

100000355

BAG Target

STICKSTOFF-ABTEILUNG
HH/Op.102463 - U/4. C3
Oppau, den 6. Oktbr. 1942. C.

Die kontinuierliche Herstellung von
Bernsteinsäure aus Tetrahydrofuran
und Salpetersäure.

A.) Diskontinuierliches Verfahren.

I.) Arbeitsvorschrift.

Wie im Hauptlabor Ludwigshafen gefunden wurde ¹⁾, läßt sich Tetrahydrofuran, das aus 1,4-Butandiol als Zwischenprodukt der Butadien-Synthese nach Reppe bereits großtechnisch gewonnen wird, mit Salpetersäure mittlerer Konzentration bei 20-40° recht glatt zu Bernsteinsäure oxydieren, gemäß der Bruttogleichung



Man trägt das Tetrahydrofuran langsam bei 20-25° in die etwa 8-fache Gewichtsmenge 60-65 %iger Salpetersäure ²⁾ ein, die dabei teilweise zu Stickoxyden nebst etwas Stickstoff und Stickoxydul abgebaut wird, und sorgt durch gutes Rühren und Kühlen für Abführung der ziemlich großen Reaktionswärme (169 Cal/Mol. ³⁾). Man läßt noch mehrere Stunden nachoxydieren und kühlt auf unter 15° ab. Die auskristallisierte Bernsteinsäure, etwa 90 % der Gesamtmenge, ist nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen genügend rein für weitere Umsetzungen; der Rest kann durch Eindampfen der Mutterlauge und des Waschwassers gewonnen werden. Zweckmäßiger verwendet man jedoch die Mutterlauge nach dem Aufstärken mittels konz. Salpetersäure wieder zu einem neuen Ansatz. Die Gesamtausbeute beträgt auf 100 Gew. Teile techn. Tetrahydrofuran (mit ca. 98 % Reingehalt) 143-147 Gew. Teile Bernsteinsäure = 89 - 92 % der Theorie; nebenbei entsteht etwas Oxalsäure.

1) vgl. Anmeldg. J. 66156 IVd/12o v. 14. 12. 39
= O. Z. 11909 (Dr. Ebel, Dr. Fyzik)

2) Die Säure muß, damit die Oxydation "anspringt", stickoxydhaltig sein; evtl. Zugabe von Nitrit erforderlich. Näheres hierüber s. S. 6

3) nach Messungen von Herrn Dr. Schlüter, Analyt. Labor Oppau.

II.) Betriebsversuche.

Die weitere technische Ausarbeitung dieses Verfahrens wurde Oppau übertragen, wo im Adipinsäure-Betrieb Op 125 ein V2A-Rührbehälter von 0,7 cbm Nutzinhalt mit Kühlschlange, Außenberieselung und Absaugung der nitrosen Gase, sowie Steinzeugnutzen und Trockeneinrichtungen zur Verfügung standen. Die im Juni 1940 begonnenen Versuche mit 100 kg-Ansätzen lieferten anfangs sehr unbefriedigende Ausbeuten. Da es mit dem sommerlich warmen Kühlwasser nur gelang, die Oxydationstemperatur auf 35 - 40° zu halten und auch Verkrustungen der Kühlflächen mit auskristallisierender Bernsteinsäure auftraten, wurde zunächst versucht, durch Umpumpen des Reaktionsgemisches durch einen Röhrenbündelkühler eine bessere Kühlung zu erzielen. Die Ausbeute, die anfangs etwa 70 % d.Th. betrug, sank aber hierbei auf 35-40 % ab, ¹⁾ sodaß dieses Verfahren aufgegeben werden mußte.

III.) Laborversuche.

Auf Grund dieser Mißerfolge wurden nun Laborversuche unternommen, um den Einfluß von Temperatur, Dauer und Säurekonzentration auf die Ausbeute an Bernsteinsäure und die Zusammensetzung der Abgase zu ermitteln. Aus der Zusammenstellung der wichtigsten Versuche in Tab.1 geht hervor, daß folgende Bedingungen erfüllt sein müssen, um eine Ausbeute von über 90 % zu erreichen:

- 1.) Oxydationstemperatur unter 25° (Vers.11, 22, 26). Bei 35-40° (Vers.7, 24) geht die Ausbeute bereits um 10 % zurück und fällt um weitere 15 % bei 50-55° (Vers.3). In der gleichen Richtung liegt auch der Einfluß der Temperatur während der Nachoxydation (vergl.Vers.17 mit 7 und 6).
- 2.) Lange Oxydationszeiten (vgl.Vers.26 mit 1 und 24 mit 7). Der bei tiefer Temperatur stark herabgesetzten Reaktionsgeschwindigkeit muß man durch langsames Eintragen des Tetrahydrofurans Rechnung tragen, andernfalls sich die Lösung mit Zwischenprodukten anreichert, die zu einer heftigen Nachreaktion führen können. So ergab Vers.5, beim Abkühlen unmittelbar nach beendetem Eintragen nur ein Drittel der sonst erzielten Ausbeute an Bernsteinsäure, in der Mutterlauge trat aber unter allmählicher Selbsterwärmung eine lebhaft oxydation ein, bei der erst die Hauptmenge an Bernsteinsäure entstand. Wie ein Vergleich der Versuche 22 u.27 zeigt, kann bei genügend langsamem Eintragen dafür die Nachoxydationszeit abgekürzt werden.

1) Eine Erklärung hierfür wird weiter unten (S. 6) gegeben. -/-

100000357

BAG

Target

- 3 -

2463

- U/4. U3

Tabelle 1.

| Vers. Nr.: | HNO ₃ Konzentr. i. Gew. % | Oxydations-temperatur °C | Eintragszeit in Min je 50 g Tetrahydrofuran | Dauer und Temperatur der Nachoxydation °C | Gesamtmenge an Bernsteinsäure je 100 g Tetrahydrofuran | Ausbeute in % d. Th. 1) |
|------------|--------------------------------------|--------------------------|---|---|--|-------------------------|
| 7 | 62 | 35-40° | 30 | 2 Std. bei 35-40° | 131 | 81,5 |
| 6 | " | " | 30 | 2 " " 50-60 | 120 | 74,5 |
| 17 | " | " | 30 | 2 " " 20-25 | 140 | 87 |
| 24 | " | " | 200 | 1 " " 35-40 | 135 | 84 |
| 5 | " | " | 30 | sofort abgekühlt | 48(+77) 2) | (78) |
| 3 | " | 50-55 | 30 | 1/2 Std. bei 30 | 107 | 66,5 |
| 11 | " | 20-25 | 75 | 7 " " 20-25 | 146 | 91 |
| 22 | " | " | 50 | 12 " " " | 143 | 89 |
| 26 | " | " | 150 | 1 " " " | 147,5 | 92 |
| 1 | " | " | 10 | 1 1/2 " " " | 115 | 71,5 |
| 16 | 80 | 25-30 | 70 | 2 " " 30 | 136 | 84,5 |
| 12 | 50 | 40 | 30 | 2 " " 40-50 | 114 | 71 |
| 13 | 50 | 55-60 | 30 | 2 " " 55-60 | 77 | 48 |

1) bezogen auf 98%iges Tetrahydrofuran

2) vergl. Text.

- 3.) Säurekonzentration nicht unter 60 %.
 Am zweckmäßigsten oxydiert man mit der in einer Vakuumkolonne "vorkonzentrierten" Salpetersäure von 60 - 62 %. Die Anwendung höherer Konzentrationen bietet keinen Vorteil (Vers. 16). Dagegen wird die Bernsteinsäurebildung durch niedrigere Säurekonzentration, insbesondere bei höherer Temperatur, sehr stark beeinträchtigt (Vers. 12, 13). Es ist daher durch Anwendung eines großen Säureüberschusses bzw. durch laufende Ergänzung des verbrauchten Oxydationsmittels für Aufrechterhaltung der günstigsten Säurekonzentration zu sorgen.

Die genannten Reaktionsbedingungen wirken sich auch deutlich auf die Zusammensetzung der Abgase aus, wie Tabelle 2 zeigt. Die Analysenmethode ¹⁾ ist kurz folgende: Man läßt die Umsetzung unter Luftausschluß in einem CO₂-Strom vor sich gehen, absorbiert die höheren Stickoxyde (NO₂ + NO) mit konz. Schwefelsäure, deren N-Gehalt dann im Nitrometer bestimmt wird, und mißt die Restgase (N₂ + H₂O) über 50%iger Kalilauge. Den H₂O-Gehalt erhält man mit ausreichender Genauigkeit durch Ausschütteln mit Wasser bis zur Volumenkonstanz; anschließend wird mit Ferrosulfatlösung auf nicht absorbiertes NO geprüft, das ebenso wie der geringe N-Gehalt der verwendeten Kalilauge in der Bilanz als verwertbarer Stickstoff eingesetzt wird. Die so ermittelten Mengen an regenerierbarem und nicht regenerierbarem Stickstoff werden in Beziehung gesetzt zu dem bei der Reaktion verbrauchten Stickstoff, der sich als Differenz der N-Gehalte der Reaktionslösung vor und nach dem Versuch errechnet. (Nitrometerbestimmung).

Bei Vers. 28 und 29 wurden zur Aufrechterhaltung der Säurekonzentration gleichzeitig mit dem Tetrahydrofuran konz. Salpetersäure zuge-
 tropft. Diese Maßnahme bewirkte zusammen mit der niedrigen Oxyda-
 tionstemperatur, daß die Salpetersäure fast ausschließlich zu regene-
 rierbaren Stickoxyden abgebaut wurde.

-/-

1) Weitere Einzelheiten sind im Bericht von Frl. Dr. Jagla "Untersuchungen über die Herstellung von Adipinsäure durch Oxydation von Cyclohexanol mit Salpetersäure" (Stickstoffabtlg. Oppau v. 18. 3. 41) enthalten.

100000359

BAG Target

- 5 -

2463 - U/4.03

Tabelle 2.

| Vers. Nr. | Oxyda- tions- tempe- ratur | Angewandte Salpetersäu- re | | Tetra- hydro- furan g | g Stickstoff zur Um- setzung ver- braucht | im Abgas wiederge- funden | % des verbrauchten N wiedergefunden als | | |
|--------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------|--------------------------------|---|---------------------------------|--|---------------------------------|----------------|
| | | g | Gew. % | | | | NO ₂ +NO | N ₂ O+N ₂ | insge- samt |
| 24 | 35-40° | 413 | 62,0 | 50,0 | 35,70 | 35,19 | 83,2 | 15,3 | 98,5 |
| 28 | 18-20° | 364 + 162 2) | 66,4 1) 98,2 | 51,6 | 44,60 | 44,18 | 97,2 | 1,9 | 99,1 |
| 29 | 20-23° | 366 + 200 2) | 65,8 1) 99,7 | 50,3 | 44,65 | 44,34 | 96,0 | 3,4 | 99,4 |

1) Lösung mit N₂O₄ gesättigt.
Gesamt-Stickstoffgehalt als HNO₃ berechnet.

2) Zugabe von konz. Salpetersäure während der Oxydation.

-/-

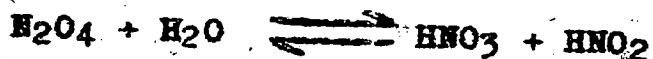
IV.) Reaktionsmechanismus, Folgerungen für die Praxis.

Wie in dem Bericht "Über den Mechanismus der Oxydation cyclischer Verbindungen mit Salpetersäure zu Dicarbonsäuren (Adipinsäure, Bernsteinsäure)" 1) näher ausgeführt wurde, ist anzunehmen, daß der als Nebenreaktion auftretende Abbau der Kohlenstoffkette zu Oxalsäure und Kohlensäure, analog dem bei der Anoxydation festgestellten Reaktionsverlauf, durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Carboxylgruppen enthaltende Zwischenprodukte (z.B. Bernsteinsäuredialdehyd) eingeleitet wird, wobei Nitrosäuren entstehen, die unter Abgabe von N_2 und H_2O zerfallen. Andererseits wird die Oxydation des Tetrahydrofurans zu Bernsteinsäure ausschließlich durch das in der Salpetersäure gelöste H_2O_4 bewirkt, das dabei in H_2O_3 bzw. NO übergeht, die ihrerseits durch die Salpetersäure, z.B. nach der Gleichung $2 HNO_3 + NO \longrightarrow 3NO_2 + H_2O$, oder durch Luftsauerstoff wieder rückoxydiert werden.

Aus diesen Erkenntnissen lassen sich nicht nur Erklärungen für die oben angeführten Erscheinungen sondern auch Richtlinien für die betriebliche Durchführung und die weitere Ausgestaltung des Verfahrens ableiten. So wurde bereits darauf hingewiesen, 2) daß für das "Anspringen" der Oxydation die Anwesenheit von Stickoxyden in der Säure notwendig ist. Darüber hinaus ist also eine möglichst hohe Konzentration an H_2O_4 in der Umsetzungslösung anzustreben, was auch durch die niedrige Oxydationstemperatur begünstigt wird. Den umgekehrten Fall zeigen die auf S. 2 erwähnten Betriebsversuche.

Hier wurden aus der Lösung, die zur besseren Kühlung umgepumpt wurde, bei Eintritt in den unter Unterdruck gehaltenen Gasraum des Oxydationsbehälters die gelösten Stickoxyde weitgehend herausgesaugt, die Ausbeute an Bernsteinsäure sank daher auf die Hälfte des sonst erreichten Wertes.

Andererseits muß die Bildung salpetriger Säure, die zu Nebenreaktionen führt, möglichst eingeschränkt werden. Auf Grund des Gleichgewichtes



1) Ber.d.Stickstoffabtlg.Oppau v. 15.5.42.

2) vergl. Fußnote S. 1

BAG Target

2463 - 0/4.03

- 7 -

100000361

ist deshalb die Einhaltung einer genügend hohen Salpetersäurekonzentration in der Lösung erforderlich (vergl. S. 4); das gleiche Ziel läßt sich auch durch Einführung von Sauerstoff erreichen (s. später).

Als dritte Folgerung für die Praxis ergab sich, daß eine Aufkonzentrierung der Mutterlauge durch Einengen im Vakuum, wie es bei der Adipinsäureherstellung ausgeübt wird, unzweckmäßig wäre, da hierbei nicht nur die gelösten Stickoxyde verloren gingen, sondern auch die langsame Nachreaktion in der Lösung durch die Temperatursteigerung stark beeinträchtigt würde. Man muß also den Verbrauch an Oxydationsmittel und die zunehmende Verdünnung durch das Reaktionswasser durch Zugabe konzentrierter Salpetersäure ausgleichen.

Die Einführung dieser Maßnahmen im Betrieb brachte auch den gewünschten Erfolg. Die Senkung der Oxydationstemperatur auf 20-25° wurde, da keine Kälteanlage zur Verfügung stand, durch Eiszugabe zum Kühlwasser erreicht. So gelang es, die Ausbeute im Monatsdurchschnitt auf 85 % d.Th. zu steigern. Allerdings traten auch stärkere Krustenbildungen an den Kühlflächen auf, die sehr lange Oxydationszeiten zur Folge hatten, sodaß pro Tag nur ein Ansatz mit 100 kg Tetrahydrofuran fertig wurde. Insgesamt wurden so im Laufe von 4 - 5 Monaten rund 11 t Bernsteinsäure hergestellt.

B.) Kontinuierliches Verfahren.

I.) Planung.

In Anbetracht der Kühlschwierigkeiten und des großen Zeitaufwandes erschien jedoch eine solche diskontinuierliche Arbeitsweise als Grundlage für einen zukünftigen Ausbau der Bernsteinsäure-Produktion durchaus ungeeignet. Um diese Hindernisse zu umgehen, entstand der Plan, die Oxydation in folgender Weise kontinuierlich zu gestalten: Die Reaktionslösung wird in einem geschlossenen Kreislauf umgepumpt, bei dem fortlaufend das Tetrahydrofuran zugemischt, das verbrauchte Oxydationsmittel ersetzt, die Reaktionslösung abgekühlt und die dabei

-/-

auskristallisierende Bernsteinsäure abfiltriert wird. Damit werden zwei Verbesserungen erreicht :

1.) Störungsfreie Abführung der Reaktionswärme.

Die beim Zumischen des Tetrahydrofurans auftretende Wärmetönung (etwa die Hälfte der gesamten Reaktionswärme, der Rest wird bei der langsamen Nachreaktion entwickelt) wird einfach durch entsprechende Vorkühlung der Kreislauflösung abgefangen, sodaß auch ohne zusätzliche Kühlung des Oxydationsgefäßes, wobei leicht Verkrustungen auftreten würden, die Temperatur auf 20° gehalten werden kann.

2.) Ausschaltung der Zeitabhängigkeit.

Da ständig nur das fertige Endprodukt aus der Reaktionsflüssigkeit entfernt wird, können die noch in Lösung vorhandenen Zwischenprodukte in den Kreislauf zurückkehren und dort zuende reagieren. Man braucht also nicht mehr die Nachoxydationszeit abzuwarten.

II.) Apparative Entwicklung.

Zunächst wurde eine Laborapparatur zusammengestellt, die aus je einem Rührkolben mit Überlauf als Reaktionsgefäß und als Abkühlgefäß, zwei abwechselnd eingeschalteten geschlossenen Glasfilternutschen und eine Glaskolbenpumpe bestand. Wegen des schlechten Wärmedurchgangs von Glas war es aber schwierig, eine ausreichende Kühlwirkung zu erzielen. Es wurde daher ein anderes Kühlverfahren, nämlich Einleiten verflüssigter Stickoxyde, ausprobiert. Zu diesem Zwecke wurde das Abgas durch Kühlschlangen geleitet, die mit Kohlendioxidschnee in Aceton auf - 15 bis - 20° gehalten wurden, und die ablaufende dunkelgrüne Flüssigkeit, ein Gemisch von N_2O_4 und N_2O_3 , am Boden einer als Kühlgefäß dienenden tubulierten Flasche eingeführt. Bei der Wiedervergasung wurde neben der angestrebten Kühlwirkung gleichzeitig eine lebhaft Durchwübelung des Gefäßinhalts erzielt, was für den Weitertransport der Kristallabscheidungen vorteilhaft war.

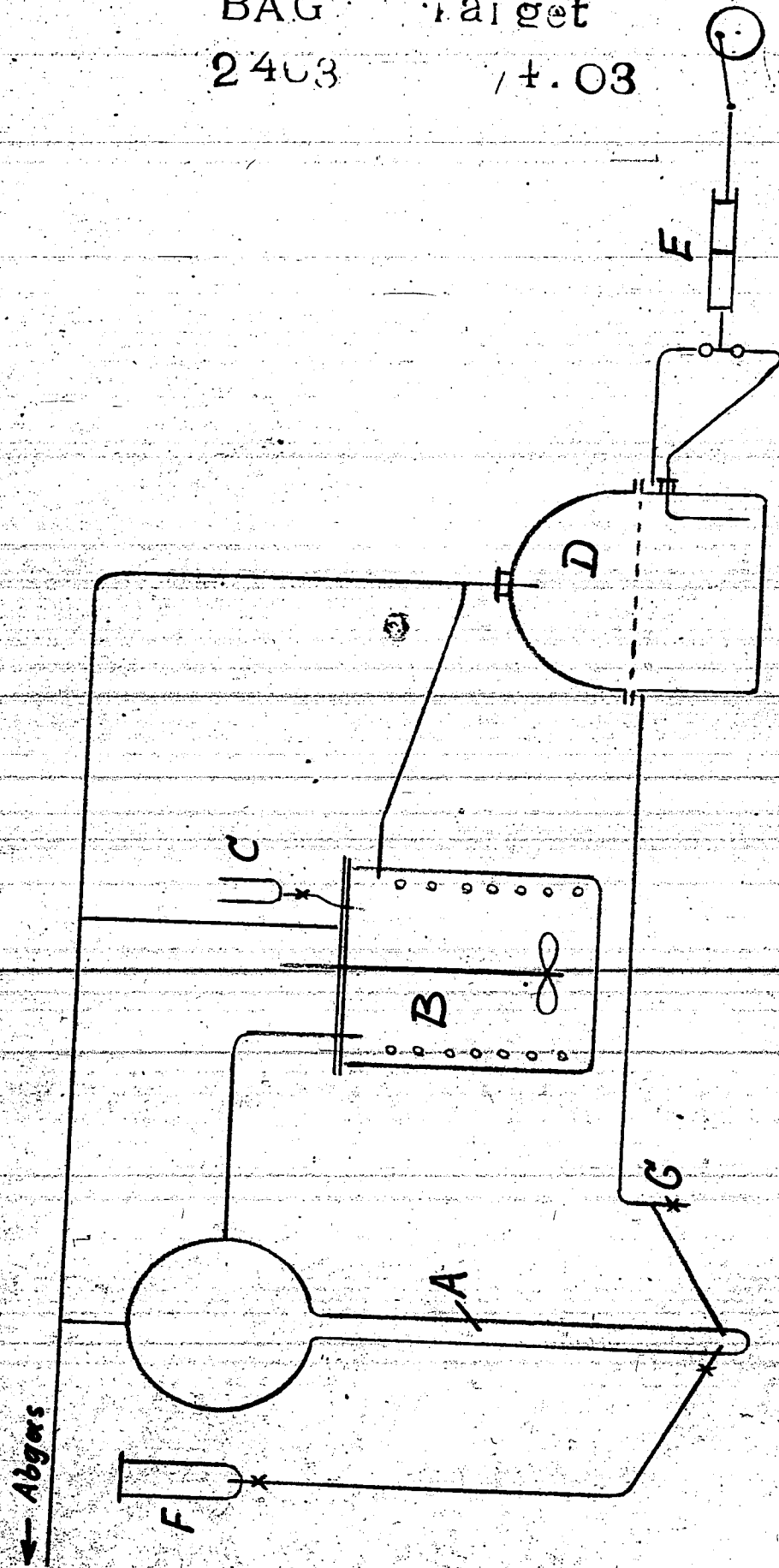
Dieses an sich geeignete Verfahren ließ sich aber im Dauerbetrieb mit den Hilfsmitteln des Labors nur schlecht durchführen ¹⁾, sodaß für die weiteren Versuche ein Kühlgefäß aus V₂A von etwa 12 Ltr. Inhalt (bis zum Überlauf) mit Rührer, Kühlschlange und Außenberieselung

1) Technisch ließe sich zweifellos durch Kompression der Gase ein besserer Effekt erreichen. -

100000363

BAG Patent

2403 / +. 03



(Gesamtkühlfläche etwa 2700 qcm) verwendet wurde. Im Gegensatz zu den bei den diskontinuierlichen Betriebsversuchen beobachteten Verkrustungen der Kühlflächen mit harten Bernsteinsäureschichten zeigten sich hier beim kontinuierlichen Verfahren auch bei längerem Betrieb nur geringe lockere, leicht abfallende Krystallabscheidungen, die den Wärmeübergang nicht wesentlich beeinträchtigen. Der Grund liegt offenbar darin, daß die mit 20° ständig zulaufende Lösung nicht direkt auf die Kühlfläche auftrifft, sondern auf einen großen Vorrat bereits abgekühlter und mit Bernsteinsäure-Krystallen durchsetzter Lösung. Weiterhin wurde als Oxydationsgefäß das bei der kontinuierlichen Anoloxydation bewährte senkrechte Reaktionsrohr ¹⁾ eingeführt, sodaß die Apparatur, die in Abb. 1 schematisch dargestellt ist, schließlich folgendermassen arbeitete:

Am unteren Ende des etwa 60 cm langen und 30 mm weiten Reaktionsrohres A werden durch je eine Düse KreislaufLösung und Tetrahydrofuran eingeleitet, das abwechselnd aus zwei Meßgefäßen F ²⁾ unter entsprechendem Überdruck zuläuft. Die grünlich-braune Mischung steigt unter Selbsterwärmung und Gasentwicklung aufwärts und läuft aus dem oben angesetzten, mit Gasabgang und Thermometer versehenen Kolben seitlich über in das Kühlgefäß B, auf dessen Deckel außer Gasabgang und Thermometer das Meßgefäß C für die Zugabe konzentrierter Salpetersäure angebracht ist. Hier wird mit eisgekühltem Wasser, das mittels einer Zahnradpumpe (nicht gezeichnet) im Kreislauf bewegt wird, auf 10-12° heruntergekühlt, wobei die Bernsteinsäure grobkrystallin ausfällt. Sie wird abwechselnd auf zwei geschlossenen Nutschen D, ²⁾, die einen auswechselbaren Filtereinsatz mit V₂A-Tressengewebe enthalten, abfiltriert. Die Mutterlauge wird durch die Glaskolbenpumpe E abgesaugt und durch eine tangential stehende Düse wieder in das Rohr A gedrückt. Die Umpumpgeschwindigkeit und die Zufuhr des Tetrahydrofurans werden in Abhängigkeit von der erzielten Kühlwirkung so eingestellt, daß die Temperatur am Überlauf 20° nicht wesentlich überschreitet und daß die Farbe der Lösung ein ausreichendes Oxydationsvermögen erkennen läßt.

1) vergl. den Bericht d. Verf. über " Die kontinuierliche Herstellung von Adipinsäure aus Cyclohexanol und Salpetersäure" (Stickstoffabt. Oppau v. 24.7.42).

2) In der Abbildung nur einfach gezeichnet.

100000365

BAG Target

- 10 -

2463 - 0/4.03

Tiefe Durchföhrung, die eine Anreicherung mit N_2O_3 und damit die verstärkte Möglichkeit zu Nebenreaktionen anzeigt, ist zu vermeiden. Als Ausgleich für die Flüssigkeitszunahme wird zeitweilig Kreislauflösung durch den Leerlaufhahn G abgezweigt. Die in ihr und im Waschwasser gelöste Bernsteinsäure wird durch Abdampfen im Vakuum gewonnen.

Beispielsweise wurden bei einer Umlaufgeschwindigkeit von 2 - 300 cc pro Min. = 12 - 18 Ltr. pro Std. im Laufe von $9\frac{1}{2}$ Std. 1 750 g Tetrahydrofuran = 184 g/Std. und 8 260 g HNO_3 in Form von 99%iger Säure = 880 g/Std. eingetragen und zur Konstanthaltung des Volumens durchschnittlich pro Std. 720 g Kreislauflösung abgezweigt (einschl. der beim Auswaschen der Bernsteinsäure entfernten Lösung). Insgesamt wurden 2 625 g Bernsteinsäure erhalten, davon 2 234 g unmittelbar, der Rest durch Eindampfen der Waschlösungen; dies entspricht 150 g je 100 g Tetrahydrofuran (98%ig) = 93 % d.Th.

Die kontinuierliche Arbeitsweise ergibt also nicht nur eine wesentliche Zeitersparnis sondern auch eine sehr gute Ausbeute.

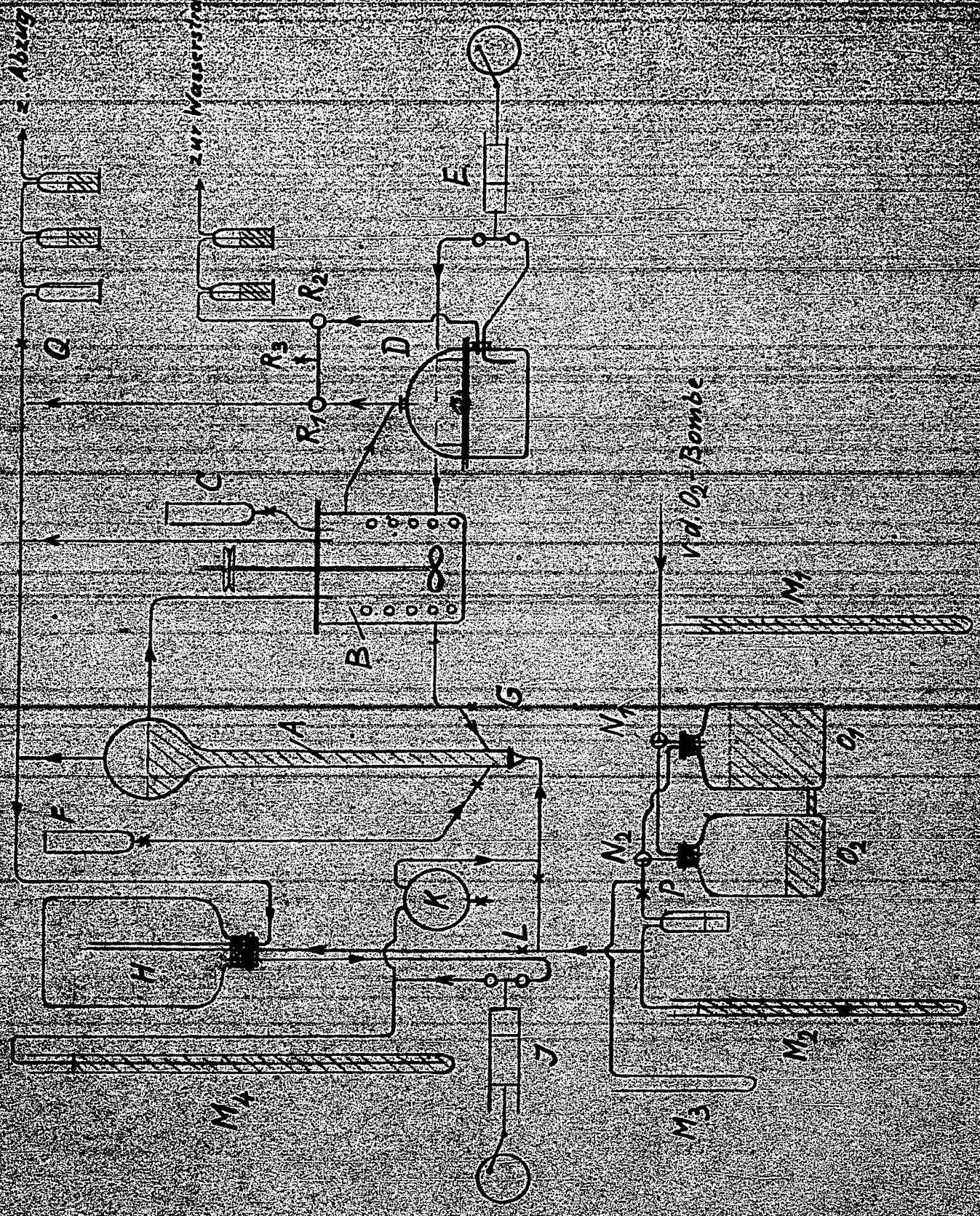
III.) Oxydation mit Sauerstoff.

In der auf S. 1 zitierten Anmeldung des Hauptlabors Lu wird bereits die Möglichkeit angeführt, die bei der Reaktion entstehenden nitrosen Gase mit Luftsauerstoff zu regenerieren und nun selbst als Oxydationsmittel zu benutzen. Einige Versuche, Tetrahydrofuran unmittelbar mit N_2O_4 unter Sauerstoff zu oxydieren, ergaben allerdings neben Bernsteinsäure überwiegend ölige Produkte; demnach war die Salpetersäure als Reaktionsmedium nicht zu entbehren. ¹⁾ Jedoch lag es nahe, die beim Abbau der Salpetersäure entwickelten Stickoxyde nach Zumischen des erforderlichen Sauerstoffs im Kreislauf zu führen, sie also lediglich als Sauerstoffüberträger zu benutzen, und damit die teure und für andere Zwecke dringend benötigte hochkonz. Salpetersäure weitgehend einzusparen. Allerdings wird ein gewisser Zuschuß auch dann noch

1) vgl. den auf S. 6 angeführten Bericht "Über den Mechanismus usw."

11/5-2

100000356



100000367

BAG Target

11 -

2463 - 0/4.03

benötigt als Ausgleich für das bei der Reaktion entstehende Wasser und für Stickstoffverluste. Eine wesentliche Voraussetzung für ein solches Verfahren ist natürlich, daß die Entstehung von "Inertgasen" (N_2 , N_2O , CO_2) genügend klein gehalten werden kann, um keine störende Anreicherung im Gaskreislauf zu bekommen.

Wie die in Tab. 2 angeführten Versuche zeigen, ist dies nur bei niedriger Temperatur und konstanter Säurekonzentration der Fall, d.h. unter Reaktionsverhältnissen, die die beste Ausbeute an Bernsteinsäure liefern. Diese Feststellung gab - historisch gesehen - haupt-sächlich erst den Anstoß, ein Verfahren zu entwickeln, was eine glatte Durchführung der Oxydation unter solchen Bedingungen ermöglichte. So wurde bei der Ausarbeitung der kontinuierlichen Oxydation von vor-herin mit einem Kreislauf der nitrosen Gase unter Zugabe von Sauer-stoff gearbeitet. Im Laufe der Versuche entstand allmählich die in Abb. 2 schematisch dargestellte Apparatur ¹⁾. Die aus dem Oxydationsrohr A, dem Kühlbehälter B und den abwechselnd eingeschalteten Nutschen D ²⁾ abziehenden nitrosen Gase werden in der 10 Ltr.-Flasche H mit Sauerstoff aufoxydiert und mittels der Glaskolbenpumpe J über den als Puffergefäß und Abscheider dienenden Kolben K durch eine Glasfritte in das Oxydationsrohr A gedrückt. Der aus einer Stahlflasche über die Sicherheitstauchung M 1 entnommene Sauerstoffstrom wird mittels des Hahnes L so reguliert, daß das Mano-meter M 2 einen geringen Überdruck (200-500 mm Wasser) anzeigt. Das verbrauchte Volumen wird in den beiden mittels der Dreiweghähne N₁, N₂ abwechselnd einzuschaltenden, am Boden kommunizierenden 5 Ltr.-Flaschen O₁, O₂ gemessen. (Beim Umstellen wird bei geschlossenem Hahn P der Druck M 3 abgelesen.) Da infolge einer geringen Entwicklung nicht verwertbarer Abgase (N_2 , N_2O , CO_2) der Innendruck allmählich ansteigt, was sich an den Manometern M₂ und M₄ bemerkbar macht, muß von Zeit zu Zeit durch den Hahn Q entspannt werden, wobei die aus dem Kreislauf verschwindenden Stickoxyde in konz. Schwefelsäure absorbier-werden. Um außerdem die mit dem Auswechseln der Nutschen D verbunde-nen Verluste an Stickoxyden zu erfassen, wird nach Umstellen der Drei-weghähne R₁, R₂ und Öffnen von R₃ eine zeitlang Luft durchgesaugt und ebenfalls durch konz. Schwefelsäure geleitet.

1) Die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur ergab sich nachträglich, daraus durch Weglassen des Gaskreislaufes.

2) nur einfach gezeichnet.

100000368

BAG Target

2403 = 0/4.C3

- 12 -

Tabelle 3.

| Versuch - Nr. ; | 8 | 10 | 14 | 17 | 18 | 21 | |
|---|---|------|--------|--------------------------|--------|-------|-------|
| Versuchsdauer in Std. | 7 1/2 | 5 | 14 1/2 | 9 1/2 | 35 1/2 | 17 | |
| Tetrahydrofuran (98 %) eingetr.g | 809 | 565 | 1562 | 1750 | 1068 | 1790 | |
| Oxydationsgeschwindigkeit g/Std. | 108 | 113 | 108 | 184 | 30 | 105 | |
| Ausbeute | } insges. g je 100 g Tetra- hydrofuran | 1271 | 878 | 2424 | 2625 | 1509 | 2759 |
| an | | 157 | 155 | 155 | 150 | 141 | 154 |
| Bernsteinsäure | } in % der Theorie | 97,5 | 96,4 | 96,4 | 93 | 87,5 | 95,7 |
| Sauerstoff-Zusatz (Normal-Liter) | 1) | 372 | 903 | - | 686 | 1143 | |
| in % der theoret.Menge 2) | 1) | 108 | 95 | - | 105 | 105 | |
| HNO ₃ -Zusatz in g (100 %) | 677 | 455 | 1388 | 8260 | 1585 | 2533 | |
| g HNO ₃ je 100 g Tetrahydrofuran | 84 | 80 | 89 | 472 | 148 | 141 | |
| Gesamt-Stickstoff | { angewandt als regenerierb. N wiedergef. | 6157 | 6742 | 14548 | 20559 | 15090 | 15570 |
| (in g HNO ₃ ber.) | | 6064 | 6522 | 13580 | 16818 | 14130 | 13630 |
| davon im Entspannungsgas | 1) | 47 | 82 | (Ver- brauch) 3741 | 92 | 1) | |
| Stickstoff-Ausbeute in % | 98,3 | 96,7 | 93,3 | | 93,7 | 87,7 | |

1) nicht gesondert bestimmt.

2) 100 g Tetrahydrofuran (98 %) würden 6l Normalliter O₂ benötigen.

-/-

In Tab. 3 sind drei bei 20° Höchsttemperatur einwandfrei gelaufene Versuche angeführt (8, 10, 14), daneben nochmals zum Vergleich die schon S. 10 wiedergegebenen Resultate eines Versuchs ohne Sauerstoffzugabe (17). (Vers. 18 und 21 werden später erläutert). Man ersieht daraus, daß die Oxydation des Tetrahydrofurans praktisch vollständig durch den zugeführten Sauerstoff gedeckt werden kann und daß nur noch etwa 1/6 der sonst erforderlichen Menge an konz. Salpetersäure zuzugeben ist, um die Konzentration in der Lösung aufrecht zu erhalten und die Stickstoffverluste zu ersetzen. (Diese aus der letzten Zeile ersichtlichen Fehlbeträge enthalten den nicht regenerierbar abgespaltenen Stickstoff, sowie die Verluste infolge von Undichtigkeiten der Apparatur). Dementsprechend gering ist auch die Zunahme der Kreislauflösung, sodaß sie bereits durch das Waschwasser aufgenommen wird.

Beim Ersatz der konz. Salpetersäure durch Sauerstoff würde sich, wie eine Überschlagsrechnung auf Grund eines angenommenen Sauerstoffpreises von 5 Pfg/cbm zeigt, in den Material-Unkosten eine Ersparnis von 17.- je 100 kg Bernsteinsäure ergeben.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Zurückdrängung von Nebenreaktionen ¹⁾, was eine Erhöhung der Bernsteinsäure-Ausbeute zur Folge hat.

IV.) Rieselverfahren.

Auf Grund dieser günstigen Ergebnisse wurde die Errichtung einer 10 Moto-Versuchsanlage geplant, bei der als Oxydationsgefäß ein etwa 3 m langes Rohr mit poröser Bodenplatte dienen sollte. Dabei tauchte aber die Frage nach einer säurefesten Umlaufpumpe für die nitrosen Gase auf, die einen Druck von 0,5 - 1 atü zu erreichen gestattete. Bei Kolbenpumpen macht erfahrungsgemäß die Schmierung Schwierigkeiten; die zu den Laborversuchen verwandten Glaskolbenpumpen wurden mit reinstem Paraffinöl geschmiert, das aber dauernd erneuert werden mußte, um Verharzungen zu vermeiden. ²⁾ Ferner kommen die Siemens-

1) vgl. S. 6 Wahrscheinlich wird man durch Druckerhöhung noch eine weitere Verbesserung erreichen.

2) Im F.P. 748 336 wird kolloidale Kieselsäure als Schmiermittel für solche Zwecke vorgeschlagen.

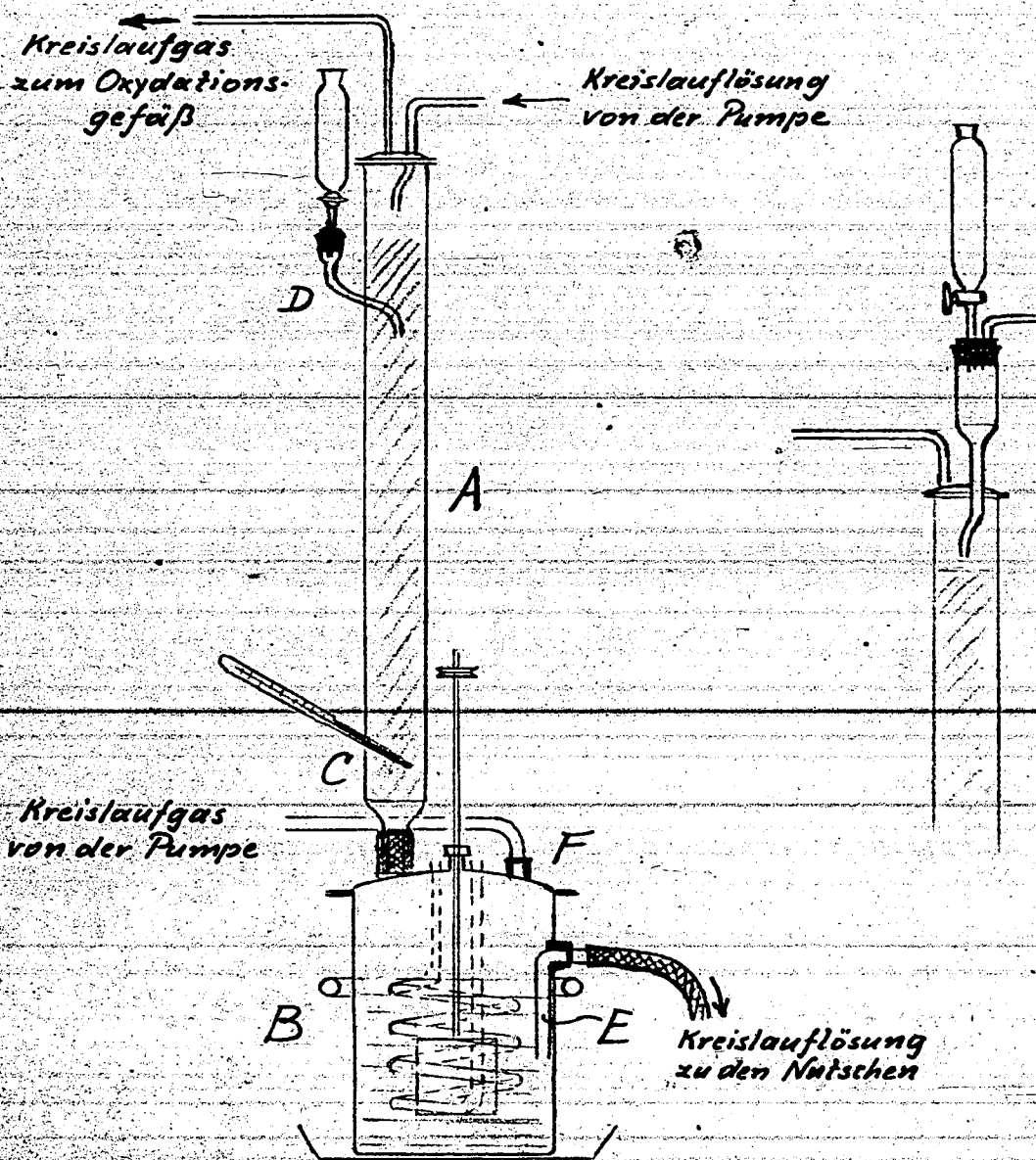
100000370

BAG Target

2463 - U/4 C3

Abb. 3a

Abb. 3b



100000371

BAG Target

2463 - 0/4.03

- 14 -

Wasserringpumpen (statt mit Wasser mit Salpetersäure gefüllt) oder automatische Druckfässer, ebenfalls mit Salpetersäure als Sperr- bzw. Druckflüssigkeit, in Frage. Um nun diese Schwierigkeit überhaupt zu umgehen, wurde seitens der Techn.Abtg. (Herrn Dipl.Ing. Misenta) angeregt, die Oxydation in einem Rieselturm zu versuchen, da dann für den Gasumlauf nur ein Steinzeuggebläse benötigt würde.

Zu diesem Zwecke wurde die Laborapparatur folgendermaßen abgeändert (Abb. 3a): Als Oxydationsgefäß diente ein 80 mm weites und etwa 1 m langes V₂A-Rohr A, mit 4 mm-Raschigringen aus Glas gefüllt, dessen konisch verjüngtes Fußende mittels Igelitschlauches auf einen gleichweiten Stutzen des Kühlbehälters B dicht aufgesetzt war. Außer einem Thermometerstutzen C war im oberen Drittel ein seitlicher Einlauf D für das Tetrahydrofuran und auf dem Deckel je ein Stutzen für den Gasabgang und den Flüssigkeitszulauf angebracht. Durch den Überlaufstutzen des Kühlbehälters B wurde ein Tauchrohr E gesteckt (gleichfalls mit Igelitschlauch abgedichtet), um diesen Ausgang für die nitrosen Gase zu sperren, die durch den Stutzen F eingeleitet wurden.

Bei den Versuchen, von denen Vers. 18 in Tab. 3 als Beispiel angeführt ist, zeigten sich aber verschiedene Mängel: Das Tetrahydrofuran verteilte sich nicht gleichmäßig in der herabrieselnden Lösung, sondern es bildeten sich Zonen, in denen die Temperatur wesentlich über 25° anstieg, sodaß die Ausbeute stark abfiel und der Verbrauch an Salpetersäure zunahm. Außerdem traten öfters Verstopfungen des Rohres mit auskrystallisierter Bernsteinsäure ein, die durch zeitweiliges Berieseln mit warmer Salpetersäure beseitigt werden mußten.

Erst die in Abb. 3 b angedeuteten Abänderungen, nämlich Vorschaltung eines auswechselbaren Filters im Flüssigkeitszulauf, um nicht nur mit gerissene Kryställchen zurückzuhalten, sondern auch das Tetrahydrofuran gleichmäßig zu verteilen, ermöglichten eine störungsfreie Oxydation mit guter Ausbeute an Bernsteinsäure (Vers. 21). Der hohe Stickstoffverlust und dementsprechende Säurebedarf wurden durch Undichtigkeiten verursacht).

Wenn auch damit ein solches Rieselverfahren sich als durchführbar erwiesen hatte, so wäre doch im Hinblick auf die Gasverteilung und die Verstopfungsgefahr das Reaktionsrohr vorzuziehen.

V.) Halbtechnische Versuchsanlage.

Da die Einrichtung einer kontinuierlichen Anlage mit Gaskreislauf noch zurückgestellt werden sollte, bis mehr Erfahrungen vorlagen, wurde im Versuchsbetrieb Op 125 zunächst eine nur auf Zugabe von konz. Salpetersäure eingerichtete Kreislaufapparatur, entsprechend dem Schema in Abb. 1 zusammengestellt. Sie bestand aus einem Oxydationsrohr aus V₂A von 150 mm Durchmesser und etwa 2,70 m Füllhöhe, einem V₂A-Kühlgefäß von 600 Ltr. Inhalt mit Kühlschlange und Außenberieselung, 2 Steinzeugnutschen, die mit Vinidurhauben abgedeckt waren, 2 ausgemauerten Vorratsbehältern nebst V₂A-Pumpe für Mutterlauge und Waschwasser, je einem Hochbehälter für Kreislauflösung und für Tetrahydrofuran und einem Meßgefäß aus Aluminium für konz. Salpetersäure. Außerdem stand ein V₂A-Verdampfer zum Einengen des Mutterlaugeüberschusses und Waschwassers zur Verfügung.

Schon der erste Versuch zeigte aber, daß die Kühlmöglichkeit unzureichend war, sowohl hinsichtlich der Kühlfläche als auch des Kühlmittels (Umlaufwasser mit Eis auf etwa 12° gekühlt). Um die Versuche mit Aussicht auf Erfolg durchführen zu können, mußte erst die Fertigstellung des benachbarten Neubaus Op 478 (Adipinsäure) abgewartet werden, in dem eine vorhandene Dampfstrahl-Kälteanlage Platz finden konnte und durch den weitere V₂A-Spitzzylinder frei wurden, die hintereinander geschaltet die erforderliche Kühlfläche boten.

Infolge Versetzung in einen anderen Betrieb kamen diese Pläne bisher noch nicht zur Verwirklichung.

Das Verfahren wurde am 2.7.41 unter J 69 991 (O.Z. 12871) angemeldet.

Zusammenfassung.

100000373

Anfängliche Mißerfolge, die bei der Herstellung von Bernsteinsäure aus Tetrahydrofuran und Salpetersäure nach dem vom Hauptlabor Lu gefundenen Verfahren im 100 kg-Maßstab auftraten, veranlaßten eine systematische Untersuchung der Reaktionsbedingungen. Es zeigte sich, daß nur bei niedriger Oxydationstemperatur (20°), hoher Säurekonzentration (60 %) und Sättigung mit Stickoxyden sowie langer Oxydationszeit gute Bernsteinsäure-Ausbeuten und nahezu vollständige Regenerierbarkeit der Abgase zu erreichen sind. Die Anwendung dieser Erkenntnisse auf große Ansätze führte aber zu Kühl Schwierigkeiten und großen Zeitverlusten. Um diese zu umgehen, wurde eine kontinuierliche Arbeitsweise entwickelt, die bei Dauerversuchen im Labor eine störungsfreie Oxydation mit verbesserter Ausbeute ergab. Eine halbtechnische Anlage wurde vorbereitet.

Klinge