

"THE SYNTHESIS OF H.C.^s AND CHEMICALS

FROM CO AND H₂"

SECTION VII

ATTACHMENT

26 GERMAN DOCUMENTS

VII. 1.

AWP

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Aufgabe : 813
Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Schr.
Geheim!
Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 3 des NSG.
Weitergabe nur verflochten bei Weiterführung als „Einschreiben“.
Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimerem Verfaßung.

Bearbeiter: Gemassner, Berg.

Stand am 1. Oktober 1944

Der Tätigkeitsbericht über den Stand der Arbeiten vom 1. April 1944 wurde leider am 12. Mai vernichtet. In diesem Tätigkeitsbericht sind daher alle Arbeiten die seitdem 1. Februar 1944 durchgeführt wurden mit aufgeführt.

Oxierung von i-Nonylen aus Uerdingen.

Zur Herstellung von p-Oxybenzoesäureester besteht Interesse an reinen mittelkettigen Alkoholen und es wurde von Uerdingen der Wunsch geäußert aus i-Nonylen (Propylenpolymerisat) über die O-fraktion eine größere Menge i-Decylalkohol herzustellen.

Nachdem einige Kleinversuche in Autoklaven durchgeführt worden waren, wurde in der Oxoanlage in 10 Versuchschargen ca 1 Tonne i-Nonylen umgesetzt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen.

Technisches i-Nonylen (Siedebereich 130-160°) läßt sich zu 75% oxieren wobei reichlich 60% monomeres i-Decylalkohol entsteht. Durch Destillation läßt sich der i-Decylalkohol in über 95%iger Reinheit abtrennen (Siedebereich 207-230°C). Durch eine Nachhydrierung über Kontakt 1930 lassen sich ca 25% des Destillationsanlasses in monomeren i-Decylalkohol überführen.

Die Ergebnisse der i-Nonylenoxierung wurden im Laborbericht 467/44 vom 20. Juli 1944 zusammengefaßt.

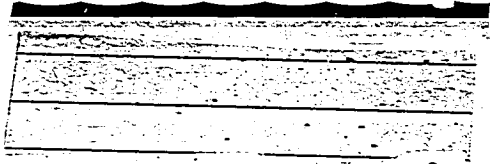
Einer technischen Oxierung stehen keinerlei Schwierigkeiten entgegen. Es bestand der Plan eine größere Menge (einige Kesselwagen) i-Nonylen in Leuna zu oxieren, um neben der Gewinnung größerer Mengen Alkohol vor allem Erfahrungen bei der kontinuierlichen Fahrweise zu gewinnen. Unter den gegebenen Verhältnissen sind diese Pläne zurückgestellt worden.

Untersuchung und Oxierung von Neutralteil der Palatinol HS Fabrikation.

Von Dr. Jagemann wurde uns Neutralteil aus der neu in Leuna eingerichteten Palatinol HS Fabrikation gegeben um die Verwendung als Rohstoff für Oxoalkohole zu prüfen. Das Produkt enthält nach unseren Untersuchungen etwa 40% Alkohole und müßte daher vorher dehydralisiert werden. Da die höher siedenden Anteile des Neutralteils für einen Sonderzweck (als Lacklösungsmittel) eingesetzt werden sollen, wurde auf die bis 130° siedende Fraktion besonderes Augenmerk gelegt. Die bis 130° siedende Fraktion beträgt nur 15% des Gesamtneutralteils und läßt sich zu 75% in Oxoalkohole überführen.

Herstellung von i-Anyllalkohol durch Oxierung von i-Butylen.

Für gewisse Zwecke erweist sich der aus der i-Butylölsynthese gewonnene i-Anyllalkohol nicht genügend rein. Es besteht daher der Wunsch einen anderen technischen Syntheseweg aufzufinden, der reineren i-Anyllalkohol liefert. Da es für uns auch erfahrungsmäßig sehr lehrreich erschien in größerem Maßstab mit einem so niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie i-Butylen zu arbeiten, wurden Versuche in 458a in Angriff genommen.



Es konnte bei den Versuchen nur diskontinuierlich gearbeitet werden. In einem Ofen wurde eine etwa 10% Kontakt enthaltende Maische vorgelegt. Als Amalgamflüssigkeit diente für den ersten Ansatz n-Propyl. Für alle weiteren Ansätze diente der durch Synthese hergestellte i-Äthylalkohol selbst. Das i-Butylen wurde gemischt mit dem Kreislaufgas unten in den Synthesenofen flüssig eingeführt. Die Zuführung des i-Butylens erfolgte so langsam, daß es im Ofen weitgehend vollständig reagieren konnte. Die Reaktionstemperatur die für i-Butylen erforderlich ist, liegt etwas über der kritischen Temperatur des i-Butylens (Reaktionstemperatur = 155-160° Kr. Temp. = 150,7°).

Der primär entstehende Aldehyd wurde im selben Ofen mit Wasserstoff zum Alkohol weiter hydriert. Die Maische wurde sodann filtriert. Der Kontakt konnte wieder eingesetzt werden. Die Verluste waren bei einigen Versuchen besonders hoch, da es am Anfang nicht immer gelang das i-Butylen in Reaktion zu bringen. Es wurde dann zum größten Teil aus dem Ofen getragen und fand sich in Abscheidern etc. wieder.

Aus dem nach der Hydrierung erhaltenen Rohalkohol läßt sich durch einmalige sorgfältige Destillation reiner i-Äthylalkohol herstellen. 100 l i-Äthylalkohol der so gewonnen werden war, würde an I.C.-Grüschheim zur Herstellung von Xanthoensäureestern benutzert.

Der rohe Oxidationsanfall enthält nur ca 50% i-Äthylalkohol-3-Methylbutanol-1. Der Rest besteht aus Ester, Acetal; Die Versuche, durch Nachhydrierung eine Ausbenteerweiterung an gewünschtem i-Äthylalkohol zu erhalten, mußten leider vor dem Erreichen brauchbarer Ergebnisse abgebrochen werden.

Das in 458a benutzte Herstellungsverfahren läßt sich nicht als technisches Verfahren ansprechen. Es würde aber hierbei Erfahrungen gesammelt, die die Möglichkeit der technischen kontinuierlichen Oxidierung von i-Butylen im Mischverfahren sicher erwarten lassen.

Die Arbeiten der i-Butylenoxidierung wurden zusammengefasst und werden demnächst in einem Laborbericht mitgeteilt werden.

Nachweis kleiner Mengen Sauerstoff in Stickstoff.

Zur Kontrolle des über kleinen Eisenkontakt gereinigten Stickstoff in 458a (siehe Aufgabe 313a) wurde eine Sauerstoffbestimmung entwickelt. Der Sauerstoffgehalt liegt nach der Reinigung unter 0,02%, so daß ein Nachweis mit Manganacetat-Analyse nicht möglich ist. Um jedoch eine laufende Kontrolle des Sauerstoffgehalts zu haben und ein Ausschlagen des Reiniigers sofort zu erkennen, wurde eine Nachweismethode mit einer Indigolampe ausgearbeitet. Das Prinzip dieser Bestimmung ist kurz folgendes. Es wird eine Indigolampe hergestellt mit einem Überdruck an Luft, die über einen Manganoxydchlorid- und eine Fritte filtriert. Die klare gelbliche Indigo-Lösung gelangt in eine Waschflasche, durch die der zu untersuchende Stickstoff geleitet wird. Der durchgeleitete Stickstoff wird mit einer Gasuhr gemessen. Bei 0,2 ccm O₂ färbt sich die Lampe bereits blau. Die Bestimmung ist also sehr empfindlich. Bei z.B. 0,01% Sauerstoff im Gas müssen nur 2 l Gas durch die Waschflasche geleitet werden, um die Umschlag einzutreten. Die Kontrolle der Bestimmung wurde durch die Manganoxydchloridmethode und durch ein neues Wärmebestimmungsverfahren der Betriebskontrolle (Dr. G. Müller) durchgeführt. In laufendem Betrieb kann die Indigo-Methode nur wenige Tage vor dem 12. Mai eingesetzt werden.

Ersatz der Kontakttragersubstanz durch Palladium.

Um Ventile zu sparen, beziehungsweise die schwer zu beschaffenden Hartmetalleinsätze zu sparen, wurden Versuche unternommen an stark so leitenden Kontaktträger Kieselgur durch Palladium zu ersetzen. Für diesen Zweck wurde eine kleine HV.-Apparatur zusammengestellt, bestehend aus einer Balcke-Pumpe, einem Hochdruckabschleifer, einer Hochspannungsquelle und einem Niederdruckgefäß aus dem die Leiche-Pumpe wiederansaugt.

Die Apparatur wurde mit Öl gründlich gesäubert und schliesslich mit reinem Öl 24 Std. lang gefahren um zu sehen, ob die Ventile mit reinem Öl halten. Ein gewöhnliches Hochdruckventil hielt hierbei ausserordentlich und musste während der ganzen Betriebszeit nicht verstellt werden.

Beim Zündischen von feinem Palladium musste nach wenigen Minuten das Ventil nachgestellt werden. Nach insgesamt 30 Minuten war das Ventil so stark durchgeschliffen, dass sich der Stand bei ca. 100 l stündlicher Einspritzmenge nicht mehr halten liess.

Die Versuche wurden 3 x mit dem gleichen Ergebnis ausgeführt. Die erfolgreicheren Austausch harter Kontaktstoffe durch Palladium oder ähnliche weichen mineralische Stoffe zur Vermeidung der Drosseln scheint demnach aussichtslos.

Oxidation von Cyclohexen.

Es wurde mit Versuchen begonnen über die Oxidation von Cyclohexen zum Hexahydrobenzylalkohol, Dehydratisierung desselben zum Methylenglykolaldehyd und nochmaliger Oxidierung, Hydrierung zum 2-Cyclohexylmethylalkohol hervorzuführen. Dieses sollte durch Abspaltung von Wasser in Cyclohexylmethylol überführt werden, dessen Molekulargewicht zur Darstellung von Kunststoffen durch Polymerisation sich vermindern werden soll. Es soll somit versucht werden, bei Einsatz geeigneter Olefine durch wiederholte Hintereinanderausführung von Oxidation und Dehydratisierung an bestimmten Körperklassen zu gelangen, die aus Ziel, die bei diesen Vorgängen leicht entstehende Dimerisierungsneigung (Wanderung der Doppelbindung) möglichst zu vermeiden.

Die Oxidation des Cyclohexens wurde in 400g in einer 5 l. geräumigen Glasapparatur durchgeführt. 150-160 l. stündliche mit 4% Wasser von Ammoniumdichromat in Cyclohexen wurde eingesetzt mit einem vorgegebenen Durchfluss (nach Einstellung der Durchflussrate 400g/h) in der 100°C. erhitzt, durch einen Hochdruckabschleifer in ein Hochdruckgefäß, das im Hochdruckgefäß (200 kg/cm²) nach Einstellung des Spanns bis 60/100, wurde auf 200 kg/cm² aufgedrückt und nach Einstellung einer Gasströmung von 100 m³/h der Strom langsam erwärmt. Bei etwa 115-120°C trat Reaktion ein und eine vorübergehende Steigerung der Temp. auf 130°C konnte durch Abstellung der Heizung und sofortige Kühlung durch Wasser erreicht werden. Die Reaktion beruhigte sich wurde aus dem Netz fortlaufend nachgeliefert. Nach Abkühlung der Reaktion und Abkühlung auf 90°C (nach etwa 1 Stunde seit Reaktionsbeginn) wurde auf 10 Atm. entspannt die 3-mal mit 50 Atm. H₂ gesättigt, 220 Atm. H₂ aufgebracht und bei 60 m³/h auf 140°C erwärmt. Diese Temperatur wurde eine Stunde gehalten, wobei die Hydrierung vollständig verlief. Nach Abkühlung auf 30°C wurde der Ofen entleert. Der nach Abtrennung des Kontaktes erhaltene Hexahydrobenzylalkohol wurde im Hochdruckgefäß destilliert und der reine Hexahydrobenzylalkohol (von Schwachen mit 20% Äthylalkohol durch K. 104-105°C) in 70-75%iger Ausbeute, bezogen auf in die Oxidation eingesetzten Hexahydrobenzylalkohol, erhalten. Der Vorlauf ist schließlich einer kleinen Entschwefelung durch 15-20% der Rückstand von etwa 5% an nicht als hochsiedenden Nebenprodukte der Oxidation.

