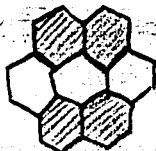


Das Coronen $C_{24}H_{12}$ 

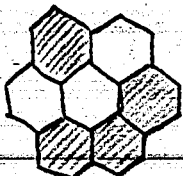
(12 Doppelbindungen)

hat ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Ein 12-fach hydriertes Coronen ergibt - von kleinen Veränderungen abgesehen - das Spektrum des Anthracens, wenn das hydrierte Produkt die Struktur :



(hydrierte Ringe schraffiert)

hat; Dagegen das Spektrum des Phenanthrens, wenn die Hydrierung zu



geführt hat.

In ähnlicher Weise lässt sich das Triphenylen-artige vom Pyren-artigen Hydrierungsprodukt unterscheiden, oder das Naphtalin-artige vom Benzol-artigen. In diesen Fällen kann man theoretisch auch durch eine C-H-Bestimmung zum Ziel kommen, praktisch ist die Entscheidung wegen der Nähe der Fehlergrenze nicht leicht. In Mischungen ist sie nicht möglich. Dagegen erlaubt das Absorptionsspektrum eine sichere, qualitative u. quantitative Analyse, solange die Zahl der Gemisspartner nicht zu gross ist. Beim Benzo- und Naphtocoronene treten dieselben Fragen auf und können auf dieselbe Weise gelöst werden.



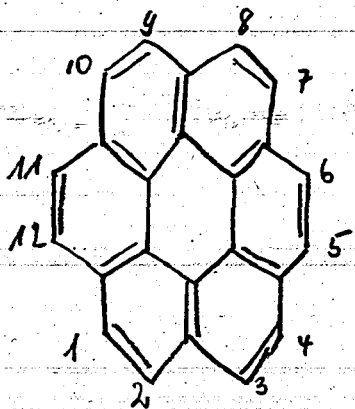
Pyre

Bag Target

2170 30/4.03

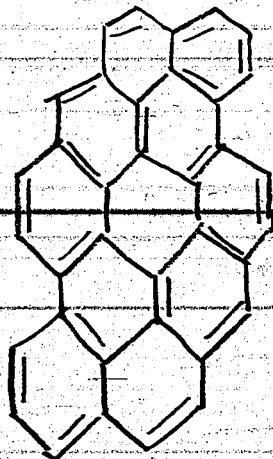
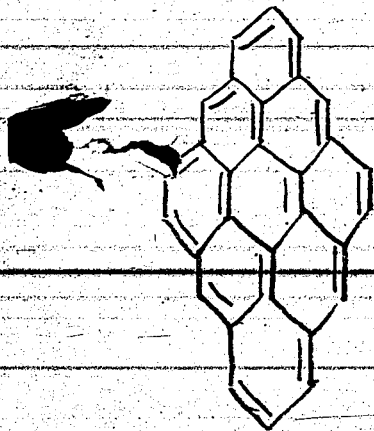
Coronen 6,14 #12

250001242



2,3,8,9 Dibenzy coronen

1,2,3,7,8,9 - Dinaphtho coronen



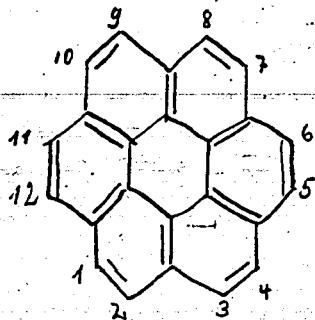
Bag
2170

target
30/4.13

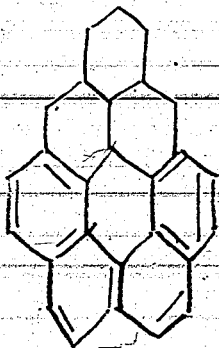
von Dr. Kimmich 18.1.43

Coronene $C_{24}H_{12}$

250001243



Benzo coronene



Die Bedeutung der Ramanspektren für die Analyse organischer Gemische .

Yalen

Bestrahlt man eine durchsichtige, nicht fluoreszierende Substanz (fest, flüssig oder gasförmig) mit homogenem Licht, z.B. mit der blauen Hg - Linie, und untersucht man das Spektrum des von der Substanz seitlich gestreuten Lichtes, dann findet man neben der Linie des eingestrahlt Lichtes noch andere Linien (Ramanlinien), deren Lage relativ zur Primärlinie für die Substanz charakteristisch ist. Die Differenzen der Frequenzen von Primärlinie und Ramanlinien sind nämlich identisch mit den Frequenzen der inneren Schwingungen des streuenden Moleküls. Da diese letzteren vom Bau des Moleküls und den Massen seiner Atome bestimmt werden, haben Moleküle, die sich darin unterscheiden, verschiedene Ramanspektren. Darin, dass jede Verschiedenheit in der Konstitution der Stoffe in ihrem Ramanspektren zum Ausdruck kommt, beruht die besondere Bedeutung dieser Spektren für die organische Chemie. Alle Isomeren, die optischen ausgenommen, unterscheiden sich im Ramanspektrum.

Die Aufnahmetechnik ist bei Flüssigkeiten und leicht kondensierbaren Gasen sehr einfach, etwas komplizierter bei Gasen und Festkörpern. Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus Hg - Lampe und Spektrograph zur Aufnahme, und einem Messmikroskop oder Komparator zur Ausmessung der Spektren.

Das Spektrum von Gemischen entsteht durch Überlagerung der Komponentenspektren, wobei die Intensität der Linien einer Komponente ihrer Konzentration ungefähr proportional ist. Aus diesen Tatsachen folgt die Möglichkeit einer qualitativen und quantitativen Analyse organischer Gemische, welche die anderen auf denselben Gebieten angewandten Methoden im allgemeinen an Einfachheit und Genauigkeit übertrifft oder in günstiger Weise ergänzt. Theoretisch kann jedes Gemisch, sofern Fluoreszenz und Absorption nicht stören, ^{ausgewertet} untersucht werden, praktisch nur bei nicht zu grosser Zahl der Komponenten (wegen Koinzidenzen und Bandenbildung) und nicht zu geringer Konzentration derselben. (Nachweisgrenze 1 - 5 %). Bei höhermolekularen Verbindungen sehr ähnlichen Baues, wie z.B. den Methyloctanen, liegen die Unterschiede in den Spektren innerhalb des Messfehlers, sodass auch in solchen Fällen eine eindeutige Bestimmung nicht möglich ist.

Das bedeutendste und von uns am meisten gepflegte Anwendungsgebiet ist die Analyse von KVMischungen, speziell Benzinen. Durch Kombination von fraktionierter Destillation und Ramananalyse ist bei den Paraffinen die Bestimmung der einzelnen KVE bis zu den Octanen einschliesslich, d.h. bis zu einem KP von ~~125~~ 125° möglich. Ähnlich liegt die Grenze bei den Naphthenen, während sie bei den Aromaten beträchtlich weitergesteckt ist, nämlich bis zu den Benzolderivaten vom KP 200°. Die einzelnen Olefine sind bis zu den Hexenen einschliesslich zu bestimmen.

Für Benzine bedeutet das, dass der nichtaromatische Teil - eventuell nach Hydrierung - bis zum KP 125° vollständig analysiert werden kann, der aromatische bis zum KP 200°.

Die Nachweisgrenzen liegen im allgemeinen zwischen 1 % und 5%, die Genauigkeit der vorläufig angewandten, halbquantitativen Methode beträgt + 5% (abs.); in ungünstigen Fällen und wenn Eichmischungen fehlen sind Fehler bis + 10% möglich.

Vollen Sie Bilder von Ramanspektren *preparieren* Bag Target
2170 30/4.03

Voraussetzung ist genügend feine Fraktionierung derart, dass nicht mehr als 4 - 5 Komponenten in den einzelnen Fraktionen bleiben. Bei aromatenreichen Mischungen ist eine der Fraktionierung und Analyse vorausgehende Trennung von Aromaten und Nichtaromaten notwendig.

Über die angegebenen Grenzen hinaus ist die Bestimmung der Einzelstoffe im allgemeinen nicht mehr möglich, einerseits, weil die Ramanspektren der höheren Kohlenwasserstoffe noch nicht bekannt sind, andererseits weil die Unterschiede in den Spektren sehr ähnlicher Stoffe zu gering sind, um eine eindeutige Analyse zu ermöglichen. Wohl aber erlaubt das Ramanspektrum hier noch die Unterscheidung von Gruppen wie z.B. : stark bzw. wenig verzweigte Paraffine, Monoalkylbenzole, p-, o-, m- Dialkylbenzole, Cyclohexanderrivate, α und β - Olefine.

Der generelle Nachweis aller Stoffe und C = C Bindung ist mittels einer für die Doppelbindung charakteristischen Frequenz in einfachster Weise möglich. Dasselbe gilt für die Dreifachbindung und die Karbonylgruppe. (Arbeiten für Dr. Auerhahn.) Nach Erweiterung unserer Kenntnisse über die Spektren der höheren Paraffine (von C_9 an) wird es vielleicht möglich sein, in diesem Gebiet nach Gruppen gleicher Verzweigungszahl zu analysieren. Ausserdem müssen bei diesen hochsiedenden Stoffen Methoden zur Vermeidung, bzw. Unterdrückung der durch geringe Mengen von Verunreinigungen (z.B. durch Hahnfett) verursachten Fluoreszenz gefunden werden.

Wir haben bereits eine beträchtliche Zahl von Benzinen untersucht und Ergebnisse erhalten, die für die Auftraggeber von grossem Interesse waren. U.a. Alkylierungsbenzine ausländischer Herkunft für Dr. Stern, solche eigener Herstellung für Dr. Blümel, Polymerbenzine für Dr. Schütze, ein (vermutlich Fischer-) für Leuna Benzol, verschiedene Benzine und Aromatengemische für das Ammon.-Lab. (Gruppe Janek), mehrere Hochdruckbenzine, speziell den aromatischen Anteil für Hochdruckversuche Lu.

Die Analyse von Gemischen der leicht kondensierbaren Gase : Propan, Propylen, Butane, Butylene, Butadien, bereitet keine Schwierigkeiten. Solche Untersuchungen wurden für die Gruppe Janek, Dr. Schütze, Leuna und Schkopau ausgeführt.

In derselben Weise wie bei den Kwen sind Analysen von Alkoholmischungen (C_1 bis C_5) gemacht worden. Bei den höheren Alkoholen ist eine Gruppenanalyse möglich. Dazu Arbeiten kleineren Umfangs, wie z.B. Reinheitsprüfungen von von Methylcyclohexanolen (Frage : enthält z.B. die m - Verbindung geringe Anteile von p - und o - Verbindung ?) und von zahlreichen synthetisch hergestellten " reinen " Stoffen.

Dieselben Möglichkeiten bestehen auf Gebieten, die aus Gründen der Nachfrage in unserem Laboratorium bisher wenig oder nicht gepflegt wurden, wie z.B. Terpene, (umfangreiche Arbeiten von Dupont u. Mitarbeitern,) Cycloolefine, Halogen-, Nitro-, Amino-derivate, Aldehyde u. Ketone, Säuren u. Ester, Schwefelverbindungen, Derivate der Cyan- u. Thiocyanensäuren, Heteroringe, Deuteriumverbindungen. (im Abrate)

Wesentlich ist nur, dass die Stoffe nicht oder nur wenig gefärbt sind, dass sie Belichtung mit sichtbarem Licht vertragen, (geringe UV-Empfindlichkeit kann vorhanden sein,) und vor allem, dass sie nicht fluoreszieren, bzw. von fluoreszenten Verunreinigungen be-

Bag Target

2170 30/4.C3

~~freit werden können.~~ Ausserdem dürfen, wie schon erwähnt, die Strukturunterschiede der Gemischpartner nicht allzu gering sein. Am bequemsten ist die Untersuchung von Flüssigkeiten; Gase und feste Körper wurden in unserem Laboratorium bisher noch nicht untersucht. Die optimale Substanzmenge ist $\geq 8 \text{ cm}^3$; nötigenfalls genügen 3 cm^3 .

Ausdrücklich gesagt sei noch, (~~was implizite schon im obigen enthalten ist,~~) dass auf Grund gewisser Gesetzmässigkeiten das Ramanspektrum auch zur Konstitutionsaufklärung von Stoffen unbekannter Struktur ausgezeichnete Dienste leistet. Dazu gehört z.B. die Feststellung, ob ein α oder β - Olefin vorliegt, bei letzterem, ob cis- oder trans - Form. *kein Absatz!*

Auch die Entscheidung, ob eine Verzweigung der Kette vorliegt und ob diese von den an der Doppelbindung beteiligten C - Atomen ausgeht oder nicht, ist möglich. Bei Benzolderivaten mit ungesättigter Seitenkette kann eindeutig gesagt werden, ob die Doppelbindung in Konjugation zum Ring steht oder nicht. Monosubstituierte Benzole unterscheiden sich in charakteristischer Weise von allen anderen; o-, m- und p - Verbindungen ergeben ebenfalls typische und voneinander verschiedene Spektren. Dasselbe ist bei den höher substituierten Benzolen der Fall. Hydrinden und Methylhydrindene (Bestandteile von Hochdruckbenzinen) haben charakteristische Spektren, an denen sie (in Mischungen mit anderen KVen,) erraten wurden, bevor ihre Spektren ausdrücklich bekannt waren. *kein Absatz!*

Dupont und Mitarbeiter haben die Ramanspektren ausgiebig zur Konstitutionsaufklärung von Terpenen herangezogen.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Ramanspektren in der anorganischen Chemie sind viel beschränkter, weil heteropolare Bindungen im Ramaneffekt nicht aktiv sind.

Bag

Farget

2170

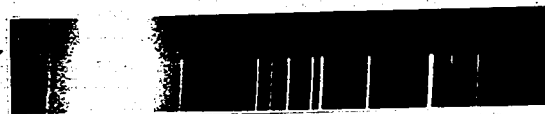
30/4.03

250001247

Heptan
2-4-IV



Heptan
2-2-3-IV



o-Xylol



m-Xylol



p-Xylol



Ergebnis der Ramananalyse eines hydrierten Polymerbenzins.

2,0 %	Isopentan,
6,0 %	n - Pentan,
1,7 ± 0,3 %	2,3 - Dimethylbutan,
1,4 ± 0,3 %	2 - Methylpentan,
1,7 ± 0,3 %	3 - " "
4,5 ± 0,5 %	n - Hexan,
3,2 ± 0,5 %	2,4 - Dimethylpentan,
6,4 ± 1,3 %	2,3 - " "
6,1 ± 1,6 %	n - Heptan,
2,9 ± 1,4 %	3 - Methylhexan,
0,9 ± 0,4 %	2,2,4 - Trimethylpentan,
15,5 ± 2,1 %	2,4 - Dimethylhexan,
1,3 ± 0,6 %	2,2,3 - Trimethylpentan,
0,8 ± 1,6 %	2,3 - Dimethylhexan,
2,3 ± 0,9 %	4 - Methylheptan,
4,0 ± 1,1 %	3,4 - Dimethylhexan,
2,0 ± 0,8 %	3 - Methylheptan,
2,0 ± 0,8 %	n - Octan,
0,3 %	Dimethylcyclohexane (?)
0,05 %	Aromaten, (mit UV - Absorption bestimmt.)
19,2 %	2 - und 3 - fach verzweigte Nonan- und - (wenig) Nonene.

Raman-Spektren isomerer Heptane

Raman-Spektren der 3 isomeren Xylole

Triptan zeigt andere Linienstruktur als das Methylpentan.

Die erregenden 3 blauen Quecksilberlinien durch Tyndall-Effekt stark verbreitert und überstrahlt. Kurze Linie des Kupferbogens für Meßzwecke, lange Linie Raman-Linie.

Mitteldruckpolymerisat vom Schwarzheidener Gasöl mit viel C₃ und C₄ bei 30 atü, 220°; hergestellt durch Dr. Schütze.

Ergebnis der Ramananalyse eines Alkylat-Benzins.

5,4 ± 0,5 %	2,3 - Dimethylbutan,
8,0 ± 1,0 %	2,4 - Dimethylpentan,
2,1 ± 0,4 %	2,3 - " "
36,4 ± 2,0 %	2,2,4 - Trimethylpentan,
11,0 ± 2,0 %	2,3,4 - " "
19,0 ± 2,9 %	2,3,3 - " "
3,4 ± 0,9 %	2,5 - Dimethylhexan,
7,9 ± 1,3 %	3 - Methylheptan,
7,0 ± 1,3 %	verzweigte Nonane.

Bag Target

2170 204

Das Benzin ist ein Alkylat aus Isobutan und Isobutylen bei 25°; Motoroktanzahl 91.
Hersteller des Benzins: Dr. Blümel.

00000000

BAG 2078

TARGET 30 / 4.03

LUDWIGSHAFEN

LUDWIGSHAVEN

(a) Production and Engineering Data on the Manufacture of Butanediol and Butynediol.

1. Summary of the heats of reaction for compounds entering into the Butadiene Synthesis.
2. Monthly Report of Diol separation and Butanediol Distillation Plant - December 1944 and January 1945.
3. Influence of diffusion on the reaction rate in Butynediol Hydrogenation.
4. Report on the removal of silicic acid from the raw Butynediol Solution.
5. Measurement of the concentration of Butanediol Solutions.
6. Solubility of silicic acid in water, Butanediol and Butynediol.
7. Average retention time of a carbon particle in the Butadiene Plant.
8. Heat of formation of Butynediol.
9. First, Second, Third and Ninth Reports on Butynediol Manufacture.
10. Monthly Report on Butanediol Manufacture.
11. Monthly utility requirements for Butynediol, Butanediol and Butadiene production.
12. Distillation equipment in Lu 392.
13. Visit of Dr. Steinhofner and Dr. Adam in Huls on May 20, 1943.
14. Monthly Reports for October 1942 on Butadiene, Butynediol, Aldol Hydrogenation, Aldol Manufacture, Butynediol Hydrogenation, Butol Distillation, Aldehyde Manufacture and Catalyst Manufacture.
15. Butadiene Distillation at Schkopau.

16. The reaction Butynediol and Propargyl Alcohol with Alkalies.
17. Byproducts of Butynediol Hydrogenation in the Reppe process.
18. Use of Socol B for esterifying Colophonium.
19. Testing of Socol DB as a Softening Agent for paper.
20. Conference on the use of Butanediol bottoms as core oil.
21. Excerpts from the record of the conference on Sucols of February 25, 1944.
22. Utilization of 1.4 - Butanediol bottoms.
23. Conference on Sucols February 25, 1944.
24. Further discussion on Sucols conference - February 25, 1944.
25. Results of experiments to determine the constitution of the lighter fractions of Butanediol bottoms.
26. Letter giving properties and designations of the various Sucols.
27. Memorandum on Core Oils.
28. The constitution of Asfluidols and Karboresins.
29. Toxicity of Diols.
30. Purity of technical Butanediol - 1.4 for special purposes.
31. Tests of a glycerine substitute.
32. Glycerine substitute 5641.
33. By-product from the Butanediol - 1.4 distillation.
34. Cutting oil.
35. Plasticizer solution.

36. Plasticizer for Polyamide.
37. Method for obtaining 4-4 Dioxydibutyl Ether.
38. Polyurethane.
39. Production of polyurethanes from the residue of 1.4 Butanediol distillation.
40. Polyurethane from Butanediol residues, testing of products.
41. Utilization of 1.4 Butanediol bottoms.
42. Testing of 4.4 - Dioxydibutyl Ether as a glycerine substitute.
43. Ammonium chloride for alkaline (core oil).
 - (b) Plant design for Butanediol and Butanediol Manufacture.
44. Plant data on Butanediol, etc.
45. Butanediol Plant Storage and Pumping Diagram.
46. Flowsheet of Butanediol Hydrogenation.
47. Impurities in acetylene in Month of May, 1943.
48. Layout and construction details of Tetrahydrofuran Plant.
49. Flowsheet of Tetrahydro Furan Plant.
50. Chemical requirements for Buna Manufacture.
51. Cost estimate for the Butanediol Plant.
52. Time schedule for starting up Ludwigshafen Buna Plant.
53. Flowsheet for 1-3 Butol.
54. Instrument flowsheet for Tetrahydro Furan.

55. Flowsheet for hydrogenation of Butanediol.
56. Building layout for Tetrahydro Furan Plant.
57. Production and chemical consumption for Butanediol Plant 1943.
58. Flowsheet for hydrogenation of Butanediol.
59. Flow sheet for hydrogen purification.
60. Hydrogenation flow sheet.
61. General plan of hydrogen works.
62. Instrument flow sheet.
63. Flow sheet of Butadiene reactor section.
64. Recovery of residues from Butanediol Manufacture.
65. Material balance on Butanediol hydrogenation.
66. Memorandum on Thermal Cracking of 1.3 Butanediol diacetate.
67. Butadiene from mixtures of 1.3 and 1.4 Butylene Glycol.
68. Experiments on splitting water from 2 methyl Butanediol 1.3.

(c) Flow sheets and drawings of
Butadiene Manufacture.

69. Table of flow sheet symbols.
70. Tankage flow sheet for Butadiene manufacture.
71. Flow sheet of Butadiene distillation. (Inert gas recovery system).
72. Flow sheet of Butadiene Distillation. (Wash tower and degasification).

73. Flow diagram for aldehyde destruction, pressure washing, and Measuring Vessels.
74. Piping diagram (Operation No. 2).
75. Butadiene distillation (equipment layout).
76. Butadiene Plant building layout.
77. Building layout - Continued.
78. Flow sheet for Butadiene distillation.
79. Electrical heating circuit of Butadiene reactors.
80. Apparatus and piping layout for Butadiene distillation refrigeration plant.
81. Arrangement of entire Butadiene distillation.
82. Flow sheet of Butadiene Reactor System.
83. Butadiene Reactor System, Pipe and Instrument Layout for high pressure steam system.
84. Flow sheet for Butyraldehyde destruction.

(d) Isobutylene Manufacture.

85. Operating description of the ET 100 Plant (Isooctane).
86. Operating description of Isobutyl oil distillation.
87. Isobutyl oil distillation flow sheet.
88. Separation of Methyl alcohol and Isobutyraldehyde.

(e) Oxo Process, etc.

89. Production of Aldehydes in the Oxo Synthesis.
90. Synthesis of Adipic Acid through the reaction of carbon monoxide on cyclic ethers, lactones, and diols.

- 91. Synthesis of acetic acid through the reaction of carbon monoxide and methanol.
- 92. Reaction of carbon monoxide with olefins and alcohols.
- 93. Report on the experiments with the Oxo reaction.

(f) Evaluation of Rocket Fuels.

- 94. Progress report on Ergol Fuel.
- 95. Experiments on the relation between ignition delay and oxygen carrier content in fuels in hypergol systems.
- 96. An ignition delay test instrument.
- 97. The ternary hypergol system - Fantol - Anis - Me 2321.
- 98. Physical and chemical investigations on 80% hydrogen peroxide solutions (T Stuff).
- 99. Corrosion experiments on metals with various oxygen carriers.
- 100. The calculation of combustion of organic compounds in the presence of nitric acid and hydrogen peroxide.
- 101. Experiments with the Hypergol Ignition Tester.
- 102. Fuels for heat engines which are not dependent on an external air supply. (Hypergol Report No. 8).
- 103. Determination of the ignition characteristics of fuels.
- 104. Investigation of rocket fuels hypergol. Report No. 2 Part 1.
- 105. " " " " " " " No. 2 " 2.
- 106. " " " " " " " No. 4 " "
- 107. " " " " " " " No. 6 " "
- 108. " " " " " " " No. 6 Append. Par 2

109. Investigation of explosives based on hydrogen peroxide, II.
110. Investigation of explosives based on hydrogen peroxide, I.
111. Equilibrium diagram for hydrogen peroxide - Water.
112. Final decomposition temperature of T stuff.

(g) Explosive decomposition of Acetylene.

113. Decomposition pressure of acetylene - Methane mixtures.
114. Decomposition pressure of acetylene - Nitrogen mixtures.
115. Conference - Safety in acetylene production.
116. Notice on the fire in the Butynediol Factory.
117. Acetylene content in Air.
118. Experiments of acetylene decomposition - Summary Report.
119. Acetylene drying.
120. Report on acetylene decomposition in the Butynediol reactors - Schkopau.
121. Commercial production and purification of acetylene.
122. Measurement of chlorine and sulphur in acetylene - Leuna 606.
123. Minutes of meeting on acetylene decomposition, November 25, 1941.
124. Method to prevent decomposition of acetylene under pressure.

125. Report on meeting on acetylene decomposition, December 10, 1941.
126. Experiments with explosion arrester for acetylene.
127. Prevention of acetylene-air explosions with CO₂ and N₂.
128. Explosion arrester for acetylene decomposition.
129. Ignition experiments with acetylene - CO₂ Mixtures.
130. Experiments on acetylene decomposition.
131. Decomposition of acetylene, concentrated and dilute, by employment of initial ignition.
132. Explosion experiments with Vinyl Acetylene.

(h) Manufacture of High Concentration Hydrogen Peroxide (T-Staff)

133. Standardized testing of T-Staff Catalyst.
- ~~134. Discussion on further work on decomposition of T-Staff.~~
135. Work on hydrogen peroxide distillation.
136. Aluminum tanks for hydrogen peroxide.
137. Investigation of decomposition of T-Staff by catalysis.
138. Storage instruction for T-Staff.
139. Instructions for handling T-Staff storage.
140. Conditions for transfer of D1R and D2R.
141. Protection against explosives and incendiaries for T-Staff storage.
142. Drawing of aluminum tank for T-Staff storage.

143. Plan for manufacture of T-Stuff.
144. Flange and tube specifications for T-Stuff storage.
145. Memorandum on aluminum tanks.
146. Memorandum on transport of T-Stuff.
147. Hydrogen peroxide distillation; 2-Stage evaporation, in one column with two ~~samples~~. SUMPS.
148. Physical data on T-Stuff.
150. Preparation 77.
151. Solvent for manufacture of T-Stuff.
152. Calculations on concentration of 20% T-Stuff.
153. Drawing of aluminum storage container for T-Stuff.
154. Drawing of aluminum storage container for T-Stuff.
155. Drawing of aluminum storage container for T-Stuff.
- ~~156. Ethylanthraquinone T-Stuff process.~~
157. Conference on steel requirements for T-Stuff Plant.
158. Manufacture of H_2O_2 using organic peroxide as intermediates.
159. Method of preparation of H_2O_2 .
160. Method of catalytic reduction of free fatty acids to the corresponding alcohols.
161. Method of preparing peroxides, especially H_2O_2 .
162. Method of preparing peroxides.
- ~~163. Preparation of H_2O_2 and alkali peroxides through auto-oxidation of Organic Compounds.~~
164. Method of production of H_2O_2 .

(i) Hydrogen Supply at Ludwigshafen.

- 165. Memorandum on hydrogen production at Leuna and Oppau.
- 166. Electrolytic hydrogen balance at Leuna.

(j) Physical Data on Butadiene.

- 167. Thermodynamic constants of 1.3 Butadiene.
- 168. Physical constants of materials involved in Butadiene manufacture.

(k) Physical and chemical Properties of Acetylene and Some ~~DERIVATIVES~~.*DERIVATIVES*

- 169. Physical and chemical properties of acetylene and some derivatives.
- 170. Analysis for chlorine, sulfur and phosphorous in acetylene.

(l) Ignition Characteristics of Motor Fuels and Improvement of Same.

- 171. Current problems under consideration at the Engine Labs at Oppau.
- 172. Octane numbers of various organic compounds.
- 173. Preparation, properties, and uses of a tertiary Butyl Ether.
- 174. Additives to aviation fuel.
- 175. Fuel testing.
- 176. Use of peroxide for improvement of diesel fuels.
- 177. Micro burning chamber experiments.

178. Höchst SR (Diesel Oil Additive)
179. Explosive experiments with tetranitromethane S₂ and S₃ mixtures.
- (m) Purification of Acetane.
181. Acetane purification in Oppau 648 in 1943.
182. Visit to Knappsack (Acetane purification).
183. Method for separating acetane from acetylene.
- (n) Utilization of Propargyl Alcohol.
184. Golpanol B.
185. Sucol B.
186. Reaction products of propargyl alcohol.
187. Separation of propargyl alcohol from Methanol.
188. Application for trade mark, "Golpanol."
189. Product B as a pickling medium.
190. Product PL as a pickling medium.
191. Use of propargyl alcohol as rust remover.
192. Distillation of propargyl alcohol.
193. Production of propargyl alcohol from acetylene and formaldehyde.
- (o) Purification of Acetylene.
194. Memorandum on purification of acetylene.
195. Absorption of acetylene.
196. Design of acetylene purification plant.
197. Conference on acetylene purification.

198. Acetylene hydrogenation experiments in Piesteritz.
199. Production of dry acetylene.
200. Conference in Piesteritz on production of dry acetylene.

(p) Manufacture of Organic Chemicals.

201. Method of preparing unsaturated carbonic acid amide.
202. Method for preparing Pentachlorbutadiene.
203. Method and apparatus for continuous sulfonation and for neutralization.
204. Method of preparation of Cation Exchange Synthetic Resins.
205. Method for preparing high molecular weight fatty acids.
206. Reaction of water gas with Tetrahydrofuran.
207. Reaction of carbon monoxide and Tetrahydrofuran in the presence of a cobalt catalyst.
208. Preparation of adipic acid from tetrahydrofuran and carbon monoxide.
209. Nitroalkenes and their reactions.
210. Dichloroacetylene.
211. Condensation products of lactones and organic acids.
212. Preparation of 4,4 Dichlorodibutyl ether from suberic acid.
213. Production of aldehydes from Butynediol.

(q) Miscellaneous.

214. Production of Dipropylcarbinol.
215. Proceedings of the technical distillation Committee, Schkopau, May, 1944.
216. Method of recovery of metals from catalysts.
217. Method of preparation of cyclic ethers.
218. Method of preparation of Tetrahydrofuran.
219. Method of preparation of carboxylic acids.
220. Analysis of products of the Glycerin synthesis.
221. Production of conversion products of Allyl compounds.
222. Recovery of cobalt from nickel ores.
223. Recovery of benzene in activated charcoal Plant.
224. Vapor pressure, density and viscosity of aliphatic amines.
225. Explosion experiments with vinyl acetylene (Part II).
226. Production of dioxypolybutyl ethers.
227. Synthesis of cycloheptanol.
228. Production of poly condensation products.
229. Batch production of hexamethylenediamine.
230. Hydrogenation of adipic acid dinitrile to hexamethylene diamine.
231. Status of methods of hydrogenation of adipic acid dinitrile to hexamethylenediamine.
232. Colorless, water-soluble sizing from polyvinyl compounds.
233. Experiments on the separation of silicic acid from Butynediol solutions.

234. Separators for final purification of Butynediol solution.
235. Silicic acid content and PH of technical Butanediol solution.
236. Visit to the Huls Chemical Works.
237. Visit to Schkopau.
238. Cracking of diacetates.
239. Formate cracking.
240. Preparation of Butadiene from formates of Butylene Glycols.
241. Production of Butadiene from 1.4 Butylene Glycol.
242. Abstract of two papers on heat transfer.

00000015

c Ludwigshafen

2078

30/4.03

(A) Production and Engineering
Data on the Manufacture of
Butanediol and Butenediol

Butadien

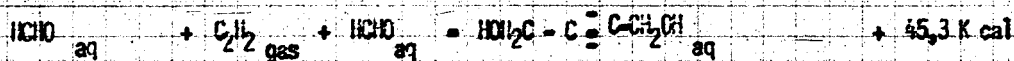
0000016

2078-4

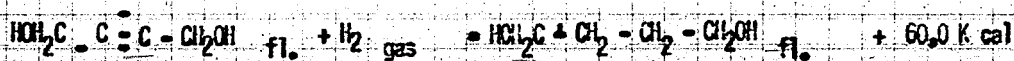
30/4/83

Übersicht über die bei den einzelnen Stufen der Butadiensynthese auftretenden Reaktionen.

1. Butandiol-1,4-bildung.

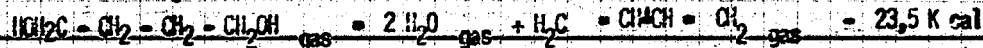


2. Butandiol-1,4-bildung.

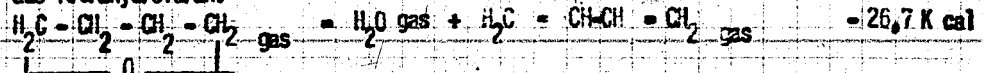


3. Butadienbildung.

a) aus Butandiol-1,4:



b) aus Tetrahydrofuran:



Butadien

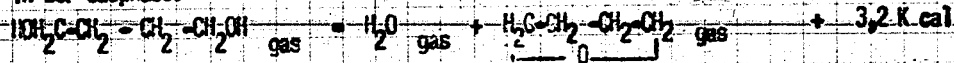
1000000017

2078-1

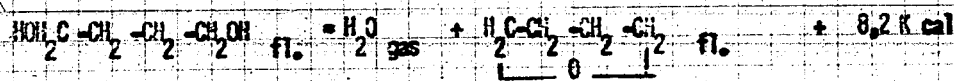
3014,03

4. Tetrahydrofuranbildung.

a) in der Gasphase:

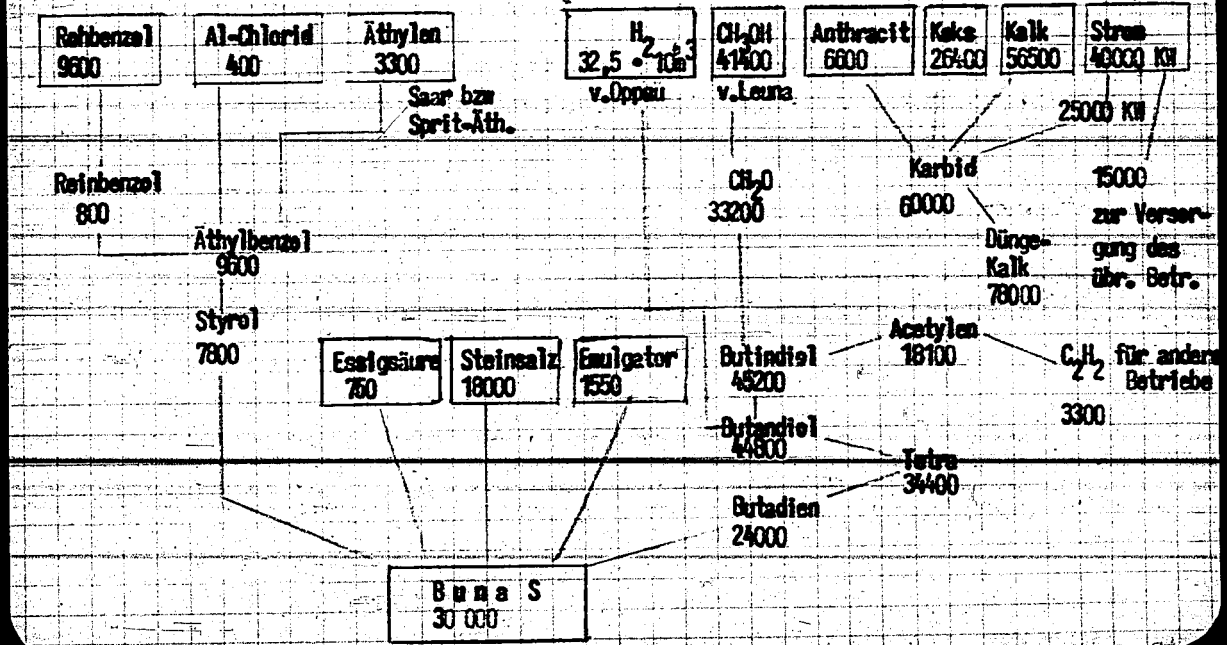


b) in flüssiger Phase:



2018-1
100000018 30/4.22

Menschen Buna



2078-1

30/4/02

Rohmaterialien
nach Kalkulation

1000000/2

	für 100kg n. Kalkul.	Stu/ta	tl/ta	für 100 kg Butadien
<u>Butandiol</u>				187,9
Acetylen	31,49	1,77	1 180,6	59,2
Formaldehyd	74,21	4,18	2 788	139,5
Kontakt	0,84	0,047	31,4	1,6
NaHCO_3	0,13	0,007	4,7	0,24
NaOH	0,3	0,017	11,3	0,55
Aktivkohle	0,75	0,042	28,0	1,37
<u>Butandiol</u>				182,9
Kontakt	0,28	0,015	10,0	0,51
Wasserstoff	65,8	3,61	2 407,9	120,33
<u>Butadien</u>				
Kontakt	12,0	0,36	240	12,0
KOH	0,3	0,009	6	0,3

Energien nach Kalkulation

100000020

2078-1

30/4.03
D. P.

für 100 kg	H D	to		Stu-to (8000 t.J.)				Ta-to (24 t. Tag)	
		H D	H D	H D	H D	H D	H D	H D	
Bittendiol	-	0,33	0,14	-	18,56	7,89	-	445	189,6
Bittendiol roh	0,009	-	0,07	0,54	-	3,79	12,9	-	90,9
Bittendiol rein	-	0,14	0,18	-	7,26	7,79	-	174	234,9
Bittadien	0,48	-	0,46	14,49	-	13,60	346,0	-	331,0
Summe	0,489	0,47	0,85	15,03	25,82	35,27	360,9	619	846,4
ohne Bittadien	0,489	0,33	0,67	15,03	18,56	27,48	360,9	445	611,5
Tetra	-	0,06	0,012	-	1,69	0,40	-	40,4	9,71
Summe mit Tetra	0,489	0,38	0,682	15,03	20,25	27,88	360,9	485,4	621,2

2078-1

30/4.03

Energien nach Kalkulation:

1000000

Strom

Wasser

Stickstoff

	kwh für 100 kg	kwh / Stu (8 000 i..l.)	cbm für 100 kg	cbm/Stu (8 000 i..l.)	cbm für 100 kg	cbm/Stu (8000 i..l.)
Burindiel	33,16	1 867	4,35	244,9	0,30	16,9
Burandiel roh	40,40	2 218	5,99	328,9	0,29	15,9
Burandiel rein	0,46	24,7	10,00	490,0	0,19	10,2
Buradifen	56,00	1 600	37,50	1 125,0	2,00	60,0
Summe	130,02	5 709,7	57,84	2 188,8	2,78	103,0
Summe ohne Bur.rein	129,56	5 765,0	57,84	1 698,8	2,59	92,8
Tetra	13,15	443,0	2,61	87,9	0,3	10,1
Summe mit Tetra	142,71	6 208,0	60,45	1 786,7	2,89	102,9

2078-1
30/4.03

Filterwasser u. Rückkühlwasser

Fall 1: ohne die Tetrahydrofuranstufe.

	Filterw.	Rückkühlw.	Bemerkungen
Butindiol Ofenbau	30 m ³ /h	200 m ³ /h	Je nach Brauchbarkeit evtl. auch 100-125 m ³ /h Filterw. u. kein Rückkühlwasser
Butindiol- Destillation	-	178 "	160 m ³ /h P1-Kol. 18 " Methanol-Kol. 16 " Rückkühlw. gehen nicht zurück sondern i. Abw.
Hydrierung Butandiol- Destillation	350 "	-	ungünstigster Fall t=25° 160 m ³ gehen nicht zurück, sondern i. Abwasser
Butadien	775 "	125 "	ohne Kälteanlage 77 Filterwasser weniger
Fall 1:	1 155 m ³ /h	863 m ³ /h	

Fall 2: ohne Butandiol-D. st. über Tetrahydrofuran

Tetrahydro- furan	200 m ³ /h	-	zusätzlich 17 m ³ Brunnenw. Bei Ausfall der Dampföhler 80 m ³ Wasser entspr.
----------------------	-----------------------	---	--

Fall 2B 1 355 m³/h 503 m³/h

Bei Betrieb der Acetaldehydfabr. werden zusätzlich 200 m³ u. bei der Propargyl-Alk.-Fabr. weitere 150 m³ Rückkühlwasser gebraucht.

Fall 1:	1 155 m ³ /h	1 213 m ³ /h
Fall 2:	1 355 m ³ /h	853 m ³ /h

10000000??

200000023

2078-2

30/4.03

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A/RH.
Diol-Abteilung
Butandiol-Destillation

Monatsbericht: Dez. 1944 u. Jan. 1945

Bericht des Herrn Dr. Möller
vom 27. Februar 1945

Herrn Dr. Möller
Herrn Dr. Möller

Herrn Dr. Möller

200000024

Butandiol-Destillation

Dezember 1944 und Januar 1945

27.2.45

Dr. NS/No

Erzeugung:

1.4-Butol t	Butol- verlauf t	Dest.- Rückst. t	Rohal- kohole t	Butanol- verlauf t	Butanol B III t	Stadtl- Erzatz t	Sucel B t
39,84	-	2,8	38,1	3,6	5,4	-	10,8

Rohmaterialien:

	Zugang t	Verbrauch t
Rohbutollösung	110,0	118,0
Rohbutol in der Rohlösung	38,0	41,0
Rohalkohole Lu 158	0,8	0,8
Methanol	-	-
Rohalkohole Lu 532	-	-

Vorrat:

Rohbutol (in der Rohlösung)	-
Rohbutol (im Verlauf und Rückstand)	-
Butandiol dest.	-
Butandiol rein	-
Rohverlauf	-
Reinverlauf	-
Rohalkohole Tank 116/131	-

-/-

20000025

Abgaben:

Butandiol dest. nach Butadienfabrik Lu 167	45,0	t
Butandiol rein Versand	0,337	t
Verlaufbutol nach Lu 134	-	t
Rohalkohole nach Schkopan	19,1	t
Butanolverlauf von Lu 532 nach Op 44	-	t
Butanol B III von Schkopan übernommen	-	t
Sucol B Versand	-	t

Fliegenschaden:

Rohbutol	57 600	kg
Butandiolverlauf	12 400	kg
Butandiol dest.	2 337	kg
Butandiol dest. rein	945	kg
Sucol B	15 300	kg
Butanol-Vorlauf	3 600	kg
Butanol B	5 400	kg

Ansätze:

Butandiol dest.	97,5	%
Reinverlauf	-	%
Rückstand (bez. auf die Rohlösung)	2,4	%
Rückstand (bez. auf Reinbutol)	7,0	%
Butanolverlauf (bez. auf den Rohalkoholverbrauch in Lu 532)	-	%
Butanol B III (bez. auf den Rohalkoholverbrauch in Lu 532)	-	%

-/-

200000026

Energieverbrauch:

	Gesamtmenge	Menge pro t Butol
Filterwasser	2 200 m ³	55 m ³
Rückkühlwasser	95 000 m ³	240 m ³
Luft	-	-
Stickstoff	-	-
H.D.-Dampf	384 t	9,5 t
N.D.-Dampf	83 t	2,0 t
Trinkwasser	-	-
Stromverbrauch	-	-

Fliegerschaden:

Die Destillation wurde am 15.12. und 2.1.45 durch 4 Sprengtreffer beschädigt.

Am 15.12.44 fiel eine Bombe in die Südwestecke des Baus. Schwere Schäden entstanden hierdurch an den Bedienungsständen der An-, Reinvorlauf-, Rohvorlauf-, VW- und B-Kolonne.

Ferner wurde die Vorlage für destilliertes Butandiol verschoben, die Rücklaufpumpen mit den Motoren zur Butol-Kolonne und die Sumpfabgabepumpen für den Destillationsrückstand zerstört.

Am 2.1.45 fiel eine Bombe an die gleiche Stelle wie beschrieben und eine 10 Ztr. Bombe in die Mitte des Baus. Eine leichtere Bombe streifte die B-Kolonne. Diese beiden Treffer beschädigten die Wasser-Kolonne sehr schwer. Die Kolonne wurde seitlich aufgerissen und 7 Böden demoliert. Durch den Luftdruck wurde das Brückenrohr abgerissen. Dann wurden die Umwälzpumpen und die Sumpfvorlage der Kolonne verschoben und die Sumpfpumpenabgabestation vollständig zerstört.

Weiterhin wurde, an der B-Kolonne die Sumpfabgabestation, die Vorlagen für Butanol feucht und Butanolwasser und der Scheidekasten verschoben und die Pumpen mit den dazugehörigen Elektromotoren teilweise vernichtet.

Splittereinschläge im Sumpf erhielt die Ausquetschkolonne. Inwieweit die Böden dieser Kolonne beschädigt sind, kann erst nach erfolgter Demontage gesagt werden.

Die Eisenkonstruktion des Baus wurde ebenfalls beschädigt.

Im Tanklager wurde der Tank 145 (Reinvorlauf-tank) durch einen Treffer aufgerissen und die Tanks für Butol + Rückstand (Tank 139) und der Ver-ratstank 144 für Sucol B beschädigt. Der Tank 131 für Rohalkohole geriet am Mannlochdeckel in Brand und konnte mit Kohlensäure abgelöscht werden.

Die Holzrohrbrücke zwischen Lu 158 und dem Tanklager geriet ebenfalls in Brand. Die Rohrbrücke wurde durch den Einsatz von 2 Handluftschutzspritzen durch Herrn Dr. Steinhöfer vor dem Einsturz bewahrt.

Für die Instandsetzung der Schäden muß bei dem derzeitigen möglichen Schlossereinsatz mit 5 - 6 Monaten gerechnet werden. Bei 30% der Vollproduktion kann auf die Wasser-Kolonne verzichtet werden; in diesem Falle wird man mit einer Reparaturzeit von 3 - 4 Monaten rechnen müssen.

Arbeitseinsatz der Butandiol-Destillation Lu 158:

Dezember 1944

Rückkühlturm	400	Std.
Transformatorhaus	200	"
Physikalischer Betrieb Lu 557	40	"
Kabelnetz	298	"
Verkehrswesen	622	"
Wasser-Reinigung	139	"

Januar 1945

Wasser-Reinigung Lu 404	372	Std.
Kabelnetz	163	"
Gerüstbau Holzwerkstätte	351	"
I.G.-Wohnung Dir. Dr. Reppe und Dr. Steinhofer	169	"
Behebung des Fliegerschadens in Lu 158 (Schaden vom 15.12. und 2.1.45)	2802	"
Materialverpackung Lu 157	372	"

31.12.44

	Deutsche			Ausländer		Gesamtstd.
	Normal Std.	Schicht Std.	Frauen Normal Std.	Männer Normal Std.	Frauen Normal Std.	
Urlaub	383	24	5	0	0	412
Krank	419	0	80	10	51	560
Fehl-Std.	129	21	21	323	25	519
Überstd.	56	31	1	2	0	90
Soll	3 060	967	1 094	1 530	1 995	8 646
Geleistet	2 185	953	989	1 199	1 919	7 245
	71,4 %	98,5 %	90,4 %	78,3 %	96,2 %	83,7 %

o/o

Belagsschaft:

	Stand 30.11.44	Stand 31.12.44	Zugang	Abgang
Deutsche Stammarbeiter - Fach	7	7	-	-
" " - Hilf	3	3	-	-
" dienstverpfl. Facharb.	8	8	-	-
Jungwerker	5	4	-	1
Jugendliche Arbeiter	1	1	-	-
Deutsche Stammarbeiterinnen - Fach	1	1	-	-
" " - Hilf	3	3	-	-
" dienstverpfl. Facharb.	2	2	-	-
Ausländer männlich - Hilf	10	8	-	2
" weiblich - "	1	1	-	-
Starbeiter männlich	1	1	-	-
" weiblich	8	8	-	-
Gesamt	50	47	-	3

31.1.45

	Deutsche		Ausländer		Gesamtstd.
	Männer Normal Std.	Frauen Normal Std.	Männer Normal Std.	Frauen Normal Std.	
Urlaub	167	-	554	-	738
Krank	594	-	138	69	903
Fehl-Std.	437	58	105	519	1 279
Überstd.	45	3	-	-	48
Soll	3 489	750	1 153	1 050	8 328
Geleistet	2 336	695	356	462	5 456
	66,9 %	92,6 %	30,8 %	43,0 %	65,5 %

Diol-Abteilung

Ludwigshafen/Rhein, den 13.12.44
Dr. Schos/Ms

300000029

Notiz.

2078-3
30/4103

Über den Einfluß der Diffusion auf die Verweilzeit und den chemischen Umsatz bei der Butindiol-Hydrierung.

Die Raum-Zeit-Ausbeute der Butindiol-Hydrierung ist außerordentlich gering, sie beträgt nur ca $\frac{1}{10}$ der Menge (bei $\frac{1}{6}$ der Wärmebildung) der Methanolsynthese. Dies steht zweifellos in Zusammenhang mit der effektiven Verweilzeit der Einzelteilchen des kontinuierlichen Umsatzes, die überraschend ungleichmäßig befunden wurde.

Die ungleichmäßige Verweilzeit kann ihrerseits zwei Ursachen haben:

- 1.) die Strömungsverhältnisse (Bachbildung, Randgängigkeit usw.), für die zwar einige Hinweise bestehen, die aber sehr unsicher sind und die ungleichmäßige Verweilzeit nicht befriedigend erklären.
- 2.) die Diffusion der Reaktionslösung ins Innere der Kontaktkörper, über die noch gar keine genaueren Vorstellungen bestehen.

Daher wurde über die letztere Ursache am Chemisch-techn. Institut der T.H. Darmstadt eine Untersuchung begonnen, welche zeigt, daß die wissenschaftliche Untersuchung Aussichten bietet, dieses schwierige Problem nicht nur der Butindiol-Hydrierung, sondern der techn. Katalyse überhaupt einer Lösung näher zu bringen.

Es wurden die von der physikalischen Chemie (meist erst in allerletzter Zeit) entwickelten Begriffe und Formeln auf das vorliegende Problem angewandt:

Umsatzgeschwindigkeit als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche und der Transportgeschwindigkeit der Reaktions-
teilnehmer zur bzw. von der Oberfläche,

Ausnutzungsgrad der Poren, spez. Durchlässigkeit, Porenausschaltung,

Katalysatorkoeffizient, Diffusionskoeffizient.

Die erforderlichen Daten wurden gemessen. Die Definitionen und Ableitungen sind (notwendigerweise) recht kompliziert und wenig anschaulich. Sie sind aber grundsätzlich auf das vorliegende Problem

anwendbar und führten nicht zu Widersprüchen mit den Erscheinungen des Betriebes. Hier sei nur kurz das Ergebnis mitgeteilt:

Für die erste Stufe der Hydrierung des Butindiols werden nur 0,1% der in den 3 mm Kontaktsträngen vorhandenen äußeren und inneren Poren-oberfläche ausgenutzt. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit und Porosität von relativ geringem Einfluß, bestimmend ist vielmehr die geringe Diffusionsgeschwindigkeit im Innern des Kontaktes und damit die Größe des Kontaktkorns. Der Diffusionskoeffizient der Butindiollösung ist mit $2 \cdot 10^{-6}$ um vier Größenordnungen kleiner als bei Gasen ($1 \cdot 10^{-2}$). Je größer das Kontaktkorn und seine Porosität, umso länger werden die Diffusionswege und damit die Verweilzeit im Innern.

^{die} Für langsamer verlaufenden weiteren Hydrierstufen beträgt die Ausnutzung der Poren höchstens 5%.

Danach ergibt sich als ideale Form ein Kontakt bei dem nur die äußere Schicht porös ist. Bei der Formgebung müßten auch die strömungstechnischen Momente beachtet werden. Der Kontakt könnte z.B. aus Böden, Netzen oder besonders geformten Füllkörpern bestehen, welche die durch die Strömung verursachte Ungleichmäßigkeit der Verweilzeit verhüten.

Dadurch könnten sich ganz neue Gesichtspunkte ergeben:

Die Kontakte würden leichter und billiger herstellbar sein. Die Auflösung der Kieselsäure würde auf einen Bruchteil zurückgehen. Die Umlagerung zu Oxybutyraldehyd, der z.Z. die Leistung der Hydrieröfen bestimmt und die vornehmlich in der ins Innere diffundierten an Wasserstoff verarmten Lösung erfolgen wird, würde unterdrückt werden.

W. W. W.

anwendbar und führten nicht zu Widersprüchen mit den Erscheinungen des Betriebes. Hier sei nur kurz das Ergebnis mitgeteilt:

Für die erste Stufe der Hydrierung des Butindiols werden nur 0,1% der in den 3 mm Kontaktsträngen vorhandenen äußeren und inneren Poren-oberfläche ausgenutzt. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit und Porosität von relativ geringem Einfluß, bestimmend ist vielmehr die geringe Diffusionsgeschwindigkeit im Innern des Kontaktes und damit die Größe des Kontaktkorns. Der Diffusionskoeffizient der Butindiollösung ist mit $2 \cdot 10^{-6}$ um vier Größenordnungen kleiner als bei Gasen ($1 \cdot 10^{-2}$). Je größer das Kontaktkorn und seine Porosität, umso länger werden die Diffusionswege und damit die Verweilzeit im Innern.

Für ^{die} langsamer verlaufenden weiteren Hydrierstufen beträgt die Ausnutzung der Poren höchstens 5%.

Danach ergibt sich als ideale Form ein Kontakt bei dem nur die äußere Schicht porös ist. Bei der Formgebung müßten auch die strömungstechnischen Momente beachtet werden. Der Kontakt könnte z.B. aus Böden, Netzen oder besonders geformten Füllkörpern bestehen, welche die durch die Strömung verursachte Ungleichmäßigkeit der Verweilzeit verhüten.

Dadurch könnten sich ganz neue Gesichtspunkte ergeben:

Die Kontakte würden leichter und billiger herstellbar sein. Die Auflösung der Kieselsäure würde auf einen Bruchteil zurückgehen. Die Umlagerung zu Oxybutyraldehyd, der z.Z. die Leistung der Hydrieröfen bestimmt und die vornehmlich in der ins Innere diffundierten an Wasserstoff verarmten Lösung erfolgen wird, würde unterdrückt werden.

L. W. ...

30/4.03

2078-4

43

400000031

Bericht über die Entfernung der Kieselsäure aus der Rohbutindiollösung

Bericht des Herrn Dr. Burger, Diol-Abteilung Lu,
vom 27. November 1944

Herrn Dr. Herrhofer

z. Verbleib

400000032

Bericht Dr. Burger

Über die Entfernung der Kieselsäure aus der Rohbutindiollösung.

Die Butindiollösung, wie sie aus der Rohdestillationskolonne abläuft, enthält noch Kieselsäuremengen von rund 0,025 %. Diese verursachen nicht nur in den Kühlern im Verein mit organischen Verbindungen lästige Verkrustungen, sondern dürften auch ungünstig auf die Lebensdauer des Kontakts einwirken, auf dem sie sich vermutlich niederschlagen. Durch die vorgeschene Reinigung des Rohbutindiols mit Karboraffin werden wohl die färbenden organischen Kondensationsprodukte entfernt, nicht aber die Kieselsäure.

Wir suchten daher nach einer Methode, die lästige Verunreinigung zu beseitigen und glauben sie, angeregt durch einen Aufsatz von Dipl. Ing. Wesly⁺⁾ , in der Zugabe entweder von Magnesiumhydroxyd oder von Calciumhydroxyd bzw. von Gemischen beider,⁺⁺⁾ gefunden zu haben, die in genügender Menge zugesetzt, den Kieselsäuregehalt der Lösung nach vorgenommener Filtration auf wenige Procente des ursprünglichen Werts herunterdrücken.

Die Versuche wurden im allgemeinen so durchgeführt, dass im Reihenversuch je 1 l der nicht alkalisierten Butindiollösung (ca. 57 %ig) mit einem P_H von rund 4 mit den angegebenen Zusätzen versehen und dann 1 Stunde bei 75-85° unter gleichen Bedingungen gerührt wurde. Das Gemisch wurde hierauf filtriert, über Nacht stehen gelassen, nochmals filtriert und ein Teil des Filtrats zur Analyse gegeben. Die P_H -wertbestimmung wurde im allgemeinen mit der Antimonelektrode ermittelt.

⁺⁾ Chem. Zeit. [1943] Nr. 24, 338 uf.

⁺⁺⁾ hierzu eignet sich das im Handel befindliche Magnohydrat¹, das durch Brennen von Dolomit erhalten wird.

Resultate:

1.) Karboraffin adsorbiert aus der analkalisierten Lösung keine Kieselsäure, wohl aber wird ein gewisser Prozentsatz aus der nicht analkalisierten Lösung zurückgehalten. Er beträgt ungefähr 10 % (s. Tabelle II)

2.) Bei längerem Stehen analkalisierter Butindiolösung (7 Tage) bei Zimmertemperatur wird praktisch keine Kieselsäure ausgeschieden. $p_H = 6,8$.

3.) Magnesiumhydroxyd und ebenso "Magnhydrat" $[Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2]$ in trockener Form zugegeben scheiden aus der Butindiolösung beträchtliche Mengen Kieselsäure ab. So werden bei einer Zugabe von 0,8 % zur Butindiolösung in beiden Fällen 87,5 % der vorhandenen Kieselsäure entfernt. (s. Tabelle III)

Eine ähnlich gute Wirkung zeigt Kalziumhydroxyd techn. Dagegen fällt der Effekt bei Aluminiumhydroxyd wesentlich ab. $Ca(OH)_2$ bindet bei 8 % Zugabe 85,7 %; $Al(OH)_3$ dagegen nur 60 % der vorhandenen Kieselsäure (s. Tabelle III)

4.) Eine wesentliche Steigerung erfährt die Wirkung von Magnesiumhydroxyd, wenn es nicht in fester gepulverter Form, sondern frisch gefüllt, also mit grosser Oberfläche zur Anwendung kommt. Eine ähnliche Wirkung, die praktisch zwar nicht genügt, zeigt auch Aluminiumhydroxyd. Dagegen ist die Wirkung von frisch gefülltem Kalziumhydroxyd nicht besser wie die von festem.

frisch gefülltes Hydroxyd	entferntes SiO_2
$Mg(OH)_2$	98 %
$Ca(OH)_2$	92 %
$Al(OH)_3$	75 % (s. Tabelle III)

- 5.) Keines von den angeführten Hydroxyden adsorbiert in den angewandten Formen. Die zürbenden Bestandteile der Rohbutindiolösung, die bekanntlich von Carboraffin aufgenommen werden. Ihre Anwendung kann somit die Kohlereinigung nicht ersetzen.
- 6.) Durch gleichzeitige Zugabe eines der drei Hydroxyde und 0,3 % Carboraffin wird weder die Wirkung der betreffenden Base auf die Bindung der Kieselsäure noch der Entfärbungseffekt der Kohle nennenswert beeinflusst (s. Tabelle II!).
- 7.) In welcher Weise die Bindung der Kieselsäure geschieht (ob chemische Bindung, Adsorption oder Verdrängung) liess sich bisher nicht einwandfrei klären. Es steht jedoch fest, dass durch die Erhöhung des P_H -werts bei Zugabe von Natronlauge der Kieselsäuregehalt der hernach filtrierte Lösung herabgesetzt wird (beim Erhöhen von P_{H4} auf $P_{H6,8}$ um ungefähr 10 %). Im Einklang mit dieser Feststellung konnten wir bei Zugabe⁺ von Salzen eine Verringerung des Kieselsäuregehalts in der filtrierte Lösung entsprechend des P_H -werts aufzeigen. (s. Tabelle IV!).

Auch durch Zugabe von gepulvertem Quarzsand, als Kristallisationsanreger gedacht, wurde eine gewisse Menge Kieselsäure gefällt (s. Tabelle I!).

Kritik an den Versuchen:

Der Maximalfehler der Kieselsäurebestimmung beträgt nach unseren Erfahrungen bei Werten in der Grössenordnung von etwa 0,005 % rund 10 % und dürfte bei niedrigeren Werten noch weiter ansteigen. Für die P_H -messung verwendeten wir den P_H -Messor des Phys. Labors, der aber, wie sich später herausstellte, gegenüber einem gleichartigen Messinstrument eine Abweichung des P_H -werts von 2 Dezi-

⁺) Diese Zugabe erfolgte entsprechend der praktischen Aufgabestellung nicht in gleichen Molmengen sondern gleichen Gewichtsmengen.

400000035

malstellen aufwies. Ausserdem war er während der Versuchszeit einmal in Reparatur, so dass wir in der Zwischenzeit die P_H -messung behelfsmässig mit Merck'schem Indikatorpapier durchführten. Die Dezimalstellen der angeführten P_H -werte sind also mit Vorsicht aufzunehmen.

Für die Zusätze verwendeten wir Merck'sche Präparate für die Analyse mit Ausnahme des Calciumhydroxyds fest, das in reiner Form im Werk nicht mehr aufzutreiben war.

Alle 3 genannten Fehler dürften den praktischen Wert der Resultate nicht wesentlich beeinträchtigen.

Gegenüber der Kalkmilch ist Magnesiumhydroxyd durch eine sehr geringe Löslichkeit ausgezeichnet. Dies sei deshalb erwähnt, weil für die Darstellung von Hydrofuran möglichste Freiheit der Lösung an Salzen erwünscht ist. Dagegen hat die Kalkmilch den Vorteil ohne weiteres greifbar zu sein, da techn. Kalk in grössten Mengen und dadurch billigst in unserer Karbidfabrik zur Verfügung steht.

Löslichkeit in Wasser:

$Mg(OH)_2$	bei 18°C	$11,8 \cdot 10^{-2}$ g/in 100 g Lösung
$Ca(OH)_2$	bei 20°C	$18,4 \cdot 10^{-4}$ g/in 100 g Lösung

-/-

400000036

Tabelle I

Bindung der Kieselsäure in der destillierten Rohbutindiolösung
durch Zugabe fester Stoffe.

a) Carboraffin

Versuch Nr. 21 444				3444		
nicht alkalisierte Lösung				analkalisierte Lösung		
Menge	p _H	SiO ₂ - gehalt d. Lösung	sonach restliche SiO ₂	p _H	SiO ₂ - gehalt d. Lösung	sonach restliche SiO ₂
%		%	%		%	%
0	4	0,030	100	5,1	0,010	100
0,3	4	0,026	87	5,7	0,010	100
1,5	4	0,027	90	5,4	0,010	100
3	4	0,027	90	5,9	0,010	100

b) gepulverter Quarz

Versuch Nr. 31 844			
nicht alkalisierte Lösung			
Menge	p _H	SiO ₂ - gehalt d. Lösung	sonach restliche SiO ₂
%		%	%
0	2,7	0,029	100
1	2,7	0,023	90

Tabelle II

Menge Basenzusatz	P _H	SiO ₂ -gehalt d. Lösung	sonach restliche SiO ₂	P _H	SiO ₂ -gehalt d. Lösung	sonach restliche SiO ₂	P _H	SiO ₂ -gehalt d. Lösung	sonach restliche SiO ₂	P _H	SiO ₂ -gehalt d. Lösung	sonach restliche SiO ₂
Versuch Nr. verwandte Base		11 444			19 544 a			19 544 b			22 344	
		Mg(OH) ₂ fest			Mg(OH) ₂ gefüllt			Mg(OH) ₂ gefüllt + 3%o Karboraffin			Magnohydrat fest	
0	4,3	0,024	100	4,3	0,022	100	4,3	0,022	100	4,3	0,024	100
0,08	5,0	0,023	95,8	6,0	0,013	59,1	6,0	0,012	54,5	8,0	0,010	42
0,4	6,5	0,007	29,2	5,5	0,0004	1,3	6,0	0,001	4,6	8,5	0,004	16,7
0,8	6,0	0,003	12,5	6,6	0,0004	1,8	6,6	0,0003	3,6	3,5	0,003	12,5
Versuch Nr. verwandte Base		2 544			4 544			22 544				
		Al(OH) ₃ fest			Al(OH) ₃ gefüllt			Al(OH) ₃ gefüllt + 3%o Karboraffin				
0	4,2	0,030	100	4,3	0,028	100	4,2	0,025	100			
0,08	4,1	0,030	100	3,8	0,010	55,7	4,5	0,016	64			
0,4	3,7	0,021	70	4,6	0,010	35,7	5,5	0,010	40			
0,8	3,8	0,010	33	5,0	0,007	25,0	5,5	0,000	24			
Versuch Nr. angewandte Base		14 944			18 944			21 944			21 944	
		Ca(OH) ₂ techn. fest			Ca(OH) ₂ gefüllt			Ca(OH) ₂ gefüllt + 3%o Karboraffin			Ca(OH) ₂ fest + 3%o Karboraffin	
0	4	0,023	100	3,6	0,040	100	3,5	0,040	100	3,5	0,033	100
0,08	5	0,014	60,9	5	0,032	90	4,5	0,029	72,5	3,5	0,030	90,9
0,4	6	0,005	21,7	7	0,009	22,5	7	0,009	22,5	6,5	0,008	24,2
0,8	8	0,001	4,3	8	0,003	7,5	8	0,003	7,5	8,5	0,001	3,0

40000037

400000038

Abhängigkeit der SiO_2 -ausfällung mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ frisch gefällt 0,4 %
 vom pH -wert der Butindiollösung.

Versuch Nr. 25 744

	ohne Zu- satz	nach Zusatz von 0,4 % frisch gefälltem $\text{Mg}(\text{OH})_2$			
		5	6	7	8
pH -wert der ursprünglichen Butindiollösung	3,7	3,7	5,1	6	7
pH -wert nach Versetzen mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$	3,5	5	6,1	6	6,5
SiO_2 -gehalt der filtrierten Lösung	0,021	0,0024	0,0015	0,0022	0,0033
= % vom ursprünglichen SiO_2 -gehalt	100	11,4	7,4	10,47	15,7

Versuch Nr. 22 844

	Zusatz nur von Karbon- raffin	nach Zusatz von 0,4 % frisch gefälltem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und 0,3 % Karbonraffin			
		5	6	7	8
pH -wert der ursprünglichen Butindiollösung	3,5	3,7	5	6	7
pH -wert nach Versetzen mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$	3,3	5,1	6,5	6,7	7
SiO_2 -gehalt der filtrierten Lösung	0,030	0,003	0,004	0,005	0,004
= % vom ursprünglichen SiO_2 -gehalt	100	10,0	13,3	16,6	13,3

400000039

Einfluss von Zusätzen verschiedener löslicher Salze
auf den Kieselsäuregehalt von der rohen Lutindiolösung.

Nicht alkalisierte rohe Lutindiolösung von P_1 2,7 wurde mit je 1 g verschiedener Salze versetzt und bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt, dann filtriert.

Versuch Nr. 31 644.

Art des Salzes	P_H	SiO_2 -gehalt der Lösung	sonach restliche SiO_2
		%	%
C	2,7	0,029	100
Kochsalz	2,9	0,013	62,0
Ca-chlorid	2,9	0,021	72,4
Salmiak	2,8	0,019	65,5
Na-acetat	5	0,016	55,1
Na-bikarbonat	8	0,012	41,5

400000040

Zusammenfassung:

Zur Entfernung der geringen Mengen Kieselsäure, die in der wässrigen Butindiol-Lösung enthalten sind, erweist sich sowohl Magnesiumhydroxyd, vor allem in frisch gefällter Form, wie auch techn. Kalkmilch als geeignete Mittel.

Mit dem Zusatz wird zugleich eine Analkalisierung der Butindiol-Lösung erreicht, wie sie z.Zt. in Betrieb durch Zugabe von Natronlauge bewirkt wird. Diese wurde dadurch überflüssig.

gez. *[Handwritten Signature]*

2078-5

500000041

Diol-Abteilung

30/403

Ludwigshafen/Rhein, den 23.11.44
Dr. Fu/HeA k t e n n o t i z .Betr.: Gehaltsbestimmung der techn. Butandiollösung.Entwässerung:

Das Rohbutandiol fällt mit einem Wassergehalt von 60 - 65 % an und wird für Gehaltsbestimmungen zwecks Vermeidung von Kolonnen vorteilhaft im Vakuum entwässert. Einwäge 200 g. Eine Entwässerung ohne Kolonne bei Normaldruck hat stets Butandiolverluste zur Folge.

Beispiel a) 101,2 g reines Butandiol in 248,3 g Wasser wurden bei Normaldruck entwässert. Bei anschließender Butoldestillation wurden nur 97,2 g Butandiol gefunden. Verlust 4 %.

Beispiel b) 40 g reines Butandiol in 60 g Wasser wurden bei 20 mm Hg-Druck entwässert und bei der anschließenden Butoldestillation 39,9 g Butandiol und 0,1 g Rückstand erhalten.

Entwässerung bei verschiedenen Badtemperaturen.

a) Badtemperatur, Vakuum und Restwasser im Butol

20 mm Hg

Badtemperatur	Dauer der Entwässerung	Restwasser im Butandiol
40°	4 Stunden	4,5 %
60°	4 Stunden	0,75 %
80°	4 Stunden	0,25 %

40 mm Hg

40°	4 Stunden	4,5 %
60°	4 Stunden	2,2 %
80°	4 Stunden	0,12 %

Für eine gute Entwässerung ist eine Badtemperatur von 80° erforderlich.

-/-

3100-30-16

500000042

b) Badtemperatur und Butolverlust

Einwage 71,8 g Reinbutol (0,6% Wassergehalt) 128,2 g Wasser

Badtemperatur	Ausbeute Butol	Kolben-rückstand	Gesamt	Wassergehalt
60°	71,5	0,6	72,1	0,33
70°	70,5	1,2	71,7	6,39
80°	71,8	0,5	72,3	0,91
90°	71,1	0,2	71,3	0,28

Einwage 200 g Rohbutollösung

60°	65,3	4,4	70,2	0,29
70°	65,3	4,5	69,8	0,32
80°	66,0	4,3	70,3	0,62
90°	66,3	3,8	70,1	0,5

Ein Butolverlust bei der Entwässerung ist bei 60 - 80° Badtemperatur nicht festzustellen.

Gez. Jutz
11. 11. 88 Jh b.w.

500000043

an Herrn Dr. ~~Wiemann~~
an Herrn Dr. Steinhofer
~~an Herrn Dr. Moller~~
an Herrn Dr. Adam

A k t e n n o t i z .

600000044

Löslichkeit von Kieselsäure in Wasser, Butandiol und Butindiol.
Versuche mit dem Hydrierkontakt 13 340.

Die technische Butindiollösung fällt mit einem SiO_2 -Gehalt von ca. 0,025% an. Durch Neutralisation mit Natronlauge wird ein Teil, vermutlich der kolloidal gelöste Anteil (ca. 50%), ausgeflockt, wobei von P_h 6,0 an aufwärts eine Niederschlagsbildung eintritt.

Im Hydrierofen reichert sich die Kieselsäure wieder auf den ursprünglichen Wert von 0,025 - 0,027% an. Beim Eindampfen der Lösung fällt ein Teil der Kieselsäure wieder aus.

In den folgenden Versuchen wurde die Abhängigkeit der Löslichkeit von P_h und der Konzentration der Butin- und Butandiollösung bestimmt. Es zeigt sich, daß Alkali die Löslichkeit in Wasser und Butandiol begünstigt. Bei Butindiol zeigt sich, in Übereinstimmung mit der oben erwähnten teilweisen Ausfällung der Kieselsäure durch Neutralisation, daß von P_h 6,0 an aufwärts Lösungen mit geringerer SiO_2 -Konzentration erhalten werden.

2 g pulverisierter Hydrierkontakt wurden je eine Stunde in 100 ccm Lösung 1 Stunde unter Rückfluß ausgekocht.

	% SiO_2					
P_h	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
Wasser	0,018	0,018	0,021	0,022	0,022	0,028
Butan. 33%ig	0,01	0,01	0,011	0,012	0,014	0,016
Butin. 33%ig	0,014	0,024	0,012	0,007	0,007	0,01

x) Lösungen von reinem Butin- und Butandiol in Wasser

Selbst nach mehrmaligem Auskochen des Kontaktes bleibt der in Lösung gehende SiO_2 -Anteil gleich.

Konzentration der Butin- und Butandiollösung und Löslichkeit der Kieselsäure.

Mit zunehmender Konzentration nimmt die Löslichkeit der Kieselsäure sowohl beim Butindiol als auch beim Butandiol ab, wie aus einigen Löslichkeitsversuchen mit Hydrierkontakt 13 340 hervorgeht. 2 g Kontakt wurden in 100 ccm Lösung 1 Stunde unter Rückfluß ausgekocht.

% Gehalt	20 %	40 %	60 %	Konzentration
Butin	0,018	0,011	0,008	% SiO_2
Butan	0,014	0,008	0,004	% SiO_2

gez. J. M.
H. M.

2078-7 2 Exemplare

Lu., den 21. April 1944

30/4.03

Mittlere Verweilzeit eines Kohleteilchens in der
Butadienfabrik.

700000045

Annahme: 75 % der Vollproduktion

Butoltanklager

Vorrat 150 to

Zulauf / Std. = 4 000 kg

37.500 Std.

Ofensystem 167

Gasvolumen

Belastung/1/Ofensystem :	500 kg Butol	(5.55 kmol)
	2 000 kg T	(25.0 ")
	350 kg Dampf	(19.5 ")
		50.0 "

$$\frac{50.0 \times 22.4 \times 1.73 \text{ x)}}{1.15 \text{ xx)}} = 1680 \text{ m}^3/\text{h}/\text{Ofen Gas}$$

x) mittlere Temperatur = 200° C
 xx) mittlerer Druck = 1.15 atü

Volumen des Ofensystems : 60 m³

Gasverweilzeit im Ofensystem : 2.1'

2.1'

Flüssigkeit in den Verdampfern:

Butolverdampfer 10 kg

1.2'

T - Verdampfer 200 l

6'

Flüssigkeitsverweilzeit:

7.2'

7.2'

9.3'

Bei 5fachen Kreislauf: 9.3' x 5

0.773 Std.

Gasleitung nach 166

$$\frac{8 \times 22.4 \times 60 \times 1.35}{1.05} = 13.800 \text{ m}^3/\text{h}$$

Rohrleitung = 180 m³; 5facher Kreislauf; Verweilzeit = 4' 0.066 Std.

Kolonne I.

Gasvolumen: Zulauf 13 800 m³/h 700000046
Rücklauf (0,5fach) 2 700 "
16 500 "

Volum. Kol.-System: 140 m³
Gasverweilzeit = 0,51' x 5 = 2,55'
Flüssigkeit in Kol.: ~ 8 m³ T
Flüssigkeitverweilzeit = 30' x 5 = 150,00'
152,55' 2,542 Std.

Kreislauftank: Zulauf/h = 16 m³
Inhalt = 16 m³
Verweilzeit 1 Std. x 5 = 5 Std. 5,000 Std.

Aldehydvernichtung.

Zulauf 1 m³ T/h
flüssiges T in App. § 2.0
Verweilzeit = 2 Std.
Bezogen auf ungesetztes Butadien:

$\frac{120' \times 12,5 \text{ kmol}}{44,5 \text{ kmol}} = 33,6'$ 0,563 Std.

Waschturm

Gasvolumen:
 $\frac{5,5 \times 22,4 \times 1,1}{1,1} = 1240 \text{ m}^3/\text{h}$
Volumen Waschturm = 11 m³
Verweilzeit = 0,53' 0,009 Std.

Entgasungs-Kolonne

Zulauf/h = 3,5 m³/h
Flüssigkeitsvorrat = 2,0 m³
Verweilzeit = 35' 0,585 Std.

Butadienwäsche flüssig

Zulauf: 3,5 m³/h
Flüssigkeitsvorrat: 3,0 m³
Verweilzeit = 5,1' 0,050

Kolonne II.

700000047

Gasbelastung:

$$\frac{40 \times 22.4 \times 1.05}{2.5} = 390 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{Rücklauf } 0.8\text{fach} = \frac{300}{680} \text{ "}$$

$$\text{Volumen der Kolonne} = 22.5 \text{ m}^3$$

$$\text{Gasverweilzeit} = 2'$$

0.033 Std.

Flüssigkeitsbelastung:

$$\text{Zulauf: } 3.5 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{Rücklauf: } 1.8 \text{ "}$$

$$5.3 \text{ "}$$

$$\text{flüssiges Butadien in Kolonne II: } 2.5 \text{ m}^3$$

$$\text{Flüssigkeitsverweilzeit} = 35'$$

0.584 Std.

Butadienanklager:

$$\text{Zulauf kontinuierlich: } 3.5 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{Abgang diskontinuierlich (12stdig): } 42 \text{ m}^3$$

$$\text{flüssiges Butadien im Tanklager: } 42 \text{ m}^3$$

$$\text{mittlere Verweilzeit} = 18 \text{ Std.}$$

18.000 Std.

66.505 Std.

Prof. Dr. W. Müller

*Ablesen, B3 allgemein m.
mit neuen Messern mit alle Tabellen*

Herrn Dr. Niemann.

Lu, den 21. April 1944

Betr. Verweilzeiten des Kohleteilchens.

700000048

I. Butindiol 13 m³ Formaldehyd/n

			<u>Min.</u>	<u>Std.</u>
<u>1. Ofenbau</u>				
a) Rückführung:	Leitungen, Filter, Ltg., Filter	5 960	28	
	2 Öfen, 4 Abscheider	18 200	84	
	Ltg.-Ausgas-Kol. I-Ltg.-Filter	5 470	25	
	Ltg. Tank 75	20 000	92	
		49 630	220	3,6
<u>b) Produktion:</u>				
Butindiol	Ltg., Filter, Ltg., Filter	4 720	22	
	4 Öfen, 8 Abscheider	36 400	158	
	Ltg.-Ausgaskol. II-Ltg.-Filter	6 400	30	
	Tank 65	25 000	115	
Propargyl- alkohol	Ltg.-Ausgaskol. III-Ltg.	3 930	20	
	Tank 85	15 000	70	
		91 450	425	7,1
<u>2. Destillation</u>				
	Sumpf/Leitg.	5 350	24,7	
	Destillat/Ltg.	7 150	33	
	Tank 80	20 000	92	
		32 500	150	2,5
<u>3. Neutralisation</u>				
	Ltg./Absetzbehälter/Filter etc.	43 390	200	3,4
	<u>insgesamt:</u>	216 970	1000	16,6

Verweilzeit: 16,6 Stunden
(davon ca. 3,6 Std. im Ofen)

I A Tanklager

ca. 100 m³ Füllung
verweilzeit für je 14 m³ 1 Std.
Butindiol-verweilzeit im Tanklager 7,2 Std.

700000049

II. <u>Butandiol</u> 14 m ³ Butindiollösung		min.	Std.
Ltg. Pumpen, Puffer, Filter	3 000 1	13	0,21
Ofen	15 000 "	64	1,07
Abstreifen	7 000 "	30	0,50
Entspannungsgefäß	8 000 "	34	0,57
Sammelbehälter	15 000 "	64	1,07
Leitungen	2 000 "	9	0,14
	50 000 1	214	3,56

Verweilzeit: 3,6 Stunden
(davon ca. 1,1 Std. im Ofen)

II A Tanklager Füllung ca. 100 m³
je 14 m³ = 1 Std. Verweilzeit
Verweilzeit im Tanklager ca. 7,2 Std.

III. Butandiol-Destillation 5 to/hⁿ Reinbutol

	Min.	
B - Kolonne Blase	7	
Vorlage	13	
W - Kolonne Blase	32	
Vorlage	26	
V-W - Kolonne Blase	24	
Reinverlauf-Kolonne	27	
An-Kolonne Blase	234	
Vorlage	21	
Q - Kolonne 6% des Reinbutols = Restbutol Verweilzeit 6 Std.	22	
	406 =	6,77 Std.
Reinverlauf = 6% des Reinbutols = Vorlauf, wird mit Ø ca. 36 to gespeichert:	7,2 Std.	<u>13,97 Std.</u>

Verweilzeit ca. 14 Stunden

700000050

III A Tanklager

Füllung 150 to Butandiol

pro Std. 5 to Butol = 3.3 to Tetraazotrop

= 2,75 Butadien

je 5 to Butandiol/h = 1 Std. Verweilzeit

Verweilzeit im Tanklager ca. 30 Std.IV. Butadien1. OfenbauMinutenOfensystem (60m³) Gasverweilzeit 2

Butolverdampfer 1

Furanverdampfer 34

Rohrleitung 4

41

41

2. Kreislauftank (16m³)

270

270

3. Destillation

Kolonne I Gas 3

Flüssigkeit 136

139

139

Aldehydvernichtung 53

Waschturm 1

Entgasungskolonne 27

Butadienwäsche 41

102

102

Kolonne II Gas 2

Flüssigkeit 34

36

36

588 Min. = 9,82 Std.

Verweilzeit ca. 10 StundenIV A TanklagerDauernde Füllung 40 m³Abgang diskontin. im Tag 2 x 54 m³ (12 stdig.)Mittlere Füllung also 67 m³

Zugang pro Std. = 4,4

Verweilzeit im Tanklager 15,2 Std.

700000051

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes Bild über die Verweilzeiten:

	Verweilzeiten in Stunden		
	im Betrieb	im Tanklager	insgesamt
Butindiol	16,6	7,2	23,8
Butandiol	3,6	7,2	10,8
Butandiol rein	14,0	30,0	44,0
Butadien	10,0	15,2	25,2
insgesamt:	44,2	59,6	103,8

Ing. Heinrich Hofe

2078-8

30/4.03

1. Wärmetönung der Butindiol-Bildung.

800000052

Die Bildung von einem Mol Butindiol aus einem Mol Acetylen und zwei Molen Formaldehyd wäre in der Gasphase eine mit 55 Kcal exotherme Reaktion. Die tatsächlich in Erscheinung tretende Wärmemenge ist aber kleiner als die Hälfte obigen Betrages, weil neben den Lösungswärmen des Butindiols und Acetylens vor allem die Entassoziations- und Lösungswärme des Formaldehyds in die Wärmebilanz eingeht. Allein der Anteil der Lösungswärme des Formaldehyds beträgt nach Angaben der Literatur ¹⁾ 14,8 Kcal. Die genaue Kenntnis der tatsächlich abzuführenden Wärmemenge ist von besonderem Interesse, weil sie gestattet, bei der Planung größerer Anlagen die für die Wärmeabfuhr erforderlichen Gas- und Flüssigkeitsmengen mit hinreichender Genauigkeit voraus zu berechnen.

Die beiden Anlagen in Lu 506 b und Schkopau liefern experimentelle Daten in hinreichender Zahl, um eine Berechnung der tatsächlich auftretenden Wärmetönung mit einiger Genauigkeit durchführen zu können.

a) Versuchsdaten Schkopau vom 2.7.1942

Zulauf = 4 000 Liter/Std. $\rho = 1,07$	% CH ₂ O = 9,0
Kopfgas = 200 cbm/Std. (0°C, 1 ata)	Druck oben = 5,6 ata
	Druck unten = 5,0 ata

Austrag = 4 180 Liter/Std. $\rho = 1,055$	% CH ₂ O = 1,4
---	---------------------------

Temperatur am Ofeneintritt 84° C.
 Temperatur am Ofenausritt 107° C.
 Kopfdampf 0 kg

mittlere spezifische Wärme der zulaufenden und ablaufenden Lösung : 0,8
 Zu Butindiol umgesetzter Formaldehyd = 278 kg \approx 4,65 Mol

Die 200 cbm C₂H₂ (1 ata und 0° C) nehmen bei 5,6 ata und \approx 82° C gesättigt mit Wasserdampf, einen Raum von 51,4 cbm ein, enthalten 16,3 kg Wasserdampf ($\lambda = 550$ Kcal/kg) und führen demnach 9 000 Kcal ab. Durch das Kopfgas wird sich demnach die zulaufende Lösung um 2,5° C auf 81,5° C abkühlen.

1. Den Ofen verlassen 4 410 kg, die beim Aufheizen um 25,5° C 90 000 Kcal abführen.
2. Von den 200 cbm C₂H₂, die dem Ofen als Kopfgas stündlich zugeführt werden, werden 112 cbm verbraucht. 88 cbm (1 ata und 0° C) nehmen bei 5,0 ata und 107° C gesättigt mit Wasserdampf, einen Raum von 33,2 cbm ein und enthalten 25,0 kg Wasserdampf ($\lambda = 534$ Kcal/kg) und führen demnach 13 400 Kcal ab.

3. Nicht durch Aussenheizung geschützt sind
 4 x 0,75 x 1,0 x 3,14 qm
 2 x 0,5 x 0,5 x 3,14 qm

mit einem K-Wert von \approx 2 und einer ΔT von 74° C
 Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung 1 500 Kcal
 Die gesamte abgeführte Wärmemenge ist demnach 104 700 Kcal,
 was einer Wärmetönung von 22,5 Kcal/Mol entspricht.

1) F. Walker, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2826, 1933

8000000532

b) Versuchsdaten Schkopau vom 10.1.1942

Zulauf	1450 Liter/Std. $\rho = 1,08$	% CH ₂ O = 22,7
Kopfgas	110 nobm/Std. (0°C, 1 ata)	Druck oben 5,95 ata
		Druck unten 5,90 ata
Seitengas	527 nobm/Std. (0°C, 1 ata)	

Austrag	1600 Liter/Std. $\rho = 1,055$	% CH ₂ O = 1,2
Temperatur am Ofeneintritt	61,5°C	
Temperatur am Ofenausstritt	111,0°C	
Kopfdampf	72,3 kg/Std.	

Mittlere spezifische Wärme der zulaufenden und ablaufenden Lösung 0,8
zu Butindiol umgesetzter Formaldehyd = 292 kg \sim 4,87 kg/Mol
Die entsprechend dem Vorbild von a) durchgeführte Rechnung ergibt eine Wärmetönung von 24,0 Kcal/Mol

c) Versuchsdaten Lu 606 vom 2.5.1942

Zulauf	380 Liter/Std. $\rho = 1,08$	% CH ₂ O = 22,5
Kopfgas	40 nobm (0°C, 1 ata)	Druck oben 6,0 ata
		Druck unten 6,0 ata
Seitengas	45 nobm (0°C, 1 ata)	

Austrag	418 Liter/Std. $\rho = 1,055$	% CH ₂ O = 3,7
Temperatur am Ofeneintritt	58°C	
Temperatur am Ofenausstritt	109°C	
Kopfdampf	19,0 kg	

Mittlere spezifische Wärme der zulaufenden und ablaufenden Lösung 0,8
Zu butindiol umgesetzter Formaldehyd = 66,2 kg \sim 1,10 kg/Mol
Die Durchrechnung ergibt eine Wärmetönung von 19,5 Kcal/Mol

d) Versuchsdaten Lu 606 vom 20.5.42

Zulauf	380 Liter/Std. $\rho = 1,08$	% CH ₂ O = 22,5
Kopfgas	40 nobm (0°C, 1 ata)	Druck oben 6,0 ata
		Druck unten 6,0 ata
Seitengas	40 nobm (0°C, 1 ata)	

Austrag	411 Liter/Std. $\rho = 1,055$	% CH ₂ O = 7,7
Temperatur am Ofeneintritt	74°C	
Temperatur am Ofenausstritt	112°C	
Kopfdampf	19 kg/Std.	

Mittlere spezifische Wärme der zulaufenden und ablaufenden Lösung 0,8
Zu Butindiol umgesetzter Formaldehyd = 50,8 kg \sim 0,83 kg/Mol
Die Durchrechnung ergibt eine Wärmetönung von 13,7 Kcal/Mol

e) Versuchsdaten Lu 606 vom 3.6.42

Zulauf	1100 Liter/Std. $\rho = 1,08$	% CH ₂ O = 10,5
Kopfgas	20 nobm (0°C, 1 ata)	Druck oben 5,9 ata
		Druck unten 5,9 ata

Austrag	1140 Liter/Std. $\rho = 1,055$	% CH ₂ O = 5,5
Temperatur am Ofeneintritt	86°C	
Temperatur am Ofenausstritt	113°C	
Kopfdampf	27,0 kg /Std.	

Mittlere spezifische Wärme der zulaufenden und ablaufenden Lösung 0,8
Zu Butindiol umgesetzter Formaldehyd; 49,8 kg \sim 0,83 kg Mol
Die Durchrechnung ergibt eine Wärmetönung von 18,8 Kcal/Mol

f) Versuchsdaten Lu 606 vom 10.6.1942

Zulauf	900 Liter/Std.	$\rho = 1,07$	% $\text{CH}_2\text{O} = 10,8$
Kopfgas	20 norm	(0°C 1 ata)	Druck oben 5,9 ata
			Druck unten 5,9 ata

Austrag	934 Liter/Std.	$\rho = 1,055$	% $\text{CH}_2\text{O} = 8,7$
Temperatur am Ofeneintritt	90°C		
Temperatur am Ofenausritt	117°C		
Kopfdampf	20 kg/Std.		

Mittlere spezifische Wärme der zulaufenden und ablaufenden Lösung 0,8
 Zu Butindiol umgesetzter Formaldehyd = 41,4 kg \sim 8,69 kg/Mol
 Die Durchrechnung ergibt eine Wärmetönung von 20,6 Kcal/Mol

Aus den Ludwigshafener Versuchen errechnet sich eine mittlere
 Wärmetönung von

19,4 Kcal/Mol.

aus den Schkopauer Versuchen eine mittlere Wärmetönung von

23,3 Kcal/Mol.

Die Abweichung dürfte ihren Grund darin haben, dass bei den
 Versuchen in Lu 606 die Wärmeverluste durch Wärmeleitung und
 Strahlung stärker eingehen als bei der Schkopauer Anlage.

Zweifelschne wird in Lu 128 der durch Leitung bzw. Strahlung
 abgeführte Anteil der Wärmetönung noch geringer sein als in
 Schkopau. Wir glauben daher berechtigten Grund zu der Annahme zu
 haben, dass wir beim Übergang von Schkopau nach Lu 128 mit ei-
 ner Steigerung der abzuführenden Wärmemenge von ~~23,3~~ auf et-
 wa 25,0 Kcal/Mol Butindiol rechnen können.

Den in den folgenden Abschnitten durchgeführten Berechnungen
 über die Wärmeabführung in Lu 128 ist daher eine
Wärmetönung der Butindiolbildung von 25,0 Kcal/Mol
 zugrunde gelegt worden.

2. Betriebsdruck.

Aus Gründen der Sicherheit ist es wünschenswert, den Betriebs-
 druck möglichst tief zu halten. Die Versuche in Lu 295 und Lu
 606 hatten das eindeutige Ergebnis, dass ein Druck von 6,0 ata
 am Ofenkopf für die Durchführung der Reaktion voll ausreichend
 ist. Eine Erhöhung des Druckes brachte in dem zur Anwendung kom-
 menden Temperaturbereich bis maximal 125°C ($\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 2,4 \text{ ata}$)
 keinen merklichen Vorteil. Eine Erhöhung der Temperatur über

125° C bei konstantem Druck von 6,0 ata hatte eine eindeutige Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Wir schlossen daraus, dass unter Berücksichtigung der bei diesen Versuchen gegebenen Acetylenkonzentration des Kreisgases von 92% der Acetylenpartialdruck bis auf 3,3 ata herabgesetzt werden kann, ohne dass dadurch die Reaktion merklich gehemmt wird. Versuche in Lu 295 über den Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit von der Acetylenkonzentration haben diesen Schluss bestätigt.

In Tabelle 1 geben wir eine Zusammenstellung über die Abhängigkeit des Druckes von der maximalen Temperatur (= Temperatur am Ofenausgang) unter Berücksichtigung der in B III zu erwartenden Konzentration des Kreisgases von ca. 90 %.

T a b e l l e 1

Temperatur Ofenausgang	Druck
91°	3,5 atü
106°	4,0 "
117°	4,5 "
125°	5,0 "

Mit der fortschreitenden Entwicklung des Verfahrens konnte die Betriebstemperatur in den letzten Monaten systematisch gesenkt werden. Sie liegt zu Beginn einer Fahrperiode bei etwa 100° C und übersteigt auch gegen Ende einer Fahrperiode 117° C selten. Es ist somit zulässig, den Betriebsdruck von bisher 5,0 atü auf 4,5 atü herabzusetzen.

Diese Überlegungen sind in der Schkopauer Anlage nachgeprüft worden, in der auch gegen Ende der Fahrperiode ein Betriebsdruck von 4,5 atü ^{nur selten} überschritten werden musste.

Als Betriebsdruck für B III ist daher ein Druck von 4,5 atü festgesetzt worden.

Dabei ist es mit Sicherheit möglich, ihn in den ersten Wochen einer jeden Fahrperiode auf ca. 4,0 atü zu halten.

3. Abführung der Reaktionswärme,

800000056

Da die Bildung des Butindiols unter den technischen Bedingungen eine mit 25 Kcal/Mol exotherme Reaktion ist, muss zur Aufrechterhaltung konstanter Temperaturen im Reaktionsofen die Reaktionswärme auf geeignete Weise abgeführt werden.

Die Abführung von Reaktionswärme ist grundsätzlich auf vier Wegen möglich:

- a) durch direkte Kühlung
- b) durch Ausnutzung der spezif. Wärme eines Gases
- c) " " " " " " einer Flüssigkeit
- d) " " " " " " Verdampfwärme einer Flüssigkeit

Dabei können Gas oder Flüssigkeit auch gleichzeitig Reaktionspartner sein.

Zu a). Die Abführung von Reaktionswärme durch direkte Kühlung ist bei grösseren Systemen nur durch relativ komplizierte Einbauten möglich. Man wird diesen Weg im allgemeinen nur bei Versagen aller anderen Möglichkeiten einschlagen.

Zu b) und d). Bei Hydrierungen ist die Abführung der Reaktionswärme durch Ausnutzung sowohl der spezifischen Wärme des Wasserstoffs, als auch der Verdampfungswärme des Lösungsmittels bzw. der zu hydrierenden oder hydrierten Komponente bekannt. Insbesondere kann der durch die Verdampfungswärme abgeführte Anteil der Reaktionswärme im Temperaturbereich hoher Dampfdrucke der Flüssigkeit beträchtlich sein.

Zu c). In Fällen, in denen man es zulassen kann, dass die Flüssigkeit sich während des Durchlaufens durch den Ofen um einen bestimmten Betrag erwärmt, gelingt es durch Ausnutzung der spezifischen Wärme der Flüssigkeit einen ebenfalls erheblichen Anteil der Reaktionswärme abzuführen.

Bei der technischen Herstellung von Butindiol kommt eine direkte Kühlung bei den Abmessungen der Öfen ($\emptyset = 1\ 500$ mm, Länge = 18 000 mm) nicht in Betracht. Ebenso ist die Abführung der Reaktionswärme durch Ausnutzung der spezifischen Wärme des Acetylens bei dem niedrigen Arbeitsdruck von 5,5 ata nicht denkbar. Anders liegen die Verhältnisse bei der Ausnutzung der Verdampfungswärme und spezifischen Wärme des als Lösungsmittel für Butindiol und Formaldehyd dienenden Wassers.

Tabelle 1 gibt die Gasmengen an, die bei verschiedenen Temperaturen erforderlich sind, um die bei der Bildung von 1 kg Butindiol freiwerdende Wärmemenge nur durch die Verdampfungswärme des mitgenommenen Wassers abzuführen. Bei diesen wie allen folgenden Berechnungen ist mit einer Butindiolausbeute, bezogen auf eingesetzten Formaldehyd, von 95% gerechnet worden unter der Annahme, dass die restlichen 5% des Formaldehyds sich ohne merkliche Wärmetönung anderweitig umsetzen (Rückstand) bzw. nicht umgesetzt in die Hydrierung gehen.

Es stehen

in Spalte 2 die cbm bei 5,5 ata und der Temperatur am Ofenausgang

in Spalte 3 die cbm bei 1 ata und 0° C

in Spalte 4 die cbm bei 5,3 ata und 30° C (Ansaugdruck und-temperatur der Elmopumpen)

in Spalte 5 die cbm Ansaugleistung der Elmopumpen, die für die Bunaproduktion erforderlich ist

in Spalte 6 die cbm Ansaugleistung je Kammer, wenn die Bunaproduktion in 7 Kammern erzeugt werden soll

in Spalte 7 die je Kammer erforderliche Zahl an Elmopumpen ohne Reserve unter der Annahme, dass jede Pumpe 350 effektive cbm C₂H₂ ansaugt.

Tabelle 2

Temp. C°	cbm	cbm	cbm	cbm x) B 3	cbm x)	Pumpen Zahl x)
95	1,06	3,65	0,76	4 600	657	1,0
100	0,90	2,94	0,62	3 810	544	1,6
105	0,77	2,38	0,50	3 140	449	1,3
110	0,67	1,93	0,41			
115	0,58	1,57	0,33			
120	0,50	1,22	0,26			

x) In dieser Spalte ist bereits berücksichtigt, dass das Frischacetylen saugseitig dem Kreislauf zugeführt wird, die Kreisgaspumpe also auch diesen Anteil mit anzusaugen hat.

Nun fällt der oben unter c) angeführte Anteil (Wärmeabfuhr durch Ausnutzung der spezifischen Wärme des Wassers) dann merklich ins Gewicht, wenn entweder

- 1) die im Ofen zugelassene Temperaturdifferenz
 - oder/und 2) die eingefohrene Flüssigkeitsmenge
- bei gleichem CH_2O -Umsatz gross ist.

Da als oberste Temperaturgrenze eines frisch entwickelten Butindiolofens infolge der mit steigender Temperatur zunehmenden Gefahr der Kuprenbildung etwa 105°C anzusehen ist, andererseits die Anspringtemperatur auch eines neuen Kontaktes nicht wesentlich unter 85°C liegt, so ist die maximal zu erwartende - sich aber auch normalerweise einstellende - Temperaturdifferenz 20°C . Während also die Temperaturdifferenz nicht über diesen relativ kleinen Wert gesteigert werden kann, ist es aber möglich, die Flüssigkeitsmenge unter gleichzeitiger Herabsetzung der Formaldehyd-Konzentration und Aufrechterhaltung des gleichen Umsatzes wesentlich heraufzusetzen. Die Formaldehyd-Konzentration ist nach unten dadurch begrenzt, dass mit abnehmender Konzentration die Reaktionswahrscheinlichkeit und damit die Reaktionsgeschwindigkeit rasch abnimmt. Die Extrapolation von Versuchen über die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit haben ergeben, dass bei Konzentrationen unter 7,5 Gew.% CH_2O die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit sich so stark negativ auswirkt, dass sie durch die bessere Verteilung infolge der hohen Flüssigkeitsbelastung (siehe hierzu Seite 15 ff) nicht kompensiert wird. Praktisch ist bisher in Schkopau bei Konzentration^{en} von 9,3 Vol.% und 10,5 Vol.% gefahren worden, in Lu 606 bei Konzentrationen von 10 bis 16% in Intervallen von je 1%. Es ist nun in jedem Falle vorteilhaft, die Verdünnung auf die gewünschte Formaldehyd-Konzentration nicht mit Wasser vorzunehmen, das an irgend einer Stelle der Weiterverarbeitung mit hohen Kosten abdestilliert werden müsste, sondern mit Butindiol-lösung selbst, wobei man vorteilhaft auf solche Lösungen zurückgreifen wird, die nur unvollständig umgesetzt sind. Ein Teil des benötigten Verdünnungsmittels ist durch das Destillat der Propargylalkoholkolonne gegeben.

Tabelle 3 zeigt Zulauf- und Austragsmengen in kg, die bei verschiedenen Formaldehydkonzentrationen für die Erzeugung von 1 kg Butindiol benötigt werden. Es werden dabei verbraucht 0,735 kg 100%iger Formaldehyd entsprechend 2,45 kg 30%ige Lösung, die mit 0,317 kg Acetylen in Reaktion treten, sodass 2,767 kg in die Hydrierung gehen.

Tabelle 3

800000059

P	30% CH ₂ O	Destillat + ANekf.	Zulauf	Austrag	abzuführ. Wärme	davon deh. Flüssigkeit	deh. Gas	bei 105° C. u. 5,5 ata	bei 30° u. 5,3 ata	entspr. bei 30° u. 5,3 ata
25 %	2,45	0,62	3,07	3,39	292	54,2	237,8	0,630	0,407	0,484
22,5%	"	1,02	3,47	3,79	"	60,6	231,4	0,613	0,398	0,455
20,0%	"	1,54	3,99	4,51	"	69,0	223,0	0,591	0,382	0,439
17,5%	"	2,20	4,65	4,97	"	79,5	212,5	0,563	0,364	0,421
15,0%	"	3,07	5,52	5,84	"	93,5	198,5	0,526	0,340	0,397
12,5%	"	4,30	6,75	7,07	"	113,0	179,0	0,474	0,306	0,363
10 %	"	6,14	8,59	8,91	"	142,5	149,5	0,396	0,256	0,313
7,5%	"	9,22	11,67	11,99	"	192,0	100,0	0,265	0,171	0,228

x) In dieser Spalte ist ebenso wie in Tabelle 4 das auf der Saugseite der Kreisgaspumpen zugegebene Frischacetylen mit berücksichtigt. Zahlen abgerundet.

Tabelle 3 zeigt, dass der Übergang von der 22,5%igen CH₂O-Lösung zu einer 12,5%igen Lösung eine Einsparung von 20% der früher erforderlichen Ansaugleistung der Kreisgaspumpen mit sich bringt. In Tabelle 4 ist der Gasbedarf für das Bunawerk zusammengestellt in Abhängigkeit von der Konzentration der zugeführten CH₂O-Lösung. Es muss dabei - siehe die Erläuterungen in Abschnitt 5 - in 6 parallel geschalteten Ofen die für 30000 Jato Buna S erforderliche Menge Butindiol hergestellt werden.

Tabelle 4

P	Ansaugleistung bei 5,3 ata u. 30°	Ansaugleistung je Ofen	Pumpenzahl (je Kammer) ohne Reserve.
25	2615	560	1,4
22,5	2560	550	1,4
20,0	2475	530	1,3
17,5	2370	510	1,3
15,0	2240	480	1,2
12,5	2025	435	1,1
10,0	1765	380	1,0
7,5	1285	276	0,7

Wird das Frischgas druckseitig dem Acetyl-Lauf zugeführt, so braucht es von den Kreisgaspumpen nicht mit gefördert zu werden, ^{z.B. bei Verwendung von 10%igem Formaldehyd} wodurch die erforderliche Ansaugleistung von 0,313 cbm je kg Butindiol auf 0,256 cbm sinkt. Siehe hierzu aber Abschnitt 4.

Die Prüfung der in diesem Abschnitt durchgeführten Überlegungen am Experiment hat gezeigt, dass sowohl in Lu 606, als auch in Schkopau die tatsächlich erreichte Einsparung an erforderlicher Ansaugleistung der Kreisgaspumpen durch Übergang von 22,5%iger auf 10%igen Formaldehyd die berechnete beträchtlich überstiegen hat. Sie betrug in beiden Fällen übereinstimmend ca. 66%. Auch dieses Ergebnis zeigt, dass die in diesem Abschnitt errechneten Einsparungen die kleinsten erreichbaren Werte darstellen.

4. Druckabfall in den Kreisgasleitungen.

Schaltung von Frischgas- und Kreisgaspumpen.

a) Die Verringerung der Kreisgasmenge durch die Anwendung einer 10%igen Formaldehydlösung statt einer 22,5%igen, wie sie der

1) Siehe hierzu die Mitteilung der Buna-Werke an Herrn Dr. Rohde vom 30. Juli 1942.

Späteren Planung zu Grunde lag, bringt es mit sich, dass der Druckabfall in den Acetylenleitungen wesentlich kleiner ist als in der Planung angenommen wurde. Aus den Druck- und Mengenverhältnissen des Kreisgases sowie aus den sich aus den Konstruktionszeichnungen ergebenden Rohrleitungslängen und -weiten lässt sich der Druckabfall unter Zugrundelegung der aus Tabelle 4 zu entnehmenden Kreisgasmengen für den Fall des Arbeitens mit einer 10%igen Formaldehydlösung errechnen. Die Rechnung - deren numerische Einzelheiten wir an dieser Stelle nicht zu bringen brauchen, da sie lediglich eine sinnvolle Übertragung der für die Schkopauer Anlage durchgeführten Berechnung auf die Verhältnisse von B 3 darstellt - ergibt, dass der Druckabfall zwischen Kreisgaspumpe und Ofenkopf ca. 0,15 - 0,20 at, der Druckabfall zwischen Ofenende (über Kreisgaskühler und Abscheider) und Kreisgaspumpe ca. 0,20 - 0,25 at betragen wird. In Figur 1 sind die in B 3 je Ofenkammer zu erwartenden Druckverhältnisse schematisch dargestellt. Die ersten Zahlen der Figur stellen jeweils die Druckverhältnisse zu Beginn, die zweiten Zahlen die Druckverhältnisse am Ende einer Fahrperiode dar (siehe hierzu auch den nächsten Absatz).

Beim Betrieb des Schkopauer Turmes hat sich gezeigt, dass es zweckmässig ist, den Ofen nur bis zum Auftreten einer Druckdifferenz von 1,0 at auszufahren. Der Gewinn an Lebensdauer beträgt dann, wenn eine maximale Druckdifferenz von 1,5 at zugelassen wird, 3-4 Tage, d.h. ca. 5% der Gesamtlebensdauer, während der Kontakt in dieser Zeit so stark verkrustet, dass er nur unter schwerwiegendem Zeitverlust ausgeräumt werden kann. Unter Berücksichtigung des im Ofen zugelassenen Druckabfalles von maximal 1 at und des in den Rohrleitungen zu erwartenden Druckabfalls von 0,4 at beträgt die maximal von der Kreisgaspumpe zu überwindende Druckdifferenz 1,4 at. Diese Kompression wird aber nach den Ergebnissen auf dem Prüfstand bereits von einer einstufigen Pumpe erreicht! Für eine evtl. zu planende weitere Anlage nach dem REPPE-Verfahren ist es zweckmässig, sich auf einstufige Elmopumpen für die Gasumwälzung zu beschränken.

11
b) Die drei Möglichkeiten für die Schaltung von Frischgas- und Kreisgaspumpen sind in den Figuren 2-4 skizziert. 800000062

Figur 2 zeigt das Arbeiten mit Stauventil. Diese Schaltung ist von Herrn Dr. Lorenz für die Schkopauer Anlage gewählt worden. Der Kompressor arbeitet einstufig, die Kreisgaspumpe muss zweistufig arbeiten. Die Schaltung ist unzweckmässig, weil das vorhandene Druckniveau vernichtet wird, um den Druck auf den Enddruck des Kompressors einzustellen. Im praktischen Gebrauch bietet sie gewisse regeltechnische Schwierigkeiten, weil der Druck am Ofenkopf nicht nur durch den Umgang des Kompressors, sondern auch durch das Stauventil beeinflusst wird. Die Anlage muss in dieser Hinsicht als übersteuert bezeichnet werden.

Figur 3 zeigt die für B 3 gewählte Schaltung. Kompressor und Kreisgaspumpe arbeiten zweistufig, die Kreisgaspumpe kann nach den Ausführungen unter a) auch einstufig sein. Das Einstellen des Drucks am Ofenkopf ist eindeutig. Als Nachteil dieser Schaltung muss angesprochen werden, dass das Frischacetylen mit durch die Kreisgaspumpe angesaugt werden muss.

Figur 4 zeigt eine Schaltweise, bei der das Frischacetylen auf der Druckseite der Kreisgaspumpe eintritt. Der Kompressor muss zweistufig^{x)} sein. Als Vorteil dieser Schaltung kann die ca. 16% kleinere Ansaugleistung der Kreisgaspumpe angesprochen werden, ihr Nachteil liegt in der Tatsache, dass der Kompressor auf 5,7 ata komprimieren muss. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen auf dem Prüfstand ist es sicher, dass dieser Druck bei den für B 3 bestellten Maschinen erreicht wird. Es ist in der Planung für B 3 die Möglichkeit des druck- und saugseitigen Eingangs des Frischacetylens vorgesehen.

Die normalerweise gegen den Eintritt des Frischgases auf der Druckseite der Kreisgaspumpe erhobenen Bedenken sind in unserem Falle nicht stichhaltig. Die Elmopumpen arbeiten stossfrei, eine Übertragung von Kolbenstössen auf den Kontakt ist nicht möglich. Auch bei Hydrierungen ist beabsichtigt, den Wasserstoff druckseitig zuzugeben. 1)

Die praktische Erprobung in Lu 295 und Lu 606 hat ergeben, dass ein Unterschied in beiden Fahrweisen nicht besteht.

1) Siehe von Herrn Dipl. Ing. Bürger über seinen Besuch in Schkopau, vom 3.7.42.

x) arbeiten, die Kreisgaspumpe kann auch einstufig

Tabelle 5 zeigt die bei den drei Schaltweisen erforderlichen Ansaugleistungen der Kreisgaspumpe, um die bei der Bildung von 1 kg Butindiol aus der 10 bzw. 22,5%igen CH_2O -Lösung entstehende Wärmemenge abzuführen.

Tabelle 5

Schaltung	obm bei 10%iger CH_2O -Lösung	obm bei 22,5%iger CH_2O -Lösung
I	0,15	0,602
II	0,1	0,453
III	0,256	0,396

Die Tabelle zeigt mit besonderer Eindringlichkeit, dass bei Anwendung von Schaltung III und 10%iger CH_2O -Lösung eine ca. 7%ige Einsparung gegen die Fahrweise mit Schaltung I und 22,5%iger CH_2O -Lösung (Schkopau) eintritt.

800000064

Beim Rieseln von Flüssigkeiten über Füllkörper, die z.B. in einer Säule fest angeordnet sind (Wäscher, Kolonnen, Kontaktöfen) nimmt bekanntlich die Leistung mit steigendem Durchmesser der Säule ab. Der Grund für diese Erscheinung ist darin zu suchen, dass mit zunehmendem Querschnitt die Flüssigkeit sehr ungleichmässig verteilt wird und neben Zonen mit grosser, auch solche mit sehr kleiner Flüssigkeitsbeladung auftreten. Diese Erscheinung tritt in zwei Formen auf:

- 1) als Randgängigkeit
- 2) als Kanalbildung.

Die Ausbildung einer Randgängigkeit ist aus der schematischen Darstellung in Figur 6 verständlich, während die Ausbildung von Kanälen ausser von statistischen Zufälligkeiten (Dichteschwankungen der Füllkörperpackung u.ä.) vor allem von der Flüssigkeitsbelastung abhängig ist. Da das Auftreten dieser beiden Erscheinungen zur Folge hat, dass, wie schon oben betont - mehr oder minder grosse Räume der Füllkörpersäule für den in ihr vorgehenden Prozess ausfallen und dadurch ihr Wirkungsgrad sinkt, ist es verständlich, dass eine Fülle von Vorschlägen und Versuchen vorliegen, um eine gleichmässige Flüssigkeitsverteilung zu erzwingen.

~~Voraussetzung für den Erfolg aller Massnahmen ist eine gleichmässige Aufgabe der Flüssigkeit über den ganzen Querschnitt. Die Erfüllung dieser Voraussetzung muss auch heute noch als ein nicht voll befriedigend gelöstes Problem angesehen werden. Für die Butindiolöfen sind die gebräuchlichen Verteilertypen ohne befriedigendes Ergebnis durchprobiert worden. Eine Neukonstruktion von Dr. Lorenz (siehe Figur 7) ist zwar sehr lageunempfindlich bei ausgezeichneter Anfangsverteilung (Figur 8), verschmutzt aber so schnell, dass der Verteiler bereits nach mehreren Tagen seine Aufgabe nicht mehr erfüllt (Abbildung 1). Der Verteiler wurde in Lu 606 und Schkopau mit gleichem negativem Ergebnis ausprobiert. Für B 3 wurde eine Verteilungsvorrichtung gewählt, die von Dr. Büche vorgeschlagen wurde (Fig. 9) und sich in Lu 606 und Schkopau gut bewährt hat. Die Schwebestoffausscheidungen auf dem Verteiler sind gering, seine Lageunempfindlichkeit bemerkenswert. Die erzielte Verteilung ist ausreichend (Figur 10). 1)~~

- 1) Siehe hierzu den Bericht der Herren Dr. Büche und Dr. Zbinden vom 5.10.42.

Die Verhinderung der Randgängigkeit wird im allgemeinen durch Ablenkbleche oder durch den Einbau von Zwischenböden (Zwischenverteiltern), auf denen eine neue Verteilung über den ganzen Querschnitt vorgenommen wird, angestrebt.

Zur Verhinderung der Kanalbildung ist vorgeschlagen worden, die Füllkörper auf besondere Art einzufüllen, d.h. also Schüttungen zu wählen, die auf Grund ihrer Eigenart das Auftreten von Kanälen verhindern und gegebenenfalls sogar die einzelnen durch den Verteiler am Kopf vorgegebenen Flüssigkeitsstränge in ihrer Bahn halten sollen.

Alle diese Massnahmen zeigten aber sowohl bei der technischen Darstellung von Butindiol nach dem Rieselfverfahren, als auch in Modellversuchen zur sehr unbefriedigende Ergebnisse. Es ist in diesem Bericht nicht mehr erforderlich, auf die Versuche mit verschiedenen Formen von Verteiler- und Ablenkblechen näher einzugehen. Sie führten in keinem Falle zu positiven Ergebnissen. Der Einbau von Zwischenverteiltern - wie von Dr. Lorenz vorgeschlagen - erwies sich angesichts der starken Kontaktverbackungen als technisch schwer durchführbar. Bessere Erfolge wurden erzielt mit verschiedenen Kontaktschüttungen, von denen insbesondere die in Anlehnung an einen Vorschlag der Chemischen Fabrik Curtius AG Duisburg ¹⁾ vorgenommene bei kleineren Ofenquerschnitten (etwa bis 20 qdm) bemerkenswerte Ergebnisse zu Beginn einer Fahrperiode hatte (Figur 11). Für grössere Ofenquerschnitte haben sich Schüttungen bewährt, die darauf beruhen, dass der Ofenquerschnitt aufgeteilt wird in kleinere Flächen, die nach Curtius bzw. einem abgewandelten Verfahren geschüttet werden (Vorschläge von Trieschmann und Lorenz-Mehl). Aus dem Vorschlag von Lorenz-Mehl hat sich die für B 3 vorgesehene Kontaktfüllvorrichtung entwickelt. Neue Wege ging Dr. Büche mit der von ihm als Streuschüttung bezeichneten Schüttmethode (Figur 12) ²⁾ die sich durch eine besonders feste Packung auszeichnet.

²⁾ Alle Schüttmethoden hatten den Nachteil, dass die nach ihnen ausgeführten Schüttungen nach 4-5 Wochen ihre verteilende Wirkung verloren hatten, also in einer Zeit unwirksam werden, in der erfahrungsgemäss die Kanäle besonders ausgeprägte Formen

1) siehe hierzu D.R.P. 668797, 695193
sowie die Berichte vom 13.2.39 u. 6.12.39 d. Techn. Abtg. Höchst
2) (Dipl. Ing. Zimpell)

annehmen, die Schüttungen also ihre Wirkung erst beweisen sollen. Wir haben daher für B 3 auf eine besondere Kontaktschüttung verzichtet, da vor allem inzwischen auch wirkungsvollere Methoden zur Erzeugung einer gleichmässigen Flüssigkeitsverteilung gefunden wurden. Statt dessen beschränken wir uns auf die in Figur 13 wiedergegebene Einfüllvorrichtung, bei der das Ziel, eine Orientierung des einzelnen Kontakthornes zu erreichen, nicht mehr vorliegt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch keine der bisher besprochenen Massnahmen eine befriedigende Flüssigkeitsverteilung erzielt werden kann, ^{wobei} als Maß für die Gleichmässigkeit der Flüssigkeitsverteilung ^{kann} die Temperaturverteilung in einer Ebene des Kontakts ^{kann} angesehen werden. In Abbildung 2 geben wir die ^{der Multithermographen} Registrierstreifen ^{des Schkopauer Ofens}, aus denen sich ergibt, dass Temperaturdifferenzen bis zu 25° auftreten, was als der eindringlichste Beweis für eine ungleichmässige Flüssigkeitsverteilung angesehen werden kann.

^{früher} Nun haben wir ^{bereits} darauf hingewiesen, dass die Kanalbildung vor allem durch die Flüssigkeitsbelastung in positiven oder negativem Sinne beeinflusst werden kann. Die Abhängigkeit der Verteilung von der Flüssigkeitsbelastung ist durch eine einfache Betrachtung der beiden möglichen Grenzzustände leicht zu verstehen. Nähert sich nämlich die Flüssigkeitsbelastung dem Grenzwert Null, so ist einleuchtend, dass auf keinen Fall eine Gleichverteilung eintreten kann, sondern die geringe Flüssigkeitsmenge sich einen oder jedenfalls nur wenige Wege (Kanäle) suchen wird. Wird andererseits die Flüssigkeitsbelastung so gesteigert, dass sich die Flüssigkeit auf der oberen Füllkörperschicht staut, so ist die Wahrscheinlichkeit gross, dass sie über den ganzen Querschnitt verteilt ablaufen wird.

Modellversuche im Labor lieferten mit grossen Fehlergrenzen Zahlenwerte für die Flüssigkeitsbelastung, bei denen etwa mit dem Auftreten von Flüssigkeitsstau zu rechnen war. Als Flüssigkeit diente 22,5% CH_2O -Lösung, als Gas Luft, Temperatur 95°C , Gas und Flüssigkeit durchliefen den Versuchsturm im Gleichstrom von oben nach unten.

Druck 1 ata, Druckdifferenz oben - unten 5 mm Hg Kontakt:
Split 3-5 mm.

Gasmenge (bei 0°C, 1 ata)	Ltr/qdm/Std.	entspricht bei 6 ata u. 0°C u. 20 qdm
0	225	
150 Ltr.	160	18 acbm
450 Ltr.	110	54 acbm

Die Laborversuche hatten zum Ziel, rohe Näherungswerte für die Staugrenzen zu liefern unter Bedingungen, die soweit den tatsächlichen Versuchsbedingungen entsprachen, als sie mit Labormitteln einstellbar waren.

Ausserdem waren in der Butindiol-Hydrierung in einem Ofen mit 7 qdm Querschnitt Belastungsversuche vorgenommen worden. Dabei hatte sich gezeigt, dass der Wirkungsgrad des Ofens bis zu einer Belastung von etwa 70 - 80 Ltr/qdm Std. anstieg.

Wenn wir uns auch darüber klar waren, dass sowohl die Modellversuche als auch die Erfahrungen der Hydrierung nur mit Vorsicht und unter Berücksichtigung der in der Praxis der Butindiolherstellung gänzlich anders gearteten Versuchsbedingungen herangezogen werden konnten, so konnte doch mit Sicherheit gesagt werden, dass die bis zum Juni 1942 in der Butindiolstufe zur Anwendung gekommenen Querschnittsbelastungen von 14 - 20 Ltr/qdm Std. mit Sicherheit zu gering waren, um einen positiven Einfluss auf die Verteilung auszuüben.

Die Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung war grundsätzlich auf zwei Wegen möglich:

- 1) Durch Erhöhung der Flüssigkeitsmenge unter Beibehaltung der Formaldehyd Konzentration. Mit dieser Fahrweise ist eine Erhöhung der Butindiol-Produktion verbunden.
- 2) Erhöhung der Flüssigkeitsmenge unter Beibehaltung der Butindiol Produktion. Diese Bedingung ist nur durch Erniedrigung der Formaldehyd Konzentration einhaltbar.

Der erste Weg konnte praktisch nicht beschritten werden. Um nämlich die Flüssigkeitsbelastung auf 50 < 60 Ltr/qdm/Std. steigern zu können (welche Zahl von uns als Mindestzahl angesehen

wurde), wäre eine Steigerung der Produktion um das 3-fache erforderlich gewesen. Da aber mit dem erhöhten Durchsatz die Verweilzeit verkleinert wird, die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter CH_2O - Konzentration aber unverändert bleibt, war von vornherein die Möglichkeit einer Produktionserhöhung unwahrscheinlich. Versuche haben die Richtigkeit dieser Überlegung bestätigt. ¹⁾

Wir haben daher den zweiten Weg beschritten, wodurch die Möglichkeit einer Produktionserhöhung durch Variation der CH_2O -Konzentration keineswegs verschlossen war.

Es war zu erwarten, dass mit der Herabsetzung der Formaldehydkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner werden würde. Andererseits sollte mit der bisherigen Flüssigkeitsbelastung erwartungsgemäss eine bessere Volumenausnutzung verbunden sein. Die Hoffnung, dass beide Effekte sich weitgehend kompensieren würden, hat sich vollauf bestätigt. Es dürfte darüber hinaus noch gelingen, auch die Produktion an Butindiol je Volumeinheit des Kontakts zu steigern.

Die Flüssigkeitsverteilung - wieder gemessen an der Temperaturverteilung - ist jetzt befriedigend. Es ist damit der Beweis erbracht, dass das angestrebte Ziel, eine einigermaßen gleichmässige Flüssigkeitsverteilung zu erreichen, durch Anwendung einer Flüssigkeitsbelastung von mindestens 50 ltr/qdm Std. erreicht werden ist. ²⁾

Bei der Durchführung der Versuche, mit hoher Flüssigkeitsbelastung und kleiner Formaldehydkonzentration zu fahren, trat eine Schwierigkeit auf, die nur durch eine weitere grundlegende Änderung der Fahrweise behoben werden konnte. Da nämlich der Formaldehyd in Form seiner 30%igen wässrigen Lösung angeliefert wird, muss er auf die sich aus der angestrebten Flüssigkeitsbelastung und geforderten Produktionshöhe ergebenden Konzentration verdünnt werden (z.Zt. in B III auf 9.5 - 10 %). Diese Verdünnung kann erfolgen

1. mit Wasser
2. mit Propargylalkohol-Formaldehyd-Destillat
3. mit Butindiollösung.

¹⁾ Über die durch die neue Fahrweise gegebene Möglichkeit der Mehrproduktion wird auf Seite berichtet.

²⁾ Damit ist keineswegs gesagt, dass die Flüssigkeitsverteilung bereits befriedigend ist. Sie ist nur im Vergleich zu den Versuchen mit geringer Belastung erheblich verbessert.

800000069

Eine Verdünnung mit Wasser kommt nicht in Betracht, da das Wasser in einer der anschliessenden Stufen auf jeden Fall wieder abdestilliert werden müsste, was mit erheblichen Unkosten verbunden ist. Die gleiche Überlegung gilt wegen des erforderlichen Rücklaufs in erhöhtem Masse für eine Verdünnung mit Propargylalkohol-Formaldehyd-Destillat. Zwar ist die Abdestillation und evtl. Rückführung des Propargylalkohols auf keinen Fall ganz zu vermeiden, es ist aber anzustreben, die Destillatmenge auf ein Minimum herabzusetzen. Am vorteilhaftesten ist es, die Verdünnung mit Butindiollösung selbst vorzunehmen.

Nun ist es zweifelsohne nicht zweckmässig, für die Rückführung eine vollständig durchvinylierte Butindiollösung zu verwenden. Man wird vielmehr vorteilhaft ^{entweder} so verfahren, die verdünnte CH_2O -Lösung in einem Hauptturm nur etwa zu 80 - 85% umzusetzen und mit einem Teil dieser unvollständig umgesetzten Lösung, evtl. zusammen mit dem Propargylalkohol-Formaldehyd-Destillat, dem neu in die Reaktion tretenden Formaldehyd zu verdünnen, ^{sodass} nur der nicht rückgeführte Teil der im Hauptturm unvollständig umgesetzten Lösung wird in einer Nachvinylierung völlig durchvinyliert. Die andere Fahrweise besteht darin, alle 6 zur Verfügung stehende Öfen parallel zu betreiben und die Austräge mit dem höchsten Formaldehydgehalt als Rückführung zu verwenden.

Die experimentelle Prüfung der Überlegungen dieses Abschnittes erfolgte in Lu 606 und Schkopau. Die Änderungen im Versuchsverlauf, die durch die Fahrweise mit erhöhter Flüssigkeitsbelastung und Butindiolrückführung eingetreten sind, sind aus den Tabellen 7 und 8 ersichtlich. Sowohl die Fahrweise und Nachvinylierung, als auch mit parallel geschalteten Öfen ^{ist} in der Versuchsanlage Schkopau gefahren worden. Auf ihre Ergebnisse und ihre Auswirkungen für die künftige Fahrweise im Bunawerk wird in Abschnitt eingegangen werden.

Tabelle 7

800000070

(in Lu 606; ca. drei Wochen nach dem Anfahren)

	mit 22,5% CH ₂ O	mit 10% CH ₂ O
I. Hauptofen (9 m Höhe)		
Zulauf a) Mengen	359 Ltr.	1191 Ltr.
b) % CH ₂ O	22,5 %	10 %
c) Zusammensetzung		
Destillat	120 Ltr.	110 Ltr.
Rückführung	-	806 Ltr.
30 % DH ₂ O	239 Ltr.	275 Ltr.
d) Ltr/qdm	18,4	60,7
Umgesetzter CH ₂ O	64,0 kg	78,0 kg
Temperaturen	90° / 101° / 107°	90° / 101° / 106°
% CH ₂ O im Austrag	3,5 %	3,3 %
Produktion (kg Butin- diol je Ltr. Kontakt u. Tag)	1 : 1,04	1 : 1,27
II. Nachofen (9 m Höhe)		
Zulauf a) Menge	395 Ltr.	429 Ltr.
b) % CH ₂ O	3,5 %	3,3 %
c) Ltr./qdm	56,0	60,8
Umgesetzter CH ₂ O	12,7 kg	10,4 kg
Temperaturen	105° / 112° / 114°	98° / 106° / 112°
% CH ₂ O im Austrag	1,0 %	0,9 %
in Hydrierung	290 Ltr.	335 Ltr.
Kreisgas im Hauptofen	max 80 ncbm	max 30 ncbm
p _H der Zulauflösung	5,0-5,5	4,0-4,5

Tabelle 8

800000071

(in Schkopau, ca. eine Woche nach dem Anfahren)

Hauptofen (16 m Kontakthöhe)	mit 22,5% CH ₂ O	mit 10,5% CH ₂ O
Zulauf a) Menge	1450 Ltr.	4000 Ltr.
b) % CH ₂ O	22,5 %	10,5 %
c) Ltr/qdm	18,5	51
Umgesetzter CH ₂ O	300	355
Temperaturen	85°/ 95°/ 105°	85°/ 95°/ 105°
% CH ₂ O im Austrag	1,5 %	1,5 %
Kreisgas	ca. 800 nobm	ca. 200 nobm
p _H der Zulauflösung	5,0 - 5,5	3,5 - 4,0

Die Butindiolrückführung bringt allerdings zwangsweise den Verzicht auf die Einstellung der zulaufenden Formaldehydlösung auf das p_H 6,5 - 7,0 mit sich, das in dem Jahre 1939-1942 für wesentlich für den Ablauf der Reaktion gehalten würde. Aus der durch rückgeführte Butindiollösung auf die gewünschte Formaldehydkonzentration eingestellten Zulauflösung fällt beim p_H 6,5-7,0 kolloidal gelöste Kieselsäure aus, die beim ersten Durchgang durch den Ofen aus dem Kontakt herausgelöst worden ist.¹⁾ Auf die Frage der p_H-Einstellung wird in späteren Abschnitten in Zusammenhang mit Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit, Kuprenverhinderung usw. näher eingegangen werden.

1) Laborversuche haben ergeben, dass erst bei einem p_H 4,5 mit Sicherheit eine Ausfällung von Kieselsäure nicht mehr eintritt.

6. p_H - Einfluss

800000072

Wir haben auf Seite 19 darauf hingewiesen, dass die Rückführung von Butindiollösung zur Folge hat, dass die zugefahrene Formaldehydlösung nicht auf das für den Ablauf der Reaktion günstigste p_H von 7.0 eingestellt werden darf, weil die in der rückgeführten Butindiollösung kolloidal gelöste Kieselsäure (aus dem Kontaktträger! Siehe Abschnitt 7) unter dem Einfluss der zugesetzten Na-Ionen ausflockt. Es ist erforderlich, auf den Einfluss des p_H auf den Ablauf der Reaktion noch ausführlich einzugehen.

Die ersten erfolgreichen Versuche zur Darstellung von Butindiol in Autoklaven aller Grössen wurden in Gegenwart von säurebindenden Mitteln durchgeführt, die ein schwach alkalisches p_H einstellten, z.B. Kreide, Aluminiumoxyd, Magnesiumkarbonat und ähnliche. Der Übergang zu kontinuierlich arbeitenden Rieseltürmen brachte es mit sich, dass nur noch die dem Ofen zugeführte Formaldehydlösung auf ein p_H von etwa 7.0 eingestellt werden konnte. Dabei zeigte es sich, dass im Turm eine Nachsäuerung eintritt. Die fertige Butindiollösung hat ein p_H von etwa 4.0. Dieses Absinken des p_H -wertes war auch durch Einbau fester säurebindender Stoffe, wie z.B. gekörnten Marmors nicht zu verhindern. Es zeigte sich vielmehr, dass der Marmor die Geschwindigkeit der Disproportionierung des Formaldehyds in Methanol und Ameisensäure merklich erhöhte, ohne auf den p_H -Wert des Austrags einen Einfluss zu haben.

Wenn auch die Nachsäuerung nicht zu verhindern war, so erwies es sich aber doch als zweckmässig, das p_H der zulaufenden Formaldehydlösung auf 7.0 einzustellen. Versuche an dem 2 cbm-Ofen in Lu. 606 zeigen, dass bei sonst vergleichbaren Bedingungen die Restformaldehydwerte der Ofenausträge umso grösser werden, je tiefer man das p_H des Zulaufs wählt. Aus Tabelle 9 ist dieser Gang in den Ergebnissen einer Versuchsreihe vom aus Lu. 606 ersichtlich.

Aber nicht nur mit Rücksicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch im Hinblick auf die erhöhte Bildungswahrscheinlichkeit von Formaldehydacetalen des Butindiols, Propargylalkohols und Methanols im sauren p_H -Gebiet ist es wünschenswert, die zulaufende Formaldehydlösung auf ein p_H von 7.0 einzustellen. Nach Versuchen von Dr. Steinhofer treten die genannten Acetale dann in einer Menge bis zu 2% auf, wenn das p_H der zulaufenden Formalde-

hydrlösung auf etwa 4.0 eingestellt wird,^{x)} während sie bei einem Zulauf von 7.0 zu weniger als 0.5% vertreten sind.

Zwar tritt, wie schon betont, beim Durchlaufen des Ofens eine Nachsäuerung ein, diese findet aber in Ofenzonen statt, in denen die Formaldehyd-Konzentration bereits soweit gesunken ist, dass die Bildungswahrscheinlichkeit von Formaldehydacetalen nur noch sehr gering ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Einstellung der zulaufenden Formaldehydlösung auf einen p_H -Wert von etwa 7.0 sowohl im Hinblick auf die Geschwindigkeit der Reaktion, als auch zur Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten erstrebenswert wäre.

Da die angelieferte 30%ige Formaldehydlösung im allgemeinen ebenso wie das rückgeführte Destillat und die Butindiolrückführung ein p_H von etwa 3.0 hat, ist es demnach erforderlich, mit Hilfe eines in Wasser löslichen p_H einstellenden Mittels das p_H auf etwa 7.0 einzustellen. Diese Einstellung erfolgt mit Natriumcarbonat, da bei Verwendung von Soda oder Natronlauge die Gefahr einer, wenn auch nur geringen Formaldehydpolymerisation besteht.

Der Durchführung dieser p_H -Forderungen stellen sich nun erhebliche Schwierigkeiten entgegen.

~~Wie in Abschnitt 7 noch näher erläutert wird, ist das als Katalysator dienende Acetylenkupfer z. Zt. noch auf Träger aufgebracht, die aus Kieselsäure in Strang- oder Splitform bestehen. Beim Durchgang durch den Ofen löst die Flüssigkeit eine merkliche Menge SiO_2 aus den Strängen heraus, ein Vorgang, der als unvermeidbar anzusehen ist. Beim Einstellen der den Ofen verlassenden Butindiollösung auf ein p_H von 7.0 fällt ein Niederschlag aus, der im wesentlichen aus Kieselsäure besteht; man muss daher annehmen, dass die Kieselsäure sich kolloidal in Lösung befindet, worauf auch die Tatsache hindeutet, dass die Butindiollösung einen stark ausgeprägten Tyndalleffekt zeigt.~~

Danach muss auch bei der Fahrweise mit Butindiolrückführung dann, wenn eine Einstellung der zulaufenden Formaldehydlösung auf das p_H 7.0

x) Selbstverständlich sind diese 2% nicht ganz als Ausbeuteverlust zu werten, da diejenigen Acetale, an deren Bildung ein oder zwei Butindiolmoleküle beteiligt sind, hydriert und in der Tetrahydrofuranstufe gespalten werden, also nicht verloren gehen.

Tabelle

Fahrweise beim $p = 3.5 - 4.0$

Vorteile	Nachteile
<p>a) keine Ausscheidung von Kieselsäure, ermöglicht überhaupt erst die Rückführung.</p> <p>b) Einsparung an Natriumbicarbonat</p> <p>c) Verringerung der zur Aufrechterhaltung einer bestimmten C_2H_2-Konzentration erforderlichen Abgasmenge und damit Entlastung der C_2H_2-Wäsche ($SO_2!$).</p> <p>d) Verminderung der Ausscheidungen in der dem Ofen zugeführten Formaldehydlösung und damit Entlastung der Filter vor dem Turmeingang.</p> <p>e) Im Turm tritt nur eine unwesentliche Änderung im p ein (auf etwa 3.0), wodurch in den oberen Kontaktzonen die Gefahr der Auflösung von Kieselsäure, die sich im unteren Teil des Turmes mit zunehmender Nachsauerung wieder ausscheidet, verkleinert wird.</p> <p>f) Herabsetzung der Natrium-Ionenkonzentration und damit Entlastung der Wofatitfilter vor der Furanstufe.</p>	<p>a) Bildung von Acetalen, Erniedrigung der Ausbeute, evtl. Auftreten von Methanol und Propanol in Butanol, Tetrahydrofuran usw.</p> <p>b) geringe Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit.</p>

2078-9

30/9.03

900000075

ERSTER BERICHT ÜBER DIE BUTINDIOL-FABRIKATION

Bauten Lu 128, Lu 158, Lu 165

Berichtsmonat: April 1943

Bericht der Herren Dr. Trieschmann, Dr. Gaus und Dr. Joost
vom 8. Mai 1943

I. Energien und Rohmaterialien, Erzeugung.

a) Verbrauch an Energien.

	S t r o m		D a m p f		W a s s e r			Stick- stoff 200at cbm	Luft cbm		
	Kraft kwh	Licht kwh	ND to	MD to	Filter- cbm	Rück- kühl- cbm	Brunnen cbm			Trink- cbm	Kon- densat cbm
In 128	s.u.	s.u.	701,8	2,4	40790	0	0	0	0	s.u.	1690
In 158	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
In 165	s.u.	s.u.	0	0	s.u.	0	0	0	0	s.u.	0

Erläuterungen:

zu "Strom": Licht- und Kraftstrom wurden im Berichtsmonat nicht erfasst, da vom Elektro-
betrieb noch keine Zähler eingebaut worden sind.

zu "Wasser": Filterwasser wird in Ia 165 noch nicht erfasst.

zu "Stick-
stoff": Verbrauch in Ia 128 unterhalb der Messgrenze der Druckwaage.

zu "Luft": Verbrauch in Ia 165 noch nicht erfasst.

Die gesamten 1690 cbm wurden in der Zeit vom 1.4. - 7.4.43 für die Presse-
luftkammer der Maurer verbraucht. Seit dem 8.4. ist für Ia 128 eine eigene
Luftleitung und Messung in Betrieb; seitdem ist der Verbrauch 0.

Die angegebenen Energieverbräuche stellen die betriebsinterne Addition der vom physikali-
schen Betrieb planimetrierten Mess-Streifen dar. Die endgültige Abrechnung mit den ener-
gieabgebenden Betrieben erfolgt nur quartalsweise, also erstmalig Ende Juni 1943.

b) Verbrauch an Rohmaterialien.

	C ₂ H ₂ tel quel cbm	CH ₂ O 30 % kg	NaHCO ₃ 100 % kg	NaOH 100 % kg	Kohle 100 % kg	K o n t a k t Gel kg	Splitt kg
I	85970	648500	838	453	0	3020	11510
II	94899	634107	838	453	0	3020	11510

Erläuterungen:

Zeile I gibt die den Butindiolbauten von den abgehenden Betrieben verrechneten Rohmaterialmengen an, Zeile II die betriebsinterna als empfangen gemessenen Mengen.

zu "C₂H₂" : Die Differenz erklärt sich teils daraus, dass der Acetylenverbrauch der ersten beiden Tage vom abgehenden Betrieb nicht erfasst worden ist, teils aus einer geringen Abweichung der Messgeräte.

zu "CH₂O" : Die Differenz von 4318 kg CH₂O (100 %ig) kommt dadurch zustande, dass der erste uns übergebene Tank von 99300 ltr Inhalt von der Formaldehydfabrik 50 %ig verrechnet worden ist, während nach Angaben des Untersuchungslaboratoriums der Formaldehydgehalt nur 25,5 % war. Nach Rücksprache mit Herrn Dr. Niemann wurde diese Differenz von uns übernommen.

zu "Kontakt" Es wird in jedem Berichtsmonat die gesamte Kontaktmenge der in diesem Monat gefüllten Öfen eingesetzt.

9000000

c) Erzeugung.

	Butindiol 100 % kg	Propargylalk. 100 % kg	Methanol kg	Rückstand kg	Ausbeuten an Butindiol CH ₂ O C ₂ H ₂
I Soll	-	-	-	-	92,0
I Ist	215617	11 960	-	12 960	69,0
II Soll	-	-	-	-	92,0
II Ist	231747	14516	-	13 560	67,2

Erläuterungen:

zu "Butindiol"

: Die Differenz von 16130 kg Butindiol in wässriger Lösung (75 cbm) sind in der Anlage als Betriebsvolumen (Füllung der Spitzsylinder in der Neutralisation, Tanks und Abscheider) verblieben. Diese Menge ergibt einen einmaligen Ausbeuteverlust.

zu "Propargylalk."

: Da die Destillation noch nicht läuft, musste der Propargylalk. an die Hydrisierung abgegeben werden. Die Differenz stellt teils den Prop.-Gehalt des Betriebsvolumens, teils den Prop.-Gehalt der aus dem Katalyscheider gesammelten Lösung dar.

zu "Ausbeuten"

: Gründe für die schlechte Acetylen-Ausbeute können z.Zt. noch nicht gegeben werden. Sie sind vermutlich in einer starken, aber noch nicht erfassten Undichtigkeit der Anlage zu suchen. Ausserdem ist eine 92%ige Ausbeute nur beim Vorhandensein einer Abgaswäsche zu erreichen.

900000070

11/11/11
 11/11/11

Ofen Nr. L

NM

Start April 1913

Eingang	Stück Nr.	kg		%	kg	kg C	kg CH ₂ O	kg C ₂ H ₄
1. Acetiden	1	94 587		100	94 587		-	94 587
2. Formaldehyd Lösung	2	104 550	CH ₂ O Meth.	30	104 550		104 550	-
3. Rückformaldehyd	3	-	CH ₂ O Prop.					
4. Dampf		50 045					-	-
5. Bicarbonat		238		100	238		-	-
6. Rohöl		927		50	463		-	-
7. Wasser		141 847					-	-
Summe		1 142 809					104 550	94 587

Ausgang	Stück Nr.	kg		%	kg	kg C	kg CH ₂ O	kg C ₂ H ₄	Ausbeute %		
									Ges. C	CH ₂ O	C ₂ H ₄
1. Rohbutindiol	5	997 871	CH ₂ O	0,2	1 996		1 996	-		1,8	-
			Prop.	1,2	11 990		6 465	5 525		3,3	5,9
			Bul. Rü.	21,85 1,3	218 877 12 500		120 400 78 470	65 277 2 970		77,4 5,1	88,0 3,1
			CH ₂ O Prop.	0,8 2,5	799 1 751		390 620	- 803		0,3 0,5	- 0,8
3. Meth. Entg. III	7	-	Meth. CH ₂ O Org.								
4. Elmoang-Kol.	8	-	CH ₂ O Meth.								
5. Elmokol Abgas	9	927	C ₂ H ₄ CO ₂	95,0	882		-	882		-	0,9
6. Ofen-Abgas	10	7 287	C ₂ H ₄ CO ₂	95,0	6 780		-	6 780		-	7,2
7. Entgasg. I Abgas	11	3 100	C ₂ H ₄ CO ₂	100,0	3 100		-	3 100		-	3,3
8. Entgasg. II Abgas	12	-	C ₂ H ₄ CO ₂								
9. Entgasg. III Abgas	13	-	C ₂ H ₄ CO ₂								
Summe		1 077 255					170 233	65 277		67,8	90,2

Mengenausbeute %

Bilanz Ofenbau

Ofen Nr. 1.

MMH Monat April 1943

Ein gang	Beleg Nr.	kg		%	kg	kg C	kg CH ₂ O	kg C ₂ H ₄
1. Acetylen	1	104381		100	104381			104381
2. Formaldehyd	2	865100	CH ₂ O Meth.		190232		190232	
3. Rückformaldehyd	3		CH ₂ O Prop.					
4. Dampf		50065						
5. Bicarbonat		838		100	838			
6. NaOH		907		50	453			
7. Wasser		141547						
Summe		1 162 838					190 232	104381

Aus gang	Beleg Nr.	kg		%	kg	kg C	kg CH ₂ O	kg C ₂ H ₄	Ausbeute %		
									Ges. C	CH ₂ O	C ₂ H ₄
1. Rohbittindiol	5	997 071	CH ₂ O	0,2	1 950		1 950			1,1	
			Prop.	1,2	11 980		6 405	5555		3,4	5,3
			But.	21,825	215 677		150 400	65 217		79,0	82,5
			Rü.	1,3	12 900		10 050	2 998		5,3	2,8
2. Prop. Entg. III	6	88 980	CH ₂ O	0,8	588		588			0,3	
			Prop.	2,5	1 731		928	803		0,5	0,8
3. Meth. Entg. III	7		Meth. CH ₂ O Org.								
4. Elmoansg.-Kol.	8		CH ₂ O Meth.								
5. Elmokol. Abgas	9	927	C ₂ H ₄ CO	99,0	882			882			0,8
6. Ofen-Abgas	10	7 287	C ₂ H ₄ CO	98,0	6 780			6 780			6,5
7. Entgasg. I Abgas	11	3 100	C ₂ H ₄ CO	100,0	3 100			3 100			3,0
8. Entgasg. II Abgas	12		C ₂ H ₄ CO								
9. Entgasg. III Abgas	13	14 000	C ₂ H ₄ CO	5,0	700		700			0,4	
10. Vorrat		75 000	CH ₂ O Prop. But. Rü.	0,3 21,1 21,8 1,3	588 11 980 215 677 12 900		588 6 405 150 400 10 050		588 5555 65 217 2 998	0,3 3,4 79,0 5,3	
Summe		1 168 285					183 881	90 824		99,7	88,8

Mengenausbeute 99,7 %

II. Betrieb der Einzelsysteme.

O f e n	Erzeugung TO	Durchsatz	am Monatsende Betriebsdauer in Tagen	am Monatsende Kontaktleistung kg / kg Kont.	wird voraussichtl. noch in Betr. sein Tage
I II III IV V VI VII VIII	231 747 noch nicht in Betrieb.	1 : 0,306	27	15,9	11

III. Analysen und Eigenschaften.

C ₂ H ₂ %	CH ₂ O % Meth.	B u t i n d i o l % Prop.	A b g a s % C ₂ H ₂	M e t h a n o l		z. Verbrenng. % CH ₂ O
				% CH ₂ O	% H ₂ O	
99,3	22,8	2,2	21,625	1,2	0,2	1,3
			93	-	-	-

Erläuterungen: zu "CH₂O" : Von der CH₂O-Fabrik wurde anfangs ca 30%iger, später auf Wunsch des Betriebes 20%iger Formaldehyd abgenommen.

zu "RU" : Der um ca 100 % zu hohe Rückstand ist teils auf den grossen Rückführungesanteil, teils auf den hohen Methylengehalt zurückzuführen, den der gelieferte Formaldehyd anfangs aufwies.

900000081

IV. Störungen.

a.) durch Ausfall der Rohmaterialien: keine

b.) durch Ausfall der Energielieferanten:

Datum	Dauer (Std.)	Vorgang
18.4.	1 1/4	Stromstörung. Umlauf-Elmo II ausgefallen.
23.4.	3 3/4	Stromstörung. Sperrwasserpumpen ausgefallen.
28.4.	2	Stromstörung. Betriebswasserpumpen ausgefallen.

c.) durch Schäden in der maschinentechnischen und mestechischen Anlage:

Datum	Dauer (Std.)	Vorgang
17.4.	1/2	Umlaufpumpe I Stopfbüchse undicht.

d.) durch Feindeinwirkung:

Datum	Dauer (Std.)	Vorgang
16./17.4.	12	Kurzzeitiger Ausfall von C ₂ H ₂ und Strom. Ausfall von Wasser; anschließend Abstellen der Gesamtanlage für 12 Stunden.

V. Änderungen in der Anlage (daß auf Grund von neu gewonnenen Betriebserfahrungen vor-
genommen wurden).

- a) In 128
1. Die Vorrichtungen zum Einblasen von Seitendampf erwiesen sich als überflüssig.
 2. Die automatische Regelung der Kopfdampfmenge erwies sich als überflüssig. Es wurde der Einbau einer Handregulierung am B-Stand veranlaßt.
 3. Die Feinregulierung des Zulaufes und damit das zugehörige Ventil sind überflüssig.
 4. Auf den Feingeber am Ofenausgang wurde verzichtet.
 5. Der Querschnitt des Schachtrohres für die Kontaktfüllvorrichtung wurde vergrößert.

b) In 158

- c) In 165
1. Die Gluckerflaschen an allen Tanks wurden hochgesetzt zur Vermeidung von Kondensation und damit verbundenem Überlaufen.

VI. Stand der Montage (Ing. Spohn, Dipl.-Ing. Schwab).

a) In 128

1. Der zweite Butindiolofen wird maschinentechnisch und mestechisch voraussichtlich am 24.5. soweit fertiggestellt sein, davon seitens des Betriebes der dreitägige Probeauf mit Wasser und Stickstoff beginnen kann.
2. Die erste Ausgaskolonne (für Lösungen aus Abscheider I) wird voraussichtlich am 21.6. betriebsbereit sein.
3. Über den Fertigstellungstermin des dritten Butindiolofens können exakte Angaben noch nicht gemacht werden. Es kann damit gerechnet werden, daß der übliche Probeauf mit Wasser und Stickstoff etwa am 12.7. beginnen kann.

b) In 158

1. Die erste Druckkolonne wird von der maschinentechnischen Seite her vermutlich zwischen dem 17. und 22. Mai betriebsbereit sein. Der mestechische Teil dürfte nicht vor dem 24.5. fertiggestellt sein.
2. Die Methankolonne soll unmittelbar im Anschluß an die Druckkolonne fertig werden.

c) In 165

1. Mit der Destillation wird das dazugehörige Tanklager fertiggestellt.

90000083

VII. Gefolgschaft.

a) Zu- und Abgänge.

	Angestellte		Stammarbeiter		Dienstverpfl.		Ausländer		Gefang.	Zusammen
	männl.	weibl.	männl.	weibl.	männl.	weibl.	Franz.	männl. weibl.		
1.4.43	3	-	12	4	1	8	6	-	4	42
30.4.43	3	-	12	4	1	8	6	-	4	42

b) Krankenstand.

Durch Krankheit ausgefallene Arbeitszeit:

	männlich	weiblich
Stunden	144	264
in %	2	13,2

c) Urlaub.

Durch Urlaub ausgefallene Arbeitszeit:

	männlich	weiblich
Stunden	36	72
in %	0,5 %	3,6 %

d) Erfahrungen mit Fraueneinsatz.

Die am B-Stand im 128 eingesetzten Frauen haben sich sehr gut bewährt, wir hoffen auch für die anderen Öfen auf Zuweisung deutscher Frauen.
Im Falle von Fliegeralarm hielten wir es für richtig, die Frauen sofort in den Luftschutzraum zu schicken. (Angriff vom 16./17.4.43)

e) Erfahrungen mit Ausländereinsatz.

Die Franzosen (alles Leute von Francolor) sind fachlich sehr gut. Sie arbeiten willig.

Falls bei Fliegeralarm die Flak in Tätigkeit tritt oder sogar in die weitere Umgebung Brand- oder Sprengbomben einschlagen, sind die Franzosen nicht auf ihren Plätzen zu halten.

Die Ostarbeiterinnen bedürfen einer genauen Beaufsichtigung, sind dann aber willig und fleißig.

f) Arbeiterangelegenheiten, Persönliches.

Bei dem Luftangriff am 16./17.4.43 haben sich der Vorarbeiter E i s e l sowie die Dienstverpflichteten D e i l e r und B ö s k e n s durch Geistesgegenwart und präzise Befolgung der gegebenen Abstellvorschriften ausgezeichnet. Wir bitten den Genannten die Anerkennung der Abteilungsleiter auszusprechen.

Der Vorarbeiter S t y l o w

erhält vom Vertrauensrat einen Verweis und wurde mit einer Geldbuße von RM 50.- bestraft wegen ungebührlichen Verhaltens gegen eine im Betrieb beschäftigte verheiratete Frau.

Im Berichtsmonat sind vom Werkschutz zwei Meldungen betr. während der Arbeitszeit schlafend angetroffener Arbeiter eingegangen (S t r a n t z, G r ü n).

VIII. Sicherheit des Betriebes.

a) Unfälle. Keine

Unfallschutz.

Es wurden im Betrieb sämtliche für uns in Betracht kommenden Warn- und Unfallschutzschilder angebracht.

Die Flanschen von Laugleitungen wurden mit Rohrschellen gesichert. Die Gefolgschaftsmitglieder wurden auf die Gefährlichkeit der Substanzen, mit denen sie arbeiten, hingewiesen. Es wurden Hautcreme, Gummihandschuhe, Schutzbrillen und Gasmasken in ausreichenden Mengen beschafft. Für Arbeiten mit staubigen und überfrachtenden Produkten wurden Frischluftgeräte beschafft. Verbandspäckchen wurden bereitgestellt.

b) Luftschutz.

Soweit die Bauten in Betrieb sind, ist die Verdunklung vollständig. Die erforderliche Anzahl Handlampen steht zur Verfügung. Als Luftschutzraum wird der Torpedorinnen-Raum ausgebaut. In den Bauten wurden die Hydrantanlagen verlegt und zum Teil bereits angeschlossen.

Angeschafft wurden: 4 Sandkästen, 4 Schaufeln, 4 Feuerpatschen, 3 Handspritzen, ferner Eimer und Stahlhelme. 12 Schaumlöcher, 2 CO₂ Wagen und einige kleinere CO Lösflaschen stehen bereit.

90000085

2078-9
30/4.03

900000086

ZWEITER BERICHT ÜBER DIE BUTINDIOL-FABRIKATION

Bauten Lu 128, Lu 158, Lu 165

Berichtsmonat: Mai 1943

Bericht der Herren Dr. Trieschmann, Dr. Gaus und Dr. Joost

vom 8. Juni 1943

I. Energien und Rohmaterialien, Erzeugung.

a) Verbrauch an Energien.

	S t r o m		D a m p f		Filter cbm	W a s s e r		Trink- wasser cbm	Stick- stoff 200 at cbm	Luft cbm
	Kraft kwh	Licht kwh	MD to	MD to		Rück- kühl cbm	Brunnen cbm			
In 128 s.u.		s.u.	505,8	12,3	33 150	0	0	0	24 590	500
In 158 s.u.		s.u.	0	0	0	0	0	0	0	0
In 165 s.u.		s.u.	0	0	0	0	0	0	0	0

Erläuterungen:

zu "Strom": Licht- und Kraftstrom wurden im Berichtsmonat nicht erfasst, da vom Elektro-
betrieb noch keine Zähler eingebaut worden sind.

900000087

b) Verbrauch an Rohmaterialien.

C_2H_2 tel cbm	CH_2O 30 % kg	$NaHCO_3$ 100 % kg	$NaOH$ 50 % kg	Kohle 100 % kg	K o n t a k t Gel kg	Splitt kg
94 000	682 000	412	535	0	3 003	11 006

Erklärungen:

Von einer Aufteilung in zwei Werte wie im Vormonat ist abgesehen worden, da die Differenzen in den Ringungswerten wesentlich geringer geworden sind.

zu " CH_2O " :

Es besteht mit der Formaldehydfabrik eine Differenz zu unseren Ungunsten von 1,8 % (100 %ig), die auf Unterschieden der Analysen beruht.

c) Erzeugung:

Butindiol 100 % kg	Propargylalk. 100 % kg	Methanol kg	Rückstand kg	Ausbeuten an Butindiol CH_2O C_2H_2
235 000	15 346	-	12 990	80,2
238 990	15 556	-	13 200	81,6
				68,9
				169,9

Erklärungen:

zu "Butindiol": Die Differenz von 3 990 kg Butindiol in wässriger Lösung (94 m³)

ist in der Anlage als ständiges Volumen des Anfahr- bzw. des Reservetanks verblieben. Diese Menge ergibt einen einmaligen Ausbeuteverlust.

900000088

II. Betrieb der Einzelsysteme.

O f e n	Erzeugung kg	Durchsatz	am Monatsende Betriebsdauer in Tagen	am Monatsende Kontaktleistung kg / kg Kont.	wird voransichtl. noch in Betrieb sein Tage
I	238 990	1 : 0,38	14 / 11	24,2 / (8,6)	40
II					
III					
IV	nicht in Betrieb				
V					
VI					
VII					
VIII					

Erläuterungen: In der 5. Spalte gibt die erste Zahl die gesamte Kontaktleistung des im Berichtsmonat abgestellten Ofens, die zweite Zahl in Klammern die bis zum Monatsende erreichte Kontaktleistung des neuen Kontaktes wieder.

III. Analysen und Eigenschaften.

C ₂ H ₂ %	CH ₂ %	Meth.	% But.	Prop. % CH ₂ O	B u t i n d i o l	A b g a s		M e t h a n o l	z. Verbrennung	
						% C ₂ H ₂	% CH ₂ O		% Acet.	% H ₂ O
99,3	20,18	2	21,7	1,3	0,5	1,2	93	-	-	-

900000089

IV. Störungen.

- a) durch Ausfall der Rohmaterialien: keine
- b) durch Ausfall der Energien: keine
- c) durch Schäden in der maschinentechnischen und mestechischen Anlage:

Datum	Dauer (Std.)	Vorgang																																				
21.5.43	1/2	Heißlaufen von Lager IV am Kreisgaselmo I																																				
18.-20.5.43	während des Kontaktwechsels	Wischgaselmo mußte gereinigt werden, da er infolge Verschmutzung nicht ansprang. Alle rotierenden Teile und Lager trugen einen Überzug, dessen Zusammensetzung aus der folg. Analyse zu ersehen ist.																																				
		<table><tr><td>CaO</td><td>=</td><td>48,6 %</td><td>SiO₂</td><td>=</td><td>10,6 %</td></tr><tr><td>MgO</td><td>=</td><td>1,0 %</td><td>Ges. C</td><td>=</td><td>12,41 %</td></tr><tr><td>Fe₂O₃</td><td>=</td><td>5,3 %</td><td>davon CO₂</td><td>=</td><td>38,7 %</td></tr><tr><td>Al₂O₃</td><td>=</td><td>0,7 %</td><td>H</td><td>=</td><td>unter 0 - 0,5 %</td></tr><tr><td>CuO</td><td>=</td><td>0,06 %</td><td>Cl</td><td>=</td><td>unter 0,5 %</td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td>S</td><td>=</td><td>0,2 %</td></tr></table>	CaO	=	48,6 %	SiO ₂	=	10,6 %	MgO	=	1,0 %	Ges. C	=	12,41 %	Fe ₂ O ₃	=	5,3 %	davon CO ₂	=	38,7 %	Al ₂ O ₃	=	0,7 %	H	=	unter 0 - 0,5 %	CuO	=	0,06 %	Cl	=	unter 0,5 %				S	=	0,2 %
CaO	=	48,6 %	SiO ₂	=	10,6 %																																	
MgO	=	1,0 %	Ges. C	=	12,41 %																																	
Fe ₂ O ₃	=	5,3 %	davon CO ₂	=	38,7 %																																	
Al ₂ O ₃	=	0,7 %	H	=	unter 0 - 0,5 %																																	
CuO	=	0,06 %	Cl	=	unter 0,5 %																																	
			S	=	0,2 %																																	

Wir vermuten das Vorliegen von aus dem Acetylen mitgeschleppten Verunreinigungen, die auch in anderen Betrieben beobachtet wurden.

- d) durch Feindeinwirkung: keine

V. Änderungen in der Anlage.

keine

VI. Stand der Montage.

- a) Lu 128
1. Der zweite Putindiolofen ist soweit fertiggestellt, daß Anfang Juni mit der Produktion begonnen werden kann. Die Montage der Messgeräte von seiten des physikalischen Betriebes ist nicht termingerecht fertig geworden.
 2. Die Ausgaskolonnen II und III sind weitgehend fertiggestellt, sodas mit ihrem Anfahren bis Mitte Juni gerechnet werden kann, sofern der physikalische Betrieb bis dahin fertig wird.
- b) Lu 158
1. Die Druck-Kolonne konnte am 29. Mai mit Wasser angefahren werden.
 2. Die Methanol-Kolonne ist soweit fertig, daß mit ihrem Anfahren in einigen Tagen gerechnet werden kann.
- c) Lu 165
- Das Tanklager wird mit der Destillation anfahrbereit sein, sofern die noch ausstehenden Rohrleitungen von der Kautschukwarenfabrik kommen.

900000091

VII. Gefolgschaft.

a) Zu- und Abgänge

Datum	Angestellte		Stammarbeiter		Dienstverpfl.		Ausländer		Gefang.	Zusammen
	männl.	weibl.	männl.	weibl.	männl.	weibl.	0 s t	Frans. männl. weibl.		
1.V.	3	-	12	4	1	8	6	4	-	42
31.V.	3	-	14	4	1	11	7	8	-	51

b) Krankenstand.

Durch Krankheit ausgefallene Arbeitszeit:

	männlich	weiblich
Stunden	173	122
in %	2,1 %	5,5 %

c) Urlaub.

Durch Urlaub ausgefallene Arbeitszeit:

	männlich	weiblich
Stunden	144	84
in %	1,68 %	3,8 %

900000092

d) Erfahrungen mit Fraueneinsatz.

Da die dienstverpflichteten Frauen Busch Irngard und Müller Mathilde seit 6.4.43 bzw. 3.5.43 nicht wieder zur Arbeit erschienen sind, halten wir es für notwendig darauf hinzuweisen, daß uns energische Maßnahmen zur Erhaltung der Arbeitsdisziplin erforderlich erscheinen.

e) Erfahrungen mit Ausländereinsatz.

siehe Aprilbericht.

f) Arbeiterangelegenheiten, Persönliches.

Meister Reinfrank hat, insbesondere seit er von den Verwaltungsarbeiten für die Betriebsgruppe Buna-Vorprodukte entbunden worden ist, die in ihn gesetzten Erwartungen vollumfänglich erfüllt. Der Betrieb konnte auf seine volle Arbeitsleistung deshalb nicht verzichten, weil der Hilfsmeister Kresser seinen Aufgaben nicht in vollem Umfang gewachsen ist. Der Hilfs-Fachmeister Saar arbeitet in Ia 158 und 165 zuverlässig und selbständig. Der Vorarbeiter Geldon hat sich inzwischen in den für ihn neuartigen Betrieb eingearbeitet. Er ist fleißig und gewissenhaft.

VIII. Sicherheit des Betriebes.

a) Unfälle: keine

b) Initschutz:

Auf den Bäckern wurden Sandkisten aufgestellt. Ein 2 Flaschen CO₂ Gerät wurde zusätzlich angeschafft. Die Bächer, Trennwände und die Umgebung der Bauten wurden getarnt, sowie überflüssiges Holz entfernt. Zum Schutz bei Fliegenschäden wurden Sandkisten, Holzstopfen, Latten und Lehm bestellt.

900000093

2078-9

30/4.03

900000094

DRITTER BERICHT ÜBER DIE BUTINDIOL-FABRIKATION

Bauten Lu 128, Lu 158, Lu 165-

Berichtsmonat: J u n i 1943

Bericht der Herren Dr. Gaus und Dr. Joost.

I. G. Ludwigshafen
Diol-Abteilung

900000095

Monatsbericht

Betrieb Butindiol-Fabrikation

Monat J u n i Ludwigshafen a. Rh., 7. Juli 1943

DRITTER BERICHT ÜBER DIE BUTINDIOLFABRIKATION

Bauten Lu 128, Lu 158, Lu 165.

Bericht der Herren Dr. Gaus und Dr. Joost.

Monat
Betriebs

I. Energie und Rohmaterialien, Ausschuss:

a) Verbrauch an Energie:

Strom	Beispiel		Wasser			Stichstoff	Luft
	Kraft kWh	Licht kWh	Filter	Mischwasser	Trinkwasser		
	to	to	to	to	to	to	to
Im 129 s.u.	521	57 000	0	0	29	36 300	1 600
Im 158 s.u.	1 339	-	-	-	-	-	-
Im 165 s.u.	0	0	0	0	0	0	0

Erklärungen:

zu "Strom": Licht- und Kraftstrom wurden im Berichtsmonat nicht erfasst, da vom Elektrobetrieb noch keine Zähler eingebaut worden sind.

900000096

b) Verbrauch an Rohmaterialien:

C_2H_2 bei anal Geh kg	CH_2O 30 % kg	H_2CO_3 100 % kg	Nach 50 % kg	Kohle 100 % kg	Kontakt Gel kg	Splitt kg
101 770	1 361 585	400	2 491	-	3 190	11 113

Erklärungen:

zu " CH_2O " : Die Differenz von etwa 1,5 % ist 100 %igen Formaldehyd besteht nach wie vor.
Es wird versucht Bereinigung der Analysemethoden zu erreichen.

c) Erzeugnisse:

Butindiol 100 % kg	Propargylalk. 100 % kg	Methanol kg	Nickeloxid kg	Anwesenheit an Butindiol CH_2O C_2H_2
510 770	25 843	-	25 390	87,2
				74,4

Erklärungen: Am 1. Juli 1943 von 22⁰⁵ - 22⁵² lief die 1 000. Tonne Butindiol
unbenutzt durch den Qualitätsprüfer

900000097

II. Betrieb der Einzelanlagen.

O f e n	Erzeugung kg	Durchsatz	am Monatsende Betriebsd. ver in Tagen	am Monatsende Kontaktleistung kg / kg Kont.	wird transportiert noch in Betr. sein Tage
I	120 000	0,27 (Hoch- viskosität)	42	21,5	14
II	330 770	0,53	23	23,1	30
III					
IV					
V					
VI	nicht im Betrieb				
VII					
VIII					

III. Analysen und Eigenschaften.

C ₂ H ₂ %	CH ₂ O %	CH ₂ O %	Meth. %	%But. %	D u b l i n d i e r t	Abgas	s. Verbrennung			
							%CO ₂	%H ₂ O		
99,3	30,0	2,0	27,0	1,1	0,2	1,4	90-92	-	-	-

900000098

IV. Störungen.

a) durch Ausfall der Rohmaterialien: keine

b) durch Ausfall der Energie:

Datum	Dauer (Std)	Vorgang
18.6.	1	Allgemeine Stromstörung " " Stromausfall K. 1 abgestellt
19.6.	1 1/2	
23.6.	1 1/2	
24.6.	12	

c) durch Schäden an der mech. montechischen und metallischen Anlage:

Datum	Dauer	Vorgang
8.6.	12 3/4	Am Frischgaselass K. II, Lager 3 war die Schmelzung defekt; das Lager musste ausgebaut werden. Änderungen, die zur Inbetriebnahme der III. und IV. Kammer erforderlich waren.
22.-23.6.	16	

d) durch Feindeinwirkung: keine

900000099

V. Änderungen in der Anlage

- Im 128: 1. In der Pumpenstube wurde eine neue Leitung (N^o 70) verlegt, um von den Heiß-
abscheidern der Vorwärmer direkt auf die Pumpen der Nachöfen zu führen.
2. Im Ofen II wurde in Abänderung der alten Verteilungsvorrichtung ein Sprühver-
teiler eingebaut.
Im 158: Der Abgaskühler wurde vernebelt, sodass er drucklos arbeitet und das Kondensat
in die drucklose Destillat - Vorlage abläuft.
Im 165: Es wurden 2 neue 95 m² Scheibelfilter eingebaut, von denen das erste Anfang
Juli in Betrieb kommen wird.

VI. Stand der Montage

- Im 128: 1. Der dritte Ofen war von der maschinenbautechnischen Abteilung am 24.6. termi-
nals fertiggestellt worden. Eine Verzögerung des Anfahrtermins entstand
durch die späte Verlegung der Kabel an den Klappwagen.
2. Für den vierten Ofen wird der Termin von 20.7. von seiten der T.A. gehalten
werden. Die für den Betrieb notwendige Achanis-Station wird kaum termingerecht
fertig werden. Produktionsbeginn vor dem 1. August ist ausgeschlossen.
3. Die Ausgaskolonnen II und III sind anfahrbereit und können Anfang Juli in Betrieb
gehen.
Im 158 1. Die Rohmethanolkolonne ist Anfang Juni in Betrieb genommen worden. Die Reim-
methanolkolonne wird s.Zt. fertiggestellt.
2. Die für die Produktionserhöhung ab August erforderlichen Membranventile sind
noch nicht eingetroffen.
Im 165 Das Tanklager ist im Juni bis auf den Butindiol-Kühler, der s.Zt. montiert wird,
in Betrieb genommen worden. Auch hier fehlt die ab August notwendige Automatik.

900000100

VII. Gefolgschaft.

a) Zu- und Abgänge.

Datum	Angestellte		Stundearbeiter		Dienstverf.		Ausländer	Gefang.	Zusammen
	männl.	weibl.	männl.	weibl.	männl.	weibl.			
1.VI.	3	-	14	4	1	11	7	8	51
30.VI.	3	-	21	5	1	12	10	9	66

b) Krankenstand.

Durch Krankheit ausgefallene Arbeitszeit:

	männlich	weiblich
Stunden	307,5	360
in %	3,2	12,4

c) Urlaub.

Durch Urlaub ausgefallene Arbeitszeit:

	männlich	weiblich
Stunden	409	186
in %	4,2	6,4

900000101

d) Erfahrungen mit Fremdeinsatz.

Die Arbeitsdisziplin ist infolge des Fehlens energischer Maßnahmen seitens der Personalabteilung weiterhin abgesehen.

e) Erfahrungen mit Ausländereinsatz.

Die Franzosen bewähren sich zum Teil sehr gut. Wir beabsichtigen die Qualitätsunterschiede in der Lohnzahlung zum Ausdruck zu bringen.

Wie im Bedienungszustand eingesetzten französischen arbeiten zufriedenstellend.

f) Arbeiterangelegenheiten, Persönliches.

Der Vorarbeiter K 1 0 0 1 bewährt sich bei der selbständigen Vorbereitung neuer Öfen (Dichtkeitsprüfung, Probeauf der Kupfen, Inangsetzen der Maßgröße u.a.) bestens. Er arbeitet zuverlässig.

VIII. Sicherheit des Betriebes.

a) Unfälle: keine

b) Unfallschutz: keine Veränderungen.

90000002

900000103

2078-9

Neunter Bericht über die Butindiol-Fabrikation

30/4.03

Bauten Lu 128, Lu 158, Lu 165

Berichtsmonat: De z e m b e r 1943

Bericht der Herren Dr. Gaus und Dr. Joost

I. Energie, Rohmaterialien und Erzeugung.

900000104

A) Verbrauch an Energien:

Ln	S t r o m		D a m p f		W a s s e r			Stickstoff cbm	Luft cbm
	Kraft Kwh	Licht Kwh	ND t	MD t	Filter- cbm	R-Kühl- cbm	Trink- cbm		
128	-	-	2 996	-	161 000	132 500	209	22390	61 800
158	-	-	1 672	6 163	7 500	103 900	61	-	12 400
165	-	-	-	-	-	-	-	-	-

B) Verbrauch an Rohmaterialien:

C ₂ H ₂ tel quel cbm	CH ₂ O 30 % kg	Na HCO ₃ 100 % kg	Na OH 50 % kg	Kohle 100 % kg	K o n t a k t		
					Gel kg	Splitt kg	Alt kg
648 064	4627 760	2 528	7 530	-	5 532	5 101	4 782

C) Erzeugung:

Abgegeben an:	Butindiol 100 % kg	Propargylalk. 100 % kg	Methanol kg	Ausbeuten an Butin. in %	
				CH ₂ O	C ₂ H ₂
Ln 134	1844 000	-	36 100	92,1	76,6
Hptlb.	1 778				

II. Betrieb der Einzelsysteme.

Ofen-No.	Erzeugung t	Durchsatz	Betriebsdauer in Tagen	Kontaktleistg. kg/kg Kontakt	veraussichtl Laufzeit Tage
1/3	474 178	1,05	109	135,4	11
2/2	379 100	0,61	28	28,1	52
3/1	234 100	0,85	117	76,6	-
3/2	57 200	0,57	4	3,8	76
4/1	391 100	0,87	65	77,8	15
5/1	310 100	0,73	24	24,9	56

Der Ofen 2, der am 29.11. mit Oppauer Acetylen angefahren worden war, musste am 6.12. wieder abgestellt werden, da von Oppau nicht genug Acetylen erhältlich war. Am 8.12. wurde die Karbid-Vergasung 453 wieder in Betrieb genommen, sodass in 128 5 Ofen eingesetzt werden konnten. Im Laufe der Nacht und des nächsten Vormittags wurde die Produktion langsam auf 12 m³ und stundenweise auf 13 m³ Formaldehyd gesteigert. Vom 10.12.43 8 Uhr bis 11.12.43 8 Uhr konnte erstmalig die Höhe der Buna-Produktion mit 155 t Butindiol erreicht werden.

Die beiliegende Photographie zeigt die Temperaturstreifen dieses Tages. Der Ofen 1 (Laufzeit 94 Tage), stellt einen Vorofen dar, dessen Austrag in den Ofen 2 läuft. (Zulauf 10 m³ 14,5% CH₂O, Austrag 5,5% CH₂O). An der ersten Messstelle beobachtet man das Arbeiten des Dampf-Membran-Ventiles vom Vorheizer, das durch den Gallwa-Regler gesteuert wird. Die ganzen Ofentemperaturen sind stark von der Konstanz der Vorheizertemperatur abhängig. Ein leichtes Ansteigen der Messstelle 1 macht sich im Verlaufe von 1/2 Stunden durch den ganzen Ofen bemerkbar. Dadurch kommt die Höchsttemperatur kurzzeitig auf 118-120°, um dann wieder auf den Normalwert von 114° abzufallen.

Dieser Austrag geht, ohne wieder aufgeheizt zu werden, in den Ofen 2 zur Nachvinylisierung (Laufzeit 12 Tage) (Zulauf 5,5%, Austrag 1%). Auch hier läuft das Band der Temperaturen dicht zusammen. Die gelegentlichen Temperatursteigerungen des Vorofens machen sich ebenfalls bemerkbar, klingen aber träger ab. Die Maximaltemperatur kommt auch hier nicht über 120°, die Durchschnitts-Höchsttemperatur liegt bei 115°.

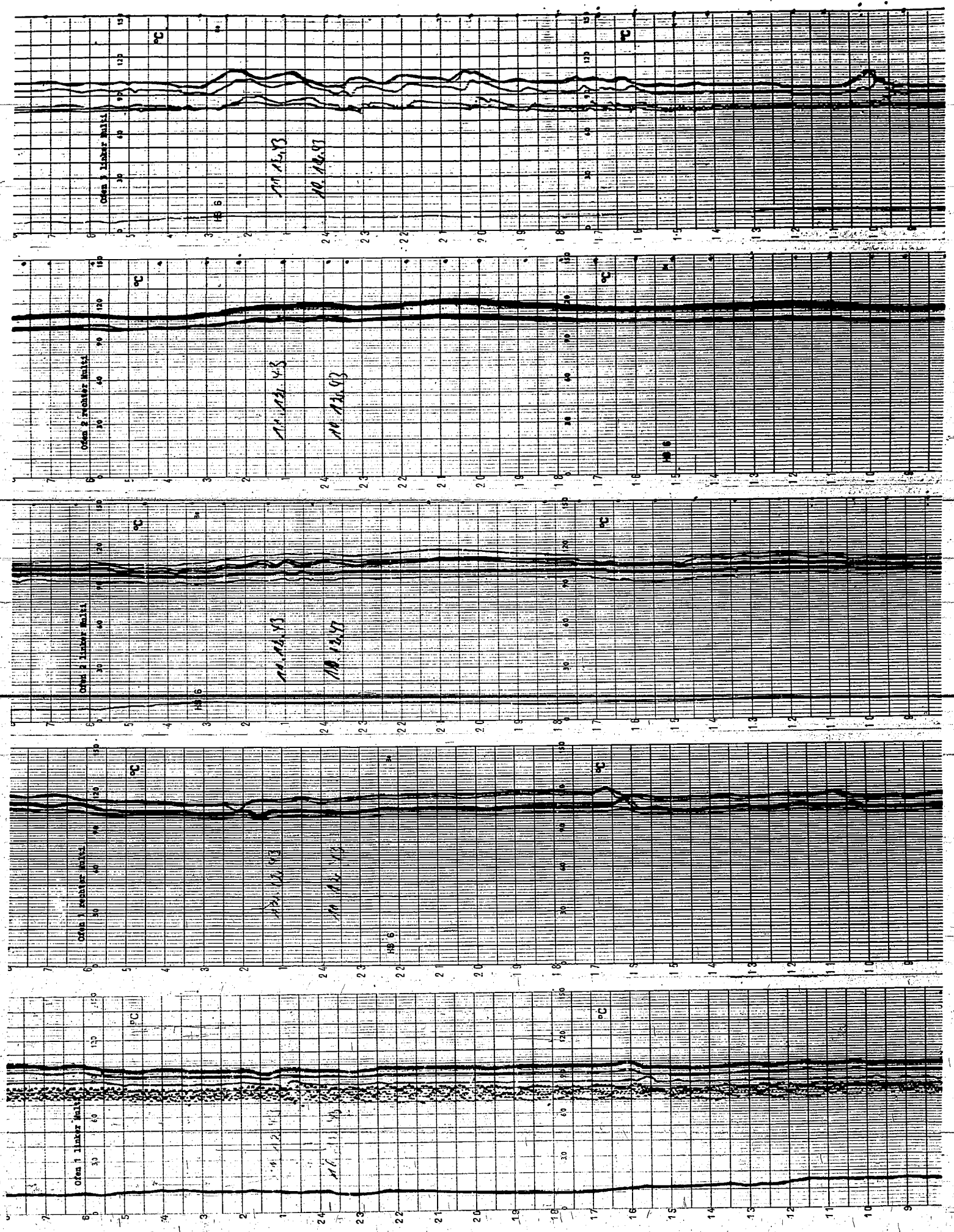
Der Ofen 3 (Laufzeit 109 Tage) läuft als Rückführungs-ofen, d.h. der Austrag wird zum Mischen verwendet (Zulauf 10 m³ 14,5%, Austrag 6%). Sehr augenfällig ist die starke Abhängigkeit von der Vorheizertemperatur; der Gallwa-Regler arbeitet unregelmässig, sodass das ganze Bild sehr schwankend ist. Jedoch kommt auch hier die Temperatur nicht über 120° und liegt im Mittel bis zu 115°.

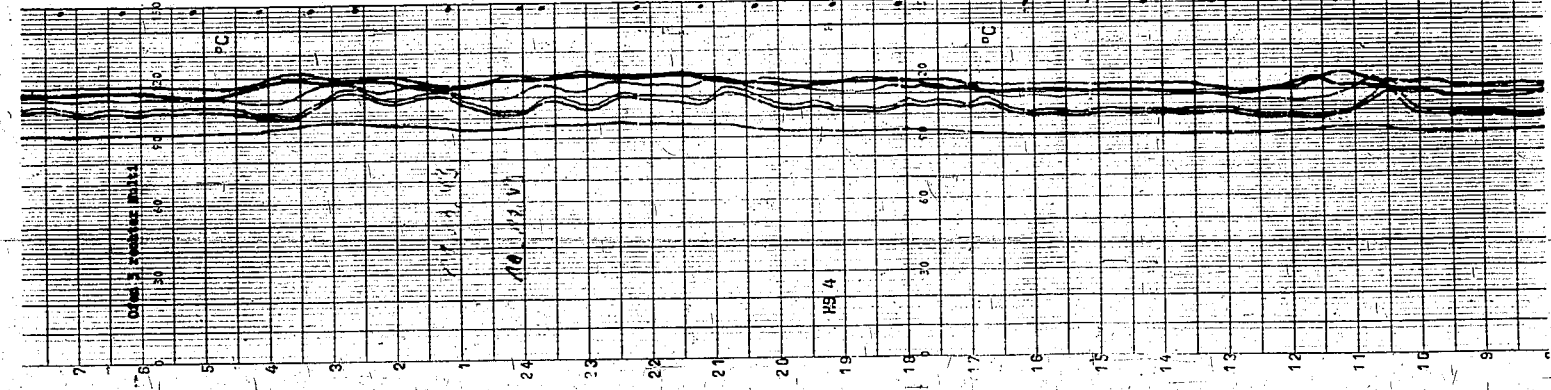
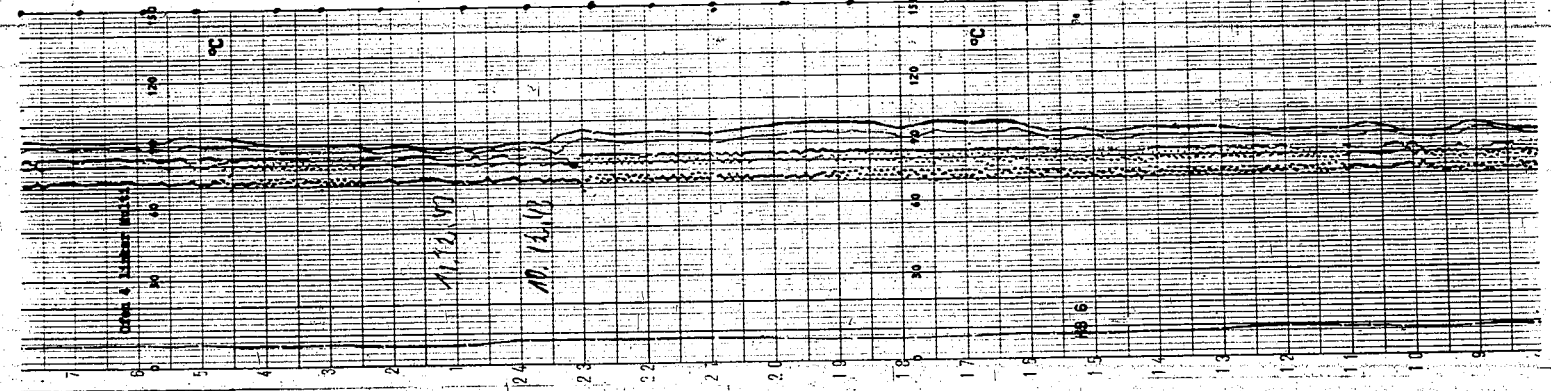
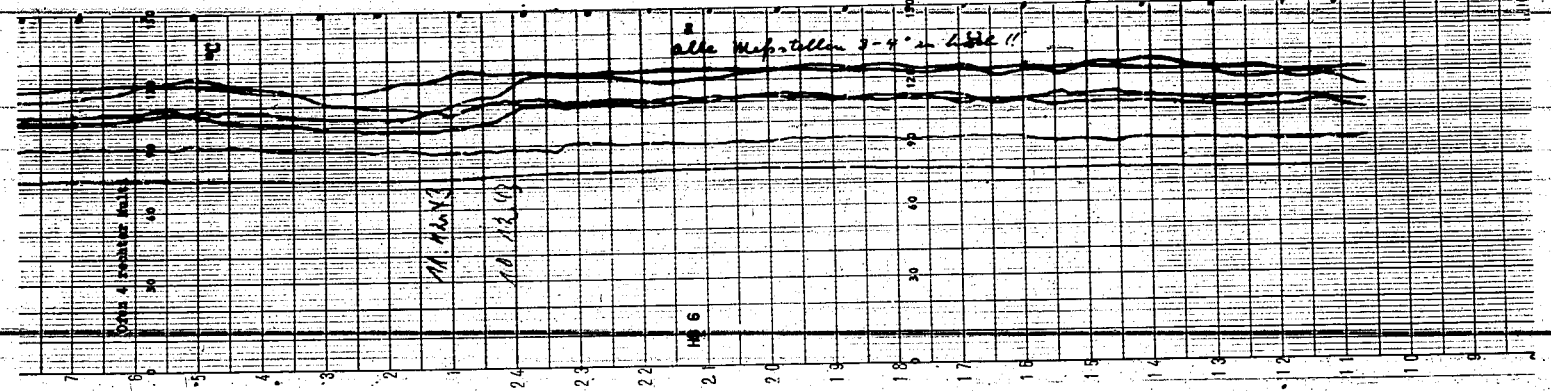
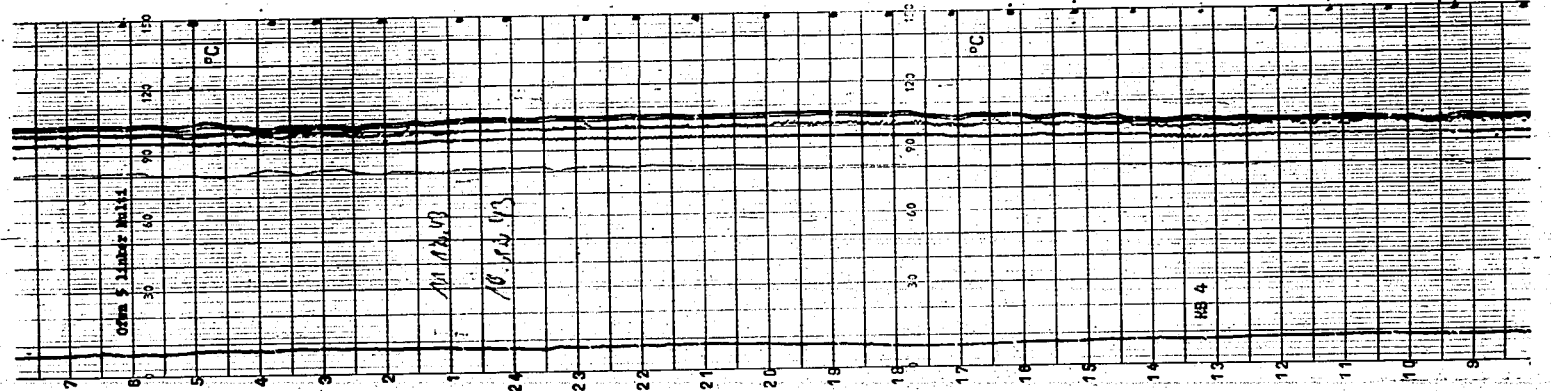
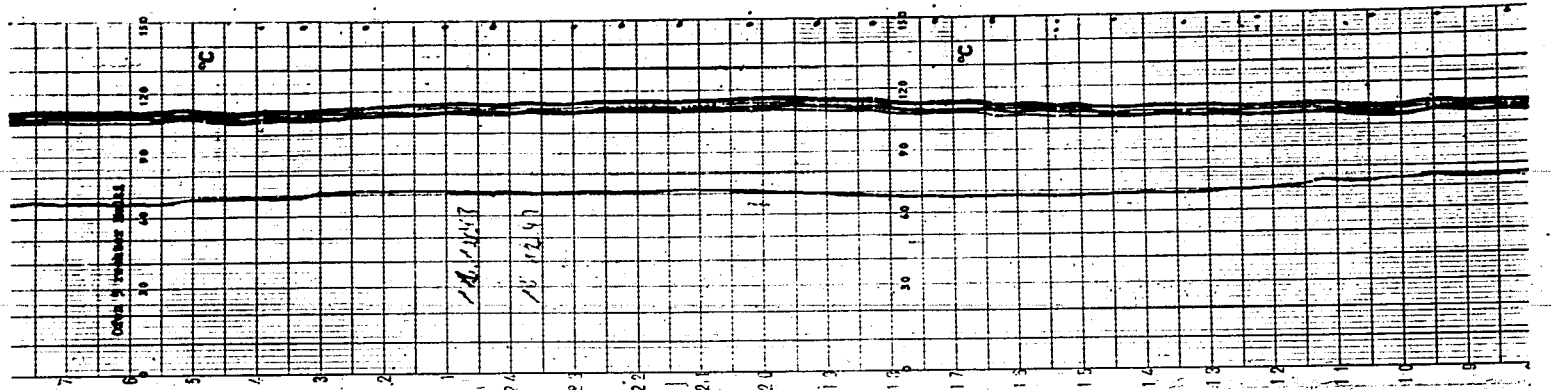
Der Ofen 4 (Laufzeit 50 Tage) läuft wieder als Vorofen und gibt seinen Austrag dem Ofen 5 ab (Zulauf 10 m³ 14,5%, Austrag 7%). Der Ofen hat starke Druckdifferenz, wodurch die Gasmengen nicht einwandfrei gehalten werden können. Daher bewegen sich die Temperaturen trotz guten Arbeitens des Vorheizers unregelmässig. Bemerkenswert ist das starke Auseinanderlaufen des ganzen Temperaturbandes, das auf Unregelmässigkeiten im Kontakt zurückzuführen ist. (Der Ofen brannte am 1. Sept. 43 aus, wodurch wahrscheinlich Verlagerungen im Kontakt entstanden sind, die die Kanalbildung hervorrufen). Übrigens sind auf den rechten Streifen alle Temperaturen infolge Fehlmessung des Sechsfarbenschreibens um 3-4° zu hoch.

Der Ofen 5 (Laufzeit 10 Tage) empfängt den Zulauf auf dem Ofen 4. (Zulauf 7%, Austrag 2%). Der Vorheizer ist ausgeschaltet. Die Temperaturen laufen sehr eng beieinander, wie bei einem frischen Ofen zu erwarten, und sind besonders niedrig; daher enthält der Austrag noch 2% Formaldehyd.

Die Mischung des Austrages der beiden Nachöfen (2 und 5) läuft mit durchschnittlich 1,5% Formaldehyd in die Kolonne und wird hier destilliert. Der Austrag der Kolonne enthält 0,5 - 0,6% Formaldehyd, 0,2% Propargylalkohol, 35,1% Butindiol und 0,7% Rückstand.

Die nachfolgenden Tage brachten Störungen infolge Karbidmangels, sodass die Produktion auf 11 bzw. 9 m³ gesenkt werden musste. Am 14. 12. brannte in der Kammer 5, das Kabel der Frischgaspumpe durch, sodass die Produktion von 9 m³ von 4 Ofen getragen wurde. Auch nach Wiedereinfahren des 5. Ofens hielt sich die Produktionshöhe wegen öfteren Karbidmangels auf 9 m³.





900000108

Der Ofen 5 musste am 19.12. wegen zu hoher Druckdifferenz (1,5 atm) abgestellt werden. Nach einem Reaktorkontaktwechsel von 3 Tagen, wobei noch ein Tag verloren ging, da der Reaktor nicht auffindbar war, wurde der Ofen am 24.12. wieder entwickelt und um 15 Uhr in den Produktionsgang eingeschaltet. Abends um 18 Uhr war die Produktionshöhe von 11 m³ wieder erreicht. Am 25.12., 18 Uhr, musste der ganze Betrieb auf 24 Std. abgestellt werden, da kein Karbid vorhanden war. Am 26.12., 17 Uhr, konnte wieder angefahren werden. Inzwischen war die Druckdifferenz im obersten Teil des Ofens 1 so weit angestiegen, dass er zum Teilkontaktwechsel vorbereitet werden musste. Die Produktion hielt sich bei 9 m³ Formaldehyd. Nach dem Wiedereinfahren des Ofens 1 am 28.12. ereignete sich eine Acetylen-Zersetzung, die in der Aktennotiz vom 10. Jan. 44 gesondert beschrieben ist. Wegen einer Störung in der Karbid-Fabrik musste am 29.12., 20 Uhr, die ganze Anlage abgestellt werden und konnte infolge der Einwirkung des Tagesangriffes vom 30.12. im Dezember 1943 nicht wieder angefahren werden.

III. Analysen.

900000109

C ₂ H ₂ %	CH ₂ O		Butindiol				Abgas
	CH ₂ O	% Meth.	% CH ₂ O	% Prop.	% But.	% Ri.	% C ₂ H ₂
99	30	1,5	0,2	0	33,65	1,2	85 - 90

IV. Störungen.

a) Durch Ausfall der Rohmaterialien:

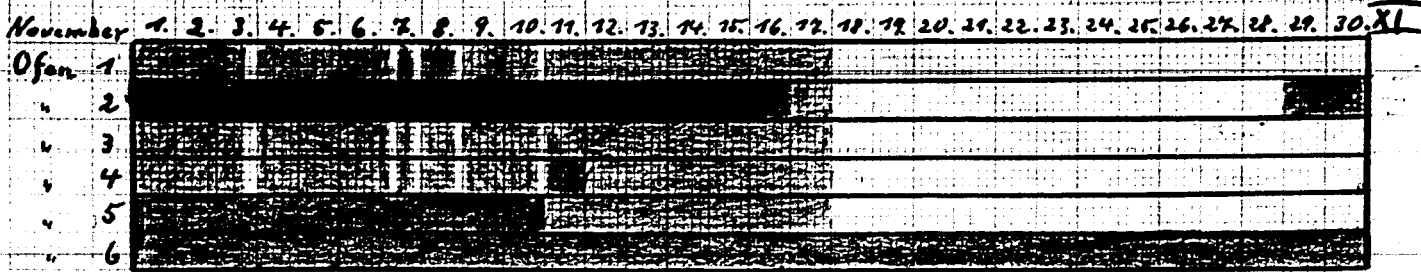
Datum	Dauer	Vorgang	Produktionsausfall
11.12.43	11 ⁰⁰ -13 ^{00h}	Störung 453, kein Acetylen	11,0 t
12.12.43	11 ⁰⁰ -15 ⁰⁰ "	"	22,0 t
13.12.43	20 ⁰⁰ -22 ³⁰ "	"	14,0 t
14.12.43	8 ⁰⁰ -11 ³⁰ "	"	18,0 t
15.12.43	18 ⁰⁰ -22 ⁰⁰ "	Störung 137, kein Acetylen	25,0 t
17/18.12.43	23 ⁴⁵ -5 ⁰⁰ "	Störung 453, kein Acetylen	30,0 t
18.12.43	16 ⁰⁰ -18 ⁰⁰ "	Störung 453, kein Acetylen	11,0 t
20.12.43	15 ⁰⁰ -19 ⁰⁰ "	Störung 453, kein Acetylen	18,0 t
21.12.43	1 ³⁰ -6 ⁰⁰ "	Störung 137, kein Acetylen	25,0 t
21.12.43	21 ⁰⁰ -3 ⁰⁰ "	Störung 453, kein Acetylen	33,0 t
22.12.43	10 ³⁰ -13 ⁰⁰ "	Störung 453, kein Acetylen	14,0 t
23.12.43	10 ⁰⁰ -12 ⁰⁰ "	Störung 453, kein Acetylen	11,0 t
25/26.12.43	18 ⁰⁰ -17 ⁰⁰ "	Kein Carbid	110,0 t
29/30.12.43	20 ⁰⁰ -12 ⁰⁰ "	Kein Carbid	80,0 t
Summe:			422,0 t

b) Durch Schaden an der Anlage:

Datum	Dauer	Vorgang	Produktionsausfall
14/16.12.43	12 ⁰⁰ -22 ^{00h}	Frischgaselmo Kammer 5, Kabel durchgebrannt	60,0 t
17.12.43	10 ⁰⁰ -12 ⁰⁰	Tauchung zugefroren	11,0 t
Summe:			71,0 t

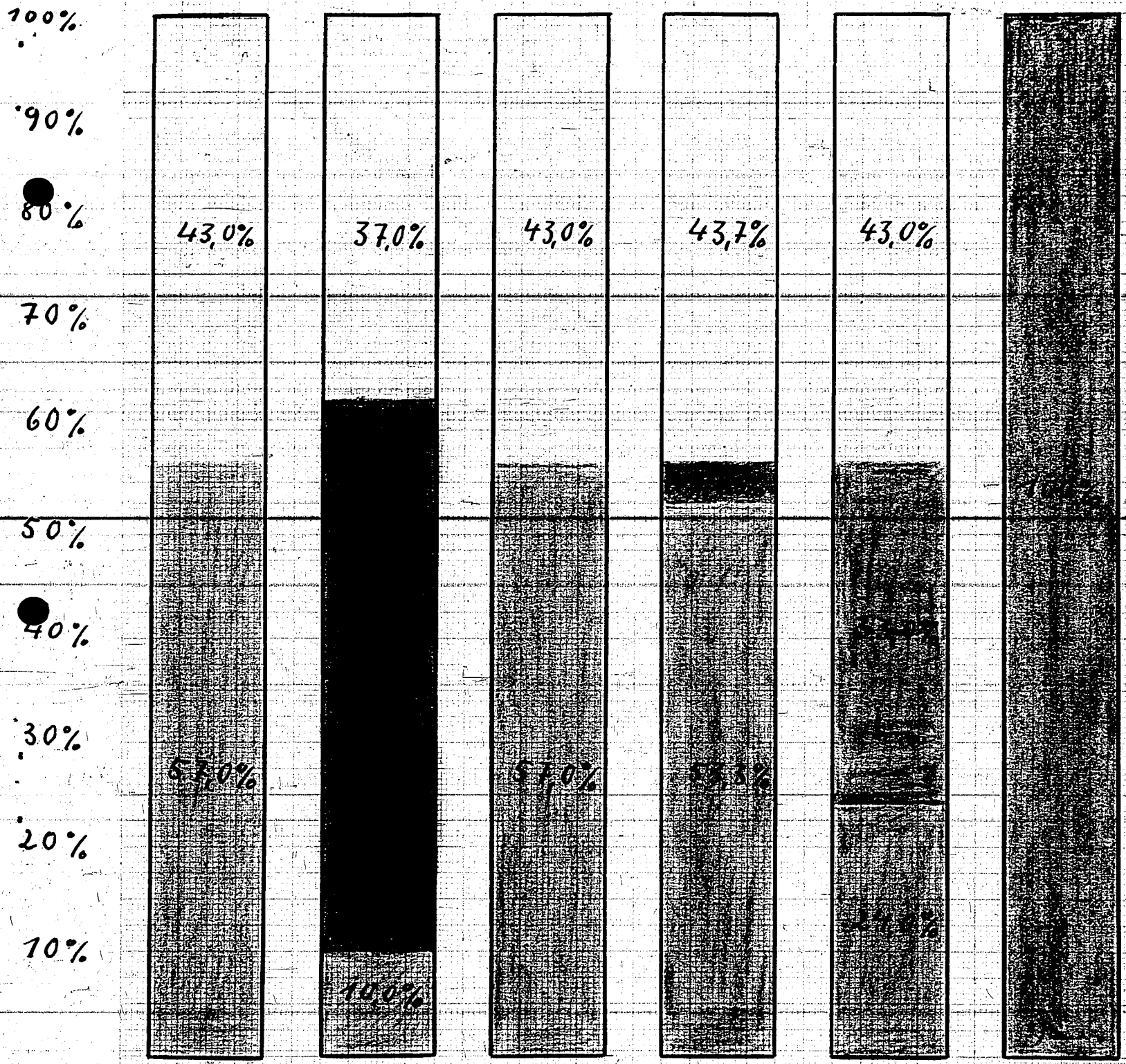
c) Durch Feindeinwirkung:

20/21.12.43	19 ⁰⁰ -13 ^{00h}	Fliegeralarm	36,0 t
22.12.43	19 ⁴⁵ -21 ⁰⁰ "	Fliegeralarm	7,0 t
24.12.43	2 ⁰⁰ -6 ⁰⁰ "	Fliegeralarm	22,0 t
30.12.43	12 ⁰⁰	Fliegerangriff, Anlage steht	
Summe:			65,0 t
Gesamt:			558,0 t



900000000

in Betrieb
 Kontaktwechsel
 Montage
 Störung d. masch. Teil A
 Störungen d. Feindeinw.
 Störung d. Ausf. d. Rohmat.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.
 November 1943
 Lu 128

V. Gefolgschaft.

900000111

a) Zu- und Abgänge.

Datum	Angestellte	Stammarbeiter			Dienstverpfl.		Ausländer		zus.
	männl.	männl.	weibl.	jugl.	männl.	weibl.	Franz.	weibl.	
1.12.47	5	26	4	1	16	3	13	15	83
30.12.47	5	26	4	1	16	3	13	15	83

b) Krankenstand.

Durch Krankheit ausgefallene Arbeitszeit:

	männlich	weiblich
Stunden	748	568
in %	6,9	16,1

c) Urlaub.

Durch Urlaub ausgefallene Arbeitszeit:

	männlich	weiblich
Stunden	448	312
in %	4,1	8,9

VI. Stand der Montage:

Der Stand hat sich gegen den Vormonat nicht wesentlich verändert, da die Montage wegen vordringlichen Arbeiten, vor allem an den Heizbegleitleitungen, zurückgestellt werden musste.

Der Transformator, der zum Betrieb der 6. Kammer erforderlich ist, ist noch nicht im Werk. Vor Ende Februar wird kaum mit Strom zu rechnen sein.

VII. Bilanzvergleichsbericht

Es wurde eine Bilanz zum Jahresende 1943 erstellt, die die Bilanz zum Jahresende 1942 gegenübergestellt ist. Die Bilanz zum Jahresende 1942 ist zum Vergleich mit der Bilanz zum Jahresende 1941 ebenfalls unter dieser Überschrift abgedruckt.

VIII. Jahresbericht

Neben der Monats- und IV-Quartalsbilanz ist diesem Bericht eine Jahresbilanz beigegeben, die sämtliche seit dem 1. April 1943 umgesetzten Mengen enthält. Die man erkennt, sind

19 599,5 t 30%iger Formaldehyd
und 2 815 366,9 cbm Acetylen

verbraucht worden.

Von der Kontaktfabrik sind an Kontakt

Spalt	641	611	
kg	kg	kg	
91 874	44 858	14 256	geliefert bzw. verbraucht wor- den.
86 645	37 496	12 188	

Die Gesamtproduktion an Butadiol beläuft sich auf
7 592,6 t.

Davon sind an die einzelnen Abnehmer folgende Mengen abgegeben worden:

an Butadiolfabrik	7 482 097 kg
an Hauptlaboratorium	75 533 kg
an I.G.-Werke	19 kg
an Explosionsverlust	15 000 kg
an Fliegerangriffe	20 000 kg
	<u>7 592 649 kg</u>

Die Produktion an Propargylalkohol in den ersten 4 Monaten beträgt
8 749 kg.

Die Jahresausbeute an Formaldehyd beläuft sich auf 90,1%, die des Acetylens auf 74,1%, während 95,9% bzw. 92,0% der eingesetzten Materialien wieder gefunden wurden. Die Mengenausbeute beträgt 97,0%.

Die beiliegende Skizze gibt den Verlauf dieser Ausbeuten im Jahre 1943 sowie den Jahresdurchschnittswert (Kreis an der rechten Seite) wieder.

Der Gesamtverbrauch an Energien ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Mitteldruckdampf	11 631 t
Niederdruckdampf	3 409 t
Filterwasser	669 180 m ³
Luft	182 000 m ³
Stickstoff	288 890 m ³

900000113

Die 1. Skizze zeigt den Verlauf der einzelnen Monatsverbräuche im Vergleich mit der Produktionshöhe.

Die Skizze Nr. 2 a und b gibt eine Übersicht über die Störungen im Jahre 1943, aufgeteilt in die einzelnen Monate und Typen.

Entsprechend zeigt das vierte Bild den prozentualen Anteil der einzelnen Störungsarten im gesamten Betrieb des Jahres.

In beiden Bildern bedeuten die Farben

rot	in Betrieb
schwarz	Kontaktwechsel
braun	Montage
grün	Störungen der masch. Techn. Anlage
gelb	Störungen durch Fliegerangriffe
blau	Störungen durch Anfall der Rohmaterialien.

Schliesslich gibt das letzte Bild eine Übersicht der Produktionssteigerung des Jahres 1943.

gez. Gaus

gez. Joost

gez. Steinhofer

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUFWIGSHAFEN AM RHEIN
Diol-Abteilung

2078-10

100000114

30/4.03

Monatsbericht der Butandiol-Fabrikation

April 1943

Bericht des Herrn Dr. Jutz

vom 15. Mai 1943

Herrn Dr. Steinhofer

15. Mai 1943
Dr. Ju/Se.

Monatsbericht der Butandiol-Fabrikation

April 1943

I. Energien, Rohmaterialien, Produktion

100000115

a) Verbrauch an Energien

Die Energieverbräuche konnten noch nicht ermittelt werden, da die entsprechenden Messinstrumente noch fehlen.

b) Verbrauch an Rohmaterialien

Butindiol kg	Nullgas cbm	Kontakt kg	
		Prod. Kammer	H ₂ -Reinigung
179 100	ca. 114 000	4 977	3 177

zu Kontakt: Es wird die jeweils im Monat zur Füllung der Ofen benötigte Menge als Verbrauch angegeben.

zu Nullgas: Die verbrauchte Wasserstoffmenge wurde theoretisch ermittelt, da die Mengemessung bei dem geringen Verbrauch versagt.

c) Produktion

Butandiol kg	Butanol kg	Rückstand kg	Ausbeute % d. Th.
179 900	2 250	5 250	96

II. Betrieb

Ofen	Produktion to	Durchsatz	Betriebs- dauer Tage	Bisherige Kontakt- leistung kg/kg Kon- takt
I	179,9	1,4	16	36,1

III. Analysen

Butindiol-Lösung:

Nullgas % H ₂	Butindiol %	Proparg. A.	Formaldehyd	Rückstand
97	22,0	1,3	0,3	1,45

Butandiol-Lösung:

Kreislaufgas	Butandiol	Roh-Butandiol	Oxybutyr- aldehyd	Rückstand
% H ₂	%	%	%	%
86	22.5	2.5	0.07	2.1

In Butanol: Das Rohbutanol enthielt neben Methanol hauptsächlich Propanol und Wasser.

IV. Betriebsweise.

Die Hydrieranlage (Erste Produktionskammer) und Wasserstoffreinigung) wurde am 14.4.1943 störungsfrei in Betrieb genommen.

Die Reaktionstemperatur konnte entsprechend der hohen Anfangsaktivität des Kontaktes während der ersten 14 Tage sehr niedrig gehalten werden. Höchsttemperatur 85° C. Zwecks Vermeidung sehr hoher Kreisgasmengen wurde ein Butin-Butandiolgemisch 1:1 zugefahren, was auch zur Erzielung einer guten Flüssigkeitsverteilung bei der geringen, z.Z. zur Verfügung stehenden Butindiolmenge vorteilhaft ist.

Störungen: Allgemein 12-stündige Unterbrechung am 17.4.43 durch Feindeinwirkung.

Die Dichtigkeit der Stopfbüchsen der Gasumlaufpumpen ist noch nicht befriedigend, jedoch wird nach Einbau neuer Packungen eine Besserung erzielt werden, nachdem der schädliche Rost aus den Rohrleitungen nach mehreren Wochen Betriebsdauer ziemlich entfernt sein dürfte. Die Analysen der in den Stopfbüchsen vorhandenen Verunreinigungen ergaben hauptsächlich Eisen neben abgeriebenem Packungsmaterial.

V. Änderungen in der Anlage.

In 126. Elektrovorheizter: Die zur Befestigung der Stromschiene an Trafo angewandten Eisenschrauben verursachten eine hohe Klemmspannung und damit eine starke Erwärmung des Trafos. Sie wurden durch V₂A Schrauben ersetzt.

In 134. Gasumlaufpumpen: Die Kolbenstangen-Kühlschmierung wurde an die Triebwerksschmierung angeschlossen und durch Einbau eines automatischen Ölabscheiders in der Wartung wesentlich vereinfacht.

VI. Stand der Montage.

In 126. Die zweite Kammer wird voraussichtlich Anfang Juni anfahrbereit sein. Über die Fertigstellung der dritten Kammer können noch keine genauen Angaben gemacht werden.

VII. Gefolgschaft.

a) Betrieb

Angestellte		Stammarb.			Dienstverpfl.		Ausländer				Gesamt	Stand an
m	w	m	w	Jungarb.	m	w	Frs.	Pol.	Pol.	Öst		
2	-	10	1	1	17	-	9	1	1	11	53	1.4.
2	-	10	4	1	17	3	9	1	1	11	59	30.4.

b) Labor

2	-	2	2	9	-	-	-	-	-	-	15	1.4.
2	-	2	2	9	-	-	-	-	-	-	15	30.4.

Durch Krankheit ausgefallene Arbeitszeit: 354 Stunden = 3.64%
 " Urlaub " " " : 499 " = 5.02%

c) Arbeiterangelegenheiten.

Zum störungsfreien Anlauf der Hydrieranlage trug der gründliche und rastlose Einsatz der Meister, Schichtführer und Vorarbeiter wesentlich bei.

Bei dem Luftangriff am 16./17.4. haben sich der Vorarbeiter Schreiber und Arbeiter Winter durch Geistesgegenwart und unerschrockenes Verhalten ausgezeichnet. Schreiber hat nach erfolgtem Angriff auf das Werk die Anlage vorschriftsmäßig abgestellt.

Von den Dienstverpflichteten zeichnen sich die Arbeiter Winter, Matt und Metzger durch unermüdelichen Einsatz aus.

Der Arbeiter Walter wurde wegen unbefugter Mitnahme von flüssiger Seife mit einem Lohnabzug für 2 Arbeitestunden bestraft (Meldung von Werksschutz).

Erfahrungen mit Fraueneinsatz.

Die an den Bedienungstischen und Zuhilfenumpen eingesetzten Frauen erfüllen ihre Pflicht in vorbildlicher Weise.

Erfahrungen mit Ausländereinsatz.

Von den im Betrieb beschäftigten 9 Franzosen zeichnen sich die Francolor-Lente durch Fleiß und Willigkeit aus. Die Arbeiter Sze und Jakala verdienen durch ihren vorbildlichen Einsatz besonderes Lob. Die bei starkem Flakbeschuss bzw. Luftangriff im Betrieb anwesenden Franzosen Sze und Piacetta haben sich gut bewährt und ihren Posten nicht verlassen.

VIII. Sicherheit des Betriebes - Luftschutz.

a) Unfälle: Keine.

b) Unfallschutz: Warnschilder wurden vorschriftsmäßig angebracht, Gasmasken, Frischluftgeräte, Staubmasken, Schutzbrillen und Schutzhelme in ausreichender Menge beschafft.

c) Die für den Luftschutz geltenden Vorschriften wurden durchgeführt und die erforderlichen Geräte bereitgestellt.

gez. F. ...
 J. ...

110000118

Lu, den 3. Juli 1944 Dr. Sth/kr.

Herren Dr. Gaus/Dr. Joost
 Dr. Jutz/Dr. Adam
 Dr. Möller/Dr. Pistor
 Dr. Daumiller/Dr. Schneiders

2078-11

30/4.03

Betreff: Monatsberichte.

Unter Bezugnahme auf den ersten Absatz im Rundschreiben des Herrn Dr. Niemann, vom 26.6.1944, teile ich Ihnen nachfolgend die für Ihren Betrieb in der Normalkalkulation vom 26.5.1942 festgelegten Energieverbräuche mit:

	HD- Dampf	MD- Dampf	ND- Dampf	Strom	Wasser (Fl.-u. Br.-W.)	Rückkühl- wasser	Stickstoff
	t	t	t	Kwh	cbm	cbm	cbm
x) für 100 kg Butindiol	-	0.33	0.14	33.7	2.35	2.0	0.3
Butandiol ^{roh}	0.01	-	0.07	40.95	6.0	-	0.3
Destillat. ^{rein}	-	0.138	0.186	0.465	10.0	-	0.186
Butadien	0.483	-	0.460	56.0	37.5	-	2.0

gez. Steinhofer

120000119

Artenstein

gef. V. 11/48

Die betriebene Destillations-Apparatur in Lu 392.

2078-12

In Lu 392 mußte destilliert werden:

30/4,03

1. propylenhaltiges Butadien
2. Rückbutadien.

Die Arbeitsgänge für die beiden Produkte sind im wesentlichen die gleichen, nur fällt im Fall 2 sehr wenig Propylen an. In einer 1. Kolonne wird zunächst entgast (Propylen/Butadien abgetrieben) und in einer 2. Kolonne wird Butadien (das Produkt kam in Kesselwagen an) reindestilliert; in einer 3. Kolonne wird schließlich das in Kolonne 1 ausgegaste Produkt weiterverarbeitet: Butadien und Propylen getrennt. Der Kesselwagen mit dem aufdestillierenden Produkt wurde direkt hinter Lu 392 aufgestellt und war mit der Fabrikation durch eine Halbzoll-Leitung verbunden. Der Gasdruck des Kesselwagens drückte das flüssige Produkt über eine Drossel am Bedienungsstand durch einen Sole-Kühler (2 bzw. 5 m², Abkühlung bis + 5°) in eine Druckvorlage (150 Liter-Raum, Füllung ca. 70 kg Butadien) dann weiter durch zwei hintereinander geschaltete Gefäße, die mit festem Ätznatrium gefüllt waren (Inhalt je 100 kg Butadien) und schließlich in die Ausgasskule (1a).

Kolonne 1a (Kupfer-RaschigsKule) ϕ 400 mm, Höhe 4 m
Blase: Raum 100 l, Füllung 50 l Butadien.

Das flüssige Produkt wurde in die Kolonne entspannt und dort entgast. Über Kopf (60 m² Dephlegmator), der mit einem 60 m³ Gasometer verbunden war, ging bei - 15° ein Gas-Gemisch von 30 % Propylen und 70 % Butadien und etwas Stickstoff. Die Blase der Kolonne, die bei - 4° gehalten wurde, enthielt demgemäß flüssiges Butadien, das über ein Syphon in die nächste Kolonne: Reinbutadienkolonne (2a) fließt.

Kolonne 2a (Kupfer-RaschigsKule) ϕ 400 mm, Höhe 12 m
Blase: Raum 100 l, Füllung ca. 40 l höher siedendes Material: 1,3-Butol oder Styrol.

Die Kolonne wurde mit 1,5-fachem Rücklauf betrieben. Bei einer Blasentemperatur von 30° kam über den Dephlegmator (Sole) bei - 5° reines Butadien, das über einen Kühler, im freien Fall über die Destillier-Vorlage (Raum für 300 kg Butadien, Füllung 150 kg) in die Pumpen-Vorlage (Raum für 1 t Butadien, Füllung ca. 150 kg), die hinter Lu 392 aufgestellt war, geleitet wurde. Von hier wurde das Butadien diskontinuierlich mit Hilfe einer Siphon-Pumpe in den Tank 4 unseres Butadien-Tanklagers gepumpt. Alle Druckvorlagen waren auf den 60 cbm-Gasometer entlüftet.

Das Butadien-Propylen-Gemisch aus dem 60 cbm-Gasometer wurde mit einem 2-stufigen Kompressor wieder in den Bau geholt, auf 10 atü komprimiert, in einem 10 m³-Wasserkühler verflüssigt und in einem solgekühlten Puffergefäß (-18°, 500 l Raum, 200 l Inhalt) gesammelt. Von hier kam das Gemisch in die Druck-Kolonne: Propylenkolonne (3a).

Kolonne 3a (Kupfer-Raschig-Kolonne) 200 mm Ø, Höhe ca. 12 m

Blase: Raum 80 l, Füllung 30 l Butadien.

Die Kolonne wurde bei 3.7 atü betrieben; Blasentemperatur 28-30°, Übergangstemperatur des Propylens -8°. Das Propylen kam über Döpflegemater und Kühler flüssig in die Propylen-Vorlage (Sole-Kühlung, Füllung 120 kg) von wo es in kleine Propylenflaschen (30 l Inhalt) mit Hilfe einer Waage abgefüllt wurde. Der Blaseninhalt der Kolonne 3a (Butadien) wurde wieder in Kolonne 1^a gegeben.

Alle Kolonnenblasen wurden mit Warmwasser geheizt.

Zum Betrieb 392 gehörte ein Butadien-Tanklager, das aus 4 stehenden Druckbehältern mit je 15 cbm Inhalt bestand. Behälter 1, 2 waren leer, 4 war mit 6 t Butadien gefüllt. Behälter 3 enthält jetzt noch ca. 7 t Butadien.

Hinter Ia 392 sind 2 60 cbm-Behälter angeordnet, die nicht belegt waren. 1 weiterer 30 cbm-Behälter (liegend) enthielt am Unglückstag noch ca. 1.5 bis 2 t Tetrahydrofuran und ist ausgebrannt. Alle Behälter waren eingeschraubt.

170000120

-230

geg. Lfh

A k t e n n o t i z .

2078-13

30/4.03

Besuch Dr. Steinhofer u. Dr. Adam in Huls am 20.5.1943
bei Dr. Bub, Dr. Haag u. Dr. Reindl.

Huls hat sich bereit erklärt, in seiner 700 Atm. Versuchs-Hydrier-Anlage Butindiol zu hydrieren. Da die Hydrierung des Aldols bei 700 Atm. außerordentlich mild und schonend für das Produkt verläuft, ist es auch für die Butindiol-Hydrierung von großem Interesse, einerseits den Verlauf der Reaktion bei 700 Atm. zu beobachten und andererseits die Qualität der so gewonnenen Produkte zu untersuchen.

Dr. Haag hat uns einen genauen Überblick über den jetzt im Gange befindlichen Großversuch in der 8 m³ Kammer gegeben. Der Versuch läuft bis jetzt 130 Tage und wird nach den Erfahrungen bei 300 Atm. noch längere Zeit im Betrieb bleiben. Bis jetzt zeigt sich, daß der momentane Durchsatz bei 700 Atm. etwa 50 % höher liegt, als bei 300 Atm.. Außerdem scheint die Kontaktausnutzung ebenfalls ca. 50 % höher zu sein. Bis jetzt wurden mit 1 Liter Kontakt 1650 kg Aldol tel quel hydriert. Als weiterer Vorteil ergibt sich, daß die Ausbeute, die beim jetzigen Versuch bei 95,7 % im Durchschnitt liegt, nicht unbedeutend höher als bei 300 Atm. ist (durchschnittlich ist die Ausbeute über die ganze Kontaktperiode bei 300 Atm. 93-94 %; bei einem Spitzenversuch wurden einmalig über eine Kontaktperiode 95,3 % erhalten). Die Belastung war im Anfang 6,2 m³/Std. (73 %iges Aldol), Gasmenge 20 000 m³, Druckdifferenz 8,5-9 Atm.. Die jetzige Belastung ist 3,5 m³/Std., Gasmenge 15 000 m³, Druckdifferenz 6,5-7 atü.

700 Atm. Versuchsanlage.

Der Ofen mit seinen Hilfsapparaten ist vor dem Technikum aufgestellt, im Raume selbst befinden sich die Bedienungsventile und die Maschinen. Der Ofen ist 3,6 m lang (3 Teile je 1,2 m, hat eine lichte Weite von 90 mm ohne Kupferfutter gerechnet, mit Kupferfutter 87 mm, das Kontaktvolumen ist 20 Liter, der Ofen hat eine elektrische Außenheizung). Die Apparatur besteht aus N₁-Material und ist mit Kupfer ausgekleidet. Interessant ist, daß bei 700 Atm. Betriebsdruck für engere Leitungen bis NW 10 Material mit ND 325 verwendet wurde. Weiterhin sind ein Gasvorwärmer, ein Gas- und Flüssigkeitskühler, ein Produktabstreifer usw. vorhanden.

Flüssigkeits- und Gaszugang können gemessen werden. Außerdem ist die Möglichkeit vorhanden, Kalt- u. Warmgas zu geben. Als Flüssigkeitseinspritzpumpe sind zwei 50 Liter Balckepumpen vorhanden. Als Umlaufpumpe wurde ein 1,2 m³ leistender Andreas Hofer-Kreisgaskompressor erstellt. Zur Kompression des H₂ von 300 auf 700 Atm. wird ein einstufiger Andreas Hofer-Kompressor verwendet; Leistung 50 Nm³. Beim Betrieb der Apparatur hat es vor allen Dingen mit den Einspritzpumpen

Schwierigkeiten gegeben. Reparaturen an der Anlage hatten im allgemeinen infolge der schwierigen Reservehaltung längere Aufenthalte zur Folge. Die Apparatur wird bis 1. Juni anfahrbereit sein. Hüls erhält von Lu 100 Liter normalen Hydrierkontakt und zunächst 3 x 5 Fässer Butindiol in Abständen von 8 Tagen. Der Durchsatz wird auf 10 Liter pro Stunde festgelegt. ($p_H = 7$)

700 Atm. Betriebsanlage.

Die große 700 Atm. Anlage Hüls hat einen normalen 18 m Kontaktofen, Durchmesser 800 mm, Kontaktinhalt 8 m³. Die Anlage ist aus N₁. Der Ofen wiegt 100 t (bei 300 Atm. 80 t). Die Rohrleitungen sind etwa 30 % schwerer als bei 300 Atm.. Die Anlage und Aufstellung des Ofens unterscheidet sich nicht von den übrigen 300 Atm. Öfen.

Als Einspritzpumpe (mit Getriebe) steht eine 11 m³ leistende Einspritzpumpe (liegend) System Wülfel zur Verfügung. Die Tourenzahl ist regulierbar, je nach gewünschter Leistung von 730-980 (kW = 225-300). Die Betriebsstörungen in der Anlage werden vor allem durch die Einspritzpumpe hervorgerufen. Als Packungen werden Dichtungsringe aus Igamide (B) versucht (Anregung Dipl. Ing. Giehne, Op). Bisher wurden Chromlederringe verwendet. Schwierigkeiten machen die Stopfbüchsen und die Ventilkörper, die öfters reißen. Hüls hat deshalb eine zweite Einspritzpumpe bestellt. Als Verdichter für den Wasserstoff von 300-700 Atm. ist ein doppelt wirkender Esslinger Kompressor mit einer Leistung von 3000 Nm³ aufgestellt. Der Kompressor wird gekühlt; das Wasserstoffgas verläßt ihn mit 110°. Die Gasumlaufpumpe ist System Sulzer, ebenfalls mit regulierbarer Tourenzahl. Die Leistung ist bei niedriger Tourenzahl 60 000, bei hoher Tourenzahl 75 000 Nm³/Std.. Der Meter ist polumschaltbar. Die Maschine macht einen sehr guten Eindruck und hat betrieblich noch nicht zu Störungen Anlaß gegeben (Scholvener Einheitsmodell). Sie läuft seit Beginn der Kontaktperiode ununterbrochen. Die Packungen sind absolut dicht. Stopfbüchsenkühlung. Schmierung: Triebwerk Öl, alle anderen Schmierstellen Butol (Umlaufschmierung). Butolverbrauch ist wa. 12 kg pro Tag.

Auch bei der 700 Atm. Anlage werden Gas und Flüssigkeit gemeinsam ohne Verteiler aufgegeben.

Kalt- und Warmgase wurden bisher noch nicht gebraucht. In jedem Schuß sind 2 Temperaturmeßstellen (Widerstandsmeßanlage).

Allgemeines aus der normalen 300 Atm. Hydrieranlage.

Die Umlaufpumpen System Schwartzkopf können stufenweise reguliert werden. Alle Kolbenstangen sind oberflächengehärtet. Als Schmiermittel wird im Getriebe Sattöl, sonst überall Butol verwendet.

Hüls hat für alle Pumpen eine ^{gemeinsame} zentrale Umlaufschmierung. Für eine Pumpe ist der Butolverbrauch ca. 12 Liter pro Tag. Die Pumpen haben eine durchschnittliche Laufzeit von 6 Monaten. Sie werden abgestellt, wenn die Stopfbüchsen-Undichtigkeit ca. 8 m³ Wasserstoff pro Stunde beträgt. Das Abgas aus den Stopfbüchsen wird in ein Niederdruckgefäß entspannt und von dort über Dach gegeben; Drossel sitzt im Nebenschluß der Überdachleitung. Zwei Pumpen arbeiten auf ein Entspanngefäß. Hüls steuert den Differenzdruck am Zentralbedienungsstand mit bestem Erfolg mit einem Askaniaregler. Der Askaniaregler erhält seinen Impuls durch einen Differenzdruckmesser System Oppau (Dipl. Ing. Frank). Die Differenzdruckmesser Oppau haben eine außergewöhnliche Meßgenauigkeit: ein rotierender Zylinder bewegt sich in einem Rohr und wird je nach der Druckdifferenz verschoben; durch die Rotation wird verhindert, daß sich der Zylinder steckt oder eckt.

Einspritzpumpen.

Die Einspritzpumpen System Balcke haben Chromlederpackung (verchromte Plunger), die ca. alle 8 Wochen ausgewechselt werden muß.

Hüls macht Versuche mit einem Hochdruck-Ovalradmesser. Bis jetzt konnte ein einwandfreies Funktionieren auf längere Dauer noch nicht erreicht werden. Der Ovalradzähler zeigt zuviel an. Die schlechte Übertragung des Ovalradmessers auf das Meßwerk ist der Hauptgrund für sein mangelhaftes Funktionieren.

Kammerseitig ist folgendes zu erwähnen:

Gas und Flüssigkeit werden überall ohne Verteiler gemeinsam aufgegeben. Die Flüssigkeit wird einfach in den aufsteigenden Ast der Kopfgasleitung an einem T-Stück ohne sonstige Vorrichtung eingepreßt. Kalt- und Warmgase werden nirgends gebraucht. Der Differenzdruck beträgt pro Kammer durchschnittlich 6 atm.

Die durchschnittliche Gasmenge pro Ofen beträgt 12 000 bis 15 000 m³ pro Stunde.

Die Regeneratoren waren bisher noch nicht verschmutzt, es hatte sich kein Kontaktstaub abgesetzt. Die Kühler sind nicht atramentiert. Sie werden alle 8 Tage wasserseitig mit Luft ausgeblasen, damit Rost und Schlamm entfernt werden.

Kontakteinfüll-Vorrichtungen werden nicht verwendet.

An den Bogen am Abscheider saugseitig wurde bis jetzt noch keine Korrosion bzw. Erosion beobachtet. Er ist mit Vinoflexlack ausgestrichen.

Die Flüssigkeitsmenge, die aus dem Abscheider entspannt wird, wird schreibend gemessen.

Alarmer.

U.P. max. 325 Atm.; 275 min.; Differenzdruck 20 atü max.; Flüssigkeitsstandanzeiger min.max. Wasserdruck 2 Atm. min.; U.P. u. E.P. Öldruck min..

Auch Hüls will später in der Hydrierung auf Nickelkontakte übergehen. Bis jetzt ist der Acetaldehyd noch zu unsauber und eine Wasserstoff-Reinigung noch nicht erstellt. Der Wasserstoff wird in Hüls mit flüssigem Stickstoff gereinigt, trotzdem treten häufig kleinere Oxydstöße auf bis 0,01 %, was nach unserer Auffassung kein Hinderungsgrund sein dürfte.

Der Altkontakt in Hüls wird an eine Kupferhütte abgegeben. Vergütung RM 7,50 pro 100 kg.

Butanolkammer.

Zur Nachhydrierung des Rohbutanols aus der Butanol-Destillation ist eine 500er Kammer vorhanden (Länge 18 m, Kontaktinhalt 3,5 m³). Als Packung für die Einspritzpumpen wird Burgmannschnur verwendet. Betriebstemperatur 220°. Der Abstreifer mit 1,5 m³ Inhalt läßt sich sehr schlecht halten, weshalb er gegen einen Abstreifer mit 4,5 m³ Inhalt ausgewechselt werden soll. Als Kontakt wird, wie üblich, ein mit primärem Kaliumphosphat oder Phosphorsäure getränkter BBK-Kontakt verwendet. Hüls zieht Neukontakt vor. Hüls fährt den Butanolofen so, daß die Farbzahl des abzugebenden Produktes durchschnittlich 30-40 beträgt; bis zu einer Farbzahl von 160 kann es von der Butanol-Destillation notfalls noch verwendet werden.

Das in der Butanol-Destillation anfallende Reinbutanol hat eine durchschnittliche Farbzahl von 3, einen Wassergehalt von 0,03 %, einen Acetalgehalt von 0,25 - 0,39 %.

JK

- D.: Herrn Dr. Niemann. ✓
- " " Jutz. ✓
- " " Adam. ✓
- " " Steinhofer.

22/30, 22/153,62

10000G125

2078-14

Büro Dr. Wulz

19. NOV. 42 Yn.

Monatsbericht 30/11/03

de Rhenen Dr. Broich/Dr. Jacobi

Monat: Oktober

Schkopau

Betrieb: Butadien-Fabrikation

Diktatzeichen: K-Abt., Dr. Br., Dr. Ja/W.

Labor:

Abteilung: K

Schkopau, den 16. November 1942

in t	Butol	Bunen	Propyl.	Butyral- dehyd	Allyl- carb.	Olefin- öl H	Butad. öl	Kon- takt	Rück- bunen
Prod.		4 164	107,5	49,3	155,5	210,0	64,0		971,9
Verbr.	8 982			-	155,8		-	752	
Abg.	5,0	4 171,7	123,1 8,3	49,8		33,0 189,0	62,0		965,0
Vorr.	215,5	105,2	8,0	6,7	12,5	9,0	13,5	55,0	10,5

Die Ausbeute betrug 77,3 %

Ofenbauten A 58 / A 62.

Die Umstellung von A 58 auf unterteilte Fahrweise wurde weitergetrieben, so daß am Monatsende noch 4 Öfen (außer den 4 Vorkontaktsystemen) unsummen waren. Es zeigte sich im Oktober schon sehr deutlich, daß der erwartete Mehranfall von Allylcarbinol aus den unterteilten Öfen recht erheblich ist, so erheblich, daß wir augenblicklich garnicht in der Lage sind alles Öl aus dem Abwasser zu isolieren. Deshalb wurde provisorisch in B 61 eine 2. Wasserkolonne am Monatsende in Betrieb genommen. Der vergrößerte Anfall an C₄-Alkohol wird uns zwingen, i.M. 2 Öfen dauernd für den Umsatz des Allylcarbinols abzustellen. Größere Schwierigkeiten traten auf durch den recht frühzeitig bei den unterteilten Öfen auftretenden Durchschlag von unzersetztem Butol, wodurch Verluste von ca 0,4 - 0,5 % des Gesamtbutols auftraten. Allgemein kann schon heute gesagt werden, daß das Fahren der unterteilten Öfen ziemliche Sorgfalt verlangt und ganz individuell durchgeführt werden muß. Versuche im großen Stil wurden nicht durchgeführt.

In A 62 wurde ebenfalls an der Unterteilung - hier der Voröfen - weiter gearbeitet. Doch war kein neuer Ofen bis Monatsende fertiggestellt. Hier hat sich nichts Neues ereignet.

Der von Dr. Schöllig betreute Wasserstoffversuch lief nach erheblichen - im Wesentlichen durch Dichtungsschwierigkeiten bedingten - Verzögerungen an. Rein technisch gesehen läuft die Apparatur bisher gut.

Die im August und September anlässlich der Wasserschwierigkeiten verschmutzten Kühler beider Bauten sind bis auf wenige überholt. Dadurch gingen die Rohgastemperaturen auf eine normale Höhe zurück, was zum Teil den Rückgang der Laugeölmengen erklärt.

Die Kontakte, welche am Anfang des Monats noch teilweise recht schlecht waren, scheinen sich gebessert zu haben.

Butadienfestillation.

Die Rohgasanfertigung arbeitete ohne Störung. Der Laugeölanfall ging auf 118,5 t zurück.

Die Reinbutadiendestillation arbeitete normal, die durchschnittliche Reinheit des anfallenden Butadiens betrug 99,1 %.

Die Rückbutadiendestillation gab das im Durchschnitt mit 83,6 % ankommende Butadien mit 86,5 % wieder ab.

Die Öldestillation arbeitete normal. In B 61 wurde die für den Reppe-Versuch vorgesehene Glockenboden-Kolonne für das kontinuierliche Ausdestillieren des im Ofenbau A 62 anfallenden Rohwassers in Betrieb genommen. Die Kolonne arbeitete gut, nachdem die Ablaufleitung vom Kondensator verstärkt werden war. Das anfallende Abwasser kann in den Fabrikationsabwasser-Kanal geleitet werden. Die Permanganatzahl beträgt ~ 8 gegen ~ 17 in A 48 nach Teilung der Destillation und 35 - 40 bei alleiniger Destillation in der Raschigkolonne in A 48.

Die Butyraldehydkolonne zeigte mit der Raschigringfüllung keine Stauungen mehr, wie bereits berichtet, sie läßt sich aber sehr schwer fahren, so daß die Destillationszeiten sehr lange sind. Die inzwischen Aluminium gespritzten Glockenböden sollen in die Kolonne wieder eingebaut werden. Im verflissenen Monat mußten die Kondensatoren der kontinuierlichen Wasserkolonne infolge der Verschlammung im Vormonat wieder gereinigt werden.

Die Acetonekolonne arbeitete während des ganzen Monats. Sie arbeitete in kontinuierlichen Versuche Rückbutadien für die Polymerisation, die mit etwa 8 t auf diese Weise hergestellten Butadien Polymerisationsversuche in größerem Maßstab durchführen will. Der zur Befreiung des Rückbutadiens von Spuren Methylamin eingebaute Theisenwäscher wurde in den Betrieb genommen und arbeitete zufriedenstellend. - Da die Trennwirkung der Kolonne noch nicht befriedigend ist (sie ist z.Teil durch die zu geringe Länge der Kolonne bedingt), sollen die seinerzeit bestellten kleineren Raschigringe, die nicht rechtzeitig hier eintrafen, jetzt eingefüllt werden. (Über die Auswertung der Destillationsversuche wird nach ihrem Abschluß von Herrn Dr. Schumann zusammenfassend berichtet).

Kompressorhaus A 50. Die Anlage arbeitete ohne Störung.

Kälteanlage B 45. Die Maschinen liefen ohne Störung bis auf die große liegende Maschine 1, in derenetriebe ein Kegelsahnräd, das im August nach Ausbrechen und wieder Aufschweißen zweier Zähne ausgebessert und im September wieder in Betrieb genommen worden war, durch Ausbrechen weiterer Zähne völlig unbrauchbar wurde. Die TA/M vermutet als Ursache fehlerhafte Spannungen im Material. Das seinerzeit bestellte Ersatzrad soll Mitte November fertiggestellt sein.

Die Tanklager A 39 und A 39a arbeiteten ohne Störung.

11

15000

Kostenvergleich

Zugeführt: Butadien
 Allylcarbinol

Gewonnen: Butadien
 Propylen
 Butyraldehyd
 Allylcarbinol
 Butadienöl
 Butadienöl H
 Laugeöl
 Vorläufe
 Entspannung
 Tanklager Verlust
 Verluste im Fabrikations-
 abwasser
 Harz auf Kontakt

8 000	3 710,0	4 853,9
150	92,5	3 802,5
	32,3	
	103,6	
	42,5	
	174,3	353,6
	95,0	
	30,0	
	31,0	
	4,4	
	356,0	
	85,5	601,5
		4 757,6
		96,3
		4 853,9

• nicht erfassbare Verluste
 = 2,0 % des Einsatzes

R. P. Jacobi Proich.

140000128

Monatsbericht

2078-1
30/4.0

Büro

25 NOV 1942

Dr. Reicheneder

Monat: Oktober 1942

Schkopau

Betrieb: Butindiol-Fabrikation

Diktatzeichen: K-Abt. Dr. Reicheneder

Labor:

Abteilung: K

Schkopau, den 21. November 1942

104.2

Oktober:Produktion:

Butindiollösung konz. 579,833 t

Durchschnittsanalysen:

Butindiol 100 %	33,54 %	194,500 t
Rückstand	0,7 %	4,027 t
Wasser	62,68 %	363,472 t
Propargylalkohol	0,08 %	0,438 t
Formaldehyd	0,62 %	3,583 t

Rohmaterialien:

Acetylen	68,040 t
Formaldehyd (30 %ig)	479,780 t

Angebote:

1. auf Formaldehyd ber.	94,3 %
2. " Acetylen	86,4 %

Abgabe:

Butindiollösung konz. ber. auf 100 % an B 31 und an Lu 208,300 t

Vorrat

September:Produktion:

Butindiollösung konz. 848,983 t

Durchschnittsanalysen:

Butindiol 100 %	33,8 %	286,800 t
Rückstand	0,83 %	7,003 t
Wasser	61,83 %	524,884 t
Propargylalkohol	0,06 %	0,502 t
Formaldehyd	0,76 %	6,459 t

Rohmaterialien:

Acetylen	106,130 t
Formaldehyd (30 %ig)	768,480 t

Angebote:

1. auf Formaldehyd ber.	86,8 %
2. " Acetylen	81,8 %

Abgabe:

Butindiollösung konz. ber. auf 100 % an B 31 302,000 t

Vorrat 13,8 t

September-Oktober:Produktion:

Butindiollösung konz.	1428,816 t
Butindiol 100 %	481,3 t

Rohmaterialien:

Acetylen	174,170 t
Formaldehyd (30 %ig)	1248,260 t

Angebote:

1. auf Formaldehyd ber.	89,7 %
2. " Acetylen	85,8 %

b.w!

140000129

Fahrweise des Betriebes:

Die 5. Kontaktperiode begann am 19.8. und wurde am 24.10. beendet. Sie verlief ohne größere Störungen. Es wurde erstmals ohne Zusatz von Quecksilber gefahren, wobei allerdings bei der Einfüllung des Kontaktes noch Quecksilber zugesetzt worden war. Die während der 4. Kontaktperiode bereits durchgeführte Butindiolrückführung wurde beibehalten. Sie hat den Vorteil großer Kreisgasersparnis und größerer Flüssigkeitsbeaufschlagung. Nachteile sind die notwendige erhöhte Formaldehydvorweisung und erhöhte Verluste an Acetylen und leichtflüchtigen Nebenprodukten, die noch nicht behoben werden konnten. Die Entfernung des Kontaktes war wesentlich erleichtert.

Die Ausbeute im Monat September wies darauf hin, daß größere Verluste auftreten mußten. Die vom 13. - 21.10. durchgeführten Mengen- und Kohlenstoffbilanzen zeigten einen Fehlbetrag, der zum Teil erfaßt werden konnte. Nicht erfaßbar waren die durch das Abwasser der Elmopumpen fortgeführten Mengen organischer Substanz und Verluste in der Entgasungskolonne und in den Rührbehältern.

Da in Schkopau bei einem pH von 4, in Ludwigshafen dagegen bei einem solchen von 4,5 - 5 gefahren wird und der Methanolgehalt in Schkopau höher liegt, wäre eine verstärkte Acetalbildung verständlich. Ein dreitägiger Versuch beim pH 5 zeigte aber dieselben Ergebnisse wie beim pH 4.

Um Verluste an leichtflüchtigen Nebenprodukten zu vermeiden, wurde die Entgasungskolonne mit einem größeren Kondensator versehen und die Belüftung der beiden Rührbehälter auf diesen geführt.

Im Berichtsmonat wurden die für Ludwigshafen vorgesehenen Frischgas- und Kreisgaselmomaschinen auf ihre Leistung geprüft und betrieblich gefahren. Beide Maschinen zeigten auch mit Betriebsacetylen die Garfaktorieleistung. Der Unterschied in der Leistung zwischen Stickstoff und Acetylen ist gering. Die Druck-Leistungskurven der Maschinen liegen wesentlich günstiger als die der Schkopauer Maschinen. Die Messungen ergaben einen wirtschaftlich etwas günstigeren Wirkungsgrad. Die Ergebnisse dieser Versuche, die durch Herrn Ing. Dexheimer durchgeführt wurden, sollen in einem Bericht niedergelegt werden.

Auf Wunsch von Ludwigshafen wurde auch die in Ludwigshafen vorgesehene Fahrweise geprüft, nämlich die Kompression auf 5,3 atü und das Einfahren dieses Frischgases auf die Druckseite der Kreisgasmaschine. Der Versuch verlief befriedigend.

Im September und Oktober wurde die Tierkohlereinigung des Butindiols, zunächst sehr primitiv in Angriff genommen. Versuche, durch Zusätze die Filtration der Tierkohle zu erleichtern, schlugen fehl. Es zeigte sich aber, daß bei Verwendung von "Luftfiltertuch" die Filtration der Tierkohle betrieblich durchführbar ist. Es wurden deshalb zwei 10 m² Scheiblerfilter aufgestellt. Zur Erzielung einer genauen pH-Einstellung wurden pH-Messer und ein Rotamesser für Natronlauge eingebaut. Die beiden 1 m² Scheibler-Filter wurden mit neuen Rahmen versehen, die anstelle der Ketten Drahrahmen enthalten, die ein Zusammenkleben der Filtersäcke verhindern.

x) mit Ausnahme des Acetylenzerfalls am 20.8.
(s. Bericht v. Herrn Dr. Breuers vom 22.8.42)

Der Umlaufverdampfer der Druckkolonne hatte sehr schlechten Wärmetübergang gezeigt. Die Rohre hatten einen außerordentlich festhaftenden, harten Belag, der sich durch kein Lösungsmittel entfernen ließ. Auch die Reinigung mit Stahlbürsten ist unbefriedigend. Die Kondensatoren der Kolonnen zeigten starken Ansatz von Wasserstein. Sie wurden mittels Phosphorsäure unter Zusatz von Propargylalkohol mühelos gereinigt. Die Entgasungskolonne zeigte starke Verschmutzung, die aber durch Kochen mit Tetrahydrofuran entfernt werden konnte.

Die Steigerung der Produktion auf 500 moto Butindiol verursachte eine Reihe von Umbauten bzw. Erweiterungen. Die wesentlichste war: Erweiterung der Frischgasacetylenleitung auf 200 mm ϕ . Um die beiden Öfen völlig unabhängig voneinander fahren zu können, wurden die Belüftungsleitungen des 3 atü Stickstoffs auf die Kreisgaselmas erweitert und damit ein vom Acetylen unabhängiges 3 atü Stickstoffniveau für die Kreisgasmaschinen geschaffen. Die Fahrweise des Hintereinanderschaltens der beiden Öfen machte ebenfalls einige Umschlüsse und Änderungen nötig.

Durch die zuletzt angewandte Art der Entwicklung des Kontaktes wurde die bisher übliche starke Verschlamung des Ofenkopfs vermieden. Man konnte deshalb daran denken, die bisherige mangelhafte Verteilung der Flüssigkeit im Ofen durch einen neuen Verteiler zu verbessern. Es wurde nun für beide Öfen ein Verteilerring vorgesehen. Als Ausweichmöglichkeit wurde ein Teil des bisherigen Kaskadenverteilers wieder eingebaut. Die Kontaktfüllung der beiden Öfen geschah in gewohnter Weise, jedoch ohne Zusatz von Quecksilber. Der 18 m Ofen wurde mit einem Gemisch von Stränge-Gel-, der 12 m Ofen mit Splitt-Kontakt gefüllt.

Ein schwerer Unfall ereignete sich am 28.10. Beim Umliegen einer Isolierkappe eines Formaldehydverheisers kippte diese um und traf das Gefolgschaftsmitglied Retslaff so unglücklich, daß längere Arbeitsunfähigkeit eintrat.

herberich

1/10

de Herr Dr. v. Leibitz

Monat: Oktober

Betrieb: Aldol-Hydrierung

Diktatzeichen: K-Abt. Dr. v. Lei/W.

Labor:

Abteilung: K

Schkopau, den 13. November 1942

Produktion: Wasserstoff entspannt 320 630 cbm
 Rohbutol 13 600 t

Rohbutol-Durchschnittsanalyse:

Reinbutol	64,79 %
Rohsprit, wasserfrei	4,83 %
Rohbutanol,	2,83 %
Butolrückstand	2,49 %
Wasser	25,06 %

Rohmaterialien: Reinaldol 13 380 t
 Wasserstoff (96,33 %) 3 768 200 cbm

Angebote: Rohbutol 101,7 % d.Th.
 Reinbutol 99,8 % d.Th.
 Butanol, zusätzl. Bildung auf
 100 kg Reinbutol 1,6 % d.Th.
 Wasserstoffverbrauch 119,4 % d.Th.

Absatz: Rohbutol an A 19 13 600 t
Vorräte: Rohbutol in C 30 40 t

Fahrweise des Betriebes:

Nachhydrierung von 1.) Butanol + Crotonaldehyd in C 30
 K II u. VI, in B 31 K II, 2.) Butanol P in B 31, K I,
 3.) Hexanol in B 31 K I, 4.) Hexantriol in C 30 K II.

In B 31 wurde die K I erstmalig in Betrieb genommen.
 Durch Nachhydrieren von hydrierten und destilliertem Bu-
 tanol wurde Butanol P hergestellt, wobei die Permanga-
 natbeständigkeit von 2 Sekunden auf 20 Minuten erhöht
 wurde. Weiter wurde in der K I Hexanol nachhydriert.
 Beide Produkte wurden erstmalig über dem Ni-Cu-Cr-Kon-
 takt (A 1) hydriert. In beiden Fällen war der Erfolg
 gut.

Insgesamt wurden nachhydriert:

212,0 t Rohbutanol (mit 5-10 % Crotonaldehyd + 10 %
 Acetal)
 27,5 t Reinbutanol zu Butanol P
 65,3 t Hexanol
 100,0 t Rohhexantriol (50 % H₂O)

Hydrierung von Aldol:

1. - 24. Arbeitstag
 2 311 t Rohbutol in der 1. K.P.
 2 311 t Rohbutol in Oktober
 22,0 t Rohbutanol in Oktober

Kammer I wurde vom 8.10. mit neuer Kontaktfüllung (BDE)
 in Betrieb genommen und lief den ganzen Monat störungs-
 frei. Am Ende des Monats wurden 0,65 % Rohbutanol zusätz-
 lich gebildet.

b.w!

K II

91. - 104. Arbeitstag
9 526 t Rohbutol in der 12. K.P.
787 t Rohbutol im Monat Oktober
44,2 t Rohbutanol

K II wurde bis zum 14.10. mit Aldol, vom 16.10. - 25.10. mit Rohbutanol, vom 26.10. - 31.10. mit Hexantriel befahren.

K III

62. - 92. Arbeitstag
9 205 t in der 11. K.P.
2 765 t Rohbutol im Monat Oktober
108,4 t Rohbutanol im Oktober

Die Kammer III lief während des ganzen Monats störungsfrei. Die zusätzliche Butanolbildung betrug am 31.10. 3,0 %.

K IV

23. - 53. Arbeitstag
5 286 t Rohbutol in der 13. K.P.
3 121 t Rohbutol im Monat Oktober
75,4 t Rohbutanol im Monat Oktober

Die Kammer lief ohne nennenswerte Störungen und zeigte am Ende des Monats eine zusätzliche Butanolbildung von 1,84 %.

K V

29. - 59. Arbeitstag
5 707 t Rohbutol in der 10. K.P.
2 930 t Rohbutol im Monat Oktober
83,0 t Rohbutanol im Monat Oktober

Der im September eingebaute Verteilerboden mit 6 konzentrischen Ringen arbeitete normal, brachte aber anfangs gegenüber der ebenfalls im September frisch gefüllten K IV mit alten Verteilerböden keinen Erfolg. Diese arbeitete anfangs sogar besser, während nach einiger Zeit aber doch die Kammer V eine kleine bleibende Verbesserung brachte. Am Ende des Monats betrug die zusätzliche Butanolbildung 2,71 %.

K VI

144. - 148. Arbeitstag
14 854 t Rohbutol in der 4. K.P.
295 t Rohbutol im Monat Oktober
17,6 t Rohbutanol im Monat Oktober

1. - 15. Arbeitstag
1 431 t Rohbutol in der 5. K.P.
1 431 t Rohbutol im Monat Oktober
27,7 t Rohbutanol im Monat Oktober

Am 5.10. wurde die K VI abgestellt; die zusätzliche Butanolbildung war bis auf 5,7 % gestiegen. Mit 15 854 t hat diese Kammer einen besonders hohen Durchsatz erzielt. Sie war 148 Arbeitstage in Betrieb, davon 118 Tage hochbelastet, d.h. mit 3,8 - 4,0 cbm Aldol/h.

Die neue Füllung besteht aus Ni-Cu-Cr-Kontakt (A 1). Am 17.10. wurde K VI wieder in Betrieb genommen. Die Temperatur am El. 3 konnte von 48° bei Beginn des Anfahrens allmählich bis auf 40° (am 25.10.) gesenkt werden. Die Flüssigkeitsverteilung dürfte aber besser sein, sie liegt weniger günstig wie bei der vorangegangenen BBE-Kontaktfüllung. Nach Vorliegen der Siebanalysen werden sich möglicherweise Schlüsse ziehen lassen. Der Acetalgehalt im Rohbutol der K VI ist besonders niedrig (0,38 - 0,52 %).

K VII

Wasserstoffreinigung. Da schon am Ende des Monats September die Ofentemperaturen von 200 auf 235° erhöht werden mußten, um das CO quantitativ zu entfernen, wurde im Hinblick auf den beabsichtigten Einbau des CO-empfindlichen A 1 - Kontaktes in die Kammer VI der Kontakt der Wasserstoffreinigung in der Zeit vom 7.10. - 12.10. erneuert. Beim Ausbau erwies sich der verbrauchte Kontakt als so stark pyrophor, daß er mit H₂O getränkt werden mußte. Er ließ sich ohne Schwierigkeit ausbauen. Am 12.10. wurde K VII wieder in Betrieb genommen; sie arbeitet einwandfrei.

Unfälle: keine

Die Wehrmacht nahm in 4 139 Flaschen ca 45 000 cbm Leuna-Wasserstoff ab.

A. Lentz - Finckh

Selmer

7.11.1942
L-Abt. Dr. V. L.

Bilanz der Aldolhydrierung

Oktober 1942

Büro Dr. Wolff
12 NOV 42 Vn
Schkopau

In Betrieb:	K I	8.10. - 31.10.	
	K II	1.10. - 15.10.	
	K III	1.10. - 31.10.	
	K IV	1.10. - 31.10.	
	K V	1.10. - 31.10.	
	K VI	1.10. - 7.10.	n. 17.10. - 31.10.

Reinaldoleinbringung	13 380 t
Rohbutol-Vorrat am 1.10.	40 t
-Anfall	13 500 t
	13 640 t
Abgabe an A 19	13 600 t
Vorrat am 1.11.1942	40 t
Mengenausbeute	101,7 %
Mengenabgabe	99,8 %

Analysen

66,09 % Aldol 100 %	8 842,0 t	64,79 % Reinbutol	8 811,4 t
4,63 % Acetaldehyd	519,5 t	4,83 % Rohsprit, wasserf.	656,9 t
1,72 % Crotonaldehyd	230,1 t	2,83 % Butanol	384,9 t
2,53 % Aldolrückstand	338,6 t	2,49 % Butolrückstand	338,6 t
25,03 % Wasser	3 349,0 t	25,06 % Wasser	3 408,2 t
100,00 %	13 380,0 t	100,00 %	13 600,0 t

Ausbeute

theoret. Menge Reinbutol	9 045,3 t	8 811,4 t = 97,4 % d.Th.
" " Sprit	647,9 t	656,9 t = 101,4 % d.Th.
" " Butanol	243,4 t	384,9 t = 158,1 % d.Th.
Wasser	3 349,0 t	3 408,2 t = 101,8 Gew.-%

H₂-Zuschlag

Aldol	202,5 t
Acetaldehyd	28,4 t
Crotonaldehyd	15,3 t
Aldolrückstand	5,2 t
	249,4 t

H₂-Verbrauch

Reinbutol	197,4 t
Sprit	28,8 t
Butanol	20,9 t
Butolrückstand	5,1 t
	252,2 t

Dr. Wolff

Detlev

140000135

1.11.1942
 Lab. Dr. v. Löffler

Bilanz der Aldolhydrierung

Oktober 1942

Büro Dr. Wulff
 12 NOV 42
 Schkopau

Zu Betrieb:	K I	8.10. - 31.10.	
	K II	1.10. - 15.10.	
	K III	1.10. - 31.10.	
	K IV	1.10. - 31.10.	
	K V	1.10. - 31.10.	
	K VI	1.10. - 7.10.	ab 17.10. - 31.10.

Reinaldolein	13 380 t
Rohbutol-Verlust	40 t
<u>Verlust</u>	<u>13 600 t</u>
	13 640 t
<u>Verlust</u>	<u>13 600 t</u>
Verlust ab 1.11.1942	40 t
Mengenanteil	101,7 %
Mengenanteil	99,8 %

ANALYSE

66,9 % Aldol	8 842,8 t	64,79 % Reinbutol	8 811,4 t
4,63 % Acetaldehyd	619,5 t	4,83 % Rohsprit, wasserrf.	656,9 t
1,72 % Crotonaldehyd	230,1 t	2,83 % Butanol	384,9 t
2,55 % Aldolrückstand	338,6 t	2,49 % Butolrückstand	338,6 t
25,03 % Wasser	3 349,0 t	25,06 % Wasser	3 408,2 t
<u>100,00 %</u>	<u>13 380,0 t</u>	<u>100,00 %</u>	<u>13 600,0 t</u>

Ausbeute

Chem.-t. Menge Reinbutol	9 645,3 t	8 811,4 t = 97,4 % d.Th.
" " Sprit	647,9 t	656,9 t = 101,4 % d.Th.
" " Butanol	243,4 t	384,9 t = 158,1 % d.Th.
" " Wasser	3 349,0 t	3 408,2 t = 101,8 Gew.-%

H₂-Einschlag

Aldol	202,5 t
Acetaldehyd	28,4 t
Crotonaldehyd	15,3 t
Aldolrückstand	5,2 t
<u>249,4 t</u>	

H₂-Verbrauch

Reinbutol	197,4 t
Sprit	28,8 t
Butanol	20,9 t
Butolrückstand	5,1 t
<u>252,2 t</u>	

Lab. Dr. Wulff
Schkopau

35.63/159,63

2078-14

Büro Dr. Wulff
18. NOV. 42 Ym
Schkopau

Monatsbericht 30/403

Dr. E l b s
Aldol-Fabrikation
K

Monat: Oktober 1942
Diktatzellen: K-Abt. Dr. Es/W.
Schkopau, den 13. November 1942

Produktion: 20 062,00 t Rohaldol in 31-tägiger Arbeitszeit
9 452,82 t Rückaldehyd
13 375,00 t Reinaldol 140000136
- t Bunaphosphat

Rohaldol - Reinaldol - Abrechnung:

a) Rohaldol

Acetaldehyd-Eingang 19 728,35
Kalilauge 211,25 186,45 t Wasser
Phosphorsäure 160,55 131,97 t Wasser
Wasser aus Crotonbildung 31,48 t Wasser
Wasser aus Salzbildung 7,96 t Wasser

Gesamteingang 20 100,15 357,86 t Wasser
Rohaldol in Destillat. 20 054,50
Rohaldol-Produktion 20 062,00

Durchschnittsanalyse Rohaldol:

	g	t	aus Acetaldehyd	i. Aldolisa erzeugt
Acetaldehyd	47,11	9 451,21		
Crotonaldehyd	0,61	122,38	10,28	112,10
Aldol	50,00	10 031,00		
Rückstand	0,62	124,38		
Wasser	1,66	333,03		

Umsatz: 52,25 %

b.w!

140000137

b) Reinaldol

Produktion: 13 375,00 t Rückaldehyd: 9 452,82 t

	%	t	aus Roh- aldol t	i. Dest. erzeugt t
Acetaldehyd	4,62	617,92		
Croton	1,72	230,05	122,32	107,73
Aldol	66,17	8 850,24		
Rückstand	2,53	338,38		
Wasser aus Rohaldol		332,90		
Wasser aus Crotonbildung		59,17		
Kondenswasser	24,96	1 186,80		
Einspritzdampf		1 586,52		
Wasser		173,01		
Acetaldehyd unverändert:		10 070,75		
Acetaldehyd umgesetzt:		9 477,84		

Umsatz: 48,48 t

Rohmaterial-Verbrauch:

10 275,53 t Acetaldehyd tel quel

4,80 t Kalilauge als KOH 100 %ig gerechnet

0,71 t Phosphorsäure als P₂O₅ 100 %ig gerechnet

Durchschnittsaldehyd-Analyse:

	Schko:	Mü:		Schko:	Mü:
Acetaldehyd	99,79 %	99,78 %	i. Vormonat	99,77 %	99,77 %
Essigsäure	0,05 %	0,05 %	"	0,05 %	0,05 %
Wasser	0,1 %	0,1 %	"	0,1 %	0,1 %
Chlor	10,0 mg/l	34,7 mg/l	"	5,75 mg/l	30,62 mg/l
Acetylen	0	0	"	0	0
Crotonaldehyd	0,09 %	0,10 %	"	0,10 %	0,10 %
Paraldehyd	0,07 %	0,07 %	"	0,07 %	0,10 %

Qualität über den Monat gleichmäßig.

Ausbeute:

Als organische Substanz wurde im Reinaldol 98,32 % d.Th., bezogen auf eingesetzten Acetaldehyd, wiedergefunden. Aus 100 kg eingesetzten Acetaldehyd entfielen im Endergebnis:

- 6,02 kg Acetaldehyd
- 2,82 kg Crotonaldehyd
- 86,19 kg Aldol 100 %ig
- 3,29 kg Aldolrückstand
- 1,68 kg Verlust

Abgabe an die Aldolhydrierung: 13 380,00 t Reinaldol

- Lager am 1.11.1942:
- 83,00 t Acetaldehyd
 - 149,50 t Rohaldol
 - 33,50 t Reinaldol
 - 19,82 t Kalilauge als KOH 100 %ig
 - 55,21 t Phosphorsäure als P₂O₅ 100 %ig
 - t Bunaphosphat

Fahrweise des Betriebes:

Die Aldolisierung lief während des Monats ohne wesentliche Störungen mit 6 Aldolisatoren. Während 1 und 2 abwechselnd einen halben Monat gefahren wurden, waren die Aldolisatoren 3 - 8 außer 6 den ganzen Monat in Betrieb. Am 9. Oktober wurde die Kälteanlage stillgelegt. Insgesamt wurden während der diesjährigen Betriebszeit von 3 926 Stunden 17 598,07 Millionen Kal aus den Aldolisatoren abgeführt. Der Energieverbrauch für 1 000 000 Kal stellt sich im Vergleich zum Vorjahr mit 2 609 Betriebsstunden und einer abgeführten Wärmemenge von 8 993,91 Mill. Kal folgendermaßen:

Für 1 000 000 Kal

Energiebedarf		1942	1941
Flußwasser	m ³	362,775	281,040
Niederdruckdampf	to	3,132	4,032
Mitteldruckdampf	to	0,410	0,367
500 Volt-Kraftstrom	kWh	32,928	52,213

In der Aldoldestillation wurden zu Beginn des Monats die Acetaldehydkondensatoren von Kolonne I und II gereinigt. Auf der Wasserseite der Kondensatoren befand sich ein Algenbelag von ca 0,7 mm Stärke. Auch an den Rieselkühlern trat wieder ein verhältnismäßig kräftiges Algenwachstum auf. Die Kalkabscheidung aber, die während der Zeit des Alkalizusatzes im Rückkühlwerk besonders hier sehr stark und recht störend aufgetreten war, ging auf ein gewohntes Maß zurück. Die Menge des erzeugten Rückstandes lag bei 3,82 % bezogen auf Aldol 100 %ig im Reinaldol und war damit gegen den Vormonatwert von 4,01 % weiter rückläufig.

Ellis Lang

140000239

2078-14
Monatsbericht 30/4.02

Büro Dr. Wulff

7 NOV 42 Km

Schkopau

de Herrn Dr. Schmidt
 Betrieb Butindiolhydrierung
 Labor:
 Abteilung: K

Monat: Oktober 1942
 Diktatzeichen: K-Abt. Dr. Schmidt/W.

Schkopau, den 12. November 1942

Am 24. ds. Mts. wurde die 1., im 800er Ofen durchgeführte Kontaktperiode abgeschlossen. In 94 Arbeitstagen sind aus 1 000 t Butindiol 100 %, angewandt in Form einer 33 %igen wässrigen Lösung, 953 t Butandiol 100 %, also mit einer Ausbeute von 91 % d.Th. erhalten worden. Über die Kontaktperiode gerechnet wurden pro 1 Kontakt ca 120 kg Butandiol 100 % hergestellt.

Bei den besten der 5 vorausgegangenen Kontaktperioden des 500er Ofens hatte der Gesamtdurchsatz 160 - 170 kg Butandiol 100 % pro 1 Kontakt bei einer Ausbeute von 92 - 92,5 % d.Th. erreicht.

Diese geringe Kontaktausbeute an sich und im besonderen Masse beim 800er Ofen ist einerseits durch die Verunreinigungen des Butindiols (Eisen, Harze, schwefelhaltige Produkte) und andererseits durch schlechte Flüssigkeitsverteilung zu erklären.

Diesen beiden erkannten Ursachen für die geringe Kontaktlebensdauer soll bei der folgenden 7. Kontaktperiode (wieder im 800er Ofen) durch folgende Maßnahmen begegnet werden:

1. In der Butindiolfabrikation wird die an die Hydrierung abzugebende Lösung durch Aktivkohle von einem Teil seines Harz- und Eisengehaltes befreit, so daß nicht mehr wie bisher ein trübes braunes Produkt, sondern eine klare gelbe bis gelbbraune Lösung zur Verarbeitung kommt.
2. Die Verteilung der Butindiollösung über die Kontaktfläche erfolgt nicht mehr wie bisher mit einem Glockenboden. Nunmehr wird die Lösung außerhalb des Ofens in das Kopfgas eingespritzt und mit diesem gemeinsam durch 6 konzentrische, in einer Ebene liegende und mit Löchern versehene Ringrohre, die an der Unterseite des Ofens befestigt sind, auf die Kontaktfläche gegeben.

Alle bisherigen Kontaktperioden ergeben folgendes Bild:

Die anfängliche, große Aktivität des Kontaktes bewirkt ein sofortiges Einsetzen der Wasserstoffanlagerung im vollen Umfang. Die Butindiollösung ist nach Passieren einer Kontaktzone von 4 m praktisch vollständig durchhydriert. Nach wenigen Tagen oder Wochen, je nach Reinheit der Butindiollösung, beginnt diese Reaktionszone nicht nur nach unten zu wandern, sondern sich auch in die Länge zu ziehen. Durch Zapfstellenproben läßt sich intermediär ein Aldehyd, wahrscheinlich Oxybutyraldehyd, der durch Umlagerung von Butandiol, dem primären Hydrierungsprodukt von Butandiol, entstanden ist, nachweisen und es zeigt sich, daß die Zone mit dem maximalen Butyraldehydgehalt ebenfalls nach unten wandert. Die nunmehr noch zur Verfügung stehende, ebenfalls schon inaktiver gewordene Kontaktsäule, reicht zur Reduktion nicht mehr aus. Durch allmähliche Erhöhung der Ofentemperaturen, die ihrerseits erhöhte Butanalbildung (wahrscheinlich aus Oxybutyraldehyd) bewirkt, kann das Auftreten von Aldehyden am Ofenausgang noch längere Zeit verhindert werden. Schließlich veranlaßt der starke Rückgang der Ausbeute (bis auf 87 % d.Th.) und der Aldehydgehalt der Rohbutindiollösung die Außerbetriebnahme des Ofens.

Die beschriebenen Änderungen sollen neben besserer Ausnützung des Kontaktes (Flüssigkeitsverteilung) ein langsames Abwandern der noch aktiven Zone (Tiefkühlereinigung) bewirken.

11006241

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

11006241

12/18.69.62

140000142

2078-14

Büro Dr. Wulff

Monatsbericht 30/4.03

13. NOV. 42 m.

Herrn Dr. Ströbele

Monat: Oktober 1942

Schkopau

Betrieb: Butol-Destillation

Diktatzeichen: K-Abt. Dr. Str/R.

Labor:

Abteilung: K

Schkopau, den 10. November

1942

Produktion:

auf 100 kg Butol

Butol	8 869,3 t	-
Sprit	688,4 t	7,76 kg
Butanol aus Crotonaldehyd	30,6 t	-
Butanol aus Rohbutol	312,1 t	3,55 kg
Butolrückstände tel. qual	489,0 t	5,52 kg
Butolrückstände butolfrei	333,0 t	3,75 kg

Rohmaterial:

Rohbutol	13 598,0 t	153,2 kg
Kalilauge 100 %	8,2 t	-
Natronlauge	0,0 t	-
Crotonaldehyd	31,8 t	-

Qualität der Produkte:

	Sprit	Butanol roh	Butanol rein	Hexa- nol, Hydr.	Butol-1,3 roh	Butol-1,3 rein
Aldehyd (als Acetaldehyd)	0,09	0,10	0,03	0,02	0,06	0,07
Acetal (als Diäthylacetal)	0,02	10,0	0,06	0,00	1,4	0,70
Ungekennzeichnetes (als Croton)	0,03	3,0	0,02	0,01	0,24	0,21
Ester (als Essigester)	0,01	0,03	0,01	0,02	0,1	0,10
Wasser	5,1	21,0	0,10	0,3	-	0,21
Ferromanganzahl	-	-	3 Sek.	-	-	-
Reinheitszahl mit H ₂ SO ₄	10	-	8	10	-	-
Stoßintervall	-	-	0,9°	17°	-	2,0°
Methylamin mg/l	11,2	-	-	-	-	-

Abgaben:

Hexanol	an: I.G. Griesheim	18,7 t
	I.G. Offenbach	33,9 t
	I.G. Lu, Bau 92a	13,3 t
	Feuerwehr	1,3 t
	Transport	1,0 t
Butanol P	an: I.G. Wolfen, Bau 232	12,0 t
Butanol	Hekalfabrik	105,1 t
	I.G. Lu, Bau 519	219,7 t
	Dr. A. Wacker, München	26,4 t
	Wolff & Co, Walsrode	12,3 t
	Zoellnerwerke, Berlin	31,4 t
	Wabag, Berlin	18,4 t
	I.G. Höchst	48,3 t
	Skanska-Perstorp	15,9 t

b.w.

140000143

20.03.54

Reinbutol	an: Butadienfabrik	865,0 t
	Saig-Milano	6,6 t
	Aldehydrierung	11,4 t
	Aldolfabrik	1,5 t
	Kleine Mengen	2,3 t
Hexantriol H	Kleine Mengen	0,4 t
Hexantriol technisch	I.G.Uerdingen	180,5 t
	I.G.In, Bau 53	18,8 t
	I.G.In, Bau 465	38,4 t
	I.G.In, Bau 95	54,7 t
	P. Lechler, Stuttgart	10,7 t
	Blumer, Zwickau	2,0 t
	S.O.D.A. Soc. Degras Aff.	2,5 t
	Dynamit Troisdorf	2,5 t
	Chem. Fabr. Peute, Hamburg	12,1 t
	Kleine Mengen	5,4 t
Hexalal A	Kleine Mengen	1,8 t
Sprit	Aethylenfabrik	710,4 t

Fahrweise und Reparaturen.

Mitte des Monats wurde versucht, den Reinsprit ohne alkalische Verkechung und anschließende Destillation an die Äthylenfabrik abzugeben. Dort trat aber nach einigen Tagen eine unerwünschte Butylenbildung auf, so daß wieder die alte Fahrweise eingeführt werden mußte. Der gewonnene Sprit entsprach den Normvorschriften.

Das aus dem Butanolrückstand gewonnene Hexanol wurde mit Cu-Ni-Cr-Kontakt in 350er Ofen nachhydriert. Die erzielten Analysenwerte sind aus der Analysenszusammenstellung zu ersehen. I.G.In hat zusätzlich 2 Kesselwagen von diesem Produkt für Palatinol-Herstellung abgenommen. Dadurch erscheint in diesem Monat eine erhöhte Hexanolproduktion.

Der Acetalgehalt des Reinbutols ging Anfang des Monats wieder auf seinen normalen Wert auf ungefähr 0,6 % (auf Diäthylacetal berechnet) zurück.

Triol-Anlage

Produktion:	Hexantriol technisch	322,2 t	43,2 % des Butol-
	Rückbutol	45,5 t	Rückstandes
	Triol-Rückstand	220,0 t	25,9 % des Butol-
		167,4 t	19,7 % Rückstandes
Material:	Butolrückstände	593,0 t	mit 32 % Butol
		256,4 t	" 9 % "

849

Triol-Analysen

	<u>Triol techn:</u>	<u>Triol H:</u>	<u>Rückbutol:</u>
Acetaldehyd	0,2	0,70	0,3
Acetal	13,4	0,3	9,3
Ester	0,7	0,8	0,5
Croton	2,7	1,2	3,9
Butol	0,0	0,0	-
Wasser	0,0	0,0	4,6
Säure	0,0	0,0	1,2 Croton.
n_D^{20}	1,4700	1,4700	9,0 Triol.
Hydroxylzahl in Mol-% OH	1,960	2,2	-

Fahrweise und Reparaturen.

Die Qualität des verarbeiteten Butolrückstandes war sehr gut, was sich besonders an dem geringen Gehalt an Triolrückstand und der dadurch bedingten guten Triolausbeute zeigte. Die Leistung von B 21 liegt bei 10 tate Triol aus 25 tate Butolrückständen. Die Reinigung der verkrusteten Triolverdampfer trug ebenfalls zu der guten Ausbeute bei.

Bei der Weiterlieferung von Hülser Butolrückständen dürfte der Triol-anfall bis auf weiteres bei 300 Meto liegen, wenn nicht wieder eine Qualitätsverschlechterung des Butolrückstandes eintritt. Dies ist aber nicht anzunehmen, da eine Verschlechterung meistens erst mit Eintritt der wärmeren Jahreszeit einsetzt. Es ist möglich, daß ein Zusammenhang besteht mit der Druckdestillation des Acetaldehyds in der Aldolfabrik während des Sommers.

Gesamtausbeute der Aldol-Fabrik, Aldolhydrierung und Butoldestillation.Acetaldehyd-Äquivalent der Produktion:

8 865,3 t Butol	x 0,9776	→	8 666,2 t Acetaldehyd
688,4 t Sprit	x 0,9562	→	658,2 t "
312,1 t Butanol	x 1,1888	→	371,0 t "
249,2 t Triol	x 0,985	→	245,4 t "
68,5 t Hexanol	x 1,294	→	88,6 t "
10 183,5 t			10 029,4 t Acetaldehyd

Acetaldehyd-Verbrauch der Produktion:

Für 13 380,0 t abgegebenes Reinaldol	→	10 272,0 t Acetaldehyd
1 000,0 t "	→	767,7 t "
13 600,0 t erzeugtes Rohbutol	→	13 380,0 t Reinaldol
1 016,0 t "	→	1,000,0 t "
1 016,0 t "	→	768,3 t Acetaldehyd
13 598 t verbrauchtes Rohbutol	→	10 270 t "

Acetaldehyd-Ausbeute: $\frac{10\ 029}{10\ 270} = 97,7\ \% \text{ d.Th.}$

Material-Ausbeute: $\frac{10\ 183,5}{10\ 270} = 99,1\ \% \text{ d.Th.}$

Butol-Ausbeute:

In der Destillation erhalten
Aldolaufwand hierfür
theoret. Menge Butol ($f = 1,023$)

8 865 t Butol
8 854 t Aldol
9 058 t Butol

Ausbeute: $\frac{8\ 865}{9\ 058} = 97,9\ \% \text{ d.Th.}$

Monatsbericht

30/11/42
 Dr. Wulit
 16 NOV 42 Vm
 Schkopau

von Herron Dr. Kehlen / Dr. May

Monat:

Oktober 1942

Objekt: Aldehyd - Fabrik

Diktatzeichen:

Dr. Kn/Lt.

Labor:

Abteilung: A

Schkopau, den 10. November

1942

Erzeugung: 8 806 000 kg Azetaldehyd
 30 070 " Krotonaldehyd
 8 836 070 kg Gesamtaldehyd

Verbrauch: 575,28 Nm³ = 627,51 kg Azetylen } pro t
 0,325 " Quecksilber } Azetaldehyd
 573,32 Nm³ = 625,37 " Azetylen } pro t
 0,324 " Quecksilber } Gesamtaldehyd

Ausbeute an Azetaldehyd: 94,81 %

Ausbeute an Gesamtaldehyd: 95,14 %

Abgabe an Aldolfabrik: 8 806 000 kg Azetaldehyd

Abgabe an Butoldestillation: 30 070 " Krotonaldehyd

Wegen Azetylen bzw. Karbidmangel konnte die Sollproduktion von 9 280 t Azetaldehyd nicht erreicht werden. Durch die stark schwankende Azetylenenerzeugung mußte die Aldehydfabrik mit stark wechselnder Belastung gefahren werden.

Der Azetylenumsatz pro Generatorstunde betrug 892,50 Nm³ (898,78 Nm³ im September) bei einem Gesamtquecksilberverbrauch von 3.428 kg pro t Azetaldehyd (3.469 kg im September). Dem Reingas wurden 2 - 5 % Rohgas zugemischt.

Die mit Rückkühlwasser beschickten Kühler zeigten in der letzten Zeit wieder einen schlechten Wärmeübergang. Die Abführung der Reaktionswärme bereitete Schwierigkeiten. Die Kühler waren auf der Wasserseite stark verschlammte und wurden gereinigt. Mit Ausnahme der Kühler der Generatoren 7 und 11 sind alle Kondensatoren der Generation und Azetaldehydestillation mit verd. Salzsäure unter Zusatz einer Beize gereinigt worden. Der nach der Reinigung zuerst gute Wärmeübergang und damit geringe Wasserverbrauch der Kühler hielt aber nur ca. 10 Tage an.

In der Generation wurden folgende größere gummierte Apparateteile zerstört und mußten ausgewechselt werden.

- Gep. 1 Schuß 2
- " 2 Konisches Teil unter dem Beruhigungsturm
- " 3 Schuß 6
- " 4 Gaseingangsbogen
- " 5 Schuß 2
- " 6 Deckel von Spitzkessel
- " 7 Schuß 3
- " 8 Generatorspitze.

b.w.

Außerdem traten noch die üblichen Korrosionsschäden an gummierten Leitungen auf. Die Kompressoren der Generatoren 2, 3, 4, 6 hatten Lagerschäden und mußten ausgewechselt werden.

Der Rasdigringturm der Abgaswäsche I war durch Algen verstopft. Er wurde mit heißer verd. Natronlauge gereinigt.

In der Kontaktregeneration wurde die gummierte Ausblasekolonne, die an verschiedenen Stellen zerfressen war, durch eine neue Kolonne ersetzt. Der Turm 3, der Salpetersäurewiedergewinnung, wurde nach Ausbesserung der Ausmauerung wieder in Betrieb genommen.

In der Azetaldehydestillation wurde die Vorkolonnenblase der Destillation I, die aus säurebeständigem Gußeisen bestand und deren Wandstärke nach 4jähriger Betriebszeit als nicht mehr ausreichend bezeichnet werden mußte, durch eine V4A Blase (Vollmaterial von 5 mm) ersetzt. Gleichzeitig wurde der erste Schuß, der gleichfalls stark korrodiert war, erneuert. Der neue Schuß wurde innen zur Erhöhung der Betriebsdauer mit einem 1.5 m hohem Blechmantel ausgekleidet. Gleichzeitig wurde der Wärmeaustauscher der Destillation I, bei dem 2 Rohre gebrochen waren, repariert. Das Rohaldehydsammelgefäß 2 wurde gereinigt. Der wiedergewonnene Quecksilberschlamm ist der Generation wieder zugeführt worden.

Der erzeugte Azetaldehyd war einwandfrei. Seine Zusammensetzung betrug im Monatsdurchschnitt:

Azetaldehyd	99,53 %
Essigsäure	0,057%
Krotonaldehyd	0,047%
Paraldehyd	0,096%
Wasser	frei
Azetylen	frei
Rückstand	frei
Spez. Gewicht	0,8049 bei 0°
Chlor/l	10,0 mg

Der Chlorgehalt im Azetylen lag im Berichtsmonat höher als in den Vormonaten. Dies zeigte sich u.a. auch an dem Ansteigen der Chlorzahlen im Krotonaldehyd.

So hatte der zuletzt zum Versand kommende Kesselwagen folgende Analyse:

Krotonaldehyd	90,35 %
Azetaldehyd	0,55 %
Paraldehyd	0,27 %
Essigsäure	0,08 %
Chlor/l	151,8 mg
Spez. Gewicht	0,8697 bei 20°C.

Wir waren gezwungen den Krotonaldehyd einer dritten diskontinuierlichen Destillation zu unterwerfen, um den Chlorgehalt auf 50 mg/l herunter zu drücken.

Der Quecksilberofen stand mehrere Tage still, um eine Reparatur der Ausmauerung vorzunehmen. Er lief sonst störungsfrei und lieferte 3170,0 kg Quecksilber.

Unfälle: Ein schwerer Wegeunfall in der Nacht.

Aldehyd - Fabrik

P. May

Monatsbericht

des Herrn **Dr. H a u f e**

Monat: **Oktober 1942**

Betrieb: **Kontakt-Fabrikation**

Diktatzeichen: **K-Abt. Dr. Hfe/W.**

Labor:

Abteilung: **K**

Schlussbau, den **11. November** 1942

Die Kontaktfabrik hat im Monat Oktober entsprechend nachstehender Anstellung gearbeitet:

Verbrauch	Produktion	Abgabe	Vorräte am 1.10.
105,9 t Grafit-elektrodenreste	71,5 t Kontakt	751 t Kontakt	1 165,5 t Grafit-elektrodenreste
70,0 t P ₂ O ₅		5,2 t res. KOH 100 %ig	60,5 t P ₂ O ₅
41,0 t NaOH 100 %ig	63,5 t Nutzkorn	680 kg P ₂ O ₅	7,7 t NaOH 100 %ig
19,8 t Butylamin		14,7 t NaOH 100 %ig	12,2 t Butylamin
5,2 t Abfallkalilauge	3,2 t Grafitmehl		27,8 t Grafitmehl
792,0 t Altkontakt	5,2 t res. KOH 100 %ig	52,6 t Grafitmehl	219,3 t Altkontakt

In der Brecherei wurden 105,9 t Grafit-elektrodenreste verarbeitet, welche 63,5 t Nutzkorn ergaben. Dies entspricht einer Ausbeute von 60%. Der Kanalofen III mußte zweimal stillgelegt werden, da zwei Wälzgasventilatoren schadhaft geworden waren. Der Ofen lieferte je einen Tag.

Die Analysen der Fertigkontakte bewegen sich zwischen 2,85% und 4,05% P₂O₅ Gehalt. In Klammern ist der Mittelwert von 82 Proben angegeben.

H ₃ PO ₄	2,85 %	-	4,05 %	(3,35 %)
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	2,38 %	-	19,98 %	(7,29 %)
Trimeta	0 %	-	6,67 %	(1,78 %)
H ₂ O-löslich	7,66 %	-	21,98 %	(11,50 %)
Maddrell	17,90 %	-	39,70 %	(29,50 %)
Grafit	51,42 %	-	69,25 %	(61,30 %)
C ₄ H ₁₁ N	0,47 %	-	1,07 %	(0,80 %)
P ₂ O ₅	21,02 %	-	31,04 %	(24,00 %)

Die Kontaktfabrik beschäftigt: **2 Angestellte**
3 Wochenlöhner
53 Arbeiter

Hauptlaboratorium

Abschrift/No

2078-15

150000148

30/4.03

Buna-Werke
Schkopau

6. Tagung der Destiko
11./12. November 1940

Die Butadiendestillation Schkopau.

Durchschlag

Die Butadiendestillation in Schkopau.

Das im Ofenbau der Butadienfabrik anfallende Rohbutadiengas muss gewaschen, getrocknet und dann fraktioniert werden. Das Rohgas hat folgende Zusammensetzung:

- 92 - 93% Butadien (C_4H_6)
- 3% Propylen (C_3H_6)
- 2 - 3% Öle (Aldehyde, Allylcarbinol)
- 1,5% Wasser
- Rest besteht aus CO_2 , CO , CH_4 , N_2 .

Die Aufarbeitung dieses Gasgemisches zerfällt in drei Stufen:

- a) Waschung und Trocknung,
- b) Tiefkühlung,
- c) Destillation.

Waschung und Trocknung:

Das Gas wird zunächst ohne Zwischenpuffer direkt aus den Kontaktöfen von Gebläsen (Aerzen, polumschätbar) abgesaugt. Dabei wird der Druck der Saugseite mit einer Askania-Druckregelung auf konstanter Höhe (ca. 200 mm WS) gehalten. Um die Kompressionswärme des verdichteten Gases (Druckseite hat 240 mm Hg) nicht zu hoch werden zu lassen, wird das zur Druckregulierung nötige Umgangsgas erst hinter den nun folgenden Kühlern abgenommen. Die Kühler (2-Wasser- und 2 Solekühler) haben den Zweck, möglichst viel an Wasser und Öl abzuscheiden und das Gas vor dem Eintritt in die Waschanlage zu allen Jahreszeiten bei derselben Temperatur zu halten. Dadurch sind die Wasser- und Öltensionen stets gleich und die Wasche wird unter diesen Bedingungen immer gleich wirksam verlaufen. In den Solekühlern wird stufenweise mit Absole aus der Destillation gekühlt. Der Gasaustritt wird auf $+10^\circ$ gehalten. Die Solemenge wird in Abhängigkeit von der Temperatur durch GST-Regler gesteuert.

In den darauffolgenden Waschtürmen wird das Rohgas mit 20%iger Kalilauge im Gegenstrom gewaschen, um die Aldehyde, deren Anwesenheit auch nur in Spuren die Polymerisation des Butadiens stark beeinflusst, zu verharzen und dadurch abzuscheiden. Die Türme sind

-/-

Durchschlag

sind Glockenbodenkolonnen mit 25 Böden, deren Abstand 300 mm beträgt. Die Lauge wird zur Beschleunigung der chemischen Reaktion auf 45° erwärmt und umgepumpt. Eine kleine Menge Frischlauge wird oben aufgegeben, welche zusammen mit den aldolisierten Aldehyden ("Laugeöl") überläuft, in einer Florentinerflasche von diesen getrennt wird und in den Kreislauf zurückkehrt. Durch die Kallauge wird auch die Kohlenäure unter Carbonatbildung entfernt, wodurch die Lauge allmählich unbrauchbar wird. Sie kann durch Behandeln mit Calciumhydroxyd regeneriert werden. Nach der Wäsche enthält das Rohgas ausser den Kohlenwasserstoffen noch 1% Öle, 0,8% Wasser und Spuren Aldehyde.

Bevor die eigentliche Destillation beginnt, wird das Gas durch Kompression verflüssigt. Dazu wird es von 2-stufigen Kompressoren ($750 - 900 \text{ m}^3$ Ansaugleistung/Stunde, Fabrikat: Maschinenfabrik Esslingen) angesaugt - wobei ein Gasometer im Nebenschluss zur Pufferung vorhanden ist - und auf etwa $4,5 \text{ Atm}$ verdichtet. In einem wassergekühlten Kondensator (60 m^2) tritt Verflüssigung ein wobei sich ein grosser Teil des noch vorhandenen Wassers abscheidet und abgetrennt wird, entsprechend der geringen Löslichkeit in flüssigem Butadien. Die Kolben der Kompressoren werden mit Butylenglykol geschmiert, da sich jede Art von Schmieröl bei der Butadienkompression als unzuverlässig erwiesen hat. Die Inertgase werden über einen Abstreifkühler, der mit Sole beschickt wird, entspannt. Das nunmehr flüssige, fast wasserfreie Rohbutadien wird zur Trocknung und Entfernung der letzten Spuren Aldehyde durch Türme mit festem Ätzkali geleitet. Das Butadien ist dann frei von Aldehyd (enthält als $0,001\%$), enthält aber noch etwa $0,05\%$ Wasser, die in der nachfolgenden Destillation sehr stören würden. Deshalb wird das flüssige Kohlenwasserstoffgemisch ^{nochmals} durch Tiefkühlung getrocknet. Zu diesem Zweck wird das Rohbutadien (Temperatur $+30^{\circ}$) zunächst zur stufenweisen Abkühlung durch einen Solevorkühler, den es mit $+5^{\circ}$ verlässt, dann durch einen Wärmeaustauscher ^{2m} durch Gegenstrom zum tiefgekühlten Produkt (Ausgang -20°) dem Tiefkühler zugeleitet. Dieser ist ein Röhrenapparat, in dem Ammoniak bei vermindertem Druck verdampft wird,

-/-

Durchschlag

um das Kohlenwasserstoffgemisch auf -45° abzukühlen. Dabei scheidet sich Eis in feinverteilter Form aus. Zu dessen Abtrennung folgt eine Filtration, wobei in dem verwendeten Filtersack zurückbleibt. Nach der Filtration geht das kalte Produkt wieder durch den oben erwähnten Wärmeaustauscher, den es dann mit einer Temperatur von -6° , d.h. mit der Siedetemperatur, die ein Gemisch von 96% Butadien, 3% Propylen, 1% Öl und als 0,01% Wasser bei Normaldruck hat. Bei einer Produktion von 100 to/Tag muss das Eisfilter 1 - 2 mal wöchentlich gewechselt werden, ebenso auch der Tiefkühler, in dem sich Eis an die Rohren festsetzt, wodurch der Wärmeübergang verschlechtert wird. Die Reinigung geschieht in einfacher Weise durch Spülen mit Methanol.

Destillation:

Der Kol. I (Propylenkolonne) läuft nach der Entspannung obiges Gemisch bei -6° flüssig zu. Hier wird drucklos Propylen von Butadien abgetrennt, während der Blasenrückstand dann in Kolonne II (Butadienkolonne) rektifiziert wird, wobei über Kopf das Reinebutadien anfällt. Da Propylen bei Normaldruck einen Siedepunkt von -48° hat und aus gewichtigen Gründen (wegen Polymerisationsgefahr des Butadiens) eine Druckdestillation nicht in Frage kam, wäre bei einer normalen Ausführung der Destillation mit indirekter Kühlung zur Kondensation des Propylens eine sehr kalte Sole (ca. -55 bis -60°) nötig gewesen. Um dies zu umgehen, wird folgendermassen gearbeitet.

In Kol. I (Propylenkolonne) wird das flüssige Kohlenwasserstoffgemisch obiger Zusammensetzung eingeleitet. Das am Kopf der Kolonne übergehende reine Propylen (Kp. -46°) wird nach Durchgang durch einen Wärmeaustauscher von einem Kompressor auf 6 Atü verdichtet ($T. = 68 - 72^{\circ}$). Das Gas passiert zur Wegnahme der Kompressionswärme einen Kühler und wird dann in den Heizkörper der Blase (Umlaufverdampfer) geleitet. In der Blase befindet sich Butadien - Propylenfrei - mit einer Temperatur von etwa 0° . Im Heizkörper tritt Verflüssigung des verdichteten Propylens ein. Die freiwerdende Kondensationswärme wird zur Behizung der Blase bzw.

-/-

Durchschlag

150000152

zum Verdampfen des oben übergelassenen Propylens benutzt. Das so verflüssigte Propylen läuft aus dem Heizkörper in eine Vorlage und wird dort durch Solekühlung etwas unterkühlt. Die Inertgase (N_2) werden von hier aus über einen solegekühlten Abstreifkühler durch automatisches Ventil (GST) entspannt und dadurch der Druck genau auf 6 Atü gehalten. Ein Teil des Propylens wird über ein Ventil von Hand aus Rücklauf (6 - 7-fach) durch den oben erwähnten Wärmeaustauscher noch nicht auf den Siedepunkt gebracht ist, muss ein kleiner Teil verdampfen, wodurch der Rest auf -46° abgekühlt wird und trotz Entspannung flüssig bleibt und als Rücklauf wirkt.

Der Blaseninhalt, mit GST-Stanreglung gehalten, wird in Kolonne II gefördert; dort wird die Trennung des Butadiens vom höhersiedenden Rückstand durchgeführt.

Das Reinsbutadien geht bei $-3,5^\circ C$ über und wird in einem Kondensator mit Sole von -18° verflüssigt. Der Rücklauf (0,28-fach) wird mittels einer Pumpe über ein Handregelventil und B.u.R.-Durchflussmesser aufgegeben. Die Blase wird mit Warmwasser von 50° beheizt. Die Sumpftemperatur beträgt 35° . Dabei sind aber nach ca. 30% Butadien (auf Sumpf bezogen) im Rückstand enthalten. Der Grund für die niedrige Sumpftemperatur ist wieder die Polymerisationsgefahr. Um das Butadien auszutreiben, wird der Rückstand deshalb in einer kleinen Kolonne ausgekocht. Das ausgetriebene Gas wird vor der Kolonne I wieder in die Destillation eingeführt. Der Rückstand beträgt ca. 1% des Butadiens. Das aus der Destillation erhaltene Propylen ist 99,85%, das Butadien 99,4%.

Da die Kohlenwasserstoffe in Kolonne I flüssig genau am Siedepunkt einlaufen, kommt kein Gas mit; d.h. alles, was oben übergeht muss in der Kolonne verdampft werden. Die angewendete Verdampfungswärme muss gleich sein der Verflüssigungswärme derselben Gasmenge. Dadurch ist gewissermaßen eine automatische Regelung der Blasenheizung erzielt. Wenn sich Propylenmenge oder der Rücklauf ändern ändert sich im selben Sinne auch die Menge Heizmittel. Dadurch ist der Kolonnenzustand sehr stabil. In Wirklichkeit ist

-/-

e) In Gegenstrom zum gasförmigen Propylen auf den Kopf der Kolonne entspannt. Da aber das flüssige Produkt nach dem Wärmeaustausch

Durchschlag

150000153

die Energie, welche der Heizung zugeführt wird, etwas grösser und zwar einmal durch die Überhitzungswärme der Kompression und zum andern dadurch, dass ja zur Abkühlung des Rücklaufes etwas Propylen verdampfen muss, als Gas aber in der Heizung seine Kondensationswärme abgibt. Zur Regulierung wird das überhitzte Gas durch den erwähnten Wasserkühler auf 35° abgekühlt, während im Winter die Abstrahlung genügt. Zum Ausgleich nach der anderen Seite, wenn aus irgend einem Grunde die Energiemenge des Propylen-Kreislaufes zu klein ist, dient eine kleine Warmwasserzusatzheizung. Diese ist besonders zum Anfahren wichtig, wenn noch zu wenig Propylen übergeht, um den Kompressor durchlaufen lassen zu können.

Bei der tiefen Temperatur in Kolonne I machen sich Spuren von Feuchtigkeit und aus der Kompressorschmierung trotz Abscheiden mitgerissenes Butylenglykol durch rasche Vereisung bzw. Verstopfung der oberen Böden unliebsam bemerkbar. Butylenglykol stockt bei derartigen Temperaturen zu einer sehr zähen Schmiere. Es hat sich zur Verhinderung von Störungen sehr bewährt, täglich 3x je 5 l Methanol mit dem Rücklauf aufzugeben, wodurch sowohl Eis wie Butol gelöst und ausgewaschen werden. Störungen der Kolonne aus obigem Grunde sind seit $1 \frac{3}{4}$ Jahren nicht mehr vorgekommen.

Die Kolonne ist, wenn sie einmal in Gang gebracht worden ist, sehr leicht zu fahren. Es ist nur der Druck des Propylens auf möglichst genau 6 Atü zu halten, weil nur er der Blasentemperatur, welche gegeben ist, entspricht.

Technische Daten:

Kolonne I: 30 Böden mit 300 mm Abstand. Eisen verzinkt
1000 mm \varnothing , H = 10,2 m.

Glocken gezahnt, Flüssigkeitsführung im Gegensinn.

Heizkörper: Umlaufverdampfer mit Röhren. In den Röhren Butadien, um die Rohre Propylen. Fläche: 62 m^2 .

Fläche der Zusatzwarmwasserheizung: 4 m^2

Wärmeaustauscher: $4 \times 30 \text{ m}^2$

-/-

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

150000134

Kompressor: Esslingen, Leistung 750 m³/h bei 140 U/Min.
 " 900 m³/h " 160 U/Min.

2-stufig mit Leistungs-Regulierung (Chlormodell).

Schmierung des Zylinders mit Butylenglykol.

Kolonne II: 30 Böden mit 300 mm Abstand, Eisen verzinkt,
 1600 mm Ø, H = 10 m, gegensinnige Flüssigkeits-
 zuführung.

Umlaufverdampfer Heizfläche 80 m²
 Kondensator 200 m².

Die Anlage verarbeitet augenblicklich etwa 100 to im Tag.
 Folgendes Beispiel zeigt den Normalzustand:

Kol. I Stündlicher Zulauf: 4,15 to Bunen
 0,125 to Propylen
 0,040 to Öle

T. = -6° Zulauf am 10. Boden

Propylenübergang:	-46°	Rücklaufmenge: 810 kg/h (V = 6,5fach)
Wärmeaustauscher Gasseite:	-20°	Gasgeschwindigkeit: 20 cm/Sec.
Kompressor Druckseite	68°	Druck: Kopf 60 mm Hg 50 mm Hg
Wasserkühler Ausgang:	35°	Blase 110 mm Hg
Heizkörper Abgang	+ 2°	Kompressor Saugstutzen: 10 mm Hg
Propylen-Vorlage:	-10°	" Druckseite: 6 Atü
Rücklauf Ausgang		
Wärmeaustauscher:	-35°	
Rücklauftemperatur Kopf:	-46°	
Blasentemperatur:	0°	

Kol. II Zulauf 4,15 to Bunen
 0,04 to Öle

± 0° am 10. Boden

Bunenübergang:	- 3,5°	Rücklaufmenge: 1160 kg/h (0,28fach)
Kondensatorabgang:	- 7°	Druck: Kopf 40 50 mm Hg
Sole Zugang:	-18°	Blase 90
Abgang:	-10°	Gasgeschwindigkeit: 35 cm/Sec.
Rücklauftemperatur:	- 5°	

-/-

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptstadt

Blasentemperatur: +35°
 Warmwasserzugang: +50°
 Warmwasserabgang: +40°
 Kompressor: Basillagen, 100 mm Hg, 100 U/min.

S-typig mit Leistungseinstellung (Chloroform).
 Schmelzung des Styrols mit Styrolkohlenstoff.

Kolonne II: 30 Böden mit 20 mm Abstand, einen verstellbaren Boden.
 gez. Dr. Broich

Kondensator 800 mm Hg, 100 U/min.

Die Anlage verarbeitet ungefährlich etwa 100 kg in Tag.
 Folgende Tabelle zeigt den Normalzustand:

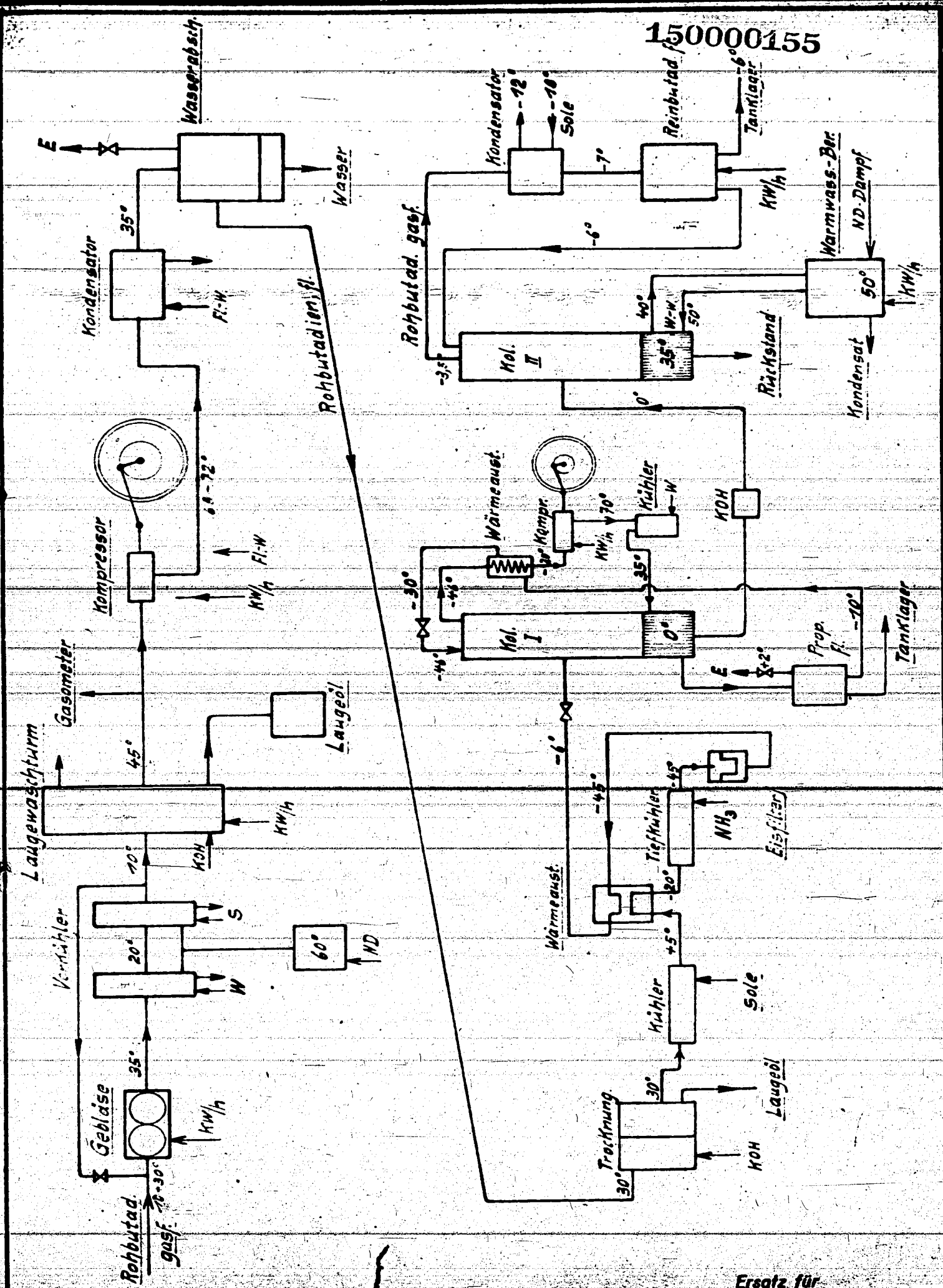
Kol. I: 4,15 kg Wasser, 0,125 kg Styrol, 0,040 kg Öl

1. - 2. Boden am 10. Boden	Proylen-Vorlage: -40°	Proylen-Vorlage: -40°
	Wärmespeicher: -30°	Wärmespeicher: -30°
	Kompressor: 60 mm Hg	Kompressor: 60 mm Hg
	Blase: 110 mm Hg	Blase: 110 mm Hg
	Heizkörper: 100 mm Hg	Heizkörper: 100 mm Hg
	Wärmespeicher: -10°	Wärmespeicher: -10°
	Wärmespeicher: -35°	Wärmespeicher: -35°
	Wärmespeicher: -40°	Wärmespeicher: -40°
	Wärmespeicher: 0°	Wärmespeicher: 0°

Kol. II: 4,15 kg Wasser, 0,040 kg Öl

1. - 2. Boden am 10. Boden	Wärmespeicher: -35°	Wärmespeicher: -35°
	Kondensator: -10°	Kondensator: -10°
	Blase: 90 mm Hg	Blase: 90 mm Hg
	Druck: Kopf: 40	Druck: Kopf: 40
	Wärmespeicher: -10°	Wärmespeicher: -10°
	Wärmespeicher: -30°	Wärmespeicher: -30°

Durchschlag



150000155

Buna-Werke, G. m. b. H.
Werk Schkopau

Urheberrechtlich geschützt nach D. P. 1.112.112

Ersatz für
S 2251^a-16

Maßstab

Maßstab

160000156

2078-16
30/4.03

B e r i c h t

über die Umsetzung von Butindiol und Propargylalkohol mit Alkalien.

(Das Schäumen der wässrigen Butindiol- und Butandiollösung)

In den Butindiolhydrierversuchen (Lu 532) machten wir folgende Beobachtung. Bei einem versehentlichen Anstieg des p_H der Butindiollösung auf 9, ging der 1 m³ Hydrierofen in wenigen Stunden zu, sodaß der Kontakt ausgebaut werden mußte. Diese Beobachtung veranlaßte uns, das Verhalten von Butindiol gegenüber Alkali zu untersuchen.

Die ersten Versuche ergaben bereits, daß beim Erhitzen einer wässrigen Butindiollösung mit NaOH oder KOH eine höhermolekulare Oxycarbonsäure entsteht, die beim Ansäuern der wässrigen Lösung als flockiges, hellgelbes Pulver ausfällt. Eigentlich wäre eine Oxydation des Butindiole an den beiden Hydroxylgruppen zu erwarten gewesen, jedoch konnte die Acetylendicarbonsäure nicht gefunden werden.

Es wurden z. B.

21 g = $\frac{1}{4}$ Mol krist. Butindiol in
60 g Wasser gelöst (= 35%ige Lösung) und unter
Rühren
20 g = $\frac{2}{4}$ Mol Atznatron aufgelöst (auf eine OH-Gruppe 1
Mol NaOH).

Die klare, hellgelb gefärbte Lösung wurde in einer 250 cm³ Kupferschüttelbombe 8 Stunden auf 135° erhitzt. Die Schüttelbombe war mit Stickstoff gespült. Der sich einstellende Dampfdruck betrug 10 atü. Der abgekühlte Bombeninhalte wurde mit 20%iger Schwefelsäure sauer gemacht, die hellgelben Flocken abfiltriert und ausgewaschen bis das Filtrat von SO₄ frei war. Das bei 80° im Trockenschrank getrocknete Produkt hatte hellgelbe Farbe. Die Ausbeute betrug 12,5 g = 59,5% auf Butindiol berechnet.

Das Pulver ist in Benzol, Toluol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff unlöslich; in Spuren löslich in Wasser und gut löslich in Soda, Natriumbicarbonat, Alkalien, Tetrahydrofuran, Methanol und Äthanol.

Die Analyse der bei 75° im Hochvakuum getrockneten Substanz ergab:

	C	H	O	H ₂ O	SZ	VZ	EZ	JZ	OHZ	CZ
1. Versuch	67,46	7,47	25,1	ca. 1%	195	262	67	89	185	41
2. Versuch					179	255	76.			

Alle Werte sind Mittel aus je zwei Einzelwerten, die im Rahmen der zulässigen Fehlergrenze übereinstimmen. Wegen der Eigenfärbung der Probe ist jedoch bei allen Bestimmungen der Umschlagspunkt etwas unscharf. Bei der Hydroxylzahl ist die freie Säure berücksichtigt. - Die Carbonylzahl ist wegen der starken Eigenfärbung des Produktes potentiometrisch titriert worden.

-/-

Unter Berücksichtigung des Wassers ergibt die Analyse eine Substanz von der einfachsten Bruttoformel $C_{3,6}H_{4,2}O$. Die Formel entspricht ungefähr der Zusammensetzung des Propargylalkohols, sodaß beim Butindiol ein Formaldehyd abgespalten werden wäre. Andererseits müßte es dann möglich sein, aus Propargylalkohol und Alkali zu der gleichen Substanz zu gelangen. Tatsächlich ist dies auch der Fall.

73,7 g 38%ige wässrige Propargylalkohollösung (1/2 Mol)
 40,0 g Atznatron
 50,0 g Wasser

wurden in der Schüttelbombe 8 Stunden auf 135° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht. Die ausgefällte, gelb gefärbte, flockige Substanz wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Die Analyse ergab:

	C	H	O	H ₂ O	SZ	VZ	EZ	JZ	OHZ	CZ
1. Versuch	66,54	7,49	25,8	Spuren	169	245	76	109	280	50
2. Versuch					156	233	77			

Die Analyse entspricht einer Substanz von der Bruttoformel $C_{3,4}H_{4,6}O$. Die Analysen sind mit der Substanz aus Butindiol gut übereinstimmend.

Da beide Substanzen wenig Wasserstoff enthalten, müßten sie stark ungesättigten Charakter haben. Da die Jodzahl jedoch sehr niedrig ist, ist anzunehmen, daß es sich um polymereren Propargylalkohol handelt, bei dem endständige Hydroxylgruppen oxydiert wurden. Die Moleküle müssen miteinander vernetzt sein, da die Substanz stark gesättigt erscheint. Um festzustellen, ob kein aromatischer Ring vorliegt, wurde die Substanz in der berechneten Menge verdünnter Sodalösung gelöst und bei Grünfärbung von Bromthymolblau mit Kaliumpermanganat bei 50° oxydiert. Die Substanz verbraucht augenblicklich das Permanganat. Eine aromatische Carbonsäure konnte jedoch auch nicht in Spuren gefunden werden. Neben anoxydierter (Sauerstoffgehalt 29,1 %) und nicht verbrauchter Substanz (Sauerstoffgehalt 25,1 %) konnte nur CO₂ als Verbrennungsprodukt festgestellt werden. Es kann daher angenommen werden, daß ein aromatischer Ring nicht vorliegt.

Die Jodzahl entspricht einer Doppelbindung im Molekül, wenn aus der Verseifungszahl als Molgewicht errechnet wird:

	Mol.Gew.	VZ	Jodzahl	gef. ber.
1.) für die Säure aus Butindiol	214	262	119	111
2.) für die Säure aus Propargylalkohol	229	245	89	109.

Für 1.) ist die berechnete und gefundene Jodzahl gut übereinstimmend, für 2.) kann eine Ungenauigkeit in der Analyse vorliegen, die durch die starke Eigenfärbung der Substanz bedingt ist. Die Esterzahl ist scheinbar auf einen inneren Ester zurückzuführen. Bei 3 stündiger Verseifung auf dem Wasserbad mit 2 n NaOH, war die Esterzahl, nach dem Ausfällen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, nur geringfügig erniedrigt. Vermutlich tritt beim Ansäuern des verseiften Esters sofort wieder Laktambildung ein. Die verseifte und ausgefällte Substanz hatte folgende Analysendaten:

	C	H	O	SZ	VZ	EZ	JZ
1.) verseift	67,88	7,57	24,8	200	255	55	93
2.) unverseift	67,46	7,47	25,1	169	245	76	109.

Die Säure liefert mit Bariumacetat ein amorphes Ba-Salz mit 13,97 % Ba (Theorie 17,2 %), das noch eine Säurezahl von 26 (= 1,55 %) hatte.

Interessant ist, daß die Säure aus Butindiol sowie aus Propargylalkohol sich bei verschiedenen Temperaturen bildet. Dabei nimmt der Kohlenstoffgehalt mit steigender Temperatur zu, während der Sauerstoffgehalt abnimmt.

Der untersuchte Temperaturbereich betrug 50°-300°C bei 8 Stunden Erhitzungsdauer. Unterhalb 100° nimmt die Ausbeute ab, oberhalb 120° ist eine Ausbeutesteigerung nicht mehr festzustellen. Bei verschiedenen Temperaturen hergestellte Substanzen hatten folgende Analysenwerte (es wurde jeweils Butindiol nach dem Ansatz von Seite 1 angewendet):

Versuch Nr.	Reaktions-Std.	Temp. °C	C	H	O	SZ	VZ	EZ
1	8	100	67,7	7,26	25,05	218	298	80
2	8	135	67,46	7,47	25,1	195	262	67
3	8	200	68,58	7,41	23,9	-	-	-
4	12	250	71,3	7,88	20,8	255	291	36
5	8	300	74,7	8,48	16,9	180	203	23
6	8	250	72,93	8,01	19,3	184	240	56
7	8	135	68,1	7,30	24,4	216	295	79

Bei höherer Reaktionstemperatur hellt die Farbe der Substanz auf und hat bei 300° fast weiße Farbe. Die Löslichkeitsverhältnisse bleiben die gleichen. Im allgemeinen nimmt die Säurezahl und Verseifungszahl ab; beide erreichen jedoch bei 250° ein Maximum. Somit tritt mit steigender Temperatur eine Decarboxylierung ein. Ähnlich verhält sich Propargylalkohol, wie Versuch Nr.6 und Kalilauge (Versuch Nr.7) in obiger Tabelle zeigen.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab wie bereits erwähnt ein oxydiertes Ausgangsmaterial, das folgende Analysendaten aufwies:

	C	H	O	SZ	VZ	EZ
1. Versuch	64,5	6,61	28,9	225	356	131
2. Versuch	63,5	6,71	29,6	212	343	131.

Bei Versuch 2 wurde mehr Kaliumpermanganat angewendet. Bei noch stärkerer Oxydation wird die ganze Substanz verbrannt.

Eine prinzipielle Veränderung bei der Herstellung der Substanz tritt auch nicht ein, bei Verwendung eines Überschusses an Alkali. Die Anwendung von mehr Alkali ist gleichbedeutend einer Erhöhung der Reaktionstemperatur. Bei Anwendung von 2,5 Mol NaOH/Mol. Butindiol (entgegen 2 Mol NaOH ergab die Analyse:

C	H	O	SZ	VZ	EZ
70,1	7,04	22,9	212	270	58.

Die Versuche wurden ausgeführt bis herunter zu $\frac{1}{8}$ Mol NaOH (gegenüber 2 Mol) und ergaben bei verminderter Ausbeute stets die Carbonsäure. Bei Anwendung von 2 n NaOH und 75° bzw. 135° Reaktionstemperatur konnte noch die Säure in geringer Ausbeute (2 - 5 %) isoliert werden. Durch Feindeinwirkung gingen die Unterlagen zu diesen Versuchen verloren, so daß genaue Angaben nicht gemacht werden können.

Die Bildung der Substanz ist unabhängig vom Druck. Selbst drucklos ist die Verbindung bequem herzustellen. Nur ist in letzterem Fall die Ausbeute geringer.

In einer Lösung von

192 g Butindiol (2 Mol) in
450 g Wasser, werden
160 g Ätznatron gelöst und im Dreihalskolben unter Rückfluß erhitzt und gerührt.

Die Innentemperatur betrug 114° . Beim Überschreiten dieser Temperatur schäumt die Lösung so stark, daß die Reaktion nicht mehr zu halten ist.

Die anfänglich hellgelb gefärbte Lösung färbt sich bald dunkelbraun und wird dickflüssiger.

Nach 6 Stunden und Abkühlen des Reaktionsproduktes wird mit verdünnter Schwefelsäure unter Rühren sauer gemacht. Die in Flocken sich abscheidende Substanz ist nach dem Auswaschen und Trocknen hellgelb gefärbt. Die Ausbeute betrug 82,5 g = 43 % auf Butindiol berechnet.

Geringere Mengen Alkali ergaben das gleiche Produkt. Mit 2 n Natronlauge konnten nur wenige Flocken der Carbonsäure isoliert werden (1%). Die Analysen einiger druckloser Versuche ergaben:

Versuch Nr.	Butin Mol	NaOH Mol	C	H	O	SZ	VZ	EZ	JZ	OHZ
1	2	4	67,88	7,57	24,8	-	-	-	-	-
2	4	6	66,92	6,16	24,9	192	258	66	116	282
3	2	2	66,6	6,68	25,3	14	295	211	135	256
4	0,25	0,5	67,16	7,47	25,1	195	262	67	89	185

Zum Vergleich sind in Versuch Nr.4 die Ergebnisse eines Druckversuches nochmals angeschrieben. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Druckversuchen ergibt nur der Versuch Nr.3, der eine niedrigere Säurezahl und hohe Esterzahl aufweist. Dies kann jedoch auf die Art der Ansäuerung zurückzuführen sein. Ein geringer Unterschied ergibt sich auch in der Jodzahl (brombestimmt), die etwas höher liegt als bei den Druckversuchen, da im letzteren Fall mehr Vernetzung eintritt. Bei Anwendung höherer Drucke (bis zu 200 atü N_2) konnte weder eine höhere Ausbeute noch eine höhere Carboxylzahl erreicht werden. Die Substanzen waren denen nach dem drucklosen Verfahren bzw. bei dem sich einstellenden Wasserdampfpartialdruck gleich.

Bei vollständiger Oxydation von 1 Mol Butindiol bzw. 1 Mol Propargylalkohol müßten 2 Mol oder 1 Mol Ätznatron verbraucht werden. Außerdem müßte eine entsprechende Menge Wasserstoff festgestellt werden. Die freigesetzte Wasserstoffmenge betrug nur ein Bruchteil der theoretischen Menge.

Die Reaktion katalytisch durch Metalle wie Ni, Co, Cr, Mn usw. zu beeinflussen ergab eine höhere Säure- und Verseifungszahl, während die Hydroxylzahl bis auf 0 zurückging.

Wie bereits erwähnt, gleichen sich die Substanzen, die bei verschiedenen Drucken und Temperaturen hergestellt werden, sehr weitgehend. Trotzdem scheinen die Substanzen aus einem Gemisch verschiedener Kondensationsgrade zu bestehen. Die gefällten Produkte sind in Äther nicht vollständig löslich. Die Carbonsäure so lange mit Äther verrieben, bis sich nichts mehr im Äther löst, ergibt durchschnittlich 40 % ätherunlösliche und 60 % in Äther lösliche Substanz.

	C	H	O
1. ätherlöslich	67,62	7,51	24,8
2. ätherunlöslich	62,4	7,58	30,4
3. Ausgangsprodukt	66,54	7,49	25,8.

Die Säure läßt sich mit Salpetersäure in Eisessig nitrieren und ergibt nach dem Verdünnen mit Wasser ein aufgehelltes gelbes Produkt mit nur geringem N₂-Gehalt.

C	H	O	N
62,0	6,81	28,6	2,77.

Die Bromierung ergab ebenfalls ein Produkt mit geringem Bromgehalt.

C	H	O	Br
63,39	6,75	20,9	8,3.

Beim Ausäthern der wässrigen Filtrate (vom Butindiol wie Propargylalkohol) wurde bis zu 10 % ein ätherlösliches und destillierbares Öl erhalten. Die Acetylendicarbonsäure konnte auch in diesen Ölen nicht gefunden werden. Mit Bicarbonat ließen sich die Produkte in saure und neutrale Körper trennen. Die Substanzen sowie die Unterlagen hierzu gingen leider durch Feindeinwirkung verloren.

Die auf diese Weise hergestellte Oxycarbonsäure ist, wie bereits erwähnt, in Wasser fast unlöslich. Die Spuren, die in Wasser gelöst sind, verleihen der Lösung eine starke Schaumkraft. Das Natriumsalz der Säure, das in Wasser sehr leicht löslich ist, erreicht Schaumhöhen, die dem Nekal fast gleich kommen und in niedriger Konzentration letzteres weit übertreffen. Wenige Promille genügen um eine Schaumhöhe von 60 cm zu erreichen. In höheren Konzentrationen hat der Schaum eine größere Stabilität als beim Nekal. Die Unterlagen für diese Schaumversuche gingen durch Feindeinwirkung verloren.

In diesem Zusammenhang wurde auch die Emulgierfähigkeit der Substanz geprüft, die leider nicht besonders groß ist. Die Emulgierwirkung wurde an Polymerisationsversuchen mit Styrol geprüft.

Als Netzmittel spielt das Produkt keine Rolle, da es bereits vorhandene billigere Mittel nicht übertrifft.

Die Erkenntnis der starken Schaumkraft dieser Oxycarbonsäure ist für die Butindiolhydrierung von großem Interesse. Bekanntlich besitzt die Butindiollösung eine starke Schaumkraft, die mitunter Werte erreicht, daß es für den Betrieb untragbar wird. Diese Schaumwirkung hat auch die Butindiollösung, da die Oxycarbonsäure sich sehr schwer hydrieren läßt

160000161

(Raney-Nickel, 180°, 200 atü H₂) und die Schaumkraft nicht verliert. Das Schäumen der Butandiollösung ist in der Butindiolhydrierung zeitweise so stark, daß Flüssigkeit und Gas sich in den Produktabstreifern nicht mehr vollständig trennen und der feste, beständige Schaum über den Gas-Saugseiteabstreifer, Gasumlaufpumpe, Pumpenpuffer bis zum Gas-Druckseiteabstreifer gelangt. Mitunter wurden im Tage bis zu 4 m³ Lösung als Schaum aus den Abstreifern abgelassen. Neben der kaum betrieblichen Bewältigung dieser Störung, führt dieser Flüssigkeitsumlauf in den Gaskreisläufen und Ventilen mit der Zeit zu schweren Korrosionsschäden. Nicht ungefährlich ist die Flüssigkeit in den Gasumlaufpumpen, da sie zum sogenannten Flüssigkeitsschlag führen kann und außerdem die Metallpackungen in kürzester Zeit unbrauchbar macht.

Da die Butandiollösung fast neutral (p_H 6,8) in den Ofen gefahren wird und etwas sauer (p_H 5,6) den Ofen verläßt, wird die freie Säure ausgeschieden und muß sich auf dem Kontakt niederschlagen. Sie führt zwangsläufig zur Inaktivierung und zur Verharzung des Kontaktes. Für die hohe Druckdifferenz und damit für die Belastung der Hydrieröfen ist die Schaumkraft der Butindiol- bzw. Butandiollösung mit verantwortlich zu machen, zumal das Schäumen durch die großen Kreisgasmengen verstärkt wird. Auch der mitunter beobachtete rythmische Anstieg und Abfall der Kreisgasdruckwaagen ist sicherlich auf das Schäumen der Lösung zurückzuführen.

Herr Dr. Joost konnte auch aus dem Butindiol eine Substanz als hellgelbes Pulver isolieren, die gleiche hohe Schaumkraft besitzt. Es kann somit kein Zweifel bestehen, daß die Ursache des Schäumens der Butandiollösung auf die oben beschriebene Oxycarbonsäure zurückzuführen ist. Sie bildet sich bei der Neutralisation des warmen Butindiols aus dem noch vorhandenen Propargylalkohol und der zugesetzten Natronlauge. Wie die Versuche gezeigt haben, geht die Bildung aus Propargylalkohol und Alkali leicht vor sich. Der Anteil dieser Säure in der Butindiollösung ist sicher gering, er reicht aber aus, der Lösung die hohe Schaumkraft zu verleihen, da ja Promille genügen um reines Wasser stark schäumend zu machen. Butindiol und Butandiol selbst setzen die Schaumkraft der Substanz etwas herab.

Aus diesen Versuchen ergibt sich für die Butindiolhydrierung weiterhin, daß das p_H der einzuführenden Lösung keinesfalls über 7 ansteigen darf. In diesem Falle kommt noch die zusätzliche Bildung (neben aus noch vorhandenem Propargylalkohol) aus Butindiol hinzu. Sie kann in diesem Fall zu Verbackungen und frühzeitiger Verstopfung des Ofens führen. Mit Tierkohle läßt sich die Substanz leicht entfernen und diese Nachteile beseitigen.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf eine Butindiol- oder Propargylalkohollösung eine Carbonsäure entsteht, die in wässriger Lösung oder als Alkalisalz gelöst, starke Schaumwirkung besitzt. Die Bildung der Säure geht sehr leicht vor sich. Die isolierte Oxycarbonsäure ist vermutlich identisch mit der stark Schaum bildenden Substanz in der Butindiol- bzw. Butandiollösung.

Arman
MW

2078-17

30/4.03 38

170000162

Nebenprodukte der Butindiolhydrierung im Reppe-Verfahren.

(Zusammenstellung von Labor.-Versuchen 1938 - 1943)

Bericht des Herrn Dr. Jutz, Diol-Abteilung Lu.,
vom 11. November 1944

Herrn Dr. Jutz
z. Vorlesung

170000163

A k t e n n o t i z .Nebenprodukte der Butindiolhydrierung im Reppe-Verfahren(Zusammenstellung von Laborversuchen 1938 -1943)

Kontaktversuche und die rasche Entwicklung des Reppe-Verfahrens ließen nur wenig Zeit für die Aufklärung der Nebenreaktionen übrig. Die wenigen von mir durchgeführten Untersuchungen erbrachten trotz ihrer teilweisen Unvollständigkeit einige wertvolle Hinweise und sollen hauptsächlich Ausgangspunkte für weitere Untersuchungen sein.

Bei der katalytischen Hydrierung von Butindiol-1-4 fallen im wesentlichen 3 Nebenprodukte an:

1. Butanol
2. Oxybutyraldehyd
3. Rückstand.

Ihre Bildungsweisen konnten z.T. geklärt werden, wobei hauptsächlich das als Zwischenprodukt auftretende sehr reaktionsfähige Butendiol durch Umlagerungs-, Kondensations-, Dehydrierungs- und Dehydratisierungsreaktionen Anlaß zu dieser Nebenproduktbildung gibt. Die Reaktionstemperatur, sowie Art und Alter des Katalysators spielen hierbei eine wesentliche Rolle.

Im einzelnen konnten folgende Produkte hergestellt bzw. isoliert werden:

1.) γ-Oxybutyraldehyd.

- a) Isoliert aus techn. Butandiol
- b) aus Butendiol durch Umlagerung mit Nickel-Katalysatoren hergestellt.

Bei der Umlagerung entstehen höhersiedende Produkte, die einen wesentlichen Anteil des Butandiolrückstandes ausmachen.

Die Hydrierung von Oxybutyraldehyd ergibt neben Butandiol kleinere Mengen Butanol und weitere Rückstände.

2.) Crotonaldehyd

entsteht aus Butendiol durch Einwirkung von Kupfer-, Nickel-Kupfer- und Nickelkatalysatoren. Bei der Hydrierung entsteht hauptsächlich Butanol neben geringen höhersiedenden Anteilen. Die Hauptmenge des bei der Hydrierung von Butindiol anfallenden Butanols dürfte auf diese Weise entstehen. Die bei erhöhter Reaktionstemperatur und gegen Ende einer Kontaktperiode anfallenden wasserunlöslichen Harze im Produktabstreifer der Butindiolhydrierung sind Kondensationsprodukte des Crotonaldehyds.

3.) Butyrolaktion und Furan.

Der zum größten Teil auf unreines Butindiol zurückzuführende Butandiol-Vorlauf enthält geringe Mengen Butyrolakten. Aus dem Butanol-Vorlauf werden geringe Mengen Furan gewonnen. Beide Produkte lassen sich aus Butendiol durch Einwirkung von dehydrierend wirkenden Katalysatoren herstellen. Beim kontinuierlichen Hydrierverfahren treten diese beiden Produkte hauptsächlich gegen Ende einer Kontaktperiode auf. Es zeigt sich hier bei einer steigenden Reaktionstemperatur deutlich die zunehmende dehydrierende Wirkung des alternden

Kontakte, welche sich auch auf die unerwünschte Butanalbildung (s. Crotonaldehydbildung) ungünstig auswirkt. Die Butanalbildung beträgt zu Beginn einer Kontaktperiode 2% d.Th., gegen Ende etwa 8-9% d.Th.

4.) Vinylacrylnitril und ein C₆-Aldehyd

wurden aus Butindiol durch Überleiten der sauren wässrigen Lösung über einen Kupferkontakt im Stickstoffstrom erhalten. Beide Produkte können im Hydrierofen zu Nebenprodukten führen, die im Butandiolver- oder Nachlauf enthalten sein können.

5.) Propionaldehyd

entsteht aus Butindiol beim Überleiten von Butindiol über einen Kupferkontakt bei Gegenwart von Wasserstoff. Die Bildung von Kondensationsprodukten ist möglich.

Propionaldehyd wurde ferner aus Propargylalkohol durch Einwirkung von Dehydrierungskatalysatoren bei Gegenwart von Wasserstoff hergestellt. Es ist deshalb anzunehmen, daß die oben angeführte Propionaldehydbildung aus Butindiol auch über die Propargylalkoholstufe verläuft.

6.) Acrolein

entsteht aus Propargylalkohol beim Überleiten über Dehydrierungs- und Dehydratisierungskatalysatoren.

7.) Hexadien-(3-4)dien(-1-6) und Hexandiol-(1-6)

Hexandioldiol wurde als Nebenprodukt bei der katalytischen Hydrierung von Propargylalkohol mit partiell hydrierend wirkenden Katalysatoren gefaßt.

Bei der katalytischen Hydrierung von Propargylalkohol mit Nickelkatalysatoren entstehen in 5-10% Ausbeute Hexandiol und höhersiedende Rückstände.

8.) C₅-Aldehyd.

Bei der katalytischen Hydrierung von Butindiol bei Gegenwart von größeren Mengen Formaldehyd wurde im Ofenausstrag ein Aldehyd als Dinitrophenylhydrazinderivat festgestellt mit folgender Zusammensetzung:



Der Aldehyd kann zur Bildung von höher siedenden Substanzen führen, wofür auch spricht, daß innerhalb gewisser Grenzen mit zunehmendem Formaldehydgehalt auch erhöhte Rückstände im Ofenausstrag auftreten. Ferner werden hierbei Produkte gebildet, deren Siedepunkte unter dem des Butandiols liegen und im Butandiolverlauf enthalten sein können. (Vermutlich Acetale)

9.) Acetaldehyd.

Beim Erhitzen von reinem Butandiol mit Nickelkontakten auf 160 - 220° im Stickstoffstrom wird an leichtflüchtigen Substanzen neben Furan etwas Acetaldehyd gebildet (1,6% d.Th.).

10.) C₆-Aldehyd.

Beim Erhitzen von Butandiol nach 9.) entsteht ferner ein hochsiedender Aldehyd. Die Analyse des Dinitrophenylhydrazons läßt eine



11.) C₆H₁₀O₂-Verbindungen

werden beim Überleiten von Crotonaldehyd über Kupferkatalysatoren erhalten.

12.) n-Butyraldehyd ist im Ofenausstrag der Butindiolhydrierung besonders gegen Ende der Kontaktperioden nachzuweisen.

Butandiolrückstand.

Wie bereits im Bericht vom 10.11.43 erwähnt, werden etwa 50% des in der technischen Butandiollösung enthaltenen uneinheitlichen Rückstandes (5,5 - 6% bezogen auf Butandiol) beim Hydrierprozeß neu gebildet, wobei $\frac{1}{4}$ davon auf org. Verunreinigungen der Butandiollösung, die restlichen 75% auf Nebenreaktionen im Hydrierofen zurückzuführen sind. Rückstandsneubildung: Zusätzlich 2,5% d.Th.

Als rückstandsbildende Nebenreaktionen wurden hauptsächlich folgende ermittelt:

- 1.) Durch Einwirkung von Hydrierkatalysatoren auf Butandiol werden neben 55% d.Th., an Oxybutyraldehyd etwa 10-15% d.Th., an Rückstand bzw. hochsiedenden Anteilen gebildet.
- 2.) Verhartung des aus Butandiol entstehenden Crotonaldehyds, wobei wasserunlösliche Harze entstehen.
- 3.) Einwirkung von Formaldehyd auf Butin = bzw. Butandiol.

Weitere Rückstände bzw. hochsiedende Substanzen entstehen bei der Hydrierung von Propargylalkohol, die aber bei der geringen Propargylalkoholkonzentration in Butindiol (unter 0,1%) keine wesentliche Rolle spielen dürften, es sei denn, was nach Laborversuchen möglich, im Hydrierofen aber selbst noch nicht festgestellt werden konnte, daß Butindiol bei Anwesenheit von Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren in Propargylalkohol bzw. Propionaldehyd aufgespalten wird.

Auch die Bildung von C₆-Aldehyden aus Butindiol und Butandiol durch Einwirkung von Dehydrier- und Hydrierkatalysatoren dürfte durch weitere Kondensationsvorgänge zu Rückständen führen.

Butandiol-Oxybutyraldehyd-Umlagerung.

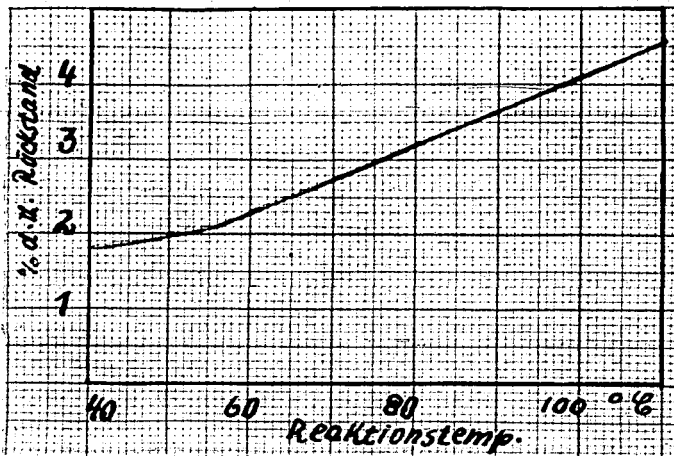
Durch einfaches Erwärmen einer wässrigen Butandiollösung mit Hydrierkatalysatoren, am besten Nickel oder Nickel mit Zusätzen können etwa 55% des Butandiols in γ -Oxybutyraldehyd umgelagert werden (siehe Bericht vom 10.11.43). Hierbei entstehen aus Butandiol bzw. Oxybutyraldehyd 10 - 15% einer zähen hochsiedenden Substanz, die vermutlich einen wesentlichen Anteil des Butandiolrückstandes ausmacht. Die Menge des im Rührversuch gebildeten Rückstandes steigt mit zunehmender Versuchsdauer und Temperatur. Im kontinuierlichen Hydrierprozeß werden zu Beginn einer Kontaktperiode etwa 4% d.Th., nach 3 Wochen Betriebsdauer bis gegen Ende der Kontaktperiode etwa 20 - 24% d.Th. Oxybutyraldehyd gebildet, welcher dann im weiteren Verlauf hauptsächlich zu Butandiol hydriert wird. Bei Kontaktvergiftungen z.B. durch CO, Cl oder S wurden Spritzen von 35 - 40% d.Th. Oxybutyraldehyd im Ofen beobachtet, ohne daß jedoch hierbei eine merkliche Mehrbildung an Rückstand festgestellt werden konnte.

Da auch an den ersten Betriebstagen einer Kontaktperiode, wo kaum oder nur wenig Oxybutyraldehyd im Ofen gebildet wird, eine gleich hohe Rückstandsbildung erfolgt, ist anzunehmen, daß der Rückstand nicht nur über die Aldehydstufe, sondern auch aus Butandiol selbst unter dem Einfluß von Nickelkatalysatoren (z.B. durch Dimerisierung oder Ätherbildung) entsteht. Mit Abklingen der hohen Anfangsaktivität des Katalysators wird die Rückstandsbildung innerhalb gewisser Grenzen teilweise über die Aldehydstufe verlaufen, ohne sich jedoch wesentlich in der Zusammensetzung (C-H-O-Verhältnis) und in der Menge zu ändern.

Die Menge des bei der Hydrierung von Butindiol anfallenden Rückstandes ist weitgehend von der Reaktionstemperatur und der Art des Katalysators abhängig, was am besten bei diskontinuierlichen Rollbombeversuchen festzustellen ist. Der Bombeninhalt wurde bei diesen Vergleichsversuchen vor der Wasserstoffaufpressung auf die entsprechende Temperatur d.h. unter Berücksichtigung der Wärmetönung etwa 10° unter die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. (Abb.1)

Abbildung 1

Reaktionstemperatur und Rückstand im diskontinuierlichen Versuch



Beim kontinuierlichen Hydrierverfahren ist diese Abhängigkeit der Rückstandsbildung von der Reaktionstemperatur innerhalb der üblichen Hydriertemperaturen (20°-50° Ofeneingang, 50-130° Hauptreaktionstemperatur) kaum festzustellen, was auf die vorteilhafte durch die Kreisgasregulierung bedingte gleichmäßige Temperaturverteilung im Ofen (Temperaturgefälle) zurückzuführen ist. Höhere Ofeneingangstemperaturen führten auch hier bei einigen Hydrierversuchen mit geringem Kreislaufgas zu einem stark erhöhten Rückstand. (Tab.1)

Tabella 1

Kontakt	Träger	Ofeneingang Temperatur	Höchsttemperatur	% d.Th. Rückstand
Ni-Cu-Cr 16:3,2:1,2	Kieselstrg.	45°C	90°C	3,18
		60°C	97°C	4,1
		110°C	125°C	6,05
Ni-Cu-Cr 16:5:0,7	Silicagel	55°C	93°C	3,5
		89°C	110°C	5,3
Ni-Mn 16:4,8	Silicagel	43°C	85°C	2,7
		70°C	95°C	3,3
		95°C	130°C	3,95

10 Ltr.App. (Techn. Butindiollösung 30-33%lg)

-/-

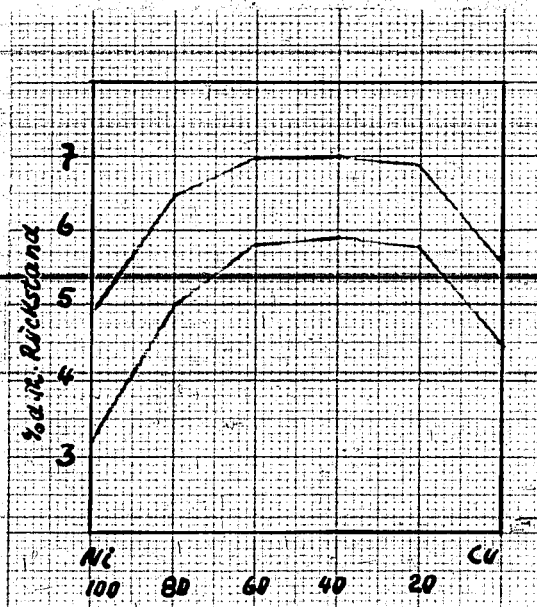
Ein starker vorübergehender Anstieg der Rückstandsbildung wurde im 1 m³- und 8 m³-kontaktfassenden Ofen nach einer plötzlichen Kreislaufgasstörung beobachtet, (Ausfall der Umlaufpumpe) nachdem die Reaktionstemperaturen im oberen Drittel des Ofens auf 200-250°C angestiegen waren. Die Ofenausträge der nächsten 24 Stunden enthielten hier nach der Störung anstelle der üblichen 2,7% d.Th. 4,0 bzw. 4,7% d.Th. an Rückstand.

Katalysator und Rückstand.

Auch der Kontakt, sowohl das Metall bzw. Metallgemisch als auch der Träger beeinflussen in hohem Maße die Rückstandsbildung, wobei inaktive Katalysatoren mehr Rückstand erzeugen. Der Kontakt mit geringerer Wirksamkeit stets mehr Oxybutyraldehyd erzeugen, ist anzunehmen, daß diese Mehrbildung an Rückstand, begünstigt durch eine geringere Hydriergeschwindigkeit hauptsächlich über die Oxybutyraldehydstufe verläuft. Sehr aktive Katalysatoren, wie Ni-Raney und chromierte Nickelkontakte ohne Träger ergeben bei einer minimalen Oxybutyraldehydbildung etwa 1,8% d.Th. an Rückstand. Trägerkatalysatoren und Zusätze von Kupfer zum Nickel bewirken eine um 1,0 - 1,5% d.Th. erhöhte Rückstandsbildung. Das Maximum der Rückstandsbildung liegt bei Ni-Cu-Katalysatoren sowohl bei trägerfreien als auch bei Trägerkatalysatoren bei einem Gehalt von etwa 60-Atom% Kupfer. (Abb.2)

Abbild 2

Ni-Cu-Katalysatoren und Rückstand



techn. Butindiol 30%ig, 1,0% CH₂O; Karb.Kontakte
a) trägerfrei
b) auf SiO₂

Auch von der Art des Kontaktträgers ist die Rückstandsbildung abhängig, wie einige Bombenversuche in der nachstehenden Tabelle zeigen. (Tab. 2)

Tabelle 2

Kontaktträger und Rückstandsbildung im diskontinuierlichen Versuch

	Ni-Mn-Al 40:8:1,5	Ni-Al 40:3,4	Ni-Cr-Mn 40:8:2	Ni-Cu-Al 40:8:1,8
Bimsstein	2,0 % d.Th.	2,6 % d.Th.	4,0 % d.Th.	3,65 % d.Th.
Kieselgur	2,4 % d.Th.	2,8 % d.Th.	3,7 % d.Th.	-
A-Kohle	2,7 % d.Th.	3,0 % d.Th.	5,6 % d.Th.	-

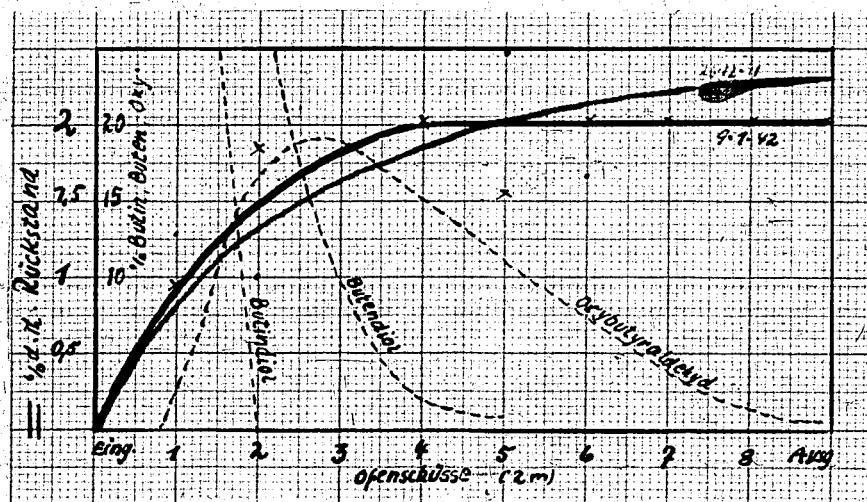
Butindiol dest. 34,6 %ig, 35°C, 100-200 atü.

Kupferkatalysatoren erzeugen bei der Hydrierung von Butindiol stets mehr Rückstand (1-2% d.Th. Mehrbildung), was nicht auf eine Oxybutyraldehydbildung, denn diese ist bei Kupfer gering, sondern auf andere Einflüsse wie z.B. die stark dehydrierende Wirkung zurückzuführen sein dürfte. Bei der Hydrierung von Propargylalkohol zu Propanol ist die Rückstandsbildung von Kupferkatalysatoren gegenüber Nickelkatalysatoren sogar um 60-65% d.Th. erhöht. Da diese Rückstände, wie später noch beschrieben wird, hauptsächlich durch Dimerisierung von Propargylalkohol entstehen, ist auch ein ähnlicher Einfluß bei der Hydrierung von Butin- bzw. Butendiol nicht ausgeschlossen.

Der Verlauf der Rückstandsbildung im Hydrierofen läßt sich mit Hilfe der Zapfproben leicht verfolgen. Es zeigt sich, daß der größte Teil des Rückstandes im oberen Drittel des Ofens gebildet wird, in der Zone, in der Butendiol gebildet, hydriert und umgelagert wird. (Abb. 3)

Abbildung 3

Rückstandsbildung im kontinuierlichen Hydrierprozeß
(Zapfproben Sekte 26.12.41 und 9.1.42)



Butandiolrückstand aus gereinigtem Butindiol (dest. + unkrist.).

Wie schon erwähnt, werden 25% des im Hydrie rprozess neu gebildeten Rückstandes durch Verunreinigungen der Butindiellösung verursacht, wie aus kontinuierlichen Vergleichsversuchen hervorgeht. (Tab.3)

Tabelle 3

Butandiolrückstand aus techn., dest. und unkrist. Butindiol

Butindiol	% d.Th. Rückstand	Butandiol-ausbente	% d.Th. Butanol	Jedzahl	Carb.Zahl
techn.	4,3	94,4	1,2	0,7	2,5
dest.	3,59	95	1,17	0,5	1,0
dest. + unkrist.	3,2	95,2	1,1	0,3	0,7

1,5 Ltr. App. Ni-Cu-Mn-Kontakt auf Silicagel, Reaktionstemperatur 35-75°C

Die Analyse des aus gereinigtem Butindiol bei der Hydrierung erhaltenen Rückstandes läßt deutlich die Summenformel des Butendiols bzw. Oxybutyraldehyds erkennen.

a) Rückstand aus Essigester umgelöst.

C = 55,49 %

H = 8,63 % C:H:O = (4,2:7,8:2)x

O = 35,2 %

b) Destillierter Rückstand.

(Ein Teil der Unterlagen ging durch Feindeinwirkung verloren)

Tabelle 4

Kp. 0,5 = 100-175°

Frakt.	c	H	O	OH.Z.	Wassergehalt	Mol	Summenformel
1	56,48	8,55	35,2	-	0,5		(4,27:7,73:2)x
2	55,07	9,22	36,1	372	0,3		(4,06:8,13:2)x
3	55,85	9,21	35,0		0,8		(4,2:8,3:2)x
4	56,61	8,7	34,4	341	0,2	167	(4,4:8,02:2)x
5	58,15	8,93	32,7	455	0,36		(7,1:13:3)x
6	56,48	9,08	34,6	-	0,33		(4,35:8,35:2)x

Hauptfr. = Fr. 4, Kp. 0,5 ca. 180-145°C

Die Destillation zeigt, daß der Rückstand nicht einheitlich ist, sondern unter Berücksichtigung der schlechten Fraktionierung Produkte enthält, die einem



Körper entsprechen und wahrscheinlich durch Ätherbildung aus 2 oder mehreren Molekülen Butendiol oder Oxybutyraldehyd entstanden sein dürften. Ein anderer Teil mit der Zusammensetzung:



dürfte dimeres Butendiol bzw. Oxybutyraldehydderivat sein.

Ein diskontinuierlicher Butindiol-Hydrierversuch ergab einen Rückstand, dessen Analyse annähernd gleiche Werte ergab.

C	H	O	C:H:O = (4,4:9:2)x
56,57	9,76	34,2	

Beim Ausfall einer Umlaufpumpe wurde nach dem üblichen Temperaturanstieg im techn. Hydrierofen ein stark angereicherter wasserlöslicher Rückstand aus dem Kontakt isoliert, dessen Analyse ähnliche Werte ergab:

C = 55,73	H = 9,57	O = 33,8	C:H:O = (4,23:9:2)x
-----------	----------	----------	---------------------

(Der Rückstand enthält noch geringe anorgan. Verunreinigungen)

Rückstand bei der langsamen Hydrierung von Butindiol.

Bei der Hydrierung von dest. Butindiol (90°C, 200 atü, 15 Stunden) im Autoklavon bei Gegenwart eines weniger aktiven Katalysators wurden bei einer stark erhöhten Oxybutyraldehydbildung (35% d.Th.) etwa 13% d.Th. an hochsiedenden Produkten gebildet.

Die Destillation und Analyse dieses Rückstandes ergab folgende Werte (Tab. 5):

Tabelle 5

Frakt.	Kp ₂	Menge g	J.Z.	G.Z.	OH.Z.	C	H	O	Summenformel
1	107-113°	23,4	14	200	656	57,83	10,4	32	(4,8:10,4:2)x
2	113-118°	16,0	32	220	555	58,58	9,86	31,3	(5,0:10,1:2)x
3	118-155°	24,0	51	168	456	60,8	9,68	29,8	(8,08:15,7:3)x
4	155-210°	58,0	43	160	482	60,8	9,1	30,4	(8,0:14,4:3)

nicht destillierter Rückstand = 71 g

Die hohe Carbonylzahl deutet darauf hin, daß der bei der langsamen Hydrierung hauptsächlich gebildete $C_8 H_{16} O_3$ - bzw. $C_8 H_{14} O_3$ -Körper aus Oxybutyraldehyd entstanden ist.

Rückstand bei der Butendiol-Oxybutyraldehydulagerung.

Durch Behandeln von Butendiol mit Nickelkatalysatoren läßt sich dieses, wie schon erwähnt, zu 50-60% in Oxybutyraldehyd umwandeln, wobei etwa 10-15% eines höher siedenden Produktes gebildet werden.

Aus 2,5 kg Butandiol wurden hierbei 385 g Rückstand erhalten.

Die Analyse ergab, daß auch hierbei überwiegend $C_8 H_{16} O_3$ -Körper gebildet werden. (Tab. 6)

Tabelle 6

Kp 0,5	Menge	C.Z.	Br.Z.	OH.Z.	C	H	O	Summenformel
128-138°	100 g	19,5	162	372	59,08	9,29	31,7	(7,44:13,95:3)
138-160°	35 g	23,2	124	693	61,11	9,68	30,0	(8,18:15,3:3)
160-180°	20 g	17,2	89	597	62,74	9,27	25,3	(8,82:15,6:3)
über 180° (nicht dest.)	230 g	-	90	530	62,6	9,23	25,4	(8,8:15,5:3)

Butandiolrückstände aus techn. Butandiol.

Wasserunlösliche Harze.

Gegen Ende der Kontaktperioden kann aus den Produktabstreifern ein wasserunlösliches Harz isoliert werden, dessen Analyse auf ein Crotonaldehydderivat schließen läßt. Wie eingangs schon erwähnt, bildet sich Crotonaldehyd aus Butandiol durch Einwirkung von Dehydratier-, in geringem Maß auch Hydrierkatalysatoren bei mäßig erhöhten Temperaturen. Da Dehydratierungsprodukte wie Furan und Butyrolakten hauptsächlich gegen Ende der Kontaktperioden auftreten, dürfte auch Crotonaldehyd in diesem Stadium verstärkt gebildet werden.

Die Analyse eines derartigen Rückstandes ergibt nach Entfernung der anorgan. Bestandteile folgende Werte:

C	H	O	OH.Z.	Mol	Summenformel
67,23	9,56	22,9	33,9	233	(3,91:6,63:1)x

Eine Fällung des in Alkohol gelösten Harzes in 2 Fraktionen zeigt, daß kein einheitliches Kondensationsprodukt vorliegt.

Tabelle 7

	C	H	O	OH.Z.	Mol	Summenformel
1 Fr.	66,55	8,76	23	318	143	(5,86:6,06:1)x
2 Fr.	70,13	9,11	21,1	320	293	(4,42:6,8:1)x

Eine genauere fraktionierte Fällung ergab, daß das Harz aus einem Gemisch von überwiegend $(C_4 H_6 O)_x$ -Körpern neben $(C_8 H_{12} O)_x$ -Körpern besteht. (Tab. 7)

Tabelle 8

Frakt.	C	H	O	Summenformel	J.Z.	C.Z.	OH.Z.	Mol.
1	72,86	8,74	18,1	(5,36:7,6:1) _x	120	260	160	313

Fraktion 1 nochmals fraktioniert

Frakt.	C	H	O	Summenformel	J.Z.	G.Z.	OH.Z.	Mol
1a	75,97	9,64	12,5	$(8,1:12,8:1)_x$	-	-	87	-
1b	74,41	9,95	16,4	$(8,05:8,65:1)_x$	-	-	154	435
1c	73,57	8,6	18,1	$(8,45:7,56:1)_x$	-	-	159	421
1d	72,51	8,68	19,1	$(8,07:7,24:1)_x$	-	-	211	558

2	71,51	8,36	19,8	$(4,8:6,7:1)_x$	118	230	214	494
3	70,15	8,17	21,9	$(4,25:5,8:1)_x$	125	180	268	427
4	69,40	8,1	22,3	$(4,15:5,82:1)_x$	114	165	244	395
5	69,03	8,07	22,8	$(4,05:5,58:1)_x$	107	175	247	409

Bei einem Technikumsversuch (35 Ltr.App.) trat nach einer plötzlichen Kontaktvergiftung (vermutlich durch zu hohe Reaktionstemperaturen) ein wasserunlösliches Harz im Ofenaustrag auf, das aus einem

benzollöslichen Bestandteil mit der Zusammensetzung:

C	H	O	Mol	Summenformel
77,72	9,31	12,8	314	$(8,06:11,6:1)_x$

und einem

methanollöslichen Bestandteil mit der Zusammensetzung:

C	H	O	Mol	Summenformel
67,09	9,9	22,2	174	$(4,0:7,06:1)_x$

Die Untersuchung eines anderen, aus Methanol gefällten Harzes ergab ähnliche Werte.

Tabella 9

Frakt.	C	H	O	Mol	OH.Z.	Summenformel
1	73,85	8,7	16,7	424	221	$(5,95:8,3:1)_x$
2	69,16	8,21	21,6	298	158	$(4,27:6,03:1)_x$
3	66,54	8,35	24	263	158	$(3,69:5,5:1)_x$

Wasserlöslicher techn. Rückstand:

Der in Wasser lösliche, technische Butindiolrückstand, in dem auch der Butandiolrückstand enthalten ist, kann durch Ansäuern der wässrigen Lösung mit anorgan. Säuren von süßen Harzen befreit werden, die in dem aus reinem Butindiol bei der Hydrierung erhaltenen Rückständen nicht enthalten sind. Bei einem Ph von 3-4 fallen etwa 27% des gelösten Rückstandes als dunkles süßes Harz aus, das mit Alkali leicht wieder in Lösung geht und durch Umfällen s.T. als schwach braun gefärbtes Pulver erhalten werden kann. Es ist anzunehmen, daß es sich hier hauptsächlich um Butindiolrückstände handelt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Gefälltes Harz (27% des Rückstandes)

Mol	OH.Z.	C	H	O	Summenformel
357	257	60,6	8,53	22,04	(4,02:6,15:1) ₂

Nach Ausfällung der Harze bleibt ein Rückstand übrig, der etwa zur Hälfte in Essigester löslich ist. (Tab. 10)

Analysendaten:

Tabelle 10

Essigesterlöslicher Teil (3 verschiedene Rückstände) 32% des Rückstandes

C	H	O	OH.Z.	Mol	Summenformel
60,13	9,61	30,0	590	210	(8,0:15,2:3)
59,66	9,97	30,7	646	-	(8,5:16,3:3)
59,11	9,84	31,3	674	-	(7,55:15,2:3)

Leicht ätherlöslicher Teil (7,5% des Rückstandes)

C	H	O	OH.Z.	I.P. 0,7	Summenformel
58,35	10,31	31,3	750	108-130	(5,0:10,5:2)
58,34	9,94	31,3	689	130-142	(5,0:10,1:2)
59,63	9,82	30,1	643	142-190	(7,95:15,6:3)

Essigester-schwerlöslicher Teil (41% des Rückstandes)

C	H	O	OH	Mol	Summenformel
59,72	8,39	30,7	690	172	(4,74:8,9:2)

170000174

Destillationsprodukte des techn. Rückstandes.

Durch Destillation im Hochvakuum kann man aus dem techn. Rückstand etwa 26% Destillation, nach Ansäuern des während der Destillation stark alkalisch werdenden Rückstandes sogar 50% Destillat erhalten. Das Destillat ist ein gelb-grün gefärbtes sähes Öl, das durch Nachhydrierung völlig farblos wird.

Destillation des Roh-Rückstandes.

6,8 kg Rückstand (im Technikum Lu 6 anfallend, 5.9.38) wurden bei 1 mm Hg ausdestilliert (90-190°C), wobei 1,77 kg Destillat erhalten wurde. Aus dem Destillat wurde ein

leicht Etherlöslicher Teil = 0,37 kg und ein
" wasserlöslicher Teil = 1,38 kg

erhalten.

Destillation und Analyse der Etherlöslichen Substanz.
(5,5% des Rückstandes)

Kp ₁	Menge g	J.Z.	G.Z.	Mol	C	H	Summenformel
90 - 123°	47,0	115	38	123	67,59	9,47	(7,68:13,12:2)
		0	0	nachhydriert	66,38	9,57	(7,5:13,2:2)
123 - 170°	120,0	116	31	163	67,05	9,81	(7,76:13,4:2)
		0	0	nachhydriert	66,28	9,62	(7,35:12,7:2)
170 - 190°	125,0	120	28	230	67,47	9,45	(7,8:13:2)

Destillation und Analyse des wasserlöslichen Anteils
(20% des Rückstandes)

Kp ₂	Menge g	J.Z.	G.Z.	Mol	C	H	Summenformel
100 - 150°	357	65	11	120	60,05	10,04	(8,05:16:3)
		0	0	nachhydriert	59,89	10,66	(8,1:17:3)
150 - 184°	487	90	0	333	60,94	9,17	(8,1:14,4:3)
		0	0	nachhydriert	60,36	9,95	(8,15:16:3)
184 - 192°	105	84	11	800	60,9	10,0	(8,4:16,6:3)

Der wasserlösliche Anteil des Destillates (20% des Rückstandes) besteht zum größten Teil aus (C₈-H₁₆-O₃)-Körpern, wie sie bei der Butandiolumlagerung erhalten werden.

159 kg Roh-Rückstand aus Lu 532 wurden bei 23 mm Hg ausdestilliert, wobei 24,7 kg Destillat anfiel. Das Destillat wurde nachhydriert und z.T. destilliert.

-/-

Kp ₂₀	Menge g	J.F.	O.F.	Mol	C	H	O	OH.Z.	Summenformel
100 - 112°	1 080	2,0	0,9	114	62,65	10,08	27,1	386	6,12:11,8:2
112 - 116°	1 088	1,5	0,5	121	62,82	10,23	27,3	399	6,14:12:2
116 - 123°	1 070	2,9	0	122	62,27	10,26	27,1	465	6,14:12:2
123 - 136°	800	3,3	0,4	115	60,3	10,84	28,7	732	5,9:12:2
136 - 158°	700	1,2	0	112	59,08	11,11	30,0	874	5,26:11,8:2

Kp₁₀

110 - 118°	1 100	2,6	1,4	118	60,59	10,59	28,8	644	5,6:11,7:2
118 - 122°	1 060	1,7	1,1	116	60,2	11,38	28,2	767	5,68:12,3:2
122°	1 050	2,2	1,5	115	60,0	11,26	29,1	808	5,5:12,2:2
122 - 130°	950	2,2	1,6	116	60,17	11,19	28,9	808	5,6:12,3:2
130 - 140°	800	2,3	2,0	125	61,01	10,94	27,8	730	5,85:12,4:2

Kp_{0,5}

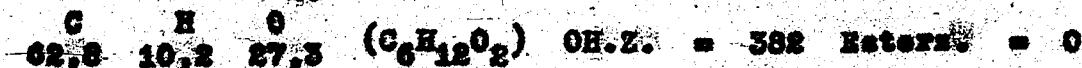
163 - 165°	908	6,7	7,7	173	61,5	9,58	28,5	582	8,5:16,0:3
165 - 170°	1 000	5,7	6,3	172	61,21	10,17	28,2	616	8,7:17:3
170 - 172°	1 038	5,5	4,5	177	60,59	10,19	29,0	680	8,4:16,7:3
172 - 176°	1 030	5,1	3,3	169	60,35	9,73	30,2	701	8,0:15,4:3
176 - 185°	1 480	3,9	3,8	169	60,11	10,21	29,3	716	8,2:16,6:3

Der Rückstand, besonders der hochsiedende Teil, zersetzt sich z.T. beim Destillieren unter Wasserabspaltung und Bildung niedriger siedender Substanzen.

Nach der Analyse sind im Destillat etwa 9,4 kg (d.h. 6,3% des Rückstandes) einer Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$ enthalten. Ein geringer Gehalt an $C_8H_{16}O_3$ -Körpern ist möglich. Der Rest des Destillates dürfte hauptsächlich aus $(C_8H_{16}O_3)$ -Körpern bestehen.

Veresterung einer Rückstandsfraction.

50 g der Fraction Kp₂₀ = 112 - 116° von der Zusammensetzung



wurden mit Essigsäureanhydrid verestert und 55 g eines Produktes mit folgenden Analysen erhalten:

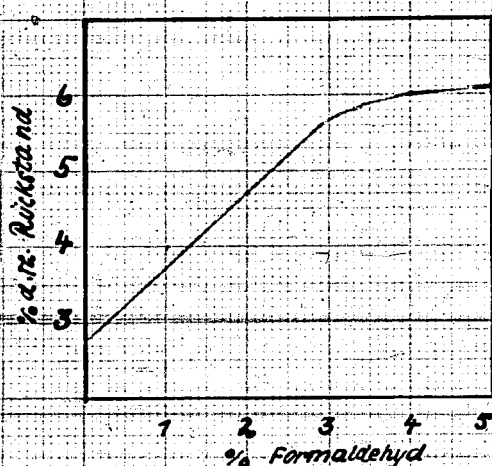
C	H	O	Ester-Zahl
69,61	8,57	31,8	536

Rückstandsbildung durch Einwirkung von Formaldehyd auf Butin- bzw. Butendiol.

Die techn. Butindiollösung enthält wechselnde Mengen Formaldehyd, in der Regel unter 0,5%. Wie diskontinuierliche Vergleichsversuche ergaben, tritt, abhängig von der Hydriertemperatur, mit steigendem Formaldehydgehalt eine Rückstandsvermehrung im Hydrierofen ein. Von 5% Formaldehyd an aufwärts tritt keine wesentliche Steigerung der Rückstandsbildung mehr ein, doch werden die Jod- und Carbonylzahlen des hydrierten Produktes stark beeinträchtigt.

Abbild 4

Formaldehyd und Rückstandsbildung im Hydrierofen
Diskontinuierliche Rollbombenversuche



Formaldehyd ist mit Nickel unter den Bedingungen der Butindiolhydrierung schwer zu hydrieren. In Rollbombenversuchen bei 200 atm wurden bei der Hydrierung einer 10%igen CH_2O -Lösung folgende Werte erhalten:

Temperatur	Ni-	80°	100°	110°	120°	Cu	85°
%Formaldehyd	Raney	28%	43%	52%	64%	Kontakt	99,9%

Auch bei der Hydrierung von Butendiol treten bei Gegenwart von Formaldehyd erhöhte Rückstände im Austrag auf. Reines Butendiol (30%ige wässrige Lösung) hydriert ergibt nur 0,2 - 0,5% d.Th. Rückstand. Ein Gehalt von 3% Formaldehyd bewirkt hier eine Rückstandsvermehrung von 0,2 auf 2-4,2% d.Th.

Neben der erhöhten Rückstandsbildung wurde bei der Hydrierung einer formaldehydhaltigen Butin- und Butindiollösung eine verstärkte Butolvorlaufbildung beobachtet. (Bei 3% Formaldehyd Anstieg von 0,7-1 auf 2,3-2,7% d.Th.) Die Nebenprodukte werden in beiden Fällen durch Anlagerung von Formaldehyd an Butendiol unter Bildung von C_5 -Körpern entstehen; die Vorlaufsubstanzen ferner durch Acetalbildung.

Bildung von C_5 -Körpern.

Bei der Hydrierung einer 3,5% formaldehydhaltigen Butindiollösung wurde ein Aldehyd im Austrag mit Dinitrophenylhydrazin isoliert, dessen Analyse folgende Werte zeigt:

C H N O C₁₁ H₁₂ N₄ O₂₃.
 47,35 4,35 20,13 23,2

Dies entspricht einem Aldehyd von der Zusammensetzung



Bei einem anderen Hydrierversuch wurde ein Aldehyd festgestellt, dessen Dinitrophenylhydrasen folgende Zusammensetzung hatte:

C H N O C_{11,2} H_{14,2} N₄ O_{4,85}.
 47,37 5,66 19,78 27,6

Dies entspricht einem



Dinitrophenylhydrasen (in beiden Fällen) F.P. 147° (3 mal krist. aus Alk.)

Bildung von C₆-Körpern.

1.) Aus Butindiol:

Beim Überleiten einer 70%igen reinen wässrigen Butindiollösung (P_n = 27) über einen Cu-Ag-Kontakt (15:5) bei 200° im H₂-Strom wurden Carbonylverbindungen erhalten.

Die CO₂-Vorlage enthielt eine flüssige Carbonylverbindung (6% d.Th.). Das Dinitrophenylhydrasen hatte folgende Zusammensetzung:

C H N O
 51,11 4,8 19,85 24,6.

C 12,3 H 13,8 N 4 O 4,4 entspricht einem C₆H₁₀O-Körper

oder C 11,2 H 12,5 N 3,63 O 4 " " C₅H₈O "

Der Kaltabscheider enthielt eine höher siedende Carbonylverbindung (30% d.Th. Analyse des Dinitrophenylhydrasons:

C H N O
 45,23 3,38 23,7 29,5

C_{8,4} H_{7,9} N₄ O_{4,34} entspricht einer C₄H₆O₂-Verbindung (Vinylacrylnylket)

2.) Aus Crotonaldehyd:

Beim Überleiten von Crotonaldehyd über einen Cu-Ag-Kontakt (15:5 auf Silice bei 200° wurden höher siedende Substanzen erhalten.

Tabelle 11

	C	H	O	Summenformel
Kp. 110-120°	62,91	6,7	28,6	5,8:9,6:2
120-150°	62,72	8,39	29,1	5,76:9,3:2
150-175°	63,29	8,37	28,1	6,0:9,5:2
175-190°	67,44	8,0	24,7	7,3:10,3:2

C H N O $C_{11} H_{12} N_4 O_{23}$
 47,35 4,35 20,15 28,2

Dies entspricht einem Aldehyd von der Zusammensetzung



Bei einem anderen Hydrierversuch wurde ein Aldehyd festgestellt, dessen Dinitrophenylhydrasen folgende Zusammensetzung hatte:

C H N O $C_{11,2} H_{14,2} N_4 O_{4,86}$
 47,37 5,06 19,78 27,6

Dies entspricht einem



Dinitrophenylhydrasen (in beiden Fällen) F.P. 147° (3 mal krist. aus Alk.)

Bildung von C₆-Körpern.

1.) Aus Butindiol:

Beim Überleiten einer 70%igen reinen wässrigen Butindiollösung (P_n = 27) über einen Cu-Ag-Kontakt (15:5) bei 200° im H₂-Strom wurden Carbonylverbindungen erhalten.

Die CO₂-Vorlage enthielt eine flüssige Carbonylverbindung (6% d.Th.). Das Dinitrophenylhydrasen hatte folgende Zusammensetzung:

C H N O
 51,11 4,8 19,25 24,6.

C 12,5 H 13,8 N 4 O 4,4 entspricht einem C₆H₁₀O-Körper
 oder C 11,2 H 12,5 N 3,65 O 4 " " C₅H₈O "

Der Kaltabscheider enthielt eine höhersiedende Carbonylverbindung (30% d.Th. Analyse des Dinitrophenylhydrasons:

C H N O
 45,23 3,38 23,7 29,5

C_{8,4} H_{7,9} N₄ O_{4,34} entspricht einer C₄H₈O₂-Verbindung (Vinylacrymethyle)

2.) Aus Crotonaldehyd:

Beim Überleiten von Crotonaldehyd über einen Cu-Ag-Kontakt (15:5 auf Silice bei 200° wurden höher siedende Substanzen erhalten.

Tabelle 11

	C	H	O	Summenformel
Kp. 110-120°	62,91	8,7	28,6	5,8:9,6:2
120-150°	62,72	8,39	29,1	5,76:9,3:2
150-175°	63,29	8,37	28,1	6,0:9,5:2
175-190°	67,44	8,0	24,7	7,3:10,3:2

3.) Aus Butendiol:

Erhitzt man Butendiol (dest.) mit Nickelkatalysatoren im N_2 -Brom auf 160 - 190° im Rührkolben, dann findet unter teilweiser Wasserabspaltung eine heftige Reaktion statt, wobei neben Dehydrierungsprodukten hauptsächlich Carbenylverbindungen gebildet werden. Die Produkte wurden über ein Steigrohr aus dem Rührgefäß im N_2 -Brom abdestilliert. Die Vorlage enthält eine hochsiedende Carbenylverbindung neben Butyrolakten, Wasser und Butendiol. Siedepunkt des Gemisches 102 - 245°.

Die Analyse des Dinitrophenylhydrazons läßt eine $C_6H_{12}O_2$ -Verbindung erkennen.

C	H	N	O	C_{12}	H_{16}	$N_{3,6}$	O_5
49,33	5,55	17,73	27,7	- C_6	H_4	N_4	O_3
				C_6	H_{12}	O_2	

Aus 500 g Butendiol wurden hierbei erhalten:

- 50 g Rückstand (10%)
 - 210 g einer hochsiedenden Carbenylverbindung (42%)
 - 65 g Wasser (13%)
 - 63 g Butendiol (12,6%)
 - ca 14 g Furan (3,5%)
 - 9 g Acetaldehyd (1,8%)
 - 20 g Butyrolakten (4%)
 - 65 g Verlust (13%).
- } in der CO_2 -Vorlage

Acetaldehyd aus Butendiol.

Die CO_2 -Vorlage enthält eine leicht flüchtige Carbenylverbindung (neben Furan). Analyse des Dinitrophenylhydrazons:

C	H	N	O	$C_{8,07}$	$H_{7,8}$	$N_{3,8}$	O_4
43,62	3,55	24,13	28,9				

entspricht einem C_2H_4O -Aldehyd.

Rückstandsbildung und P_h .

Die Rückstandsbildung bei der Hydrierung von Butindiol ist ferner vom P_h der Lösung abhängig. Wie Bombenversuche mit einer reinen 30%igen wässrigen Butindiol-Lösung zeigen, wird im sauren Medium weniger, im stark alkalischen Medium bis zu 50% mehr an Rückstand gebildet. (Tab.12)

Tabelle 12

P_h	4	5	6	7	8	9
% d.Th. Rückstand	2,4	2,3	2,6	2,6	2,9	3,6

Kontakt: Ni-Raney, Reaktionstemperatur 50°-55°.

Dehydrierung von Butendiol rein.

Reaktionstemperatur 180 - 220°C. 1 m Ofen, 30 mm Durchmesser. Zulauf 50 ccm/Std.

1.) Kupfer-Silber-Kontakt auf Silicagel, N_2 -Brom

Es wurden erhalten: % (Zn)

Furan	20,0	%
Crotonaldehyd	18,0	%
Butyrolaktam	35,0	%
Rückstand	9,0	%
Verlust	7,0	%
Rest Butandiol		

2.) N.N.Kontakt (Cu-Cr 20:1) H₂-Strom

Crotonaldehyd	21	%
Butyrolaktam	24	%
Furan	12	%

Bei Anwendung einer 65%igen wässrigen Lösung wurden 25% Crotonaldehyd und 12% Furan erhalten.

3.) Kupfer-Chrom-Kontakt 15:5 auf Silicagel, H₂-Strom

Crotonaldehyd	25	%
Butyrolaktam	19	%
Furan	25	%

in H₂-Strom wurden hierbei 35% Butyraldehyd gebildet.

4.) Nickel-Kupfer-Kontakt (13:40)

34 % Crotonaldehyd.

Butandiol

Im kontinuierlichen Hydrierverfahren läßt sich Butandiol aus Butindiol bei Anwendung von Kupferkatalysatoren in 70 - 80% Ausbeute herstellen. Bei der diskontinuierlichen Hydrierung in der Kolbenzelle bei 150 - 200° wird nur eine Ausbeute von 30 - 40% erzielt, wobei ein großer Teil des Butindiols durch Zersetzung verloren geht, (bis zu 40%).

Butindiolzersetzung (diskontinuierliche Versuche)

Behält man eine wässrige Butindiollösung bei Gegenwart eines Kupferkatalysators (N.N.K.) 10 Stunden auf 200° in der Kolbenzelle, dann gehen etwa 60% des Butindiols durch Zersetzung verloren. An abgespaltenen gasförmigen Bestandteilen konnte CO, H₂ und C₂ nachgewiesen werden. Das restliche Butindiol wurde durch den freigesetzten Wasserstoff größtenteils in Butandiol übergeführt, wie die nachstehende Analyse zeigt:

Kp₁₆ 128 - 132°, C 54,75 H 8,85 O 36,6 C_{4,0} H_{7,7} O₂.

In der CO₂-Vorlage waren eine leicht flüchtige Verbindung enthalten. Die Analyse zeigt:

C 72,74 H 6,33 O 20,8 C_{4,67} H_{4,81} O.

Mit der Fichtenspanreaktion konnte Furan nachgewiesen werden.

Formaldehyd spaltet sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Nickel- und Kupferkatalysatoren in CO und H₂ bzw. CO₂ und H₂ auf, wie im drucklosen Rührversuch bei 100° leicht festzustellen ist.

Die Butindiolverluste sind beim Erhitzen mit Nickelkatalysatoren und Nickelkupferkatalysatoren geringer.

Butindiolverlust mit Ni-Cu-Kontakt (13 340) = 56,5%
 " " Ni-Raney " = 49,0%.

Butindiolzerstörung im Eisalverfahren (Propionaldehydbildung).

Eine 70%ige wässrige Butindiollösung (Ph 8) wurde bei 170 - 200° im H₂-Strom über einen Kupfer-Silber-Kontakt (15:5) geleitet. Hierbei gingen 60% des Butindiols durch Zersetzung in gasförmige Bestandteile verloren. Die CO₂-Vorlage enthält neben 1,8% d.Th. Furan und einer unter 20°C siedenden Substanz (ca. 1%) etwa 2,5% d.Th. Propionaldehyd.

Dinitrophenylhydrason:

C	H	N	O	
45,7	4,3	23,3	25,5	Aldehyd: C ₃ H ₆ O
9,1	10,2	4	4	

und Formaldehyd

Das Butindiol wird hierbei vermutlich in Propargylalkohol aufgespalten, der sich unter diesen Bedingungen leicht in Propionaldehyd überführen ließ.

Aldehydbildung und Ph der Butindiollösung.

Die Aldehydausbeute ist im sauren Gebiet größer. Ein bei P₁₁ durchgeführter Versuch ergab 0,46% d.Th. an Propionaldehyd, während bei P₁₃ (s. oben) 2,5% d.Th. nachgewiesen werden können.

Die Butanolbildung beträgt wie schon erwähnt zu Beginn einer Kontaktperiode etwa 2% d.Th. und steigt bis Ende der Kontaktperiode auf etwa 9% d.Th. an, was neben der steigenden Reaktionstemperatur hauptsächlich auf den zunehmend dehydrierend wirkenden Einfluß des alternden Hydratkontaktes (erhöhte Crotonaldehydbildung) zurückzuführen sein dürfte. Der steigende dehydrierende Einfluß des Kontaktes ist durch die Bildung von Furan, Butyraldehyd, Butyrolakton und Crotonaldehydharzen, die hauptsächlich gegen Ende der Kontaktperioden im Ofenaustrag auftreten, leicht erkennlich.

Hydrattemperatur und Butanolbildung im diskontinuierlichen Hydratversuch mit Nickelkatalysatoren.

Bei kontinuierlichen Verfahren ist eine Abhängigkeit der Butanolbildung von der Reaktionstemperatur innerhalb der üblichen Hydrattemperatur (50-120°) nicht sehr deutlich festzustellen, was auf die gleichmäßige Temperaturverteilung und den gleichmäßigen Temperaturanstieg (Kreislagenkühlung) zurückzuführen ist. Die Versuche wurden deshalb in der Rollbombe bei 200 atü mit einem zermahlenden Betriebskontakt (Ni-Cu-Mn) durchgeführt.

a) Butindiolhydratierung.

Tabelle 13

Reaktionstemperatur	40°	60°	100°	110°
% d.Th. Butanol	1,2%	2,6%	3,5%	4,0%

Hydrogenierung

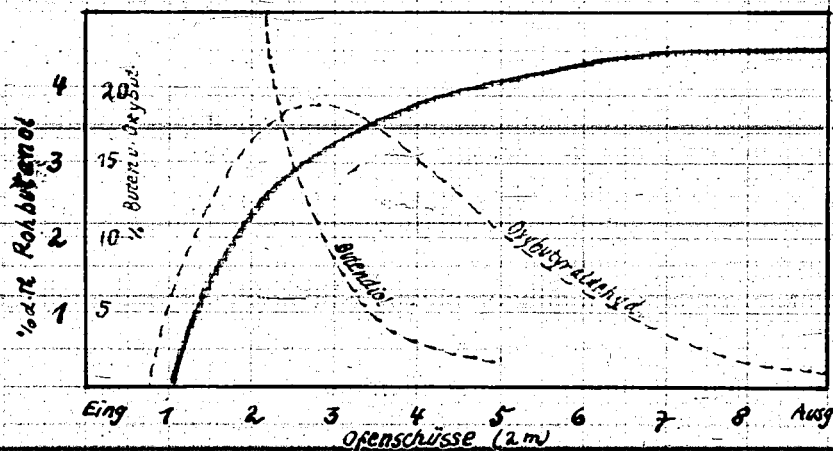
Tabelle 34

Reaktionstemperatur	60°	80°	100°	110°
d.Th. Butanol	0,8%	1,2%	1,3%	1,6%

Die Butanolbildung im Hydrierofen.

Die Hilfe von Gasproben lässt sich die Butanolbildung im Hydrierofen leicht verfolgen. Es zeigt sich, dass die Hauptmenge des Butanols im oberen Drittel des Ofens (in der Butandiolzone) gebildet wird. Die Werte wurden unter Berücksichtigung des verdampften Anteils korrigiert. (Abb. 5) Die Proben wurden in der Mitte einer Kontaktperiode bei einer Butanolbildung von 4% d.Th. entnommen (Sekko)

Abbildung 5



Das im oberen Teil des Ofens gebildete Butanol dürfte hauptsächlich aus Butandiol über die Crotonaldehydstufe entstehen. Das restliche Butanol wird bei Hydrierung von Oxybutyraldehyd gebildet werden. Wie der Bombenversuch zeigte, ergibt Oxybutyraldehyd bei der Hydrierung mit Nickelkontakten bei 70° C und 200 atü 4,2% d.Th. an Butanol. Bei der üblichen Hydrierertemperatur von 100 - 125° wird der Anteil etwas höher sein. Da im Hydrierofen durchschnittlich 20 - 25% d.Th. Oxybutyraldehyd gebildet werden, dürfte der hieraus stammende Butanol-Anteil etwa 1 - 1,5% d.Th. betragen.

Butanolbildung und P_2 der Butandiolzone. (Hydrierung mit Ni-Kontakt)

Die Butanolbildung wird im sauren Medium begünstigt und bleibt von P_2 6,0 an aufwärts konstant. (Tab. 15) Die Crotonaldehydbildung ist vermutlich, wie bei ähnlichen Aldehydbildungen festgestellt werden konnte, im sauren Gebiet vorzuziehen.

Tabelle 15
Butanol und P_n der Butindiollösung

P_n	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
% d.Th. Butanol	5,7	3,8	2,8	2,7	2,7

Kont. Hydrierversuche mit Ni-Ca-Kontakt (13 340) 75°C.

Ein mit einem qualitativsten Kontakt durchgeführter Versuch (kontin. Verfahren) brachte bei einer P_n -Erniedrigung von 6,7 auf 4,0 einen Butanolanstieg von 5% d.Th. auf 9% d.Th.

Das aus Butindiol bei der Hydrierung gewonnene Rohbutanol enthält an verunreinigungen geringe Mengen Furan, Tetrahydrofuran, Butyraldehyd, Propanol, Methanol und höher siedende Anteile.

Die Prüfungstests sind sehr gut bis auf die schlechte Farbzahl (Schwefelsäureprobe), die durch Nachhydrierung mit Nickelkontakt stark verbessert werden konnte. (S. Prüfungsbericht von Herrn Dr. Nicolai vom 16.1.41.)

Die genauere Zusammensetzung und Nachhydrierung wurde von Herrn Dr. Adam geklärt. **Zusatzrückstand.**

Das Rohbutanol, wie es bei der Butandiolherstellung anfällt, enthält etwa 5% höher siedende Anteile (Kp 120-125°). Die Analyse läßt Verbindungen von der Zusammensetzung C_5H_{10} bzw. $C_5H_{12}O$ (nachhydriert) erkennen (Tab. 16 und 17).

Tabelle 16

Kp	Menge g	J.H.	C.H.	C	H	O	M.M.	Summenformel
120-125°	15	10	31	66,16	12,65	20,6	620	4,5:10,5:1
125-145°	28	20	41	67,96	12,8	19,7	497	4,6:10,4:1
145-165°	45	21	46	69,34	12,6	18,2	380	5:11,1:1
165-185°	94	23	67	67,04	12,15	19,0	238	4,55:10,2:1
185-199°	31	25	46	68,2	11,73	20,5	104	4,43:9,15:1
Kp ₁₀ 201-20°	30	22	25	69,64	11,66	18,9	80	4,9:9,8:1
Kp ₁₀ 201°	12	23	14	71,78	11,41	18,9	212	5,67:10,7:1

Daß außer Oxybutyraldehyd weitere Aldehyde im Hydrierofen gebildet werden, zeigt die Dimethionfällung (25 ccm Zapfproben). Die Niederschlagsmenge steigt von ursprünglich 1,18 g (Formaldehyd im Butindiol) auf 1,783 g an, um dann allmählich auf 0 abzusinken. Oxybutyraldehyd gab keinen Niederschlag.

Probe Schko / 9.5.42	Butindiol	Schüsse								Butindiol
		1	2	3	4	5	6	7	8	
g Niederschlag	1,18	1,348	1,787	1,682	1,525	1,348	1,163	0,673	0,055	0

Die Aldehydbildung findet wie erwartet im 2. und 3. Schuß statt, wobei hauptsächlich Crotonaldehyd entstehen dürfte, der im weiteren Verlauf in Butyraldehyd bzw. Butanol übergeht. Formaldehyd gibt z.T. Methanol, z.T. lagert er sich an Butindiol an und wird teilweise in hochpolymerer Form auf dem Kontakt niedergeschlagen.

170000183

Tabelle 17
Butanolrückstand nachhydriert

Kp	Menge g	J.Z.	C.Z.	C	H	O	Summenformel
129 - 132°	4,8	0,2	0	67,2	12,59	18,7	4,78:11,6:1
139 - 149°	17,2	0,8	0	69,57	12,27	17,3	5,37:12,3:1
149 - 163°	50,8	0,9	0	71,43	12,66	14,9	6,36:14,6:1
Kp ₁₀ =80-90°	13,1	14	0	70,43	12,75	16,5	5,7:12,3:1
Kp ₁₀ =90-120°	6,7	16	0	68,2	11,75	19,9	4,6:5,45:1
Kp ₁₀ =120-180°	12,0	5,8	0	58,87	11,87	29,6	4,3:12:2

Propargylalkohol

1.) Hydrierung.

Propargylalkohol geht bei der Hydrierung mit Nickelkatalysatoren zu 86% d.Th. in Propenal über, während 14% als Rückstände gewonnen werden. Kupferkontakte ergeben nur eine Ausbeute von 75% d.Th. an Propenal bei einer entsprechend höheren Rückstandsbildung (Tab.18).

Der destillierbare Anteil des Rückstandes besteht aus Hexandiol und wird deshalb in den Tabellen getrennt angeführt.

Tabelle 18

Hydrierung von Propargylalkohol, 22,7%ig, P₂=3,0

Kont. Ni-Ca-Mg/CoI (18 340) Rest. Verfahren

Temp.	Ausbeute an Propenal	Destillierter Rückstand	Rest	Gesamt-Rückstand
60°	86 % d.Th.	10,8 % d.Th.	3,2 % d.Th.	14 % d. Th.
80°	85 "	10,8 "	4,5 "	15 "
100°	81 "	11,8 "	7,5 "	19 "
Kupferkontakt S.S.Z.				
60°	75 % d.Th.	13,0 % d.Th.	12,0 % d.Th.	25 % d.Th.

Bombenversuche.

Bei 40° mit Ni-Pallade durchgeführte Hydrierversuche ergaben 14% d.Th. an Rückstand. 40% des Rückstandes waren nicht destillierbar.

Abhängigkeit der Rückstandsbildung von der Konzentration und Reaktionstemperatur im diskontinuierlichen Versuch.

dec
erb
FI
aus
P
g
D
O
H
W

Tabelle 19

22%ige Lösung

Reaktionstemperatur	% d. Th. Rückstand	nicht destillierbarer Anteil des Rückstandes
35°C	9	46%
60°C	17	59%

Propargylalkohol/wasser, 51-Füllhöhe, 30 atm P_H

45%ige Lösung

35°C	20%	41%
60°C	27%	77%

Mit zunehmender Konzentration steigt die Rückstandsbildung an, wobei bei erhöhter Reaktionstemperatur der nicht destillierbare Anteil des Rückstandes stark zunimmt.

P_H und Rückstandsbildung.

Das günstigste P_H für die Gewinnung von Hexandiol aus Propargylalkohol (Oxidation bei der Hydrierung) liegt zwischen 6 und 7. Sowohl im stark sauren, wie auch im stark alkalischen Gebiet findet eine geringere Rückstandsbildung statt, wobei der nicht destillierbare Anteil wesentlich erhöht ist. (Tab. 20)

Tabelle 20

P_H	% d. Th. Rückstand	destillierbarer Anteil	Wasser
3,7	7	78%	22%
6,0	13	83%	16%
10,0	19	73%	27%

Hexandiol-1-6 aus Propargylalkohol.

Wie schon erwähnt, besteht der destillierbare Anteil des Hydrierückstandes zum größten Teil aus Hexandiol. Die bisher beste Ausbeute betrug 13% d. Th. Der Einfluß der Temperatur, Konzentration und des P_H geht aus den vorstehenden Tabellen hervor.

Der destillierbare Rückstand besteht aus einem kristallisierbaren und einem öligen Bestandteil (Verhältnis etwa 1:5), die man teilweise durch Ausfrieren aus Essigester trennen kann. Siedepunkt: $KP_{0,3} = 110 - 145^\circ$.

Analysen.

Tabella 21
Destillierbarer Rückstand

	C	H	O	OH	Mol	Summenformel
kristallisierter Teil	60,97	12,23	26,88	934	118	C ₆ O ₄ :14,4:2
flüssiger Teil	61,17	11,26	26,97	955	120	C ₆ O ₃ :14,1:2

Beide Substanzen mit Al₂O₃ auf 200 - 220° erhitzt ergeben unter Wasserabspaltung eine flüchtige Verbindung von Siedepunkt:

$$Kp_{760} = 100 - 110^{\circ}$$

Analyse: C H O C₆ H₁₂ O

	71,8	12,09	16,05			
--	------	-------	-------	--	--	--

= α-Methylpentamethylenoxyd.

Der Sauerstoff des Tetrahydropyranderivates läßt sich bei Gegenwart von NH₃ und Al₂O₃ bei 200° leicht gegen Stickstoff austauschen, wobei -Piperidin gebildet wird.

Analyse: C H N C₆ H₁₃ N

	72,04	13,45	13,96			
--	-------	-------	-------	--	--	--

Chlorhydrat = 25,8% Cl, Theorie 26,2.

Hexadien-3-4)diol-1-5 wurde in einer Ausbeute von 5% d.Th. bei der Hydrierung von Propargylalkohol mit einem durch CO vergifteten Kupferkontakt erhalten.

Acrolein aus Propargylalkohol.

Durch Überleiten einer sauerigen 25%igen Propargylalkohollösung über einen Dehydratisierungskatalysator (z.B. Glaukohl) oder über einen Dehydratisierungskatalysator (Al₂O₃) bei 270° wird Acrolein in 25% d.Th. Ausbeute gewonnen. Bei Gegenwart von Wasserstoff wird Propionaldehyd erhalten.

Vorlauf.

a) Butindiol-Vorlauf.

Der bei der Butindioldestillation anfallende Vorlauf ist zum größten Teil bereits in Butindiol als Fremdsubstanz in ungesättigter Form enthalten und dürfte etwa 1 - 1,5% des Butindiols ausmachen. Das C-H-O-Verhältnis von Vorlauf und Butindiol ist annähernd gleich.

Beispiel: Aus 990 g Butindiol wurden durch Ausethern

38 g (4,2%) eines stark angereicherten Butindiolvorlaufes von

Kp₁ = 90 - 114° erhalten.

Analyse: C H O kein Erstarrungspunkt

	85,65	8,5	36,3	
--	-------	-----	------	--

hydriert: 85,71 10,65 36,5

Kp₁₀ = 90 - 116°.

Abtrennung eines angereicherten Butindiolverlaufs.

1.) Anreicherung durch Atherbehandlung.

2,53 kg Butindiol (dest.) wurden mit Ather extrahiert. Aus der Atherischen Lösung kristallisierten 2,14 kg Butindiol aus. Nach starker Abkühlung fielen weitere 361 g Butindiol aus. Der Mutterlaugeurückstand betrug 778 kg Analysen:

Tabella 22

	C	H	O	OH	H ₂ O	F.Z.	V.Z.	S.Z.	F.I.
Ausgangbutindiol	54,96	7,55	37,5	1262	0,42	9,0	14,5	5,5	33,5
1. Kristallisation	55,41	7,17	37,1	1279	0,48	0,6	1,0	0,4	55
2. Kristallisation	55,55	7,05	37,6	1265	0,27	1,8	3,0	1,2	55,4
Mutterlaugeurückstand	54,3	7,15	38,7	1197	1,1	22,7	35	4,1	-

Der Mutterlaugeurückstand wurde fraktioniert. (idemz Aufsatz)

Tabella 23

Frakt.	Umschlag	Menge g	C	H	O	OH	
1	114 - 120°	8,13					flüssig
2	120 - 120,5°	51,81	54,95	7,15	36,2	999	"
3	120,5 - 124,5°	37,55	53,52	7,21	38,9	1172	fest
4	124,5 - 126°	125,4	55,58	7,14	37,6	1095	"
5	126°	125,8	55,42	7,07	37,1	1090	"
6	126°	95,15	55,18	7,33	37,3	1170	"
7	126°	78,8	54,04	7,34	38,1	1112	"

Rückstand 53 g Theorie Butin = C = 55,75, H = 7,03, O = 37,2

560 g (Fr. 3-7) nochmals eingekühlt, wobei 343 g Butindiol durch Kristallisation entfernt wurden. Mutterlaugeurückstand: 162 g.

Tabella 24

Frakt.	Menge	C	H	O	OH	F.Z.
100 - 112°	= 1,5 g	-	-	-	-	-
112 - 120°	= 23,5 g	55,21	7,0	38,0	549	126
120 - 123°	= 12,0 g	-	-	-	-	-

Rückstand Butin

-/-

B.) Anreicherung durch Umkristallisation aus Essigester.

58 kg Putindiol dest. aus Essigester umkristallisiert. Mutterlauge auf 1 Ltr. eingedampft, auskristallisiertes Putindiol entfernt. G.S. 70,0.

500 g der Mutterlauge destilliert (a)
450 g " " hydriert (b)

Tabelle 25

a) Destillation $Fr_{1,5}$

Fr. 1. 30 - 107° = 11,0 g eing. verloren.

Übergang	Menge g	C	H	O	Br. Z.	OH. Z.	Pol	V. Z.	A. Z.	E. Z.	Äthoxyl	H ₂ O
107 - 110°	30,8	52,78	6,86	39,1	195	399	118	163	159	4	30	0,24
110 - 114°	35,0	54,98	7,21	37,8	196	412	126	150	147	3	25	0,27
114 - 122°	27	55,5	7,32	37,2	290	1100	92	32	35	2	-	1,1

Rückstand 12,0 g, C = 61,20 %

H = 8,54 %

O = 31,7 %

$C_{15,15} H_{19,87} O_2$

b) Hydriert. (450 g Mutterlauge).

Reaktionstemperatur 110°, 200 atm H₂, Ni-Kaney.

Aus 104 g angereicherten Vorlauf wurden hierbei 22,0 g Butanol = 21% d.Th. erhalten. (Stark erhöhte Butanolbildung). Fraktionierung des hydrierten Vorlaufs.

Tabelle 26

Fr.	Menge g	C	H	O	Br. Z.	Pol	OH. Z.	E. Z.
94 - 100°	10	55,61	10,54	35,7	427	127	20	0,30
100 - 105°	43	55,24	9,56	35,4	1008	106	2	0,10
105 - 125°	126	53,54	11,11	35,7	1196	99	1,2	0,22

Rückstand 50 g

Der hydrierte Putindiol-Vorlauf erleidet bei einer Behandlung mit aktivem Al₂O₃ eine merkwürdige Veränderung des Siedepunktes und Viskosität, ohne sich in der Zusammensetzung wesentlich zu ändern. Beim Erwärmen mit Al₂O₃ fällt der Siedepunkt des Vorlaufs von $Fr_{16} = 100 - 105°$ auf $40 - 60°$ bei Normaldruck ab.

8 g Vorlauf mit Al₂O₃ auf 150° erhitzt ergab 5,5 g einer niedrig siedenden Verbindung. Mit Wasser-Aufsatz destilliert:

Tabelle 27

Fr.	Siedepunkt	Menge	C	H	O	Summenformel
1	44 - 60°	1,4 g	54,25	11,2	34,5	2,115:4,15:1
2	60 - 63°	2,5 g	49,41	11,72	36,5	1,72:4,55:1
3	63 - 87°	1,5 g	54,31	10,7	34,9	1,07:4,36:1
Ausgangsprodukt			55,24	9,56	35,4	

ausführliche Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Steinhofer durchgeführt, wobei als Hauptbestandteil des Butandiolvorlaufes ein Butandiol-Formaldehyd-acetal ermittelt werden konnte.

b) Butandiol-Vorlauf.

Der Butandiolvorlauf enthält als Hauptbestandteil den hydrierten Butandiolvorlauf. Im Hydrierprozess werden durch Umagerungs- und Dehydrationsreaktionen aus Butandiol niedriger siedende Produkte gebildet, die einen geringen Bestandteil des Vorlaufes ausmachen, z.B. Oxobutyraldehyd und Butyrolakton. Weitere geringe Vorlaufsubstanzen entstehen durch Einwirkung von Formaldehyd auf Butandiol, wie im Bombenversuch leicht festzustellen ist. So wurden z.B. bei der Hydrierung einer wässrigen, 8,5% formaldehydhaltigen Butandiollösung 1,6% Vorlauf gegenüber 0,8% bei der Hydrierung einer formaldehydfreien Lösung erhalten. Bei der Hydrierung einer 20% formaldehydhaltigen Butandiollösung wurden bis zu 10% Vorlauf erhalten. Die Nebenprodukte können durch Acetalbildung hauptsächlich aber durch Anlagerung von Formaldehyd und anschließender Wasserabspaltung entstehen, wobei, wie schon erwähnt, neben hochsiedenden Rückständen eine $C_5H_8O_2$ -Carbonylverbindung gebildet wird.

Der Butandiolvorlauf lässt sich durch Destillation nicht vollkommen abtrennen und enthält stets Butandiol.

Technischer Butandiolvorlauf.

1.) Butandiolfabrikation Lu 529 im Dez. 1939. (Destillation Dr. Müller.) Auf 5279 kg Reinbutandiol wurden 147 kg Vorlauf erhalten. Durch Wasserabspaltung mit Al_2O_3 wurden aus dem Vorlauf 60% z.Th. Tetrahydrofuran erhalten, sodass der eigentliche Vorlauf nur 58 kg = 1,1% betrug. Daten des Vorlaufes:

C	H	O	J.Z.	C.Z.	OH.Z.	H ₂ O
58,6	10,07	32,8	40	18	998	0,08

Durch Ausethern wurde aus diesem Vorlauf 13% einer Substanz von $Kp_{15} = 60 - 115^\circ$ isoliert, C H O $C_4,9 H_{10} O_2$.

2.) Fabrikation Lu 532, November 40.

Auf 58.280 g Butandiol wurden 650kg (=1,7%) Vorlauf erhalten. Butandiolgehalt: 60%. Eigentlicher Vorlauf 260 kg = 0,6%.

Destillation und Analysen des Vorlaufes.
Ausgangslösung. Vorlauf P. 39a

J.Z. 8,1, C.Z. 13, H₂O-Gehalt 0,8%.

Destillation in 2 m Raschig-Kolonne. Eingefüllt: 3000 g
Abdestilliert: 1504 g
p = 21 mm Rückstand: 1494 g (Butandiol)