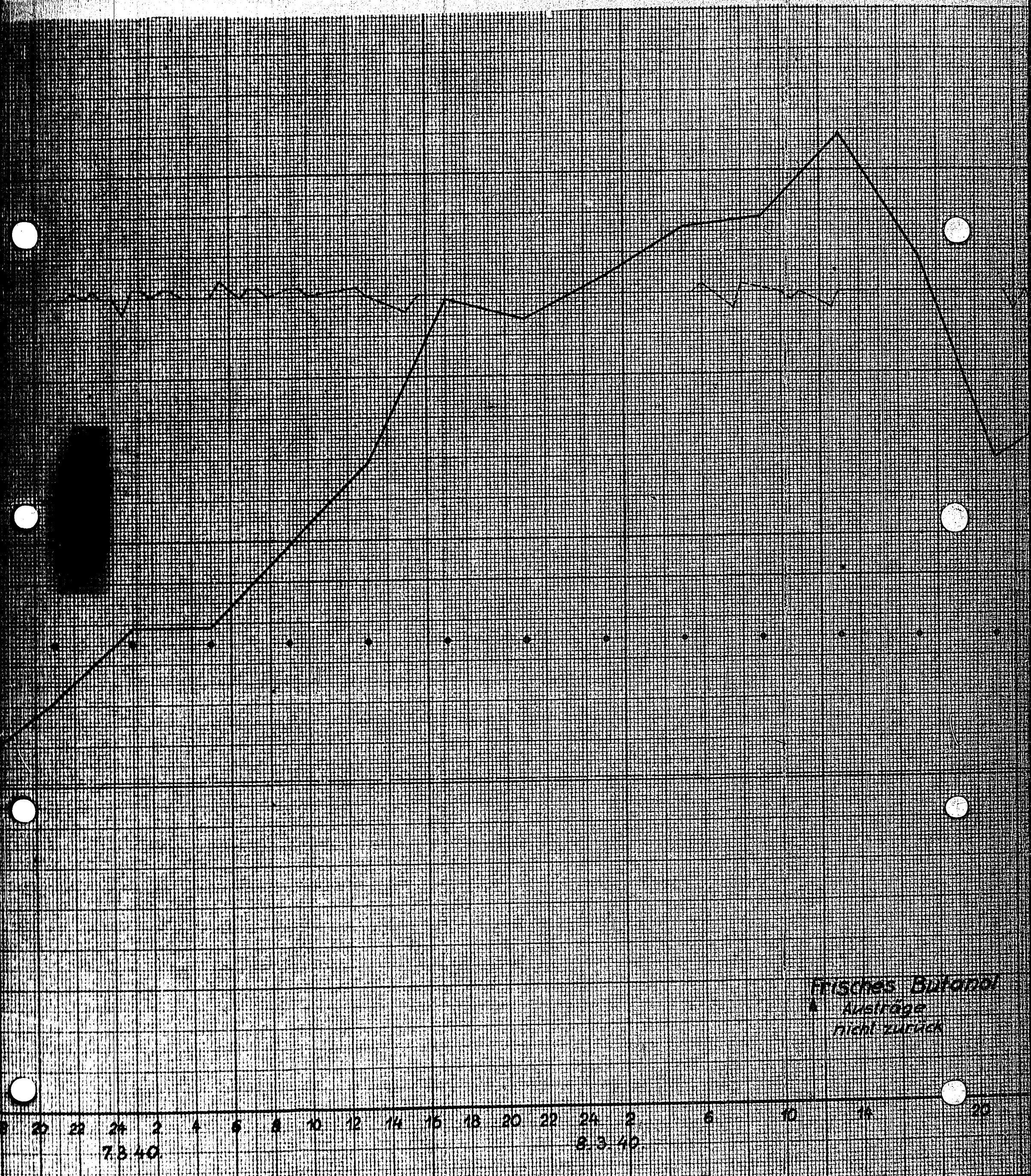
Acetylen-
zersetzung

Frisches Butanol
● Austräge
○ nicht zurück

56%iger Ester
▲ Austräge
zurück

0 14 20 24 2 6 10 14 20 24 2 4 6 8 10 12 14
9.3.40 10.3.40

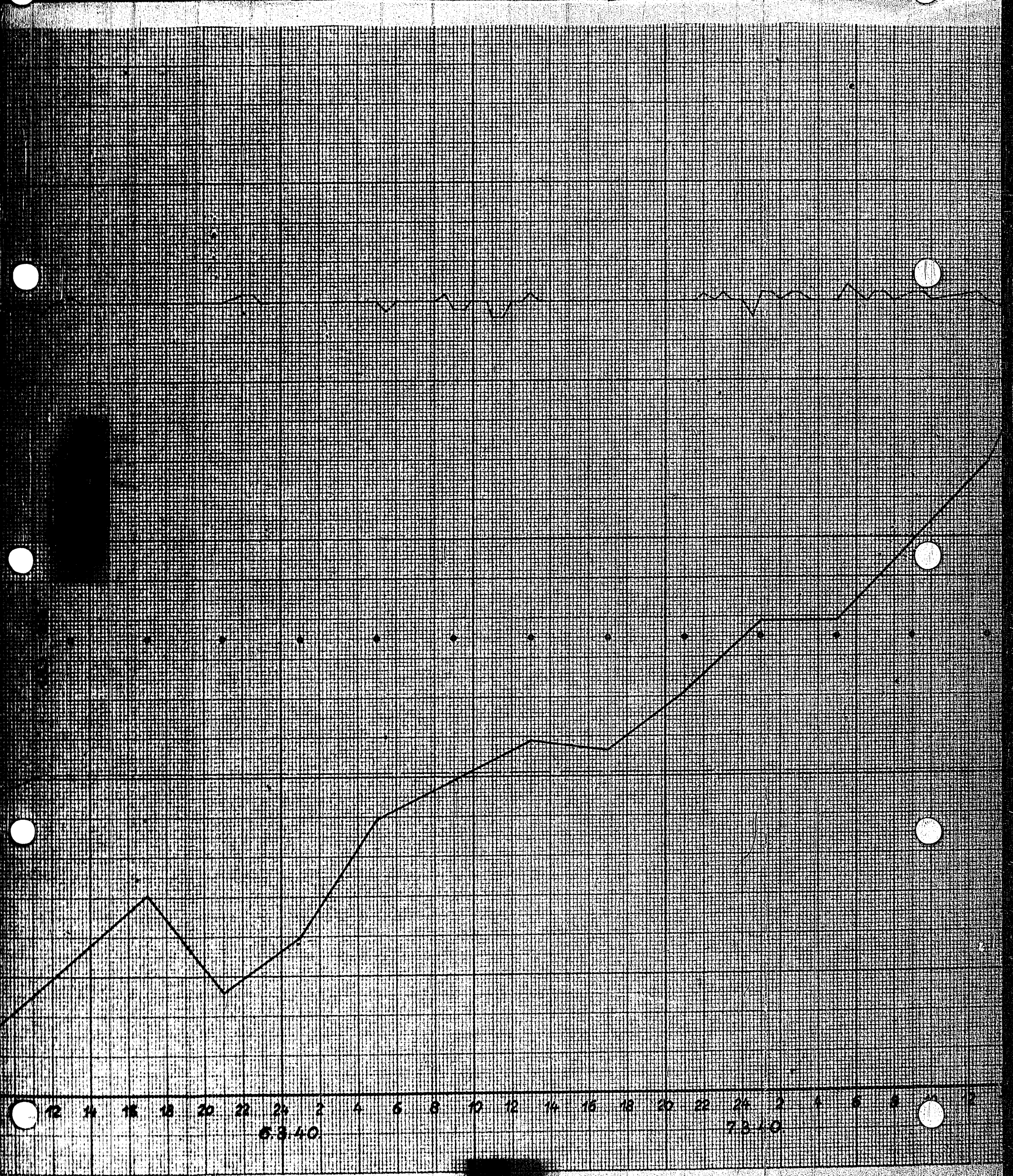




Frisches Blut
 ▲ Austrage
 nicht zurück

7.8.40

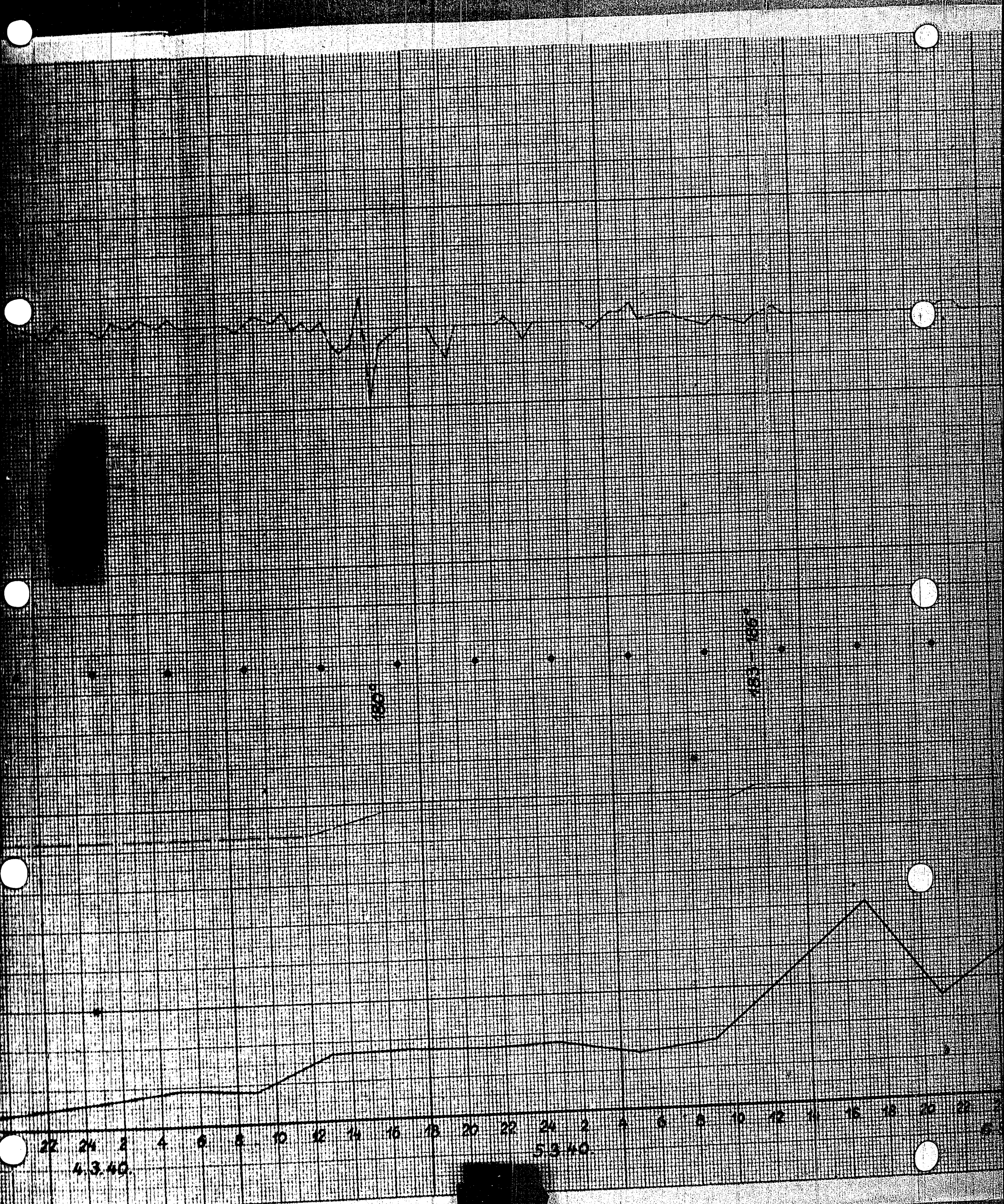
8.3.40



12 14 16 18 20 22 24 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 2 4 6 8 10 12

5340

7810



22 24 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24
4.3.40

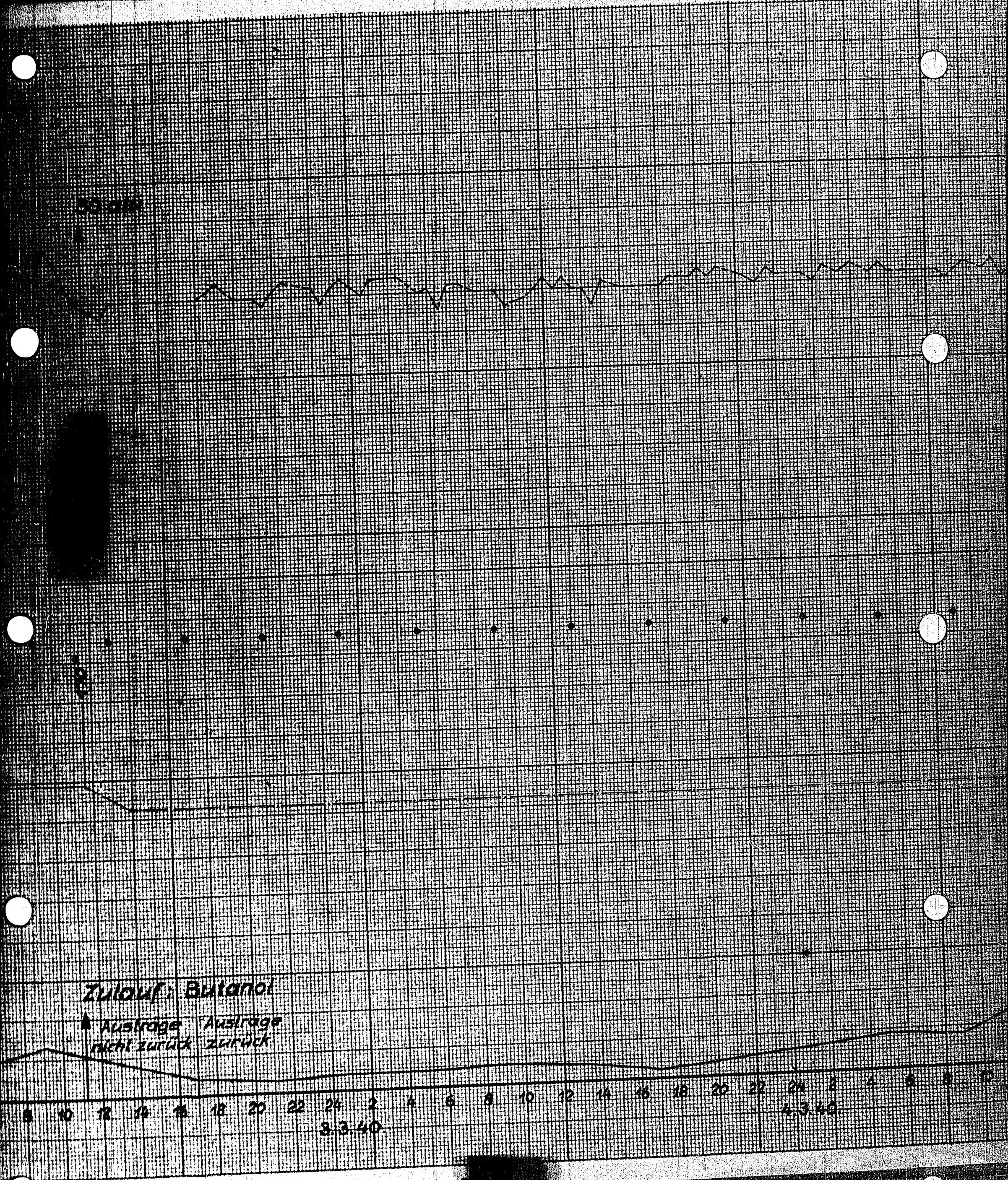
5.3.40

50.00

Zulauf: Butanol

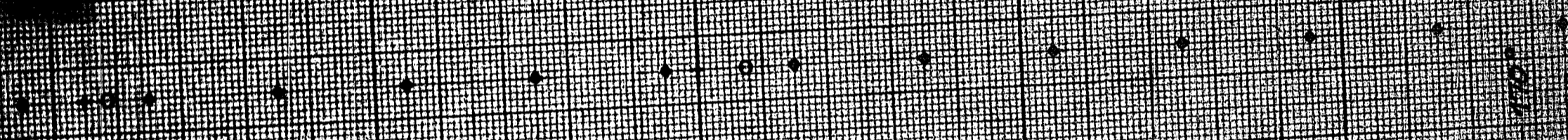
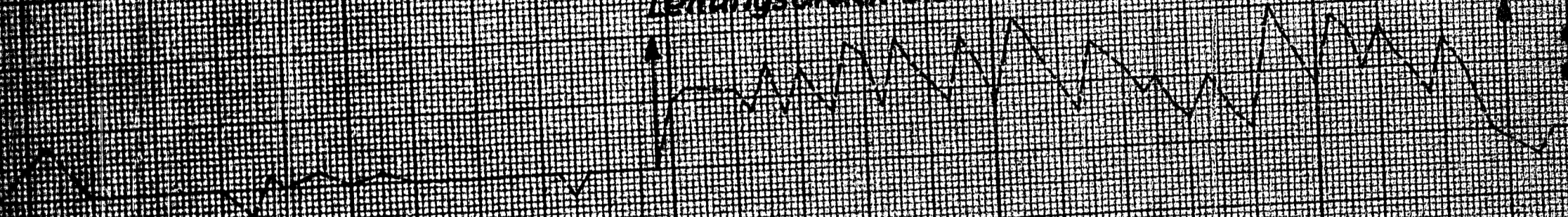
▲ Austräge Austräge
nicht zurück zurück

8 10 12 14 16 18 20 22 24 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 2 4 6 8 10
3.3.40 4.3.40



Leitungsdruck bis 40 atü

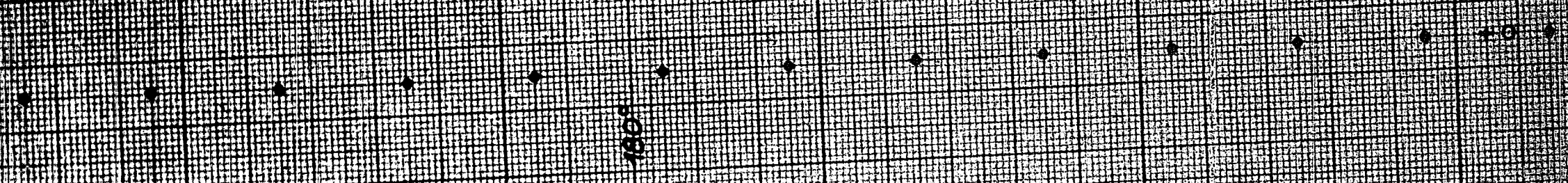
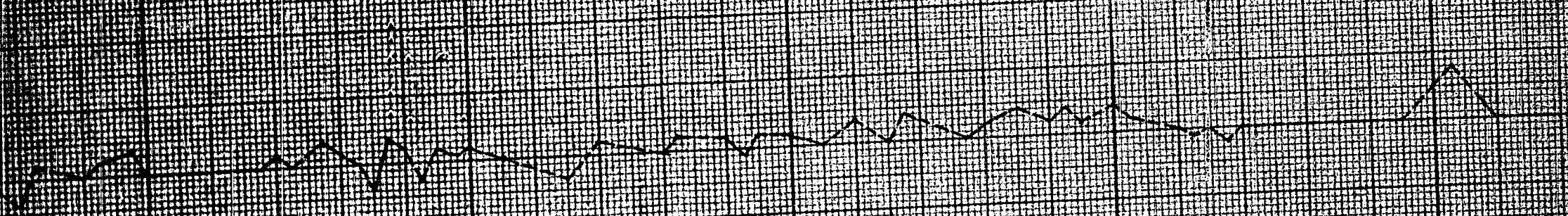
30



Zulu
1.3.40

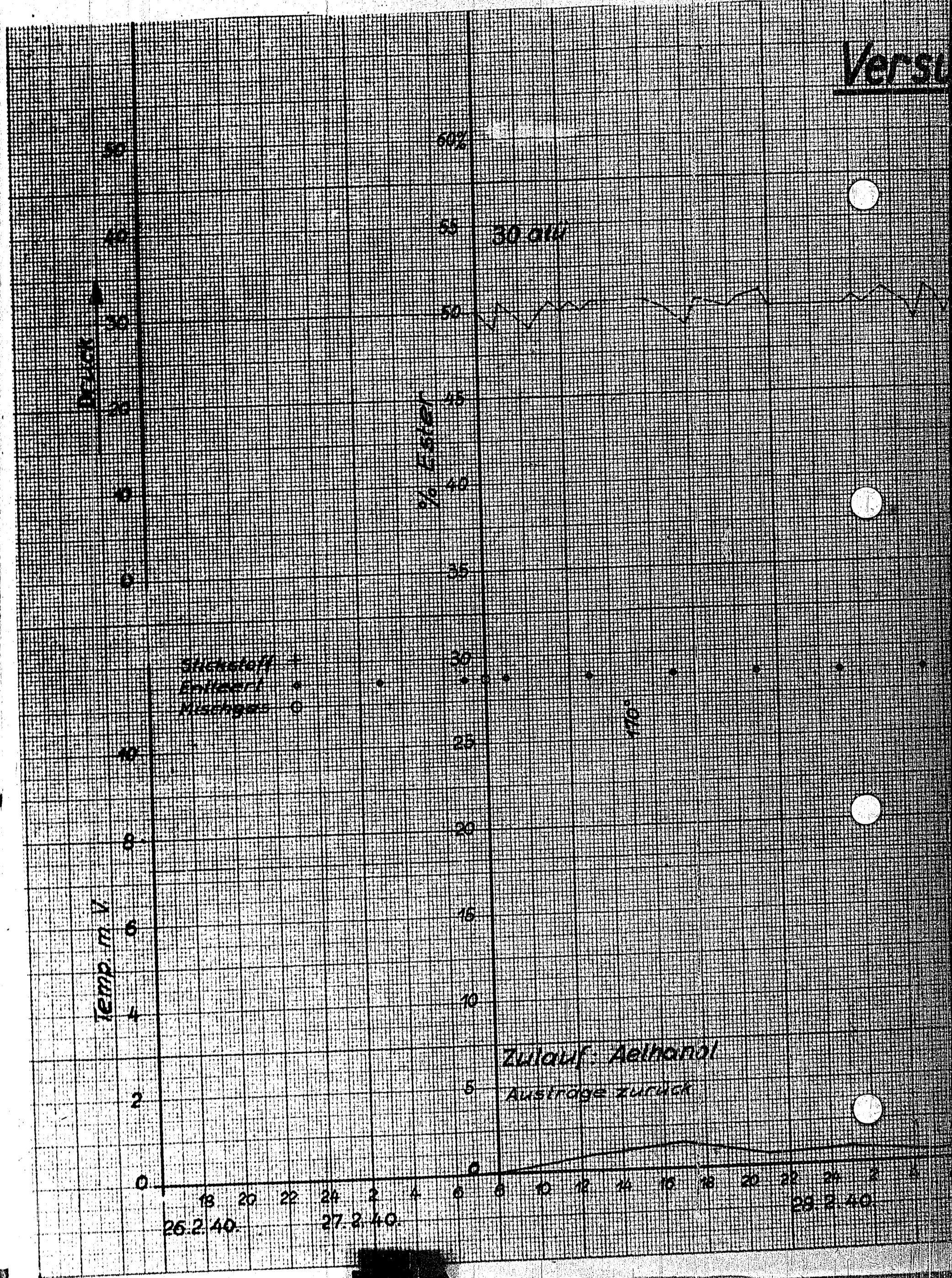
Zeit in Stunden 0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30
1.3.40

Versuch 10



Handl
zurück





Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und Acrylsäureester.
(III.)

Der gute Verlauf der Bildung der Acrylsäureester aus Nickelcarbonyl, Acetylen und Alkohol (O.Z. 11 813 Dir. Dr. REPPE, Laborberichte B. 176 v. 13.12.1939, B. 175 v. 31.1.1940, Zetko-Referat v. 24.4.1940) veranlasste die Ausbildung eines kontinuierlichen Verfahrens. Im folgenden seien kurz Versuchsergebnisse und daraus sich ergebende Folgerungen besprochen.

Als erstes war daran gedacht, den Alkohol, die Säure und das Nickelcarbonyl zu mischen, und diese Mischung in eine Sumpfkolonne einlaufen zu lassen, in die das Acetylen im Gegenstrom eingeblasen werden sollte. Es zeigte sich jedoch, dass die Mischbarkeit des Carbonyls mit dem Alkohol durch die Säure so stark herabgedrückt wird, dass man bei dieser Anordnung höchstens zu einer 12 bis 15%igen Esterlösung gelangen kann, die für eine wirtschaftliche Aufarbeitung nicht in Frage kommt.

Die Versuche wurden darauf so durchgeführt, dass einerseits für das Carbonyl und andererseits für die Alkohol-Säure-Mischung ein getrennter Zulauf vorhanden war. Es wurde eine Kreislaufapparatur zusammengestellt, die auf dem Prinzip einer Mammutpumpe beruht. Der Kreislauf der Reaktionslösung, der zur Abführung der grossen Reaktionswärme (pro Mol Acrylsäureäthylester 54 kcal) erwünscht ist, wird durch das am unteren Ende der Kolonne durch eine Glasfritte eingeblasene Acetylen sowie durch die Temperaturdifferenz erreicht. Die Reaktionslösung wird beim Rücklauf durch zwei wahlweise einschaltbare Kühler geleitet und gelangt dann gekühlt unten in die Kolonne zurück. Die Kolonne ist im unteren Drittel heizbar, um hierdurch zunächst die für die Reaktion nötige Temperatur zu erreichen, während später die Heizung kaum noch benötigt wird. Die Temperatur wird an 3 Stellen gemessen, unten, in $\frac{1}{3}$ Höhe, oben. Das Abgas geht zunächst durch einen gut wirkenden, mit Eiswasser betriebenen Kühler, von da durch zwei Kohlensäurevor-

Versuche zur Darstellung von Acrylsäure und Acrylsäureester.
(III.)

Der gute Verlauf der Bildung der Acrylsäureester aus Nickelcarbonyl, Acetylen und Alkohol (O.Z. 11 813 Dir. Dr. REPPE, Laborberichte B. 176 v. 13.12.1939, B. 175 v. 31.1.1940, Zetko-Referat v. 24.4.1940) veranlasste die Ausbildung eines kontinuierlichen Verfahrens. Im folgenden seien kurz Versuchsergebnisse und daraus sich ergebende Folgerungen besprochen.

Als erstes war daran gedacht, den Alkohol, die Säure und das Nickelcarbonyl zu mischen, und diese Mischung in eine Sumpfkolonne einlaufen zu lassen, in die das Acetylen im Gegenstrom eingeblasen werden sollte. Es zeigte sich jedoch, dass die Mischbarkeit des Carbonyls mit dem Alkohol durch die Säure so stark herabgedrückt wird, dass man bei dieser Anordnung höchstens zu einer 12 bis 15%igen Esterlösung gelangen kann, die für eine wirtschaftliche Aufarbeitung nicht in Frage kommt.

Die Versuche wurden darauf so durchgeführt, dass einerseits für das Carbonyl und andererseits für die Alkohol-Säure-Mischung ein getrennter Zulauf vorhanden war. Es wurde eine Kreislaufapparatur zusammengestellt, die auf dem Prinzip einer Mamutpumpe beruht. Der Kreislauf der Reaktionslösung, der zur Abführung der grossen Reaktionswärme (pro Mol Acrylsäureäthylester 54 kcal) erwünscht ist, wird durch das am unteren Ende der Kolonne durch eine Glasfritte eingeblasene Acetylen sowie durch die Temperaturdifferenz erreicht. Die Reaktionslösung wird beim Rücklauf durch zwei wahlweise einschaltbare Kühler geleitet und gelangt dann gekühlt unten in die Kolonne zurück. Die Kolonne ist im unteren Drittel heizbar, um hierdurch zunächst die für die Reaktion nötige Temperatur zu erreichen, während später die Heizung kaum noch benötigt wird. Die Temperatur wird an 3 Stellen gemessen, unten, in $\frac{1}{3}$ Höhe, oben. Das Abgas geht zunächst durch einen gut wirkenden, mit Eiswasser betriebenen Kühler, von da durch zwei Kohlensäurevor-

lagen, um evtl. mitgerissenes Nickelcarbyl abzufangen, dann durch eine Gasuhr über Dach weg. Bei Versuchen, die mit grossem Gasüberschuss gefahren werden sollen, wird das Gas im Kreis umgepumpt.

Das Nickelcarbyl tropft an der Rücklaufleitung in die gekühlte Lösung ein, während der benötigte Alkohol sowie die Säure, z.B. Salzsäure, gemischt werden und dann von unten durch die Glasfritte mit dem Acetylen in die Kolonnen gelangen. Hierdurch wird die Glasfritte dauernd von frischer Lösung gespült, und es wird ein Zukristallisieren, wie es bei den ersten Versuchen der Fall war, vermieden. Die Kreislaufkolonne hat ein Volumen von 2,5 Ltr.

Die Rohlösung wird von der Rücklaufleitung des Kreislaufs vor dem Zulauf des Nickelcarbyls entnommen und tropft durch ein Überlaufrohr in eine 1 Ltr. fassende Sumpfkolonne, wo nochmals Acetylen durch die Lösung geblasen wird. In der Sumpfkolonne wird noch etwas Acetylen aufgenommen, dessen Menge von der Belastung der Kreislaufkolonne und der Führung der Reaktion abhängt und ungefähr 10 bis 20% der Acetylenmenge der Kreislaufkolonne beträgt (siehe Tabelle II).

Die Apparatur wird so gefahren, dass zunächst die Kreislaufkolonne, im folgenden als Turm I bezeichnet, mit soviel Alkohol-Salzsäure-Gemisch gefüllt wird, dass man nach dem Zutropfen der hierfür berechneten Menge Nickelcarbyl und der Reaktion mit der entsprechenden Menge Acetylen eine 30 bis 35%ige Acrylsäureäthylesterlösung hat. Diese Reaktionszeit wird als Standperiode bezeichnet. Zu dem Ansatz wird meistens etwas Acrylsäureester gegeben (vgl. B. 176), um die Anlaufzeit zu verkürzen. Dies ist beim kontinuierlichen Verfahren nicht mehr so wesentlich wie bei den früheren Kolbenversuchen, da durch das Einblasen des Acetyls die Reaktion immer sehr schnell einsetzt.

Ist die bestmögliche Esterkonzentration, die von der Löslichkeit des gebildeten Nickelchlorids im Ester-Alkohol-Gemisch abhängt, in der Standperiode erreicht, dann wird mit dem Lauf des Alkohol-Salzsäure-Gemisches begonnen. In dieser Reaktionszeit, der kontinuierlichen Periode, muss der Zulauf von

Nickelcarbonyl, Alkohol und Salzsäure, sowie das Acetylen aufeinander abgestimmt sein, da hiervon natürlich der Verlauf der Reaktion und die erhaltene Esterkonzentration abhängt. Durch regelmässig genommene Proben wird der Reaktionsverlauf verfolgt. In der Tabelle I ist als Beispiel eine Zusammenstellung der Temperatur, der Analysenwerte und der Esterkonzentration gegeben.

Tabelle I.

Analyse Versuch K 15:	Zeit h	Temperaturen				Säure- zahl	Verseifungs- zahl	Ester- zahl	Estergehalt %
		Turm I			Turm II				
		T ₁	T ₂	T ₃	°C				
a	9 ³⁰	32	43	40	48	79,7	232,0	152,3	27,1
b	10 ³⁰	25	38	35	37	109,5	325,0	215,5	38,4
c	11 ³⁰	35	44	43	40	95,3	296,0	200,7	35,8
d	13 ¹⁵	35	43	42	43	91,0	291,0	200,0	35,6
e	14 ¹⁵	33	42	42	42	87,0	256,0	169,0	30,1
f	15 ⁴⁵	33	44	44	42	93,5	276,0	182,5	32,5
g	9 ⁰⁰	33	44	43	46	101,0	276,0	175,0	31,2
h	10 ¹⁵	32	44	43	42	98,0	278,0	180,0	32,1
i	11 ³⁰	32	42	42	41	97,5	265,0	167,5	29,9
k	13 ⁰⁰	32	42	42	43	95,0	264,0	169,0	30,2
l	14 ³⁰	29	40	39	45	92,0	273,0	181,0	32,3
m	16 ⁰⁰	30	43	42	54	87,0	268,0	181,0	32,3
n	9 ³⁰	29	42	41	48	93,0	266,0	173,0	30,9
o	10 ⁴⁵	28	43	40	40	92,4	269,0	176,6	31,6
p	12 ⁰⁰	28	45	43	41	90,8	267,0	176,2	31,5
q	13 ⁴⁵	28	44	41	39	93,7	273,0	179,3	31,9
r	15 ⁰⁰	27	44	40	38	94,0	272,0	178,0	31,8
s	16 ⁰⁰	27	48	41	41	86,5	261,0	174,5	31,2
Austrag	-	-	-	-	-	93,6	270,0	176,4	31,5

Zunächst wurde während der kontinuierlichen Periode der Turm I möglichst stark belastet, d.h. es wurde so viel Nickelcarbonyl zugefahren als im Turm I bei dem durch den Zulauf der Alkohol-Salzsäure-Mischung gegebenen Ablauf reagieren konnte, ohne dass im Turm II noch viel Acetylen verbraucht wurde. Es zeigte sich, dass man auf diese Weise bei Einhaltung einer Temperatur von 40° eine Raum-Zeit-Ausbeute von 100 g Ester

-/-

(= 1 Mol) pro 1 Ltr. Reaktionsvolumen des Turmes I und 1 Stunde erreichen konnte. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist stark abhängig von der schnellen Abführung der Reaktionswärme. Es ist daher zu erwarten, dass diese in einer grösseren Apparatur noch gesteigert werden kann, da die Wärmeabführung in der im Gebrauch befindlichen Kreislaufkolonne verhältnismässig schlecht ist. In der Tabelle II ist eine Zusammenstellung von Belastung und Raum-Zeit-Ausbeute einiger Versuche gegeben.

Tabelle II.

Vers. Nr.	Belastung		Raum-Zeit-Ausbeute Mol Ester/1 Ltr. Kolonnenvol. und 1 Stunde	Acetylen-Aufnahme		
	N ₂ (CO) ₄ ccm 15 Min.	Alkohol-Salzsäure ccm 15 Min.		Turm I Ltr.	Turm II	
					Ltr.	% von Turm I
K 11	22,1	146,5	0,93	-	-	-
K 12	26,6	157,5	1,09	-	-	-
K 13	19,05	138,0	0,80	-	-	-
K 14	31,7	196,0	1,22	1599	247	15,4
K 15	20,4	145,8	0,91	1925	306	15,9
K 16	18,4	138,0	0,81	-	-	-
K 17	21,2	160,0	0,94	922	117	12,7
K 18	25,6	221,0	1,18	1218	110	9,04
K 19	23,7	174,0	0,99	1069	158	14,8
K 20	19,45	148,2	0,92	1036	169	16,3
K 23	18,9	146,5	0,86	946	187	19,7
K 24	17,8	151,5	0,85	1369	290	21,2
K 25	20,15	-	0,89	1257	260	20,7
K 26	21,2	-	0,98	1180	246	20,8

Wie aus der Tabelle III hervorgeht, werden unter den angegebenen Bedingungen 85 bis 90% des Kohlenoxyds aus dem Nickelcarbonyl zu Ester umgesetzt, was aus der im Austrag gefundenen Esterzahl zu berechnen ist. Berücksichtigt man die gleichzeitig gebildete Acrylsäure, die je nach Versuchsführung 4 bis 12% des Kohlenoxyds verbraucht, so sind im Austrag durch Säurezahl und Esterzahl 94 bis 97% des Kohlenoxyds wiedergefunden, d.h. es fehlen 1,0 bis 1,5% des Nickelcarbonyls, das vom Abgas in die Kohlensäurevorlagen mitgerissen wird.

-/-

Die in der Tabelle III angeführte Reaktionsdauer bezieht sich auf Standperiode und kontinuierliche Periode zusammen. Für die Standperiode werden durchschnittlich 10 Stunden beansprucht. Während dieser Zeit werden 3 Mol Nickelcarbonyl umgesetzt, wodurch eine Esterkonzentration von ca. 35% erreicht wird.

Die Acetylenaufnahme ist nach wie vor grösser als die Berechnung für das angewandte Nickelcarbonyl ergibt (vgl. Laborberichte B.175 und B.176). Abgesehen von der Ungenauigkeit der Gasuhren, geht aus den Versuchen hervor, dass die Acetylenmehraufnahme mindestens zum Teil von den Versuchsbedingungen abhängig ist. So beträgt diese bei einer Reaktionstemperatur von 20° bis zu 30% (vgl. Tabelle III, K 24 und K 25), bei 40° ca. 20% (K 12, K 15). Interessant ist, dass diese Mehraufnahme bei Verdünnung des Acetylens mit Stickstoff geringer wird und nur noch ca. 10 bis 12% beträgt (K 18, K 23, K 26). Bei der Verdünnung des Acetylens mit Stickstoff wird durch das starke Abgas ein grösserer Teil des Nickelcarbonyls mitgerissen und muss durch gute Kühlung zurückgewonnen werden, um in die Kolonnen zurückzugelangen.

Sehr auffallend ist die Tatsache, dass die Mehraufnahme bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 25° sehr viel grösser ist als bei 40°.

-/-