

Die Weiterverarbeitung des Lichtbogenacetylens

Von Dr. F. ZOBEL, Marl, Chemische Werke Hüls

Das nach dem Lichtbogen-Verfahren gewonnene Acetylen bedarf bei seiner Weiterverarbeitung der Beseitigung der Verunreinigungen. Unter den verschiedenen erprobten Reinigungsverfahren hat sich die Tiefkühlung am besten bewährt.

Nach dem Lichtbogenverfahren¹⁾ wird je nach dem Ausgangsmaterial ein 13- oder 16—17%iges Acetylen erzeugt, das neben unumgesetzten Kohlenwasserstoffen noch Äthylen und rund 50% Wasserstoff enthält. Der Chemiker wird sich zunächst bemühen, die bei dem Carbid-Acetylen ausgearbeiteten und erprobten Umwandlungsverfahren auf dieses verdünnte Acetylen anzuwenden. Auch wir sind diesen Weg gegangen, haben aber feststellen müssen, daß die chemische Umwandlung eines so verdünnten Acetylens gewisse Schwierigkeiten mit sich bringt. Vor allem ist die Ausbeute gering. Prinzipiell erwies sich die weitere Umwandlung des verdünnten Acetylens in allen Fällen als möglich, doch nahmen mitunter die Umsetzungsapparaturen unangenehm große Abmessungen an. Man entschloß sich daher, das verdünnte Acetylen vor seiner chemischen Weiterverarbeitung zu konzentrieren, so daß man sich auf diese Weise die für jede Umwandlung nötige Entwicklung sparen und einfach auf die bisher beim Carbid-Acetylen ausgearbeiteten Verfahren zurückgreifen konnte.

Extraktion des Acetylens

Obwohl es zahlreiche organische Flüssigkeiten gibt, die Acetylen ziemlich gut aus dem Lichtbogengas herauslösen, wenden wir Wasser an. Es ist zwar nicht das beste (1 Vol. löst bei 20° und 1 ata etwa 1 Vol. Acetylen), aber dafür das billigste und dazu eines der selektivsten Lösungsmittel. Insbesondere gelingt die Trennung von Acetylen und Äthylen mit Wasser sehr zufriedenstellend.

Acetylen-Konzentrierung

Zur Konzentrierung wird das verdünnte Acetylen unter 18 atü einer Wasserwäsche im Gegenstrom unterworfen, indem unten am Waschturm eine gesättigte Acetylen-Lösung abfließt und oben am Turm die acetylen-freien Gase (Kohlenwasserstoffe + Wasserstoff) entweichen, Bild 1. Durch entsprechende Entspannung der wäßrigen Lösung in verschiedenen Stufen und schließliches Absaugen im Vakuum wird so in einem Gang ein fast 98%iges Acetylen erhalten.

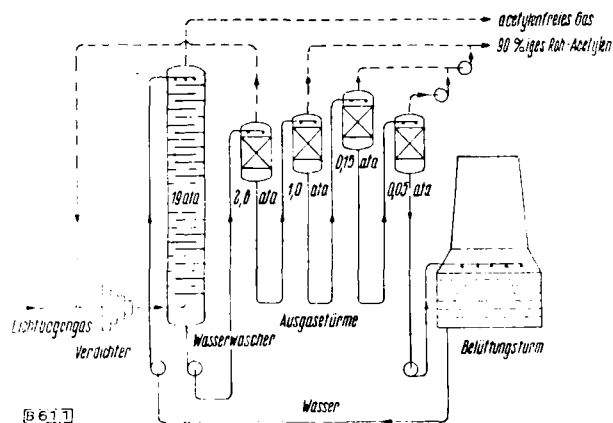


Bild 1
Schema der Acetylen-Konzentrierung

Verunreinigungen des Acetylens

Das so hergestellte Acetylen ist frei von den bekannten Verunreinigungen des Carbid-Acetylen (Schwefel- und Phosphorverbindungen), enthält aber, wie wir auch bei den Versuchen mit dem verdünnten Acetylen schon bemerken konnten, ebenfalls Beimengungen, die die chemische Weiterverarbeitung in ähnlicher Weise wie die Verunreinigungen des Carbidacetylen stören. Wie wir feststellen mußten, verhalten sich hier dem Acetylen chemisch sehr ähnliche Kohlenwasserstoffe wie Kontaktgifte, so daß eine

¹⁾ Vgl. P. Baumann, diese Ztschr. 20, 249 [1948]; dieses Heft.

Großchemie des Lichtbogenacetylens mit der Lösung der Reinigungsfrage steht und fällt. Bisher sind die Verunreinigungen nach Tabelle 1 festgestellt worden.

Tabelle 1
Verunreinigungen des Lichtbogenacetylens

Stoff	Siedepunkt °C	Schmelzpunkt °C	Dampfdr. bei -80° mm Hg	α ^{*)} 25 in Gasöl	Menge in g/m
Methylacetylen	-27,5	-104,7	40	15	40
Äthylacetylen	+ 8,5	-137	≈ 1	55	≈ 10
Vinylacetylen	+ 5,5	-	≈ 1	47	40
Diäcetylen	+ 9,5	-36	1,3	82	80
Methyldiacetylen	+ 55	unter -80	≈ 0,5	≈ 1000	≈ 2
Äthyldiacetylen	+ 87	.. -80	< 0,1	≈ 2000	≈ 5
Benzol	+ 80	+ 5,5	0,03	≈ 2000	30
Triäcetylen	70-80	> 0	?	?	≈ 1-3
Phenylacetylen	+ 143	-46	< 0,01	—	≈ 0,2

^{*)} Bunsen'scher Löslichkeitskoeffizient bei 25°

*) *Bunsen'scher* Löslichkeitskoeffizient bei 25°

Von den aufgeführten Verunreinigungen sind Verbindungen wie Methylacetylen, Äthylacetylen, Vinylacetylen, Benzol und Phenylacetylen vollkommen harmlos. Das Diacetylen dagegen, seinerzeit von *Strauß* und *Kollek*²⁾ genau untersucht, sowie seine Substitutionsprodukte stellen geradezu typische Kontaktgifte dar. Im übrigen sind sie, und mehr noch das Triacetylen, zerfallsfreudige und auch außerordentlich leicht polymerisierende Verbindungen.

Waschen mit Gasöl

Die erste Erfahrung, die wir bei den zahlreichen Gasreinigungsversuchen machten, war, daß man diese Verbindungen möglichst nicht konzentrieren oder einer erhöhten Temperatur-Behandlung aussetzen darf. Andernfalls scheiden sich Polymerisate ab, die abgesehen von ihrer Zerfallsneigung, schon genug mechanische Schwierigkeiten bereiten können. Wir kamen zwangsläufig allmählich dazu, die genannten Acetylen-Homologen durch Waschen mit Gasöl zu entfernen und das Öl durch einen entsprechenden Blasesgasstrom wieder zu regenerieren, Bild 2. Die ganze Reinigung arbeitete drucklos bei gewöhnlicher Temperatur und ergab an keiner Stelle irgendwelche nennenswerten Konzentrationen der leicht polymerisierbaren Verunreinigungen.

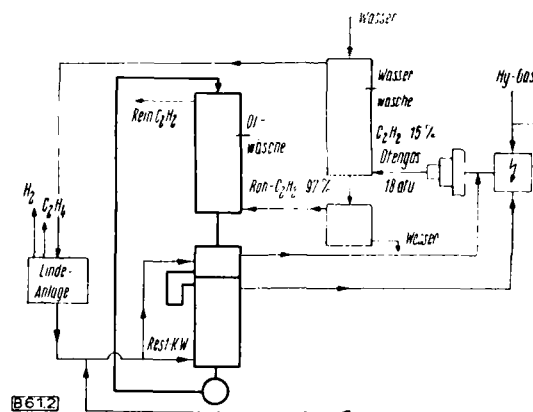


Bild 2
Schema der Ölwäsche

Naturgemäß konnten die Acetylen-Homologen bei diesem Verfahren nicht gewonnen werden. Außerdem mußte der Ölwäsche noch eine Behandlung des Gases mit konzentrierter Schwefelsäure nachgeschaltet werden. Immerhin lieferte diese kombinierte Öl- und Schwefelsäurewäsche ein Acetylen der gewünschten Reinheit.

Reinigung durch Tiefkühlung

Da die genannten Begleiter des Acetylens alle höher siedend als Acetylen, lag es nahe, auch eine Reinigung durch Abkühlung zu

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 1669 [1926].

versuchen. Es ergab sich, daß eine genügende Reinigung erzielt wird, wenn man bei Temperaturen von -80° , also noch oberhalb des Gefrierpunktes von Acetylen, arbeitet. Diese Tiefkühlung entfernt, mit Ausnahme des Methylacetylen, das auch bei -80° noch einen merklichen Dampfdruck besitzt, aber sonst nicht weiter stört, alle übrigen Begleiter radikal und liefert diese in konzentrierter flüssiger Form. Bild 3.

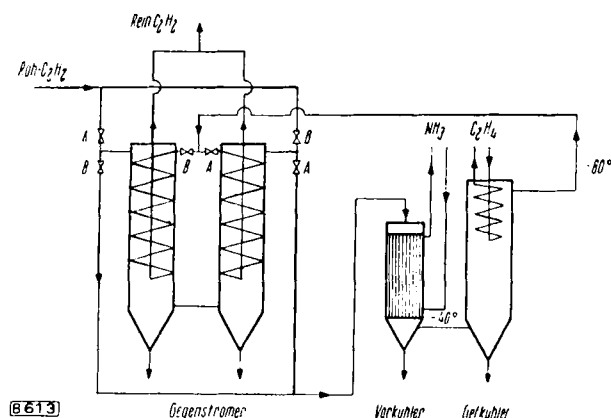


Bild 3
Tiefkühlung des Acetylens

Das ungereinigte Acetylen wird in umschaltbaren Gegenströmern dem -80° kalten Acetylen jeweils so entgegengeführt, daß das warm ankommende Rohacetylen den gerade eingefrorenen Gegenströmer auftaut und danach in dem 2. Gegenströmer von dem gereinigten, kalten Acetylen bis auf etwa -10° abgekühlt und vorgetrocknet wird. Die weitere Abkühlung erfolgt dann mit Ammoniak (-40°) und Äthylen (-80°).

reinigung vollständig und sind auch in der Lage, die an verschiedenen Stellen der Apparatur anfallenden flüssigen Verunreinigungen gefahrlos abzusaugen. Die Befreiung des Acetylen von dem am meisten störenden Begleiter, nämlich Diacetylen, gelingt so bis auf einen Gehalt von $1 \text{ g/m}^3 = 0,05\%$, was für alle weiteren Verarbeitungsprozesse vollkommen ausreichend ist. Darüber hinaus liefert das Tiefkühlverfahren auch ein absolut trockenes Acetylen, welches direkt für die Umsetzung mit Chlor oder zur Füllung von Acetylen-Flaschen verwendet werden kann.

Umsetzungen der gewinnbaren Homologen

Die gewinnbaren Homologen geben die vom Acetylen her bekannten Umsetzungen, von denen besonders diejenigen des Vinylacetyls schon seit längerer Zeit genau erforscht und beschrieben sind³⁾, so daß sich ein näheres Eingehen darauf erübrigt.

Als Hauptprodukt der nunmehr zugänglichen Acetylen-Begleiter interessiert besonders das Diacetylen, von dessen starker Polymerisationsneigung, die bei manchen Umsetzungen oft als Konkurrenzreaktion auftritt, wir schon gehört haben. Wir haben gelernt, mit diesem leicht zerfallenden Stoff umzugehen. Seiner höheren freien Energie entsprechend, ist auch seine Reaktionsfähigkeit größer als die des Acetylens, so daß eine ganze Reihe von Reaktionen hier wesentlich glatter und unter milderer Bedingungen durchzuführen sind. Mit dem Diacetylen konnten wir bereits eine ganze Reihe schöner Umsetzungen durchführen, Tabelle 2.

Noch energiereicher als Diacetylen erscheint das erst kürzlich aufgefundene und noch nicht in reiner Substanz isolierte, bisher unbekannte Triacetylen, dessen freie Energie wir uns deshalb noch weit über der des Diacetylen liegend denken müssen. Diese Verbindung war bisher überhaupt nur verdünnt zu handhaben. Eine sich selbst überlassene 20%ige Lösung erhitzt sich infolge der stark gesteigerten Polymerisations-Neigung binnen weniger Minuten bis zur vollkommenen Zersetzung in Kohlenstoff und

Tabelle 2
Drucklose Umsetzungen mit Diacetylen

Komponente	Reaktionsbedingung	Reaktionsprodukt	Endprodukt
a) mit Carbonylverbindungen z. B. Formaldehyd	Ag-Kontakt 95° oder KOH fest 35°	$\text{H} \text{---} \text{H} \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{OH}$	Hexandiol
Isobutyraldehyd	50%ige wäbr. KOH bei 30°	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CHOH} \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{H} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	gesättigtes 1,6-Glykol
Aceton	50%ige wäbr. KOH bei 30°	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	gesättigtes 1,6-Glykol
b) mit Alkoholen z. B. Methanol	3% KOH 70° höhere KOH-Konz. u. höhere Temp.	$\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH} \text{---} \text{C}\equiv\text{CH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{---} \text{H} \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} \text{CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{---} \text{H} \text{---} \text{CH}=\text{C} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	Hydrierte Carbonylverb.: Methylbutyläther, Vinylätheralkohole m. Säure u. Abfangen Butinal Hydriert u. gespalte. Butyraldehyd
c) mit Merkaptan	0,3% KOH 30—40°	$\text{RS} \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}\equiv\text{CH}$	Polymerisate
d) mit sek. Amin	Cu-Kontakt 45°	$\text{CH}_2=\text{C} \text{---} \text{C}\equiv\text{CH} \begin{array}{c} \text{NR}_2 \end{array}$	Polymerisate
e) mit Dimethylamin u. Formaldehyd	60—70°	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} \text{C}\equiv\text{CH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Hydrierte Carbonylverb.: Aminoalkohole Dimethylamylamin Ditertiäre Basen

Da sich reines Diacetylen im Gegensatz zum Acetylen immer, auch bei Unterdruck, unter Zerfallsbedingungen befindet und noch bei einer Verdünnung mit Acetylen bis auf 12% bei Normaldruck durch jeden Funken, wie er z. B. durch ein herabfallendes und sich zersetzendes Polymerisatbröckchen entsteht, zum Selbstzerfall gebracht wird, darf an keiner Stelle eine Gasphase mit mehr als 12% Diacetylen auftreten. Wir beherrschen heute die Tiefkühl-

Wasserstoff unter entsprechender Energieabgabe. Infolge dieser unangenehmen Eigenschaften hat man mit diesem Stoff bisher noch nicht viel anfangen können. Es ist uns lediglich gelungen, ihn zum Konstitutions-Nachweis mit Magnesiumhalogenalkyl in verdünnter ätherischer Lösung umzusetzen.

Eingeg. am 23. April 1948 [B 61]

³) *Nieuwland* u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 53, 4197 [1931].