

Oberhausen-Holten, den 11. Mai 1942

*S*  
G e h e i m !

512

### Verfahren zur Durchführung von Nitrierprozessen

Bei der Nitrierung organischer Verbindungen werden stets grosse Mengen frei, die ohne besondere Vorsichtsmassnahmen beträchtliche Temperaturerhöhung des Reaktionsgutes zur Folge haben und zu Bränden und Explosionen führen können.

Aus diesem Grunde war es schon immer notwendig, die bei Nitrierungen entstehende Reaktionswärme wirksam abzuführen. In die Nitriergefässe wurden daher Kühlschlangen und Vorrichtungen zur Durchmischung des Gefässinhaltes, z.B. mittels Pressluft eingebaut. Trotz dieser Massnahmen konnte die zu nitrierende Verbindung nur langsam in die Nitriersäure eingebracht werden. Wenn auf diese Weise auch im allgemeinen gute Nitrierergebnisse erhalten wurden, so war man gegen zuweilen unerwartet auftretende Temperaturerhöhungen dennoch machtlos und zur Vermeidung von Unglücksfällen oft gezwungen die Charge schnell in Wasser ablaufen zu lassen.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass sich Nitriergemische in ausserordentlich vorteilhafter und wirksamer Weise durch Einbringen von fester Kohlensäure (Trockeneis) unmittelbar kühlen lassen. Das zur Anwendung kommende Trockeneis wird zerkleinert und nach Bedarf einfach in das Reaktionsgefäss geschüttet. Zunächst schwimmt es auf der Nitriersäure, um sich meist bald nach begonnener Nitrierung schwebend in der Flüssigkeit zu verteilen. Die durch Verdampfung dabei entstehenden Gase entweichen laufend gutartig aus dem Reaktionsgemisch, wobei sie eine intensive Durchmischung desselben bewirken. Wider Erwarten tritt weder beim Eintragen des Trockeneises, noch bei der durch die starke Wärmeentwicklung einsetzenden schnellen Trockeneis-Verdampfung kein gefährliches Spritzen ein. Im Gegensatz zur Zugabe von Trockeneis zu anderen Flüssigkeiten, insbesondere zu Wasser, ist überraschender Weise eine Schaumentwicklung oder die Bildung gefrorener Schichten um die einzelnen Trockeneisteile nicht zu beobachten. Gerade der letztgenannte, ganz unerwartete Befund ermöglicht erst eine wirksame Kühlung durch un-

**mittelbare Zugabe von Trockeneis zur Reaktionsmischung.**

Die Vorteile des grossen Temperaturgefälles, das zwischen Trockeneis mit seiner niedrigen Verdampfungstemperatur und der zu kühlenden Flüssigkeit besteht, können sich nur dann im vollen Umfang auswirken, wenn eine dauernde Berührung zwischen Kühlmittel und Flüssigkeit möglich ist. Während bei Zugabe von Trockeneis zu wässrigen Lösungen der Kühleffekt nicht wesentlich über die Wirkung gleichgrosser Eisstücke hinausgeht, lassen sich bei der Behandlung von Nitriersäuren schon durch Zugabe verhältnismässig kleiner Trockeneis-Mengen intensive Kühlwirkungen erzielen.

Durch die Trockeneis-Zugabe wird die bei der Reaktion entstehende Wärme fast augenblicklich vernichtet. Die Geschwindigkeit der Nitrierung bestimmt das zeitliche Ausmass, in dem die feste Kohlensäure zuzuführen ist und umgekehrt. Ohne einen Mehrverbrauch an Kühlmittel kann man nur durch schnellere Zugabe des Trockeneises die Kühlung derart intensiv gestalten, dass bei Einhaltung normaler Reaktionstemperaturen mit der vielfachen der bei Wasserkühlung möglichen Zugabegeschwindigkeit des zu nitrierenden Stoffes gearbeitet werden kann. Der Verbrauch an Trockeneis richtet sich dabei nach der entstehenden Wärmemenge.

Durch die erfindungsgemässe Trockeneis-Verwendung kann die Leistungsfähigkeit einer vorhandenen Nitrieranlage beträchtlich gesteigert werden.

Neben dem Vorteil, dass man bei Gegenwart fester Kohlensäure in einem gewöhnlichen Kessel ohne Einbauten und Kühlvorrichtungen nitrieren kann, bietet die Kühlung mit Trockeneis noch zwei weitere Möglichkeiten.

Da bei den meisten Nitrierungen die einzuhaltenden Temperaturen zwischen 0 - 40<sup>o</sup>C liegen, kann man in normaler Weise zunächst mit Wasserkühlung arbeiten und den Zusatz von Trockeneis nur zur Erhöhung der Durchsatzgeschwindigkeit und als Ersatz für die häufig vorgenommene Pressluftührung verwenden. Da auch bei Anwendung von Trockeneis die Nitriertemperaturen grundsätzlich die gleichen sind, wie beim jetzt üblichen Nitrier-Verfahren bleiben etwa vorhandene Kühleinrich-

Durchschrift

tungen trotz der Anwesenheit von Trockeneis voll wirksam.

Besonders wertvoll ist das Verfahren jedoch dort, wo man, beispielsweise durch ungenügend zur Verfügung stehende Trockeneismengen oder aus anderen Gründen gezwungen ist, nach dem alten Verfahren mit Wasserkühlung zu arbeiten. Eine bereitstehende kleine Trockeneis-Menge erlaubt in solchen Fällen drohende Temperatursteigerungen augenblicklich abzufangen, um auf diese Weise den Verlust der Charge zu vermeiden.

Das Verfahren ist vorzugweise für die Nitrierung flüssiger Produkte geeignet. Aber auch bei der Nitrierung von festen Körpern lässt es sich erfolgreich verwenden. Besonders wertvoll ist es für die Herstellung von Nitroglyzerin und Nitrocellulose, da unzulässige Temperaturerhöhungen gerade hier besonders grosse Gefahren mit sich bringen.

Ausser zur Herstellung der soeben erwähnten Sprengstoffe ist das neue Verfahren bei der Nitrierung aliphatischer Alkohole besonders bedeutungsvoll. Eine Überschreitung der einzuhaltenden Reaktionstemperaturen führt hier zwar zu wenig gefährlichen Zersetzungserscheinungen. Die aliphatische Kohlenstoffkette wird jedoch bei zu hoher Temperatur angegriffen, wodurch das Nitrierprodukt unbrauchbar wird.

Höhere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel 1:

In 1600 g einer Nitriersäure, die aus 60 % konzentrierter Schwefelsäure und 40 % konzentrierter Salpetersäure bestand, wurden 400 g eines alkoholhaltigen Schweröls, langsam eingeführt, das aus einer zwischen 150 bis 340°C siedenden olefinhaltigen Fraktion der Kohlenoxydhydrierung durch katalytische Anlagerung von Wassergas und nachfolgender Hydrierung hergestellt war und eine OH-Zahl von 138 besass. Das Gefäss wurde von aussen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Bei einer eingehaltenen Temperatur von - 3°C nahm das Eintreten des Nitriergutes etwa 90 Minuten in Anspruch. Hierauf liess man das Gemisch noch 30 Minuten bei einer Temperatur von + 10°C stehen. Darauf wurde der erhaltene Salpetersäure-Ester in der üblichen Weise abgetrennt und ausgewaschen.

Durchschrift

Ausführungsbeispiel 2:

In 3600 g der im Beispiel 1 verwendeten Nitriersäure, die durch Zugabe von 500 g zerkleinertem Trockeneis auf  $-5^{\circ}\text{C}$  abgekühlt war, wobei nur ein Teil des Trockeneises verbraucht war, während der Rest teilweise auf der Säure schwamm oder in derselben verteilt war, wurden 900 g des im Beispiel 1 verwendeten alkoholhaltigen Schweröls in starkem Strahl innerhalb von etwa 1 Minute unter Rühren eingegossen. Die erhaltene Mischung liess man noch 30 Minuten bei  $10^{\circ}\text{C}$  stehen. Hierauf erfolgte die Aufarbeitung wie im ersten Beispiel.

Im Vergleich zur Wiskühlung hatte sich die Nitrierdauer auf ein Drittel der Zeit herabgesetzt, trotzdem mehr als die doppelte Nitriergut-Menge umgesetzt wurde.

Die Eigenschaften der erhaltenen Nitrierprodukte waren in beiden Fällen gleich. Es wurden beispielsweise jedesmal eine OH-Zahl von 0 und eine Neutralisationszahl von 0,5 festgestellt.

Ausser bei der Durchführung von Nitrierprozessen ist die Abführung von Reaktionswärme durch unmittelbares Eintragen oder Zumischen von Trockeneis in allen den Fällen von Vorteil, wo sich die flüssige Reaktionsphase hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, d.h. z.B. hinsichtlich spez. Gewicht, Zähigkeit, Oberflächenspannung usw., in gleicher Weise verhält, wie die üblichen Nitriersäuren.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Durchführung von Nitrierprozessen, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitriersäure durch unmittelbares Eintragen oder Zumischen von verfestigter Kohlensäure (Trockeneis) gekühlt wird.

2.) Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf die Nitrierung von höheren ein- oder mehrwertigen Alkoholen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Durchschrift

3176

G e h e i m !

Herrn Prof. Dr. Martin  
" Dir. Hagemann

Patentabteilung

AM

Abgesandt, den 20.5. 1942

Zurück am: 194

An Herrn

Dr. Roelen

Kennzahl: R 613

Kurzbezeichnung: Ausführung von Nitrier-  
prozessen unter Zusatz von  
Trockeneis, insbesondere bei  
der Nitrierung aliphatischer  
Alkohole

Die als Durchschrift beiliegende Patentanmeldung betr.:  
Verfahren zur Durchführung von Nitrierprozessen

wurde am 11.5.1942 auf Ihre Veranlassung eingereicht.

Aufgrund einer in der Laborleiter-Besprechung vom 4. Juni  
1941 getroffenen Vereinbarung werden Sie unter Rückgabe die-  
ses Formulares gebeten, über den Werdegang dieser Erfindung  
hierunter kurze Angaben zu machen. Hierbei wäre mitzuteilen:

- 1.) Von welcher Seite die der Erfindung zugrunde liegende  
Aufgabe gestellt wurde.
- 2.) Von welcher Seite der Lösungsvorschlag stammt.
- 3.) Wer an der experimentellen Versuchsarbeit so weit-  
gehend beteiligt ist, dass er berechnigte Erfinder-  
ansprüche erheben kann.

Anlage

1., 2. und 3.: *Hansen*

*Holtz,*  
den 6. VI. 42.

*Roelen*  
*Hansen*

118

Oberhausen-Holten, den 11. Mai 1942

517

### Verfahren zur Durchführung von Nitrierprozessen

Bei der Nitrierung organischer Verbindungen werden stets grosse Mengen frei, die ohne besondere Vorsichtsmassnahmen beträchtliche Temperaturerhöhung des Reaktionsgutes zur Folge haben und zu Bränden und Explosionen führen können.

Aus diesem Grunde war es schon immer notwendig, die bei Nitrierungen entstehende Reaktionswärme wirksam abzuführen. In die Nitriergefässe wurden daher Kühlleitungen und Vorrichtungen zur Durchmischung des Gefässinhaltes, z.B. mittels Pressluft eingebaut. Trotz dieser Massnahmen konnte die zu nitrierende Verbindung nur langsam in die Nitriersäure eingebracht werden. Wenn auf diese Weise auch im allgemeinen gute Nitrierergebnisse erhalten wurden, so war man gegen zuweilen unerwartet auftretende Temperaturerhöhungen dennoch machtlos und zur Vermeidung von Unglücksfällen oft gezwungen die Charge schnell in Wasser ablaufen zu lassen.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass sich Nitriergemische in ausserordentlich vorteilhafter und wirksamer Weise durch Einbringen von fester Kohlensäure (Trockeneis) unmittelbar kühlen lassen. Das zur Anwendung kommende Trockeneis wird zerkleinert und nach Bedarf einfach in das Reaktionsgefäss geschüttet. Zunächst schwimmt es auf der Nitriersäure, um sich meist bald nach begonnener Nitrierung schwebend in der Flüssigkeit zu verteilen. Die durch Verdampfung dabei entstehenden Gase entweichen laufend gutartig aus dem Reaktionsgemisch, wobei sie eine intensive Durchmischung desselben bewirken. Wider Erwarten tritt weder beim Eintragen des Trockeneises, noch bei der durch die starke Sauerstoffentwicklung einsetzenden schnellen Trockeneis-Verdampfung kein gefährliches Spritzen ein. Im Gegensatz zur Zugabe von Trockeneis zu anderen Flüssigkeiten, insbesondere zu Wasser, ist überraschender Weise eine Schaumentwicklung oder die Bildung gefrorener Schichten um die einzelnen Trockeneisteile nicht zu beobachten. Gerade der letztgenannte, ganz unerwartete Befund ermöglicht erst eine wirksame Kühlung durch un-

mittelbare Zugabe von Trockeneis zur Reaktionsmischung.

Die Vorteile des grossen Temperaturgefälles, das zwischen Trockeneis mit seiner niedrigen Verdampfungstemperatur und der zu kühlenden Flüssigkeit besteht, können sich nur dann im vollen Umfang auswirken, wenn eine dauernde Berührung zwischen Kühlmittel und Flüssigkeit möglich ist. Während bei Zugabe von Trockeneis zu wässrigen Lösungen der Kühleffekt nicht wesentlich über die Wirkung gleichgrosser Eisstücke hinausgeht, lassen sich bei der Behandlung von Nitriersäuren schon durch Zugabe verhältnismässig kleiner Trockeneis-Mengen intensive Kühlwirkungen erzielen.

Durch die Trockeneis-Zugabe wird die bei der Reaktion entstehende Wärme fast augenblicklich vernichtet. Die Geschwindigkeit der Nitrierung bestimmt das zeitliche Ausmass, in dem die feste Kohlensäure zuzuführen ist und umgekehrt. Ohne einen Mehrverbrauch an Kühlmittel kann man nur durch schnellere Zugabe des Trockeneises die Kühlung derart intensiv gestalten, dass bei Einhaltung normaler Reaktions-temperaturen mit der vielfachen der bei Wasserkühlung möglichen Zugabegeschwindigkeit des zu nitrierenden Stoffes gearbeitet werden kann. Der Verbrauch an Trockeneis richtet sich dabei nach der entstehenden Wärmemenge.

Durch die erfindungsgemässe Trockeneis-Verwendung kann die Leistungsfähigkeit einer vorhandenen Nitrieranlage beträchtlich gesteigert werden.

Neben dem Vorteil, dass man bei Gegenwart fester Kohlensäure in einem gewöhnlichen Kessel ohne Einbauten und Kühlvorrichtungen nitrieren kann, bietet die Kühlung mit Trockeneis noch zwei weitere Möglichkeiten.

Da bei den meisten Nitrierungen die einzuhaltenen Temperaturen zwischen 0 - 40° C liegen, kann man in normaler Weise zunächst mit Wasserkühlung arbeiten und den Zusatz von Trockeneis nur zur Erhöhung der Durchsatzgeschwindigkeit und als Ersatz für die häufig vorgenommene Pressluftströmung verwenden. Da auch bei Anwendung von Trockeneis die Nitriertemperaturen grundsätzlich die gleichen sind, wie beim jetzt üblichen Nitrier-Verfahren bleiben etwa vorhandene Kühleinrich-

Durchschrift

tungen trotz der Anwesenheit von Trockeneis voll wirksam.

Besonders wertvoll ist das Verfahren jedoch dort, wo man, beispielsweise durch ungenügend zur Verfügung stehende Trockeneismengen oder aus anderen Gründen gezwungen ist, nach dem alten Verfahren mit Wasserkühlung zu arbeiten. Eine bereitstehende kleine Trockeneis-Menge erlaubt in solchen Fällen drohende Temperatursteigerungen augenblicklich abzufangen, um auf diese Weise den Verlust der Charge zu vermeiden.

Das Verfahren ist vorzugsweise für die Nitrierung flüssiger Produkte geeignet. Aber auch bei der Nitrierung von festen Körpern lässt es sich erfolgreich verwenden. Besonders wertvoll ist es für die Herstellung von Nitroglycerin und Nitrocellulose, da unzulässige Temperaturerhöhungen gerade hier besonders grosse Gefahren mit sich bringen.

Ausser zur Herstellung der oben erwähnten Sprengstoffe ist das neue Verfahren bei der Nitrierung aliphatischer Alkohole besonders bedeutungsvoll. Eine Überschreitung der einzuhaltenden Reaktionstemperaturen führt hier zwar nur zu wenig gefährlichen Zersetzungserscheinungen. Die aliphatische Kohlenstoffkette wird jedoch bei zu hoher Temperatur angegriffen, wodurch das Nitrierprodukt unbrauchbar wird.

Nähere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel 1:

In 1600 g einer Nitriersäure, die aus 60 % konzentrierter Schwefelsäure und 40 % konzentrierter Salpetersäure bestand, wurden 400 g eines alkoholhaltigen Schweröls, langsam eingeührt, das aus einer zwischen 150 bis 340°C siedenden olefinhaltigen Fraktion der Kohlenoxydhydrierung durch katalytische Anlagerung von Wassergas und nachfolgender Hydrierung hergestellt war und eine OH-Zahl von 138 besass. Das Gemisch wurde von aussen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Bei einer eingehaltenen Temperatur von - 3°C nahm das Eintreten des Nitriergutes etwa 90 Minuten in Anspruch. Hierauf liess man das Gemisch noch 30 Minuten bei einer Temperatur von + 10°C stehen. Darauf wurde der erhaltene Salpetersäure-Ester in der üblichen Weise abgetrennt und ausgewaschen.

Durchschrift

5119

### Ausführungsbeispiel 2:

In 1600 g der im Beispiel 1 verwendeten Nitriersäure, die durch Zugabe von 500 g zerkleinertem Trockeneis auf  $-5^{\circ}\text{C}$  abgekühlt war, wobei nur ein Teil des Trockeneises verbraucht war, während der Rest teilweise auf der Säure schwamm oder in derselben verteilt war, wurden 90 g des im Beispiel 1 verwendeten alkoholhaltigen Schweröls in starkem Strahl innerhalb von etwa 1 Minute unter Rühren eingegossen. Die erhaltene Mischung liess man noch 30 Minuten bei  $10^{\circ}\text{C}$  stehen. Hierauf erfolgte die Aufarbeitung wie im ersten Beispiel.

Im Vergleich zur Abkühlung hatte sich die Nitrierdauer auf ein Drittel der Zeit herabgesetzt, trotzdem mehr als die doppelte Nitriergut-Menge umgesetzt wurde.

Die Eigenschaften der erhaltenen Nitrierprodukte waren in beiden Fällen gleich. Es wurden beispielsweise jedesmal eine OH-Zahl von 0 und eine Neutralisationszahl von 0,5 festgestellt.

Ausser bei der Durchführung von Nitrierprozessen ist die Abführung von Reaktionswärme durch unmittelbares Eintragen oder Zuzischen von Trockeneis in allen den Fällen von Vorteil, wo sich die flüssige Reaktionsphase hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, d.h. z.B. hinsichtlich spez. Gewicht, Zähigkeit, Oberflächenspannung usw., in gleicher Weise verhält, wie die üblichen Nitriersäuren.

### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Durchführung von Nitrierprozessen, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitriersäure durch unmittelbares Eintragen oder Zuzischen von verfestigter Kohlensäure (Trockeneis) gekühlt wird.

2.) Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf die Nitrierung von höheren ein- oder mehrwertigen Alkoholen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT