

Neuere technische Entwicklungsmöglichkeiten.

Erwähnt sei hier:

- 1) Ein Versuch, die Hochdrucköfen durch leichter zu beschaffende Röhren zu ersetzen, der in Ludwigshafen mit Steinkohle praktisch durchgeführt wurde. Dabei ergab sich, daß man wohl gleich gute Leistungen erzielen konnte, daß aber der Asphaltabbau schlechter war bzw. daß man, um gleichen Asphaltabbau zu erreichen, geringere Durchsätze wählen mußte.
- 2) Der sogenannte Mehrlagenbehälter (der zuerst von einem Amerikaner empfohlen wurde), bei dem die Rohre aus mehreren Lagen Blech, deren Schweißnähte gegeneinander versetzt sind, hergestellt werden. Es wird jetzt bei der I.G. viel darüber gearbeitet, und es besteht die Möglichkeit, auf diese Weise Ersatzbehälter, zum mindesten für kalte Gefäße, zu bekommen.

Verwandte Gebiete.

Bei der Treibstoffversorgung Deutschlands aus einheimischen Rohstoffen steht in Wettbewerb mit der Hydrierung zunächst einmal das Schwelen, dessen Anwendung jedoch durch die Absatz- und Verwendungsmöglichkeit des anfallenden Schwelkokes begrenzt ist; dann die Kohleextraktion, das sogenannte Pott-Verfahren. Nach Abschluß eines Vertrages mit Pott wurde kürzlich eine Anlage für Kohleextraktion und anschließende Hydrierung des Extraktes bei 600 atm. Druck in Betrieb genommen. Vorerst wird aber dort bei 450 atm. Pech hydriert,
da die

Extraktion der Kohle noch nicht in Betrieb ist. Weiter ist das Uhde-Verfahren zu erwähnen, bei dem durch schwache Hydrierung von Kohlen ein sogenanntes Primärbitumen gewonnen wird. Vor kurzem ist es zwischen Uhde und der I.G. auch zu einer Regelung gekommen. Weiter hat auf Grund des Varga-Patentes (Schwefelzusatz) die Hiag Interessen auf dem Hydriergebiet, ohne daß bisher eine Einigung stattgefunden hätte. Die Hiag ist zwar von unseren Patenten abhängig, hat aber in Deutschland ein eigenes Patent bekommen. In technischem Maßstabe wird nach diesem Verfahren nicht gearbeitet.

Im Ausland besteht in Japan ein Hydrierverfahren der Marine, in Frankreich die Verfahren von Béthune und Liévin. In England macht das Fuel Research Institute Kleinversuche auf dem Hydriergebiet.

Das Fischer-Verfahren ist eigentlich nicht als Konkurrenz-Verfahren der Hydrierung anzusehen, da es von anderen Rohstoffen ausgeht und nur angewendet werden kann, wo viel Koks oder Erdgas zur Verfügung stehen. Außerdem fällt kein handelsübliches Benzin an; tatsächlich ist bis heute noch kein richtiges Benzin aus dem Fischer-Verfahren auf dem Markt. Wichtig ist jedoch, daß nach dem Fischer-Verfahren Gasöl und Paraffin gewonnen werden können; man hört von Paraffin-Ausbeuten, die bis zu 50% des Anfallproduktes ausmachen. Neuerdings arbeitet Fischer unter Druck. In dieser Richtung sind auch bei uns Versuche mit teilweise ganz guten Erfolgen gemacht worden. Für das Arbeiten unter Druck dürfte für Fischer die Patentlage schwierig sein.

An neueren Verfahren zur Treibstoffgewinnung seien erwähnt die Polymerbenzin-Herstellung und das katalytische Kracken, insbesondere nach dem Houdry-Verfahren. Dieses Verfahren ist für die wasserstoffreichen Erdöle gut brauchbar, man erhält Benzine mit gutem Klopfwert. Wir arbeiten auf diesen Gebieten mit der Standard Oil Co. zusammen, machen auch selbst Versuche und haben verschiedene Patente für synthetische Katalysatoren angemeldet.

Auslandsanlagen.

Hinsichtlich der Entwicklung im Ausland sei zunächst auf den Pariser Erdölkongress hingewiesen, bei dem ein Tag der Hydrierung gewidmet war. Von uns wurden 3 Vorträge gehalten, einer von Prof. Dr. Wilke, Oppau, und 2 von Direktor Dr. Pier. Außerdem wurde von der Standard Oil Co. und der Shell über Fliegerbenzingerzeugung durch Hydrierung gesprochen. Der Welterdölkongress soll das nächste Mal in Berlin abgehalten werden.

Im Ausland laufen 2 Anlagen der Standard Oil Co.: Bayway und Baton Rouge, in denen z. Zt. mit verdünntem Katalysator Fliegerbenzine hergestellt werden. Bei der ICI in Billingham wurde kürzlich auch der verdünnte Katalysator eingeführt. Die ICI ist sehr zufrieden und liefert jetzt besseres Benzin, als die Ölgesellschaften importieren.

In Holland läuft eine Isooktan-Anlage in Pernis, eine weitere ist in Persien in Abadan im Bau. In Italien sollen Mitte des kommenden Jahres ebenfalls 2 Hydrieranlagen für je 120 000 t/Jahr Benzin anfahren, die eine mit albanischem Rohöl, die andere mit rumänischer Pacura (Bari und Livorno). Mit Frankreich hat die Ihec einen Vorvertrag zur Herstellung von 60 000 t/Jahr Flieger-

benzin aus französischer Kohle abgeschlossen. Die Versuche dafür sollen anfangs 1938 in Ludwigshafen beginnen, doch fehlt zur Herstellung des Fliegerbenzins noch die Genehmigung unserer Regierungsstellen. Außerdem wurden noch Verhandlungen geführt mit der Tschechoslowakei, Ungarn, Norwegen, Japan und China. Für China ist die Herstellung von Fliegerbenzin genehmigt worden.

Neuere Entwicklungen beim Hydrierverfahren.

Auf die Fortschritte, die vor allem hinsichtlich der Benzinverbesserung der verdünnte Katalysator gebracht hat, wurde schon verschiedentlich hingewiesen. Es wurde erwähnt, daß bei seiner Verwendung für die Hydrierung von Braun- und Steinkohlenmittelölen eine Vorhydrierung nötig ist. Um gute Benzin-Klopfwerte zu erzielen, ist es wichtig, daß in der Vorhydrierungsstufe das Produkt nicht zu stark aufhydriert wird. Auf der anderen Seite muß aber in dieser ersten Stufe eine gute Phenolreduktion gewährleistet sein. Diese Forderungen erfüllen in besonderem Maße neue Katalysatoren, die im letzten Jahre in Ludwigshafen entwickelt worden sind. Es sind bestimmte Mischungen von 5058 mit schwach hydrierenden Metallverbindungen, wie z.B. Eisen, also wieder eine Verdünnung von 5058 oder dem entsprechenden Molybdänkatalysator.

Einen Vergleich der Benzine, wie sie mit 5058 einerseits und dem verdünnten Katalysator unter Vorschaltung verschiedener Vorhydrierungskatalysatoren (5058 und neuer Katalysator) andererseits aus Stein- und Braunkohlenprodukten erhalten werden, gibt die nachstehende Tabelle:

Autobenzine				
aus Verflüssigungsmittelöl		hergestellt durch Hydrierung		
		mit 5058	mit 6434 Vorhydrierung mit 5058	Vorhydrierung mit neuem Katalysator
aus Braunkohle	O.Z.nach Research	62	67	72
aus Steinkohle	O.Z.nach Research	67	73-74	77
	spez.Gew.	0,735	0,740	0,760
	Aromatengehalt	4%	8%	20%

Die neuen Katalysatoren lassen sich außer für Vorhydrierung auch für die Verarbeitung asphalthaltiger Produkte über festangeordneten Katalysatoren verwenden. Das TTH-Verfahren, bei dem der asphaltarme Braunkohlenschwelter über 5058 hydriert wird, ist ein Anfang dieser Entwicklung. Mit den Eisenkatalysatoren kann man nach Kleinversuchen bei 600 atm. Druck auch asphaltreiche Erdölkrackrückstände hydrieren.

Mit dem neuen Katalysator lassen sich weiterhin bei höherer Temperatur Öle unter schwacher Hydrierung spalten; man erhält so aus Steinkohlenmittelöl benzol- und toluolhaltige Benzine, deren Gehalt an Benzol etwa 5%, an Toluol 10-15% beträgt. Um die Spaltwirkung des Katalysators zu erhöhen, verwendet man ihn verteilt auf A-Kohle als Träger.

Außer den eben erwähnten niedrigen Aromaten erhält man bei

der Hydrierung in der Sumpfphase auch höhere Aromaten, z.B. Coronen, einen 7-ringigen Kohlenwasserstoff, der bisher nur synthetisch hergestellt wurde. Das Coronen wurde bei der Hydrierung von Steinkohle, von rheinischer Braunkohle und neuerdings auch bei der Hydrierung von Erdölkrackrückständen gefunden. Proben dieses Kohlenwasserstoffes wurden verschiedenen I.G.-Stellen zugeleitet, doch steht ihre Beurteilung noch aus. Daß man auch andere höhere Aromaten, Pyren, Methylpyrene, hydrierte Pyrene, Benzperylen usw. aus den Steinkohleverflüssigungsprodukten isolieren kann, wurde bei früherer Gelegenheit schon dargelegt. Ebenso sei wiederholt, daß sich auch Phenole gewinnen lassen, und zwar auf 100 000 t Benzin etwa 7 000 t Gesamtphenole, davon 1 500 t Carbonsäure und 2 300 t Kresole.

Nachdem die Hydrierung zur Benzingerinnung weitestgehend Eingang in die Technik gefunden hat, kommt der Dieselölherstellung besondere Bedeutung zu. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick, welche Qualitäten Dieselöl die verschiedenen Arten der Hydrierung aus den verschiedenen Rohstoffen liefern:

Dieselöle.

	normale Sumpfphase		TTH	SO ₂ Extraktion von Sumpfphase Mittelöl Ausbeute bei Cetenzahl 45	Gasphase	
	mit Phenolen Cetenzahl	ohne Phenole Cetenzahl			600Atm Cetenzahl bei 65% Ausbeute	200-300 Cetenzahl bei 65% Ausbeute
I. Paraffin Erdöl	-	ca. 75	-	-	90	bis 90
III. Braunk.-Schwefel (aus-Mittelöl)	-	55-65	-	-	75	70
III. Braunk. Verflüssigung aus mitteldeutsch. Braunk.	20	40	55-65	(65)	80	65
IV. aus rheinischer Braunk.	15	ca. 35	-	(55)	80	65
IV. Krackrückstände aus Erdöl	5	15	-	(25)	70	60
V. Steink. Verflüssigung	-7	32	-	(65)	60	50-55
V. Steink. Extrakt	-7	+6	-	(15)	75	60
V. Steink. Urteer	-3	+15	41-45	-	-	-
V. Steink. Hochtemp. Teer	+2	+6	-	(5)	ca. 60	ca. 45

Man sieht, daß man durch Hydrierung in der Gasphase aus geeigneten Rohstoffen sehr hochwertige Dieselöle bekommen kann und daß man aus jedem Rohstoff Dieselöl für schnellaufende Motoren von ausreichend guter Qualität, d.h. mit einer Cetenzahl von mindestens 40-45 herstellen kann. In der Sumpphase erhält man nur aus ganz wasserstoffreichen Ausgangsprodukten (Paraffin, Erdöl) Dieselöle von guter Qualität. Sumpphasemittelöl aus Braunkohlenschwelter gibt nach Herausnahme der Phenole gerade noch ein Dieselöl mit Cetenzahl 40, während die bei dem TTH-Verfahren anfallenden Dieselöle aus Braunkohlenschwelter gute Dieselöle mit Cetenzahl 55-65 darstellen. Die übrigen Sumpphaseprodukte aus Braun- und Steinkohle und aus Krackrückständen entsprechen nicht ohne weiteres den Anforderungen an Dieselöle für schnellaufende Motoren. Man kann aber aus diesen Sumpphaseprodukten, natürlich mit verschiedenen Ausbeuten, durch Extraktion mit schwefliger Säure Dieselöle ausreichender Qualität herstellen. Z.B. liefert die SO_2 -Extraktion von Braunkohleverflüssigungsmittelölen mit 55% Ausbeute ein Dieselöl von Cetenzahl 45. Die restlichen, wasserstoffarmen 45% sind ein gutes Ausgangsprodukt für die Herstellung klopfester, aromatenreicher Benzine. Durch die Möglichkeit, gleichzeitig wasserstoffreiche Dieselöle und wasserstoffarme Ausgangsöle für die Benzingewinnung zu erzeugen, kommt der Extraktion in Verbindung mit der Hydrierung Bedeutung zu; sie ermöglicht es, aus Braunkohle- und Erdölprodukten in einfacher Weise ein etwa dem Steinkohlenbenzin entsprechendes Benzin zu gewinnen.

3) Die Entwicklung der Sonderstähle für die Hochdruckapparaturen.

Dr. Wyszomirski.

Wenn auf Grund von gelungenen Laboratoriumsversuchen ein praktischer Betrieb aufgebaut werden soll, so ist in der Regel die Frage nach geeigneten Apparatebaustoffen eine der wichtigsten. Vielfach sind Sonder-Werkstoffe mit ganz bestimmten Eigenschaften erforderlich. Die Eisen- und Metallindustrie ist zu Versuchen nur dann bereit, wenn sie sich einen genügend grossen Absatz von einer neuen Legierung verspricht, d.h. wenn es sich um Materialeigenschaften handelt, die eine allgemeinere Bedeutung für das ganze Wirtschaftsleben haben. Man ist aber auf sich selbst angewiesen, wenn es sich um Eigenschaften handelt, die über den Rahmen des augenblicklich gerade Üblichen hinausgehen. Dies ist z.B. bei der Hochdrucksynthese der Fall gewesen. Es war daher notwendig, dass sich die Betriebe an die zuständigen Laboratorien der I.G. mit ihren Wünschen wandten, und die Laboratorien versuchen mussten, geeignete Werkstoffe zu schaffen.

Den Erfolg einer solchen Zusammenarbeit zwischen Betrieb und Materialprüfungslaboratorium möchte ich an dem einen Beispiel der Hochdrucksynthese kurz schildern.

Die Anforderungen des Betriebes an den Hochdruckstahl sind auf dem folgenden Bild 1 zusammengestellt:

Der hohe Druck verlangt im allgemeinen hohe mechanische Festigkeit. Wollte man eine zu geringe mechanische Festigkeit durch Verstärkung der Wand ausgleichen, so käme man in vielen Fällen zu Wanddicken, die technisch nicht mehr tragbar sind.

Allgemeine
Anforderungen der Hochdruckbetriebe
an die Apparatebaustoffe.

1. Genügende Zerreißfestigkeit und gute allgemeine mechanische Eigenschaften.
2. Warmfestigkeit.
3. Chemische Beständigkeit.
4. Neutrales katalytisches Verhalten.
5. Gute Verarbeitbarkeit.

Bild 1.

Ferner werden in dicken Wandungen die Spannungen, die durch Temperaturdifferenzen hervorgerufen werden, zu gross, und schliesslich sind die Spannungen, die als Folge des inneren Überdrucks auftreten, so ungleichmässig verteilt, dass das Material schlecht ausgenutzt wird. Es ist also zweckmässig, dünne Wandungen und dafür Material höherer Festigkeit zu verwenden.

Die Reaktionen der Hochdrucksynthese spielen sich im allgemeinen bei erhöhter Temperatur ab. Ja, bezogen auf die physikalischen Temperaturen der Metalle, z.T. sogar bei sehr hohen Temperaturen. Es wird also die hohe mechanische Festigkeit möglichst

bei diesen hohen Temperaturen verlangt. Das sind aber Temperaturen, bei denen das Metall nicht mehr als tote Materie auftritt, sondern wo die im Metall eingeschlossenen Energien ihr Kräftespiel zu entfalten beginnen. Es können Reaktionen und atomare Bewegungen innerhalb der Metallmassen selbst auftreten, sowohl in den Metallkristallen, als auch zwischen den Kristallen in den Korngrenzen auch ohne Einfluss der Synthesegase, zu deren Beherbergung der Apparat gebaut ist. Der Begriff der Festigkeit der Metalle, der seit Wöhler, Bauschinger, Bach usw. etwas Gegebenes und Bekanntes war, verliert hier seine Bedeutung. Der neue Begriff, die Warmfestigkeit und überhaupt das Verhalten der Metalle in der Wärme war damals, als die Hochdrucksynthese ihren Weg begann, noch wenig geklärt, ja selbst heute, wo die Warmbeanspruchung selbst alltäglich geworden ist, gehen die Anschauungen noch auseinander.

Zu den geschilderten Verhältnissen kommt als weitere Beanspruchung noch der Angriff der Synthesegase hinzu, der in einer Diffusion der Gase, vor allem des Wasserstoffs, in das Innere der Metalle bestehen kann und in einer Reaktion an der Oberfläche. Wir brauchen also chem. Beständigkeit. Als letzte betriebliche Forderung kommt häufig noch hinzu, dass die Baustoffe den chem. Prozess nicht ungünstig katalytisch beeinflussen dürfen.

Ausser der Erfüllung dieser betrieblichen Forderungen müssen wir schliesslich noch ganz allgemein gute Verarbeitbarkeit verlangen, d.h. gute Zähigkeit, Formbarkeit und Schweissbarkeit.

Bei dem heutigen Stande der Metallkunde gehört die Herstellung eines Stahles mit genügender Kaltzerreissfestigkeit

zu den leichteren Aufgaben. Schwieriger ist es, chemische Beständigkeit gegen ganz bestimmte, im Betrieb gegebene Angriffe zu erzeugen und vor allem, diese mit guten mechanischen Eigenschaften zu kombinieren, weil die Bedingungen für die Legierung in Richtung Festigkeit und in Richtung chem. Beständigkeit meistens entgegengesetzt laufen. Mit der Zahl der Anforderungen steigen selbstverständlich die Schwierigkeiten.

Gelingt es nicht, die Forderungen des Betriebes durch Schaffung eines geeigneten Werkstoffes zu erfüllen, so besteht für den Betrieb in manchen Fällen die Möglichkeit, sich durch konstruktive Massnahmen zu helfen. Man kann z.B. die drucktragenden Teile kühlfhalten, wenn man auf eine genügende Warmfestigkeit verzichten muss. Freilich muss man dann auch beispielsweise darauf verzichten, das Produkt durch die Wand hindurch zu heizen usw. Durch solche Massnahmen werden die Konstruktionen oft umständlich und teuer. In manchen Fällen muss aus solchen Gründen, wenn keine geeignete konstruktive Lösung gefunden wird, auf die technische Durchführung eines Prozesses überhaupt verzichtet werden.

Es war für die Entwicklung der ersten Hochdrucksynthese, der NH_3 -Synthese, ein glücklicher Umstand, dass damals sehr geschickte konstruktive Lösungen gefunden wurden, durch die man mit den bekannten Materialien auskam. Der damals neuartige H_2 -Angriff auf Stahl konnte auf Einbauten beschränkt werden, die keiner wesentlichen Druckbeanspruchung ausgesetzt waren. Man konnte also zur Grossproduktion übergehen, ohne die Entwicklung der wasserstoff-

festen Stähle abzuwarten. Trotzdem hatte die BASF frühzeitig das Problem aufgegriffen und alle Vorarbeiten über den Mechanismus der eigenartigen Zerstörungen des Stahles durch H_2 geleistet. Durch den Weitblick des Herrn Dir. Dr. Lappe besass die BASF Legierungspatente, nach denen der H_2 -Angriff vermieden werden konnte, und die so umfassend waren, dass nicht nur alle damals bekannten legierten Stähle für das Arbeiten mit H_2 geschützt waren, sondern im voraus auch alle noch zu schaffenden Stähle. Aus den Patenten geht eindeutig hervor, dass beispielsweise Cr und Mo zur Verhütung des Wasserstoffangriffes günstige Legierungsbestandteile sind und Ni unter Umständen ein schädlicher.

Die Fortsetzung dieser Arbeiten hatte das Ergebnis, dass man mit 1,5 % Cr die für die NH_3 -Synthese erforderliche Wasserstoffbeständigkeit erzielen kann. Aus allgemein metallurgischen Gründen erhielt der Stahl noch etwas Mo und Va. Mit Rücksicht auf die unvermeidliche Ungleichmässigkeit grosser Blöcke wurden dann nicht 1,5 % sondern 3 % Cr gewählt. Dieser Stahl, der Mitte der 20er Jahre entstanden ist und damals die Bezeichnung N5 erhielt, stellt auch heute noch eine sehr wichtige Stahlsorte für Hochdruckapparate dar. Allerdings fand er sein eigentliches Anwendungsgebiet erst in der Hydrierung. Alle modernen Öfen sind aus ihm hergestellt. Dieser Stahl berücksichtigt aber nicht den Punkt 2 dieser Tabelle. Bei seiner Anwendung muss also auf die fehlende Warmfestigkeit Rücksicht genommen werden.

In der Hydrierung machte sich dieser Mangel z.T. recht unangenehm bemerkbar. Hier liess sich nicht an allen Stellen des

Prozesses die fehlende Warmfestigkeit in ähnlich eleganter Weise wie in der NH_3 -Synthese durch konstruktive Massnahmen ausgleichen. Diese Tatsache wird durch die zahlreichen Kammerbrände in der ersten Zeit der Hydrierung beleuchtet, die auf die fehlende Warmfestigkeit der damals zur Verfügung stehenden Baustoffe zurückzuführen sind. Es galt also den 3 %igen Cr-Stahl zu einem warmfesten zu entwickeln.

Im allgemeinen glaubte man, dass die Vereinigung aller 5 Bedingungen vor allem unter Einschluss der Warmfestigkeit am leichtesten durch ein austenitisches Material zu erreichen sei, d.h. durch ein Material, in dem sich das Eisen nicht in der üblichen α -Modifikation, sondern in der sonst nur bei hoher Temperatur beständigen γ -Modifikation befindet, in die es durch Legierung mit Ni gezwungen werden kann. Wegen der bekannten Nachteile dieses Materials war es eine reizvolle Aufgabe der nächsten Versuche festzustellen, ob und wie weit man befriedigende Eigenschaften auch mit der α -Modifikation erreichen kann, d.h. eben, ob man den 3 %igen Cr-Stahl bei gleicher H_2 -Beständigkeit zu einem genügend warmfesten entwickeln könne. Das Ergebnis war überraschend. Es stellte sich heraus, dass die Unterschiede garnicht so gross sind. Es kommt bei der Erzeugung einer bestimmten Warmfestigkeit darauf an, die Gleitfähigkeit der Metallkristalle in dem erforderlichen Umfange durch Blockierung aufzuheben, um so der Kohäsionsfestigkeit der Metalle näher zu kommen, und diese ist in der α -Modifikation nicht wesentlich anders als in der γ -Modifikation.

Die durchgeführten Versuche schlossen sich zunächst den Arbeiten von Krupp an. Krupp hatte sich im Laufe der Zeit, ange-

geregt durch die zahlreichen Anfragen anderer Stickstoffwerke ausserhalb der I.G., zu eigenen Versuchen über die Beständigkeit der Stähle gegen H_2 entschlossen und den 6%igen Cr-Stahl vorgeschlagen. Krupp war damals von der Überlegung ausgegangen, einen absolut H_2 -beständigen Stahl zu schaffen, den er in dem 6%igen gefunden hatte. Im Gegensatz dazu hat die I.G. stets den Standpunkt vertreten, der Stahl braucht nur so weit H_2 -beständig zu sein, als es der Betrieb erfordert. Jede höhere Legierung erhöht unnötig die Kosten nicht allein wegen der höheren Legierungskosten, sondern vor allem wegen der steigenden Verarbeitungsschwierigkeiten. Bezüglich der Warmfestigkeit huldigte man damals der Anschauung „Viel hilft viel“, d.h. je höher die Legierungsbestandteile, umso höher die Warmfestigkeit. Der 6%ige Cr-Stahl, der als Krupp'sche Schöpfung bei ihm ein lagergängiges Material geworden war, hatte sich auch bei uns unter der Bezeichnung N6 als Rohmaterial eingeführt und wir glaubten, in ihm wegen seiner hohen Legierungsbestandteile die geeignete Grundlage für die Entwicklung der warmfesten Stähle gefunden zu haben.

In dem Bild 2 sind als Ordinate für verschiedene Temperaturen die Grenzspannungen aufgetragen, bei deren Überschreitung die im Metall auftretenden Verformungen unzulässig gross werden. Als Abzisse sind die einzelnen Stahlsorten aufgezählt. Die Grenzspannung beträgt bei N5 z.B. etwa 30 kg/mm^2 bei 20° und nur etwa 1 kg/mm^2 bei 600° C . Die Messungen sind äusserst langwierig und müssen über mehrere tausend Stunden ausgedehnt werden. Damals war

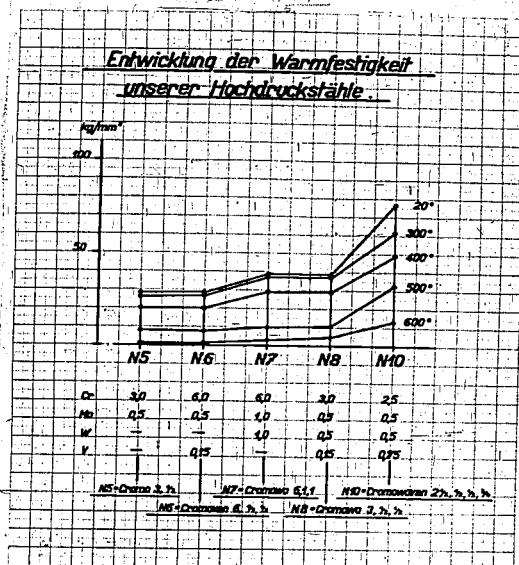


Bild 2

die Gleichwertigkeit von N5 und N6 noch nicht bekannt. Aber bei Durchführung der Versuche konnte eben nachgewiesen werden, dass der vorher angeführte Satz „Viel hilft viel“ bei Erzeugung von Warmfestigkeit keine Geltung hat.

Die Warmfestigkeit von N6 konnte durch Hinzulegieren von W verbessert werden. So entstand N7. Diese Erhöhung der Warmfestigkeit ist ein ausgesprochener W-Effekt. Er besteht in der Blockierung der Kristalle durch Cr-W-Carbide. Es erschien nun zweckmässig, zu klären, wie weit der gleiche Effekt auch beim N5 zu erreichen sei. Der Versuch bestätigte die Erwartungen. Man erreicht die gleiche Warmfestigkeit, ja bei höheren Temperaturen sogar etwas

günstigere Werte als beim N7, aber mit der halben Legierungsmenge. Die kleine Menge V tritt hier nicht als Legierungsbestandteil auf, sondern V hat hier die Aufgabe, den Stahl zu reinigen, also seine allgemeinen Eigenschaften zu verbessern. Bei der Erfüllung dieser Aufgabe verschwindet V wieder aus der Legierung und der kleine, im fertigen Stahl noch nachweisbare Restbetrag soll nur den Beweis erbringen, dass die Reinigung tatsächlich mit V durchgeführt worden ist.

Der Effekt der Blockierung der Kristalle wird nur vollwertig erreicht, wenn die blockierenden Carbide bei den verlangten Betriebstemperaturen beständig sind, sowohl ihrer Lage nach in den Kristallen, wie auch ihrer Zusammensetzung nach. Dies ist bei den Cr-W-Carbiden nur in beschränktem Umfange der Fall. Das zeigte sich daran, dass, wenn man die Carbide durch eine besondere Wärmebehandlung des Stahles in eine für die Warmfestigkeit günstigere Verteilung gebracht hatte, der dadurch erreichte grössere Effekt bei steigender Temperatur bald wieder verschwand. Es war also die nächste Aufgabe, einen Stoff zu finden, der in der Lage war, die Temperaturbeständigkeit der Cr-W-Carbide zu erhöhen. V schien geeignet. Die Versuche glückten und so entstand N10. Durch Cr-W-V-Carbide ist eine bessere und stabilere Blockierung der Kristalle zu erreichen. Die erreichten Festigkeiten sind bei den entscheidenden Temperaturen zwischen 500 und 600° ein Vielfaches von N8.

Der W- und der V-Effekt wird, wie gesagt, nur erreicht, wenn die Stoffe im richtigen Verhältnis zueinander und in der richtigen Verteilung vorliegen. Eine ausreichend stabile Verteilung wird beim N8 durch eine einfache Glühbehandlung erreicht.

Man nutzt also beim N8 fast nur die Grundfestigkeit des Materials aus, was ein grosser Vorteil ist. Die Grundfestigkeit von N10 ist gegenüber N8 zwar bereits erhöht, der grosse V-Effekt aber, der auf dem Bilde dargestellt ist, wird nur durch eine Vergütung erreicht. N10 ist ein ausgesprochener Vergütungsstahl, der allerdings gegenüber den alten Cr-Ni-Vergütungsstählen den Vorteil hat, dass er entsprechend seiner hohen Anlass temperatur keine Vergütungsspannungen kennt. N10 wird erhitzt, kühlt an Luft ab und wird dann erneut bei 680° spannungsfrei geglüht, während die Cr-Ni-Stähle von hoher Temperatur in Öl oder Wasser abgeschreckt werden und bei der Anlassbehandlung nicht spannungsfrei geglüht werden können, sondern erneut abgeschreckt werden müssen. Der Ersatz von N6 und N7 durch N8 und N10 stellt nicht nur wegen der erreichten höheren Warmfestigkeit einen Fortschritt dar, sondern auch weil N6 und N7 auf Grund ihrer hohen Legierungsmengen unvermeidliche Verarbeitungsschwierigkeiten besitzen, die vor allem auf dem Gebiete der Schweissung liegen. Gute Schweissbarkeit ist aber eine der wichtigsten Voraussetzungen für brauchbare Konstruktionsstähle. N8 und N10 sind nach verschiedenen Schweissmethoden verschweisbar und es gebührt Griesheim unser Dank, dass es für beide Materialien gut verarbeitbare Elektroden geschaffen hat.

Mit der Einführung von N8 bzw. N10 konnte der Betrieb der Hydrierung stabilisiert werden. Die leuchtende, kostspielige Fackel der Kammerbrände ist unverrufen verschwunden.

Einer weiteren Forderung der Betriebe, der der Schwefelbeständigkeit, genügen die Stähle aber nicht. Diese ist, wie wir wissen, mit Hilfe von Cr nur zu erreichen, wenn man sehr viel Cr,

mindestens 16 %, verwendet. Hierdurch verliert der Stahl aber die erforderlichen technologischen Eigenschaften. Zur Erfüllung der betrieblichen Forderung nach Schwefelbeständigkeit musste daher ein vollkommen anderer Weg gegangen werden. Dieser Weg verzichtet darauf, einen massiven beständigen Stahl zu erzeugen und begnügt sich mit einem beständigen Überzug. Aus Ludwigshafener Beobachtungen war bekannt, dass Zn in Form von Messing in der Lage ist, selbst Kupfer gegenüber Schwefel beständig zu machen. Wieviel mehr musste daher die gleiche Wirkung beim Stahl zu erreichen sein. Allerdings konnte es sich dabei nicht um eine einfache Feuerverzinkung handeln. Diese ist wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Zn unbrauchbar. Der Schmelzpunkt kann nur durch Legierung erhöht werden. Da aber im Gegensatz zu Cu-Zn-Legierungen die Fe-Zn-Legierungen schlechte technologische Eigenschaften haben, war aus diesem Grunde nur ein Überzug möglich. Zur Erzeugung desselben ist der hohe Dampfdruck des Zn günstig. Es können also die zu schützenden Gegenstände bei einer Temperatur von etwa 800° der Einwirkung von Zn-Dampf ausgesetzt werden, wobei sich durch Diffusion des Zn in das Eisen auf der Oberfläche eine Zn-Fe-Legierung bildet. Dieses Verfahren hat nebenbei noch den Vorteil, dass man im Gegensatz zur Feuerverzinkung weitgehend von der Form des zu schützenden Stückes unabhängig ist.

Die erzeugte Zn-Fe-Schicht ist im Gegensatz zu dem Überzug der üblichen Feuerverzinkung mit dem Grundstoff fest verwachsen; sie bildet sich ja nicht wie die Feuerverzinkung auf der Oberfläche, sondern im Grundmaterial unter der Oberfläche. Das Bild 3

zeigt in einem metallographischen Schliff den Unterschied. Wir

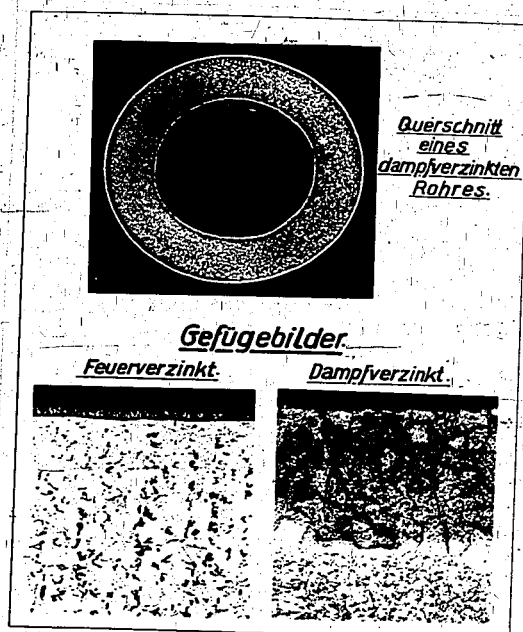


Bild 3

sehen den Querschnitt eines Rohres, das innen und aussen dampfver-
zinkt ist. Diese Verzinkung zeigt sich in dem Bilde als helle Linie.
Stärker vergrößert erkennt man die ursprünglichen Eisenkristalle,
die von der Oberfläche her Zn aufgenommen haben und deshalb von
der zum Ätzen des Schliffes benutzten Salzsäure stärker angegriffen,
d.h. aufgeraut worden sind und deshalb im Bild dunkel erscheinen.
Im Gegensatz dazu liegt die Feuerverzinkung als dünne fremde Haut
auf dem unveränderten Grundmaterial.

Die Schutzwirkung der Dampfverzinkung im Betriebe ist
ganz erheblich. Das Bild 4 zeigt ein dünnes Rohr aus einem Regenera-
torbündel, das nach etwa 4 Monaten Betrieb praktisch vollkommen

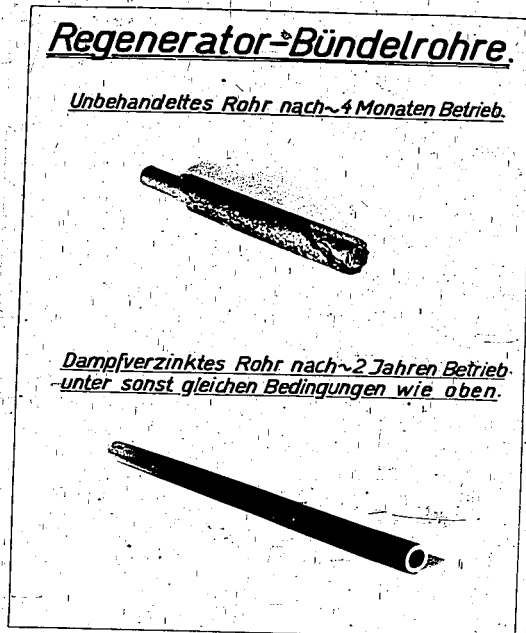


Bild 4

verbraucht ist. Es hat sich aussen eine dicke abblätternde Schwefeleisenschicht gebildet, und innen ist die Schicht so stark, dass der Durchgang fast vollkommen verstopft ist. Im Gegensatz dazu ist das dampfverzinkte Rohr unter den gleichen Betriebsbedingungen nach rund 2 Jahren noch unverändert.

Die Verzinkung hat ausserdem die Eigenschaft, das unter ihr liegende Material vor der Einwirkung von Kohlenoxyd, d.h. gegen die Zerstörung durch Carbonylbildung zu schützen und ebenso gegen Nitrierung.

Und damit komme ich zu dem letzten Punkt. Es ist ein merkwürdiges Spiel des Schicksals, dass die beschriebenen Stähle, deren Bearbeitung durch die NH_3 -Synthese veranlasst worden ist,

die aber schon bei ihrer Entstehung in erster Linie der Hydrierung angepasst werden mussten, sich in der NH_3 -Synthese nur bedingt als brauchbar erwiesen haben. Es hat sich gezeigt, dass Cr-legiertes Eisen so leicht eine Verbindung mit Stickstoff eingeht, dass eine Nitrierung schon unterhalb des thermischen NH_3 -Gleichgewichtes erfolgt, während normales technisches Eisen nur in einer Atmosphäre nitriert werden kann, deren NH_3 -Konzentration oberhalb des thermischen Gleichgewichtes liegt. Die Nitrierung, die technisch zur Härtung von Oberflächen ausgenutzt wird, hat bei längerer Einwirkung der Nitrierungsbedingungen eine vollkommene Versprödung des Stahles zur Folge. Man muss also die Cr-Stähle gegen Nitrierung, wo das möglich ist, durch den beschriebenen Überzug schützen, oder andere Stähle schaffen, deren Wasserstoffbeständigkeit auf anderen Legierungsbestandteilen beruht. Mo ist brauchbar. Jedoch ist man zur Erhaltung guter technologischer Eigenschaften gezwungen, sich mit wenig Mo zu begnügen. Dadurch ist man auch in der erreichten H_2 -Beständigkeit beschränkt. Bisher ist es möglich gewesen, eine solche bis 500° zu erreichen. Es ist aber zu hoffen, dass das Problem bald auch für höhere Temperaturen gelöst sein wird.

4) Bau von Hydrierungsanlagen und ihre Vereinfachungen. v.Felbert.

Bedeutet auch die Anwendung von hohen Drucken und Temperaturen im Bau von Hydrierungsanlagen heute keine besonderen Schwierigkeiten mehr, so ergeben doch die von Fall zu Fall gestellten Forderungen, wie z.B. hohe Gas- und Produktionsdurchsätze, neue technische Aufgaben, die natürlich auch durch die Weiterentwicklung der Verfahren von der chemischen Seite her stark beeinflusst werden.

Für den Bau der Anlagen sind drei Forderungen aufzustellen:

- 1.) Sicherheit der Anlage (gegen Produktions-Störungen),
- 2.) richtige Dimensionierung aller Anlagenteile einschl. der Reserven,
- 3.) weitgehende Einschränkung aller nicht an der Produktion beteiligten Nebenanlagen.

Das folgende Fließbild (Bild 1) zeigt z.B. die Aufeinanderfolge der einzelnen Gas- und Produktionsprozesse bei der Teerhydrierung.

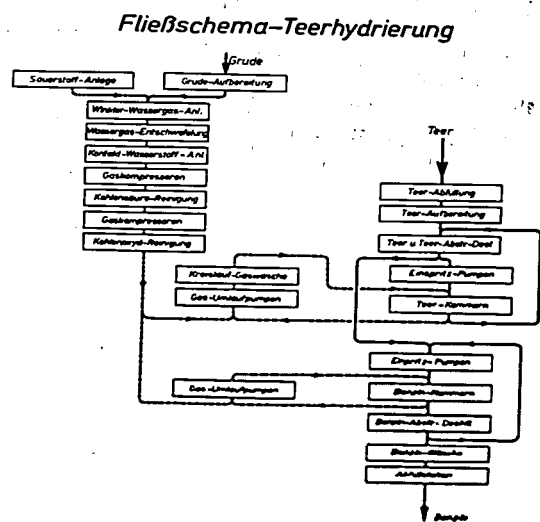


Bild 1.

In der Gaserzeugung stehen von der Aufgabe des Kokes in den Generator bis zur Verwendung des Wasserstoffes unter Druck im Hochdruckofen insgesamt 20 Minuten zur Verfügung. Dabei werden, wie das Bild 1 zeigt, 8 in Druck und Temperatur verschiedene Prozesse durchlaufen. Die Umwandlung der Teere in Benzin ist in etwa 2 Stunden nach Durchgang von 10 Fabrikationsprozessen beendet.

Der Vorgang ist in der stetigen und schnellen Aufeinanderfolge der einzelnen Herstellungsprozesse im Prinzip mit einer Bandfabrikation in der Maschinenindustrie vergleichbar. Irgendein Ausfall oder Stossbetrieb eines Anlageteiles wird also fast augenblicklich auf andere Betriebe einwirken und lediglich die als Puffer dazwischen geschalteten Gasometer und Tanks übernehmen einen gewissen Ausgleich und sichern die Gesamt-Anlage. Da in den Anlagen täglich mehrere Hundert Tonnen Rohprodukt und über 1 Million cbm Gas durchgesetzt werden, so ist es verständlich, dass diese Zwischenpufferung von Gas oder Produkt bald in der Dimensionierung eine Grenze findet. Bei grossen und wenigen Generatoren-Einheiten, wie z.B. beim Winkler-Generator, werden Gasometer von einer Gesamtfassung eingegliedert, die einer Füllzeit von 20 Minuten entspricht. Bei mehr Einheiten genügt ein Fassungsvermögen entsprechend einer Füllzeit von 15 Minuten. Da ein Spielraum im Gasometer nach oben und unten gehalten werden muss, so bedeutet dies, dass bei Störungen unter Umständen die einzelnen Betriebe innerhalb 5 Minuten abgestellt werden müssen. Um dieser Notwendigkeit zu begegnen, sind weitgehendst Kontroll- und Messinstrumente von der Betriebskontrolle eingebaut, denn je sicherer die Betriebseinheiten sind und die

Kenntnis und Leitung der einzelnen Prozesse, desto kleiner können die Gasometer und Tankanlagen gehalten werden, was wiederum eine erhebliche Einsparung in den Anlagekosten bringt. Die Material- und Kostenaufteilungen einer Anlage ergeben demnach auch für die letztgenannten Anlageteile die höchsten Werte. Während die eigentliche Hydrierung im Material- und Kostenbedarf stark zurücktritt und auf Hochdruckapparate und -Leitungen nur 5 % des gesamten Eisenbedarfs der Anlage entfallen, liegen in den Niederdruck-Betrieben und Destillationen, Gasometern, Tanks und Rohrleitungen die grössten Mengen- und Preisanteile.

Damit aber der Prozess in allen Abteilungen des Herstellungsganges im gleichen Umfange mit der gleichen Sicherheit verläuft, sind genau abgestimmte Reserven ein Haupterfordernis. Die abgestimmten Reserven, die einmal durch die Höhe der Erzeugung, durch die Forderungen des Amtes für deutsche Roh- und Werkstoffe, oder durch abgeschlossene Verträge für Rohstoffe und Energielieferungen festgelegt sind, hängen weiterhin ab von der Güte bzw. den Reparaturzeiten der Apparate und Maschinen, sowie von deren zahlenmässiger Aufteilung. Betrachten wir z.B. die Wassergaserzeugung und legen wir sämtliche Apparate nur für die notwendige Leistung aus, so ist aus Bild 2 ersichtlich, dass selbst bei einem geringen Ausfall der Einzelanlagen durch Reparaturen, die zum grossen Teil unter 10 % liegen, doch nur etwa 79 % der verlangten Gasmenge erzeugt werden können. Hierbei sind die Ausfallzeiten Werte, die dem

Leistungsverminderung in Hydrieranlagen durch Ausfall von Maschinen und Apparaten durch Reparaturen bei 100% Einsatz ohne Reserve

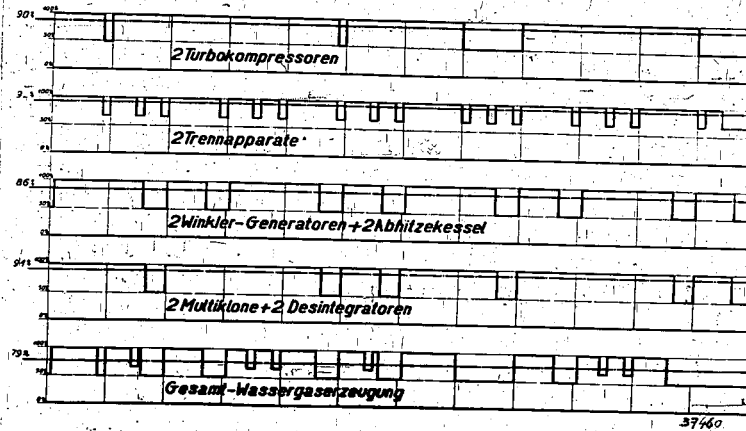


Bild 2.

praktischen Betrieb entstammen. Auf den gesamten Prozess bezogen, bedeutet dies nach Bild 3 durch Beeinflussung der weiteren Anlage-

Leistungsverminderung in Hydrieranlagen durch Ausfall von Maschine und Apparaten durch Reparaturen bei 100% Einsatz ohne Reserve

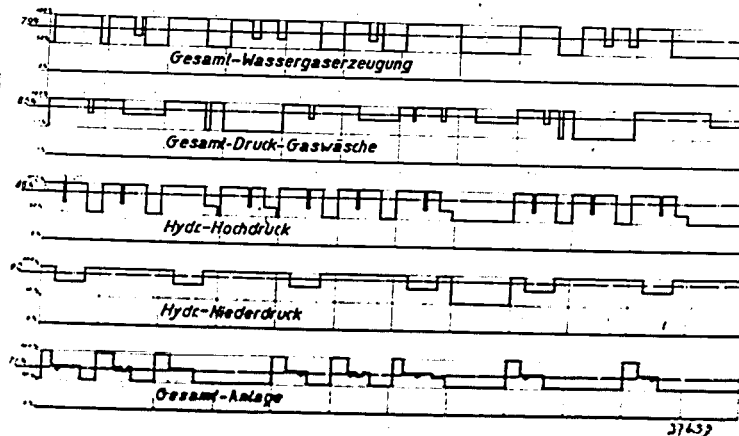


Bild 3.

teile, dass nur etwa 71 % der verlangten Produktion erreicht werden können, da ein Ausfall auf der einen Seite nicht durch Überproduktion an anderer Stelle aufgeholt werden kann.

wird lediglich der Ausfall durch Reparaturen durch eine Überdimensionierung bei den einzelnen Maschinen und Apparaten berücksichtigt, so kann, wie Bild 4 zeigt, auch nur 84 % der

Leistungserhöhung in Hydrieranlagen zum Ausgleich der Leistungsverminderung durch Ausfall von Maschinen und Apparaten

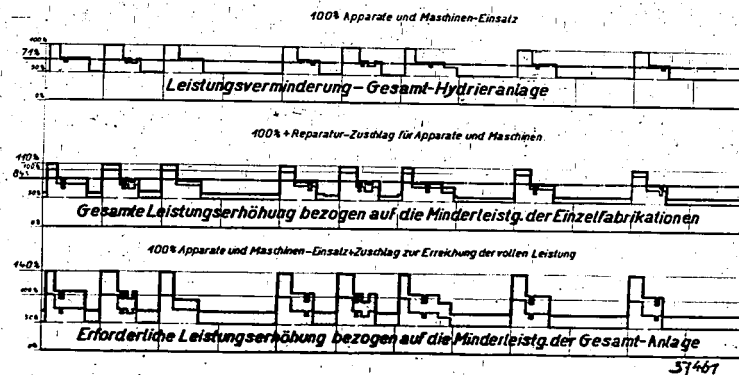


Bild 4.

verlangten Produktion erreicht werden, da das zeitliche Zusammenfallen aller Reparaturen im Betrieb sich nur teilweise ermöglichen lässt. Erst ein weiterer Zuschlag in der Dimensionierung, durch den mit einer Überproduktion die Minderleistung wieder hereingeholt werden kann, ergibt eine gesicherte Erzeugung in der Sollhöhe. Diese Reserven sind also nicht in des Wortes engster Bedeutung zu verstehen, sondern von der Aufteilung und Größe der Aggregate sowie von deren Laufzeiten abhängig. Bei der Bemessung dieser Re-

serven sind auch nicht allein technische, sondern ebenso wirtschaftliche Gesichtspunkte weitgehendst zu berücksichtigen, denn eine Vergrößerung der einzelnen Apparate und Maschinen bringt zwar eine Verringerung in der Zahl der Aggregate und eine Minderung der Anlagekosten, sie erfordert aber eine grössere Reservehaltung.

Wenn Lage und Zweck der Bauten bei der Leuna-Hydrierung von vornherein gegeben waren (siehe Bild 5) sodass damit auch die Rohrführung sich zwangsläufig ergab, so konnte bei der Anordnung

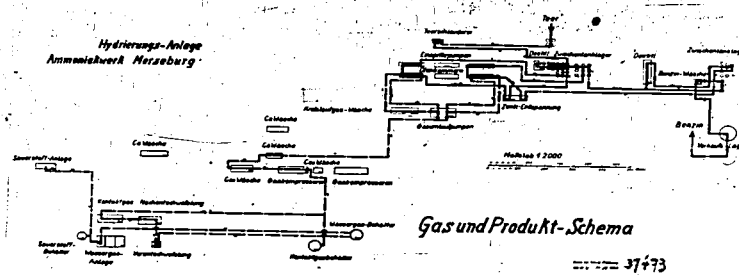


Bild 5.

der Neuanlagen darauf Rücksicht genommen werden, dass die Lage der Bauten zueinander möglichst zweckmässig gewählt wurde. Lediglich durch diese in Bild 6 wiedergegebene Anordnung der Bauten im Gas- bzw. Produktfluss wurden die Rohrbrücken im Verhältnis 5:1 vermindert, was eine proportionale Verkürzung der Rohrleitungen bedeutet. Wegen der manchmal nicht ausreichenden Kenntnisse der

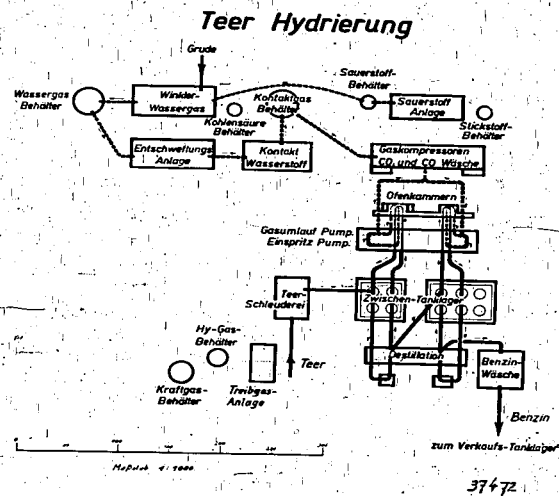


Bild 6.

Rohstoffe und ihres Verhaltens im Betrieb sind zusätzliche Anlage-
teile notwendig gewesen, die aber für die Zukunft in Portfall kom-
men können. Die Festlegung der günstigsten Zwischendrucke und damit
die Festlegung der Gase nach ihrer Zusammensetzung und Menge wird
es ermöglichen, Überdimensionierungen von Apparaten und Leitungen
sicher zu vermeiden. Die verschiedenartigen Verwendungszwecke und
Umschaltungen der einzelnen Maschinen führte zu Sammelleitungen
(siehe Bild 7) , an welche zu- und abführend die Aggregate ange-
schlossen wurden. Bei genauer Kenntnis von Mengen und Geschwindig-
keiten ist ein Ersatz durch die in Bild 8 schematisch dargestell-
ten Ausgleichsleitungen möglich, wodurch nur die überschüssigen

*Kreislaufgas-Schema für Hydrierung
mit Doppel-Sammelringleitung.*

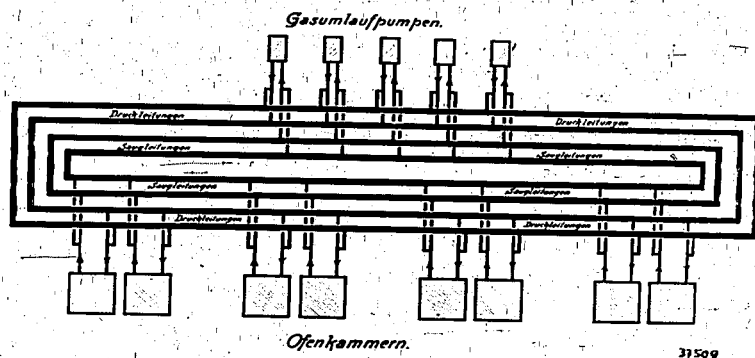


Bild 7.

*Kreislaufgas-Schema für Hydrierung
mit Ausgleichleitungen.*

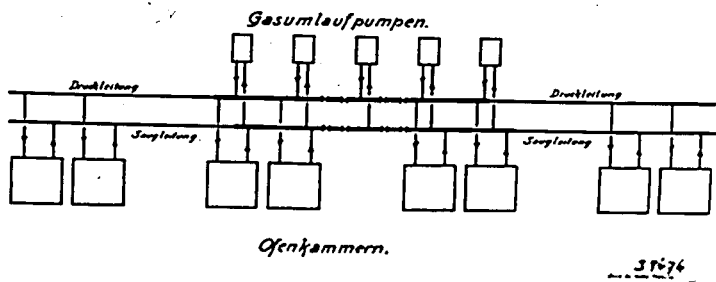


Bild 8.

bezw. die fehlenden Mengen den benachbarten Aggregaten vermittelt werden; auf diese Weise wird der Fortfall langer Leitungen mit ihren Anschlüssen und Absperrorganen bewirkt. Da immer mit Überschuss eines an der Reaktion teilnehmenden Stoffes zu rechnen ist, werden Verluste dadurch vermieden, dass diese Stoffe durch einen Kreislauf einer Wiederverwendung zugeführt werden. Von dieser Anordnung wird oft Gebrauch gemacht, wenn auch geeignete Maschinen und Apparate oft neu durchgebildet werden müssen.

Durch die Knappheit einer Reihe von Baustoffen ist eine sparsame Verwendung dieser oder ein Ersatz durch andere Werkstoffe in jede Überlegung mit einzubeziehen. Neben der Rohstoffersparnis bedeutet diese Änderung aber auch häufig eine Verbilligung der einzelnen Konstruktionsteile. So liess sich beispielsweise durch die in Bild 9 wiedergegebene neue Ausführung von Rohrbrücken durch konstruktive Überlegungen nicht nur 30 % Eisenersparnis erreichen,

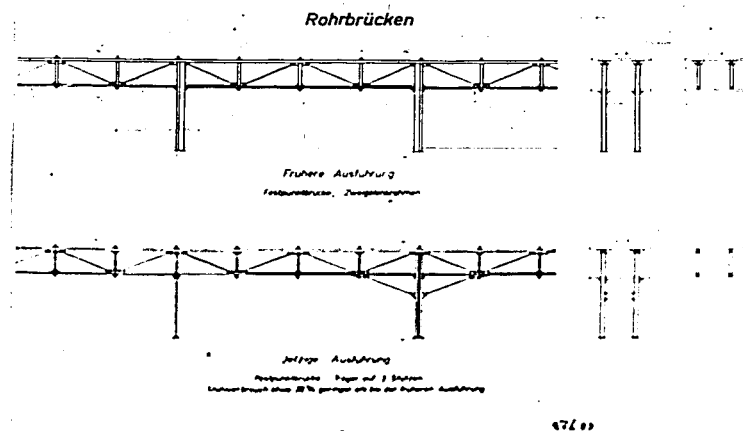


Bild 9.

sondern gleichzeitig ergab sich auch eine entsprechende Kosteneinsparung. Bei den jetzigen Rohrbrücken werden in Abweichung zu den gezeigten die Versteifungen bis zum Fundament durchgeführt, sodass der Festpunkt direkt am Fundament liegt und keine Biegemomente in der Stütze auftreten können. Durch dynamische Baugrundforschung werden ähnliche Ersparnisse bei den Fundierungsarbeiten erreicht, da im Gegensatz zu den bisher üblichen Bohrungen in jedem Einzelfall die Gründungsart und die Belastung geklärt werden und dadurch zu tiefe Gründungen und unnötiger Baustoffaufwand vermieden werden.

Immer mehr wird sich der Grundsatz herausbilden, chemische Apparate und Maschinen frei aufzustellen und nicht nur wegen Gas- und sonstiger Gefahren Umbauten in Fortfall zu bringen, sondern aus dem Gesichtspunkt heraus, dass Nebenanlagen, die mit dem Durchsatz nichts direkt zu tun haben, und deren Kosten durch keinerlei besseren Nutzeffekt der Haupt-Apparatur gerechtfertigt sind, in Fortfall kommen müssen. Früher wurde, wie in Oppau und Leuna zu sehen ist, beispielsweise die Kontaktwasserstoff-Fabrik in einem grossen Bau untergebracht, während derselbe Betrieb heute ganz im Freien aufgestellt wird. Da die Systeme selbst wenig Reparatur erfordern, so ist die Überlegung berechtigt, in Zukunft selbst den Kran in Fortfall zu bringen, da er im wesentlichen nur Montagezwecken dient oder aber in Verbindung mit anderen Bauten eine gemeinsame Krananlage vorzusehen.

Ausserdem konnten beim Bau der Neu-Anlagen grössere Einheiten zur Aufstellung gelangen, deren Durchbildung in jahrelanger Arbeit erfolgte und die in einem Aufbau die Generatoren und Öfen vereinigen,

sodass der Platz eines alten Systems für vier neue Einheiten ausreicht. In ähnlicher Weise geschah die Aufstellung der Schwefelreinigung, auch hier wurde eine freie Aufstellung der Apparatur gewählt. Nur die Regelorgane sind in einem leichten Anbau gut bedienbar untergebracht. Durch Übergang auf grössere Einheiten (6 Einheiten in Böhlen, 4 Einheiten in Magdeburg) wurde bei der Schwefelreinigung 12 % eingespart. Das folgende Bild 10 zeigt die Winkler-Anlage in Leuna mit dem in 45 Meter Höhe über dem Ganzen ange-

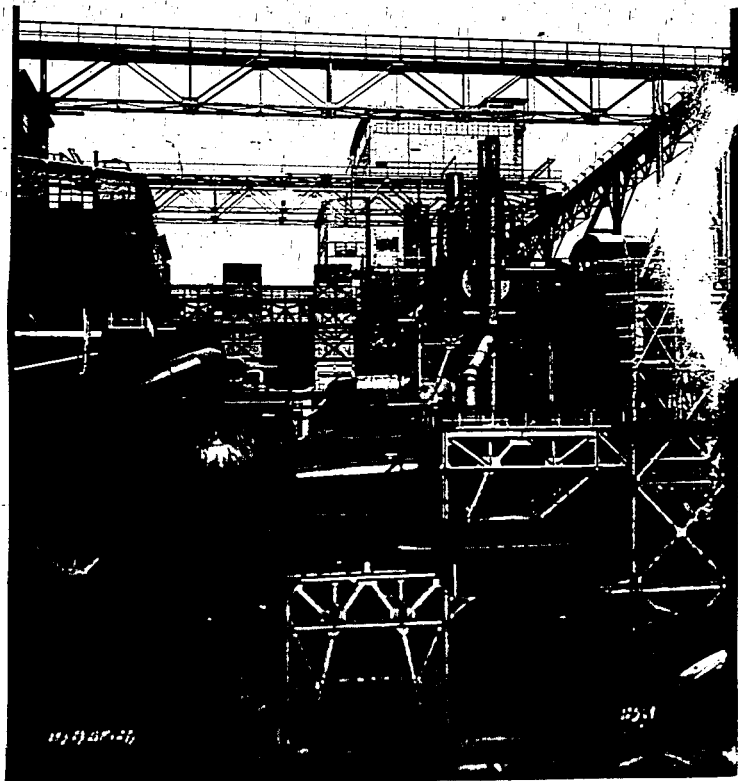


Bild 10.

ordneten Laufkran. Bei den neuen Hydrieranlagen wurde die Aufstellung und Anordnung in bester Weise gelöst, indem nur eine kleine Bedienungs**üh**ne gegen Witterungseinflüsse geschlossen ausgeführt wurde, während Generatoren, Kesselanlage und die übrigen Apparaturen frei aufgestellt sind.

Sind somit Apparate und Regulierorgane bereits zum grössten Teile frei aufgestellt, so ist es bei Maschinen nur in seltenen Fällen geschehen. Gewiss sind Gebläse und Ventilatoren mit ihren Antriebsmotoren zahlreich im Freien aufgestellt. Doch ist bei grösseren Maschineneinheiten (Kompressoren und Pumpen) zunächst noch an der Aufstellung in überdachtem Raum (siehe Bild 11) festgehalten worden.

Gas kompressoren-Bau

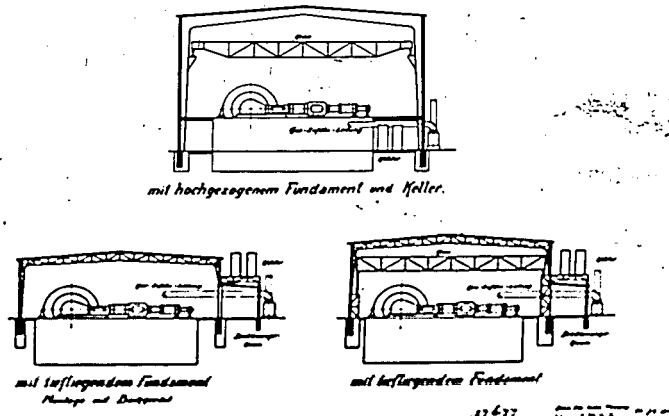


Bild 11.

Die Entwicklung wird jedoch auch hier von den bisherigen Ausführungen abgehen, wenn nicht Dampf- oder Gasmaschinen mit ihren empfindlichen Steuerungen als Antriebsmaschinen Verwendung finden, denn Pumpen und Kompressoren sowie deren Elektromotore lassen sich weitgehendst wetterfest ausbilden. Vorschläge dieser Art sind auf dem Bild 12 aufgeführt, wenn auch zunächst nur die Bauten kleiner

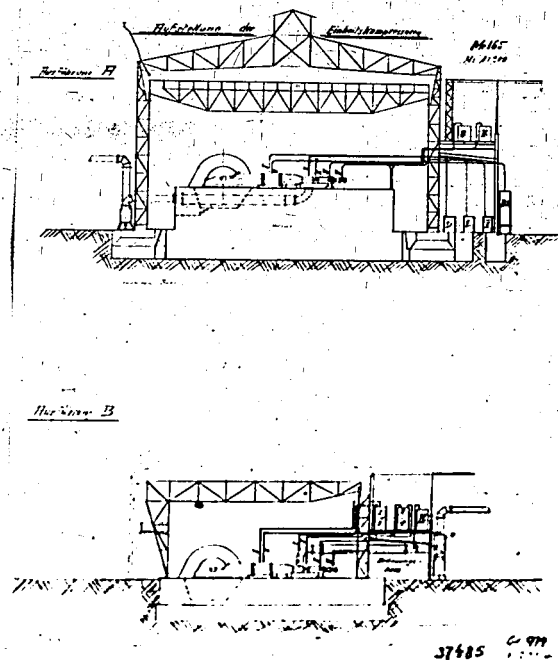


Bild 12.

und leichter vorgesehen werden und unter Umständen der Kran ganz in Portfall kommt, wodurch ein erheblicher Teil der Baukosten

- ca. 25 bis 30 % - zur Einsparung kommt. Aber auch andere Möglichkeiten werden erwogen, um im richtigen Sinne die Entwicklung voranzutreiben. Mit dem Steigen der Grösse der Einheiten werden die Änderungen so getroffen werden müssen, dass diese Aggregate auch im Freien zur Aufstellung gelangen können. Das Bild 12 zeigt daher in der unteren Hälfte Projekte, die Kompressoren durch einen Portal-Kran bestreichen zu lassen, wobei nur eine leichte Umbauhalle angedeutet ist.

Die chemische Technik hat zunächst einmal die Voraussetzungen für den Bau der Hydrier-Anlagen geschaffen, sie ist aber auch laufend bestrebt, den wirtschaftlichen Gesichtspunkten mehr und mehr Rechnung zu tragen. Eine Senkung der Anlage- und Betriebskosten unter Wahrung aller Vorteile chemischer Neuerkenntnis und bei höchster Sicherung der Apparatur ist stets die Folge. Wenn beispielsweise bei den neuausgeführten Anlagen die Gebäude- und allgemeinen Anlage-Kosten nur noch 26 % des Gesamtkostenaufwandes betragen, so ist mit einer weiteren Senkung dieser Kosten auf 20 % zu rechnen, während früher für diese Posten mit einem Anteil an den Gesamtkosten in Höhe von 40 bis 50 % gerechnet werden musste.

Die Gross-Hydrier-Anlagen stellen eine Fülle neuer technischer Aufgaben, für die neue Wege gesucht werden müssen. Im Niederdruck sind bereits in der bisherigen Entwicklung, wie die aufgezählten Beispiele zeigten, weitgehende Vereinfachungen getroffen worden. Aber auch im Hochdruck werden, wie angedeutet wurde, grosse Vereinfachungen Platz greifen, sei es durch genaue Abstimmung aller Anlageteile mit ihren Reserven, sei es durch Fortfall der an der

Produktion nicht beteiligten Nebenanlagen, deren Kostenaufwand durch einen besseren Nutzeffekt der Gesamtanlage auf die Dauer nicht vertretbar bleibt.

5) Bedeutung und Stand der Salzkohleverarbeitung in Leuna.

Dr. Henning.

Leuna wird ab 1939 zusammen mit Schkopau und dem Eigenbedarf der Gruben auf einen Kohleverbrauch von etwa 9 Millionen t kommen. Die Kohlenvorräte der zur Verfügung stehenden Gruben werden auf etwa 800 Millionen t geschätzt. Davon sind ca. 70% salzhaltig; sie haben einen Gehalt an Alkali, der sich bei der Verarbeitung sehr störend bemerkbar macht, sowohl bei der Verfeuerung als auch bei der Vergasung und Hydrierung.

Da ca. 70% des Gesamt-Kohleverbrauchs verfeuert werden, liegt hier das wichtigste Problem. Im Feuerraum erweicht die Flugasche und bakt dann bei Berührung mit dem kälteren Mauerwerk und den Kesselrohren an. Nachdem Leuna bereits vor Jahren ohne Erfolg versuchte, Salzkohle in Kesseln normaler Bauart zu verfeuern, ist 1935/36 mit den Dürrwerken ein großer Versuchskessel erstellt, an dem die Frage eingehend studiert wurde. Dieser Kessel besitzt einen so großen Feuerraum, daß nur etwa 50% der üblichen Wärmebelastung erreicht werden. Die Wände sind weitgehend durch Kühlrohre abgeschirmt. Durch Anwendung der Mühlenfeuerung ließ sich der Feuerraum als glatter Schacht ausbilden und in einfacher Weise mit Kühlrohren auskleiden. Auf Grund der Erfahrungen mit diesem Kessel sind mittlerweile 13 neue Höchstdruck-Kessel 120 at mit je 50 t Dampf/h bestellt, von denen zurzeit bereits 3 laufen. Man kann bei 6 bis 8% Alkali in der Asche die Ansätze durch Bläser entfernen. Bei höherem Alkali ist das aber nur möglich unter Beimischung von salzfreier Kohle. Zum Abblasen sind besondere, automatisch arbeitende Bläser entwickelt worden.

Trotz der höheren Kosten für die Kessel und ihre Bedienung hofft man, mit den Salzkohlekesseln auf niedrige Energiepreise zu kommen, weil der Heizwert der Salzkohle höher ist als der der salzfreien Kohle, weil die bergbaulichen Verhältnisse wenigstens vorläufig günstiger sein werden, und besonders wegen des möglichen Vorschalt-Energiegewinnes bei den modernen Kesseln.

Auf Grund des beobachteten Einflusses von der Beimischung salzfreier Kohle sind Versuche gemacht, um durch Zuschläge zur Kohle den Erweichungspunkt zu erhöhen. Das gelingt im Laboratorium z.B. durch Tonerde-Silikate. Großversuche sind in Vorbereitung. Neuerdings werden auch in alten Betriebskesseln versuchsweise der Kohle 10-15% salzhaltige Kohle beigemischt, ohne daß sich Schwierigkeiten gezeigt haben. Auf diese Weise hofft man, nach Fertigstellung von Mischeinrichtungen in den Förderanlagen auf einen Verbrauch von etwa 300 000 - 400 000 t Salzkohle zu kommen.

Ähnliche Anstände wie bei den Kesseln verursacht die Salzkohle auch bei der Vergasung. Hier werden ebenfalls Versuche gemacht, Besserung durch Beimischung von Zuschlägen zu erreichen.

In der Hydrierung bilden sich bei der Verwendung salzhaltiger Kohle in den Regeneratoren, Öfen und Leitungen Salzverkrustungen, die schnell zu Verstopfungen führen. Einwandfreie Erklärungen über die Entstehung dieser Ansätze sind noch nicht gefunden. Nachdem es neuerdings gelungen ist, die Verkrustung in Technikums-Apparaten rekonstruierbar zu machen, kann das Problem jetzt weiter bearbeitet werden.

Bis heute ist die Verwendung der Salzkohle nur im Kesselbetrieb sichergestellt. Nach Fertigstellung der 13 Höchstdruck-Kes-

sel wird man 1940 bei dem Verbrauch von 9 Millionen t etwa 1,8 Millionen t als Salzkohle verfeuern können. Daraus ergibt sich eine Reichdauer der salzfreien Kohlenvorräte von etwa 33 Jahren. Durch völlige Umstellung der Dampfzentralen auf Höchstdruck-Salzkohle-Kessel innerhalb der nächsten 10 Jahre, wie sie wahrscheinlich schon wegen Schäden an den alten Kesseln erforderlich werden wird, würde die Reichdauer der salzfreien Kohle auf etwa 60 Jahre erhöht werden, falls nicht bis dahin weitere Fortschritte gemacht sind in der Verwendung der unvermischten Salzkohle, wie sie durch Versuche erstrebt wird.

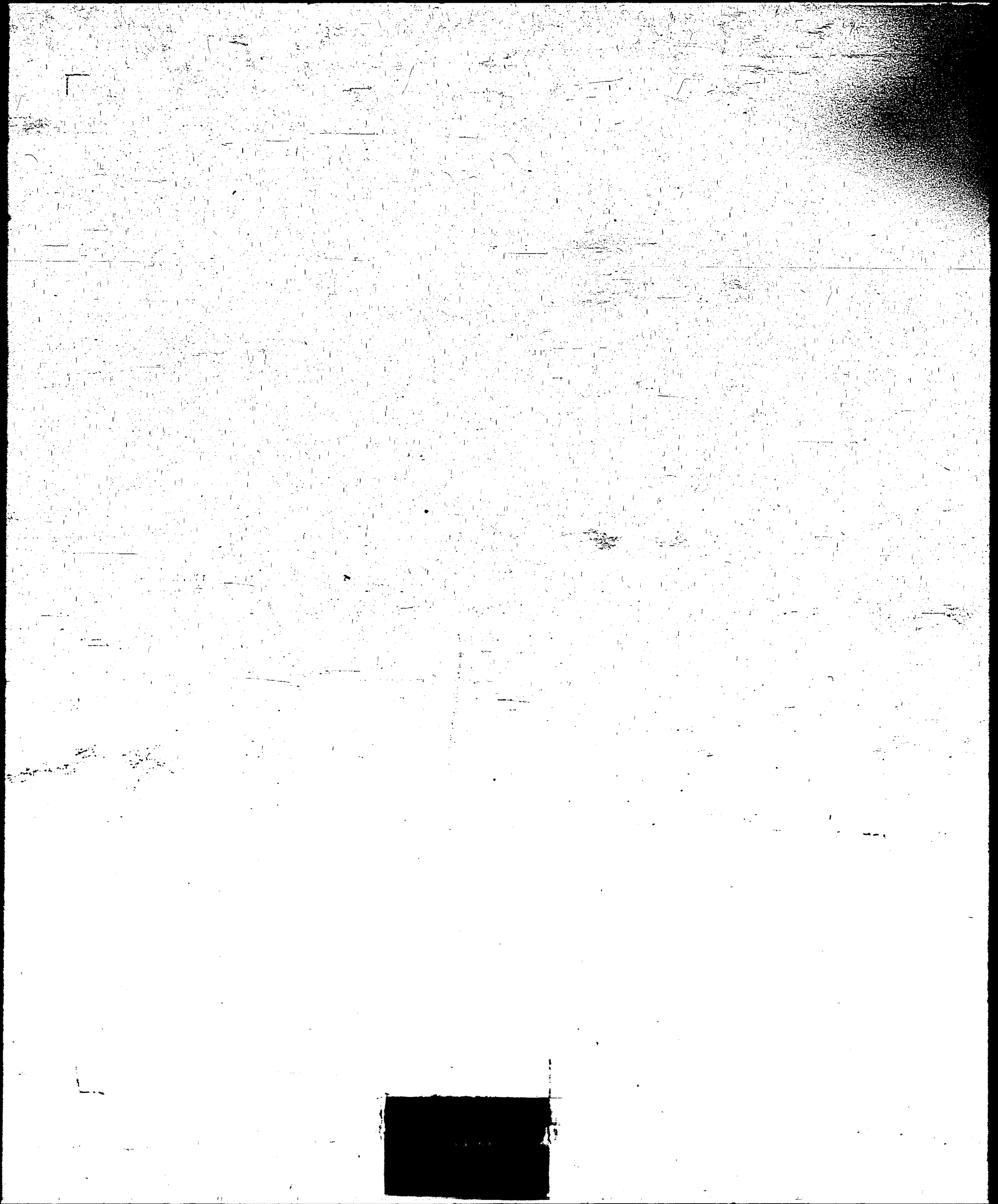
6) Die Ölindustrie in Amerika.

Bütefish.

Herr Dr. Bütefish berichtete wegen der vorgeschrittenen Zeit nur kurz über die Eindrücke, die er bei seiner Reise in U.S.A. über die dortige wissenschaftliche Forschung und industrielle Entwicklung, insbesondere auf dem Ölgebiet, gewonnen hat. Ein eingehender Bericht soll später erstattet werden.

[Handwritten signature]

BAG Target
3414 30/4.17



Vertraulich.

B e r i c h t

über die 1. Ölbesprechung in Ludwigshafen a/Rh.,

am 20. Februar 1936.

Seite

I. Ölgeschäft:

Absatz- und Marktlage für Benzin

3-4

II. Fabrikatorische Fragen:

1) Bericht über den Stand der Hydrierung
und die Erzeugung von Treibgasen in Leuna

5-13

2) Inbetriebsetzung der Äthylfluid-Anlage
in Döberitz

14-15

3) Über Polymerbenzin a)
b)

16-20
21-22

28/4/45

BAG

Target

3414

30/4.17

C103 TARGET - 30/4.17

W. K. GORDON

U.S. PETROLEUM ATTACHE

LONDON

Anwesend waren nachstehende Herren:

von Berlin:	Oster, Fischer, Kretschmann, Leitz
von Frankfurt a.M.:	A.v. Weinberg, Duisberg, Struss
von Leuna:	Sauer, Bütefisch, Schunck, K. Winkler
von Höchst:	Staub
von Mainkur:	Rein
von Ludwigshafen:	Ambros, Duden
von Oppau:	Krauch, Lappe, Grimm, Goldberg, Müller- Günradi, C. Müller, F. Winkler, Häuber, Ad. Müller, Ringer.

BAG Target

3414 - 30/4.17

I. Ölgeschäft.

Absatz-und Marktlage für Benzin.

Fischer.

A. Der Gesamtabsatz der Gasolin betrug

1934	116 364 t
1935	128 158 t.

Dies bedeutet eine Gesamtsteigerung um 10,14%.
Die Steigerung im Zapfstellengeschäft beträgt 18,46%.
Die Steigerung im Propergeschäft beträgt 2,46%.

Da infolge der Auswirkungen des staatlichen Errichtungsverbotes für Zapfstellen die an sich notwendige Verdichtung des Tankstellennetzes der Gasolin nicht möglich war und ist, beruht die Umsatzsteigerung im Zapfstellengeschäft ausschliesslich auf dem vermehrten Durchsatz je Säule. Die Gasolin hat ihren Pumpenumsatz um 343 Liter je Zapfsäule und Monat steigern können und steht mit 2 260 Liter je Pumpe und Monat an zweiter Stelle unter den Benzolgesellschaften.

Der Pumpenumsatz dieser betrug:

	<u>DAPG</u>	<u>Rhenania</u>	<u>Olex</u>	<u>BV</u>	<u>Gasolin</u>
<u>1934:</u>	1 230	1 560	1 331	2 867	1 917
<u>1935:</u>	1 401	1 823	1 543	2 980	2 260

B. Erzielte Erlöse.

	<u>Januar-Dezember 1934</u> ¹⁾		<u>Januar-Dezember 1935</u> ¹⁾	
	<u>RM/%kg</u>	<u>RM/%Ltr.</u>	<u>RM/%kg</u>	<u>RM/%Ltr.</u>
Offiz. Zapfstellenpreis	49,45	37,09	49,63	37,22
<u>Mindererlös</u>	<u>6,99</u>	<u>5,24</u>	<u>6,81</u>	<u>5,11</u>
Erlös	42,46	31,85	42,82	32,11

1) umgerechnet mit spez. Gewicht 0,750

Übertrag:	42,46		31,85	42,82	32,11
Unkosten der Gasolin 11,34		8,51		10,69	8,02
Weitere Ge-2)					
<u>samtunkosten 11,16</u>	<u>22,50</u>	<u>8,37</u>	<u>16,88</u>	<u>8,74</u>	<u>19,43</u>
Bleibt ein Erlös für die IG	19,96		14,97	23,39	17,54
	=====			=====	

2) Darin enthalten Mineralölsteuer für Jan.34 mit März 35
mit RM 3.80/%kg bzw. RM 2.85/%Ltr.
April 35 mit Dezember 35
mit RM 1.-/%kg bzw. RM 0.75/%Ltr.

II. Fabrikatorische Fragen.

1) Bericht über den Stand der Hydrierung und die Erzeugung von Treibgasen in Leuna. Schneider.

Die empfindliche Störung, die die Hydrierung durch den Brand im Entspannungsmaschinenbau Anfang November erlitten hatte, ist wieder ausgemerzt. Die Produktion, die im Unfallmonat auf 11 900 t zurückgefallen war, erreichte im Dezember 17 400 t und im Januar 25 100 t, womit also die nach dem Reichsvertrag geforderte Menge erreicht ist. Sie setzte sich zusammen aus 17 900 t Kohlebenzin und 7 200 t Teerbenzin.

Neben Autobenzin wird jetzt auch Fliegerbenzin erzeugt, von dem wir bekanntlich in diesem Jahr vertragsmässig 80 000 t zu liefern haben. Wir liegen gegenwärtig auf 250 Tato, was auf das Jahr gerechnet über 90 000 t bedeuten würde. Wir haben die Sollproduktion deswegen überschritten, um die Ausfälle nachzuholen, die im Januar durch die Auswirkungen des Brandes entstanden.

Infolge der erhöhten Fliegerbenzinproduktion wurde die Aromatisierung entsprechend zurückgenommen und die Erzeugung über den Kontakt 5058 gesteigert.

Die Verwendung von Eisenkontakt in der Kohlehydrierung anstelle des Molybdänkontaktes hat in den letzten Monaten sehr erfreuliche Fortschritte gemacht. Wie bereits berichtet, haben wir versucht, das alkalische Eisensulfat durch neutrales Raseneisenerz zu ersetzen. Zwei mit diesem Kontakt betriebene Kohlekammern liefen 83 Tage ohne Störung völlig zufriedenstellend. Dadurch werden die Schwierigkeiten, die die Beschaffung der erforderlichen Menge Eisensulfat machte, be-

seitigt. Zwar ist die Eisenmenge je t TBK doppelt so gross wie bisher, doch ist die gesamte zugesetzte Mineralsubstanz praktisch dieselbe, da der hohe Natronlaugezusatz wegfällt. Preislich entsteht sogar ein Vorteil, da die wirkungsgleichen Eisenmengen im Raseneisenerz unter Berücksichtigung des Wegfalls der Natronlauge billiger sind als bei Eisensulfat. Da der neue Kontakt direkt in den Kohlenmühlen zugemischt werden kann, fällt die komplizierte Zumischung und Dosierung vor der Kohletrocknung weg, sodass hier mit einer weiteren Ersparnis zu rechnen ist.

Wir sind aber dabei noch nicht stehen geblieben, sondern haben weiter versucht, noch billigere und leichter beschaffbare Eisenoxyde zu verwenden. In der Lautmasse glauben wir nun den endgültigen Kontakt gefunden zu haben; Kleinversuche sind bis jetzt recht befriedigend verlaufen, und wenn der Grossversuch die Ergebnisse bestätigt, können die Sorgen um die Kontaktbeschaffung als überwunden betrachtet werden, in Verbindung mit einem recht erfreulichen kalkulatorischen Erfolg.

Bei den Kohlekammern hatten wir in letzter Zeit mit Störungen zu kämpfen, die durch Durchschleifen von Thermoelementhülsen verursacht wurden. Es entstanden Brände, die schnelles Abstellen der Öfen erforderlich machten und dadurch zu Verstopfungen der Öfen und Leitungen führten. Die Ursache des Durchschleifens ist mit ziemlicher Sicherheit auf den hohen Sandgehalt der Elisekohle zurückzuführen, der in letzter Zeit von 1% auf 4% gestiegen war. Man kann natürlich dieser Schwierigkeit, die zu langen Reparaturzeiten für die Öfen führt, durch verschiedene technische Massnahmen Herr werden. So kann man die Thermohülsen mit einer zweiten druckfesten Hülse umgeben, sodass beim

Durchschleifen der unteren Hülse der Zwischenraum Druck bekommt, der auf eine Alarmvorrichtung wirkt. Die Kammer kann dann ohne Gefahr langsam kalt gefahren und gespült werden. Ausserdem wird man die lose hängenden Hülsen durch Schellen befestigen, um Schwingungen zu unterbinden, die das Durchschleifen beschleunigen helfen. Man wird aber hauptsächlich dafür sorgen müssen, dass der Sand auf der Grube besser ausgehalten wird. Nach Rücksprache mit der Grube werden dort in nächster Zeit entsprechende Vorkehrungen getroffen. Ausserdem sind wir dazu übergegangen, die sandhaltige Elisekohle durch sandarme von der Heydt-Kohle zu ersetzen. Ein 20%iger Zusatz hat keine Schwierigkeiten gezeigt. Er wird weiter gesteigert werden.

Wir sehen immer wieder, dass kleinste Veränderungen der Bedingungen für die Hydrierung zu schweren Erschütterungen führen. So sehr elastisch und veränderungsfähig der Prozess ist, so vorsichtig muss man an jede Abweichung vom eingelaufenen Betrieb herangehen. Das kostet Zeit und diesem Umstand ist auch die langsame technische Entwicklung und der bisher durchlaufene dornenvolle Weg der Hydrierung zuzuschreiben. Eines können wir aber mit Genugtuung feststellen, dass wir heute den Prozess technisch vollkommen beherrschen und grundsätzliche Bedenken für die Zukunft nicht mehr bestehen. Auch wissen wir, dass das kalkulatorische Ergebnis, das heute schon recht günstig liegt, durch Ausfeilen des heutigen Zustandes, durch Verbesserung der Energieverhältnisse, durch Schaffung eines konstant laufenden Betriebes und dadurch Verringerung der Reparaturkosten noch zu verbessern ist. Wenn heute eine Aromatisierungskammer mit dem gleichen Kontakt bereits $1\frac{3}{4}$ Jahre läuft, so glauben wir, auch dem Ziel nicht mehr fern

zu sein, wo unsere Kohleöfen ohne nennenswerte Fremdenergie laufen.

In Bezug auf das heute vorgelegte Flaschenprogramm möchte ich nun noch einen Bericht über den heutigen Stand der Abgasverwertung der Hydrierung geben. Bekanntlich fällt ein nicht unbedeutender Teil des Kohlenstoffs der zu hydrierenden Produkte in Form von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, vom Methan bis zum Butan, an und zwar beim Waschprozess der Kreislaufgase, bei der Destillation der verschiedenen Produkte und bei der Produktentspannung. Die Abgase aus der Gasphase sind in Bezug auf Schwefel- und ungesättigte Verbindungen erheblich sauberer als die aus der Sumpffase stammenden. Die Abgase wurden anfangs, als man noch keine andere Verwendung für sie hatte, teilweise nach vorheriger Schwefelreinigung zu Heiz- bzw. Kraftgaszwecken verwendet, was auch heute noch in der überwiegenden Masse der Fall ist. Ohne irgendwelche Trennung besteht die Möglichkeit, dieselben auf Acetylen und Äthylen zu verarbeiten. Die Versuchsanlage für Acetylen ist auf der Lichtbogenseite jetzt im Anfahren; die Äthylenversuchsanlage ist im Bau. In neuerer Zeit hat das Polymerbenzinverfahren viel von sich reden gemacht, für das auch diese Gase, ausser dem Methan, ein geeignetes Rohprodukt darstellen. Wenn man das Gasgemisch einer Rektifikation unterwirft, so erhält man die einzelnen Kohlenwasserstoffe rein und kann sie natürlich auch als solche für die vorgenannten Zwecke verwenden. Propan und Butan lassen sich aber bei relativ niedrigen Drücken verflüssigen und haben in dieser Form ein besonderes Anwendungsgebiet. Wie bereits früher eingehend berichtet, haben wir seit Mitte 1934 begonnen, das verflüssigte Propan im Haushalt anstelle von Leuchtgas zu Heizzwecken unterzubrin-

gen. Das Geschäft ist in langsam steigender Entwicklung. Der Absatz betrug im Jahre 1935: 275 t, wir hoffen ihn im Jahre 1936 auf 500-600 t zu steigern. Gegenwärtig sind ca. 3 000 Anlagen in Betrieb. Der Umfang dieses Geschäftes wird aber stets ein bescheidener bleiben. Im vergangenen Jahr wurde aber für verflüssigtes Propan und Butan ein anderes Anwendungsgebiet entwickelt, das bedeutend grösseres Interesse beansprucht, und zwar die Verwendung dieser Flüssiggase in Fahrzeugmotoren als Ersatz für Benzin. Es wurde durch Versuche nachgewiesen, dass bei Ersatz des Benzins durch Propan oder Butan wegen der besseren verbrennungstechnischen Eigenschaften heizwertmässig ein 10-15% niedrigerer Verbrauch auftritt. Wir haben weiter eine geeignete Apparatur, bestehend aus Flasche, Verdampfer, Regler entwickelt, die sich bequem und ohne erhebliche Kosten in jeden mit Benzinmotor betriebenen Omnibus oder Lastwagen einbauen lässt. Grosstechnisch haben wir die Versuche mit der KVG Sachsen durchgeführt und mit dieser einen 5jährigen Liefervertrag (bis 1939) auf 5000 Jato abgeschlossen.

Weitere Abschlüsse wurden getätigt mit

Ewerth & Co.,	Dresden	2 000	Jato
May,	Erfurt	500	"
Boye,	Lübeck	500	"
Ölwerke,	Berlin	500	"
Westgarage,	Stettin	500	"

das sind zusammen 9 000 Jato, einschliesslich KVG Sachsen.

Gegenwärtig laufen noch Verhandlungen mit der BVG, Berlin, die eventuell einen zusätzlichen Absatz von 2 000 - 3 000 Jato bringen können.

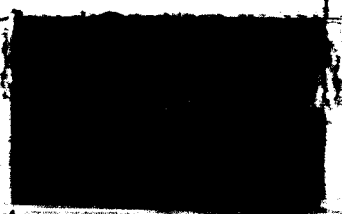
Das Geschäft mit der KVG Sachsen ist ein sehr gutes. Es hat uns im 3. Vierteljahr 1935, bei nur 687 t Absatz, einen Branchen-

reingewinn von RM 95 000.- gebracht, wobei das Produkt mit seinem Heizwert zusätzlich Trennungskosten bewertet war, das ist pro kg ein Gewinn von ca. 14 Pfg. Wir werden aber bei den kommenden Geschäften keineswegs mit derartigen Gewinnen rechnen können, da das Geschäft mit den Sachsen durch keine wesentlichen Verkaufskosten belastet ist. Die Flaschen werden von der KVG in Lastautos von unserem Werk abgeholt, auch ist durch den raschen Umschlag das Verhältnis der Flaschenzahl zum Verbrauch günstig. Bei den anderen Verbrauchern rechnen wir künftig mit einem Gewinn von ca. 5 Pfg/kg. Von besonderer Bedeutung ist bei diesem Flüssiggas-Geschäft die starke Kapitalinvestition für die Flaschenbeschaffung und das damit verbundene Risiko. Während wir bei der KVG Sachsen auf 1 Jato Flüssiggas mit 1 Flasche auskommen, müssen wir für die anderen Abnehmer 2 Flaschen wegen der durch den Bahntransport und die weitere Entfernung bedingten längeren Umlaufzeit rechnen. Für das vorhin aufgestellte Lieferprogramm würden also

$$5\ 000 \times 1 \text{ und } 7\ 000 \times 2 = 19\ 000 \text{ Flaschen}$$

benötigt. Wir haben gegenwärtig einen Bestand von 9 700; mit dem heute zur Genehmigung vorgelegten Programm über 10 000 hätten wir also den Bedarf, der sich im Laufe dieses Jahres einstellen wird, gedeckt.

Wie ist nun die Weiterentwicklung zu beurteilen? Der Preis pro Flasche einschliesslich Ventil beträgt ca. RM 45.-. Für den Absatz von 12 000 Jato Flüssiggas wären also für die Anschaffung der 19 000 Flaschen RM 855 000.- zu investieren. Bei einem Gewinn von 5 Pfg/kg Flüssiggas würde ein jährlicher Gewinn von RM 600 000.- zu erzielen sein, also wäre das investierte Flaschenkapital in ca. 1/2 Jahren wieder eingebracht. Dieses günstige Resultat könnte dazu verleiten, das Geschäft von uns aus weiter zu forcieren. Dagegen ist aber



verschiedenes zu sagen. Das Flüssiggas kann zu den vorhin geschilderten Bedingungen nur mit Benzin konkurrieren. Die Umstellung eines Fahrzeugs von Benzin auf Flüssiggas bringt ausser Kostenersparnis an Brennstoff noch einen erheblichen Vorteil in steuerlicher Hinsicht. Gegen Dieselöl aber ist es vorläufig nicht konkurrenzfähig, kann also in die in dieser Richtung die neuen schwereren Fahrzeuge beherrschende Entwicklung nicht eingreifen. Sein Verwendungsgebiet werden also vornehmlich die Umstellung der alten Benzinfahrzeuge und neue leichtere Lastwagen sein, es ist damit also beschränkt. Neben Leuna werden aber in diesem und im nächsten Jahr eine grosse Anzahl anderer Erzeuger treten, so die Brabag, die Deurag, die Hibernia und andere Erzeuger der Ruhr, die nach dem Fischerverfahren arbeiten. Man hat diese Erzeugung für 1937 auf ca. 90 000 Tonne Flüssiggas geschätzt. Sollte für diese Mengen keine andere Verwendungsmöglichkeit gefunden werden, so wird ein starker Druck auf den Markt entstehen bzw. eine scharfe Kontingentierung nötig werden.

Der Anfall an Propan und Butan in Leuna für den Vollausbau der Hydrierung, der früher mit ca. 110 000 t angenommen war, beträgt nach neueren Berechnungen und Messungen, die auf einer besseren Kenntnis der Kohlehydrierung beruhen, nur mehr 58 000 bis 60 000 t. Die starke Differenz erklärt sich daraus, dass die früher angenommene starke Vergasung in der Kohlehydrierung im Grossbetrieb nicht in Erscheinung getreten ist, dass auch die Vergasung in der Gasphase erheblich zurückgegangen ist und durch Verbesserung in der Benzinstabilisierung eine erhöhte Unterbringung von Butan im Benzin möglich wurde. Die jetzigen Zahlen sind allerdings mit einer gewissen Vorsicht gegeben, da eine genaue Messung auch heute noch sehr schwierig ist.

Auf die einzelnen Gewinnungsstellen verteilt sich diese Menge ungefähr wie folgt:

	<u>Propan</u>	<u>Butan</u>
Gasbenzinaanlage Niederdruck	16 000 t	6 000 t
Gasbenzinaanlage Hochdruck	23 500 t	8 000 t
Rohgas	<u>3 100 t</u>	<u>2 000 t</u>
	42 600 t	16 000 t
	58 600 t	

Wir gewinnen die reinen Produkte vorläufig nur in der Gasbenzin-Anlage Niederdruck, und zwar in einer Lindeanlage, die aus je 2 Butan-und Propan-und 1 Äthankolonnen besteht. Nach Errichtung einer zweiten Äthankolonne werden wir^d ausser Butan und Propan noch 8 000 t Äthan erzeugen. Ausserdem befinden sich im Restgas noch 3 000 t Methan. Die Anlage ist gegenwärtig im Anlaufen. An Kohlenwasserstoffen insgesamt sind also hierbei jährlich zu gewinnen 33 000 t.

Die Acetylenversuchsanlage benötigt 7 500 t,
die Äthylenversuchsanlage 2 000 t,
sodass für Flüssiggas 22 500 t zur Verfügung ständen.

Da wir aber entweder für Erweiterung der beiden Versuchsanlagen oder für die Gewinnung von Polymerbenzin noch gewisse Mengen zur Verfügung halten wollen, schlagen wir vor, für Flüssiggas vorläufig nur

15 000 t

bereit zu stellen. Das wären 3 000 t mehr als unserem heutigen Lieferprogramm entspricht, für die wir in einer der nächsten Sitzungen das

nötige Flaschenprogramm einreichen würden.

Wenn wir uns mit Rücksicht auf die vorhin geschilderten Verhältnisse mit einem derartigen Limit für das Flüssiggas begnügen, brauchen wir auch vorläufig nicht an eine Zerlegung der Gase der Gasbenzinaanlage Hochdruck zu denken, die unzerlegt auf Acetylen, im Hinblick auf die Bunafabrik in Schkopau, verarbeitet werden könnten oder auf Polymerbenzin, wenn sich diese Verwendung als lohnender herausstellen sollte.

Die folgende Tabelle gibt noch einmal eine Zusammenstellung des gesamten Anfalls der gasförmigen Kohlenwasserstoffe der Hydrierung nach dem heutigen Stand.

Kohlenwasserstoffe im Hydrierungs-Abgas.

Produktion: 325 000 Jato Benzin.

	Methan	Äthan	Propan	Butan	Gesamt
	Jato	Jato	Jato	Jato	Jato
Gasbenzin-Anlage Niederdruck	3 000	8 000	16 000	6 000	33 000
Gasbenzin-Anlage Hochdruck	9 000	18 000	23 500	8 000	58 500
Rohgase	18 100	10 500	3 100	2 000	33 700
G e s a m t	30 100	36 500	42 600	16 000	125 200

2) Inbetriebsetzung der Äthylfluid-Anlage in Döberitz.

Müller-
Conradi.

In der Spartensitzung am 18.6.35 war über die beabsichtigte Errichtung einer Fabrikation von Bleitetraäthyl berichtet worden.

Die damals erwähnte Gesellschaft ist inzwischen gegründet und trägt den Namen ETHYL G.m.b.H., Berlin. Die IG ist mit 50% beteiligt, Opel mit 25%, die Hanseatische Handels- und Beteiligungs-G.m.b.H., Hamburg, mit 25%, diese beiden für die Ethyl Gasoline Corporation bzw. für deren Inhaber, die Standard Oil (N.J.) und die General Motors Corp. Das Kapital der Gesellschaft beträgt 2,4 Mill. RM.

Auf dem in Aussicht genommenen Gelände, nahe der Schwefelsäurefabrik Döberitz, das die IG an die Ethyl G.m.b.H. verpachtet hat, ist inzwischen die Fabrik erstellt worden. Der Bau erfolgte durch die IG auf Grund der Unterlagen der Ethyl Gasoline Corp. und von DuPont. 2 Herren dieser Firma arbeiteten an der Projektierung mit, 2 unserer Herren waren bei DuPont einige Zeit im Betrieb.

Der Bau der Anlage hat sich durch unvorhergesehene Gründungsschwierigkeiten verzögert; es musste teilweise 17 m tief gegründet werden. Die Anlagen sind jetzt fertiggestellt und werden z.Zt in Betrieb genommen.

Soweit man es bis jetzt übersehen kann, arbeitet der bisher in Betrieb genommene Teil ordnungsmässig. Allerdings benötigt die Durchführung der vorgeschriebenen ärztlichen Überwachung der Belegschaft noch besondere Massnahmen. Diese erfolgt in der Zusammenarbeit zwischen Leuna, das die analytischen Untersuchungen und die ärztliche Oberaufsicht übernimmt, den hygienischen Instituten der Universitäten Halle und Göttingen und schliesslich dem Prof. Dodds

vom hygienischen Institut in London. Diese umfangreichen Massnahmen, zu denen ein ständiger ärztlicher Dienst in der Anlage kommt, sind bei der Gefährlichkeit des Produktes notwendig.

Es wird noch einige Zeit vergehen, bis die Belegschaft genügend angelernt ist. Wir hoffen jedoch im April in laufende Produktion zu kommen und bis Ende April die benötigten Mengen vollständig liefern zu können.

Die Anlage ist Eigentum der ETHYL G.m.b.H., der Betrieb erfolgt durch die IG.

1,

1.-

3a) Über Polymerbenzin.

Ringer

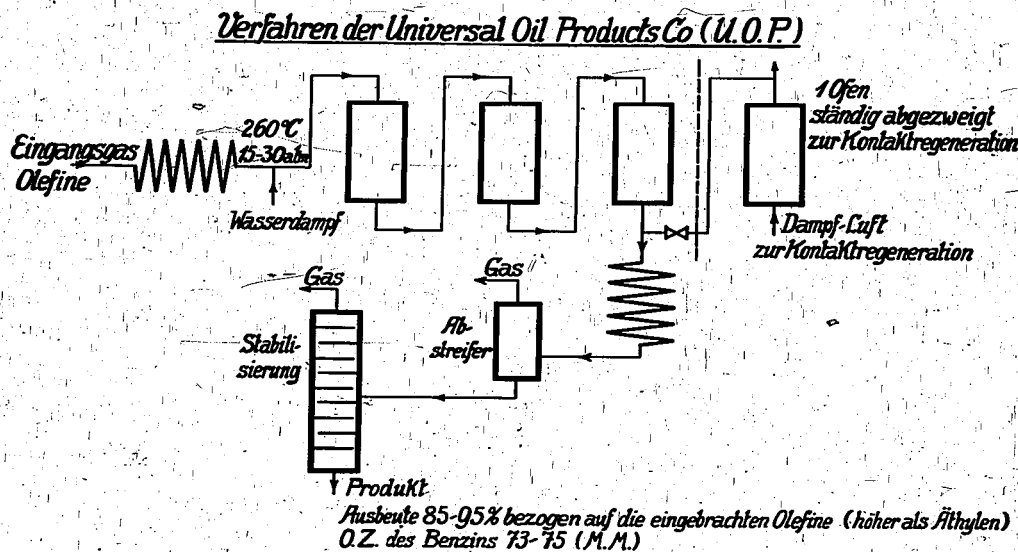
Die Herstellung von Polymerbenzin steht in letzter Zeit in der Ölindustrie im Vordergrund des Interesses. Unter der Bezeichnung "Polymerbenzin" wird ein Benzin verstanden, das durch Zusammenlagerung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Olefine, erhalten wird. Als einfachster Fall für die Herstellung eines solchen Benzins ist die Polymerisation von Isobutylen zu Di- und Triisobutylen zu nennen. Diese Polymerisation des Isobutylen aus den Krackgasen wird mit etwa 60%iger Schwefelsäure ausgeführt, wobei die Di- und Trimeren erhalten werden. Das Diisobutylen kann dann durch Hydrierung in Isooktan übergeführt werden, das wegen seiner ausgezeichneten Klopf Eigenschaften bekannt ist.

Für die Herstellung von Polymerbenzin aus den Olefingemischen der Krackgase und aus gesättigten Kohlenwasserstoffen liegen bisher noch verhältnismässig wenig praktische Erfahrungen vor. Es werden hauptsächlich 2 Wege verfolgt:

1. Das katalytische Verfahren der Universal Oil und
2. die rein thermischen Verfahren von Phillips/Kellogg und der Pure Oil Co.

1. Nach dem katalytischen Verfahren der Universal Oil können lediglich Olefine in Benzin übergeführt werden. Wenn gesättigte Kohlenwasserstoffe verarbeitet werden sollen, setzt dieses Verfahren eine Spaltung oder Dehydrierung dieser Kohlenwasserstoffe voraus. Die Universal Oil wendet für die Polymerisation einen Phosphatkontakt an. Die Umsetzung wird ausgeführt bei einem Druck von 15-30 atm und einer

Temperatur von etwa 260°C.

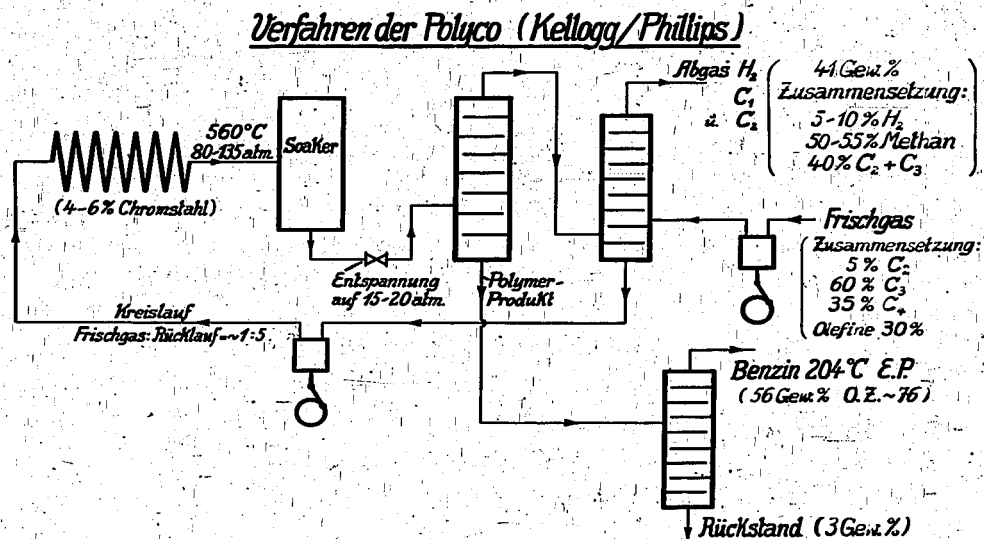


I.G. 26.38001.

Bei diesem Verfahren wird eine Umsetzung von 90-95%, bezogen auf die eingebrachten Olefine, erreicht mit der Einschränkung, dass Äthylen schwerer als die höheren Homologen zu polymerisieren ist und einen schlechteren Klopfwert ergibt. Die Oktanzahl des so erhaltenen Benzins beträgt nach der Motormethode 73-75. Nach anderen Literaturangaben liegt die O.Z. bei 80 und darüber. Das Benzin ist aber wenig bleiempfindlich. Eine Versuchsanlage für das Verfahren der Universal Oil befindet sich bei Chicago und soll recht gut arbeiten.

BAG Tag t
3414 30/11.17

2. Die Arbeitsweise von Kellogg/Phillips ist aus folgendem Schema ersichtlich:



Äthylen wird bei diesem Verfahren nicht umgesetzt, sondern mit dem Abgas entspannt. Bemerkenswert ist das ungünstige Verhältnis von Frischgas zu Rücklauf, das hohe Kompressions- und Energiekosten sowie Schwierigkeiten bei der Trennung des Abgases von dem Rücklauf in der Fraktionierkolonne zur Folge hat. Die aus dem Schema ersichtlichen Ausbeutezahlen erhielten wir von der Standard. Bei der Verarbeitung von reinem Butan soll eine Ausbeute an Polymerbenzin von ca. 60%, bei Propan von 40-50% erhalten werden.

Die Standard Oil of New Jersey ist an der Entwicklung des Verfahrens Kellogg/Phillips beteiligt. Standard Oil of New Jersey, Phillips, Texas Co., Standard Oil of Indiana und Kellogg haben eine Gesellschaft zur Verwertung des gemeinsamen Patentbesitzes gegründet. Die Gesellschaft führt den Namen "Polyco". Mr. Howard teilte ge-

legentlich seines letzten Besuches mit, dass 12 Anfragen bei der "Polyco" vorliegen. Die Patente der IG auf dem Polymergebiet sind nicht in die "Polyco" eingebracht worden.

In der IG ist auf dem Gebiet der katalytischen Polymerisation mit Phosphorsäure schon vor mehreren Jahren gearbeitet worden. So hat das Hauptlaboratorium Lu bereits 1929 ein englisches Patent erworben, worin Phosphorsäure als Kontakt beansprucht wird, das aber wieder fallen gelassen wurde. Ausserdem sind erfolgreiche Versuche in Ürdingen durchgeführt worden, wobei günstige Resultate mit Phosphorsäure und verschiedenen Borfluoridkomplexverbindungen erhalten wurden. Über das in Oppau entwickelte thermische Verfahren wird anschliessend berichtet werden.

Die Herstellung von Polymerbenzin kann für die IG zur Verwertung von Hydrierabgasen Bedeutung erlangen, da durch diese Verwertung der Gase eine Verbesserung des Klopfwertes erreicht wird. Es handelt sich bei uns aber immer darum, gesättigte Kohlenwasserstoffe zu verarbeiten. Welche Arbeitsweise für uns am zweckmässigsten ist, kann noch nicht entschieden werden. Mr. Howard äusserte bei seinem Besuch die begründete Ansicht, dass es für die IG vielleicht nicht ratsam wäre, sich jetzt der "Polyco" anzuschliessen, da die "Polyco", wie ausgeführt, thermisch arbeitet. Bei der thermischen Herstellung von Olefinen bei Temperaturen von etwa 800°C ist mit Ausbeuten von etwa 70% zu rechnen. Diese Olefine bestehen zudem überwiegend aus Äthylen, das für die Polymerisation, wenn auch nicht unbrauchbar, so doch ungünstig ist. Anzustreben ist, Propan und Butan unter Vermeidung der Äthylenbildung möglichst weitgehend in Propylen bzw. Butylen überzuführen. Die Universal Oil behauptet, hierfür ein katalytisches Verfahren zu besitzen. Ob es zweckmässiger ist,

r
a-
at
-
l
ahl,
n-
e-
f.R.-

anschliessend thermisch oder mit Kontakt zu polymerisieren, müssen die weiteren Versuche entscheiden.

In der Diskussion berichtete Dr. Karl Winkler über kürzlich in Leuna aufgenommene Versuche zur Herstellung von Polymerbenzin aus Butan. Die Versuchsausführung entspricht etwa der Arbeitsweise der "Polyco". Butan wurde bei einem Druck von 230 atm auf ca. 530°C in einer Schlange aufgeheizt und unter Steigerung der Temperatur auf ca. 560°C durch einen Soaker geführt, um die Reaktionszeit zu erhöhen. Aus den in einfachem Durchgang erhaltenen Ergebnissen ist eine Ausbeute an Polymerisat von 74% und an Polymerbenzin von 63%, jeweils bezogen auf das in Reaktion getretene Gas, zu errechnen. Der Klopfwert dieses Benzins, nach der Research-Methode bestimmt, liegt bei 87.

er
an-
hat
i-
il
zahl,
en-
ie-
.F.R.-
l

3b) Über Polymerbenzin.

Fr. Winkler

Es wurde über Versuchsarbeiten der Generator-Versuche Oppau über die Herstellung von gasförmigen Olefinen wie Äthylen usw. und deren Weiterverarbeitung auf Benzin berichtet. Während die Amerikaner nach dem Kellogg- und Phillips-Verfahren das sogenannte Polymer-Benzin in einer Stufe herstellen, arbeiten wir in 2 Stufen:

1. Stufe die Herstellung der Olefine aus Methanhomologen bei etwa 750 - 850 bei gewöhnlichem Druck,
2. Stufe: Die Olefingase werden bei 80-100 atm und bei 500-530° zu Benzin polymerisiert.

Als Baumaterial für die 2. Stufe erwiesen sich V2A-Rohre und Sicromalrohre, die auf der Innenseite siliziert waren, als gut brauchbar. Dagegen machte das Baumaterial für die 1. Stufe grosse Schwierigkeiten. Es wurden früher Rohre aus dem Siliziumstein von Höchst mit etwa 70% elementarem Silizium verwendet. Sowohl dieses Siliziumstein-Material wie auch die silizierten Rohre waren aber zu empfindlich gegen Temperatur-Schwankungen sowie gegen mechanische Einwirkungen. Vor einigen Monaten haben wir dann gefunden, dass das F.F.30-Material von Krupp, ein Chromstahl mit 30% Chrom und mit einem geringen Gehalt an Silizium, Nickel und Kohle, aus dem auch von Mannesmann Röhren gezogen werden, für die 1. Stufe sehr gut brauchbar ist. Wir haben in diesen Röhren sowohl mit Propan wie mit Butan Versuche von vielen Wochen Dauer durchgeführt und dabei keinerlei Störung durch Kohleabscheidung in den Röhren gehabt.

Mit Leuna-Propan wurde ein Versuch über 620 Stunden durchgeführt. Stündlich wurde dabei in der 1. Stufe 1 cbm Leuna-Propan umgesetzt. Die hieraus entstehenden 1,8 cbm Olefingas mit

BAG Target

3414 30/4.17

n
d
-
der
5-
gen-
hat
ei-
ie
zahl
anzahl,
-Ben-
drie-
C.F.R.-
zahl

24% C_2H_4 ,
11% C_3H_6 ,
1,5% C_4H_8 ,
3% C_2H_6 und
14% C_3H_8

wurden mit 7 cbm Rückgas (also Verhältnis 1:4) auf rund 100 atm gepresst und bei etwa $530^{\circ}C$ polymerisiert.

In der 1. Stufe fielen stündlich an etwa 50 g flüssiges Produkt, in der 2. Stufe rund 1 kg Rohbenzin, was einer Ausbeute von 55% entspricht, was für die kleine Apparatur sehr hoch ist. Es sind nicht allein die Olefine, sondern auch Propan und Butan polymerisiert worden, was sich daraus ergab, dass aus dem Restgas hinter der Ölwäsche, 0,9 cbm stündlich, nur Wasserstoff, Methan und Äthan weggingen. Äthan wird nicht polymerisiert. Wir polymerisieren im Gegensatz zum Kellogg-Verfahren auch Äthylen zu Benzin. Das Rohbenzin hat nach unserer Motor-Methode in Oppau eine Oktanzahl von 66. Nach einer Mitteilung von Merseburg und ebenso von der Standard Oil, die beide unser Polymer-Benzin untersucht haben, beträgt die Oktanzahl nach der C.F.R.-Motormethode 73,5 - 74, also fast dieselbe Oktanzahl, wie sie uns von der Standard Oil für das amerikanische Polymer-Benzin genannt wurde (75). Das Benzin aus der 2. Stufe hat nach Hydrierung nach der Motor-Methode eine Oktanzahl von 62,5. Nach der C.F.R.-Methode wurde dieses Benzin noch nicht untersucht. Die Oktanzahl dürfte auch für diesen Fall höher sein.

Ad. Müller

BAG Target
3414 30/4.17.

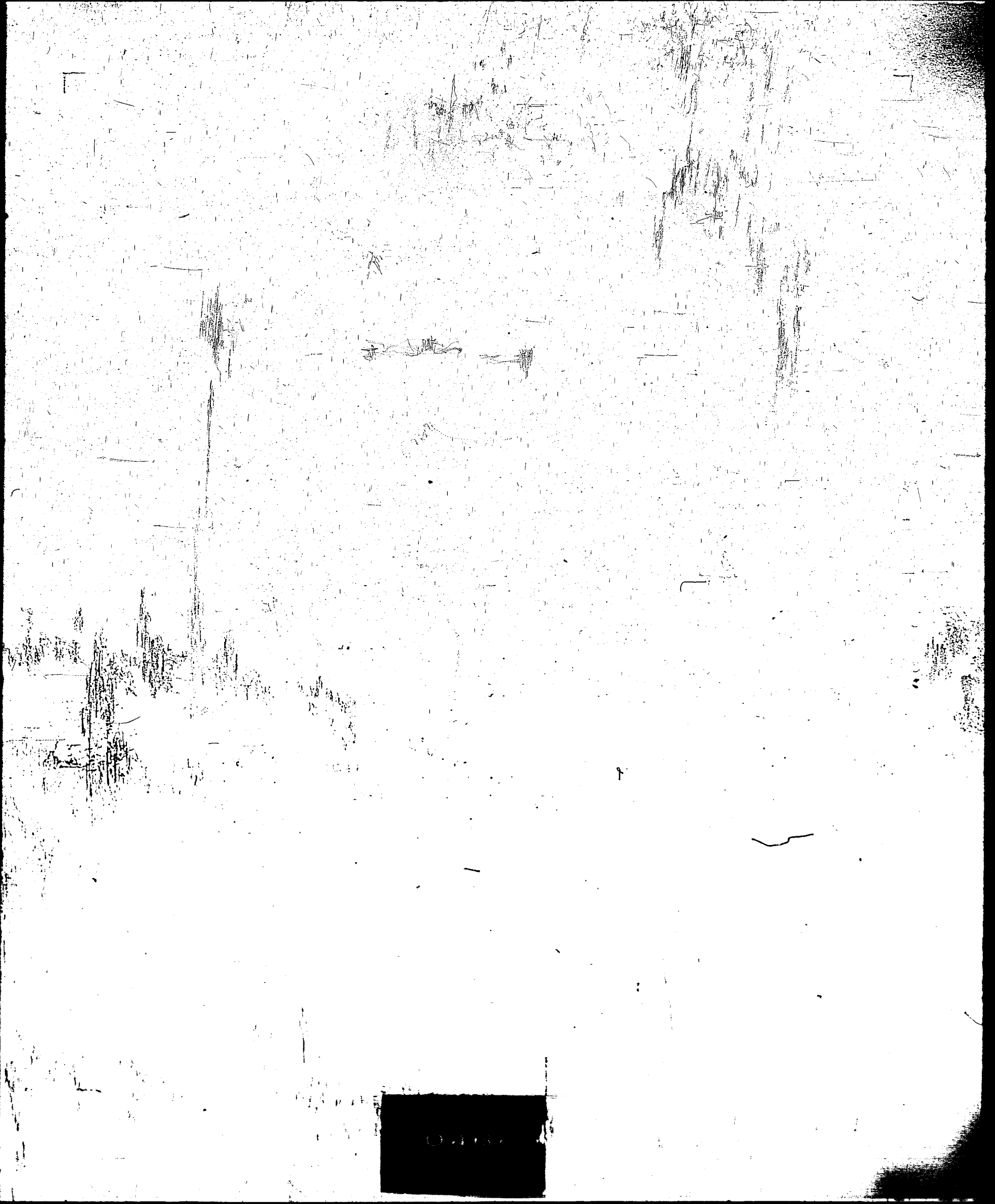
Dr. W. Reppe: Status of new
butadiene process. 25 July 1940.

BAG Target

34.4

30/4.17

9



DEPT. OF THE INTERIOR
BUREAU OF LAND MANAGEMENT
MONTANA

Geheim!

Ex. N^o 21

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des
§ 88 StGB.

Förderung

ung des Emp-
fuß.

Verfahrens.

Auszug aus der Niederschrift über die Tea-Sitzung am 18. April 1940
in Berlin NW 7, Unter den Linden 82

I. Neuere Acetylenchemie.

Reppe

Anhand von vielen Formelbildern und Präparaten wird ein Überblick über die weitverzweigten Arbeiten gegeben, die in den letzten 10 Jahren in Ludwigshafen auf dem Gebiete der neueren aliphatischen Chemie durchgeführt wurden. Die starken Auswirkungen auf die moderne Chemie der Kunststoffe, Lackharze, Weichmacher, Lösungsmittel usw. werden geschildert. Aus der Fülle der Arbeiten sei die Butadiin Synthese erwähnt, die durch Anlagerung von 2 Molekülen Formaldehyd an 1 Molekül Acetylen zum Butindiol und weiter über das Butendiol und das 1,4-Butylenglykol zum Butadien führt. Hierbei wird als Zwischenstufe Tetrahydrofuran gewonnen, ein Körper, der auch als Lösungsmittel großes Interesse beansprucht.

BAG Taint

3414 30/4.17

9.1940

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein

Geheim!

Ex. N^o 21

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 NSGG.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Verschrieben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Über den derzeitigen Stand des neuen Butadienverfahrens.

Vortrag, gehalten von Dir. Dr. W. REPPE vor
der Kommission K in Frankfurt am Main am
25. Juli 1940.

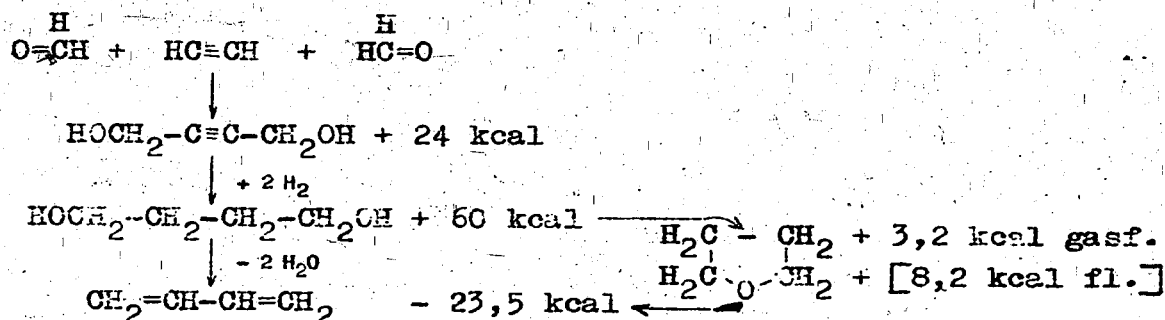
BAG Tact t

3414 30/4.1?

6.9.1940

Über den derzeitigen Stand des neuen Butadienverfahrens.

Der Chemismus des neuen Butadienverfahrens, das von Formaldehyd und Acetylen ausgeht, ist aus folgendem Schema ersichtlich:



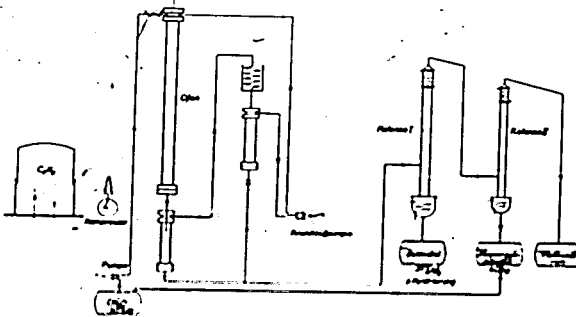
Aus dem technisch etwa 30%igen Formaldehyd und Acetylen entsteht zunächst eine etwa 35%ige wässrige Lösung von Butin-2-diol-1.4, die wenig Propargylalkohol enthält, der durch einfache Destillation entfernt und zusammen mit dem neuen Formaldehyd dem Prozess wieder zugeführt wird. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Propargylalkohol, der als Zwischenprodukt bei der Butindiolbildung anzunehmen ist, unter dem katalytischen Einfluss von Acetylenkupfer ein weiteres Molekül Formaldehyd unter Butindiolbildung anzulagern vermag. Es gelingt auf diese Weise, praktisch den gesamten Formaldehyd in Butindiol überzuführen.

Als Katalysator wird Acetylenkupfer auf Trägern (Kieselstränge = geformtes und geglühtes Kieselgel) verwendet. Der Katalysator wird durch Tränken der Kieselstränge mit einer Lösung von Kupfer- und Wismutnitrat, nachfolgendem Trocknen und Muffeln bei etwa 500° hergestellt und nach der Einfüllung in den Reaktionsofen mit Formaldehyd und Acetylen bei Temperaturen von etwa 70° entwickelt, d.h. in Acetylenkupfer übergeführt.

Die zunächst erhaltene etwa 35%ige wässrige Butindiollösung wird der Hochdruckhydrierung unterworfen, wobei eine etwa 35%ige wässrige Butandiollösung erhalten wird, die auf Reinitbutandiol aufdestilliert werden kann, aus dem durch katalytische Wasserabspaltung Butadien erhalten wird. Aus besonderen Gründen, die später erläutert werden, nehmen wir jedoch die Wasserabspaltung in zwei Stufen vor und gewinnen zunächst aus der wässrigen etwa 35%igen Butandiollösung durch Hochdruck-Hitze-Behandlung Tetrahydrofuran, das weiterhin zu Butadien aufgespalten wird.

Die Arbeiten an dieser neuen Butadien-Synthese haben wir in Anbetracht ihrer Wichtigkeit ausserordentlich vorgetrieben. Von den ersten kleinsten Versuchen im Autoklavenmaßstab bei diskontinuierlicher Arbeitsweise, die uns die ersten wenigen Gramm Butindiol lieferten, bis zur technischen kontinuierlich arbeitenden Anlage mit einer Produktion von über 2 Tagedonnen Butindiol 100%ig gerechnet, benötigten wir trotz aller Schwierigkeiten in der Materialbeschaffung nur etwa zwei Jahre. Im einzelnen gestaltet sich die Durchführung des neuen Butadienverfahrens wie folgt:

Butindiol aus Acetylen u. Formaldehyd.



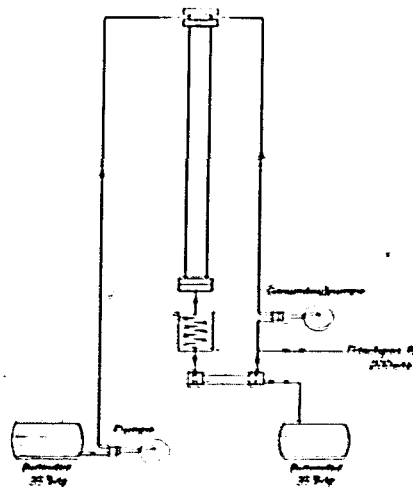
Das Butindiol wird in einem Druckturm, der mit dem Acetylen-Kupfer-Katalysator auf Trägern beschickt ist, in der Weise erzeugt, dass am oberen Ende des Druckturmes wässrige, etwa 30%ige Formaldehydlösung zusammen mit verdünntem Acetylen aufgegeben wird. Der Formaldehyd rieselt über den Kontakt bei

-/-

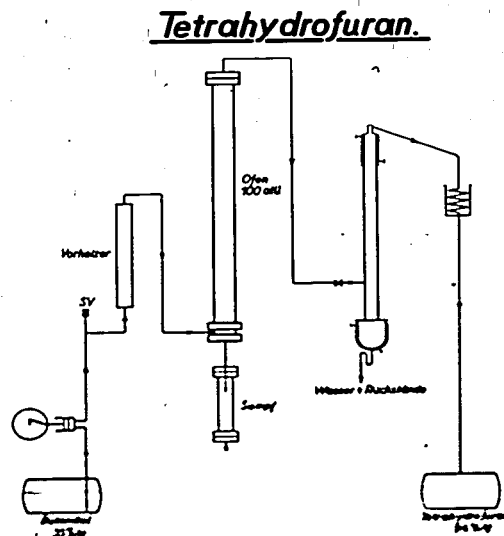
Temperaturen von 90 - 100°, setzt sich mit dem Acetylen, das unter einem Druck von 3 atü steht, um und verlässt als etwa 35%ige wässrige Butindiol-Lösung das untere Ende des Turmes. Der Acetylenstrom wird über Kühler und Abscheider im Kreislauf geführt, um durch Wasserverdampfung die erhebliche Reaktionswärme von etwa 24 kcal pro Mol entstandenes Butindiol abzuführen. Wie alle beschriebenen Acetylenreaktionen ist auch die Butindiol-Bildung stark exotherm. Die wenigen Prozen-te Propargylalkohol, die neben Butindiol entstehen, werden mit geringen Mengen Methanol, die im technischen Formaldehyd enthalten sind, durch Destillation abgetrennt und mit Frischacetylen zusammen wieder über den Kontakt geleitet. Auf diese Weise wird der gesamte Formaldehyd - wie oben bereits ausgeführt - in Butindiol verwandelt. Eine dem verbrauchten Acetylen entsprechende Frischacetylenmenge wird mittelst eines Kompressors dem Acetylen-Kreislauf kontinuierlich zugeführt. Für ein monatelanges störungsfreies Arbeiten in der beschriebenen Weise ist es erforderlich, in Anwesenheit von cuprenverhindernden Substanzen zu arbeiten, da sonst nach Tagen oder Wochen eine Verstopfung des Reaktionsturmes infolge Cuprenbildung eintritt, die, wenn sie an irgend einer Stelle des Kontaktes einmal begonnen hat, sich sehr schnell autokatalytisch ausbreitet.

In der zweiten Phase des Verfahrens wird die 35%ige wässrige Butindiollösung bei 200 atü mit zirkulierendem Wasserstoff unter Verwendung eines Nickelkatalysators in einer ähnlichen Rieselapparatur kontinuierlich zu einer etwa 35%igen wässrigen Butandiollösung durchhydriert.

Butandiol-1-4 aus Butindiol.



In der dritten Phase des neuen Verfahrens kann nun das aus der etwa 35%igen wässrigen Butandiollösung durch Abdestillation gewonnene Butandiol unmittelbar der Wasserabspaltung zum Butadien zugeführt werden. Aus technischen Gründen wird jedoch die Wasserabspaltung zweckmässig in zwei Stufen über das Tetrahydrofuran vorgenommen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Butandiol bereits in der vorliegenden verdünnten wässrigen Lösung nach Zusatz geringer Mengen freier Phosphorsäure bei etwa 300° und 100 atü quantitativ in Wasser und Tetrahydrofuran zerfällt, das leicht von der grossen Wassermenge durch Destillation abtrennbar ist. Zweckmässigerweise werden vorher die Na- und Ca-Ionen, die bei der Regulierung des p_H mittelst $NaHCO_3$ und $CaCO_3$ in der ersten Stufe des Verfahrens in die Lösung eingebracht wurden, durch Ionen-austauscher (Wofacite) entfernt und durch H-Ionen ersetzt. Die Arbeitsweise geht aus folgendem Schema hervor:



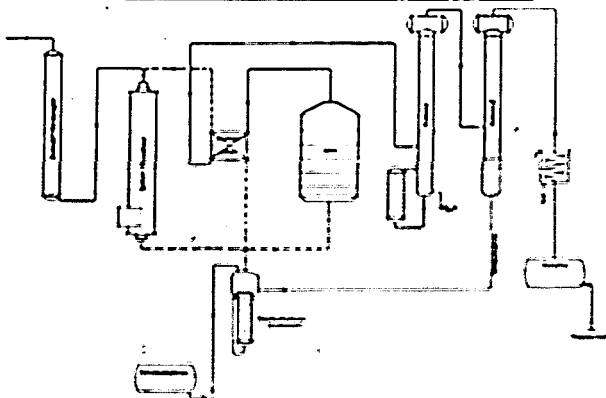
Bei dieser Arbeitsweise (Zwischenschaltung der Tetrahydrofuranstufe) wird die Verdampfung des mit dem Formaldehyd eingebrachten Wassers erspart und gleichzeitig in das Verfahren ein Reinigungsprozess eingeschaltet, da die bei der Butin-

diol- und Butandiol-Herstellung für die p_H -Einstellung erforderlichen Chemikalien sowie die geringe Menge der durch Selbstkondensation des Formaldehyds entstandenen zuckerartigen Substanzen mit dem Wasser ablaufen. Ferner wird die Ausbeute erhöht, da die bei der Hydrierung als Nebenprodukt in geringen Mengen entstehenden Polyäther des 1.4-Butylenglykols ebenfalls unter Tetrahydrofuranbildung aufgespalten werden. Im Falle der Destillation der wässrigen Butandiollösung auf Reinbutandiol bleiben diese Polyäther im Rückstand und gehen so für das Verfahren verloren.

In der letzten Stufe des Verfahrens wird das Tetrahydrofuran mittels eines Phosphatkatalysators bei 260 bis 280° der Wasserabspaltung zum Butadien unterworfen.

Der Katalysator für die Butadienfabrikation aus 1.4-Butylenglykol ist im wesentlichen derselbe, wie wir ihn im Jahre 1926 bereits für Butadien aus 1.3-Butylenglykol entwickelt und später durch Heranziehung röntgenographischer Methoden verbessert haben. Zwecks Erzielung optimaler Ausbeuten ist es erforderlich, bei der Wasserabspaltung von 1.4-Butylenglykol bzw. Tetrahydrofuran zum Butadien die Bedingungen so zu wählen, dass bei einmaligem Durchgang durch den Katalysator nur ein Teil des Butandiols bzw. Tetrahydrofurans zu Butadien umgesetzt wird, während die Hauptmenge des Tetrahydrofurans im Kreislauf geführt werden muss. Man erhält bei dieser Arbeitsweise im Dauerbetrieb Durchschnittsausbeuten von 95% d. Th. an reinem Butadien. Die technische Anordnung ist aus folgendem Schema ersichtlich:

Butadien aus 1.4-Butylenglycol.



-/-

Wendet man das beschriebene Kreislaufverfahren auch auf die Butadienherstellung aus 1.3-Butylenglykol an, d.h. arbeitet man mit einem Gemisch von 1.3- und 1.4-Butylenglykol, etwa im Verhältnis 3:1 oder 4:1, so lassen sich infolge der gleichmässigeren Reaktionsführung auch beim 1.4-Butylenglykol im Dauerbetrieb wesentlich über 90% d.Th. liegende Ausbeuten erzielen.

Die Ausbeuten des neuen Butadienverfahrens liegen auch bei der technischen Durchführung ausserordentlich hoch. Die erhaltenen Ausbeuten betragen in der Butindiol-Stufe 97 bis 98% d. Th., bei der Hydrierung 96 bis 97% ^{hauptsächlich} (Rest n-Butanol) in der Tetrahydrofuranstufe 100% d.Th. und in der Butadienstufe 95% d.Th., sodass insgesamt vom eingesetzten Acetylen und Formaldehyd mit einer etwa 90%igen Kohlenstoffausbeute gerechnet werden kann.

Gegenüber dem zur Zeit ausgeübten Verfahren über Acetaldehyd, Aldol und 1.3-Butylenglykol hat das neue Verfahren mancherlei Vorteile. Vor allem fällt auf, dass der Acetylenverbrauch theoretisch nur die Hälfte beträgt, da der halbe Kohlenstoffanteil des Butadiens dem Wassergas entstammt. Praktisch ist aber der Acetylenverbrauch bei dem 1.4-Verfahren noch wesentlich geringer - er beträgt nur etwa 28% vom 1.3-Verfahren -, da beim 1.4-Verfahren praktisch keine zwangsläufigen Nebenprodukte, wie Spirit u.s.w., anfallen. Energiewirtschaftlich gesehen, bedeutet der geringere Acetylenanteil einen erheblichen Vorteil, da Acetylen über Kalziumkarbid oder auch aus Kohlenwasserstoffen nach dem Lichtbogenverfahren unter hohem Energieaufwand auf einem ausserordentlich hohen Energieniveau - 2500° beim Kalziumkarbid bzw. 5000° im elektrischen Lichtbogen - hergestellt werden muss. Die dabei in das Acetylen hineingesteckte Energie - Acetylen ist mit etwa 55 kcal/Mol endotherm - geht im Laufe der Butadiensynthese in Form von praktisch wertloser Erwärmung des Kühlwassers verloren. Demgegenüber ist die Wassergasgewinnung, die Vorstufe für die Methanol- und Formaldehyd-Synthese, energetisch wesentlich günstiger. Beim 1.4-Verfahren schrumpfen somit die teuren Energieanlagen für Dampf, Strom, Transformierung und Karbidöfen auf $\frac{1}{3}$ des für ^{das} 1.3-Verfahren Erforderlichen zusammen. Da

-/-

auch die Gesamtkohlenstoffausbeuten beim 1.4-Verfahren günstiger sind, ist leicht einzusehen, dass das neue Verfahren auch kalkulatorisch günstiger liegt als das Verfahren über 1.3-Butylenglykol. Ich schätze den Gestehpreis für Butadien nach dem neuen Verfahren um mindestens 20 Pfg. billiger als nach dem jetzt ausgeübten 4-Stufenverfahren. Unsere Versuchsanlagen in den einzelnen Stufen des neuen Verfahrens sind bereits seit einem halben Jahre in Betrieb und haben alle unsere Erwartungen hinsichtlich Leistung und Ausbeute erfüllt.

Die Alkinolsynthese aus Formaldehyd und Acetylen gestattet in ihren Auswirkungen nicht nur neue einfache Synthesen für bereits technische Produkte, sie eröffnet darüber hinaus die Möglichkeit, zu bisher nur schwer zugänglichen Körperklassen auf einfachen, technisch beschreibbaren Wegen zu gelangen. In der beigefügten Tabelle sind die wichtigsten Reaktionsmöglichkeiten zusammengestellt (Anlage I).

Wie bereits früher erwähnt, entsteht aus Acetylen und Formaldehyd unter der katalytischen Einwirkung von Acetylen-Kupfer zunächst Propargylalkohol, der weiterhin durch Anlagerung eines Molekuls Formaldehyd in Butindiol übergeht. Man kann nun durch geeignete Massnahmen (Erhöhung der Acetylen-Konzentration, Arbeiten unter Zusatz von Lösungsmitteln, Variation des Katalysators, Gegenstromprinzip u.s.w.) die Reaktion auch so leiten, dass überwiegend Propargylalkohol neben nur wenig Butindiol entsteht. Auf diesem Wege ist heute der Propargylalkohol in beliebigen Mengen ein billiges Ausgangsmaterial für weitere Synthesen geworden, auf die im folgenden kurz hingewiesen werden soll:

Die Hydrierung des Propargylalkohols ist ein Musterbeispiel für die selektive Katalyse. Je nach Art des Katalysators und den angewandten Reaktionsbedingungen (in erster Linie des p_H) können entweder Allylalkohol oder n-Propanol oder auch Propionaldehyd ohne wesentliche Nebenprodukte erhalten werden. Die partielle Hydrierung des Propargylalkohols führt in guter Ausbeute zum Allylalkohol, der in bekannter Weise,

-/-

z.B. durch Anlagerung von HOCl bzw. von Cl₂ und H₂O und nachfolgende Verseifung in Glycerin übergeführt werden kann. Diese Reaktionsfolge ist eine elegante neue Synthese für das in vielen Fällen unersetzliche Glycerin.

Während die Hydrierung mit den normalen Hydrierungskatalysatoren (Cu, Ni u.s.w.) bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion zu n-Propanol führt, erhält man in saurem Medium praktisch nur Propionaldehyd. Die einfache Zugänglichkeit des Propionaldehyds - Propionaldehyd ist heute auch durch Dehydrierung von n-Propanol aus Wassergas von anderer Seite her technisch leicht greifbar geworden - veranlasste uns, die bekannte Aldolkondensation aus Propionaldehyd und Acetaldehyd zum gemischten Aldol, dem 2-Methylbutanol-3-al-1, wieder aufzugreifen. Es zeigte sich, dass die Aldolisierung mit über 80% d.Th. in gewünschter Richtung verläuft, während Acetaldehyd und Propionaldehyd nur in untergeordneter Menge entstehen. Durch Hydrierung des gemischten Aldols und nachfolgende Wasserabspaltung gelangt man zum Isopren, dem Baustein des Naturkautschuks. Es ist uns mit dieser Isoprensynthese erstmalig die Möglichkeit gegeben, Isopren in genügenden Mengen und in der erforderlichen Reinheit herzustellen, um die noch strittige Frage "Butadien- oder Isopren-Kautschuk" entscheiden und feststellen zu können, ob eventuell Mischpolymerisate von Butadien-Isopren gegenüber dem Buna S besondere Vorteile bieten. Mit den bisher bekannten Synthesen, z.B. nach MERLING aus Aceton, Acetylen und Natriumamid, hätte die Bereitstellung mehrerer Tonnen reinen und gleichmässigen Versuchsmaterials grosse Schwierigkeiten bereitet.

Durch Zusammenoxydation zweier Moleküle Propargylalkohol - die Arbeiten sind noch im Fluss - gelangt man zum Hexadiindiol, das durch Perhydrierung in Hexandiol übergeht. Hier eröffnet sich ein neuer Weg zur Herstellung des für die Polyamidsynthesen wichtigen ϵ -Caprolactams, das durch Dehydrierung des Hexandiols und Amidierung des intermediär entstehenden ϵ -Caprolactons erhältlich sein dürfte. Ich werde später auf diese interessanten Reaktionen noch im einzelnen zu sprechen kommen.

Es ist noch kurz darauf hinzuweisen, dass Propargylalkohol

leicht Halogenwasserstoff addiert und z.B. in Chlorallylalkohol, der für Polymerisate, Mischpolymerisate auch in Form seiner Ester Verwendung finden kann, übergeführt wird. Bei der Oxydation des Propargylalkohols, z.B. mit Chromsäure-Schwefelsäure, erhält man den interessanten Propargylaldehyd; die Addition von Alkoholen, z.B. Methanol an Propargylalkohol, ergibt in glatter Reaktion über das zunächst entstehende Dimethoxydioxan das bisher schwer zugängliche Acetol.

Butindiol, das erste Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese, zeigt einige interessante Reaktionen. Ähnlich wie 3 Moleküle Acetylen unter Bildung des Benzolringes zusammen-treten können, vereinigen sich unter bestimmten Bedingungen 3 Moleküle Butindiol zum Hexamethylbenzol. Der Ersatz der Hydroxylgruppen des Butindiols durch Chlor mit Hilfe von SOCl_2 und HCl-Abspaltung aus dem zunächst erhaltenen 1,4-Dichlorbutin mittels alkoholischen Kalis ist eine brauchbare Laboratoriumsmethode zur Herstellung von Diacetylen.

Butindiol verhält sich bei der Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen ähnlich wie der Propargylalkohol. Bei hohen Temperaturen mit Kupferkatalysatoren wird überwiegend n-Butanol erhalten; die partielle Hydrierung führt zum Butendiol und zwar überwiegend zur cis-Form, die Perhydrierung zum Butandiol.

Das Butendiol als solches findet beim Bau von Elektrolytkondensatoren Verwendung. Die Oxydation mit HOCl oder H_2O_2 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ liefert rac. Erythrit; mit KMnO_4 oder KClO_3 und OsO_4 als Katalysator entsteht meso-Erythrit. Der auf diesen Wegen jetzt leicht zugänglich gewordene Erythrit kann für die Herstellung von Alkydharzen und Weichmachern eingesetzt werden. Während die Oxydation des Butindiols in Lösung, wie wir gesehen haben, zum Erythrit führt, entsteht bei der Oxydation des Butindiols in Gasphase Maleinsäure; zweckmäßiger Weise wird jedoch vorher das Butendiol durch Wasserabspaltung in seinen inneren Äther, das Dihydrofuran, übergeführt, das dann der katalytischen Luftoxydation unterworfen wird. Wir haben in dieser Reaktionsfolge eine neue Synthese der für das gesamte Gebiet der Kondensations- und Polymerisationsreaktionen wichtigen Maleinsäure vor uns.

Butandiol, das, wie wir gesehen haben, durch Perhydrierung der dreifachen Bindung des Butindiols erhältlich ist, kann auf Grund seiner Eigenschaft als Glycerinersatz für verschiedene Verwendungszwecke eingesetzt werden. Seine Ester mit ein- und mehrwertigen Karbonsäuren sind geschätzte Weichmacher, Textilmasse und Kunstharze. In der Polyamidchemie besitzt Butandiol für die Herstellung von Polyurethanen grosses Interesse. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht in glatter Reaktion (einfacher noch aus seinem inneren Anhydrid, dem Tetrahydrofuran) praktisch quantitativ Bernsteinsäure, die nach dieser neuen Synthese leicht auch in technischer Grossfabrikation gewonnen werden kann. Diese Bernsteinsäuresynthese eröffnet für den technischen Einsatz der Bernsteinsäure für Weichmacher und Kunstharze, sowie als Zwischenprodukt für eine Reihe weiterer Umsetzungen neue Perspektiven. Es wird hierdurch nicht nur die für die Polyamidchemie wichtige Ketopimelinsäure leicht und preiswert technisch zugänglich, sondern auch die Maleinsäure. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Bernsteinsäureanhydrid durch Behandlung mit elementarem Chlor leicht und glatt in Maleinsäureanhydrid überführbar ist, das nun seinerseits ausser den bereits angegebenen Verwendungszwecken noch weiteren Umsetzungen, z.B. in synthetische Weinsäure oder Apfelsäure, zugeführt werden kann. Wie Sie gesehen haben, bringt uns die Butindiolsynthese zwei neue Verfahren zur Herstellung der wichtigen Maleinsäure. Welches von beiden Verfahren sich letzten Endes durchsetzen wird, hängt von den Ergebnissen der weiteren Bearbeitung und den technischen Umständen ab.

Ein interessantes Verhalten zeigt das Butandiol bei der Dehydrierung. Statt des zu erwartenden Bernsteinaldehyds entsteht beim einfachen Rieseln über Cu-Katalysatoren bei etwa 200°C - wahrscheinlich infolge intramolekularer CANNIZZAROScher Reaktion - praktisch quantitativ γ -Butyrolakton. Wir sind der ähnlichen Reaktion bereits bei der Dehydrierung des Hexanol-1.6 zum ϵ -Caprolacton begegnet.

Die leichte Zugänglichkeit des γ -Butyrolaktone rückt wiederum eine ganze Körperklasse in den Kreis technischer Fabrikations-erwägungen. Wie die als Anlage II beigelegte Tabelle zeigt,

gelangt man vom γ -Butyrolakton durch Umsetzung mit Halogenwasserstoff zu γ -Halogenbuttersäuren, durch Umsetzung mit Alkalilaugen zu oxybuttersaurem bzw. dipropylätherdicarbonsaurem Alkali, durch Umsetzung mit NaSH zum thiodibuttersauren Natrium. Beide nunmehr leicht gewinnbaren Dikarbonsäuren sind interessante Ausgangsmaterialien für Polyamide, Alkydharze und Weichmacher. Mit NaCN entsteht aus γ -Butyrolakton glatt das γ -cyanbuttersaure Natrium. Hieraus sind über die freie Säure durch Hydrierung α -Piperidon und durch Verseifung die Glutarsäure erhältlich. Die Glutarsäure selbst, eine brauchbare Komponente für Alkydharze und Weichmacher, kann katalytisch mit Ammoniak in das Dinitril und weiterhin durch Hydrierung sowohl in Pentamethyldiamin-1.5 als auch in Piperidin verwandelt werden. Pentandiol-1.5 ist durch katalytische Hydrierung des Glutarsäureesters gewinnbar. Sowohl Pentamethyldiamin-1.5 als Pentandiol-1.5 können als Bausteine für Superpolyamide dienen. Butyrolakton reagiert ferner glatt mit Aromaten unter der Einwirkung FRIEDEL-CRAFTSscher Katalysatoren. Z.B. entstehen aus Benzol, Butyrolakton und $AlCl_3$ die Phenylbuttersäure und die Phenylendibuttersäuren; Phenolate bilden mit Butyrolakton die Alkalisalze der Phenoxybuttersäuren, die in Form ihrer Co-, Mn-, Zn- und Pb-Salze als Trockenstoffe (Soligene) und in Form ihrer Ester mit mehrwertigen Alkoholen als Farbstoffhilfsprodukte Interesse haben. Mit Ammoniak oder Aminen setzt sich γ -Butyrolakton je nach den Reaktionsbedingungen in der Weise um, dass entweder γ -Oxybuttersäureamide, die als Textilhilfsmittel verwendbar sind, oder unter gleichzeitiger Wasserabspaltung α -Pyrrolidon bzw. dessen N-substituierte Derivate entstehen. α -Pyrrolidon lässt sich ferner zur γ -Aminobuttersäure hydrolysieren, die als Zusatz in Harnstoff-Formaldehyd-Harzen wichtig ist.

Die Vinylierung des Pyrrolidons zum N-Vinylpyrrolidon gelingt glatt, was immerhin bei einem, wenn auch cyclischen, Säureamid überraschend ist. Das Polyvinylpyrrolidon - die Polymerisation tritt in diesem Falle auch mit wässriger Natriumbisulfatlösung ein - ist ein hartes, farbloses, wasserlösliches Glas und hat als solches sowie als Mischpolymerisat Interesse als Verdickungsmittel und für den Aufbau wasserlöslicher Klebstoffe.

Das Tetrahydrofuran, das primäre Dehydratisierungsprodukt des 1.4-Butylenglykols ist wohl das wertvollste Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese. Es dürfte allein als Lösungsmittel auf Grund seiner ausserordentlichen Lösefähigkeit, die auch die Hochpolymeren, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylcarbazol, Kautschuk, Buna S u.s.w. umfasst, überragende Bedeutung erlangen. Darüber hinaus ist es die Muttersubstanz für eine grosse Anzahl jetzt technisch leicht zugänglicher Zwischenprodukte: mit Salzsäure wird Tetrahydrofuran glatt aufgespalten, wobei je nach den Reaktionsbedingungen 4-Chlorbutanol, γ - γ' -Dichlordibutyläther oder 1.4-Dichlorbutan entstehen. Über 1.4-Dichlorbutan führt ein Weg über das Adipinsäuredinitril (Umsetzung mit NaCN) zum Hexamethyldiamin, das für die Polyamidherstellung Bedeutung hat. Die andere wichtige Polyamidkomponente, die Adipinsäure, ist, wie unsere neuesten Arbeiten zeigten, u.a. durch Anlagerung von CO und H₂O an Tetrahydrofuran erhältlich. Wir haben in diesen beiden Reaktionsfolgen zwei technisch gangbare Wege ermittelt, die es uns gestatten, von aliphatischen einfachsten Bausteinen ausgehend, die beiden wichtigsten Komponenten der Polyamid-Kunstfaser, die Adipinsäure und das Hexamethyldiamin, zu synthetisieren. Der zur Zeit beschrittene Weg zur Adipinsäure geht von einem Aromaten, dem Benzol, aus, das über mehrere aromatische Zwischenstufen hinweg in Cyclohexanol umgewandelt und schliesslich durch Oxydation zur Adipinsäure aufgespalten werden muss. Wir halten es für grundsätzlich richtiger, aliphatische Verbindungen nur aus aliphatischen Bausteinen zu gewinnen und haben aus diesen Gründen unsere Bemühungen in die skizzierte Richtung gelenkt. Das gleiche gilt für das für die Herstellung anderer Polyamide wichtige ϵ -Caprolactam, das bisher ebenfalls auf aromatischer Basis über Cyclohexanon und Cyclohexanonoxim fabriziert wird, und für das ich bereits oben eine Synthese aus dem aliphatischen Propargylalkohol andeutete.

Von weiteren Reaktionen des Tetrahydrofurans ist seine leichte Aufspaltbarkeit durch Säurechloride zu δ -Chlorbutanolestern und die leicht eintretende Chlorierung durch elementares Chlor zu 2.5-Dichlortetrahydrofuran zu nennen.

Das Chloratom, das an dem dem Sauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom des 2.3-Dichlortetrahydrofurans sitzt, ist leicht austauschbar, z.B. durch Alkoholreste.

Technisch wichtig ist die Umsetzung des Tetrahydrofurans mit Ammoniak oder Aminen zum Pyrrolidin bzw. seinen N-Substitutionsprodukten, aus denen sich Alterungsschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger gewinnen lassen. Die Dehydrierung der Pyrrolidine führt in die Pyrrolreihe. Damit sind durch die neue Alkinolsynthese auch die Körperklassen der Pyrrolidine und Pyrrole, die bisher praktisch nicht zugänglich waren, für die technische Verwertung erschlossen worden.

Wie neuere Arbeiten Prof. MEERWEINs gezeigt haben, gelingt es, bei Verwendung bestimmter Katalysatoren den Fünfring des Tetrahydrofurans in der Weise aufzuspalten, dass sich in Ionenkettenreaktion eine kleinere oder grössere Anzahl von Tetrahydrofuranmolekülen ätherartig zu weichharzartigen bis festen, kautschukartigen, plastischen Massen aneinanderlagert. Auffallend ist hierbei, dass der sonst so stabile Fünfring eine derartige Reaktion eingeht, wie wir sie nur vom Dreiring des Äthylenoxyds kennen. Leider zeigt der Fünfring des Pyrrolidons bisher nicht die geringste Neigung, sich in ähnlicher Weise unter Bildung polyamidartiger Verbindungen aufzuspalten.

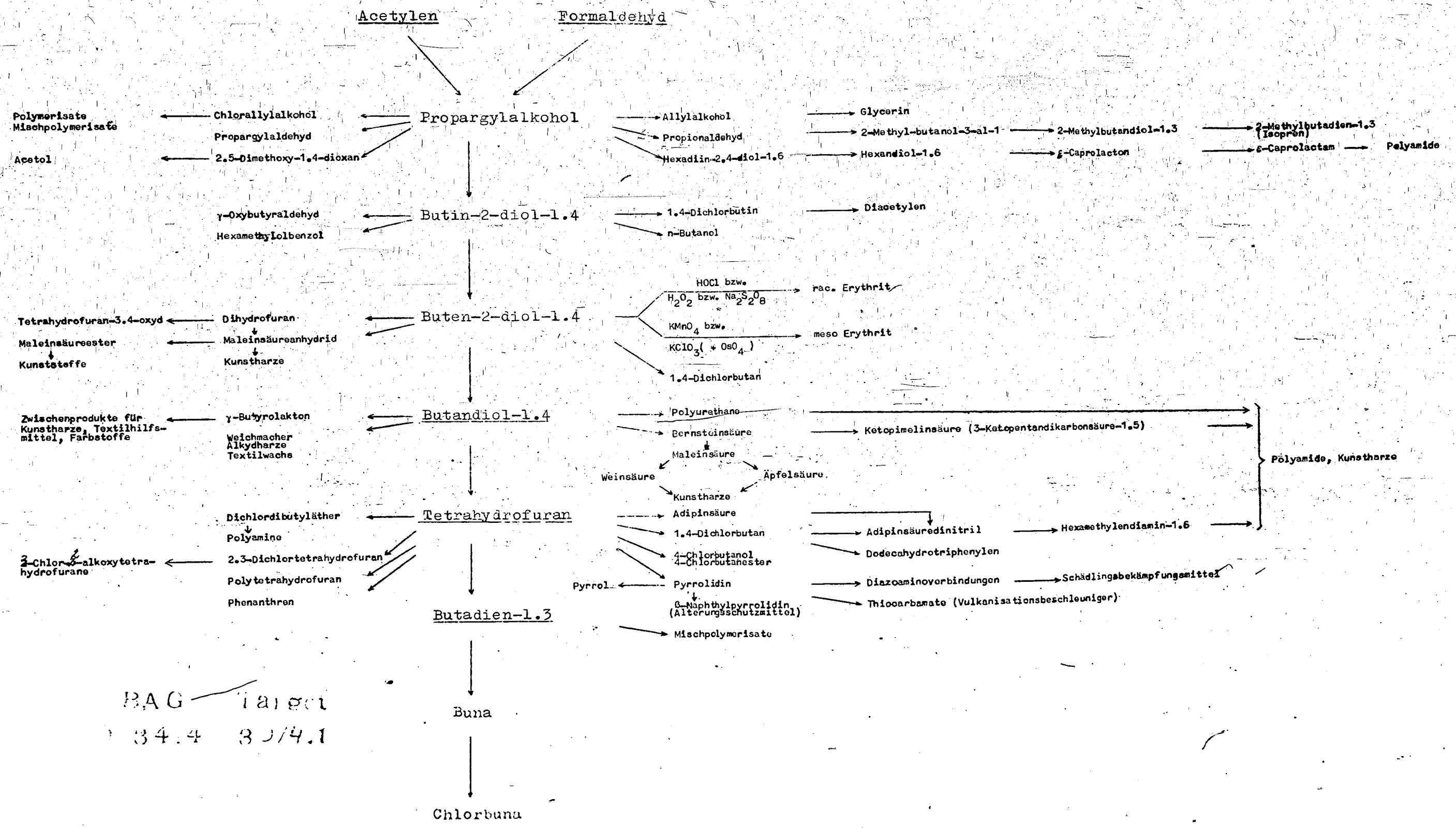
Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass wir damit beschäftigt sind, Homologe des Butadiens, wie Piperylen und 1.4-Dimethylbutadien herzustellen und auf ihre Verwendbarkeit als Mischkomponenten bei der Butadienpolymerisation zu prüfen. Piperylen und 1.4-Dimethylbutadien lassen sich mit Hilfe der beschriebenen neuen Alkinolsynthese, die nicht nur im Falle des Formaldehyds gilt, sondern ganz allgemein auf sämtliche Aldehyde ausdehnbar ist, leicht gewinnen.

Leune

BAG Ta. o t
34.4 30/4.17

0480

Uebersicht über die wichtigsten, durch die technische Synthese des Propargylalkohols und Butindiols zugänglich gewordenen Verbindungen.

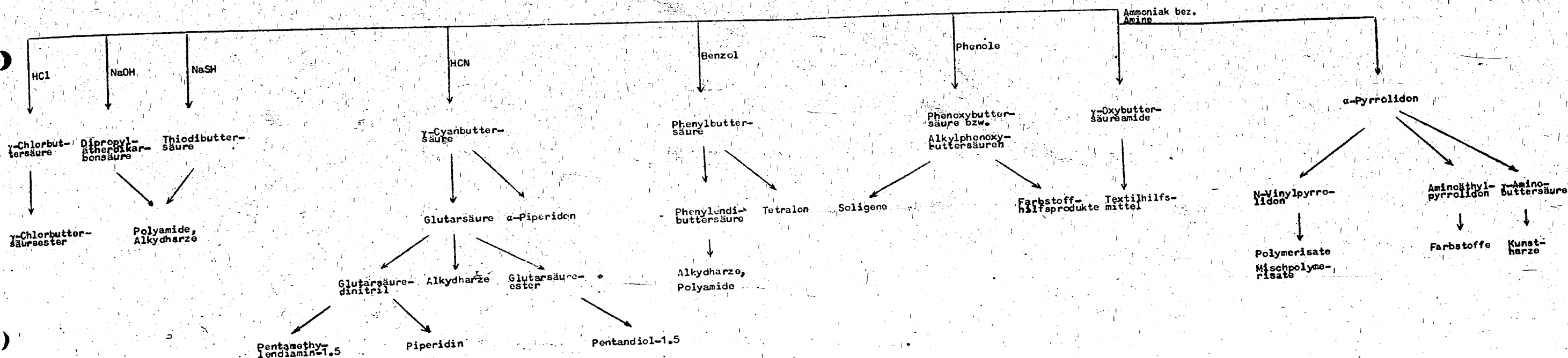


BAG Target
34.4 30/4.1

Anlage II.

Die wichtigsten Umsetzungen des γ -Butyrolaktons.

γ -Butyrolakton.



BAG Target

3414 30/4.17

Polymerization of low mol. wt.
oligomers with phosphoric acid
at Verdungen. 20 May 1940.

BAG Target
3414 30/4.17 — 10

0480

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT UERDINGEN

Direktions - Abteilung

Arbeiten über die Polymerisation niedriger
Olefine mit Phosphorsäurekontakten
in Uerdingen.

*Do not print
this page*

0484

I.G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT
UERDINGEN (NIEDERRHEIN)

Vertraulich

Uerdingen, den 20. Juni 1940./s

An die
Wissenschaftl. Laboratorien der I.G. Werke
und an
Tea-Büro, Frankfurt (Main).

Tea - Büro
21. JUNI 1940

In der Anlage senden wir Ihnen einen abschliessenden Bericht der Uerdinger
Arbeiten über die Polymerisation niedriger Olefine mit Phosphorsäurekon-
tanten.

I.G. UERDINGEN
gez. Haberland

BAG Target
3414 30/4.17

202. 50 M. 369. 5.

sonst über ihren Inhalt noch nicht veröffentlicht worden. Mit Ertei-
lung dieser, für die Folgezeit so enorm wichtigen Patente (das erste
wurde am 29. Mai 1934 erteilt) setzte eine wahre Flut von Veröffentli-
chungen auf diesem Gebiete ein, und zwar zu einer Zeit, wo die Herstel-
lung des sogenannten "Polymerbenzines" in Amerika bereits grosstechni-
sche Ausmasse angenommen hatte. Die riesigen olefinreichen Abgasmen-
gen der Crackbenzinanlagen konnten auf diese Weise in hochwertige,
klopffeste Benzine umgewandelt werden und heute werden schon tausende
von Tonnen des ehemals so lästigen Abfallproduktes der Spaltbenzin-
industrie auf diese Weise veredelt.

Diesen Arbeiten von Ipatieff und seinen Mitarbeitern ist eine Anmel-
dung von Lu J. 38581 IV a/12 o vom 1.7.1929 vorgängig, die die Polymeri-
sation von Olefinen mit Phosphorsäure auf Trägern zum Gegenstand hat.
Sie unterscheidet sich aber von den Anmeldungen Ipatieffs, soweit die-
se Phosphorsäure auf Trägern als Polymerisationskontakt zum Gegenstand
haben, dadurch, dass nach Ipatieff der Kontakt nach dem Aufsaugen der
Phosphorsäure auf Trägern wie Silicagel, Floridaerde u.a.m. vor der

-2-

0485

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

BAG Patent
34.4.34/4.1?
Uerdingen, den 20. Mai 1940./S

Arbeiten über die Polymerisation niedriger Olefine mit Phosphorsäurekontakten in Uerdingen.

Versuche der Polymerisation niedriger Olefine namentlich vom Propylen aufwärts mit Phosphorsäure als Kontakt wurden in Uerdingen im Frühjahr 1934 aufgenommen. Sie ergaben einen bequemen Weg zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette, mit 6-18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Ihren Niederschlag fanden diese Arbeiten in der Patentanmeldung J.49876 IV c/12 o vom 9. Juni 1934 (Ue.997), deren Anspruch lautet: "Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten der Olefine, dadurch gekennzeichnet, dass man die Olefine in Gegenwart von Säuren des Phosphors oder Arsens oder deren Anhydride, gegebenenfalls in Gegenwart von deren Salzen, namentlich mit Schwermetallen, polymerisiert."

Zur Zeit dieser unserer grundlegenden Anmeldung waren die uns vorliegenden Patente von Ipatieff in Amerika noch nicht erteilt und auch sonst über ihren Inhalt noch nichts veröffentlicht worden. Mit Erteilung dieser, für die Folgezeit so enorm wichtigen Patente (das erste wurde am 29. Mai 1934 erteilt) setzte eine wahre Flut von Veröffentlichungen auf diesem Gebiete ein, und zwar zu einer Zeit, wo die Herstellung des sogenannten "Polymerbenzines" in Amerika bereits grosstechnische Ausmasse angenommen hatte. Die riesigen olefinreichen Abgasmenngen der Crackbenzinaanlagen konnten auf diese Weise in hochwertige, kloppfeste Benzine umgewandelt werden und heute werden schon tausende von Tonnen des ehemals so lästigen Abfallproduktes der Spaltbenzinindustrie auf diese Weise veredelt.

Diesen Arbeiten von Ipatieff und seinen Mitarbeitern ist eine Anmeldung von Lu J.38581 IV a/12 o vom 1.7.1929 vorgängig, die die Polymerisation von Olefinen mit Phosphorsäure auf Trägern zum Gegenstand hat. Sie unterscheidet sich aber von den Anmeldungen Ipatieffs, soweit diese Phosphorsäure auf Trägern als Polymerisationskontakt zum Gegenstand haben, dadurch, dass nach Ipatieff der Kontakt nach dem Aufsaugen der Phosphorsäure auf Trägern wie Silicagel, Floridaerde u.a.m. vor der

Verwendung calciniert wird. Da dieses Calcinieren aber für den Polymerisationsprozess von massgeblichem Einfluss ist, stand diese Veröffentlichung den Ipatieff-Anmeldungen nicht hindernd im Wege. In ihrer Beschreibung schliesst die Anmeldung von Lu zwar die Verwendung flüssiger Phosphorsäure ein, doch wird in sämtlichen darin erwähnten Beispielen nur der feste Phosphorsäurekontakt aufgeführt. Diese Anmeldung ist seinerzeit nicht weiter verfolgt worden, sodass sie heute nurmehr in dem E. Patent 340.513 von 20.9.1929 besteht. Da von Ipatieff für seine Verfahren in Deutschland kein Patentschutz nachgesucht wurde, ist die katalytische Polymerisation gasförmiger Olefine mit Phosphorsäurekontakten in Deutschland frei.

Die Polymerisation mit flüssiger Phosphorsäure ist der mit den festen Säurekontakten überlegen. Nicht nur, dass die Raum-Zeit-Ausbeute über der mit den festen Kontakten liegt, bietet das Arbeiten in der flüssigen Kontaktphase so viele Variationsmöglichkeiten, vor allem in Bezug auf Säurekonzentration, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit etc., wodurch sich ebensoviele Varianten in Bezug auf die Beschaffenheit des Reaktionsproduktes ergeben. Die fast unbeschränkte Lebensdauer des Kontaktes schafft ihm einen weiteren Vorteil gegenüber dem festen Kontakt, der sich erschöpft und dessen Regenerierung bzw. Erneuerung mit mehr oder weniger grossen Kosten verbunden ist. Auch lässt sich die Durchführung der Polymerisation in Gegenwart von Metallsalzen, die dieselbe nach bestimmten Richtungen leitet, besser mit der flüssigen Säure als mit der Säure auf Trägern bewerkstelligen. (Die Gegenwart von Kupfersalzen fördert z.B. die Bildung höher polymerisierter Produkte, durch Zusatz von Silber- oder Nickelsalzen wird dagegen die Entstehung niedersiedender, niedriger polymerisierter Produkte begünstigt). Die früher oft als Nachteil genannte starke Metallkorrosion der flüssigen Säure ist durch die Verwendung von Silber als Auskleidung für die Kontaktrohre kein Problem mehr. Die Indifferenz von Silber gegen Phosphorsäure jeglicher Konzentration auch bei höherer Temperatur, lässt trotz der anfänglich grösseren Investitionskosten, auf lange Sicht gesehen, dieses Apparatematerial am wirtschaftlichsten erscheinen.

Wenn auch von den Uerdinger-Anmeldungen auf Grund der oben geschilderten Verhältnisse nur mehr spezielle Arbeitsweisen, wie z.B. das Arbeiten unter Vorlage eines Teiles des entstandenen Reaktionsproduktes bei der Polymerisation (E.P.474.831, P.P.27.929; auch die amerikanische Anmeldung hat inzwischen zum Patent geführt) oder die Durchführung der Polymerisation mit Phosphorsäure ganz bestimmter Dichte, unter Patentschutz gestellt werden konnten, so ist es immerhin das Verdienst Uerdingens, dieses ganze Arbeitsgebiet, das völlig unabhängig von den Ipatieff-Arbeiten in Angriff genommen worden war, für die I.G. neu erschlossen zu haben. Einen betriebsmässigen Erfolg hatten diese Arbeiten bisher durch die Entwicklung der neugeschaffenen synthetischen Waschmittel der I.G., der "Igepale", die mit der Olefinpolymerisation im ursächlichen Zusammenhang stehen. Es mag auch an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass für deren Entwicklung die Pionierarbeit von Uerdingen geleistet worden ist.

Die Uerdinger Arbeiten über die katalytische Polymerisation gasförmiger Olefine wurden in der 16. Wissenschaftlichen Zwischenprodukte-Besprechung, Gruppe Niederrhein in Le am 3.10.1934 erstmalig kurz referiert. Ein Referat gleichen Inhalts wurde von Dr. Laux einige Tage später in der Zetko-Sitzung am 7.9.1934 gehalten. Ausführlicher wurden die Arbeiten in einem Referat der IX. Wissenschaftlichen Besprechung über Zwischenprodukte behandelt, das am 15.4.1935 innerhalb der I.G.-Werke ausgetauscht wurde. Unsere Weiterarbeit wurde in der XVII. Wissenschaftlichen Zwischenproduktebesprechung, Gruppe Niederrhein in Le am 15.5.1935 und in der T.H.K. im Oktober 1935 bekanntgegeben und in der I. wissenschaftlichen Niederrheinsitzung am 18. Juni 1936 im Zusammenhang vorgetragen.

Die erste genauere Untersuchung und Prüfung der Polymerisate auf Klopfverhalten, Olefingehalt etc. wurde, auf Grund der viel grösseren Erfahrung auf diesem Gebiete, für uns im Ammoniakwerk Merseburg durch-

geführt, wobei sich ihr recht günstiges Klopfverhalten bei der Verbrennung im Motor ergab.

Mit der Überführung der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch in großtechnische Ausmasse, wurde auch das Problem der Verwertung der olefinreichen Syntheseabgase aktuell, und zwar umsomehr, als die Gewinnung des Polymerbenzins daraus ganz wesentlich zur Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens und zur Verbesserung des Polymerbenzins der Fischer-Synthesebeitrag. Oppau übernahm es, die Vorversuche der Polymerisation des "Fischer-Abgases" aus dem Werk Ruhland der Brabag mittels Phosphorsäure durchzuführen. Um Doppelarbeit zu vermeiden, kam es zur Absprache zwischen Oppau und Uerdingen (20. Juni 1936), nach der in Oppau die katalytische Polymerisation des Fischer-Abgases mit Phosphorsäure auf Trägern und in Uerdingen mit flüssiger Phosphorsäure studiert werden sollte. Ein weiterer Erfahrungsaustausch darüber erfolgte im September desselben Jahres in Oppau. Die Durchführung dieser Versuche war für Uerdingen auch noch im Hinblick auf das grosse Interesse der Polymerisate für das Waschmittelgebiet von besonderer Bedeutung, wie in der Besprechung "Über fettfreie und fettarme Waschmittel" am 24. Juni 1936 in Frankfurt hervorgehoben wurde. Auf Grund dieser Besprechung, in der die in Uerdingen betriebenen Versuche der Polymerisation von gasförmigen Olefinen mit flüssiger Phosphorsäure intensiv weiterzuverfolgen beschlossen worden war, erstand in Uerdingen eine technische Versuchsanlage für die kontinuierliche Polymerisation im Strömungsrohr.

Mit Rücksicht auf die schon zwischen Oppau und Uerdingen getroffene Arbeitsteilung auf dem Polymerisationsgebiet verzichtete Leuna auf Aufnahme diesbezüglicher Versuche in Leuna selbst. Im Frühjahr 1937 wurde für Leuna das Problem der Dimerisierung von Isobutylene (im Gemisch mit Isobutan) aktuell, und es kam zur Vereinbarung, ein solches Gasgemisch auch in der Uerdinger Anlage zu polymerisieren, welche Versuche in zufriedenstellender Weise durchgeführt wurden.

Im Rahmen der Aufgaben des Vierjahresplanes erhielt das Problem der Polymerisation von Olefinen zu Motortreibstoffen stets wachsende Be-

deutung, weshalb Herrn Dr. Krauch in der Reichsstelle für Wirtschaftsausbau eine Zusammenstellung der bis jetzt ausgeführten Verfahren zur Polymerisation von Olefinen vorgelegt wurde.

In diesem Wettbewerb erwies sich innerhalb der I.G. Werke das Uerdinger Verfahren mit flüssiger Phosphorsäure dem Oppauer, das mit Phosphorsäure auf Kohleträgern arbeitet, und dem Leuna-Verfahren mit verdünnter Schwefelsäure überlegen. Wenn man sich dennoch bei der Errichtung der nächsten Polymerisationsanlagen für Wintershall und für die Gewerkschaft Victor in Rauxel nicht für das Uerdinger Verfahren entschied, so waren andere Beweggründe maßgebend, die es wenig ratsam erscheinen liessen, unser Phosphorsäureverfahren Interessenten außerhalb der I.G. anzubieten.

Die günstigen Ergebnisse, die Höchst mit unserem Rohpolymerisat bzw. der Dodecylfraktion bei der Herstellung der "Igepale" hatte, führte zu einer Fabrikationsumstellung einiger Igepalmarken auf die Ue-Polymerisate. Uerdingen beliefert von nun ab regelmässig Höchst mit Rohpolymerisat.

A) Theoretischer Teil.

Über die Herstellung von Polymerisationsprodukten niederer Olefine und ihre Verwendung.

Die im Frühjahr 1934 aufgenommenen Arbeiten über die Polymerisation niederer Olefine, namentlich von Propylen aufwärts, ergaben einen bequemen Weg zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit 8-24 Kohlenstoffatomen im Molekül, mit verzweigter Kette, die infolge ihres Olefincharakters zu mannigfaltigen Umsetzungen herangezogen wurden.

I.

Herstellung der Olefine.

1) Allgemeines.

Die Säuren des Phosphors¹⁾ und ferner die aus Borfluorid mit anderen Stoffen gewonnenen flüssigen Komplexverbindungen, z.B. Borfluoriddihydrat, Borfluoriddialkoholat, Borfluoriddiessigsäure, Borfluoridäther, wie sie von H. Meerwein im Journal für prakt. Chemie, Band 141, Seite 123 ff, beschrieben sind, sind Polymerisationskatalysatoren, unter deren Einwirkung aus den gasförmigen Olefinen niedrigpolymere Kohlenwasserstoffe ungesättigter Natur entstehen²⁾.

Die Durchführung der Reaktion und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes sind einfach. Die Olefine oder olefinhaltigen Gasgemische werden entweder drucklos oder unter mässig erhöhtem Druck, je nach dem angewandten Katalysator, unter Rühren mit diesem zusammengebracht. Die Reaktion verläuft exotherm, sodass die Polymerisation - einmal in Gang gebracht - ohne zusätzliche Wärme weitergeführt werden kann. Die chemische Stabilität der Phosphorsäure und auch der Borfluoridverbindungen bringt es mit sich, dass sich der Katalysator praktisch nicht erschöpft. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillation gereinigt bzw. in seine Einzelbestandteile zerlegt. Der Reaktionsverlauf soll im folgenden getrennt nach Katalysatoren beschrieben werden:

A. Phosphorsäure und deren Anhydride.

Die Polymerisation von Propylen und dessen höheren Homologen mit Phosphorsäure, die bis jetzt am eingehendsten untersucht ist, geht bei einer Temperatur von 150-200° und einem Überdruck von 10-20 Atmosphären sehr rasch vor sich. Das Reaktionsprodukt aus Propylen ist eine von 60-200° siedende, leicht bewegliche, benzinartig riechende Flüssigkeit, die durch fraktionierte Destillation in zwei Hauptfraktionen von den Siedegrenzen 130-140° bzw. 190-200° zerlegt werden kann. Das Molekulargewicht der ersteren wurde mit 129 (für C_9H_{18} berechnet: 126), das der letzteren mit 167 (für $C_{12}H_{24}$ berechnet: 168) gefunden. Aus der Hydrierzahl und der Jodzahl, welche letztere allerdings keine ganz zuverlässigen Werte ergab, ferner aus der Anlagerung von Chlorwasserstoff und aus dem Molekulargewicht errechnet sich eine Doppelbindung im Molekül des Polymerisates. Es haben sich also Olefine, zweifellos mit verzweigter Kohlenstoffkette von hauptsächlich 9 und 12 Kohlenstoffatomen gebildet, die geringen, nicht olefinischen Beimengungen, sind gesättigter, hauptsächlich paraffinischer Natur.

Während Propylen mit reiner Phosphorsäure unter 150° überhaupt nicht reagiert, tritt bei einer Mischung gleicher Teile entwässerter Phosphorsäure und Phosphorpentoxyd als Katalysator die Polymerisation schon bei 100° ein. Allerdings nimmt sie unter diesen Bedingungen einen wesentlich anderen Verlauf. Es entsteht ein Kohlenwasserstoffgemisch gesättigter Natur, anscheinend Cykloparaffine, das verhältnismäßig reich an niedrigsiedenden Benzinen ist.

Schwermetallsalze beeinflussen die Polymerisation in dem Sinne, dass z.B. bei Zusatz von Silberphosphat zur Phosphorsäure die Polymerisation schon bei 100° eintritt, wobei überwiegend die niedriger siedenden Polymerisate entstehen. Umgekehrt wird durch Zusatz von Kupferphosphat die Bildung der höher siedenden Polymerisate begünstigt. Der letztere Effekt lässt sich auch mit den sauren Estern der Phosphorsäure, wie Monobutyl- oder Monokresylphosphorsäure und auch mit Pyrophosphorsäure erzielen.

Aber nicht nur hierdurch lässt sich die bevorzugte Bildung der niedrig- bzw. hochsiedenden Polymerisate herbeiführen. Es hat sich gezeigt, dass die Anwesenheit der niedrigsiedenden Polymeren die Neubildung der hochsiedenden begünstigt und umgekehrt, so wie es bei einem dem Massenwirkungsgesetz folgenden Gleichgewicht sein würde. Soll z.B. die Nonylenfraktion vorwiegend erhalten werden, so legt man bei der Polymerisation die Dodecylenfraktion vor³⁾. Als dritte Möglichkeit der Einflussnahme auf den Reaktionsverlauf kommt die Konzentration der angewandten Phosphorsäure in Betracht. Je verdünnter die Säure, umso grösser die Bildung der niedrigsiedenden Polymerisate.

Dass die Verzweigung der Kohlenstoffkette in den polymeren Olefinen relativ gross ist, geht aus ihrem Verhalten als Treibstoff im Motor hervor. Allerdings ist die beobachtete hohe Octanzahl von 84 noch nicht hoch genug, um das Nonylen als Tetramethylpenten (das meistverzweigte Olefin der Nonylenreihe) anzusprechen. Im chemischen Verhalten bestätigt sich die olefinische Natur der Kohlenwasserstoffe. Sie addieren Halogenwasserstoff, lassen sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen kondensieren, lagern ferner Chlorsulfonsäure an, addieren Maleinsäureanhydrid usw. Aus dem Verhalten der Additionsverbindungen ist einwandfrei erkennbar, dass die Doppelbindungen sich wenigstens zum Teil an allseitig substituierten Kohlenstoffatomen befinden. So wird z.B. bei allen Versuchen, aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt durch Verseifung einen Alkohol herzustellen, der Chlorwasserstoff quantitativ unter Wiederherstellung der Doppelbindung abgespalten, was für die Bindung des Chlors an einem tertiären Kohlenstoff spricht.

α - und β -Butylen reagieren leicht mit Phosphorsäure unter Bildung von Isoocten und Isododecylen; noch leichter polymerisiert Isobutylen in der Hauptsache zu Diisobutylen. Ebenso verhalten sich die aus den höheren Leuna-Alkoholen gewinnbaren Olefine. Diolefine geben mehrfach ungesättigte Polymere, über die später berichtet wird.⁴⁾

Äthylen reagiert mit Phosphorsäure nur dann, wenn es in Mischung mit einem leicht polymerisierbaren Olefin, wie Propylen, Butylen oder Butadien zur Reaktion kommt. Auf diese Weise entstehen vermutlich weniger

verzweigte Mischpolymerisate von weiten Siedegrenzen. Äthylen in konzentrierter Form polymerisiert mit dem schon erwähnten Gemisch aus Phosphorsäure und Phosphorpentoxyd, allerdings auch erst bei hohen Temperaturen, zu einem Gemisch gesättigter, vermutlich cykloparaffinischer Kohlenwasserstoffe.

B. Borfluoridverbindungen mit mindestens einem abdissoziierbaren Wasserstoffatom.

Es sind dies Verbindungen des Borfluorids mit Wasser, Alkoholen und Säuren. Für sie ist charakteristisch, dass sie die Polymerisation der Olefine vom Propylen aufwärts bei wesentlich niedrigerer Temperatur, 60-80°, und schon bei gewöhnlichem Druck bewirken. In den bei niedriger Reaktionstemperatur erhaltenen olefinischen Polymerisaten dürfte das Propylen als Pentameres und Hexameres vorliegen.

Das sonst wenig reaktionsfähige Äthylen ist mit diesen Katalysatoren schon bei 100° leicht zur Polymerisation zu bringen; aber selbst unter diesen milden Reaktionsbedingungen sind die erhaltenen Polymeren gesättigter Natur.

α - und β -Butylen und höhere Olefine werden schon bei 60° drucklos zu hochsiedenden Olefinen polymerisiert; Butadien tritt schon bei Raumtemperatur in Reaktion.

Nach unten ist man bei der Einwirkung von Propylen oder Butylen auf z.B. Borfluoriddihydrat an eine bestimmte Temperaturgrenze gebunden. Arbeitet man nämlich unterhalb von 60°, dann tritt nicht Polymerisation des Olefins ein, sondern es entsteht die dem Wassergehalt der Borfluoridverbindung entsprechende Menge Isopropylalkohol und Diisopropyläther.

Die Komplexverbindungen von Borfluorid mit organischen Säuren vermögen Isononylen und Isododecylen weiter zu polymerisieren. Das Octadecylen und das Olefin $C_{24}H_{48}$ sind bisher isoliert und charakterisiert.

C. Verbindungen des Borfluorids mit Äthern.

Borfluoriddiäthyläther polymerisiert Propylen und Butylen zu teils gesättigten, teils olefinischen Kohlenwasserstoffen. Dieser Katalysator ähnelt dadurch in seiner Wirkung stark dem wasserfreien Aluminiumchlorid. Gegen Äthylen ist die Verbindung unaktiv.

2) Technische Apparatur.

Bisher wurde die Polymerisation im halbtechnischen Maßstabe in einem Rührautoklaven aus Eisen, der zum Schutz vor dem Angriff der Phosphorsäure mit Kupfer ausgekleidet war, vorgenommen. Der nur auf 12 Atmosphären Betriebsdruck geeichte Autoklav gestattete nur einen unzulänglichen Gasdurchsatz, weshalb ein neues Versuchsaggregat in Betrieb genommen wird, bei dem das Gas in feinsten Verteilung durch ein Druckrohr geführt wird, wodurch sich ein kontinuierliches Arbeiten ermöglichen lassen wird. Um den Einfluss des Metalles auszuschalten, wurden bei dieser Apparatur alle Teile, die mit der Phosphorsäure in Berührung kommen, mit Silber, das gegen Phosphorsäure jeglicher Konzentration bei allen Temperaturen beständig ist, ausgekleidet.

Das Ausgangsgas für die Versuchsanlage ist zunächst die sogenannte Fraktion "schwere Kohlenwasserstoffe" aus Holten, die bei der Koks-ofengaszerlegung nach Linde in einer Menge von ca. 50 mto anfällt. Das Gas enthält ungefähr 60 % olefinische und ca. 40 % gesättigte Kohlenwasserstoffe. Der olefinische Anteil besteht zu ca. 80 % aus Propylen und 20 % aus Isobutylen. Der Gehalt an Butylen bringt es mit sich, dass neben Isononylen und Isododecylen, die vornehmlichen Hauptprodukte der Polymerisation von reinem Propylengas auch Isododecylen - entstanden aus Hexylen und Butylen- resp. Isotridecylen - aus Isononylen und Butylen - gebildet werden; die durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden können.

II.

Umwandlung der Polymerisate in Abkömmlinge.

1) Rein aliphatischer Natur.

a) Oxydation.

Die Oxydation der polymeren Olefine mit Wasserstoffsperoxyd, organischen Persäuren, wie Peressigsäure, oder katalytische Oxydation mit Sauerstoff oder Luft⁵⁾ führt in der Hauptsache zu ungesättigten Alkoholen neben ungesättigten Ketonen. Sie lassen sich zu den entsprechenden gesättigten Alkoholen hydrieren; beide Typen dieser Alkohole sind wertvoll, da sie, in wasserlösliche Form gebracht - z.B. durch Oxäthylierung oder durch die Überführung in Schwefelsäureester -, auf dem Waschmittelgebiet Interesse haben können. Ferner soll die alkoholische Hydroxylgruppe gegen Aminreste ausgetauscht werden.

b) Halogenierung.

Die Olefine addieren sehr leicht Halogenwasserstoff, eine Reaktion, die so glatt und quantitativ verläuft, dass wir sie benutzen, um den Grad der Ungesättigtheit der Polymeren festzustellen. Durch Verseifung der Halogenide wird aber nicht der entsprechende Alkohol, sondern das ursprünglich angewandte Olefin zurückgebildet. Versuche, sowohl die Olefine als auch die daraus hergestellten Chloride zu isomerisieren, verliefen ergebnislos. Die Addition von Chlorwasserstoff an die Olefine in Gegenwart von Superoxyden (Kharrasch, Journ. Am. Chem. Soc. 56, 1212) ergab zum Teil, bis jetzt allerdings höchstensfalls 15 %, isomere, zu Alkoholen verseifbare Chloride.

Die Addition von Halogen in Gegenwart oder unter Ausschluss von Wasser führt zu ungesättigten Halogenverbindungen. Die gesättigten Dihalogenide sind nur beim Isononylen unter Einhaltung ganz bestimmter Reaktionsbedingungen isolierbar. Die Umsetzung des Nonylendichlorids mit Polysulfiden führt zu thiokähnlichen Produkten.

Die ungesättigten Halogenverbindungen spalten beim Erhitzen, vollständiger in Gegenwart von Basen oder Katalysatoren, Halogenwasserstoff ab und gehen in mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe über, deren

Reaktionsfähigkeit zu mannigfachen Umsetzungen herangezogen werden soll. Zu ähnlichen Produkten gelangt man auch durch Wasserabspaltung aus den erwähnten Produkten der katalytischen Oxydation.

c) Sulfierung.

Die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration führt zu keinen Sulfonsäuren. Unter ihrem Einfluss tritt lediglich Polymerisation ein. Chlorsulfonsäure oder Acetylschwefelsäure tritt mit dem Olefin glatt in Reaktion unter Bildung ungesättigter Sulfonsäuren, die sich aber bisher als wenig wertvoll erwiesen haben. Ähnlich ist das Resultat, wenn die Chlorsulfonsäure durch eine Mischung gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Monohydrat ersetzt wird.

d) Nitrierung.

Bei Behandlung der Olefine mit verdünnter Salpetersäure ist das Verhalten ähnlich wie bei der Halogenierung. Es tritt zunächst Absättigung der Doppelbindung ein, worauf sich Wasser abspaltet und eine ungesättigte Nitroverbindung in einer Ausbeute von 80 % erhalten wird. Die Reduktion dieser Verbindungen ergab bisher noch unbefriedigende Resultate, doch sollen diese Versuche, ebenso nach anderen Richtungen, wieder aufgegriffen werden.

Dasselbe gilt auch von anderen Umsetzungen mit diesen polymeren Olefinen, z.B. die Schwefelung, die Einwirkung von Schwefelchloriden, schwefeliger Säure, Chlorcyan, Äthylencyanhydrin, Phosgen, Säurechloriden, Chlorameisensäureestern usw.

e) Mercurierung.

Mit Quecksilbersalzen lassen sich die polymeren Olefine leicht umsetzen. Die Produkte sind Schädlingsbekämpfungsbzw. Desinfektionsmittel.

f) Kondensation mit Formaldehyd-Salzsäure.

Angeregt durch das englische Patent 423 520 von DuPont, nach dem sich Mono- und auch Dihalogenalkyläther an aliphatische Olefine unter Bil-

dung von Halogenäthern addiert, versuchten wir, anstelle des Chlor-methyläthers den aus Formaldehyd und Salzsäure entstehenden unbeständigen Chlormethylalkohol an die polymeren Olefine anzulagern. (Diese Reaktion wurde gleichzeitig und unabhängig in Höchst für die niederen Olefine gefunden⁶⁾). Die Reaktion verläuft jedoch sehr unübersichtlich und führt zu wenig einheitlichen Produkten.

g) Kondensation mit Maleinsäureanhydrid und Analogem.

Die Addition von Maleinsäureanhydrid führt in glatter Reaktion zu substituierten Bernsteinsäuren⁷⁾, die längere ungesättigte Reste enthalten und die sich in eine grosse Zahl interessanter Derivate umwandeln lassen. Als wichtigste Vertreter solcher Umwandlungsprodukte wären die intramolekularen Ammoniumsalze zu erwähnen, die durch Umsetzung mit Oxäthylderivaten tertiärer Amine, wie β -N-Diäthylamino-äthylalkohol, β -Oxyäthylmorpholin, Triäthanolamin u.s.w. erhalten werden. Sie zeichnen sich durch hervorragende Netzwirkung aus und zählen zu den ersten Rapidnetzen, die in der I.G. entwickelt wurden.

Vertreter der subst. Bernsteinsäureanhydride sind in Kombination mit Paraffin als Hydrophobierungsmittel bei der C.K. angemeldet. Sie werden augenblicklich in der Praxis überprüft.

Die Bernsteinsäuren selbst lassen sich als mehrbasische Säurekomponente in Alkydale einführen. In diesen Harzen kann der Anteil der einbasischen natürlichen Fettsäurekomponenten wesentlich herabgesetzt werden.

Die Ester der substituierten Bernsteinsäuren sind vorzügliche Weichmacher.

2) Abkömmlinge aromatischer und hydroaromatischer Natur.

a) Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen⁸⁾.

Mit Katalysatoren des Friedel-Crafts-Typs, ferner mit den oben beschriebenen Borfluorid-Komplexverbindungen lassen sich die polymeren Olefine mit Benzol, Naphtalin, Tetralin, Anthracen, Carbazol etc. leicht kondensieren. Während Aluminiumchlorid die Kondensation nicht ohne Neben-

reaktionen bewirkt (Aufspaltung der polymeren Olefine zu niedriger molekularen Bruchstücken), vermitteln die Borfluoridkomplexe, speziell das Borfluoriddihydrat, glatte Kondensation. Ein weiterer Vorteil dieser Verbindungen als Katalysator besteht darin, dass sie sich vom Reaktionsprodukt leicht abscheiden und wieder verwendet werden können. Die substituierten Naphtaline und Tetraline lassen sich durch Sulfierung mit Schwefel- oder Chlorsulfonsäure in die entsprechenden Sulfonsäuren überführen⁹⁾; sie zeigen beachtliche Netz- und Waschwirkung. Die bemerkenswertesten Eigenschaften in dieser Beziehung zeigt die Sulfonsäure aus dem Kondensationsprodukt des unfraktionierten Polymerisates mit Naphtalin.

Ebenso wie Naphtalin lässt sich auch Benzol mit den polymeren Olefinen kondensieren. Auf dem Wege der Nitrierung und anschließenden Reduktion könnten sich die kernsubstituierten Aniline gewinnen lassen, die auf dem direkten Wege der Alkylierung von Anilin bisher nicht darzustellen waren.

b) Kondensation mit aromatischen Oxyverbindungen.

Phenole und seine Homologen, ferner Naphtole lassen sich in sehr glatt verlaufender Reaktion kondensieren, wobei der verzweigte Alkylrest zweifellos in p-Stellung zur OH-Gruppe eintritt. Auch hier vermittelt Aluminiumchlorid oder Schwefelsäure die Kondensation in unbefriedigender Weise (Ausbeuten von 50-65 %), während in Gegenwart der Borfluorid-Komplexverbindungen die Kondensation praktisch quantitativ vor sich geht. Diese substituierten Phenole sind Bausteine für die verschiedensten Arbeitsgebiete.

Am wichtigsten und interessantesten erscheinen die alkylierten Phenole für das Textilhilfsmittelgebiet. Ihre Wasserlöslichkeit ist auf verschiedenen Wegen erreicht worden. Mit Äthylenoxyd behandelt, gehen sie je nach der angewandten Menge Äthylenoxyd in die entsprechenden Polyoxyäthyläther über; nach Feststellungen in Höchst fanden sich unter diesen Oxyäthylierungsprodukten dieser Alkylphenole mehrere, teils als Woll-, teils auch als Baumwollwaschmittel sehr geeignete Körper, die als "Igepale" in den Handel kamen¹⁰⁾.

Die katalytische Hydrierung der substituierten Phenole verläuft sehr glatt sodass die entsprechenden Cyklohexanole als relativ billig Bausteine zur Verfügung stehen. Das Sulphonat aus dem Dodecylcyklohexanol zeigt interessante Eigenschaften als Waschmittel, und ähnelt darin dem Isooctylphenylpolyglykoläther¹¹⁾.

Durch Abspaltung von Wasser aus den Cyklohexanolen werden die entsprechenden Cyklohexene erhalten, die infolge ihres Olefincharakters wiederum zu einer grossen Zahl von Reaktionen herangezogen werden können.

Die Oxydation führt zu alkylierten Cyklohexanonem, die sich als Gelatinierungsmittel für Nitrocellulose eignen und die auch mit Formaldehyd kondensiert werden können. Die oxydative Aufspaltung zu Abkömmlingen der Adipinsäure ist in Bearbeitung.

Weiter sind die Vinylierung der Alkylcyklohexanole mit Acetylen und der Austausch der alkoholischen Hydroxylgruppe gegen den Aminrest bearbeitet worden.

Die Carbonisierung der alkylierten Phenole versagt, dagegen lässt sich z.B. die Salicylsäure glatt mittels der polymeren Olefine alkylieren. Diese Säuren bzw. ihre Hydrierungsprodukte sind ebenfalls speziell für das Waschmittelgebiet interessante Ausgangsstoffe.

Fast ebenso glatt wie die Phenole lassen sich die Naphtole mit den polymeren Olefinen kondensieren. Hier ergibt sich die Möglichkeit der Umwandlung in die entsprechenden Naphtylamine.

A n h a n g

- 1) E.P. 340 513 (I.G.Lu)
A.P. 1 983 693 (Ipatieff)
Ind.Eng.Chem. Sept.1935, 1067 (Ipatieff)
DRP. Anmeldung J. 49 876 IVc/12o (I.G.Ue)
- 2) DRP. Anmeldung J. 51 170 IVc/12o (I.G.Ue)
- 3) DRP. Anmeldung J. 53 572 IVc/12o (I.G.Ue)
- 4) DRP. Anmeldung J. 54 026 IVc/12o (I.G.Ue)
- 5) DRP. Anmeldung J. 54 084 IVc/12o (I.G.Ue)
- 6) DRP. Anmeldung J. 53 469 IVc/12o (I.G.Hö)
- 7) DRP. Anmeldung J. 50 386 IVc/12o (I.G.Ue)
- 8) DRP. Anmeldung J. 50 365 IVc/12o (I.G.Ue)
DRP. Anmeldung J. 51 196 IVc/12o (I.G.Ue)
DRP. Anmeldung J. 51 793 IVc/12o (I.G.Ue)
- 9) DRP. Anmeldung J. 50 712 IVc/12o (I.G.Ue)
DRP. Anmeldung J. 52 673 IVc/12o (I.G.Ue)
- 10) DRP. Anmeldung J. 53 689 IVc/8 o (I.G.Hö)
- 11) DRP. Anmeldung J. 54 065 IVc/12o (I.G.Ue).

B) Technischer Teil.

Im folgenden wird der technische Teil der mit der Polymerisation von Olefinen zusammenhängenden Fragen beschrieben.

Einleitung:

Bei Polymerisationsversuchen im kleinen war ein Rührautoklav benutzt worden, der mit Kupfer oder Silber ausgekleidet war. In diesem wurde Phosphorsäure vorgelegt, z.B. in einem 30-Ltr.-Autoklav 3-4 kg Säure, auf 150°C vorgewärmt und Gas aus Stahlflaschen eingeleitet. Anfangs wurde periodisch, später kontinuierlich gefahren. Die Temperatur wurde auf 180-200° gehalten. Wesentlich für einen guten Effekt war eine ausreichende Rührgeschwindigkeit, die mindestens 800/Min. betragen mußte. Der Rührer war ein Blattrührer, dessen Blattlänge ca. 1/3 des Autoklavendurchmessers betrug.

Die Übertragung in grösserem Maßstab machte jedoch einige Schwierigkeiten.

Es wurden mehrere Versuchsreihen in einem 1000 Ltr.-Rührautoklaven durchgeführt. Die Erzielung des Einrühreffektes des Gases in die Flüssigkeit stellte an Rührwelle und Stopfbüchse ganz besondere Anforderungen. Bei Rührgeschwindigkeiten von 150-200/Minute erfolgte nur eine mäßig rasche Reaktion.

Bei höheren Rührgeschwindigkeiten wurde zwar eine bessere Umsetzung erzielt, jedoch traten gelegentlich stärkere Schwingungen des Rührers auf. Die Stopfbüchse wurde durch die öl- und fettlösende Eigenschaft der Olefine häufig undicht und erforderte dauernde Aufsicht.

Beim Fahren mit kontinuierlichem Polymerisat auslass wurden erhebliche Anteile der Säure mit dem Polymerisat abgeschieden.

Alle diese Schwierigkeiten wären sicher zu überwinden gewesen, jedoch erschien es von vornherein einfacher, die Polymerisation in stehenden Röhren durchzuführen. Die Durchführung der Polymerisation wurde daher auf diese Grundlage gestellt.

Polymerisationsanlage

Apparatur und Verfahrensbeschreibung.

Lagerung.

Das in Kesselwagen ankommende verflüssigte Gas wird durch eine Pumpe, deren Leistung 3-4 cbm/Std. beträgt, in Drucklagerbehälter gepumpt. Als Lagerbehälter dienen 2 liegende Zylinder von je 16 cbm Inhalt (Kesselwagengrösse). In dem Lagerbehälter, aus dem gefördert werden soll, wird durch Stickstoff ein Überdruck von 4-5 atm. aufrechterhalten, um gelegentlich auftretende Verdampfung in den Ansaugleitungen der Pumpen mit Sicherheit zu verhindern. Durch Höherstellung der Lagerbehälter könnte man den Stickstoff vermeiden. Ein Kompressor pumpt den Stickstoff beliebig um.

Förderung.

Eine hier gebaute Kolbenpumpe, die bei 80 UpM. ca. 1000 Ltr/Std. leistet, fördert das verflüssigte Gas über einen Zwischenbehälter in die Verteilungsdüsen der Reaktionsrohre. Eine zweite Kolbenpumpe, die als Umlaufpumpe dient, kann Polymerisat in die Reaktionsrohre fördern. Mit einer weiteren heizbaren Kolbenpumpe kann Säure oder Wasser in die Reaktionsrohre gepumpt werden. Zur Förderung von Rest- und Kreislaufgasen dient ein Kompressor. Alle Pumpen haben verstellbaren Hub. Die Messung der Gasmenge geschieht durch Stauscheiben mit magnetischer Anzeige. Rückschlag-, Sicherheits- und Regelventile halten die Förderung konstant. Der Zwischenbehälter dient als Mischvorlage.

Polymerisation.

Die Polymerisation wird durchgeführt in drei umschaltbaren senkrechtstehenden Rohren von ca. 5 m Länge und 200 mm Durchmesser. Die Rohre haben einen Inhalt von je 135 Ltr. und sind ausgekleidet mit einem dünnen Silbereinzug. Die Einführung des Gases geht durch den Bodenflansch in die Verteilungsdüse, die Bohrungen von 0,3 bis 0,5 mm hat. Die Zahl der Bohrungen stuft sich vom ersten zum dritten Reaktionsrohr von 50 auf 20 Stück ab. Das Anheizen geschieht mit Dampf durch eine Innenschlange. Erforderlichenfalls, z.B. bei sehr dünnen Gasen,

kann eine elektrische Heizung von aussen zugeschaltet werden. Die Innenschlange dient bei hochwertigen Gasen als Kühler zur Abführung der Reaktionswärme. Im Kopf der Rohre wird Polymerisat und das Gas gemeinsam abgezogen. Etwa bis oben mitgerissener Katalysator wird in einem besonders konstruierten Abscheider zurückgehalten und fließt in den unteren Rohrteil zurück.

Abscheidung.

Oberhalb der Rohre befinden sich Abscheider, die das Kondensat vom Gas trennen. Am Boden wird das Polymerisat abgezogen, das durch einen Zwischenkühler und durch einen Wäscher in eine Meßvorlage läuft. Jedes Rohr besitzt eine eigene Meßvorlage. Die abzunehmende Polymerisatmenge eines jeden Rohres kann durch Ventile eingestellt und durch Schaugläser kontrolliert und gemessen werden.

Die gesammelten Polymerisate gelangen dann in die Entgasungskolonne, in der wie üblich das Gas am Kopf abgezogen und über einen Nachscheider der allgemeinen Abgasleitung zugeführt wird, während aus dem Sumpf das Kondensat entweder direkt über Kühler in den Lagerbehälter fließt oder einer weiteren Kolonne zugeführt wird, in der es getoppt oder ganz destilliert wird.

Das in einem Rohr nicht in Reaktion getretene Gas wird vom Kopf der Abscheider der Düse des nächsten Reaktionsrohres zugeführt. Am Schluß werden die ausreagierten Gase mit dem Abgas der Stabilisierungskolonne vereinigt und in Lagerbehältern oder Kesselwagen gesammelt. Es kann auch den Pumpen direkt wieder zugeführt werden zum Umpumpen. Bei dünnen Spaltgasen braucht keine Zwischenabscheidung vorgenommen zu werden, sondern Gas und Polymerisat werden gemeinsam der Entgasungskolonne zugeführt und das Abgas flüssig unter Druck abgezogen.

Katalysator.

Die Apparatur ist gebaut für flüssige Katalysatoren. Sie kann auch gebraucht werden für gasförmige Katalysatoren wie Borfluorid. Neuerdings wird nur noch Phosphorsäure verwandt. Ein besonderer Vorteil der flüssigen Phosphorsäure liegt darin, dass man durch Wahl bestimmter Kon-

zentration der Säure den Polymerisationsgrad weitgehend beeinflussen kann. Die Phosphorsäure selbst bleibt praktisch unverändert. Bei manchen Polymerisationen, z.B. solchen, die höhere Polymerisate geben sollen, tritt nach längerem Fahren Verschlammung der Säure ein, besonders wenn das Ausgangsmaterial Anteile enthält, die sehr leicht Hochpolymere bilden, z.B. Butadien oder Schwefelverbindungen.

Die Aufarbeitung der verschlammten Phosphorsäure geschieht durch Verdünnen mit Wasser auf 30-40 % und Abziehen der klaren Säure vom teerigen Schlamm. Dieser tritt vorwiegend im ersten Reaktionsrohr auf.

Beim Arbeiten mit verdünnter Säure wird von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich das verdampfende Wasser mit der kleinen Druckpumpe ersetzt, sodass die Säurekonzentration konstant bleibt. Ein kleiner Teil der Säure sammelt sich im Laufe der Zeit in den Abscheidern an und kann sowohl zur Prüfung aus der Apparatur herausgenommen oder direkt in die Reaktionsrohre zurückgegeben werden. Zur Herstellung von Säure höherer Konzentration wird zur handelsüblichen Säure Phosphorpentoxyd gegeben. Gemische von Ortho- und Pyrosäure werden der Einfachheit halber auf Orthophosphorsäure umgerechnet. Eine mehrfach benutzte Säure besteht aus einem Gemisch von 74 % Orthosäure und 26 % Pyrosäure, entsprechend einer 140 %igen Orthosäure; sie kristallisiert bei etwa 50° und hat bei dieser Temperatur ein spezifisches Gewicht von 1,92. Weiter werden Säuren von 100 bis 70 % herunter eingesetzt. Die Rohrfüllung beträgt 40-60 kg Säure je nach dem zu polymerisierenden Rohstoff. Die absolute Menge ist von untergeordneter Bedeutung, da je nach dem Durchsatz nur Teile der Säure an der Reaktion teilnehmen, der Rest als Reserve dient.

In Versuchen hat sich ergeben, daß verschiedene Säurefüllungen von 10 - 100 kg pro Rohr weder auf die Umsetzungsgeschwindigkeit, noch auf den Polymerisationsgrad wesentlichen Einfluss haben. Geringe Säurefüllungen sind etwas empfindlicher gegen Verunreinigungen des Rohstoffes, sodass eine Säurereserve den Vorzug verdient.

Betriebskontrolle.

Die Analyse der gasförmigen Olefine wird durchgeführt durch Absorption mit Bromwasser, oder, soweit Einzelbestimmungen notwendig sind, mit 65 %iger Schwefelsäure für Isobutylene und 87 %iger Schwefelsäure für n-Butylene. Die Umsetzung wird kontrolliert durch Zwischen- und Restgasanalysen. Bei der laufenden Kontrolle der Polymerisate werden Englerdestillationen und Dichtebestimmungen gemacht. In besonderen Fällen werden Gas- und Polymerisationsproben mit Tiefkühlgefäßen entnommen und Kolonnendestillationen gemacht. Neben Hydrier- und Bromzahlen werden rhodanometrische Jodzahlen bestimmt, in einzelnen Fällen auch Brechungszahlen und Dielektrizitätskonstanten. Soweit die Polymerisate für Treibstoffe in Frage kommen, werden ausserdem auch Octanzahlen vor und nach der Hydrierung bestimmt.

=====
V e r s u c h e .

Im folgenden werden einige Versuchsreihen beschrieben, die mit der Apparatur durchgeführt wurden. Es wurde bisher gefahren mit Propylen, konzentriertem und verdünntem Isobutylene, Ruhrgasol und Fischergasol. In einer besonderen Versuchsreihe wurde Isobutylalkohol dehydratisiert und polymerisiert. Isobutylene und Fischergasol wurden nur für orientierende Versuche mit einigen Kesselwagenladungen eingesetzt, während Ruhrgasol fast ein Jahr, wenn auch mit Unterbrechungen gefahren wurde. Im Anschluß daran wurde Propylen eingesetzt, das sei etwa 1 1/2 Jahren gefahren wird. Zur Zeit stehen etwa 60 moto Propylen zur Verfügung, die laufend verarbeitet werden.

Propylen.

Die Lenkung der Polymerisation des Propylens auf einen bestimmten Polymerisationsgrad ist durch Druck und Temperaturvariation nur wenig beeinflussbar. Unterhalb 150° ist eine betrieblich brauchbare Reaktion nicht zu erhalten; darüber hinaus bleibt die Reaktion bis

250° ziemlich einheitlich. Es wird im allgemeinen bei 200° gefahren. Der für den Betrieb günstigste Druck liegt bei 40-50 atü; es ist nicht ausgeschlossen, dass wesentlich höhere Drücke bessere Ergebnisse liefern, die Versuchsapparatur ist jedoch nur für mittlere Drücke vorgesehen.

Bei Versuchen mit verschiedener Phosphorsäurekonzentration zeigt es sich, dass unter den angewandten Bedingungen vorzugsweise Polymerisate von C₆-C₁₈ gebildet werden, darunter wieder besonders bevorzugt C₉ und C₁₂. Je nach der Konzentration der Säure kann man unter sonst gleichbleibenden Bedingungen den Polymerisationsgrad innerhalb der angegebenen Grenzen verschieben, was bekanntlich mit fest angeordneten Katalysatoren auf so einfache Weise nicht möglich ist. Die Polymerisation des Propylens lässt sich mit Phosphorsäure von 80 % an durchführen. Die Versuche werden durchgeführt mit 85 %iger Handelssäure, Dichte 1,7, 100%iger und 140%iger. Diese besteht, wie bereits erwähnt, aus einem Gemisch Ortho- und Pyrosäure. Aus den direkt den Reaktionsrohren entnommenen Gasproben ist über den Umsetzungsgrad kein Anhaltspunkt zu gewinnen, da auch das Abgas aus reinem Propylen besteht; auch erweitert sich die anfängliche Auffassung als irrig, dass in der Voraussetzung des stufenweisen Reaktionsverlaufs niedermolekulare Zwischenprodukte isoliert werden könnten. Aus Säureproben durch Verdünnung oder Neutralisation abgeschiedene Olefine entsprechen in der Zusammensetzung bereits den Olefinen, die die Reaktion durchlaufen haben. Das Propylphosphat muss also bei den herrschenden Bedingungen sehr kurzlebig sein, ebenso das Hexylphosphat, während offenbar die Phosphorsäureester der Nonylens und Dodecylens um so beständiger sind. Dieses erklärt auch den verhältnismässig geringen Anteil Hexylen am Polymerisat, selbst wenn mit nur 80 %iger Phosphorsäure polymerisiert wird.

Die Abführung der Polymerisationswärme gestaltet sich durch die eingebauten Kühlschlangen sehr einfach. Lokale Überhitzungen sind nirgends zu messen. Unterstützt wird die Kühlung durch die zur Verdampfung des Propylens aufzuwendende Verdampfungswärme.

In der Tabelle 1 sind einige Versuchsreihen ausgewählt, die mit 3 Phosphorsäuren verschiedener Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen

durchgeführt wurden und den Einfluss der Säurekonzentration zeigen sollen. An den Zahlen, die als abgerundete Mittelwerte gelten, ist zunächst bemerkenswert, dass der Abfall des Umsatzes nur geringfügig ist, wenn die Durchsatzmengen um das 3-5fache vergrößert werden. Auch andere, hier nicht aufgeführte Versuchsreihen liefern ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 1

H ₃ PO ₄ %	Durchs. kg. Gas Std.	Ums. %	Druck atü	Temp. °C	Rohpolymerisat Kolonnendestillation (75 cm) in abgerundeten Mittelsahlen						d ₂₀	
					-100° %	100- 150° %	150- 200° %	200- 250° %	250- 300° %	über 300° %		
85	100	85	40	200	15	57	23	5	-	-	} 0,730	
	200	↓	40	200	16	56	23	5	-	-		} 0,740
	300	80	40	200	17	58	21	4	-	-		
100	100	90	40	200	7	28	50	13	2	-	} 0,750	
	200	↓	40	200	8	28	50	12	2	-		} 0,760
	400	85	40	200	8	27	52	12	1	-		
140	100	95	40	200	2	10	40	35	10	3	} 0,780	
	300	↓	40	200	2	11	40	34	11	3		} 0,800
	500	90	40	200	3	11	39	33	12	2		

Es ist also betriebsmässig gesehen günstig, eine solche Polymerisationsanlage mit grossem Durchsatz zu fahren, auch wenn die Ausbeute etwas zurückgeht. Nach amerikanischen Angaben soll die Aktivität einer Phosphorsäure von etwa 80 % nur noch 1/10 einer solchen sein, die der hier verwandten (Nr. 7-9) ähnlich ist. Tatsächlich geht die Aktivität der Säure der Nr. 1-3 gegenüber der der Nr. 7-9 wenig

zurück. Es folgt daraus, dass die wirkliche Aktivität der Säure Nr. 7-9 noch nicht ausgenutzt ist und infolge apparativer Begrenzungen auch nicht festgestellt werden kann. Mit kleinen Säuremengen-bis zu 10 kg im Rohr - ist noch kein Abfall der Umsetzung festzustellen; mit noch kleineren Mengen ist keine Reaktion mehr zu erzielen, da der Säurespiegel unterhalb der Düsenöffnungen liegt. Die Beherrschung der relativ hohen Durchsätze von 300-500 kg/Std. ist insofern gelegentlich schwierig, als die Versuchsanlage nur für eine Leistung von 50-100 kg/Std. vorgesehen ist, und Abscheider, Rohrleitungen und Lagerbehälter stark überlastet werden müssen.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats schwanken in einer Versuchsgruppe nur wenig, sodass offenbar die Berührungszeit nicht von erheblichem Einfluss auf den Polymerisationsgrad ist. Es kommt vielmehr bei jeder Säurekonzentration zu einem gewissen Gleichgewichtszustand, dessen Beweis dadurch erbracht wird, dass selbst ein mehrstündiges Umpumpen des Polymerisats nur geringe Verschiebungen nach den höheren Polymerisationsgraden bewirkt. Auch tagelanges Kochen am Rückfluskkühler mit Säure bewirkt nur eine geringfügige Nachpolymerisation der unter 100° siedenden Anteile (Hexylen). Größer sind dagegen die Differenzen in den Gruppen untereinander. In der Gruppe 1 (85 % H_3PO_4) erhält die Hexylenfraktion bis 100° etwa 16 %, die Nonylenfraktion bis 150° 56% und die Dodecylenfraktion bis 200° 23 %. In der zweiten Gruppe (100% H_3PO_4) sind neben 8 % Hexylen noch 28 % Nonylen und als Hauptfraktion etwa 50 % Dodecylen entstanden. Nun erscheinen auch merkliche Mengen- etwa 12 % - Pentadecylen bis 250°. In der 3. Gruppe (140% H_3PO_4) liegt auch die Nonylenfraktion nur noch um 11%, während die Dodecylen- und Pentadecylenfraktionen mit etwa 40 bzw. 35 % sehr stark sind. Die Octadecylenfraktion -300°- macht etwa 11 % aus. Aus den angegebenen Fraktionen ist es aber nicht möglich, selbst durch wiederholte Kolonnendestillation einzelne Kohlenwasserstoffe wie Nonylen oder Dodecylen abzutrennen, ohne beträchtliche, immer wiederkehrende Zwischenläufe zu erhalten. Man kann jedoch auf einfache Weise zu bestimmten Fraktionen gelangen, indem die unerwünschten Fraktionen zusammen mit Propylen kontinuierlich wieder

eingesetzt werden. Besonders einfach gestaltet sich die Durchführung für Fraktionen, die an sich in bevorzugter Menge anfallen, z.B. für Nonylen, Dodecylen oder auch für Pentadecylen. Bei Durchsätzen von 100 kg Propylen pro Stunde zusammen mit 80 kg bis 130°, und 100 kg von 150-250° siedendem Polymerisat, ferner mit 2 kg Wasser erhält man mit einer 85 %igen Phosphorsäure ein neues Polymerisat, das in seinen Eigenschaften mit denen der Nr. 1-3 der Tabelle 1 übereinstimmt. Neu gebildet worden ist aus Propylen im wesentlichen nur eine Nonylenfraktion.

Ebenso wird Dodecylen erhalten, indem 100 kg Propylen pro Stunde zusammen mit 130 kg bis 180°, und 70 kg von 200° an siedendem Polymerisat durch die Apparatur gepumpt werden. Die Konzentration der Phosphorsäure wird auf 100 % gehalten, Druck und Temperatur sind die üblichen bisher angewandten. Neben den Hauptfraktionen verlaufen meistens in untergeordneter Bedeutung einige Neben- bzw. Sekundärreaktionen, vor allem, wenn schärfere Bedingungen, höhere Temperaturen, z.B. 250° und mehr, und konzentrierte Säuren angewandt werden. Diese, auch von Ipatieff in der amerikanischen Literatur mehrfach erwähnten Reaktionen führen zu gewissen Anteilen an Aromaten, Naphtenen usw.. Nach eigenen Untersuchungen ist der Olefingehalt von Hexylen und Nonylen nahezu 100 %, von Dodecylen 90-95 % und von Pentadecylen etwa 85 %.

Zur Prüfung der Frage, wieweit Propylenpolymerisate zur Herstellung von Treibstoffen geeignet sind, wurden aus verschiedenen Versuchsreihen Muster der Treibstoffanalyse unterzogen, s. Tabelle 2.

0510

Tabelle 2.

Polymerisiert mit H_3PO_4	Hr. 1 85%	Hr. 2 90%	Hr. 3 100%
n_{20}	0,736	0,747	0,759
A.S.T.M.-Analyse			
S.Beg.:	92°C	67°C	84°C
bis 100°	0,5 ccm	2,0 ccm	1,5 ccm
110	8,0	3,3	5,5
120	21,5	5,0	12,5
130	36,0	11,7	21,5
140	51,0	41,7	29,0
150	71,0	68,7	38,0
160	84,0	75,0	45,0
170	89,0	80,7	53,5
180	92,0	85,6	61,5
190	94,0	90,0	68,0
200	95,5	94,0	74,5
Ende	214,-°	-	277,-°
Rückstand	1,5 ccm	4,2 ccm	2,4 ccm
Oktanzahl-Motor- methode	81,0	80,5	79,5
Jodzahl Hamus	192	-	194
Bromzahl	-	106	-
Nach der Hydrierung: Oktanzahl	-	58,5	-

Nr.1 ist ein Polymerisat der Reihe 1, Tabelle 1, erhalten mit 85 %iger Phosphorsäure, Nr.2 ein Polymerisat unter denselben Bedingungen, aber in einer nicht in Tabelle 1 aufgeführten Versuchsreihe mit 90 %iger Phosphorsäure erhalten, denen aber beim Passieren der Vorlaufkolonne ein Teil des Hexylens entzogen wurde. Sie haben infolgedessen auch nur einen Dampfdruck nach Reid bei 38°C von 0,12. Nr.3 ist ein Umlaufpolymerisat, erhalten mit 100%iger Phosphorsäure, das bereits längere Zeit im Umlauf ist, aus dem die Fraktion 150-210°, ein sogenanntes Rohdodecylen, laufend abdestilliert wird. Die Analyse zeigt, dass diese Fraktion durch die Polymerisation wieder aufgefüllt ist.

Die Polymerisate haben eine Oktanzahl von etwa 80. Nach der Hydrierung (s. Tabelle 2 Nr.2) geht diese jedoch auf 58,5 zurück.

Isobutylen.

Die Versuche werden durchgeführt mit konzentriertem und verdünntem Isobutylen und haben den Zweck, zu prüfen, unter welchen Bedingungen aus Isobutylen durch Polymerisation mit flüssiger Phosphorsäure Produkte zu erhalten sind, die möglichst hohe Anteile an Diisobutylen enthalten. Da für diese Versuche nur einige Kesselwagen verflüssigtes Gas zur Verfügung standen, konnten nur kleine Versuchsreihen durchgeführt werden, die auch noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden dürfen. Im folgenden wird daher nur eine kurze Übersicht über die Ergebnisse der Versuche gegeben. Die Arbeiten wurden in Gemeinschaft mit dem Ammoniakwerk Merseburg durchgeführt.

Das konzentrierte Isobutylen hat folgende mittlere Zusammensetzung:

85 % Isobutylen
12 % α + β -Butylen
3 % Isobutan.

In den Versuchen wurde gefahren mit einer Phosphorsäure von ca. 40-100 % H_3PO_4 , einem Druck von ca. 30-60 atü, Temperaturen von 100-200°C. Der Durchsatz betrug 100-300 kg Isobutylen pro Stunde, in der Hauptversuchsreihe 200 Kg/Stde.

Dabei stellte sich heraus, dass Änderungen von Druck, Temperatur und Durchsatz geringen Einfluss auf die Zusammensetzung des Polymerisats hatten. Das Di-Tri-Verhältnis wurde dagegen maßgeblich beeinflusst durch die Säurekonzentration.

Tabelle 3 .

Nr.	H ₃ PO ₄	Durchs. kg. Gas Std.	% Umsatz		Druck atü	Temp. °C	Di- isobutylene	Tri-(Te- tra)
			Isobu- tylen	as Buty- len				
1	40	150	32	2	30	120	96	4
					(bis 50 % Alkoholbildung)			
2	70	200	61	19	30	120	88	12
3	75	200	66	27	30	120	82	18
4	82	200	75	38	30	120	75	25
5	100	200	99	67	30	120	65	35

Die Tabelle 3 , in der als Variante wieder die Säurekonzentration auftritt, zeigt, dass eine vollständige Dimerisation des Isobutylens ohne Nebenbildung von Triisobutylene nicht zu erreichen ist. Mit einem Verhältnis von etwa 88 % Di- und 12 % Triisobutylene wird unter diesen Bedingungen ein optimales Verhältnis erreicht. Nur unter Verzicht auf reine Polymerisation kann man auf 95-96 % Diisobutylene kommen, wenn mit verdünnter Säure gearbeitet wird, wobei dann gewisse Anteile Tertiär-Butylalkohol auftreten (s. Tabelle 3, Nr. 1).

Die Polymerisation des $\alpha + \beta$ -Butylens findet in einem wesentlich geringeren Maße statt als die des Isobutylens. Das Restgas von Nr.5 (Tabelle 3) enthält neben dem Isobutan nur noch $\alpha + \beta$ -Butylen. Mit verdünnter Säure sinkt der nicht umgesetzte Anteil des $\alpha + \beta$ -Butylens noch schneller als der des Isobutylens.

Wird nun von vornherein Triisobutylen in ausreichender Menge zusammen mit Isobutylen eingesetzt, so gelingt es, ähnlich wie beim Propylen, die Neubildung des unerwünschten Produktes zu unterdrücken. Aus dieser Versuchsreihe sei nur erwähnt, dass mit einer etwa 78 %igen Phosphorsäure bei einem laufenden Einsatz von 150 kg Isobutylen, 45 kg Triisobutylen und 3 kg Wasser stündlich ein Polymerisat erhalten wird, in dem auf 100 Teile Diisobutylen nur 8 Teile Triisobutylen neu gebildet werden.

Das nach der Hydrierung des Diisobutylens erhaltene Isooktan hat eine Klopffzahl von 94-96; die theoretische Zahl wird offenbar durch die Polymerisationsprodukte des $\alpha + \beta$ -Butylens etwas gedrückt.

Verdünntes Isobutylen.

Mit diesem Gas wird ein Rohstoff eingesetzt, dessen Inertanteil die Hauptmenge bildet. Das Gas enthält etwa 20 % Isobutylen mit kleinen Anteilen $\alpha + \beta$ -Butylen, Propylen und 80 % Isobutan.

T a b e l l e 4 .

Nr.	H ₃ PO ₄ %	Durchs. kg/Std.	Umsatz %	Druck atü	Temp. °C	Di isobutylen	Tri
1	75	200	75	20	120	92	8
2	80	200	80	20	120	83	17
3	85	250	82	20	120	76	24
4	100	250	97	20	120	60	40

In der Tabelle 4 sind einige Ergebnisse dieser Polymerisationsreihe zusammengestellt. Bei annähernd gleichen Durchsätzen erhält man wieder Umsatzwerte, die keinen Rückschluß auf die wahre Aktivität der Phosphorsäure gestatten. Infolge der beschränkten Rohstoffmengen sind die Durchsätze nicht variiert worden. Die wichtigste Frage, die der Klärung des Di-Triisobutyl-Verhältnisses gilt, kann dahingehend beantwortet werden, daß mit Phosphorsäure von 75% ein Polymerisat entsteht, das etwa 90 % Diisobutyl enthält. Gegenüber der Tabelle 3 bestehen sowohl in den Umsatzzahlen wie im Di-Triverhältnis einige Unstimmigkeiten, die zweifellos auf Versuchsfehler zurückzuführen sind. Die Zahlen sind daher nur als angenäherte Werte aufzufassen. Das aus dem Isobutyl erhaltene Isooktan hat eine Klopffzahl von 99.

Spaltung und Polymerisation von Isobutylalkohol.

(gemeinsam mit dem Ammoniakwerk Merseburg).

Auf Grund der Beobachtung, daß bei Anwendung von Phosphorsäurekonzentrationen von weniger als 70 % neben Diisobutyl bei der Polymerisation von Isobutyl tertiärer Butylalkohol entsteht, soll nun versucht werden, Isobutylalkohol in einem Arbeitsgang zu dehydratisieren und zu polymerisieren. Für eventuell entstehenden tertiären Butylalkohol wäre eine Verwendung vorhanden.

Da die Wärmetönung der Reaktion Alkohol \rightarrow Monoolefin \rightarrow Diolefin negativ ist, wird zur Vermeidung des Absinkens der Temperatur ein Vorwärmer eingeschaltet; dieser wärmt den Isobutylalkohol auf 200° vor. Bei einer Spalt- und Polymerisationstemperatur von 180°C und Drücken von 15 atü im 1. Rohr, 10 atü im 2. und 5 atü im 3. Rohr werden 80 kg Isobutylalkohol stündlich durch die Rohre gepumpt, die mit je 50 kg 85%iger Phosphorsäure gefüllt sind. Man erhält einen Ablauf, der sich in 2 Schichten trennt. Die untere Schicht enthält das aus dem Alkohol abgespaltene Wasser, die obere das Polymerisat mit 25% gelöstem Gas. Das Gas besteht aus etwa gleichen Teilen Iso- und α -B-Butylen. Nicht umgesetzt sind 10 % Isobutylalkohol. Das alkohol-

und gasfreie Polymerisat enthält 90-92 % Di- und 8-10 % Triisobutylen. Der Versuch lässt erkennen, daß Phosphorsäure wie in vielen anderen Fällen auch den Isobutylalkohol unter geeigneten Bedingungen glatt dehydratisiert und das entstandene Monoolefin sofort weiter polymerisiert.

Es sind weitere Versuche im Gang, die Reaktion technisch auszubauen.

Polymerisation von Gasgemischen.

Die Polymerisation von Gasgemischen wurde durchgeführt mit Ruhrgasol und Fischergasol. Ruhrgasol enthielt 60-70 % Olefine, davon, in einzelnen Lieferungen schwankend, 2/3 als Propylen, 1/3 als Butylen, Rest Propan und Butan. Fischergasol bestand aus etwa 6 % Propylen, 33 % Butylen, 25 % Propan und 35 % Butan. Es weicht von normal anfallendem Gas, das etwa 14 % Propylen und 27 % Butylen enthält, etwas ab. Die Verarbeitung dieser beiden Rohstoffe geschah nach verschiedenen Gesichtspunkten. Aus Ruhrgasol sollten Polymerisate hergestellt werden, die anstelle von Reinpropylenpolymerisaten für Synthesen Verwendung finden konnten, dagegen sollte Fischergasol auf Treibstoffe verarbeitet werden, also Produkte möglichst niederen Polymerisationsgrades ergeben.

Ruhrgasol.

Die Polymerisation des Ruhrgasols, von dem übrigens die Polymerisationen in Uerdingen ihren Ausgang nahmen, wird wie die des Propylens durchgeführt. Die Arbeitstemperaturen betragen 180-250°, die Drücke 30-50 atü. Im ganzen aktiviert das Butylen die Polymerisation, sodass die maximale Belastungsfähigkeit der Säure kaum festzustellen ist. Selbst bei Säurefüllungen von nur 10 kg Phosphorsäure der Dichte 1,92 (50°C) entsprechend einer 140 %igen Orthosäure pro Rohr werden bei 400 kg stündlicher Belastung 85 % der Olefine im 1. Rohr polymerisiert, wobei das Butylen bereits vollständig verschwindet. Im 2. Rohr werden insgesamt 96 % umgesetzt, im 3. Rohr der Rest, das

Abgas enthält 0,5 - 1 % Propylen. Da bei dieser Schaltung die Leistung der Rohre sehr ungleichmässig verteilt ist, werden die ersten beiden Rohre parallel geschaltet und deren vereinigte Abgase durch das 3. Rohr geschickt. Selbst bei 500 kg stündlichem Durchsatz beträgt der Umsatz dann unverändert über 99 %. Ein Dauerbetrieb ist natürlich mit solchen Durchsätzen nicht aufrecht zu erhalten, da die Abscheider, Rohrleitungen und Lagerbehälter hierfür, wie bereits erwähnt, nicht vorgesehen sind. Die Versuche laufen vorwiegend mit der konzentrierten Säure ($d_{50}=1,92$), um in erster Linie höhere Olefine zu erhalten. Tabelle 5 stellt ein Olefingemisch dar, wie es nach Passieren der Entgasungskolonne die Apparatur verlässt.

Tabelle 5.

Siedetemperatur °C	Vol. %	d_{20}	Jodzahl	Brech. Z. n_{20}^D	Polymerisat
bis 130	3	0,711	144,3	1,4112	
130 - 150	14	0,740	169,4	1,4378	C 9
150 - 180	17	0,766	208,1	1,4365	
180 - 210	26	0,794	232,1	1,4491	C 12
210 - 240	13	0,825	243,0	1,4628	C 15
240 - 270	11	0,852	233,5	1,4880	
270 - 300	7	0,882			
300 - 330	4	0,910	-	-	C 18
über 330	4	0,936	-	-	
Verl.	1				

Zweifellos enthält das Polymerisat neben reinen C_3 -Polymeren Mischpolymerisate von Propylen und Butylen, denn gegenüber den reinen Propylenpolymerisaten sind die Hauptanteile von C 9 bis C 18 wesentlich weiter auseinandergezogen und ihre Siedegrenzen stimmen für C_3 -Polymere nur noch teilweise.

In den Eigenschaften unterscheidet sich das Ruhrgasolpolymerisat in den niedrigen Fraktionen nicht vom Propylenpolymerisat. In den höheren Fraktionen ist der Olefingehalt geringer. Es ist möglich, dass auch Isoparaffine des Ruhrgasols, z.B. Isobutan an der Reaktion teilnehmen und wenigstens in kleinen Anteilen Alkylierung der Olefine eintritt.

Die hochsiedenden Fraktionen stellen viskose Öle dar, die an der Luft langsam eintrocknen, schneller durch Zusatz von Cobalt-, Blei- oder Mangansikkativen, mit denen sie an der Luft Filme bilden.

Fischergasol.

Dieses bei der Fischer-Synthese anfallende Gas hat auf Grund seines Olefingehaltes von 35-40 % Interesse für die zusätzliche Herstellung von Benzin, wenn auch sein Anfall im Vergleich zu dem aus der Synthese direkt hergestellten Benzin nur gering ist. In einigen Versuchsreihen ist bisher ein Kesselwagen mit 6 to Gasol eingesetzt worden. Die Versuche gestatten immerhin einen Einblick in den Verlauf der Polymerisation. Die äusseren Bedingungen sind die üblichen. Mit je 40 kg pro Rohr 80 %iger Phosphorsäure werden bei 120°C, 40 atü, bei einem Durchsatz von 200 kg pro Stunde etwa 62 % des Butylens und 19 % des Propylens polymerisiert. Die Siedeanalyse dieses Polymerisates zeigt Tabelle 6 Nr.1. Es wird nicht näher untersucht, da es kein Urteil über die Polymerisate der Gesamt-Ursprungsolefine vermittelt. Bemerkenswert ist nur, dass unter den milden Bedingungen der Anteil der unter 100°C siedenden Polymeren - C₆ und C₇ - mit fast 30 % wesentlich höher ist, als bei der Propylenpolymerisation. Aus diesem Polymerisat wird ein Butylen-Dimerisat herausdestilliert, dessen Eigenschaften die Tabelle 6 Nr.2 zeigt. Verhältnismässig niedrig erscheint die Jodzahl. Die Oktanzahl (Motor) ist fast die gleiche, wie die der Propylenpolymerisate. Da die Umsetzung nicht als ausreichend anzusehen ist, wird das 3. Rohr der Apparatur mit 40 kg 95 %iger Phosphorsäure gefüllt und die Kondensate der ersten

beiden Rohre vorher abgeschieden. Die Reaktionstemperatur aller Rohre wird auf 180° gehalten. Bei einem stündlichen Durchgang von 200 kg werden nun recht befriedigende Ausbeuten erhalten. Zur Aufrechterhaltung der Säurekonzentration in den ersten beiden Rohren werden stündlich 0,8 Ltr. Wasser zusammen mit dem Gasol eingepumpt.

Tabelle 6 - siehe nächstes Blatt.

Tabelle 6

	Nr. 1 Vorversuch	Nr. 2 Butylen- Dimerisat	Nr. 3 Vorpolymerisat	Nr. 4 Nachpolymerisat
d_{20}	0,722	0,725	0,730	0,745
A.S.T.M.-Analyse				
Siedebeginn	58°C	95°C	72°C	80°C
Bis 100°	29,0 ccm	11,5 ccm	8,5 ccm	6,5 ccm
110	40,0	83,0	24,0	17,0
120	52,5	97,0	44,5	30,5
130	67,5		60,5	42,5
140	79,0		73,5	50,5
150	86,5		81,5	58,5
160	90,0		88,0	64,5
170	93,0		93,0	70,0
180	94,5		96,0	76,5
190	96,5		97,2	81,0
200	97,5			86,5
Ende	225° 98,0	121° 97,5	190° 97,2	235° 97,0
Rückstand	1,5	1,6	1,7	1,7
Oktanzahl				
Research		96,5	95	94
Mischwert		102	89	92
Oktanzahl Motor		80,5	80,5	80,5
Mischwert		92	92	91
Dampfdruck nach Reid b. 38°		0,11	0,2	0,13
Jodzahl Hanus		123	123	123
Neutral.-Zahl		0,06	0,07	0,13
Druckoxydationstest		35'	35'	45'
Blastest vor d.Oxydation		0,4	1	2,2
Blastest nach d.Oxydation		58	170	737

Tabelle 6 zeigt die Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate. Nr.3 ist das Vorpolymerisat der ersten beiden Rohre, Nr.4 das Nachpolymerisat des dritten Rohres. Anteilmässig ist das Vorpolymerisat aus 91 % Butylen und 55 % Propylen entstanden. Mengenmässig ist das Verhältnis von Nr.1 zur Nr.2 etwa 8:1. Nach der Siedeanalyse enthält das Vorpolymerisat, wie zu erwarten ist, einen beträchtlich höheren Anteil an Butylendimeren als das Nachpolymerisat. Bei dem geringen Anteil Propylen = 6 % gegen 33 % Butylen ist der Einfluss von dessen Polymeren kaum zu erkennen. Auch in der Oktanzahl wird kein Unterschied gefunden.

Tabelle 7.

Rohr	Umsätze			Summe %	Polymerisat / Stde.		
	1	2	3		kg 1 und 2	kg 3	kg Summe
Propylen	25	25	40	90	6	4	10
Butylen	66	25	6	97	60	4	64
					66	8	74

In der Tabelle 7 sind die Umsatzzahlen und Polymerisatmengen zusammengestellt. Butylen wird zu 97 %, Propylen zu 90 % polymerisiert. Ob in diesen Versuchen jedoch bereits die günstigsten Bedingungen angewandt wurden, kann nicht entschieden werden. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß andere Säurekonzentrationen zu Polymerisaten führen, die in der Zusammensetzung günstiger liegen, insbesondere bezüglich ihres Gehaltes an niederen Polymeren.

Materialfragen.

Etwas ungewöhnliche Materialbelastungen sind aufgetreten im Hinblick auf die vielfach wechselnden Versuchsbedingungen, der Temperatur, des Druckes und der Säurekonzentration, ferner auf häufiges Abfahren, bedingt durch Schwierigkeiten in der ausreichenden Rohstoffheranschaffung. Besonderer Beanspruchung sind natürlich die Silbereinsätze ausgesetzt, bei denen neben der Möglichkeit des Säureangriffs vor allem durch thermischen Einfluss die Gefahr des interkristallinen Kornwachstums auftreten kann. Bei eingehender Prüfung der Einsätze nach etwa 2-2 1/2 jähriger Betriebszeit ergibt eine metallographische Untersuchung sowohl eine deutliche Kornvergrößerung des Silbers, als auch Oberflächenveränderungen auf beiden Seiten der Einsätze. Die Festigkeit ist von 18 kg/mm² auf 13,5 kg/mm² gefallen, dementsprechend ist die Dehnung von 22,0 auf 30,8 % gestiegen. Direkte Einwirkungen der Säure auf das Silber sind auch jetzt nach etwa dreijährigem Betrieb nicht festzustellen. Bei einem notwendig werdenden Austausch der Einsätze ist die Verwendung der "FK-Legierung" der Firma Siebert, Hanau, vorgesehen, die inzwischen entwickelt worden ist und auch bei lang anhaltender thermischer Beanspruchung das lästige Kornwachstum des Silbers nicht zeigt.

Die aus Kupfer bestehenden Rohrleitungen weisen ebenso wenig wie die Kupfereinsätze der Säureabscheider merkliche Säureangriffe auf. Für milde Bedingungen, wie z.B. bei der Polymerisation von Isobutylene, dürften daher auch Kupfereinsätze in den Reaktionsöfen genügen. Ventile, T-Stücke usw., die aus einer Aluminiumbronze mit 91 % Cu und 8 % Al hergestellt sind, haben sich gut bewährt, ebenso mit Silber ausgekleidete Säureabschlußventile. Der Gesamtanteil des Silbers in der Apparatur beträgt wertmäßig etwa 15 %. In den nachgeschalteten Apparaturteilen, die mit Säure nicht mehr in Berührung kommen, hat sich Eisen als völlig stabiler Baustoff erwiesen. Die im Rohpolymerisat als saurer Ester gelöste Phosphorsäure, deren Menge meist unter 0,01 % freie Säure liegt, passiviert offenbar das Eisen.

Vergleich mit festen Kontakten.

Gegenüber der auf Träger aufgetragenen Säure - auch meist Phosphorsäure - bietet das Arbeiten in flüssiger Phase eine Reihe von Vorteilen. Bezüglich der Belastbarkeit sind Vergleiche zur Zeit nur für Fischergasol-ähnliche Gasgemische möglich. Je 100 Ltr. Reaktionsraum gestattet ein fester Kontakt einen Durchsatz von 15-20 kg pro Stunde mit einem Umsatz von etwa 85 %. In den vorliegenden Versuchen mit Fischergasol, die nur als orientierende Vorversuche gelten können, wird bei einem zunächst willkürlichen Durchsatz von 50 kg/Std. auf 100 Ltr. Reaktionsraum eine Ausbeute von 96 % erzielt. Ruhrgasol kann mit 125 kg - auf die gleichen Einheiten bezogen - bei fast quantitativer Umsetzung durchgesetzt werden. Bezüglich des Polymerisationsgrades erlaubt der flüssige Katalysator vielfache Variationen, die nur diesem eigentümlich sind. Durch Rückführung nicht erwünschter Polymerisatanteile im Kreislauf können bestimmte Polymere bevorzugt gewonnen werden. Aus Gasgemischen können einzelne Komponenten sehr viel leichter selektiv herauspolymerisiert werden als am festen Kontakt, bei dem durch starke Überlastung oder durch Anwendung von älteren, weniger aktiv gewordenen Massen vorübergehend auch eine Trennung erzielt wird. Der Erfolg muss jedoch zeitlich begrenzt sein, da feste Kontakte überhaupt nur beschränkte Lebensdauer haben, weil ihre Oberfläche erfahrungsgemäss durch pechartige Substanzen verklebt wird. Meist sind sie dann trotz gelegentlicher Regeneration durch Luft und Wasserdampf so stark zusammengebacken, daß ihre Austragung große Mühe bereitet. Sie sind dann ziemlich wertlos. Im Gegensatz dazu macht die Aufarbeitung verschlammter flüssiger Phosphorsäure, die aus Verdünnung und Schlammabscheidung besteht, nur geringe Mühe. Die verdünnte Säure wird an Stelle von Wasser in den Reaktionsraum gepumpt und konzentriert sich dort ohne weiteres. Überschüssige und verbrauchte Säure kann leicht abgelassen werden.

BAG 12.8 t

-34

34.4 30/4.1

0520

Zusammenfassung.

Die beschriebenen Versuche lassen erkennen, daß die Polymerisation von Olefinen mit Phosphorsäure auch in flüssiger Form technisch durchführbar ist. Wenn auch einige Versuchsreihen bisher erst als Vorversuche anzusehen sind, da ihr Rohstoffeinsatz von einigen Kesselwagen mit je 5-6 to Gas in wenigen Tagen verarbeitet ist und Dauerversuche bisher nicht durchgeführt werden konnten, so ist jedoch auch hieran die Richtung der Polymerisation zu erkennen. Die in anderen Reihen durchgesetzten Rohstoffmengen von mehreren hundert Tonnen haben auch hinreichende technische Erfahrungen an die Hand gegeben, sodass Werkstofffragen und Apparategestaltung studiert werden konnten. Bei der zunehmenden Verwertung der niedrigen Olefine für die Treibstoffgewinnung kann daher auch dieses Verfahren zur Verfügung gestellt werden.

Musey - Adrian

BAG 1210 t
3414 3.4.1.

0524

A n h a n g

D.R.P. Anmeldung J.64036 IV d/12o (I.G.Ue)

D.R.P. Anmeldung J.64273 IV d/12o (I.G.Ue)

BAG Tarp t

34.4 30/4.17

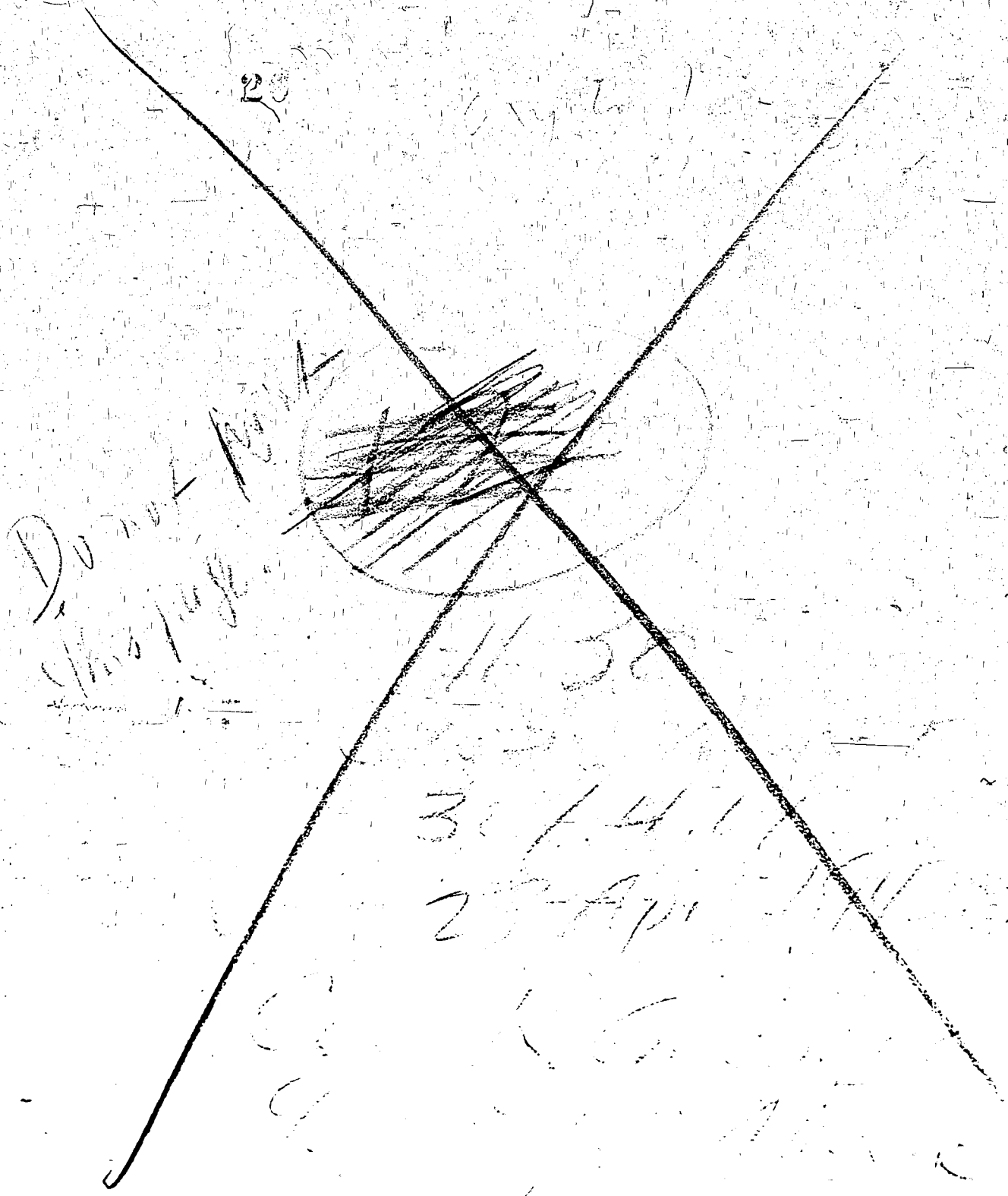
0525

0526

Work on production
of fatty acids by paraffin
oxidation. Oppen, May 1937.

BAG - Target
3414 30/4.17 — //

052



0528

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Die Arbeiten der I.G. auf dem Gebiet der Oxydation von Paraffin
mittels Luft oder Sauerstoff zur Herstellung von Fettsäuren.

BAG Target

3414 30/4.1

0529

ÜBER DIE OXYDATION VON PARAFFIN
=====
ZWECKS HERSTELLUNG VON FETTSÄUREN.
=====

BAG Target
3414 30/4.17

I. Überblick über die Versuchsarbeiten der I.G.

	Seite
A) <u>Ausgangsmaterial</u>	1 - 3
Anforderungen an Struktur, Reinheit und Molekulargröße	
B) <u>Oxydation</u>	
1.) <u>Allgemeines</u> über den Verlauf in Abhängigkeit von der Oxydationszeit, Reinheit des Materials, Temperatur, Katalysatoren; Vorteile der Oxydation bei tiefer Temperatur, Druckoxydation, Oxydation des Unverseifbaren, kontinuierliche Oxydation ...	4 - 10
2.) <u>Technische Durchführung</u>	10-11
C) <u>Trennung von sauren und neutralen Produkten</u>	
1.) <u>Physikalische Methoden ohne Verseifung</u> Abschleudern, Extrahieren	12
2.) <u>Verseifung</u> Allgemeines, Verseifung mit NaOH (Menge, Konzentration der Lauge, Temperatur der Verseifung), Verseifung mit Soda, Verseifung mit Erdalkalien .	12-17
3.) <u>Trennung von Seife und Unverseifbarem</u>	
a) Entfernen des Unverseifbaren I	17-18
b) Entfernen des Unverseifbaren II	18
1. Extraktion mit Lösungsmitteln	18-20
2. Destillation	20-21
4.) <u>Rohseife</u> Bleichen und andere Methoden zur Verbesserung ...	21-22
D) <u>Isolierung, Reinigung und Verbesserung der Fettsäuren</u>	
1.) <u>Spaltung der Seife</u>	23
2.) <u>Destillation der Rohsäuren</u> Vorlauf-Fettsäuren und Nachlauf-Fettsäuren	23-25
3.) <u>Rückstandsdestillation</u>	25-26

	Seite
4.) <u>Verschiedene Methoden zur Entfernung unerwünschter Bestandteile aus den Säuren</u>	
a) Waschen des Oxydationsproduktes	26-27
b) Bleichung des Oxydationsproduktes	27
c) Hydrierende Behandlung	27-28
d) Extraktion der Rohsäuren	28
e) Dehydratation der "Oxysäuren"	28
E) <u>Übersicht über die Zusammensetzung der Säuren</u>	29-31
F) <u>Oxydierte Produkte und Beschaffenheit der daraus erhaltenen Säuren</u>	31-33
G) <u>Analytisches</u>	
1.) <u>Bekannte Methoden</u>	
Säure-Zahl, Verseifungs-Zahl u.a.	33
2.) <u>Jod-Zahl</u>	33-34
3.) <u>Hydroxyl-Zahl</u>	34-35
4.) <u>CO-Zahl</u>	35-37
5.) <u>Unverseifbares</u>	37-38
6.) <u>Fraktionierte Destillation der Fettsäure-Ester</u> ...	38
7.) <u>Waschvermögen</u>	39
8.) <u>Schaumvermögen</u>	39-40
H) <u>Ergebnisse der Wasch- und Schaumprüfung von Seifen</u>	
1.) <u>Untersuchungen an reinen fettsauren Salzen</u>	41
2.) <u>Untersuchungen an Paraffinseifen</u>	41-42

II. Beschreibung der Arbeitsweise im Versuchsbetrieb Op.143

<u>Überblick über die Entwicklung des Verfahrens</u>	43-44
<u>Beschreibung der Arbeitsweise</u> (Verarbeitung von Fischer-Gatsch)	45
1.) <u>Oxydation</u>	46-47
2.) <u>Waschung des Oxydationsproduktes</u>	48
3.) <u>Verseifung und Abtrennung des Unverseifbaren I</u>	49
4.) <u>Abtrennung des Unverseifbaren II durch Extraktion</u> ..	50-51
5.) <u>Hochtemperaturverseifung und Entfernen des Unverseifbaren II durch Destillation</u>	
a) <u>Niederdruckstufe</u>	52
b) <u>Hochdruckstufe</u>	52-53
c) <u>Destillationsstufe</u>	53-54
Erläuterungen zu a) - c)	55
6.) <u>Spaltung der Seife</u>	56-57
7.) <u>Destillation</u>	58-59
8.) <u>Rückstands-Destillation</u>	60
9.) <u>Ausbeute-Übersicht und Analysen der Produkte</u>	61-68

III. Entwicklung und derzeitiger Stand der Versuchsarbeiten

<u>in der Anlage in Baton Rouge (U.S.A.)</u>	6!
----------------------------------------------------	----

BAG 129 t

3414 30/4.17

28. Mai 1937

I.

Überblick über die Versuchsarbeiten der I.G.

A) Ausgangsmaterial.

Sowohl paraffinische wie naphthenische Kohlenwasserstoffe sind in genügend gereinigtem Zustand mit Luft bei 100-160° oder höher leicht zu Säuren oxydierbar. Zur Herstellung von Fettsäuren, welche den natürlich vorkommenden ähnlich sein sollen, kommen aber nur Paraffinkohlenwasserstoffe in Frage; aus Naphthenen erhält man zum größten Teil zähflüssige Säuren mit hohem Gehalt an benzinunlöslichen Anteilen, welche dunkel gefärbte Seifen von unangenehmem Geruch ergeben. Die Anwesenheit von Naphthenen (allgemein von Kohlenwasserstoffen, deren spez. Gewicht in flüssigem Zustand bei 70° höher ist als 0,8) ist somit in den zur Oxydation bestimmten Paraffinen unerwünscht. Ferner müssen oxydationshemmende Stoffe, zu denen Phenole, S-Verbindungen u.a. gehören, entfernt werden. Zur Entfernung solcher unerwünschter Stoffe ist eine Vorreinigung nötig, wenn nicht schon bei der Isolierung des Paraffins diese Stoffe genügend weitgehend beseitigt worden sind. Der S- und Phenolgehalt soll unter 0,05% liegen.

Ohne Reinigung oxydierbar sind die gereinigten Handelsparaffine (Weichparaffin F 40-42°, Hartparaffin F 50-52° und höher). Verarbeitet wurden Produkte von Riebeck Montan, Gewerkschaft Messel und anderen Firmen. Ferner ist auch bei einer Reihe von Rohparaffinen keine Reinigung nötig. Hierher gehören z. B. Paraffin aus der Benzinsynthese nach Fischer oder das sog. Crude Scale Wax aus amerikanischem Erdöl. Der S-Gehalt

053

solcher genügend reiner Paraffine ist sehr gering (ca. 0,01%).

Für die Reinigung technischer Paraffinsorten, welche nicht diesen Anforderungen entsprechen, läßt sich keine allgemein verwendbare Vorschrift geben; es ist vielmehr von Fall zu Fall zu prüfen, welche der verschiedenen Reinigungsmethoden die besten Ergebnisse liefert. Bei Produkten, welche größere Mengen von öligen Bestandteilen enthalten, bedient man sich am zweckmäßigsten einer Methode, welche auf eine Abscheidung des vorhandenen Paraffins in festem Zustand hinausläuft, z.B. Abpressen oder Abschleudern, evtl. nach Zugabe von Lösungsmitteln (Phenolen, Dichloräther, Aceton u.a.) und Kühlen. Nach dieser Methode wurden aus hydrierten Braunkohlenden und aus Nebenprodukten bei der Paraffingewinnung in Amerika, dem sog. Resweated Footsoil, oxydationsfähige Weichparaffine isoliert. Sind nur kleinere Mengen von Verunreinigungen zu entfernen, so genügt u.U. ein Waschprozeß (Alkohol-Benzol, SO_2 , Aceton-Benzol), eine Raffination mit H_2SO_4 , Carboraffin, Bleicherden u.a. Auch verdünnte ca. 8%ige Salpetersäure erwies sich (bei Roh-Paraffin aus Leuna) als gutes und relativ billiges Reinigungsmittel. Durch Hydrierung können ebenfalls oxydationshemmende Stoffe (nicht aber unerwünschte Beimengungen naphthenischer Natur) aus Paraffin entfernt werden. Schließlich leistet auch zur Entfernung kleiner Mengen von Verunreinigungen eine Behandlung mit AlCl_3 (Erhitzen auf 130°) gute Dienste. Sind oxydationshemmende Stoffe nur in kleinen Mengen zugegen, so werden diese im Anfangsstadium der Oxydation beseitigt. Man kann diesen Vorgang unterstützen, indem man das Paraffin einer oxydativen Vorbehandlung unterwirft, z.B. durch Vorexxydation mit Luft und anschließende

Entfernung der hierbei entstandenen sauren Produkte durch Behandlung mit Lauge oder mit Lösungsmitteln. Man kann hierdurch eine erhebliche Verkürzung der Oxydationszeit und eine Verbesserung der Produkte erreichen.

Neben der Struktur und dem Reinheitsgrad ist natürlich noch die Molekulargröße des Paraffins zu beachten. Da, wie unten näher ausgeführt, bei der Oxydation im Durchschnitt eine erhebliche Verkürzung der C-Kette stattfindet, darf der Siedebereich der Ausgangsmaterialien nicht zu niedrig sein. Andererseits liefern Produkte von hohem Molekulargewicht (z.B. Petrolatum oder die hochschmelzenden Anteile des Paraffins aus der Fischer Synthese) neben Seifenfettsäuren Säuren von unerwünscht hohem Molekulargewicht.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Seifenfettsäuren kommen Paraffine vom Molekulargewicht 250-420 in Frage ($C_{18} - C_{30}$, Fp. $28^{\circ} - 66^{\circ}$) - am besten geeignet sind Produkte vom Mol. Gew. 270 - 340 - ($C_{19} - C_{24}$, Fp. $32^{\circ} - 51^{\circ}$).

0535

B) Oxydation.

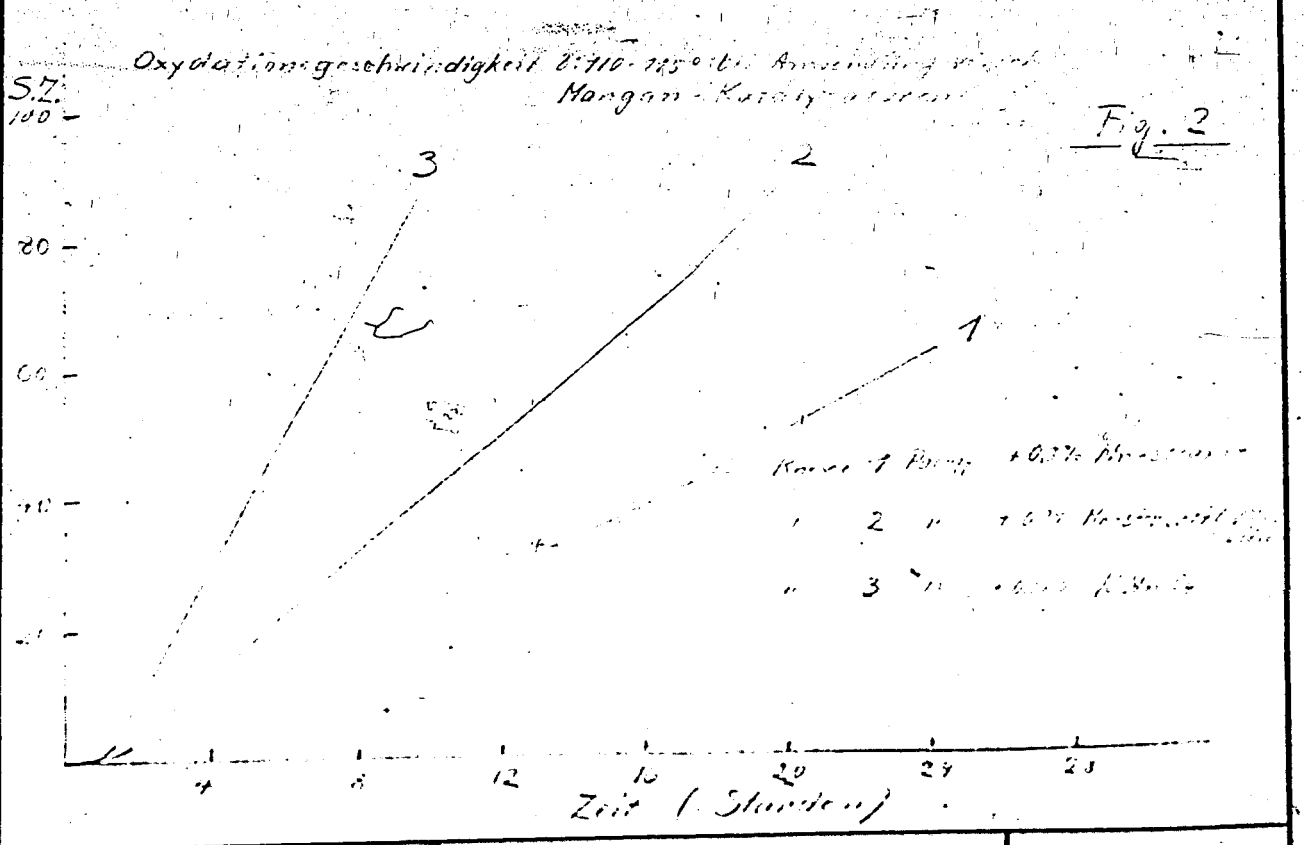
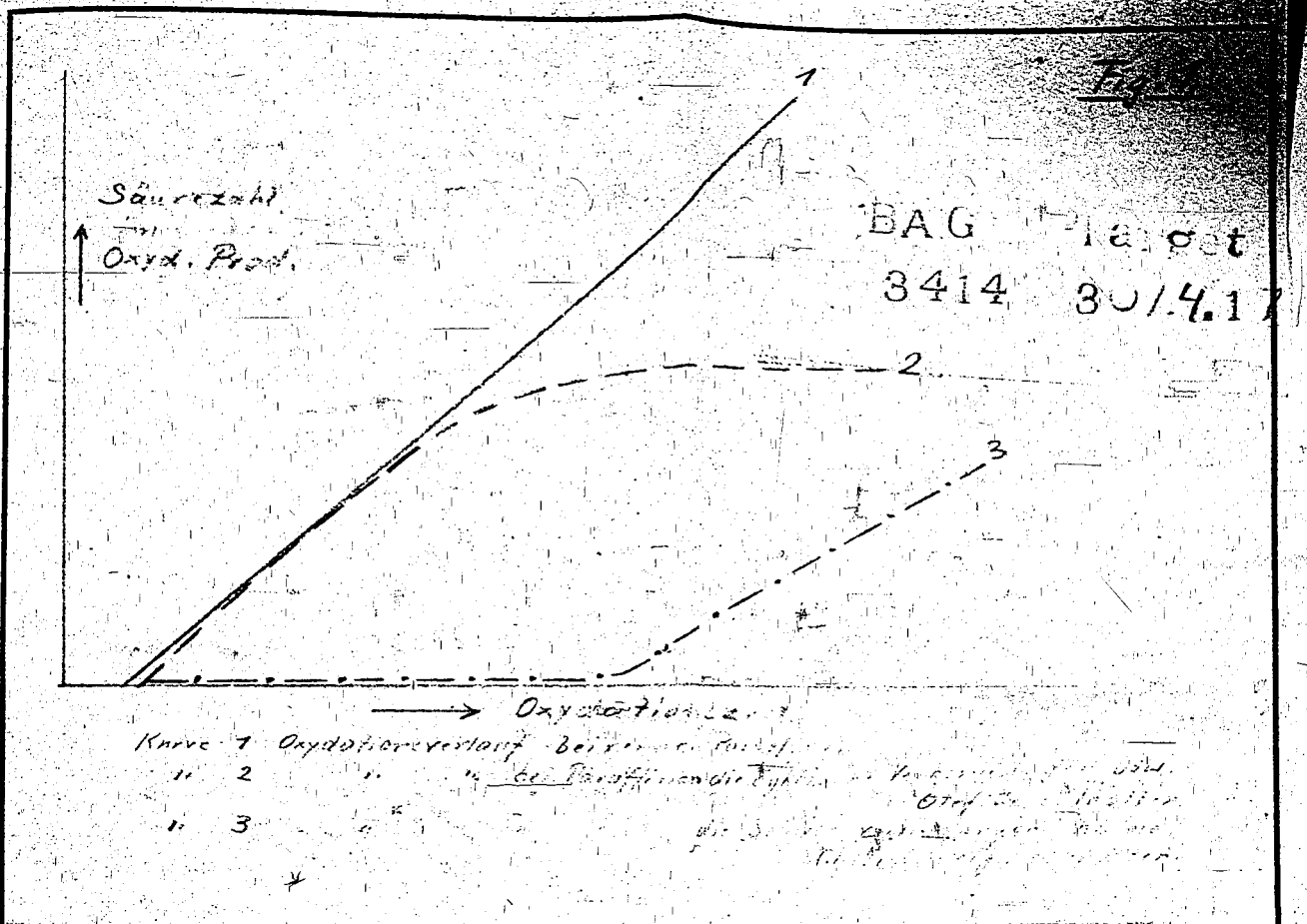
1.) Allgemeines.

Die Oxydation des Paraffins erfolgt in flüssiger Phase unter Einleiten von Luft. Eine „restlose“ Oxydation des Paraffins ist nicht zweckmäßig, weil die entstandenen Säuren ebenfalls wieder der Oxydation unterliegen und mit zunehmendem Oxydationsgrad immer größere Mengen benzinunlöslicher, dunkelgefärbter Säuren, sog. Oxysäuren, entstehen. Es wird daher im allgemeinen die Reaktion nur so weit geführt, bis das Oxydationsprodukt 30-50% Fettsäuren enthält.

Die Oxydation (feststellbar durch Bildung von Wasser und Zunahme der Säurezahl des Produktes) verläuft je nach dem Reinheitsgrad des Paraffins im allgemeinen in folgender Weise (Fig. 1):

Bei reinem Paraffin setzt die Oxydation nach einer kurzen Induktionsperiode ein und verläuft dann mit ziemlich gleichbleibender Geschwindigkeit (Kurve 1). Ist dagegen das Paraffin durch cyclische oder ungesättigte Verbindungen verunreinigt, so nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit infolge Entstehung oxydationshemmender Produkte nach einiger Zeit ab bzw. die Oxydation kommt gänzlich zum Stillstand (Kurve 2). Während die oben genannten Stoffe den Verlauf der Oxydation nur ungünstig beeinflussen, wenn sie in größeren Mengen im Paraffin enthalten sind, wirken Schwefelverbindungen und Phenole schon in sehr geringen Mengen (von z.B. 0,05%) oxydationshemmend. Sie werden jedoch, wie oben erwähnt¹⁾, durch Oxydation zerstört, wenn es sich nicht

1) Siehe S. 2



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN Formel A • (290 • 297)

053

um zu große Mengen handelt, und der weitere Verlauf der Oxydation ist normal (Kurve 3).

Bei der Oxydation des Paraffins entstehen neben dem Hauptoxydationsprodukt flüchtige Verbindungen, die in einer Vorlage kondensiert werden können. Das Hauptoxydationsprodukt enthält neben höheren Fettsäuren Alkohole, Ketone und Aldehyde, Ester, Laktone usw. Als flüchtige Oxydationsprodukte treten neben CO_2 und H_2O niedere und mittlere Fettsäuren, deren Ester, Aldehyde, Peroxyde u. dergl. auf. Bei der Kondensation entsteht eine ölige und eine wässrige Schicht.

Die Oxydation selbst kann unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden. Von Einfluß auf den Verlauf der Oxydation, die Ausbeuten und die erhaltenen Produkte sind: Temperatur, Druck, Katalysatoren, Verteilung der Luft bezw. des Sauerstoffs, Anordnung der Apparatur, Zusatz basisch oder sauer wirkender Stoffe.

Die Oxydationstemperatur ist von erheblichem Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Die Oxydation verläuft bei Temperaturen von z.B. 160° oder 180° sehr schnell; die dabei erhaltenen Produkte sind jedoch - wie unten näher ausgeführt wird - von geringerer Qualität als die bei tieferen Temperaturen gewonnenen. Da die Oxydationszeiten bei niederen Temperaturen sehr lang sind bezw. überhaupt keine merkliche Oxydation eintritt, müssen zur Beschleunigung der Oxydation bei tieferen Temperaturen von z.B. $100-130^\circ$ Katalysatoren zugesetzt werden. In gleichem Sinne wirkt eine möglichst feine Verteilung der zur Oxydation verwendeten Luft. Ebenso bewirkt eine Erhöhung des Sauerstoffdruckes eine gewisse Beschleunigung der Oxydation. Als Oxyda-

tionsbeschleuniger sind insbesondere Mangan enthaltende Verbindungen wirksam. Mangan kann in Form von Mangansalzen, wie Manganacetat, Manganstearat u. dergl. zugegeben werden; die beschleunigende Wirkung der Mangansalze kann durch Zufügung von Alkali, Karbonaten wesentlich verbessert werden (Fig. 2). Am besten wirkt das Mangan in Form von Verbindungen, die das Mangan im Anion und das Alkali im Kation enthalten, z.B. Kaliumpermanganat (Kurve 3). Da Kaliumpermanganat in dem Paraffin nicht ohne weiteres löslich ist, wird es in folgender Form zur Anwendung gebracht: Das Paraffin wird vor der Oxydation mit gepulvertem KMnO_4 bei ca. 150° $\frac{1}{2}$ -2 Stunden gerührt, dabei tritt unter teilweiser Lösung des KMnO_4 ein Farbumschlag über grün nach braun ein. Oder das KMnO_4 wird in Wasser gelöst und die wässrige Lösung unter gutem Rühren zu dem auf ca. 120° erhitzten Paraffin gegeben. Anstelle von Wasser können auch organische Lösungsmittel, z.B. Aceton, Anwendung finden.

Außer Mangan haben besonders auch Kobaltverbindungen eine stark beschleunigende Wirkung. Weniger wirksam sind Chrom-, Vanadin- und Bleiverbindungen.

Beim Vergleich verschiedener, als Katalysatoren zugefügter Stoffe kann man außer der beschleunigenden auch eine gewisse reaktionslenkende Wirkung beobachten. Alkalische Verbindungen begünstigen im allgemeinen die Bildung von Säuren, saure Verbindungen die Bildung von neutralen Sauerstoff enthaltenden Produkten. Noch stärker wird die reaktionslenkende Wirkung solcher Stoffe, wenn sie in größeren Mengen in fester oder gelöster Form zugesetzt werden. Die reaktionslenkende Wirkung dieser Stoffe kann durch geeignete Temperatur- und Druckbedingungen, sowie durch geeignete Wahl des Oxydationsgrades weiter verstärkt wer-

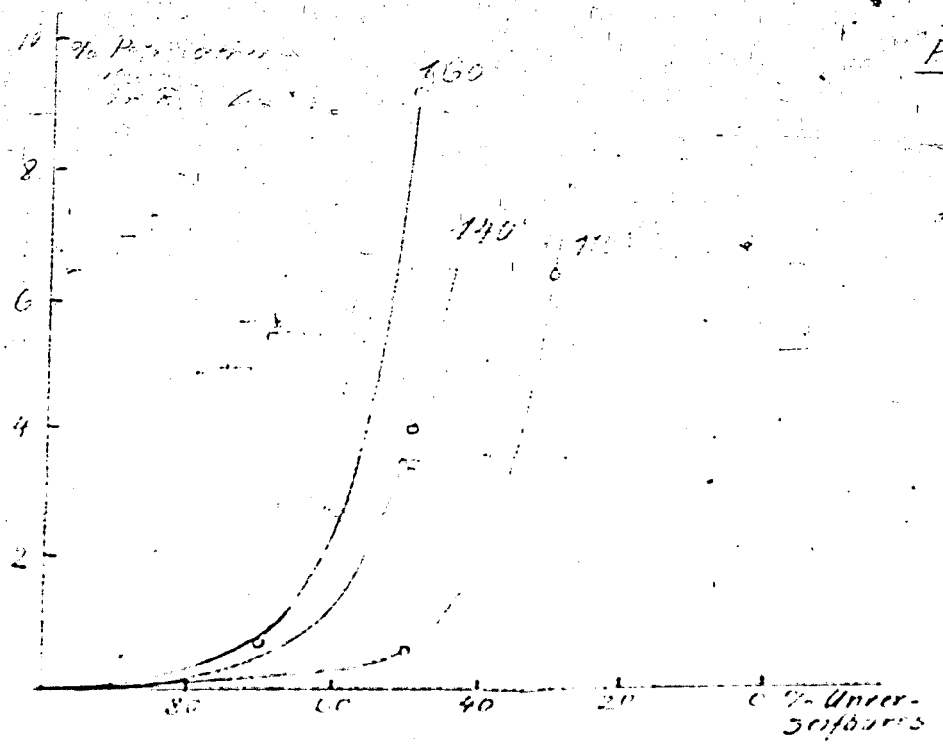
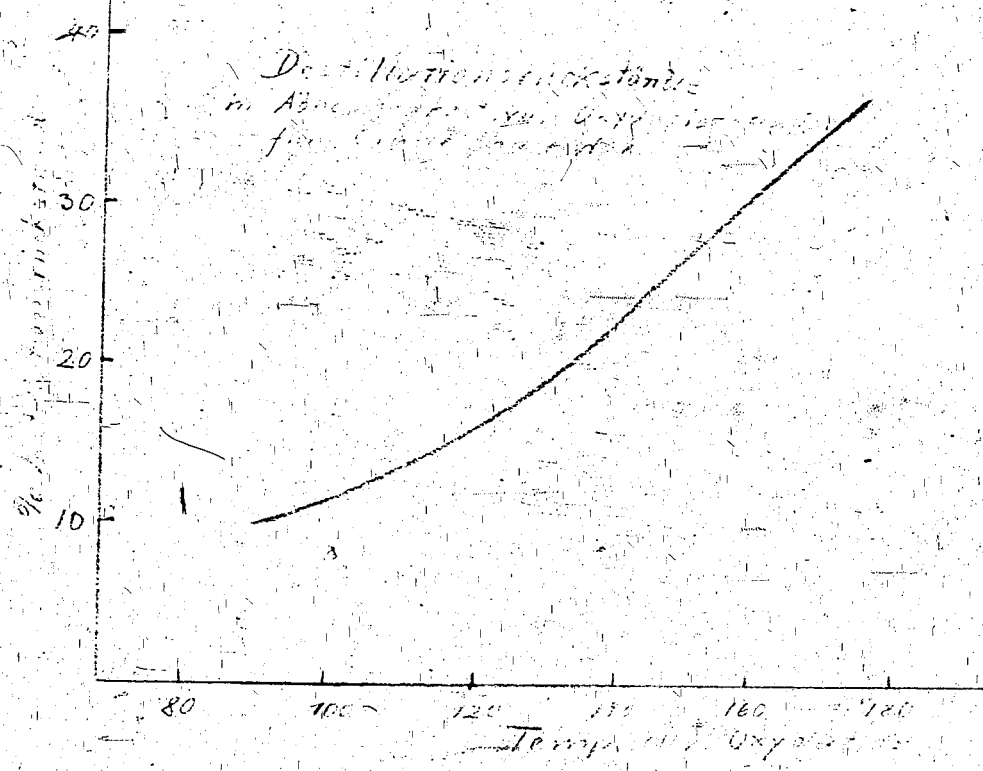
den. Tiefe Temperatur, hoher Druck und hoher Oxydationsgrad begünstigen die Bildung von Säuren, hohe Temperatur, niederer Druck und geringer Oxydationsgrad die Bildung von sonstigen sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Durch Verwendung der oben genannten Katalysatoren gelingt es, die Oxydationsgeschwindigkeit so zu steigern, daß eine Oxydation im Temperaturgebiet von 110-115° in verhältnismäßig kurzen Zeiten möglich ist. Dadurch ergibt sich eine wesentliche Verbesserung der Produkte in folgenden Punkten:

1. Verbesserung der Farbe der rohen und destillierten Säuren.
2. Verminderung des Rückstandes bei der Destillation der Rohsäuren (Fig. 3).
3. Verminderung der in Petroläther unlöslichen Bestandteile in der Rohsäure (Fig. 4).
4. Verminderung der in den Säuren und im Unverseifbaren enthaltenen Ketoverbindungen (Fig. 5).
5. Verringerung der Esterzahlen der Säuren (Fig. 6).
6. Verbesserung der Aussalzbarkeit der Rohseifen.

Mit der Verbesserung der Qualität der Produkte ist außerdem eine Erhöhung der Ausbeute vorhanden. Gewisse Nachteile der Oxydation bei tiefen Temperaturen sind die verlängerte Oxydationszeit, sowie eine schlechtere Ausnützung des Luftsauerstoffs. Durch Erhöhung des Druckes lassen sich Verbesserungen in diesen Punkten erzielen. Die Oxydation bei erhöhtem Druck hat weiterhin folgende Vorteile:

1. Erleichterte Abscheidung der flüchtigen Oxydationsprodukte und Verringerung der von der Luft in Nebelform mitgeführten Produkte.
2. Eine Verringerung der Esterzahl im Oxydationsprodukt und Säuren.
3. Verringerung der Schaumbildung während der Oxydation.



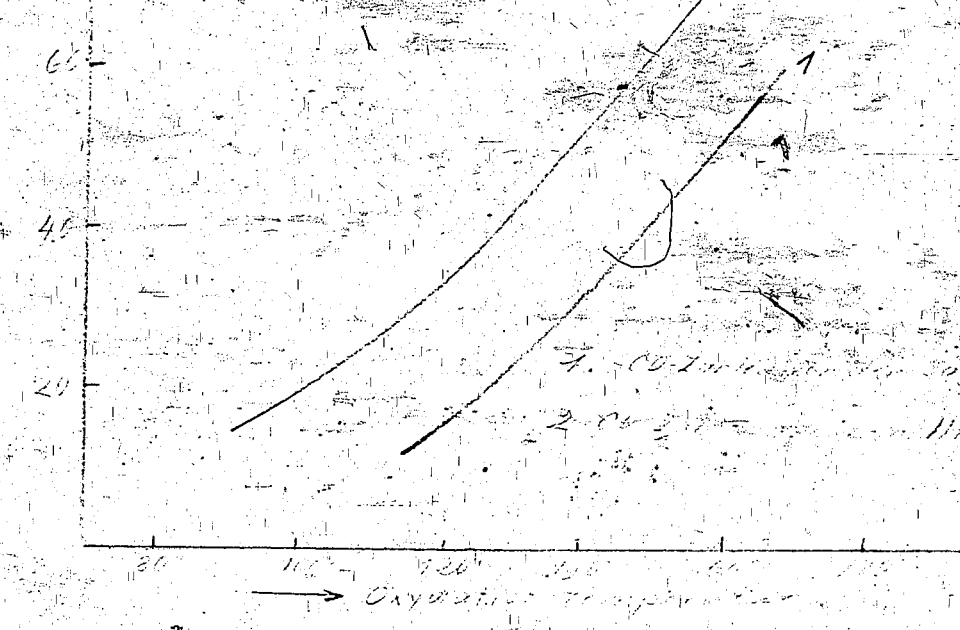
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Formel A 4 (170/197)

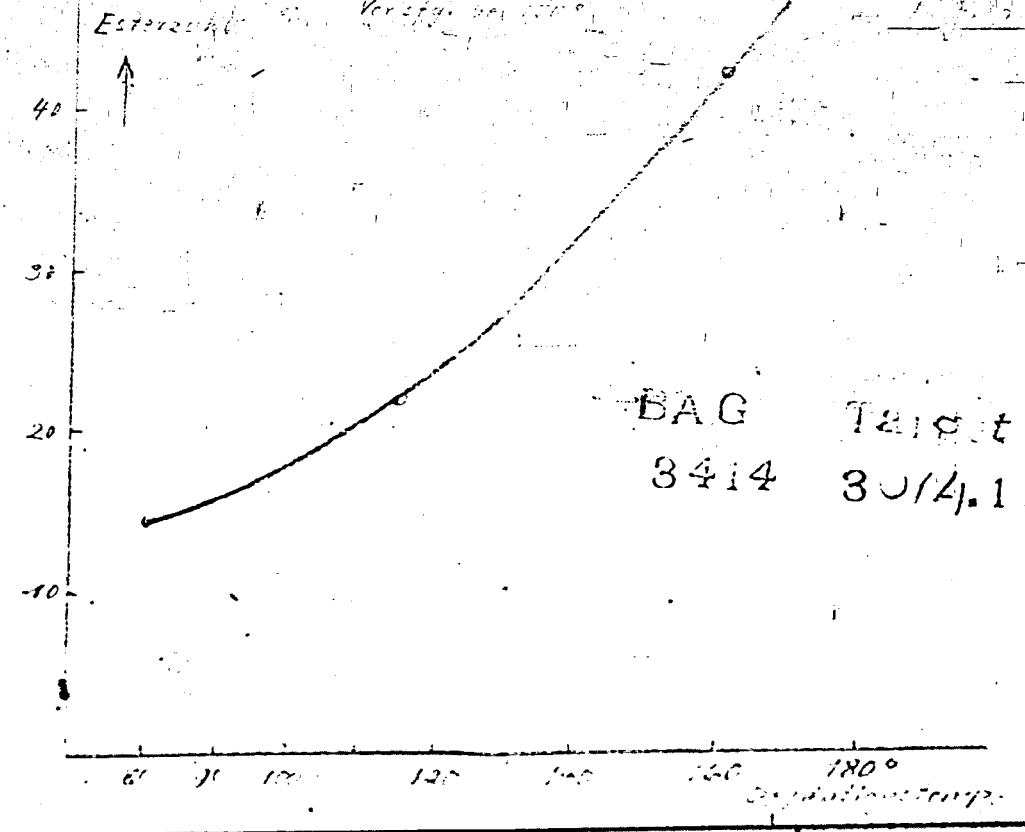
054

Frage 5

CO-Zahlen der Säure...
in Abhängigkeit von der
Oxidationstemperatur



Esterzahlen der Säure...
in Abhängigkeit von der
Oxidationstemperatur



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN Formel A 4 (290 x 297)

0542

Trotz dieser Vorteile haben wir vorläufig darauf verzichtet, bei unseren technischen Versuchen eine Druckapparatur anzuwenden.

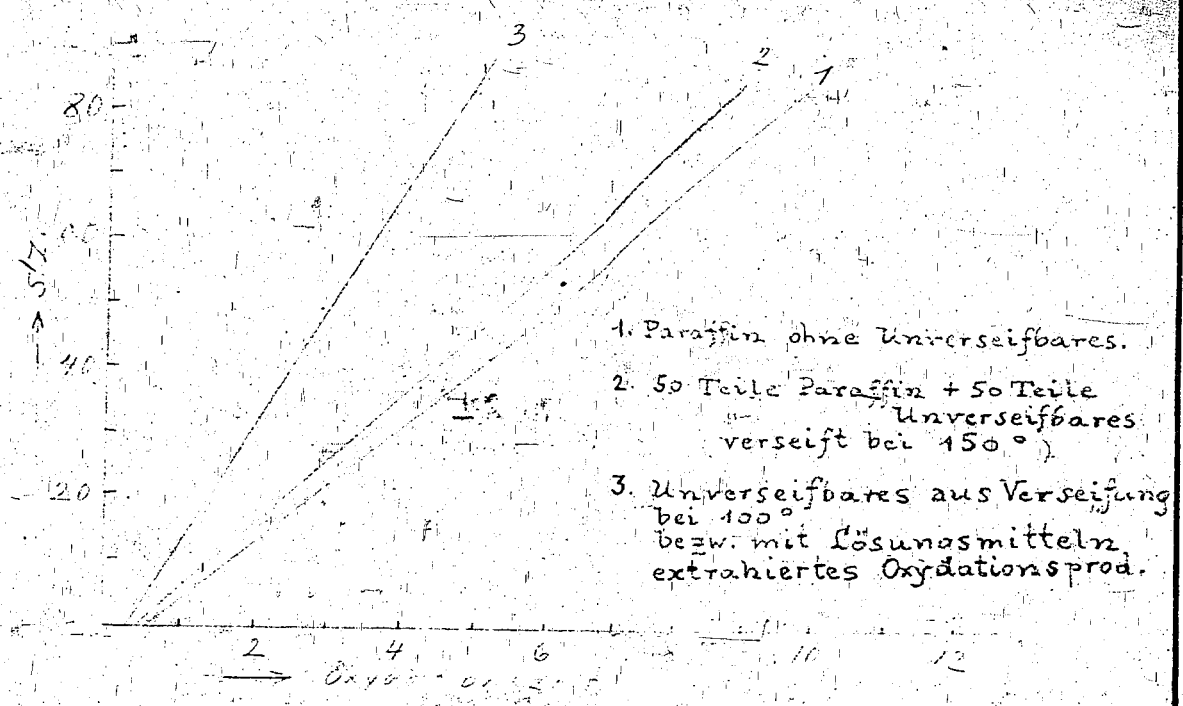
Das bei der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte anfallende Unverseifbare wird im allgemeinen wieder in die Oxydation zurückgeführt. Es kann als solches oder im Gemisch mit frischem Paraffin der Oxydation unterworfen werden. Im allgemeinen sind die Oxydationszeiten des U.V. und des Gemisches von U.V. mit Paraffin kürzer als die des Paraffins selbst (Fig. 7). Dabei ist bemerkenswert, daß die Oxydationszeiten von der Art der Aufarbeitung des Oxydationsproduktes abhängig sind. Z.B. benötigt ein U.V., das durch Verseifung des Oxydationsproduktes bei 100° gewonnen wurde, bis zur Erreichung des gleichen Oxydationsgrades nur die Hälfte der Zeit als frisches Paraffin (Fig. 7 - Kurve 1 u. 3). Je höher die Verseifungstemperatur war, umso langsamer verläuft die Oxydation; bei entsprechend hoher Verseifungstemperatur kann die Oxydation des U.V. etwas längere Zeit in Anspruch nehmen als die des Paraffins selbst.

Die Oxydation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Durchführung der Oxydation ist darauf zu achten, daß möglichst keine Vermischung von frischem Paraffin mit schon höher oxydiertem Paraffin eintritt, d.h. daß das Produkt möglichst gleichmäßig zuläuft und gleichmäßig durch die ganze Apparatur geleitet wird. Dies kann weitgehend erreicht werden durch folgende Anordnungen:

1. Durch Oxydation in mehreren übereinander oder hintereinander geschalteten Reaktionsöfen,
2. durch Oxydation in entsprechend unterteilten Reaktionsgefäßen, zweckmäßig Rohren,

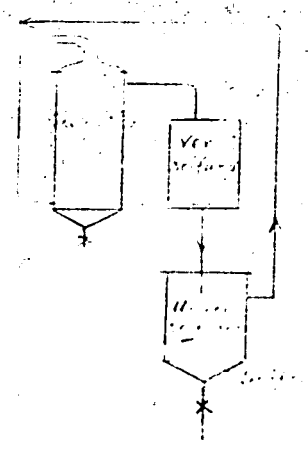
Oxydationszeiten bei 150°C
 von Paraffin + Unverseifbares (Lit. 119-11-2)

Fig. 7.



1. Paraffin ohne Unverseifbares.
2. 50 Teile Paraffin + 50 Teile Unverseifbares verseift bei 150°C.
3. Unverseifbares aus Verseifung bei 100°C bzw. mit Lösungsmitteln extrahiertes Oxydationsprod.

Fig. 8.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.

DM-Formel A * (170+297)

054

3. durch Oxydation in einer spiralförmig angeordneten Reaktions-
schlange, bei der das Paraffin oben zugeführt wird und das Oxydationsprodukt unten abfließt,
4. durch Oxydation in mit Bewegungsvorrichtungen versehenen
Apparaten, z.B. Turbomischern.

Bei dem genannten Verfahren kann die Luft an einer oder mehreren Stellen zu- und abgeführt werden. Die Oxydation kann auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Man kann die kontinuierliche Oxydation auch mit einer kontinuierlich arbeitenden Verseifung oder Extraktion zu einem Kreisprozeß in der Form verbinden, daß man das aus den unter 1-4 genannten Vorrichtungen kontinuierlich abfließende Oxydationsprodukt kontinuierlich durch Zugabe der erforderlichen Menge Natronlauge verseift, in einem weiteren Gefäß bzw. in einer Zentrifuge durch Absitzen eine Trennung in U.V. und Seifenlösung herbeiführt und das U.V. zusammen mit Frischparaffin in die Oxydation zurückgibt (Fig. 8). Anstelle der Verseifung mit Natronlauge kann hierbei eine Extraktion mit Lösungsmitteln (z.B. Aceton) treten. Bei dieser Art der Ausführung kann zur Verbesserung der Qualität der Produkte die Oxydation ohne wesentliche Verteuerung schon bei einem verhältnismäßig geringen Oxydationsgrad abgebrochen werden. Zu einer möglichst schnellen und weitgehenden Trennung des U.V. von der Natronlauge sind je nach Oxydationsgrad und Verseifungsbedingungen bestimmte Natronlaugekonzentrationen einzuhalten. Die anfallenden Seifenlösungen enthalten noch U.V., das nach einem der unten genannten Verfahren abzutrennen ist.

Die aus den kontinuierlichen Verfahren anfallenden Rohseifen und Rohsäuren sind bis jetzt noch etwas dunkler; letz-

tere ergeben etwas höhere Destillationsrückstände als die Produkte aus der diskontinuierlichen Oxydation. Aus diesem Grunde ist bisher vor allem die diskontinuierliche Oxydation technisch durchgebildet worden.

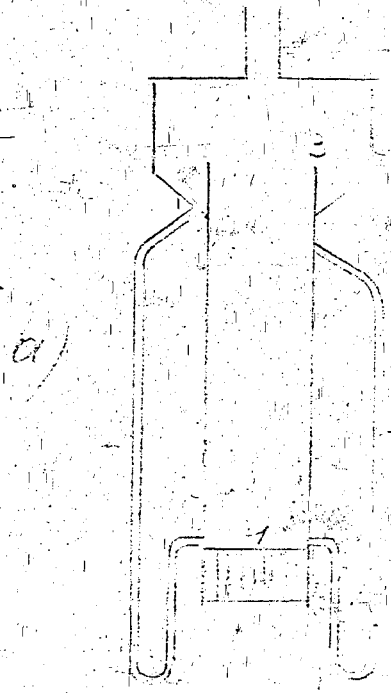
Um eine weitere Oxydation der Säuren zu vermeiden, haben wir auch versucht, die Oxydation in Gegenwart so großer Mengen von Basen durchzuführen, daß diese zur Bindung der Säuren ausreichen. Die bei uns auf diesem Gebiet gesammelten Erfahrungen gehen dahin, daß man eine Bildung von "Oxysäuren" hierbei nicht vermeiden, jedoch weitgehend verhindern kann, wenn man für gute Mischung sorgt. Bei Zugabe starker Basen in fester Form wird die Reaktion stark gehemmt; besser eignen sich als Zusatz schwache Basen, besonders Magnesiumoxyd.

2. Technische Durchführung der Oxydation.

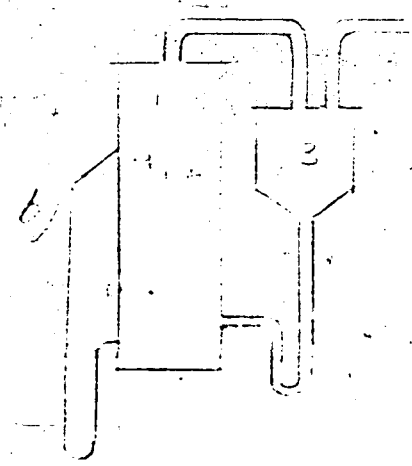
Die Durchführung der Oxydation geschieht bei diskontinuierlicher Arbeit in einem senkrecht stehenden Ofen (gemäß Fig. 9a u. 9b), bei dem im unteren Teil die Luft zugeführt, die verbrauchte Luft im oberen Teil des Ofens abgeführt wird. Das mit dem Katalysator versehene Paraffin wird am oberen Ende des Ofens eingeführt, das Oxydationsprodukt unten abgelassen.

Zu einer möglichst feinen Verteilung der Luft wird diese durch Filterplatten, Filterkerzen oder Düsen in das Paraffin eingepreßt, oder es wird der Oxydationsturm mit Raschigringen gefüllt. Um eine gute Durchmischung und eine gleichmäßige Temperatur des Oxydationsgutes zu erreichen, sind an dem Ofen ein oder mehrere Umläufe angebracht. Die Abführung der bei der Oxydation entstehenden Wärmemengen geschieht teils durch Außenberieselung

Fig. 1 a und b



1. ...
2. ...
3. ...



BAU 1210 t
34.4 30/4.1

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN Format A 4 (210 x 297)

0547

des Turmes mit Wasser, teils durch Einblasen kalter Luft, teils durch Kühlung des Oxydationsgutes in den Umläufen. Sehr gut läßt sich ein Teil der entstehenden Wärmemenge durch Einspritzen von Wasser abführen.

Mit fortschreitender Oxydation tritt ein Schäumen der Masse auf; die Zerlegung des Schaumes in Luft und Flüssigkeit kann z.B. erreicht werden durch eine am oberen Ende des Ofens angebrachte Beruhigungszone, die mit Prallblechen oder Füllkörpern versehen sein kann. Sehr zweckmäßig zur Schaumzerstörung ist auch eine Anordnung, bei der im oberen Teil des Umlaufs ein Abscheider gem. Fig. 9b angebracht ist. Eine übermäßige Schaumbildung, die hauptsächlich bei der Oxydation höhermolekularen Paraffins auftritt, läßt sich auch durch geeignete Wahl des Verhältnisses der Höhe zum Durchmesser des Oxydationsturmes erreichen. Bei diesem Verhältnis ist auch zu berücksichtigen, daß der durch das Gebläse zu überwindende Druck nicht zu groß wird. Zu einer evtl. notwendig werdenden Zuführung von Wärme ist im unteren Teil des Ofens eine Dampfschlange angebracht.

Das den Ofen verlassende Abgas enthält das sog. ölige und wässrige Destillat, die in Vorlagen abgeschieden werden können. Die Kondensation kann auch durch Berieselung mit Wasser erfolgen.

Als Material für die Oxydationsöfen hat sich Aluminium bewährt, das möglichst hochprozentig und frei von Kupfer sein soll. Die Teile der Apparatur, in denen sich ölige bzw. wässrige Kondensate abscheiden, werden zweckmäßig aus V₂A angefertigt bzw. mit säurefesten Kitten (Höchster Säurekitt) ausgekleidet.

054t

c) Trennung von sauren und neutralen Produkten.

1.) Physikalische Methoden ohne Verseifung.

Rein physikalische Methoden führen nur zu einer Anreicherung, nicht aber zu einer genügend weitgehenden Trennung der Säuren von den nicht sauren Oxydationsprodukten und dem Ausgangsmaterial.

Durch einen Schwitzprozeß und durch Abpressen oder Abschleudern der niedriger schmelzenden Oxydationsprodukte von dem festen, nicht angegriffenen Paraffin kann man die oxydierten Teile in angereicherter Form erhalten. Wenn auch eine ausreichende Trennung nicht erreicht wird, so kann diese Methode doch in manchen Fällen Vorteile bringen.

Zur Extraktion der Säuren aus dem Oxydationsprodukt mit Lösungsmitteln wurde eine große Anzahl von Lösungsmitteln ausprobiert, ohne daß es gelungen wäre, aus dem Oxydationsprodukt Fettsäuren in brauchbaren Ausbeuten und zugleich mit genügend geringem Gehalt an Unverseifbarem zu erhalten.

Da auch eine Destillation des Oxydationsproduktes wegen des breiten Siedeintervalls der Fettsäuren nicht zu einer genügenden Trennung führt, haben wir den Weg gewählt, die Fettsäuren zunächst in Seifen überzuführen und dann die Seifen von dem Unverseifbaren nach physikalischen Verfahren zu trennen.

2.) Verseifung.

Das Oxydationsprodukt enthält, wie bereits erwähnt, neben reinen Fettsäuren auch im günstigsten Fall (bei der Tieftemperaturoxydation) erhebliche Mengen sauerstoffreicherer

Fettsäuren, nämlich Oxysäuren, deren Anhydride (Laktone und Estolide) und Ketosäuren.

Wenn man dieses Gemisch zwecks Überführung der Fettsäuren in Seifen mit Alkali erhitzt, so werden nicht nur die Fettsäuren neutralisiert, sondern es verlaufen auch andere Reaktionen, welche zu einer Veränderung oder einem mehr oder weniger weitgehenden Abbau eines Teiles der sauerstoffreicheren Säuren und evtl. auch anderer Oxydationsprodukte führen. Diese Umsetzungen sind z.T. erwünscht, z.T. aber auch schädlich; vor allem tritt in den meisten Fällen eine Braunfärbung der Fettsäuren bzw. der Seifen auf. In welchem Ausmaß diese Reaktionen ablaufen, hängt von den Bedingungen der Verseifung (Laugenmenge und vor allem von der Temperatur) ab.

Die in den Oxydationsprodukten ursprünglich vorhandene Menge an Säuren ist schwer genau anzugeben. Die Säurezahl ist zur Berechnung der Fettsäuremenge wegen der Anwesenheit von Estern und Laktonen nicht brauchbar, und die Verseifungszahl des Oxydationsproduktes gibt nur an, welche Mengen Alkali bindender Substanzen nach dem Kochen mit einem sehr großen Laugeüberschuß (200-300%) und in großer Verdünnung (d.h. analytische Bedingungen) vorhanden sind. Ob ein Teil dieser Säuren erst während des Kochens mit Lauge aus anderen Oxydationsprodukten entstanden ist, kann z.Zt. noch nicht entschieden werden. Ein Teil der Säuren besteht aus wasserunlöslichen Fettsäuren ("Rohsäuren"), ein Teil aus wasserlöslichen Säuren ("Spaltwasserfettsäuren").

Die Verseifung des Oxydationsproduktes läßt sich mit

Ätzalkalien, mit Soda oder mit Ätzkalk, Kalkmilch oder CaCO_3 durchführen; auch die Anwendbarkeit von NH_3 wurde untersucht.

Die Reaktionsbedingungen bei der Verseifung hängen naturgemäß von der Beschaffenheit des Oxydationsproduktes ab; aus Tieftemperatur-Oxydationsprodukten erhält man leichter gute Fettsäuren als aus den bei hoher Temperatur hergestellten Produkten mit wesentlich höherem Gehalt an höher oxydierten Säuren.

Verseifung mit Natronlauge.

menge der
Lauge.

Am eingehendsten wurde die Verseifung mit Natronlauge bearbeitet. Es zeigt sich, daß man bei Tieftemperaturoxydationsprodukten schon mit ca. 85% der nach der Verseifungszahl erforderlichen Natronlauge menge nahezu dieselbe Ausbeute an Rohsäure erhält wie bei größeren Mengen (95 bzw. 105%). Die Farbe der Seifen bzw. Säuren ist bei geringerer NaOH-Menge heller. Den Einfluß auf die Kennzahlen der Säuren zeigt folgende Übersicht:

Oxydationsprodukt aus Fischer-Paraffingatsch mit 40%iger NaOH $\frac{1}{2}$ Std. bei 100° verseift.

% NaOH ber. auf V.Z.	% Ausbeute an Rohsäure	S.Z.	V.Z.	E.Z.	Farbe ro h	$\frac{1}{4}$ " Wanne gelb
80	24.8	168	221	53	2.1	18
90	25.6	169	220	51		
100	25.8	176	214	38	4.3	30.5

Konzentration
der Lauge.

Die Konzentration der Lauge ist für den Verlauf der Verseifung nicht von Bedeutung, wohl aber ist durch die Konzentration der Lauge die Konzentration der Seifenlösung bestimmt und diese ist für die Abscheidung des Unverseifbaren (vgl. unten)

von Einfluß.

Beim Arbeiten mit alkoholischer Lauge erreicht man keine besseren Ergebnisse als mit wässrigen Laugen, sofern man hier die besten Bedingungen wählt.

Praktisch wird Natronlauge von 15 - 35% verwendet.

Bei mäßigen Temperaturen (50-80°) ist die Ausbeute an Rohsäuren noch etwas geringer, jedoch ist von 90-150° Verseifungstemperatur und einer Verseifungszeit von 1/2 Std. die Ausbeute an Rohsäure praktisch konstant. Es vermindert sich nur die Esterzahl der Säuren bei höherer Temperatur. Bei Temperaturen über 100° muß man natürlich im Autoklav^{en} arbeiten.

Ein bei 160° hergestelltes Oxydationsprodukt (S.Z. 82, V.Z. 146) gibt die in folgender Übersicht aufgezeichneten Säuremengen (die Verseifung geschah mit 90% NaOH, bezogen auf die V.Z.):

	g Rohsäure aus 100 g O.P.	Esterzahl	V.Zahl des Unverseifbaren
1/2 Std. 150°	43,3	42	11
1/2 " 80°	43,3	48	31
1/2 " 50°	43,0	63	33

Geht man zu noch höheren Temperaturen (ca. 300°), so wird eine ziemlich restlose Entfernung der Laktone möglich. Die Ausbeute an Rohsäuren geht zwar etwas zurück, die Säuren ergeben aber weniger Destillationsrückstand. Da das Verseifungsprodukt Soda enthält, handelt es sich um eine Reaktion unter Abspaltung von CO₂ (auch etwas H₂ wird gebildet). Die entste-

hende Sodamenge hängt von der Menge der Substanzen, die einer Spaltung unterliegen, ab; sie steigt bei höherem Oxydationsgrad der Produkte und ist geringer bei Oxydationsprodukten, die bei 115° hergestellt sind; sie fällt ferner bei geringerem Verseifungsgrad. Um die Delaktonisierung praktisch vollständig durchzuführen (Laktonzahl 5-10), ist bei 315° 1-2 Std. Erhitzungsdauer erforderlich. Bei zu tiefer Temperatur bleibt die Delaktonisierung unvollständig, bei zu hoher Temperatur wird viel Unverseifbares neu gebildet.

Wir führen die Hochtemperaturbehandlung der Seifenlösung erst nach Entfernung des Teiles des Unverseifbaren durch, das sich von selbst abscheidet (S. 17). Die Seife muß eine bestimmte Menge Wasser (mindestens ca. 30% H₂O) enthalten; die Reaktion muß also unter hohem Druck ausgeführt werden. Das Verfahren läßt sich besonders vorteilhaft mit der Entfernung des Unverseifbaren durch Destillation verbinden (vgl. unten).

Im Betrieb führt man die Verseifung kontinuierlich (Baton Rouge) oder diskontinuierlich (Op. 143) aus. (Vgl. die Betriebsbeschreibung im Teil II).

Vor der Weiterbehandlung wird die Seifenlösung zur Entfernung von Verunreinigungen (aus dem zur Oxydation verwendeten Kontakt) filtriert.

Verseifung
mit Soda.

Bei der Behandlung mit wässrigen Lösungen von Soda werden zunächst die freien Säuren neutralisiert; es wird aber auch schon bei 50 - 100° ein Teil der Laktonbildner in Seifen übergeführt. Um die Verseifung mit Soda zu Ende zu führen, muß man im Autoklav^{en} bei 150 - 180° arbeiten. Verzichtet man auf restlose Gewinnung der Säuren, so kann man durch Behandeln von

in Benzin + Alkohol gelösten Oxydationsprodukten mit Soda-
lösung bei 50-60° relativ hellgefärbte Seifen herstellen, wel-
che evtl. als Seifenpulver verwendet werden können.

erseifung
it Erd-
kalien.

Die Verseifung kann auch mit Erdalkalien, z.B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$
vorgenommen werden. Die Verarbeitung der Kalkseifen erfordert
aber spezielle Apparate und bereitet manche Schwierigkeiten.
Die Kalkseife muß getrocknet, zerkleinert und extrahiert wer-
den.

Mit Rücksicht auf die Abtrennung des Unverseifbaren
durch Destillation (vgl. unten) ist ein tiefer Schmelzpunkt
der Seifen von Vorteil. Da reine Kalkseifen zu hoch schmelzen,
wurden auch Mischseifen mit tieferem Schmelzpunkt hergestellt,
(z.B. 15% Kali-, 15% Kalk- und 70% Mg -Seife), welche ein
leichteres Abtrennen des Unverseifbaren durch Destillation er-
möglichen.

3. Trennung von Seife und Unverseifbarem.

a) Entfernen des Unverseifbaren I .

Die folgenden Ausführungen gelten für die Verseifung
mit NaOH.

Überläßt man das warme Verseifungsgemisch sich selbst,
so scheidet sich ein Teil des Unverseifbaren, d.h. des nicht
angegriffenen Paraffins und der neutralen Oxydationsprodukte
als obere Schicht ab, welche leicht abgetrennt werden kann
(Unverseifbares I). Die abgeschiedene Menge ist abhängig von
der Konzentration der Seifenlösung, und die Abscheidung wird
begünstigt durch Alkoholzusatz. Man gibt soviel Alkohol zu,

055

daß die Seifenlösung ca. 20-30% Seife und 70-80% Alkohol + Wasser enthält. Wenn solcher Alkoholzusatz nicht erwünscht ist (z.B. bei der Hochtemperaturbehandlung der Seife oder bei Produkten von niedrigem Oxydationsgrad, welche kontinuierlich oxydiert werden sollen, vgl. S. 9), kann man die Abscheidung durch Anwendung höherer Temperaturen begünstigen, bei 150 - 200° erfolgt die Abscheidung ziemlich schnell und leicht.

Das Unverseifbare I beträgt bis ca. 85% der Gesamtmenge des Unverseifbaren. Es bleibt also stets eine erhebliche Menge unverseifbarer Produkte in der Seifenschicht gelöst (Unverseifbares II).

b) Entfernen des Unverseifbaren II.

Ein Teil der noch gelösten unverseifbaren Produkte scheidet sich beim Abkühlen der genügend verdünnten Seifenlösungen (auf ca. 3°) ab; der in der Lösung bleibende Rest ist aber noch so hoch (ca. 6% U.V. in den Fettsäuren), daß man dieses Verfahren praktisch nicht ausübt.

Man hat vielmehr zur Entfernung des Unverseifbaren II zwei andere Wege eingeschlagen, nämlich

- 1) Extraktion mit Lösungsmitteln.
- 2) Destillation.

1) Extraktion mit Lösungsmitteln.

Als Lösungsmittel eignen sich zur Entfernung des Unverseifbaren II aus den Seifenlösungen neben Benzin auch chlorierte Kohlenwasserstoffe. Zur Zerstörung von Emulsionen und

zur Verbesserung des Extraktionseffektes wird Alkohol (Methyl- bis Butylalkohol) zugesetzt. Nach dem Extraktionsverfahren erhält man Säuren mit weniger als 2% unverseifbaren Bestandteilen.

Um zu verhindern, daß die Seifenlösung mit 20-25% Trockengehalt zu dickflüssig wird, arbeitet man bei 45 - 50°. Man gibt so viel Alkohol zu, daß das Verseifungsprodukt in einem etwa 40-50%igen Alkohol gelöst ist. Bei zu niederem Alkoholgehalt geht der Extraktionseffekt zurück, und schließlich treten Emulsionen auf, die sich zwar nach langem Stehen trennen, aber ohne Extraktionseffekt.

Als Lösungsmittel wird in Oppau Lösungsmittelbenzin, von 65 - 95° siedend verwendet. In Baton Rouge wird mit einem billigen, zwischen etwa 80-170° siedenden Benzin extrahiert, womit derselbe Effekt erzielt wird. Es ist aber dafür Sorge zu tragen, daß aus dem Unverseifbaren II die letzten Benzinreste entfernt werden. Während in der ersten Zeit die Extraktion in einzelnen Partien unter Ablassen der jeweiligen Benzinlösung vorgenommen wurde (4-5 maliges Extrahieren), wird nun schon lange in Oppau und Baton Rouge die Extraktion in mit Füllkörpern (Kieselsteinen, Raschigringe, Berlische Sättel) gefüllten Kolonnen in kontinuierlicher Arbeitsweise durchgeführt.

Nach der Extraktion werden die Lösungsmittel zurückgewonnen und im Kreislauf in den Prozeß zurückgeführt. Die Benzinlösung mit dem Unverseifbaren II wird über einen Röhrenverdampfer (Oppau) oder eine Art Bodenkolonne (Baton Rouge) geführt, und hierauf werden aus dem Rückstand die Reste des Benzins in einer besonderen Kolonne (Stripper) mit Wasserdampf

ausgetrieben. Das Unverseifbare II wird mit Wasser gewaschen und kehrt in die Oxydation zurück, das Benzin wird vom mitdestillieren Wasser getrennt und wieder verwendet.

Die extrahierte Seifenlösung enthält neben Alkohol und Wasser erhebliche Mengen Benzin. Um zu verhindern, daß beim Abdestillieren dieses Lösungsmittels die Destillation durch zu starkes Schäumen gestört wird, wird diese Destillation auf einem Stufenverdampfer, über den die extrahierte Seifenlösung in niederer Schichthöhe fließt, vorgenommen. Alkohol und etwas Benzin destillieren zusammen mit Wasser ab und werden nach etwaigem Abtrennen des Benzins zu frischem Verseifungsprodukt gegeben. Die eingedampfte Rohseife hat etwa 50% Trockengehalt und ist in der Kälte fest, ähnlich wie eine Schmierseife.

2) Destillation.

Man kann die flüchtigen neutralen Produkte von den nicht flüchtigen Seifen auch durch Destillation abtrennen (im Prinzip könnten auch nicht flüchtige Ester der Säuren, z.B. Glyceride, analog behandelt werden).

Für die Ausführung dieses Verfahrens ist es wesentlich, daß die Seifen in flüssiger Phase vorliegen, da in festem Zustand die Wärmeübertragung zu schlecht ist. Zu diesem Zweck wurden, wie oben erwähnt¹⁾, Versuche mit niedrig schmelzenden Gemischen verschiedener Erdalkaliseifen vorgenommen; man destillierte von diesen Seifen im Vakuum das Unverseifbare ab. Schließlich ging man aber dazu über, wässrige Lösungen von Natrium-Seifen unter Druck auf so hohe Temperaturen zu bringen, daß die Seifen auch nach Verdampfen des Wassers und der neutra-

1) vgl. S. 17

BAG Target

- 21 -

3414 30/4.17

len Produkte durch Entspannen geschmolzen bleiben und so die Bildung fester Seifen vermieden wird. Dieses Verfahren ließ sich mit der oben erwähnten Hochtemperatur-Verseifung sehr zweckmäßig vereinigen; es wird z. Zt. in dem Oppauer Versuchsbetrieb angewendet. Die Einzelheiten der Ausführung sind aus der Betriebsbeschreibung zu ^(s. Seite 52 ff)ersehen. Die Seife fällt in Form völlig trockener Flocken bzw. Schnitzel an; der Gehalt an Unverseifbarem kann bis auf 1% herabgesetzt werden. - Weniger gut als Natronseifen lassen sich Kalkseifen nach diesem Verfahren behandeln.

4. Rohseife.

Die Rohseifen sind umso heller, je besser die Bedingungen bei der Oxydation gewählt wurden. Durch Zugabe von Bleichmitteln lassen sich helle Seifen erzielen, auch der Geruch wird hierbei verbessert. Diese Bleichmittel können auch schon bei der Verseifung zugesetzt werden. Wirksam ist eine Behandlung mit H_2O_2 , Natriumhypochlorit oder Blankit. Die Rohseife enthält aber noch eine Reihe von Bestandteilen, welche bei der Verwendung stören. Dies gilt besonders für die Salze der niedrigmolekularen und die Salze der hochsiedenden Fettsäuren, welche den Geruch, sowie das Wasch- und Schaumvermögen beeinträchtigen. Eine Reinigung der Rohseifen durch Aussalzen ist schwierig, weil sehr viel Seife in der Unterlage bleibt und die Ausbeute an Seifenkern schlecht ist. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn nach der Salzzugabe gekühlt und die in Flocken ausgeschiedene Seife filtriert wird. Durch fraktionierte Abkühlung bzw. stufenweisen Zusatz von Salz lassen sich die niederen von den höhermolekularen Seifen in gewissem Umfang

0550

trennen. Anstelle von Salzen können auch organische Flüssigkeiten (z.B. Aceton) verwendet werden, welche mit Wasser mischbar sind, aber kein oder nur geringes Lösevermögen für Seife haben.

Andere Methoden zu einer gewissen Reinigung der Rohseifen sind die weiter unten besprochene Waschung des Oxydationsproduktes mit Wasser, wobei wasserlösliche Fettsäuren entfernt werden; ferner kann man durch eine Vorverseifung mit 5-20% der theoretischen Natronlaugemenge auch dunkelfärbende Bestandteile entfernen (darunter auch Salze petrolätherunlöslicher Fettsäuren). Auch die unten beschriebene Hydrierung des Oxydationsproduktes verbessert die Rohseifen erheblich. Eine Zerlegung des Oxydationsproduktes durch Destillation in Vorlauf, Hauptfraktion und Rückstand ergibt bei der Aufarbeitung der Hauptfraktion eine gewisse Qualitätsverbesserung der Rohseife.

Das Problem, die Rohseife direkt verwendbar zu machen, z.B. für die Verwendung in Waschpulvern, ist noch in Bearbeitung.

Um höherwertige Produkte zu erhalten, haben wir den Weg eingeschlagen, aus den Rohseifen die Fettsäuren wieder abzuscheiden und diese Fettsäuren zu reinigen.

) Isolierung, Reinigung und Verbesserung der Fettsäuren.

1.) Spaltung der Seife.

Die nach der Extraktion erhaltene Rohseife besitzt durchschnittlich einen Wassergehalt von 50 % und gelangt in dieser Konzentration zur Spaltung, während die nach dem Verfahren zur Entfernung des Unverseifbaren durch Destillation anfallende Trocken-seife zuerst in der gleichen Menge heißem Wasser aufgelöst und dann in die Spaltanlage befördert wird. Die Spaltung wird drucklos mit verdünnten Mineralsäuren, z.B. mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure durchgeführt. Aus der Spaltlauge lassen sich z.B. durch Kristallisation Glaubersalz bzw. Natronsalpeter gewinnen. Das dabei erhaltene Spaltwasser enthält außer dem gelösten anorganischen Salz noch wechselnde Mengen wasserlöslicher organischer Produkte, und zwar zum größten Teil niedermolekulare Fettsäuren. Natriumsulfat und Natriumchlorid lassen sich durch Elektrolyse regenerieren.

2.) Destillation der Rohsäuren.

Bei der Oxydation von Paraffin geht der Abbau der Kohlenwasserstoffketten verschieden weit; man erhält deshalb - auch aus einem einheitlichen Kohlenwasserstoff - stets ein Fettsäuregemisch von weiten Siedegrenzen.

Aus der (nach S.66) gegebenen Siedeanalyse einer Rohsäure ist zu erkennen, daß die Destillation bei einem Druck von 1-2 mm bei ca. 120°C beginnt. Bei der Destillation größerer Mengen tritt bei Temperaturen oberhalb 320°C eine immer stärker werdende Zersetzung ein, so daß die höher siedenden Anteile 10-20 % Unverseifbares enthalten. Die unersetzt übergehenden Fraktionen enthalten Fettsäuren von 6 bis über 20 Kohlenstoffatomen. Der Destillationsrückstand enthält die höher oxydierten Säuren in starker Anreiche-

0560

zung, jedoch z.T. in Form von Polymerisationsprodukten bzw. Zersetzungsprodukten.

Eine fraktionierte Destillation wird z.Zt. in unserer Versuchsanlage nicht durchgeführt, sondern wir begnügen uns für die Gewinnung von Seifenfettsäuren mit dem Abtrennen eines Vorlaufes und des Rückstandes. Zur Herstellung geruchlich und farblich einwandfreier Seifenfettsäuren wird man, ^{jedoch} ^{anderen} wie unsere Versuche zeigen, weitgehend fraktionieren müssen.

Für die Destillation der Rehsäuren wurden die für die Destillation natürlicher Fettsäuren entwickelten Verfahren von Wecker und der Lurgi angewendet. Beide Verfahren besitzen Vorteile, und zwar sind diese beim Weckerverfahren: Kurze Verweilzeit und schonende Destillation durch Verwendung von niedriger Schichthöhe und Naßdampf, und beim Lurgi-Verfahren: Höheres Vakuum und leichtere Kondensation. Zurzeit wird die Rohsäure in Op. 143 nach einem Verfahren destilliert, welches die Vorteile der beiden Verfahren vereinigt.

Bei der Destillation kommt die Gewinnung folgender Fraktionen in Frage:

- 1.) Vorlauffettsäuren bis zu einer Temp. v. 140° bei 2 mm
 - 2.) Seifenfettsäuren " " " " 260° " 2 "
 - 3.) Nachlauffettsäuren " " " " $300-320^{\circ}$ " 2 "
- (Temperaturen gemessen im Rückstand).

Durch geeignete Anordnung der kontinuierlich arbeitenden Destillationsapparatur können diese 3 Fraktionen bei einmaligem Durchgang gewonnen werden; allerdings ist die Trennung in der bis jetzt verwendeten Apparatur nicht scharf.

Vorlauf-Fettsäuren.

Die Abtrennung der nieder siedenden Fettsäuren erfolgt mit Rücksicht auf den unangenehmen Geruch, den diese Anteile den Sei-

fen verleihen. Unter den in der jetzigen Apparatur abgetrennten Vorlauf-Fettsäuren befinden sich aber auch Seifenfettsäuren von guter Qualität, welche durch Fraktionierung der Vorlauf-Fettsäuren in einer Kolonne gewonnen werden können.

Nachlauf-Fettsäuren.

Die hochsiedenden Anteile der Fettsäuren (K.P. 260-320°) sind etwas dunkler gefärbt als die Hauptfraktion und die daraus hergestellten Seifen besitzen weniger günstige Schaumeigenschaften. Man kann aus diesen hochsiedenden Anteilen Produkte von den Eigenschaften der Stearinsäure gewinnen, indem man das Destillat durch Extraktion mit Methylformiat, Eisessig oder Isopropylalkohol von öligen, z.T. gefärbten Bestandteilen befreit. Bei schärferer Fraktionierung des Säuregemisches kann eine der Stearinsäure ähnliche Fraktion auch direkt gewonnen werden.

Zurzeit werden im Versuchsbetrieb Op. 143 die Nachlauf-Fettsäuren nicht in der kontinuierlichen Destillationsapparatur abgetrennt, sondern zusammen mit dem Rückstandsdestillat (s.d.) abdestilliert.

3.) Rückstands-Destillation.

Aus dem nach dem Abtrennen der Hauptmenge der Fettsäuren verbleibenden Rückstand (10-30 % der eingesetzten Säuremenge) sind noch beträchtliche Mengen guter Fettsäuren zu gewinnen, jedoch fallen diese, wie erwähnt, bei den zur Destillation erforderlichen hohen Temperaturen mit durch Crackreaktionen entstandenen unverseifbaren Produkten gemischt an. Man führt die weitere Destillation deshalb in einer anderen Apparatur aus und führt das Destillat in die Verseifungstufe zurück. Der Rückstand hat ähnliche Eigenschaften wie das Stearinsäuregemisch.

Die Destillation erfolgt in einer gewöhnlichen Destillierblase bei einem Vakuum von etwa 10 mm. Bei zu hohem Vakuum tritt heftiges

Stoßen und Schäumen auf. Man bringt deshalb auf der Destillationsblase einen kurzen Destillationsaufsatz an und sorgt durch Einblasen von Dampf, Kohlensäure und noch besser durch Rühren für gute Wärmeübertragung. Wie erwähnt, treten bei Temperaturen über 320° Zersetzungen unter Abspaltung von $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ auf. Eine bestimmte Höchsttemperatur, die durch Vorversuch zu ermitteln ist, darf bei der Destillation nicht überschritten werden, da sonst die Zersetzung so weit geht, daß der Rückstand nicht mehr fließt und die Eigenschaften des Stearinpechs verliert. Es ist darauf zu achten, daß die Benzollöslichkeit erhalten bleibt. Das gewonnene Destillat ist halbfest und stark gelb gefärbt. Es wird zur Entfernung des darin enthaltenen Unverseifbaren in die Verseifung zurückgegeben, dann anschließend extrahiert, auf Rohsäure aufgearbeitet, die dann wieder der Destillation unterworfen wird.

4.) Verschiedene Methoden zur Entfernung unerwünschter Bestandteile aus den Säuren.

Neben der Destillation der Säuren sind noch eine Reihe anderer Verfahren zur Entfernung unerwünschter Anteile aus den Säuren versucht worden; es handelt sich z.T. um Prozesse, die mit den Rohsäuren vorgenommen werden, z.T. aber auch um Verfahren zur Behandlung des Oxydationsproduktes vor der Verseifung. Diese letzteren werden zuerst geschildert.

a) Waschen des Oxydationsproduktes mit heißem Wasser vor der Verseifung.

Das Oxydationsprodukt enthält je nach dem Oxydationsgrad etwa 1-5 % wasserlösliche Produkte, die durch zweimaliges Waschen des Oxydationsproduktes mit heißem Wasser entfernt werden können. Das Ausgewaschene besteht nicht nur aus niedermolekularen Fettsäuren, sondern auch aus festen und in der Wärme sich dunkelfärbenden Substanzen. Der Vorteil des Auswaschens liegt also erstens darin, daß nach Entfernung der wasserlöslichen Säuren

bei der Verseifung an Alkali bzw. der späteren Spaltung der Seife an Mineralsäure gespärt wird und zweitens, daß die Farbe der aus gewaschenen Produkten erhaltenen Seifen meist heller und der Geruch besser wird. Ferner wird die geschmolzene, wasserfreie Seife dünnflüssiger, wenn das Oxydationsprodukt vor der Verseifung gewaschen wurde; dies ist von Bedeutung, wenn das Destillationsverfahren zur Entfernung des Unverseifbaren II angewendet wird.

Das Auswaschen mit Wasser kann auch bei höheren Temperaturen unter Druck vorgenommen werden, oder man kann wäßrige Lösungen von Alkoholen oder Essigsäure und andere niederen Säuren anwenden. Im Versuchsbetrieb Op.143 wird die Wasserwäsche bei gewöhnlichem Druck durchgeführt.

b) Bleichung des Oxydationsproduktes.

Zur Beseitigung der die Braunfärbung verursachenden Bestandteile hat man auch eine Bleichung des Oxydationsproduktes mit Bleicherden, aktiver Kohle, durch Behandeln mit Oxydationsmitteln (H_2O_2 , HNO_3 , CrO_3 u.a.) oder Reduktionsmitteln, z.B. Blankit, versucht. Sofern eine Bleichung beabsichtigt ist, kann diese vorteilhafter während der Verseifung bzw. an der Seife ausgeführt werden (vgl. S. 21)..

c) Hydrierende Behandlung.

Besser wird das Ziel durch eine hydrierende Behandlung in Gegenwart von Katalysatoren erreicht. Aber die Anwesenheit von Säuren und zur Verharzung neigender Stoffe macht die Anwendung ziemlich energischer Bedingungen nötig. Am besten bewährte sich eine Hydrierung bei ca. 300° mit Ni-Katalysatoren unter hohem Druck (200 Atm.). Es geht zwar ein Teil der Rohsäuren verloren, der Rest bleibt aber bei der Herstellung von Seife hell und gibt bei der Destillation erheblich geringeren Destillationsrückstand.

Produkte aus Riebeck-Hartparaffin
oxydiert bei 115°.

	Rohsäure g aus 100 g O.P.	S.Z.	V.Z.	Destill. Sre g aus 100 g O.P.	S.Z.	V.Z.	Rückstand % der Rohsäure
cht driert rseift i 100°	34 g	197	225	24	213	244	30
Std. bei 3° hydr rseift i 100°	30 g	216	233	25	222	236	15

Das Hydrierverfahren liefert die reinsten, z.Zt. durch Paraffin-
oxydation herstellbaren Karbonsäuren.

d) Extraktion der Rohsäuren.

Man kann auch die Rohsäuren durch Extraktion mit geeigneten
Lösungsmitteln von einem Teil der höher oxydierten Säuren befrei-
en. Die analytische Methode des Ausfällens der „Oxysäuren“ mit
Petroläther kann für die Anwendung in größerem Maßstab dahin abge-
ändert werden, daß man die in Benzin gelösten Säuren mit Essig-
säure oder Methanol extrahiert. Es wurde aber keine restlose Ent-
fernung der höher oxydierten Anteile erreicht (ein Teil der Oxy-
und Ketosäuren ist auch in Petroläther löslich!).

e) Dehydratation der „Oxysäuren“.

Schließlich haben wir auch versucht, aus den Fettsäuren, be-
sonders aus den bei hohen Oxydationstemperaturen hergestellten,
die reich an „Oxysäuren“ sind, durch Wasserabspaltung ungesättigte
Säuren herzustellen; dies gelingt bei einem Teil der Säuren durch
Destillation bei genügend hoher Temperatur (ca. 300°) unter ver-
mindertem Druck.

Übersicht über die Zusammensetzung der Säuren.

Die Aufklärung der chemischen Struktur der bei der Paraffinoxydation entstehenden Säuren, besonders der weiter oxydierten Säuren, ist wegen der großen Mannigfaltigkeit der Produkte noch nicht restlos durchgeführt. Daß auch aus einheitlichem Ausgangsmaterial Gemische von Säuren verschiedener Kettenlänge entstehen, wurde bereits erwähnt, ebenso das Vorhandensein von Oxysäuren, Ketosäuren sowie Lactonen.

Die genaue Untersuchung dieser weiter oxydierten Säuren wird erschwert durch die Unsicherheit der zur Bestimmung der OH- und CO-Gruppen verwendeten Methoden. Besonders die OH-Zahl gibt zu niedere Werte, auch wenn man die Methylester der Säuren prüft. Besser mit den Elementaranalysen übereinstimmende Werte für den Sauerstoffgehalt der Säuren (bzw. deren Ester) erhält man, wenn man zur Berechnung der OH-Gruppen den Wert für aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff zugrunde legt.

Die folgende Übersicht zeigt die Kennzahlen einiger nach verschiedenen Methoden erhaltenen Säuren bzw. deren Methylester. Die Säuren waren aus Riebeck-Hartparaffin hergestellt.

	Rohsäure			Methylester			
	S.Z.	V.Z.	Diff.	S.Z.	V.Z.	CO Z.	% akt.H
1.Oxyd.bei 160°	163	219	56	7	186	51	0,17
2. " " 115°	197	222	25	8	216	11	0,17

Bei 115° entstehen also erheblich weniger CO-Gruppen und Lactone.

Bei der Hydrierung nach der auf S.27 erwähnten Methode liefert ein bei 115° hergestelltes Oxydationsprodukt Säuren von folgenden Eigenschaften:

	Rohsäure			Methylester			
	S.Z.	V.Z.	Diff.	S.Z.	V.Z.	CO Z.	% akt.H
	200	222	22	6	213	0	0,06

Die Carbonylgruppen werden also bei dieser Behandlung entfernt, außerdem geht die Menge der OH-Gruppen stark zurück.

0566

Durch Hochtemperaturverseifung ohne Hydrierung werden vor allem die Lactonbildner beseitigt.

Rohsäure			Methylester			
S.Z.	V.Z.	Diff.	S.Z.	V.Z.	CO Z.	% akt. H
233	233	0	8	211	18	0,08

Bei der Destillation der Fettsäuren geht ganz allgemein die Menge der weiter oxydierten Säuren zurück, weil diese im Destillationsrückstand angereichert werden.

	Destill. Fettsäure			Methylester			
	S.Z.	V.Z.	Diff.	S.Z.	V.Z.	CO Z.	% akt. H
Oxyd. Prod. bei 115° hergestellt verseift b. 300°	253	253	0	6	230	9	0,039
Oxyd. Prod. bei 115° hergestellt hydriert b. 300° verseift b. 100°	213	230	17	3	211	0	0,03

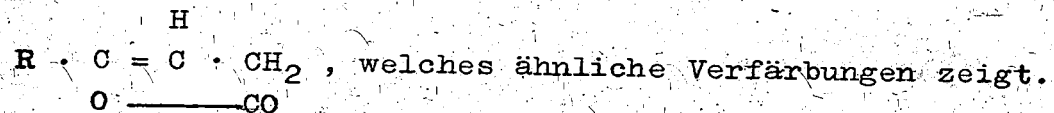
Ein gewisser Gehalt an weiter oxydierten Säuren findet sich aber auch im Destillat.

Im einzelnen wurden noch folgende Bestandteile in den Säuren nachgewiesen:

- 1.) γ -Lactone durch Neutralisieren der Säuren mit KHCO_3 und Ausschütteln der Seifenlösung mit Äther.
- 2.) Ketosäuren.

β -Ketosäuren (nachgewiesen durch Verestern der Säuren und Herstellung der Enolester - Kupfersalze) sind noch in geringen Mengen vorhanden; andere Ketosäuren von unbekannter Konstitution wurden nachgewiesen durch Herstellung verschiedener Derivate (Kondensation mit Phenyl- oder Naphthylhydrazinsulfosäure).

Bei den Substanzen, welche die Braunfärbung der Seifen verursachen, handelt es sich möglicherweise um Enolformen von Ketosäuren bzw. um deren Lactone (vielleicht vom Typ des Angelikalactons



Durch Hydrieren k\u00f6nnen die braunf\u00e4rbenden Substanzen entfernt werden.

Oxydierte Produkte und Beschaffenheit der daraus erhaltenen S\u00e4uren.

Auf ihre Eignung zur Herstellung von Fetts\u00e4uren wurde eine gro\u00dfe Anzahl verschiedener Ausgangsmaterialien untersucht:

a) Amerikanische Erd\u00f6lprodukte:

Crude Scale Wax,
Foots Oil, Resweated Foots Oil, Sweater Oil, Slack Wax,
Texas und Lago Gas\u00f6l,
Petrolatum.

b) Produkte aus Braunkohlenschwefel\u00e4ure:

Riebeck-Hartparaffin,
" -Weichparaffin,
Messel-Paraffin,
Hartparaffin aus T.T.-Hydrierung von Schwefel\u00e4ure,
Weichparaffin aus " " " " " "

c) Deutsche Erd\u00f6lprodukte:

Paraffin aus Bruchsaler Erd\u00f6l,
Paraffin von Dollbergen.

d) Produkte aus der Hydrierung von Braunkohle:

Leuna-Paraffin,
Leuna-Mittel\u00f6l.

e) Produkte aus Pott-Broche-Extrakten von Braunkohle:

Hartparaffin aus Pott-Broche-Extrakt v. Braunkohle,
Weichparaffin " " " " " "
Hartparaffin aus hydriertem Pott-Broche-Extrakt,
Weichparaffin " " " " " "

f) Produkte aus der Kohlenwasserstoff-Synthese nach Franz Fischer:

Fischer-Gatsch,
Hartparaffin von Prof. Martin.

g) Reine definierte Kohlenwasserstoffe u. sonst. Produkte:

Dodekan,
Octadekan,
Dodecylcyclohexan,
Ceresin.

Wie bereits eingangs erw\u00e4hnt, ist f\u00fcr die Beschaffenheit der Oxydations-
produkte vor allem die chemische Struktur und die Molekulargr\u00f6\u00dfe der Aus-
gangsmaterialien
ma\u00df-

gebend. Hiernach kann man die Produkte einteilen:

- 1.) Flüssige, tiefer als $320-350^{\circ}$ siedende Produkte, welche meist nicht vollständig aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen (Gasöle, Mittelöle, Paraffinöl u.dgl.) Die aus solchen Materialien hergestellten Säuren sind reich an benzinunlöslichen Anteilen, sehr dunkel gefärbt, zähflüssig und für Seifenherstellung schlecht geeignet. Hierfür ist aber nur der Naphtengehalt die Ursache. Reine synthetisch hergestellte, geradkettige, flüssige Paraffine (C_{12} bis C_{16}) liefern genau wie festes Paraffin benzinlösliche Fettsäuren, nur von entsprechend geringerer Kettenlänge. Ähnlich müßte sich also auch ein rein paraffinisches, technisch gewonnenes Material vom Siedebereich $250-300^{\circ}$ verhalten (z.B. aus dem Fischer-Verfahren).
- 2.) Weichparaffine, welche z.T. noch ölige Beimengungen enthalten können. Bei reinen Produkten erhält man gut brauchbare Fettsäuren, ölhaltige Materialien liefern wieder viel Oxy Säuren-enthaltende Säuren. Zu den reinen Produkten gehören die Handelsmarken von Weichparaffin (Riebeck u.a.) und auch der Paraffingatsch aus dem Fischer-Verfahren. Stärker ölhaltig waren Foots Oil, Sweater Oil und ähnliche Produkte.
- 3.) Hartparaffine, meist infolge des höheren Schmelzpunktes leichter von öligen Anteilen zu befreien und demnach fast durchweg gut brauchbar.
Der Unterschied in der Molekulargröße zwischen Weich- und Hartparaffinen entspricht nur 2-3 C-Atomen, so daß die Unterschiede in den erhaltenen Fettsäuren nicht sehr bedeutend sind; wohl aber unterscheiden sich einige Paraffinsorten durch einen höheren Anteil an hochsiedenden Bestandteilen, z.B. Crude Scale Wax. Die daraus hergestellten Fettsäuren enthalten demnach mehr hochsiedende Anteile.
- 4.) Produkte von höherem Molekulargewicht. Hierher gehören Ceresin,

Petrolatum und das hochschmelzende Fischer-Paraffin.

Diese Produkte (vielleicht mit Ausnahme des letzteren) enthalten auch reichliche Mengen Isoparaffin. Bei der Oxydation tritt zwar ein Abbau der Ketten ein, jedoch bleibt der größte Teil der Fettsäuren hochmolekular.

4) Analytisches.

Die zur analytischen Untersuchung und zur Prüfung der Produkte von uns verwendeten Methoden sind folgende:

1.) Bekannte Methoden:

Säurezahl (bei Fettsäure aus 2 g Einwage mit $\frac{n}{2}$ Alkohol. KOH und Alkaliblaufarbstoff oder Phenolphthalein).

Verseifungszahl (mit 2 g Einwage und 50 cm³ $\frac{n}{2}$ Alkohol. KOH).

Freies Alkali in Seifen (Wizöff).

Gesamtfettsäure in Seife: 1.) in der Lüring-bürette
2.) Ätherverfahren (Wizöff).

Farbmessung im Lovibond-Tintometer (Rohsäuren: 1/4"-Wanne,
Weckersäuren: 6"-Wanne)
(Holde S.233).

Wassergehalt: Destillation mit Toluol im Aufhäuser-Apparat.

Molekulargewicht: Methode der Siedepunkterhöhung in Benzol (bei freien Fettsäuren werden zu hohe Werte erhalten, daher wurden hier Ester verwendet).

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff.

Die Methode zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff und Zerewitinoff wird in Form einer Halbmikromethode ausgeführt, die sich an die von H.Roth, Mikrochemie 11, 140, 1932 angegebene Methode anlehnt. Anstelle einer 2 ccm-Bürette wird eine 10 ccm-Bürette benutzt; die Bestimmung wird ohne Stickstoff vorgenommen. Die Einwage wird so gemessen, daß ca. 5 bis 8 ccm Methangas entstehen.

2.) Jodzahl.

Die Bestimmung der Jodzahl kann nach folgendem Verfahren (abgeänderte Methode nach Margasches) vorgenommen werden:

1 g des zu untersuchenden Produktes wird, wenn nötig, geschmolzen und mit 30 ccm Jödlösung ($\frac{n}{5}$) alkoholisch, sofort darauf mit 200 ccm Wasser versetzt und dann $1\frac{1}{2}$ Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf wird mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Bemerkung: Die Methode scheint den Vorteil zu haben, daß Anlagerung nur an C=C Bindungen erfolgt, während O₂ enthaltende Produkte keine fiktive Jodzahl ergeben (geprüft bei Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Cyclohexanon).

Andere Methoden der Jodzahlbestimmung (z.B. Wijs, Hanus bzw. nach Kaufmann) gaben bei den genannten Produkten erhebliche Fehler.

Verwendet man also bei Paraffinoxydationsprodukten z.B. die Methode nach Wijs, so kann die erhaltene Jodzahl nicht als Maß für C=C-Doppelbindung allein angesehen werden, da die Paraffinoxydationsprodukte in der Regel einen merklichen Gehalt an CO-Gruppen aufweisen, welche ihrerseits wieder wechselnde Jodmengen verbrauchen. Reduziert man nämlich die CO-Gruppen unter Bedingungen, bei denen erfahrungsgemäß C=C-Doppelbindungen nicht angegriffen werden, zum Hydroxyl und acetyliert, so erhält man wesentlich niedrigere Jodzahlen („wahre Jodzahlen“).

.) Hydroxylzahl.

Bestimmung der Hydroxylzahl nach der Pyridinmethode.
(Die in Oppau angewandte Methode).

1 g Substanz wird mit 10 ccm einer Mischung von 88 g Pyridin und 12 g Essigsäureanhydrid in einem Schliffstehkolben mit Steigrohr 1 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten gibt man durch das Steigrohr 25 ccm destilliertes Wasser (unter Umständen noch 20 ccm Alkohol-Benzolgemisch)^{zu} und titriert mit Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{2}$ n KOH.

Wichtig ist, daß die 10 ccm Acetylierungsgemisch genau abgemessen werden, da 0,1 ccm schon ca. 0,5 ccm KOH entspricht. Man benutzt daher eine Mikrobürette zu 10 ccm, die in 0,05 ccm eingeteilt ist.

Zur Herstellung der Mischung von Pyridin-Essigsäureanhydrid müssen reine wasserfreie Präparate verwendet werden. Die zur Analyse verwendete Ausgangssubstanz muß wasserfrei sein.

OH Z. = $\frac{\text{verbr. cm}^3 \text{ n/2 KOH} \times 28,1}{\text{Einwage}}$ + Säurezahl.

Bemerkungen: Noch genauer erfolgt die Zugabe der 10 cm³ Acetylierungsgemisch mit einer 10 cm³-Vollpipette. Das Ansaugen geschieht zweckmäßig mit einem gequetschten Gummischlauch an der Wasserstrahlpumpe.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen müssen Fettsäuren vor der Bestimmung verestert werden. Hierzu werden 6 g Fettsäure mit 80 cm³ Methanol und 1 cm³ konz. H₂SO₄ 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, in Wasser gegossen, mit Petroläther aufgenommen, schwefelsäurefrei gewaschen und getrocknet. Die Waschwässer werden mit Na₂SO₄ ausgesalzen, mit Petroläther extrahiert und die Extrakte mit der Hauptmenge des Esters vereinigt. Die Säurezahl des Esters darf nicht über 10 betragen. Bei der Untersuchung von Rohsäuren, welche leicht zersetzliche Substanzen enthalten, wird die Veresterung besser durch 2-3-tägiges Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Veresterung kann auch mit Diazomethan (vgl. S. 38) durchgeführt werden.

Eine unmittelbare Bestimmung der OH-Zahl in Fettsäuren nach Verley-Bölsing ist nach unseren Erfahrungen auch dann nicht zuverlässig, wenn man zur Titration alkoholische Kalilauge verwendet und Alkohol, Alkohol-Benzol oder Äther zufügt, wobei die bei der Säurezahlbestimmung verbrauchten cm³ KOH zuzuzählen sind.

4.) CO-Zahl.

Etwa 2 g der zu untersuchenden Substanz (bei niederer Carbonylzahl mehr als 2 g Substanz) werden in einem 150 cm³-Schliff-Erlenmeyerkolben genau abgewogen. Hierzu werden 75 cm³ einer Hydroxylamin-

0572

Lösung, die gemäß untenstehender Vorschrift bereitet wurde, gegeben. Ein Blindversuch wird ohne Substanz mit angesetzt. Nach mehrmaligem guten Umschwenken wird 1 Stunde auf dem Dampfbad (oder elektrischen Bad) unter mäßigem Rückfluß erhitzt und dann erkalten gelassen, denn die Titration mit Bromphenolblau bis zur grünlichgelben Farbe mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure muß bei derselben Temperatur ausgeführt werden, da sonst der Umschlagspunkt nicht übereinstimmt.

$$\text{Carbonylzahl} = \frac{\text{Verbr. an } \frac{n}{2} \text{ Salzsäure} \times 28,1}{\text{Einwage}} =$$

Menge Kali, die zum Neutralisieren der bei der Oximbildung des vorhandenen Aldehyds oder Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat freierwerdenden Salzsäure benötigt wird.

Hydroxylamin-Reagens.

40 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in 80 cm³ Wasser gelöst und mit 800 cm³ 95%-igem Äthylalkohol verdünnt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren in einem Becherglas 600 cm³ $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge gegeben. Dann wird mit 10 cm³ Bromphenolblaulösung versetzt und in eine 2-Ltr.-Flasche filtriert.

Bromphenolblaulösung.

0,1 g Bromphenolblau wird mit 3 cm³ $\frac{n}{2}$ Kalilauge verrieben. Sobald alles gelöst ist, wird mit 25 cm³ Wasser verdünnt.

Bemerkungen: Die Bestimmung der CO-Zahl erfolgt in der Regel, wie beschrieben, mit einer alkoholischen Lösung von etwa gleichen Teilen freien und salzsauren Hydroxylamins („obere“ Carbonylzahl).

An zahlreichen verschiedenen Aldehyden und Ketonen konnte gezeigt werden, daß im allgemeinen die erwarteten CO-Zahlen auftreten. Ausnahmen bilden Verbindungen mit ausgeprägtem Enolcharakter, β -Ketosäuren sowie ungesättigte Lactone (Angelicalacton). Starke Säuren (Oxalsäuren) stören die Bestimmung.

Daneben wurden auch Lösungen von ausschließlich salzsaurem Hydroxylamin verwendet, welche dann die sog. „untere“ Carbonylzahl

ergeben. Bei PO-Produkten zeigen sich häufig kleine Unterschiede gegenüber dem obigen Verfahren, welche auf das Vorhandensein von β -Diketonen und ähnliche Verbindungen hindeuten.

5.) Unverseifbares.

a) Petrolätherverfahren (Hönig und Spitz).

5 g Seife werden mit $10 \text{ cm}^3 \frac{n}{2}$ alkohol.KOH und 15 cm^3 Alkohol 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht, hierauf 25 cm^3 Wasser zugefügt, lauwarm in den Scheidetrichter gegossen, der Kolben mit 2mal 10 cm^3 50%-igem Alkohol nachgespült und die Seifenlösung 3mal mit je 50 cm^3 Petroläther (Fraktion $40-60^\circ$) kräftig je 1 Minute ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherextrakte werden 3mal mit je 25 cm^3 50%-igem Alkohol gewaschen, in einem kleinen 100 cm^3 -Kölbchen eingedampft, etwa 1 Stunde bei 100° getrocknet und auf 3 Dezimalstellen gewogen.

Die Fettsäuren werden mit $25 \text{ cm}^3 \frac{n}{2}$ alkohol.KOH 30 Minuten am Rückflußkühler verseift und im-übrigen wie oben verarbeitet.

b) Ätherverfahren.

5 g Seife bzw. Fettsäure werden wie oben am Rückflußkühler verseift, aus dem Kolben mit 3mal 25 cm^3 Wasser in den Scheidetrichter übergeführt und 3mal mit je 50 cm^3 Äther je 1 Minute kräftig geschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden zunächst einige Male mit Wasser, dann einmal mit $20 \text{ cm}^3 \frac{n}{2}$ wässr. KOH und hierauf unter kräftigem Schütteln wieder mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Phenolphthalein nicht mehr rosa gefärbt wird. Hierauf wird der Äther abgedampft und der Rückstand 1 Stunde bei 100° getrocknet und gewogen.

Bekanntlich erhält man auch bei natürlichen Fetten mit den beiden Verfahren stark abweichende Ergebnisse, obwohl jedes Verfahren für sich gut reproduzierbar ist. Auch bei PO-Produkten liegen die Ergebnisse mit Äther wesentlich höher als mit Petrol-

BAG Target
3414 30/4.17

äther, und zwar bei Produkten aus dem Extraktionsverfahren fast doppelt so hoch wie mit Petroläther. Bei Produkten nach dem Hochdruckverfahren verhalten sich die UV-Werte mit Äther zu denen mit Petroläther etwa wie 4 : 3.

.) Fraktionierte Destillation der Fettsäure-Ester.

Ca. 100 g Fettsäure werden mit Methylalkohol und H_2SO_4 oder gasförmiger Salzsäure zweckmäßig durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur in der S. 35 beschriebenen Weise verestert.

Ca. 60-100 g werden in einem Vakuum-Fraktionierkolben von 250 cm^3 Inhalt (Aufsatz nach Widmer) bei ca. 3 mm Druck in etwa 10 Fraktionen zerlegt, deren Siedeintervall und Gewicht notiert wird. In jeder Fraktion wird die Verseifungszahl und das Molekulargewicht bestimmt. (Destilliergeschwindigkeit 2 Tr./Sek.)

Die Methode hat den Zweck, einen Anhaltspunkt für die Verteilung der Kettenlängen in Fettsäuren der P.O. zu gewinnen. Man kann auf diese Weise feststellen, in welchem Ausmaß die für die Schaum- und Waschwirkung wesentlichen Fettsäuren $C_{10}-C_{20}$ in dem Produkt vorhanden sind.

Veresterung mit Diazomethan.

Gewöhnlich wurde nach folgender Vorschrift verfahren:

Es wird nach der Vorschrift von Arndt (Zft.ang.Chem.1930, S.445) eine ätherische Lösung von Diazomethan, welche ca. 2,8 g Diazomethan in 100 cm^3 Lösung enthält, hergestellt. Diese Lösung wird mit Eis gekühlt und in eine ca. 10%-ige Lösung der zu untersuchenden Säuren (die ebenfalls gekühlt wird) allmählich so eingetragen, daß ein geringer Überschuß von Diazomethan vorhanden ist. Nach etwa 1/4 Stunde wird etwas H_2O zugegeben, um das überschüssige Diazomethan zu zerstören, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Die Säurezahl der Ester liegt unter 3.

Bemerkung: Enole reagieren mit Diazomethan.

2.) Waschvermögen (Weißwäsche).

Lappen eines mit künstlichem Straßenstaub-Mineralöl-Talg angeschmutzten Baumwollstoffs (von der I.G. zu beziehen) werden in gleichmäßig geheizten Kochbechern unter dauerndem Rühren mit 2 verschiedenen Konzentrationen der Seifen (2 u. 4g) in destilliertem oder 10° hartem Wasser (Flottenverhältnis 1 : 20) unter Zugabe von 1 g/Ltr. Soda 1/2 Stunde gekocht - bei 30 - 35°C eingegeben, innerhalb 20 Minuten auf 98° C gebracht - einmal heiß und zweimal kalt nachgespült und nach dem Trocknen mit dem lichtelektr. Photometer gemessen. Aus der am Millivoltmeter abgelesenen Helligkeit wird der Wascheffekt in der Weise errechnet, daß die Helligkeit des unbeschmutzten weissen Stoffes gleich 100 und die des angeschmutzten ungewaschenen Stoffes gleich 0 gesetzt wird. Da die Anschmutzung ziemlich kräftig ist, entspricht bereits eine Waschwirkung von 75-85% (je nach Stoffsorte) einer praktisch ausreichenden Reinigung.

3.) Bestimmung des Schaumvermögens.

In gleich grossen Schüttelzylindern werden je 100 ccm der auf 35° bzw. 50° angewärmten Seifenlösungen von verschiedenen Konzentrationen, z.B. 2,4,6 g/Ltr., in destilliertem oder 10° hartem Wasser unter Zugabe von Lämpchen von mit Ruß-Mineralöl-Talg angeschmutzten Baumwollnessel auf einer Schüttelmaschine 10 mal kräftig geschüttelt. Nach 1 Min. werden die Schaumvolumina abgelesen.

Grundsätzlich kann die Qualitätsprüfung von Seifen nur in Form einer relativen Bewertung erfolgen, d.h. eine anerkannt

gute Handelsseife (z.B. Lux- oder Nurpleiseife der Sunlicht A.G.) wird bei jedem Versuch gleichzeitig mitgeprüft. Die von ihr erreichten Werte, % Waschwirkung bzw. Summe der Schaumvolumina bei praktisch üblichen Konzentrationen (z.B. 3 und 5 g/Ltr.) werden gleich 100 gesetzt und die entsprechenden Werte der Proben als Prozentzahlen ausgerechnet.

Ergebnisse der Wasch- und Schaumprüfung von Seifen.

I. Untersuchungen an reinen fettsauren Salzen.

Das Maximum des Waschvermögens nach der Weißwaschmethode bei Kochtemperatur (vgl. S. 39) liegt bei $C_{16} - C_{18}$; es verschiebt sich bei sinkender Temperatur nach kürzeren Ketten, z.B. Baumwolle bei $45^{\circ} = C_{16}$, Wolle bei $45^{\circ} = C_{14} - C_{16}$.

Eine Doppelbindung in der aliphatischen Kette wirkt im Sinne einer Verkürzung um etwa 2 Glieder. (C_{18} ungesättigt verhält sich etwa wie C_{16} gesättigt).

Das Maximum des Schaumvolumens nach der Schüttelmethode bei $50-60^{\circ}$ (vgl. S. 39) liegt bei C_{14} ; in hartem Wasser ist es noch ausgeprägter als in destilliertem. Die Wirkung einer Doppelbindung ist analog wie oben.

Oxy- und Ketogruppen wirken auf das Waschvermögen verschlechternd ein, und zwar umsomehr, je weiter sie von der Carboxylgruppe entfernt sind, auf das Schaumvermögen wegen der Löslichkeitssteigerung z.T. verbessernd.

I. Untersuchungen an Paraffinseifen.

Eine Verbesserung des Wasch- und Schaumvermögens wird erreicht:

1. Durch Auswahl eines Paraffins von geeignetem Kettenlängenbereich, so daß die Bildung von Säuren unter C_{10} und über C_{20} möglichst eingeschränkt wird (z.B. ist Riebeck Hartparaffin geeigneter als Crude Scale Wax).

2. Durch Herabsetzung der Oxydationstemperatur.
3. Durch möglichst weitgehende Entfernung des Unverseifbaren.
4. Durch Destillation der Fettsäuren unter schonenden Bedingungen.

Der zum Zwecke der Geruchsverbesserung bis 150° abgetrennte Weckervorlauf enthält in den höheren Fraktionen noch brauchbare Seifenfettsäuren, die vor allem für das Schäumen wertvoll sind.

Die Ergebnisse der Laboratoriumswaschprüfung konnten durch Dauerversuche in einer Versuchswäscherei an natürlich angesetztem Material bestätigt werden.

0579

II.

Beschreibung der Arbeitsweise im Versuchsbetrieb Op. 143

Überblick über die Entwicklung des Verfahrens.

Die im ersten Teil geschilderten Versuche erstreckten sich über eine längere Entwicklungsperiode.

Begonnen wurden unsere Arbeiten im Jahre 1921 zunächst im Labormaßstab; im Jahre 1926 wurde ein größerer Versuchsbetrieb im Bau Op. 143 errichtet, in welchem von 1928 bis 1931 größere Mengen Paraffin aus Leuna verarbeitet wurden. Das Paraffin wurde mit Salpeter- und Schwefelsäure gereinigt, bei 160° oxydiert; das Oxydationsprodukt bei 150° verseift und das Unverseifbare durch Extraktion mit Benzin aus den Seifen entfernt. Nach Spaltung der Seifen mit Schwefelsäure wurden die Fettsäuren isoliert und durch Destillation nach dem Weckerverfahren gereinigt. Größere Fettsäureproben wurden verschiedenen Firmen zur Prüfung auf ihre Verwendbarkeit bei der Seifenherstellung zur Verfügung gestellt (u.a. wurden 1930 10 t an Henkel geliefert).

Im Jahre 1931 entschlossen wir uns, das Verfahren im Ausland zusammen mit der Ölindustrie zu bearbeiten, und zwar gemeinschaftlich mit der Standard Oil Company. Maßgebend für diesen Entschluß war für uns hauptsächlich die Tatsache, daß zu dieser Zeit in Deutschland keine Paraffinmengen zur Verarbeitung auf Fettsäuren zur Verfügung standen und daß im Ausland das Verfahren wirtschaftlich wohl nur im Zusammenhang mit der Ölindu-

strie als Rohstofflieferant ausgeführt werden konnte. Über die Entwicklung und den derzeitigen Stand der Arbeiten in Amerika wird im Teil III berichtet.

Die in Baton Rouge auftretenden Probleme wurden sowohl dort, wie in Oppau bearbeitet. Im allgemeinen wurden neue Verfahrensstufen zunächst im Oppauer Versuchsbetrieb geprüft, bevor sie in Baton Rouge eingeführt wurden. [Als dann infolge der Rohstoffknappheit und der Aussicht auf größere Paraffinmengen aus Deutschland das Verfahren auch für Deutschland an Interesse gewann, wurden unsere Versuchsarbeiten im Hinblick auf die deutschen Bedürfnisse stärker gefördert.

Im folgenden wird das bei uns und das in Amerika ausgeübte Verfahren in den Einzelheiten beschrieben. Im Anschluß an die einzelnen Stufen wird auch auf die zunächst vorgesehenen Verbesserungsmöglichkeiten hingewiesen.

Beschreibung der Arbeitsweise im Versuchsbetrieb Op. 143

(Verarbeitung von Fischer Gatsch).

Die verschiedenen Teile der Versuchsanlage in Op. 143 sind in ihrer Größe nicht aufeinander abgestimmt. Einzelne Teile sind zu klein, andere wieder wesentlich leistungsfähiger als der Durchschnitt.

Bei der Beschreibung der Arbeitsweise der Versuchsanlage werden deshalb stets die in den einzelnen Stufen tatsächlich eingesetzten, durch die Apparaturgröße bedingten Mengen angegeben, ohne daß diese Mengen in den einzelnen Stufen genau aufeinander passen. Im Abschnitt 9 wird dann eine durch Umrechnung erhaltene Ausbeuteübersicht gegeben. Ferner sind dort die Analysen der hauptsächlichsten Produkte und Zwischenprodukte aufgeführt.

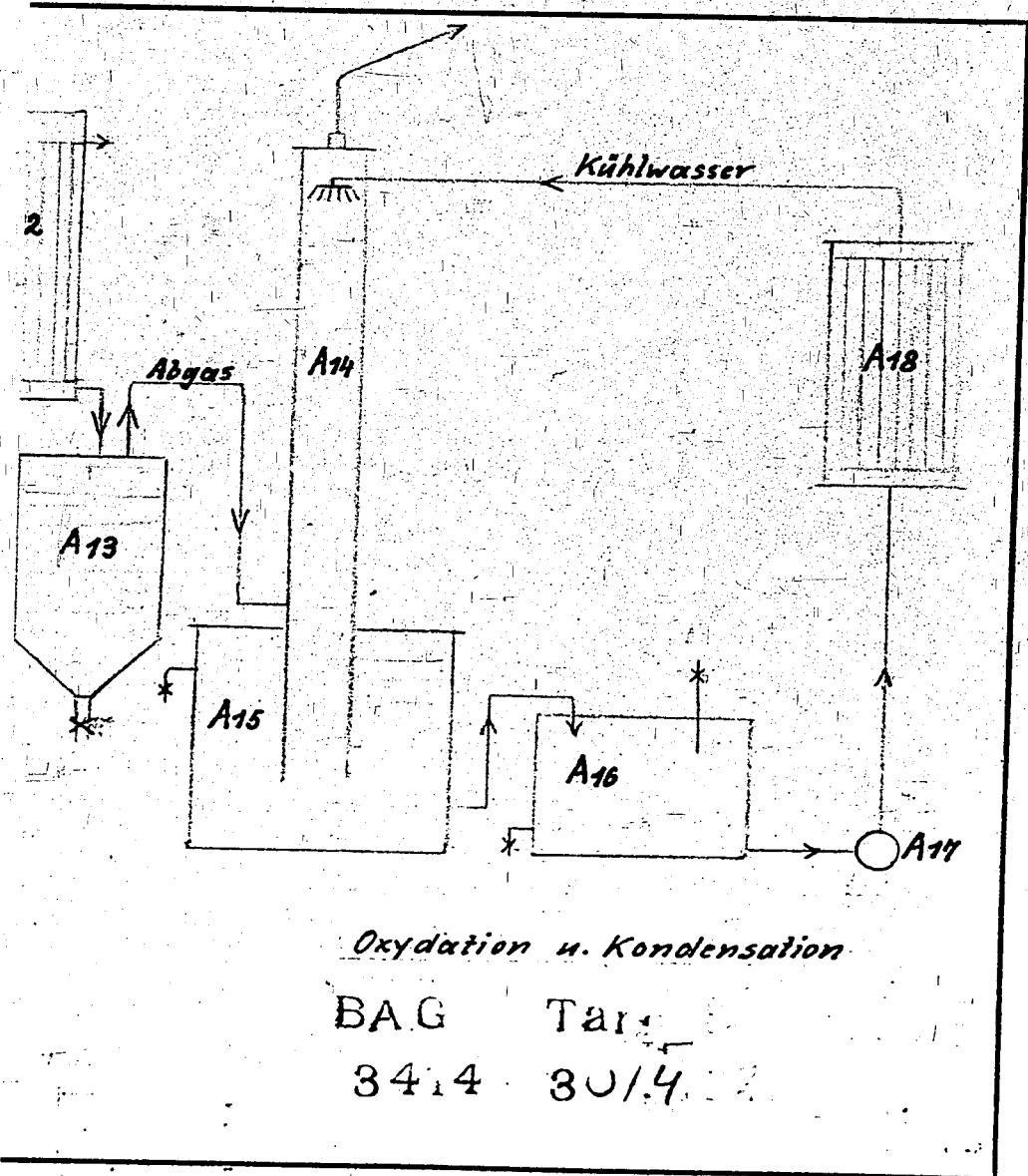
1. Oxydation.

Die Oxydation selbst wird in Oppau z.Zt. folgendermaßen durchgeführt¹⁾:

Bei dem bisher verarbeiteten Fischer Gatsch wird ein Gemisch von 120 kg Paraffin (aus A 1) und 280 kg Unverseifbarem aus einem vorhergehenden Ansatz (aus A 2) in einem mit schnelllaufenden Rührer versehenen Gefäß (A 5), mit Hilfe von Hochdruckdampf auf etwa 120° erhitzt. Dazu läßt man (aus A 6) unter Rühren eine Lösung von 500 g Kaliumpermanganat in etwa 7 Ltr. Wasser fließen. Die Temperatur wird auf 150° erhöht und dann das Permanganat teils gelöst, teils feinst verteilt enthaltende Paraffingemisch in den Oxydationsofen (A 8) gefüllt. Von unten werden durch Filterkerzen (A 8a) 160 cbm Luft/Std. eingeblasen, während die Temperatur auf 150° (Heizschlange A 8b) gehalten wird. Je nach Art des Paraffins setzt die Oxydation nach 10 - 30 Minuten ein. Die Temperatur wird nun sehr schnell - im Verlauf von etwa 5-10 Minuten - durch Berieselung des Turms mit Wasser (A 8c) auf 110-115° gesenkt und bei dieser Temperatur die Oxydation weitergeführt. Die Oxydation wird bei Erreichen einer Säurezahl von etwa 50 abgebrochen, (bei besseren Paraffinen kann bis 80 und höher oxydiert werden). Das Oxydationsprodukt wird in den Zwischenbehälter (A 9) abgelassen, in das Vorratsgefäß (A 11) gepumpt und möglichst schnell weiterverarbeitet. Die Oxydationszeiten betragen je nach Art des Paraffins und des Oxydationsgrades 3 - 12 Stunden. Nach einer Anzahl von Oxydationen empfiehlt es sich, den Oxydationsturm mit Wasser, dem etwas Soda zugefügt ist, auszukochen. Die in den Abgasen enthaltenen flüchtigen Produkte werden in dem Kühler (A 12) z.T. kondensiert

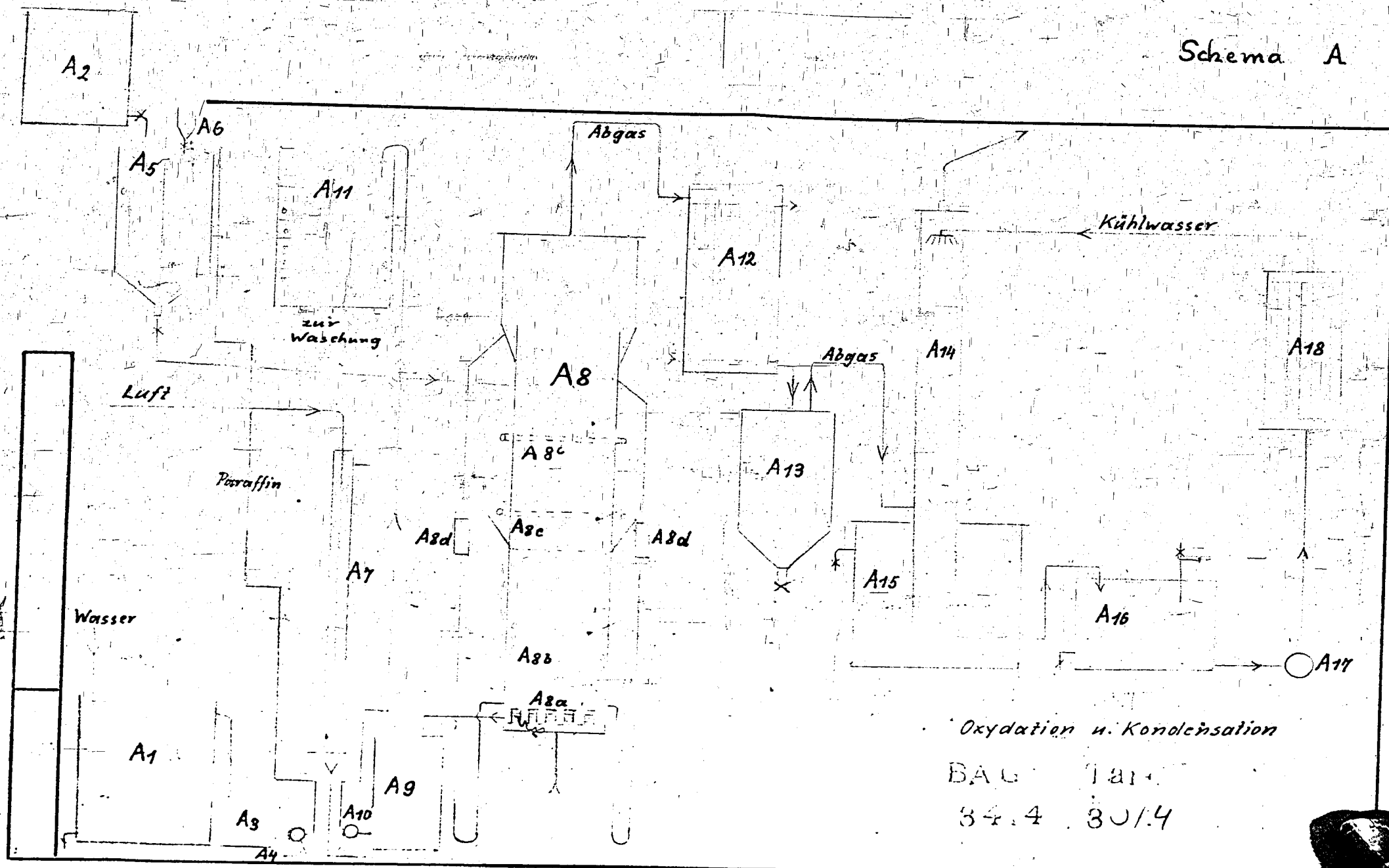
1) Vgl. Schema A

Schema A



058

Schema A



058E

Erläuterung zu Schema A.

Oxydation.

Positionavers.	Apparate-Bezeichnung	Leistung	Fassungsvermögen	Nutzraum	Einfüllprodukt	spez. Gew.	Werkstoff	Arbeitsbedingungen	
								Druck, AtG	Temp.
A 1	3 Vorratsbehälter		2500	2000	Paraffin	0,77	Eisen	0	50-80°
A 2	"		450 kg	450 kg	Unverseifbares		Eisen	0	"
A 3	Zwischenbehälter		60 kg	60 kg	Paraffin		Eisen	0	"
A 4	Zahnradpumpe	500-1000 l/h			Paraffin		Eisen	1/2-1	"
A 5	Rührgefäß m. indir. Dampf		600 kg	400 kg	Paraffin/Unverseif.		Aluminium	0	100-150°
A 6	Vorratsbehälter		ca. 10 Ltr.	10 Ltr.	Katalysatorlösung		Eisen	0	ca. 50°
A 7	Vorwärmer für 2 Öfen	320-360 cbm/h			Luft		Aluminium	0	ca. 70°
A 8	2 Oxydationsöfen		1,5 cbm	400 kg	Oxydationsprod.	0,87	Aluminium	ca. 0,5	150-115°
A 8a	Filterkerzen	160-180 cbm/h			Luft	(70°)	Hartporzellan	"	"
A 8b	Heizschlange				Dampf		Aluminium	1,5-12	"
A 8c	Berieselungsanlage				Flußwasser		Eisen		
A 8d	Umlaufrohre mit Schaugläsern				Oxydationsprodukt		Aluminium		150, 115°
A 9	Zwischenbehälter		450 kg	400 kg	Oxydationsprodukt		Aluminium	0	
A 10	Kreiselpumpe	5 cbm/h			Oxydationsprodukt		V ₂ A	5	115°
A 11	Vorratsbehälter		500		Oxydationsprodukt		Aluminium		90°
A 12	Röhrenkühler	ca. 400 cbm/h			Abgas		Aluminium		
A 13	Abscheider		450		Kondensate		V ₂ A		
A 14	Wäscher				Sauerwasser		Aluminium		
A 15	Abscheider		1200		" + öliges Kondensat		Aluminium		
A 16	Zwischenbehälter		250		Umlaufwasser		Aluminium		
A 17	Kreiselpumpe	10 cbm/h			Umlaufwasser		V ₂ A		
A 18	Kühler (nur Rohrleit)				Umlaufwasser		V ₂ A		

058E

und sammeln sich in A 13. Das Abgas geht weiter durch einen Waschturm (A 14), wo es mit Wasser berieselt wird. Das Wasser wird im Kreislauf über A 15 und A 16 mittels der Pumpe (A 17) durch den Kühler (A 18) umgepumpt und reichert sich mit den in den Abgasen enthaltenen flüchtigen Produkten an. In A 15 scheidet sich als obere Schicht öliges Kondensat ab, das von Zeit zu Zeit abgezogen werden kann. Von dem mit wasserlöslichen flüchtigen Oxydationsprodukten angereicherten Wasser wird ebenfalls von Zeit zu Zeit ein Teil abgezogen und durch Frischwasser ergänzt.

Betriebsbedingungen in Op. 143:

<u>Dauer der Oxydation:</u>	verschieden nach Ausgangsmat. 3 - 12 Stunden
<u>Durchsatz pro Tag pro Ofen:</u>	800 - 3200 kg
<u>Temperatur:</u>	110 - 115°
<u>Luftmenge:</u>	160 cbm/Std.

Beabsichtigte Verbesserungen.:

- 1) Der nächste Oxydationsturm soll größeren Durchmesser bei gleicher Höhe erhalten.
- 2) Der Ofen soll entsprechend Fig. 9b ausgeführt werden.

2. Waschung des Oxydationsproduktes.¹⁾

800 kg Oxydationsprodukt aus dem Heizbaren Vorratsbehälter (A 11) werden mit 400 Liter Wasser in einem Aluminiumbehälter (B 1) unter Rühren und Erwärmen auf 80-90° (mit Hilfe einer Dampfschlange) gewaschen. Nach 1/2-stündiger Absitzzeit wird die wässrige, gelb gefärbte Schicht abgelassen und das Oxydationsprodukt ein zweites Mal mit 400 Liter Wasser gewaschen. Nach Ablauf einer Stunde wird das nun fast farblose Waschwasser abgetrennt und das gewaschene Oxydationsprodukt in den Verseifungsprozeß gegeben (Vorratsbehälter B 3).

Betriebsbedingungen in Op. 143:

Dauer dieser Arbeitsstufe: 4 Stunden

Durchsatz: 4800 Oxyd. Prod./Tag

Temperatur: 80 - 90°

Druck: 0 Atü

Beabsichtigte Verbesserungen:²⁾

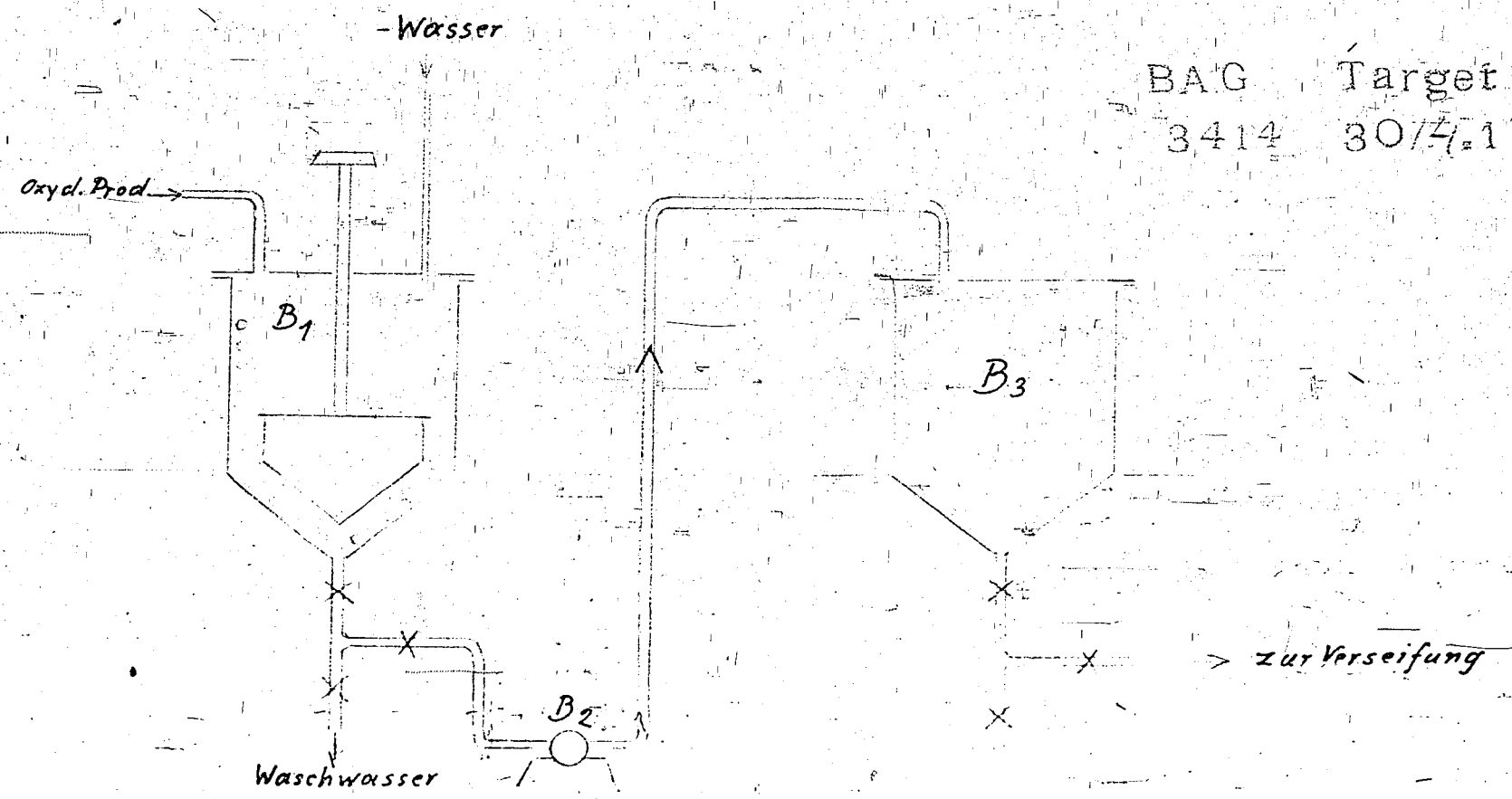
Das beschriebene diskontinuierliche Waschverfahren wird in kurzem kontinuierlich durchgeführt werden; das Oxydationsprodukt wird dabei einen aus Aluminium angefertigten, mit Verteilungskörpern gefüllten Turm (B 6) durchlaufen. Es wird aus einem Vorratsgefäß (B 4) mittels einer Pumpe (B 5) von unten in den Turm gefördert und von oben mit Wasser berie-selt. Das gewaschene Produkt verläßt den Turm am oberen Ende und gelangt über einen Wasserabscheider (B 7) in den Vorrats-behälter (B 8).

1) Vgl. Schema B I

2) " " B II

Schema BI

BAG Target
3414 30/4.17



Diskontinuierliche Waschanlage

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
OH-Formal A 4 (210-237)

0585

ERläuterungen zu Schema B I und B II

Wäsche

Positionsvers.	Apparate-Bezeichnung	Lösung	Fassungsraum	Nutzraum	Einfüllprodukt	Spez. Gew.	Werkstoff	Arbeitsbedingungen		
								Druck AtD	Temp.	
B 1	Rührgefäß		2000	1600	Oxyd. Produkt		Aluminium	0	90°	300
B 2	Kreiselpumpe	20 cbm/h			gewaschenes O.Pr.		V A 2	3	"	
B 3	Vorratsbehälter		2000	1600	"		Aluminium	0	80°	
B 4	Vorratsbehälter		2000	1600	Oxydationsprodukt		Aluminium	0	90°	
B 5	Kreiselpumpe	20 cbm/h			Oxydationsprodukt		V A 2	3	90°	
B 6	Wäscher		2000	2000	gewaschenes O.Pr.		Aluminium	0	80°	
B 6b	Ablaufvorrichtung				Waschwasser		"			
B 7	Abscheider		75	70	gewaschenes O.Pr.		"			
B 8	Vorratsbehälter		2000	1600	"		"		90°	
B 2	Kreiselpumpe	20 cbm/h			"		V A 2		90°	

50590

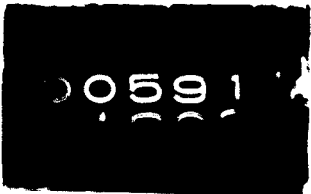
3. Verseifung und Abtrennung des Unverseifbaren I 1)

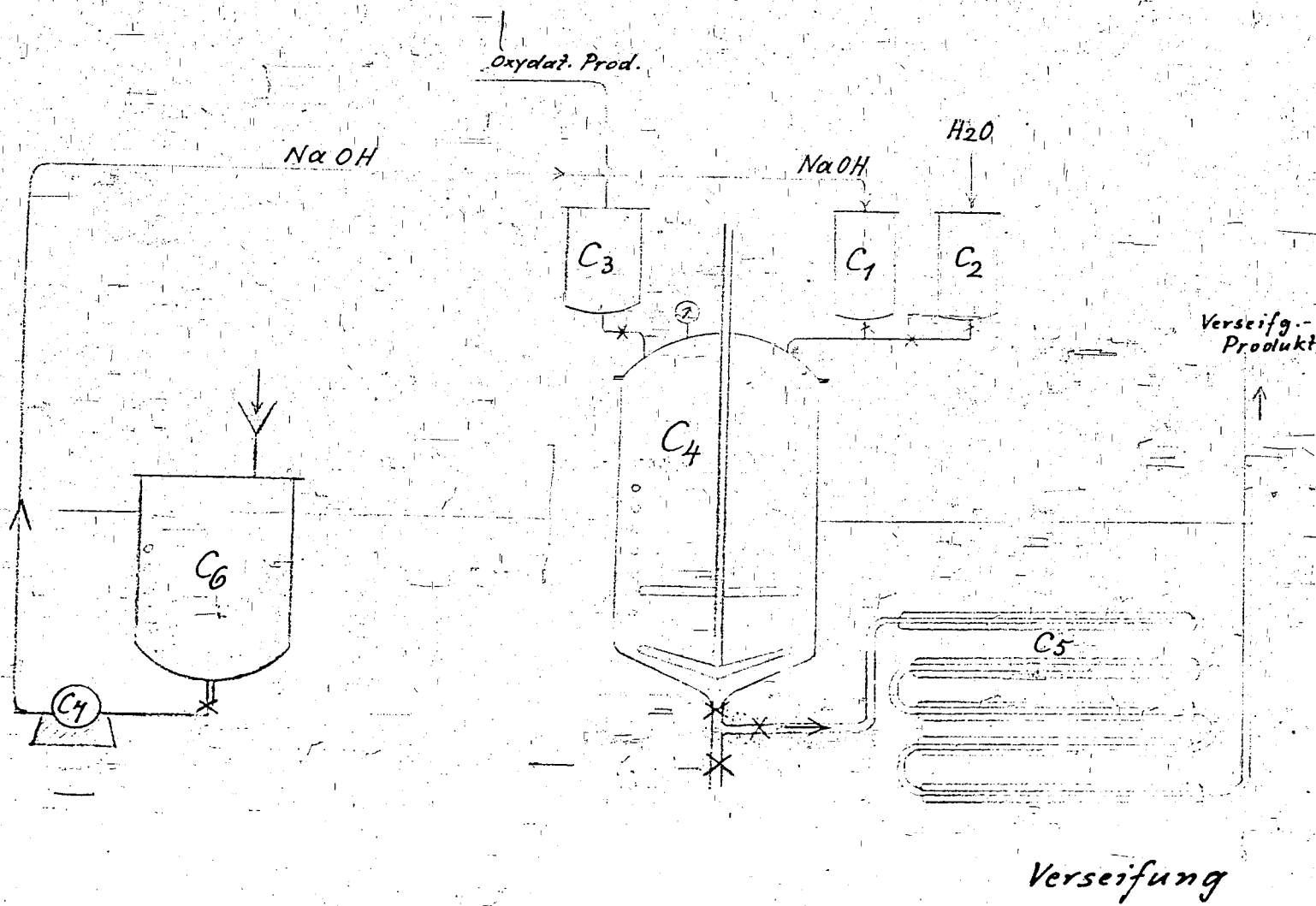
800 kg gewaschenes Oxydationsprodukt werden aus dem Meßbehälter (C 3) in den Verseifungskessel (Rührautoklav, C 4) in welchem 140 kg 35,5%ige Natronlauge (95% der ber. Menge) aus dem Vorrats- und Meßgefäß (C 6) vorgelegt sind, im Laufe von 1/2 Stunde bei etwa 90° unter Rühren zulaufen gelassen. Dann wird die Temperatur auf 150° gesteigert und bis zur vollständigen Verseifung noch 1/2 Std. weitergerührt. Nach der Verseifung wird das Produkt über einen Kühler (C 5) zum Absitzenlassen des Unverseifbaren I in einen Rühr- und Absitzbehälter (E 1) gedrückt, in welchem das Verseifungsgemisch mit 800 Liter 40-50%igem Alkohol aus den Behältern E 9 kurz durchrührt wird und 1/4 Stunde bei 50° stehen bleibt. Es bilden sich zwei Schichten: die untere, die Seifenlösung, wird durch eine eiserne Filterpresse (E 3) mit Hilfe der Pumpe (E 2) in einen eisernen Vorratsbehälter (E 4) gepumpt; die obere Schicht, das Unverseifbare I, wird zur Gewinnung der darin enthaltenen Reste von Alkohol über den mit indirektem Dampf beheizten Verdampfer (E 12) gepumpt, dann durch die Pumpe (E 15) in eine Kolonne (E 16) gefördert und hier mit direktem Dampf geblasen, um das mit dem ^{verdünnten} Alkohol aus dem Behälter (E 9) in das Unverseifbare I gelangende Benzin zurückzugewinnen. Dann wird das Unverseifbare I zur Oxydation zurückgegeben.

Betriebsbedingungen in Op. 143:

<u>Dauer dieser Arbeitsstufe:</u>	4 Stunden
<u>Durchsatz:</u>	4800 kg Oxyd. Prod./Tag
<u>Temperatur im Rührautoklaven:</u>	150°
<u>Druck im Rührautoklaven:</u>	5 Atm.

1) Vgl. Schemata C u. E





I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297)

Verseifung

Schema C

00592

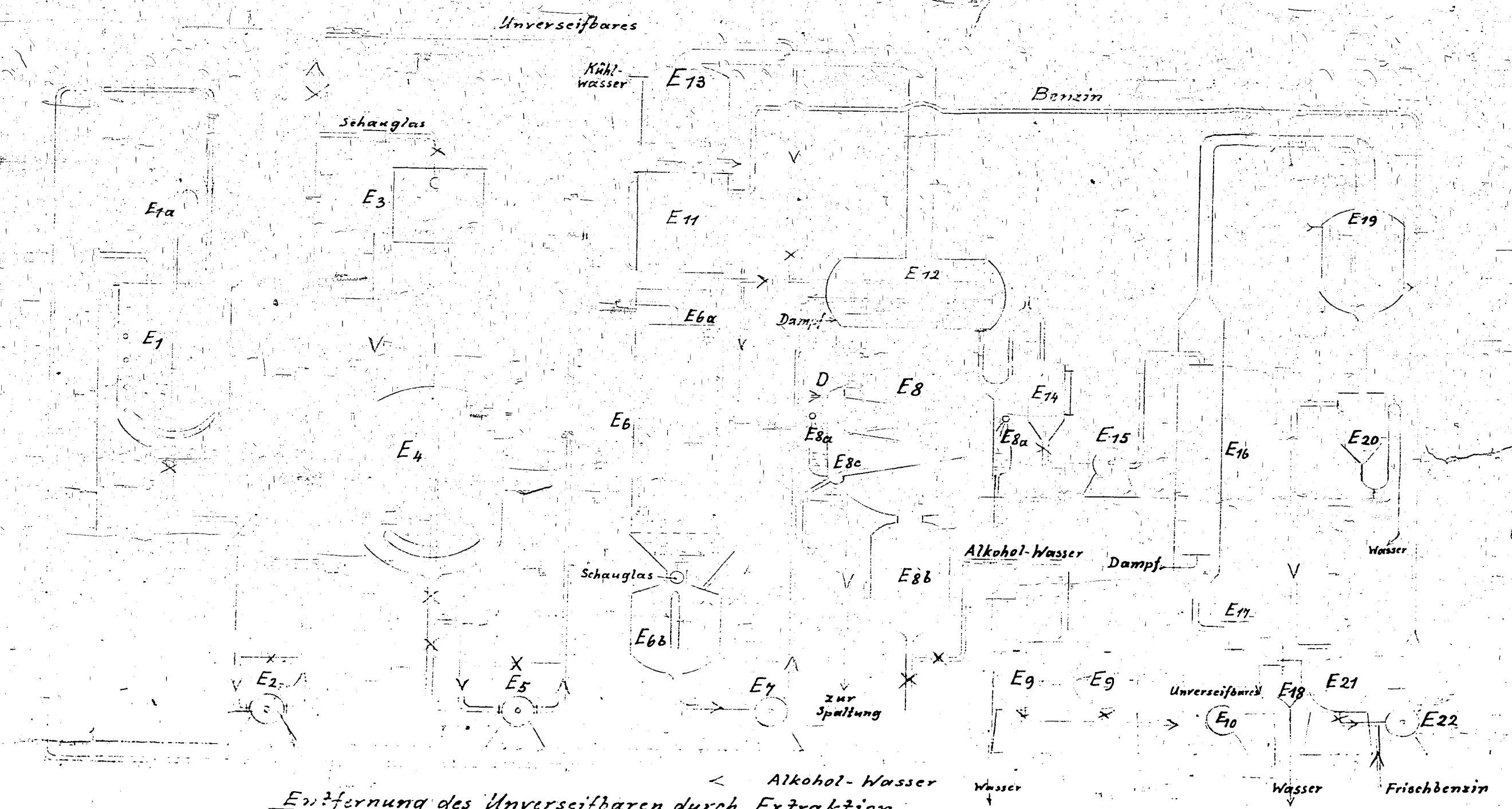


Erläuterungen zu Schema C.

Verseifung.

Positions-Nr.	Apparate-Bezeichnung	Stundenleistung	Fassungsraum l	Nutzraum l	Einfüllprodukt	spez. Gew.	Werkstoff	AtU	C°
C 1	Meßgefäß		30	30	35,5 %ige Natronlauge		Eisen	0	20°
C 2	"		50	50	Flußwasser		"	0	20°
C 3	"		110	100	gew/Oxyd. Prod.		Aluminium	0	90°
C 4	Bührautoklav		1200	1000	Verseifungsprod.		Eisen	5	150°
C 5	Kühler			2 qm	"		"	0	90°
C 6	Vorratsbehälter ind. Dampf		1000	800	35,5%ige Natronlauge		"		20°
C 7	Zahnradpumpe	250/500 Ltr/h			"		"	1	20°

00593



Entfernung des Unverseifbaren durch Extraktion

Schema E

0594

Erläuterung zu Schema E.

Abtrennung des Unverseifbaren durch Extraktion.

Positions-Nr.	Apparate-Bezeichnung	Std.-Leistung <i>l/h</i>	Fassungsraum <i>l</i>	Nutzraum	Einfüllprodukt	Spez. Gew.	Werkstoff	Atm	C°
E 1	Rühr- u. Absatzbehälter		2150	1800	Verseifungsprodukt + 50 %iger Alkohol		Eisen	0	50°
E 1a	Rückflußkühler						Eisen		
E 2	Zahnradpumpe	500 - 1000			" "		Eisen	0,5	50°
E 3	Filterpresse (vgl. D. 1)	1000			Lösung des Verseifungsproduktes		Eisen	0,5	50°
E 4	Zwischenbehälter		2500	2000	" " "		Eisen	0	50°
E 5	Zahnradpumpe	250 - 500			" " "		Eisen	1	50°
E 6	Extraktor m. Füllkörper		2250		" " " + Benzin		Eisen	0	50°
E 6a	Seifenverteiler						Eisen		
E 6b	Seifensammler			50	Lösung der Rohseife		Eisen		50°
E 7	Zahnradpumpe	250 - 500			" " "		Eisen	1	50°
E 8	Stufenverdampfer				Rohseife		Eisen und Al	0	100°
E 8a	Kühlwasserberieselung						Eisen		
E 8b	Schlängenkühler	50 - 80			Alkoholwasser		Al		
E 8c	Seifensammler	25 - 50			Rohseife		V2a		50°
E 9	2 Wechselvorlagen		300	300	Alkoholwasser		Eisen	0	
E 10	Zahnradpumpe	500 - 1000			" "		Eisen	1	
E 11	Vorratsbehälter m. Dampf- schlange		300	250	Benzin		Eisen	0	50°
E 12	Röhrenverdampfer	250			Benzinlösung		Eisen	0	100°
E 13	Röhrenkühler	250			Benzin		Eisen	0	20°
E 14	Zwischenbehälter		50	25	Unverseifbares		Eisen	0	50°
E 15	Zahnradpumpe	250 - 500			" "		Eisen	1	50°
E 16	Stripper		200	200	" "		Eisen	1	50°
E 17	Kondensatopf				" "		Eisen		
E 18	Abscheider		100	100	" "		Eisen		70°
E 19	Röhrenkühler	75			Benzin + H ₂ O (1 : 2)		Eisen		
E 20	Abscheider		25	25	" "		Eisen		20°
E 21	Vorlage		300	300	Benzin		Eisen		20°
E 22	Handflügelpumpe	500			" "				

00595

4. Abtrennung des Unverseifbaren II durch Extraktion¹⁾

Aus dem Vorratsbehälter (E 4) wird mit der Zahnrads-
pumpe (E 5) die wässrig-alkoholische Lösung des Verseifungs-
produktes in den mit 1500 Liter Benzin beschickten, etwa 3 m
hohen Extraktor (E 6) gepumpt, in welchem die Seifenlösung im
Gegenstrom über Verteilungskörpern (z.B. Berlsattel oder Kie-
selstein) mit Benzin extrahiert wird. Das Benzin fließt aus
einem hochstehenden Behälter (E 11) zu und wird im unteren Teil
in den Extraktor (E 6) eingeführt, worin es zufolge des gerin-
geren spezifischen Gewichtes gegenüber der Seifenlösung von
selbst hochsteigt und dabei die Seifenlösung extrahiert.

Die Benzinlösung mit dem Unverseifbaren II fließt vom
oberen Teil des Extraktors (E 6) in den Röhrenverdampfer (E 12)
(ebenso wie das Unverseifbare I aus dem Abscheider E 4) über.
Das abdestillier^{en}de Benzin wird über den Kühler (E 13) in den
hochstehenden Vorratsbehälter (E 11) zurückgeführt, womit der
Benzinkreislauf geschlossen ist.

Das den Verdampfer (E 12) verlassende Unverseifbare II
wird über die Zwischenbehälter (E 14) und die Pumpe (E 15) in
die Abtreibekolonne (E 16) (Stripper) gepumpt, in die Wasser-
dampf eingeblasen wird. Das von Benzin befreite Unverseifbare II
wird von Wasser getrennt (in E 18); evtl. nochmals gewaschen
und zur Oxydation zurückgeführt. Das Kondensat von der Kolonne
(E 16) bzw. dem Kühler (E 19) wird in dem Scheidegefäß (E 20)
getrennt. Das darin oben austretende Benzin wird in den Vor-
ratsbehälter für Benzin (E 21) bzw. von hier aus mit Hilfe
der Zahnrads Pumpe (E 22) in den hochstehenden Benzinbehälter

1) Vgl. Schema E

(E 11) in den Kreislauf zurückgeführt.

Die extrahierte Seifenlösung wird in einem unter dem Extraktor (E 6) befindlichen Behälter (E 6b) gesammelt und auf einem durch ein Schauglas zu beobachtenden konstanten Flüssigkeitsstand gehalten durch einen mit der Zahnradschleuse (E 7) geregelten Abfluß. Die Seifenlösung gelangt dann über ein Schauglas in den Stufenverdampfer (E 8), in dem sie über 4, mit gedrosseltem Hochdruckdampf beheizten, geneigt angeordneten Blechen aus Eisen rieselt. Die entstehenden Brüden werden bereits an der Wand des Verdampfers (Aluminium), die mit Kühlwasser be- rieselt wird, kondensiert, dann im Kühler (E 8b) gekühlt. Das Kondensat aus verdünntem Alkohol und Benzin, das in der Seifenlösung gelöst war, wird in die Vorratsbehälter (E 9) abgelassen und wieder in den Kreislauf zurückgegeben.

Die eingedampfte Seifenlösung verläßt mit 50% Wassergehalt den Verdampfer (E 8) über einen Syphon (E 8c) und gelangt zur Spaltung.

Betriebsbedingungen:

Leistung der Anlage: 2400 kg/Tag Oxydationsprod.

100 kg wässrig-alkoholische Seifen-
lösung/Std.

Temperatur: 40 - 45°

Benzinumlauf: 240 Liter/Std.

5. Hochtemperaturverseifung und Entfernen des Unverseifbaren II
durch Destillation.¹⁾

a) Niederdruckstufe.

500 Teile Oxydationsprodukt werden in einem eisernen Autoklaven (C₄) 1/4 Stunde bei 150° mit der berechneten Menge 10-15%iger Natronlauge gerührt. Das wasserhaltige Verseifungsprodukt läßt man 1 Stunde zwischen 130 und 150° unter Druck stehen. Während dieser Zeit trennt sich die Seifenlösung von dem Unverseifbaren I. Man scheidet bei 150° unter Druck die untere wässrige Seifenlösung von den abgeschiedenen 200 Teilen Unverseifbarem I ab und gibt dieses letztere durch eine Filterpresse (D 2) zur Oxydation zurück.

Die das Unverseifbare II enthaltende Seifenlösung wird aus dem Autoklaven durch die Filterpresse (D 1) in ein Rührgefäß (D 3) geleitet und darin mit Wasser verdünnt, bis die Seifenlösung einen Wassergehalt von 60-70% besitzt. Durch indirekten Dampf hält man die Temperatur auf 60-70°.

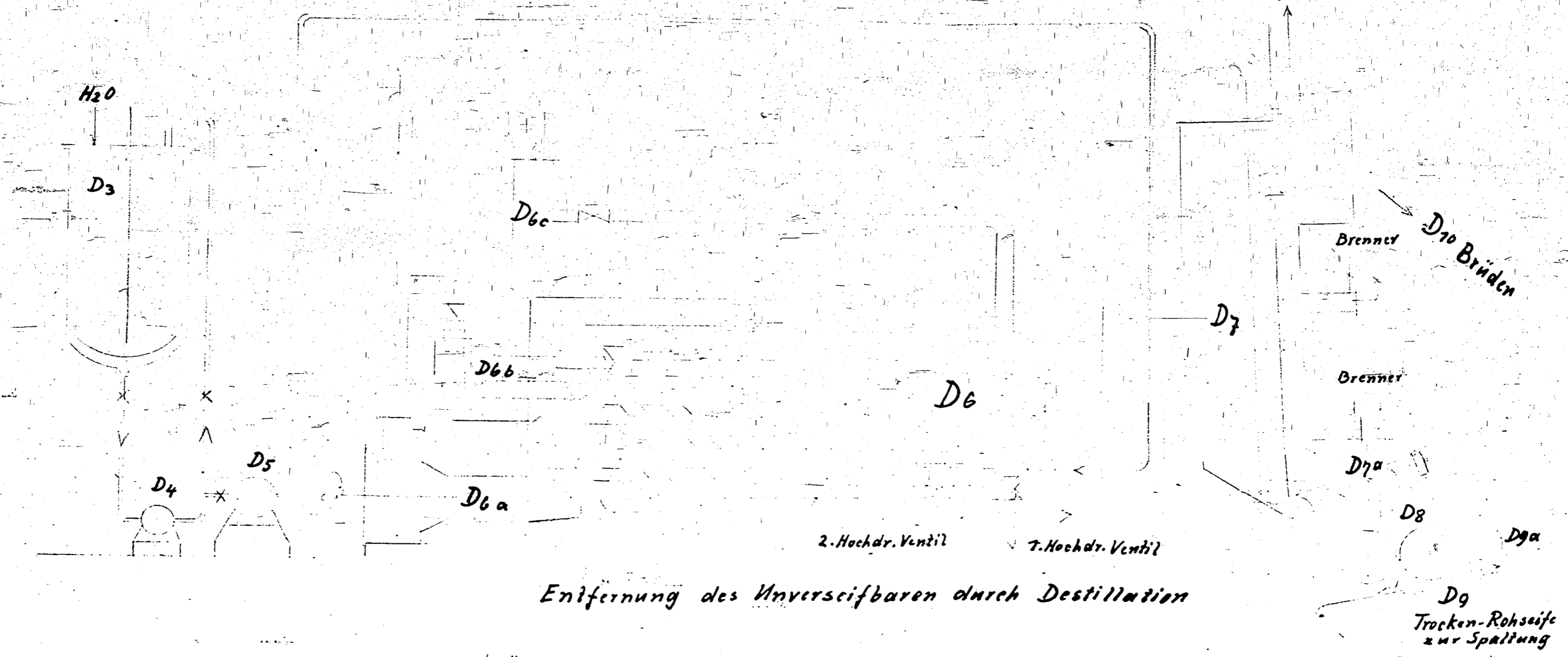
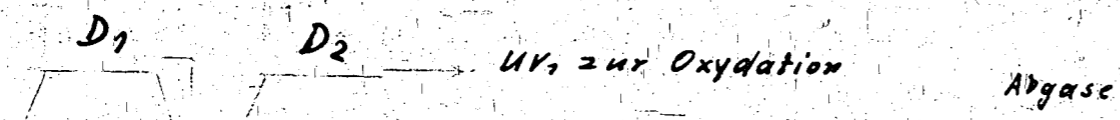
b) Hochdruckstufe.

Aus dem Vorratsbehälter (D 3) wird ein Teil der Seifenlösung mittels einer Niederdruckpumpe (D 4) zur Hochdruckpumpe (D 5) und der andere Teil im Kreislauf zurück in den Vorratsbehälter (D 3) befördert. Von der Hochdruckpumpe (D 5) aus gelangt das Produkt in die eigentliche Hochtemperaturverseifungsstufe (D 6). Diese Apparatur besteht aus einem 450 m -

1) Vgl. Schemata D I u. D II

Schema D1

Verseifungsprodukt



Entfernung des Unverseifbaren durch Destillation

BAG 1a. 8 t
34.4 3-14.11

