

T e c h n i k u m

Dr. Herold
Dr. Smeykal

OI. Hasselblatt
DI. Brigl
Dr. Elbel
DI. Bach
DI. Weidmann

Versuchslaboratorium Me 219/225/244/24 einschließlich Technikum.

Wie im vergangenen Jahre, wird im folgenden nur über die wichtigsten Arbeiten berichtet, d.h. solche, welche entweder abgeschlossen sind oder sich in einem fortgeschrittenen Stadium der Entwicklung befinden. Die Arbeiten des Versuchslaboratoriums erstreckten sich auf folgende Gebiete.

- 1.) Hydrierarbeiten auf dem Sumpfhase- und Gasphasegebiet.
- 2.) Katalytisches Kracken und Hydroforming.
- 3.) Herstellung von extrem klopfesten Treibstoffen auf Grundlage von Hy-Gasfraktionen.
- 4.) Chlorierungsversuche an Hy-Gasen und Ölen.
- 5.) Phenolölarbeiten.
- 6.) Isobutylöl- und Aminoarbeiten.
- 7.) Katalysatorarbeiten.

Bei halbtechnischen Versuchen und Versuchsbetriebsanlagen sind im Laufe des Jahres folgende Mengen an Produkten erzeugt worden:

255 t Isobutylpolymerisat in Me 52 abgegeben an E.T.-100-Anlage.

18 t Isobutan rein für Eigenverbrauch und Abgabe an verschiedene I.G.-Werke.

35 t Normalbutan " " " " " " " " " " " "

1,2 t Pentan aus Gasbenzin für Werksbedarf.

410 t Phenol-Kresol-Gemisch aus M.W.-Öl }
643 t Phenol-Kresol-Gemisch aus M.L.-Öl } In Me 333a im Rahmen der I.G.-
Phenolherzeugung.

9,4 t Di-Isobutylamin, geliefert an I.G. Mainkur.

40 t Roh-Oktadecylamin, geliefert an I.G. Wolfen, Farbenfabrik.

50 t Mersol D zur Weichmacherherstellung und für Seifenverschnittversuche.

50 t Mesapon N, davon 20 t fest für Werksbedarf und I.G.-Bedarf.

15 t Mesamoll (Weichmacher) vorwiegend für I.G. Bitterfeld.

Hydrierungsarbeiten auf dem Sumpffphase- und Gasphase-Gebiet

Bearbeiter: Dr.Kaufmann, Dr.Schrader (bis 1.4.), Dr.Welz

Arbeiten in 1939:

- 1.) In Ergänzung der Versuche zur Klärung der Rohstofflage für die Hydrier-Anlage Lützkendorf wurde zu Beginn des Jahres noch eine Zeitlang die Hydrierung von böhmischem Generatorsteer (36 % bis 380°, 28 % Asphalt) in der Sumpffphase (700 at, 3-Ltr.-Ofen) untersucht. Das Produkt ließ sich durch 2-stufige Sumpffphasehydrierung bei 440° - 460° und Molybdän-Grude als Katalysator mit einer Neuölleistung (bis 350°) von ca. 0,45 bei hoher Vergasung verarbeiten.
- 2.) Braunkohlenschwelteer (d₂₀-0,960) wurde durch Entparaffinierung, Raffination mit dem Lösungsmittelpaar Butan - SO₂ und Druckdestillation des Braunkohlenparaffins auf eine maximale Dieselölausbeute verarbeitet. Auf diesem Wege werden 52 % Dieselöl mit einer Cetenzahl von 49 erhalten. Mit diesem an sich günstigen Ergebnis wurden die Versuche abgebrochen.

Arbeiten für 1940:

- zu 1.) Versuche über die Benzinierung von Mittelöl (bis 325°) aus Krackölrückstand für die Anlage in Lützkendorf.

Katalytisches Cracken und Hydroforming

Bearbeiter: Dr. Kaufmann, Dr. Welz, Dr. Woerner (bis 1.11.1939)
 Dr. Müller (ab 1.5.1939), Dr. Nottes (vom 1.7. bis 1.9.1939)
 Dr. Zerrweck (ab 1.9.1939), Dr. Treuge (ab 1.10.1939)

- 1) Die in Zusammenarbeit mit der Standard Oil bereits 1938 aufgenommenen Versuche über die drucklose katalytische Spaltung über festangeordneten Kontakten wurden durch systematische Produkt-, Kontakt- und verfahrenstechnische Studien fortgesetzt. In der Herstellung hochaktiver Aluminiumoxyd-Kieselsäure-Katalysatoren wurden weitere Fortschritte erzielt. Als bester Kontakt für Autobenzin wurde ein Magnesiumoxyd-Kieselsäure-Kontakt entwickelt, der bei gleicher Benzinausbeute eine bessere Produktverteilung ergab als synth. Al-Silikat.
- 2) Die günstigen Ergebnisse der Krackung mit staubförmigem Kontakt in Gasphase in Amerika konnten hier noch nicht reproduziert werden und mußten aus Mangel an Bearbeitern vorübergehend zurückgestellt werden.
- 3) Die katalytische Krackung von Mittelölen unter Druck wurde in einer neu entwickelten Arbeitsweise durchgeführt: Durch eine auf ca. 450 - 510° beheizte Hochdruckschlange wird bei 40 - 100 Atm. bis zum 20-fachen Schlangeninhalte das Mittelöl mit 2 - 10 % Katalysatorpulver (billige natürliche Erden) durchgeleitet. Produktverteilung ist besser als nach vorgenannten Methoden. Benzin ist allerdings in der Oktanzahl um ca. 5 Einheiten weniger klopfest und olefinreicher. Diese Arbeitsweise ist vorerst nur zur Herstellung von Autobenzin geeignet, insbesondere aus Fischer-Kogasinprodukten.
- 4) Auch die Aufspaltung der hochmolekularen, über 400° siedenden Erdölrückstände in Mittelöl 200 - 400° wurde nach 2 Verfahren untersucht:
 - a) Viskositätsbrechen drucklos mit Wasserdampf bei 450 - 490° über Bimsstein (1.8 l-Ofen)
 - b) Druckdestillation bei 5 - 25 at mit Grude (5 %) als Kontakt bei 440 - 480°.
 Nach beiden Verfahren werden in einem Durchgang 20 - 30 % neues Mittelöl erhalten. Das zweite Verfahren erwies sich als betrieblich einfacher und gestattete Durchsätze bis 15 kg/l/h.
- 5) Ein besonderer Weg zur Erzeugung hochklopfester Benzine wurde durch die katalytische Reformierung von Schwerbenzin in Gegenwart von Wasserstoff (Hydroforming) beschritten. Die Versuche wurden zunächst in Anlehnung an bereits von der Standard durchgeführte Untersuchungen mit Cr₂O₃-Al₂O₃- und Mo₃-Al₂O₃-Katalysatoren bei 10 - 30 at Druck und 500 - 540° in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt. Als Versuchsanlagen stehen mehrere kleinere Öfen (2 und 4 l) und ein 25 l-Ofen zur Verfügung. Als Ausgangsmaterial dienten straightrun-Benzine und das in Leuna anfallende Vorhydrierungsbenzin. Die besten Ergebnisse wurden bisher mit einem Molybdänkontakt erzielt. Aus Erdölbenzinen erhält man solche mit Oktanzahl 79; aus 5058er Vorhydrierungsbenzin solche mit Oktanzahl 82.

Arbeiten für 1940:

Im Hinblick auf ihre Bedeutung zur Herstellung von Fliegerbenzin werden zunächst die Versuche mit den unter Punkt 1, 2 und 5 erwähnten Verfahren fortgesetzt. Für die drucklose katalytische Spaltung über festangeordnetem Kontakt wird in kurzer Zeit eine 100 l-Versuchsanlage in Betrieb genommen, in der Unterlagen für größere Anlagen gewonnen werden sollen. Bei den Hydroforming-Versuchen soll spez. die Verarbeitung von rumänischen, russischen und Vorhydrierungsbenzinen aus verschiedenen Hydrieranlagen auf Fliegerbenzin untersucht werden.

Anmerkung: Dr. Kaufmann hielt sich mehrere Wochen in U.S.A. bei unseren vertraglich befreundeten Ölfirmen auf und orientierte sich eingehend über die dort vorliegenden Erfahrungen und den technischen Stand auf dem Gebiete des katalytischen Crackens und Hydroforming.

Seit Kriegsausbruch sind sämtliche Versuchsarbeiten auf das Ziel Fliegerbenzin ausgerichtet.

Herstellung von extrem klopffesten Sondertreibstoffen
auf Grundlage von Hy-Gas-Fraktionen

Bearbeiter: Dr. Kaufmann, Dr. Reisinger, Dr. Strätz, Dr. Kühn (ab 1.3.),
Dr. Pohl I (ab 16.7.), Dr. Pohl II (ab 1.8.)

Das ursprüngliche Projekt einer Anlage zur Gewinnung von 4 000 Jato Isooktan ("T52") wurde erweitert auf 3 Großanlagen für je 12 - 20 000 Jato. Bei der konstruktiven Durcharbeitung ergab sich die Notwendigkeit, noch mehrere Klein- und Großversuche durchzuführen.

1.) Dehydrierung von

a) i-Butan:

Kleinversuche: Die Fällungskontakte auf Basis Chromoxyd wurden verlassen und statt dessen ein billiges technisches Al-Oxydhydrat, getränkt mit Chromsalzen, zu Grunde gelegt. Es gelang, einen mechanisch äußerst festen Kugelkontakt herzustellen, der auch für die projektierten Großanlagen an Stelle des Kohlekontakts Verwendung finden soll.

Die Kontaktstudien wurden weitergeführt unter besonderer Beachtung des Einflusses des Feuchtigkeitsgehaltes des Butans.

Großversuche: Als beste technische Arbeitsweise wurde das Schleusverfahren gewählt. In einem 100-Ltr.-Röhrenofen wurden Versuche in ruhender Schicht in 6-stündigem Wechsel von Dehydrierung und Reaktivierung des Kontaktes im Ofen selbst durchgeführt. Die Wiederbelebung des Kontaktes geschieht durch Ausbrennen mit verdünntem Sauerstoff. Die Ergebnisse blieben hinter denen der Kleinversuche zurück. Als Ursache wurde der schädliche Feuchtigkeitsgehalt des i-Butans erkannt.

Die in den beiden 25-Ltr.-Öfen durchgeführten Versuche zeigten, daß das Gegenstromprinzip ungeeignet ist, da der Kontakt zu tanzen beginnt und zerreißt. Der bei den Versuchen verwendete größere Rohrdurchmesser (80 mm) ergab keine Nachteile.

b) n-Butan:

Kleinversuche wurden weitergeführt, jedoch nicht mit dem ursprünglichen Ziel der Weiterverarbeitung auf Butadien, sondern n-Butylen ausschließlich für die Gewinnung von höchstklopffesten Treibstoffen (Alkylierung, Copolymerisation) herzustellen. Die Umsetzung findet ähnlich wie bei Isobutan in Röhrenöfen mit ähnlichen Katalysatoren, aber bei etwas niedrigeren Temperaturen statt.

2.) Polymerisation:

a) Isobutylenepolymerisation:

Die weiteren Vorarbeiten für die obengenannten T 52-Projekte ergaben die Wahl des Festkontakt-Polymerisations-Verfahrens. Kleinversuche hierüber sind jetzt als abgeschlossen zu betrachten, nachdem Kontaktreaktivierung mittels Wasserdampfes gelungen und die günstigste Arbeitsweise wie folgt festgelegt ist: Reaktionstemperatur 80-120°, Druck 50 Atm., Katalysator vorerhitzte technische o-Phosphorsäure auf Asbest oder Schlackenwolle. Bei Großversuchen in 250-Ltr.-Öfen konnten die Ergebnisse der Kleinversuche bestätigt werden. Polymerisationsversuche mit flüssigen heißen Mineralsäuren als Katalysator im Einstufenverfahren ergaben keine Vorteile gegenüber der oben beschriebenen Arbeitsweise. Ebenso wurde das Zweistufen-Schwefelsäureverfahren nochmals halbtechnisch geprüft. Gegenüber der Festkontaktpolymerisation ließ auch dieses keine Vorteile erkennen.

Versuche zur Rückspaltung von Triisobutylene wurden nicht fortgesetzt, weil inzwischen das Triisobutan ebenfalls als gleichwertiger Spezialtreibstoff gilt.

b) Copolymerisation:

Die Versuche zur Mischpolymerisation von i- und n-Butylen sowohl über Festkontakt (Phosphorsäure-Asbest), als auch mit flüssiger heißer Phosphorsäure bestätigten die uns von Amerika bekannt gewordenen Ergebnisse. Es gelang, bei 50-60% Umsatz pro Durchgang ein Copolymerisat herzustellen, das nach Aufhydrierung Oktanzahlen von 93 - 95 aufwies. Im Interesse der aussichtsreich erscheinenden Alkylierungsversuche wurde von weiterer Entwicklungsarbeit abgesehen.

3.) Alkylierung: (d.h. Kondensation von iso-Paraffinen mit Olefinkohlenwasserstoffen zu klopffesten gesättigten Produkten)

Die Arbeiten auf diesem Gebiete wurden stark vorangetrieben. Als Olefin-komponente wird jetzt wegen der Ausbeute und des geringeren Schwefelsäureverbrauchs nur noch n-Butylen gewählt. Die bisherigen Ergebnisse sind günstig zu beurteilen. Die Alkylierung verläuft bei gewöhnlichem Druck, einer Temperatur von 0° und einem Verhältnis von Olefin zu Isobutan wie 1 : 20 mit Ausbeuten an Gesamtalkylat bis zu 230 %, bezogen auf das eingesetzte Olefin. Hierbei wird das Olefin-iso-Butan-Gemisch in gasförmigem Zustand zugesetzt. Die entstehenden Benzine sind praktisch gesättigt und enthalten bis 86 % C₈-Kohlenwasserstoffe neben einem ganz geringen Vorlauf und Nachlauf. Die Hauptfraktion 98-120° zeigt Oktanzahlen von 93-95. Eine halbtechnische Apparatur ca. 0,5 - 0,8 Tato Alkylat zur Prüfung dieser Arbeitsweise in größerem Maßstab ist im Anfahren.

Weitere Versuche zur n-Butylen-Alkylierung unter 2 - 5 Atm. Druck und größeren Isobutankonzentrationen verliefen günstig.

4.) Isomerisation von n-Butan:

Das schon in früheren Jahren bearbeitete Problem der Paraffin-Isomerisation zur Erweiterung der Isobutanbasis wurde wieder aufgegriffen. Über WS₂-Kontakt in Gasphase oder AlCl₃ in Flüssigphase gelang es, das n-Butan bis zu 50 % in seine i-Form ohne große Verluste zu überführen.

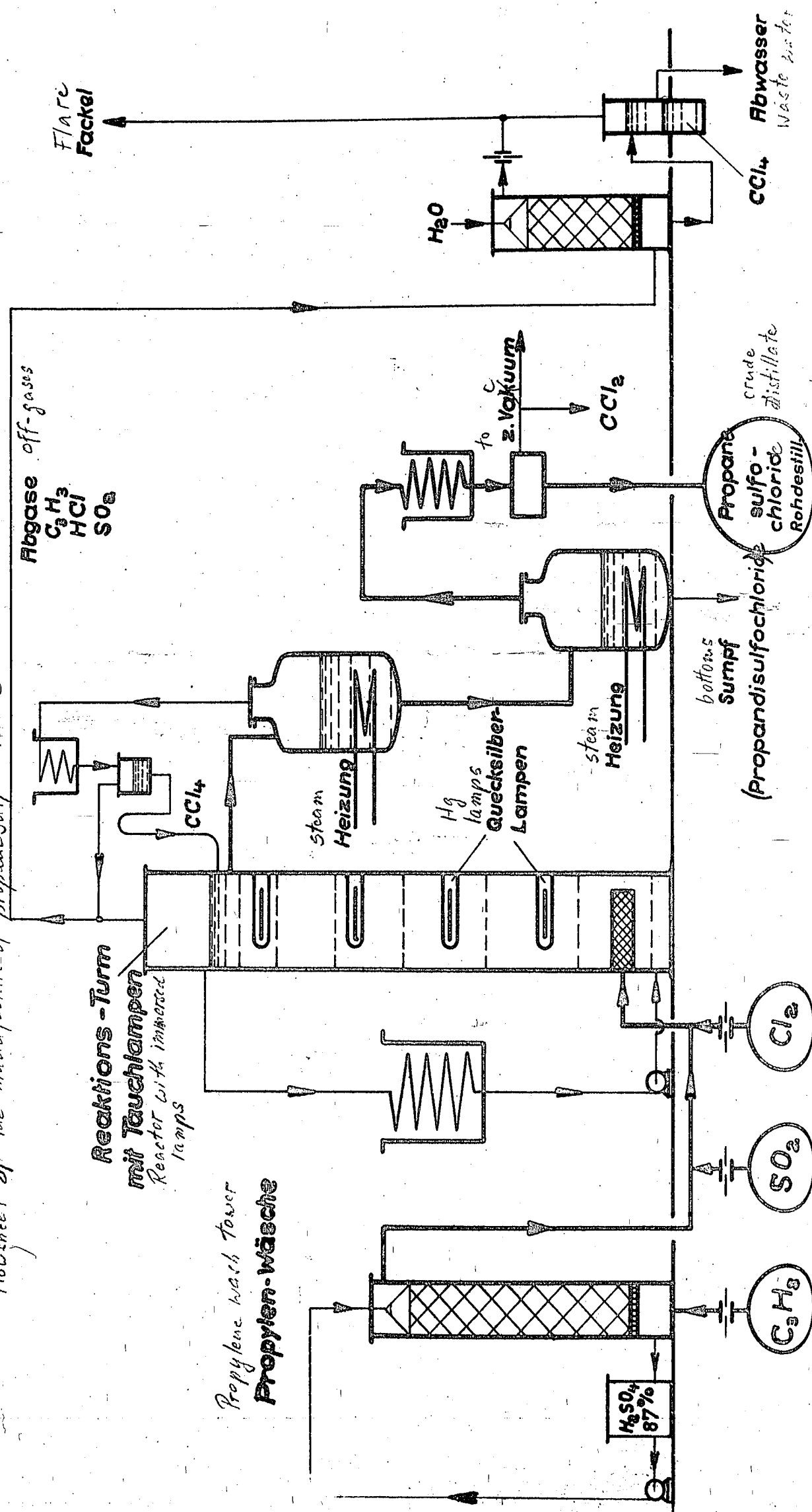
Anmerkung: Bei seiner Amerika-Reise konnte Dr. Kaufmann dort vorliegende Erfahrungen sammeln.

Arbeiten für 1940:

- zu 1.) Mit den Großanlagen zusammenhängende Fragen werden noch weiter bearbeitet. Die n-Butan-Dehydrierung wird weiter studiert, zumal im Hinblick auf die Alkylierung.
- zu 3.) Alkylierung wird intensiv weiter bearbeitet mit dem Ziel, möglichst bald größere technische Anlagen entwickeln zu können. Eine besondere, bereits angefangene Aufgabe ist die unmittelbare Verarbeitbarkeit des durch katalytische Dehydrierung des n-Butans in verdünnter Form vorliegenden n-Butylens.
- zu 4.) Versuche werden nebenbei weiter verfolgt.

Schema der Versuchsanlage zur Herstellung von Propan-sulfchlorid.

Flowsheet of the manufacture of propane-sulf chloride



Chlorierungsversuche an Hy-Gasen und -Ölen

Bearbeiter: Dr. Smeykal, Dr. Krajewski, Dr. v. d. Horst, Dr. Asinger, Dr. Spohn, Dr. Böck, Dr. Gänicke (bis 1.9.), Dr. Schmidt (ab 15.4.), Dr. Richter (ab 1.9.).

1) Gasphasechlorierung:

Die Chlorierung von Gasen und Ölen verfolgt den Zweck, das relativ träge Kohlenwasserstoffmolekül zur Umsetzung für weitere Verwendungszwecke reaktionsfähig zu machen. In der letzten Zeit wurde fast ausschließlich die Einwirkung von SO₂ und Chlor auf Kohlenwasserstoffe bearbeitet. Die halbtechnische Anlage zur Sulfochlorierung von gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen im kurzwelligen Licht kam im 2. Quartal in Betrieb. Es zeigte sich, daß die Reaktion auch im Betriebsmaßstab glatt durchführbar ist. Die Schwierigkeiten im Werkstoff wurden durch Verwenden keramischen Materials überwunden. Die Versuchsbetriebsanlage war für eine Erzeugung von 7 Moto Produktion an Propansulfochlorid gebaut. Sie leistet insgesamt ca. 10 t Propansulfochlorid und 1 t Äthansulfochlorid. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Heranbringung des aktiven Lichtes in den Reaktionsraum gewidmet. Dies geschieht z. Zt. durch Einstrahlen mit Heraeusbrennern durch seitlich eingetauchte doppelwandige Quarzröhren. Auch Osram-Niederdruckquarzlampen scheinen sich zu bewähren (s. Skizze). Eine Betriebsanlage für 40 Moto ist geplant.

2) Ölchlorierung:

Die Sulfochlorierung von Ölen, insbesondere von Mepasin, wurde sowohl im Laboratorium als auch im halbtechnischen und Versuchsbetriebsmaßstab eingehend bearbeitet. Im Laboratorium wurde die Sulfochlorierung außer auf Kogasin auch auf die verschiedensten gesättigten Öle, wie Vorhydrierprodukte und aufhydrierte Erdölmitelöle angewandt und gefunden, daß diejenigen Öle mit hohem Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen am geeignetsten waren. Zur Trennung der Sulfochloride von nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen wurden verschiedene selektiv wirkende Lösungsmittel gefunden. Für die technische Anwendung ist von diesen flüssiges Schwefeldioxyd am geeignetsten. Durch Extraktion mit diesem Lösungsmittel wurde ein für die Seifenindustrie geeigneteres Ausgangsmaterial geschaffen (Mersol E).

Die Sulfochlorierung in der Versuchsbetriebsanlage kam Ende April in Betrieb. Sie arbeitet zufriedenstellend; die Ergebnisse standen im Einklang zu den vorausgegangenen Klein- und halbtechnischen Versuchen. Das Heranbringen des für das Anspringen und die Inganghaltung der Reaktion notwendigen kurzwelligen Lichtes wurde durch Schaugläser mittels von außen angeordneter Hg-Lampen bewerkstelligt. Auch das Einstrahlen von Licht durch seitlich eingeführte Tauchrohre wurde wieder aufgegriffen. In der Versuchsbetriebsanlage wurde auch die Weiterverarbeitung des Mepasinsulfochlorids auf Weichmacher (Mesamoll) und Mepasinsulfonat (Mesapon N) in größerem Maßstabe durchgeführt. Bei Mesamoll erreichte die Qualität des Produktes noch nicht ganz diejenige des im halbtechnischen Maßstabe hergestellten Weichmachers. Mesapon N konnte ohne Schwierigkeiten in größeren Mengen hergestellt werden. Die Verseifung des Halbsulfochlorides und die Trocknung der Sulfonatlösung auf dem Walzentrockner verliefen ohne besondere Schwierigkeiten (s. Skizze Rückseite). Die Anlage leistet z. Zt. ca. 50 t Mesapon N und ca. 20 t Mesamoll im Monat.

Die Nachfrage nach beiden Produkten ist außerordentlich lebhaft. Für beide Produkte sind daher größere Betriebsanlagen im Bau, an deren Planung mitgearbeitet wurde. Zur Einführung des Mepasinsulfochlorids wurden in Zusammenarbeit mit der Abt. Z. in Frankfurt umfangreiche Versuche in Seifenfabriken durchgeführt.

Im Laboratorium wurden im Verlaufe von Entwicklungsarbeiten auf dem Sulfonatgebiet durch Benutzung bestimmter Mepasinfractionen als Ausgangsmaterial Produkte mit besonderem Netz-, Wasch- oder Avivagevermögen hergestellt. Die Kalzium- und Magnesium-Mepasinsulfonate erlangten besonderes Interesse für fettfreie Stückseifen. Die Eigenschaften des Weichmachers Mesamoll konnten in Laboratoriumsversuchen durch geeignete Nachbehandlung verbessert werden.

Durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Sulfochlorierungsprodukte wurden Sulfamide erhalten. Die Herstellung von Propansulfamid wurde besonders eingehend bearbeitet.

Arbeiten für 1940:

Auf dem Gebiete der Gasphasechlorierung

- a) Mitarbeit an der Planung und dem Anfahren der Betriebsanlage zur Sulfochlorierung von gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen (P 512),
- b) Sulfochlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen.

Auf dem Ölchlorierungsgebiet

- a) Weiterentwicklung auf dem Weichmacher- und Sulfonatgebiet,
- b) Mitarbeit an der Planung und dem Anfahren der Betriebsanlagen,
- c) weitere Ausbildung der Extraktion von Sulfochloriden mit flüss. Schwefeldioxyd.

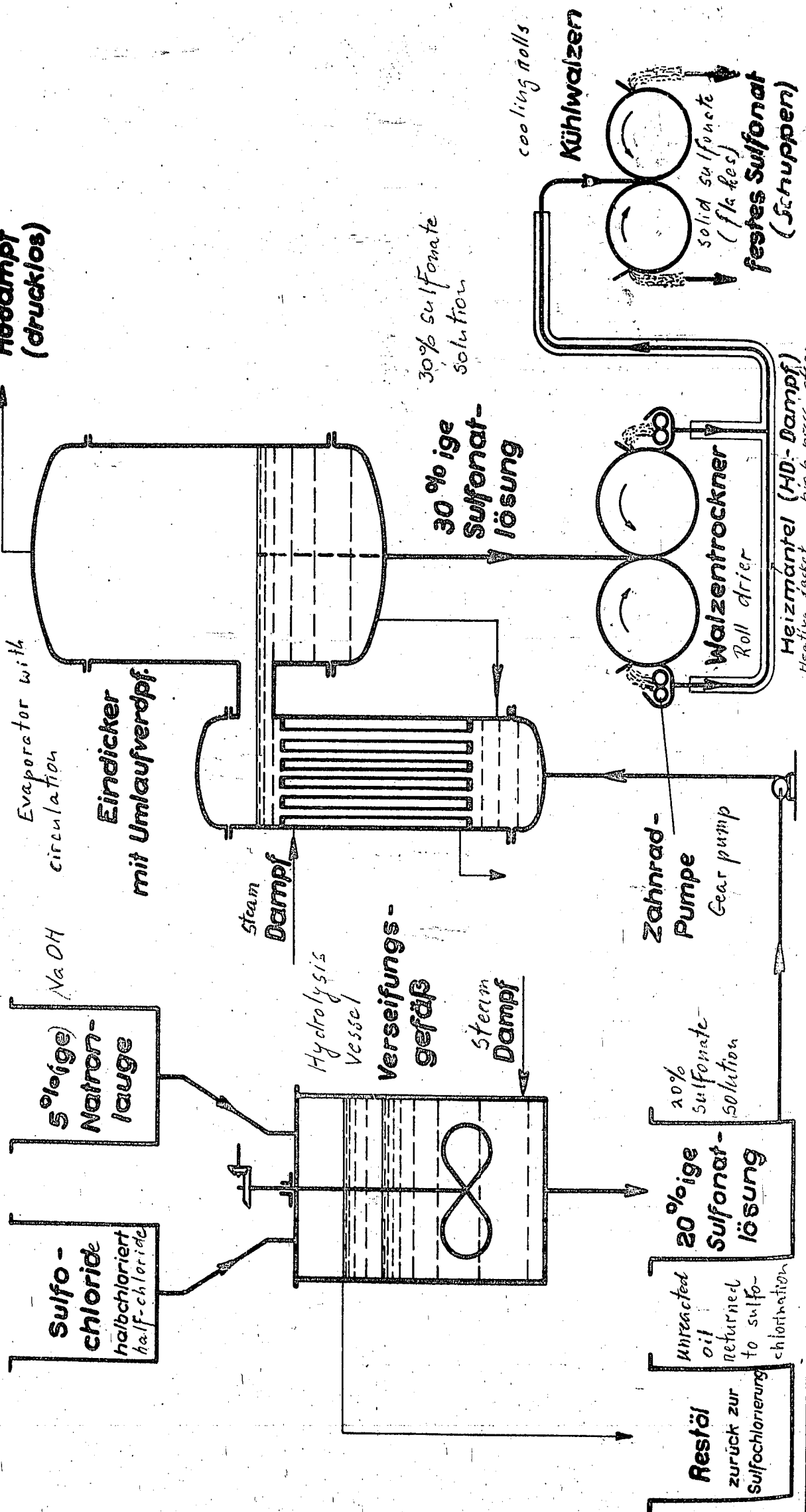
Versuchslaboratorium.

Schema der Mepasinsulfonat - Herstellung.

Flowsheet of the manufacture of Mepasin sulfonate

Waste steam (no pressure)

Abdampf (drucklos)



5%ige Natronlauge

Sulfochloride halbchloriert half-chlorierte

Evaporator with circulation

Eindicker mit Umlaufverpff.

Steam Dampf

Hydrolysis Vessel

Vergesungsgefäß

Steam Dampf

20%ige Sulfonat-lösung

Unreacted oil returned to sulfonation

Sulfochlorierung

Zahnrad-Pumpe Gear pump

30% ige Sulfonat-lösung

Walzentrockner Roll drier

Heizmantel (HD-Dampf) Heating jacket high press. steam

30% Sulfonat-lösung

cooling rolls

Kühlwalzen

festes Sulfonat (Schuppen) solid sulfonate (flakes)

Phenolöl-Arbeiten

Bearbeiter: Dr. Voigt, Dr. Laucht, Dr. Meier, Dr. Nottes (bis 1.11.)

Ziel:

- a) Gewinnung, Reinigung und Zerlegung von Phenolen.
- b) Verwertung von Phenolen: Reduktion, Entmethylierung, raffinierende Hydrierung, Kernhydrierung, Anoloxydation und -Dehydrierung.
- c) Toluol-Synthese.
- d) Phenolamidierung.

Wege:

zu a) Die Gewinnung von Phenolen aus Ölfractionen durch Extraktionen mittels Phenolwasser kann unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen vorteilhaft durchgeführt werden. In Leuna sind die Bedingungen mangels einer phenolreichen Ölfraction ungünstig; auf dem Schwelwerk Deuben dagegen konnte in Gegenstromanlagen das Schwelwasser durch Mischen mit einer geeigneten Teerfraction von 8-9 g/Ltr. auf 11-12 g/Ltr. Phenolgehalt gebracht werden. Hierbei werden gleichzeitig weniger wertvolle hochmolekulare Phenolhomologe im Wasser durch wertvolle ersetzt. Die Entphenolung mittels Trikresylphosphats wird auf diese Weise wirtschaftlicher. Die halbtechnische Anreicherungsanlage mit anschließender Entphenolung war 2 Monate in Betrieb.

Die Versuche, das nach dem Heißwasserdruckverfahren gewonnene Phenolgemisch von Neutralöl zu befreien, wurden fortgesetzt. Die Extraktion mittels aliphatischer, niedrig siedender Kohlenwasserstoffe im Gemisch mit SO_2 und NH_3 brachten keinen endgültigen Erfolg. Dasselbe gilt von der Wasserdampfdestillation des neutralöhlhaltigen Phenolöls, bei der sich wohl das Neutralöl im Destillat stark anreicherte, im Sumpf jedoch nicht vollständig entfernt werden konnte. Zugabe von Benzidin zum Rohphenolöl ergab zwar die Bildung einer kristallinen Benzidin-Phenol- (bezw. Kresol-) Molekülverbindung, die leicht abscheidbar und in ihre Bestandteile trennbar war; der Benzidinverlust durch Löslichkeit in Neutralöl war aber zu groß.

Von dem in der Hydrierung betriebsmäßig gewonnenen Heißwasseröl wurden zur Neutralölentfernung nach einer Umlösung über NaOH weitere Mengen destilliert: 1 518 t ergaben 410 t Carbonsäure-Kresol-Gemisch. Nach Übergang auf Gewinnung der Phenole des Mittelöls mittels NaOH -Lösung im Gegenstrom wurde auch dieses "Phenolöl M" zerlegt: 1 439 t ergaben 643 t Karbol-Kresol-Gemisch (Phenolöl MD). Beide Male wurde das Destillat zur Gerbstoff-Fabrikation nach Leverkusen geliefert.

zu b) Der hohe Anfall an Xylenolen bei der Phenolölzerlegung veranlaßte Versuche für ihre Reduktion und Entmethylierung. Ersteres gelang mit Methanolkontakt bei einem Umsatz von fast 100 % mit 98 % Aromaten im Anfall. Die geringe Preisspanne Xylenol - Xylol macht jedoch das Verfahren unwirtschaftlich. Die Entmethylierung mit Co-Cr -Kontakt auf Träger ergab wohl 36 % Carbonsäure + Kresol, daneben 23 % benzinartige Kohlenwasserstoffe. Die Versuche werden weitergeführt.

Während für die Kernhydrierung von RD-Phenolöl und von SR I-Carbonsäure über Ni -Kontakt keine Vorreinigung notwendig war, war dies der Fall bei rohem S-Öl. Sie erfolgte unter schwachhydrierenden Bedingungen bei hoher Kontaktbelastung mit anschließender Entfernung von Kohlenwasserstoffen und H_2S durch Einblasen von Dampf. Das erhaltene Produkt muß vor Luftzutritt geschützt zur Kernhydrierung weitergeführt werden und läßt sich dann im Dauerbetrieb ohne Schwierigkeiten zu Anol hydrieren.

Bei der Adipinsäuregewinnung aus den so gewonnenen Anolen gelang es, nach der Oxydation durch Eindampfen der Mutterlauge zuerst die Adipinsäure als weiße Kristalle getrennt von den Homologen zu erhalten.

Die Dehydrierung von reinem und später von einem Homologengemisch von Cyclohexanol zu Anon wurde zuerst mit oxydischen und sulfidischen Kontakten ohne Erfolg, dann mit Messing verschiedener Zusammensetzung mit gutem Ergebnis vorgenommen. Dabei sind Temperaturen von über 500° erforderlich unter Fernhaltung von Eisen und Kupfer als Werkstoffe. Das Anfallprodukt enthielt bis 95 % Anon. Verringerung des Zn-Gehaltes auf 5 - 15 % in Messing erlaubte ein Senken der Temperatur um ca. 100° auf ca. $420 - 460^{\circ}$ (DRP angemeldet). Zur Aufarbeitung des Anfallproduktes wurde ein neues Verfahren - Wasserdampfdestillation nach erfolgter Oximierung des gebildeten Anons - ausgearbeitet (DRP angemeldet). Das Dehydrierverfahren hat sich auch bei der Verarbeitung von Isopropylalkohol bewährt.

- zu c) In Zusammenarbeit mit dem Benzol-Verband wurden Versuche unternommen, aus Benzol und Methylalkohol unter Verwendung von Phosphorsäure-Kontakten Toluol zu gewinnen. Das Hauptziel bestand in der Auffindung eines wirksamen Dauerkontaktes, mit welchem sich die Bildung höherer Benzolhomologen vermindern läßt. Die aussichtsreichen Versuche werden fortgesetzt.
- zu d) Auf dem Amidierungsgebiet konnte Mesitol im Kleinversuch über einen oxydischen Al-Zn-Cr-Kontakt mit annähernd 100%igem Umsatz zu Mesidin umgesetzt werden.

Arbeiten für 1940:

Weiterarbeit in folgender Richtung:

- a) Phenolgewinnungs- und-raffinationsprobleme.
- b) Abbau höherer Phenole, einschließlich Xylenol.
- c) Oxydation von Mepasinsulfosäuren mit HNO_3 .
- d) Katalytische Oxydation von Phenolen zu Maleinsäure.
- e) Ausarbeitung der mit der Cyclohexanoldehydrierung zusammenhängenden Probleme.
- f) Toluol-Herstellung.

Isobutylöl- und Aminarbeiten

Bearbeiter: Dr. Smeykal, Dr. Asinger, Dr. Gänicke (bis 1.9.)
Dr. Dierichs (ab 1.7.)

1) Isobutylölarbeiten:

a) Amylalkoholsynthese:

Nach dem Übertritt von Dr. Zerrweck zu den K.W.Sy.-Versuchen wurden die geplanten halbtechnischen Versuche zur Aldolisierung von Acet- und Propionaldehyd von der organischen Abteilung übernommen.

b) Isobutylölkontaktarbeiten:

Die im Anfang des Jahres durchgeführten Versuche bei 700 Atm. haben keine bemerkenswerten Ergebnisse gebracht. Sie wurden zu Gunsten des Mepasingebietes zurückgestellt.

2) Aminarbeiten:

a) Alkoholamidierung:

Die von der Aminfabrik durchgeführte Isobutylaminsynthese aus Isobutanol und Ammoniak brachte nunmehr bezüglich der Ausbeuten die gleichen Ergebnisse wie bei den halbtechnischen Versuchen. Das von Mainkur benötigte Di-Isobutylamin wurde nur teilweise im Technikum hergestellt. Die restliche Produktion übernahm die organische Abteilung, welche auch in Zukunft das Amin herstellen wird.

b) Carbonsäureamidierung:

Die Versuchsanlage zur Herstellung von Oktadecylamin aus Stearinsäure, Ammoniak und Wasserstoff erzeugte insgesamt ca. 40 t Oktadecylamin, welche von der Farbenfabrik Wolfen abgenommen und auf den Textilweichmacher Soromin B.S. verarbeitet wurden. Die Versuche, die Produktion in den Betriebsmaßstab überzuführen, verursachten noch einige Schwierigkeiten. Der Grund hierfür liegt im Unterschied des angewandten Katalysators, der in der Versuchsanlage aus naßgefälltem NiS.MoS₃ bestand, während der Betriebskontakt auf trockenem Wege hergestellt wurde. Diese Kontaktfragen müssen noch durch Kleinversuche geklärt werden.

c) Diamine (Ausgangsmaterial für Kunststoffe auf Polyamidbasis):

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Adipinsäure in Gegenwart von Katalysatoren wurde in periodischer Arbeitsweise Adipinsäuredinitril in ca. 60%iger Ausbeute erhalten. Die kontinuierliche Durchführung der Reaktion bereitet beträchtliche apparative Schwierigkeiten. Z.Zt ist eine kleine Versuchsanlage entwickelt, in der Katalysatorstudien durchgeführt werden sollen. Ein neuer Weg zur Diaminsynthese-Dimerisierung von Isobutenylchlorid und Umsetzung des Dichlorids mit Ammoniak bzw. Aminen wurde bezüglich der ersten Reaktionsstufe bereits erfolgreich besprochen.

Weiterarbeit 1940:

- zu 1a und b: keine weiteren Versuche;
- zu 2a: keine größeren Versuche, nur gelegentliche Kontaktausprüfungen;
- zu 2b: Kontaktstudien bei der Carbonsäureamidierung;
- zu 2c: " " " Dinitrilherstellung, Dinitrilhydrierung.

Katalysator-Arbeiten

Bearbeiter: Dr.Krajewski, Dr.Hill, Dr.Markus ab 12.Juni 1939

Allgemeine Katalysator-Arbeiten

Für folgende Arbeitsgebiete wurden Kontakte weiterentwickelt bzw. neu hergestellt:

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1) Mittelölsplattversuche | 5) Reduktion von Xylenolen |
| 2) Dehydrierung von Butanen | 6) Toluolsynthese |
| 3) Olefinpolymerisation | 7) Hydroforming |
| 4) Entmethylierung von Xylenolen | 8) Untersuchungen über die Sulfochlorierung als photochemische Reaktion. |

Für die Mittelölsplattversuche haben sich gegenüber natürlichen und vorbehandelten Erden in ihrer Wirksamkeit wesentlich überlegene synthetische Kontakte der Zusammensetzung $Al_2O_3-SiO_2$ bewährt. Es gelang, auf dieser Basis formfeste Kontakte mit guter Ausbeute an olefinreichen Benzinen zu gewinnen. Die künftige Arbeitsrichtung geht auf die Herstellung abriebfester Aluminium-Kieselsäure-Kontakte bestimmter Gestalt, die zur Gewinnung klopfester, olefinarmer Krackbenzine führen sollen.

Für die Dehydrierung von Butanen wurden Kontakte der Oxydkombinationen $Al_2O_3-Cr_2O_3$ weiterentwickelt und Kombinationen $SiO_2-Cr_2O_3$ systematisch untersucht. Eine Erhöhung der Aktivität soll durch nachträglich aufgebrachte Zusätze noch erreicht werden.

Die Herstellung des für die Olefinpolymerisationsversuche benötigten Asbestphosphorsäurekontaktes macht Schwierigkeiten, weil Asbest schwer zu erhalten ist. Es sind deshalb Versuche im Gange, den Asbest durch Schlackenwolle zu ersetzen.

Die Entmethylierungsversuche von Xylenolen sind bezüglich Kontaktversuche noch im Anfangsstadium. Kontakte auf Basis $Al_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3$ wie Oxyde und Sulfide der Metalle der 8. Gruppe werden entwickelt.

Die Versuche über die Reduktion von Xylenolen sind abgeschlossen; als geeignete Kontakte haben sich der gebräuchliche Methanolkontakt und ein Zinkoxyd-Chromoxyd-Eisensulfid-Kontakt bewährt.

Für die Toluolsyntheseversuche sind Asbestphosphorsäurekontakte vorläufig ausprobiert worden.

Zum Hydroformingprozeß wurde das System $Al_2O_3-Cr_2O_3$ systematisch untersucht. Trotz der erst vor kurzem erfolgten Aufnahme des Arbeitsgebietes sind schon Kontakte mit befriedigendem Ergebnis hergestellt worden. Die Entwicklung der Kontakte auf andere Systeme ist in Arbeit. Schließlich wurde noch unter Mitarbeit von Dr. Mayrhofer die Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen als photochemische Reaktion untersucht und gefunden, daß Lichtwellenbereiche oberhalb 5000 Angström nicht mehr wirksam sind. Das aktivste Licht liegt im Wellenbereich 3600 - 4400 Angström. Unter 3600 Angström sind allerdings noch keine Versuche mit engerem Wellenbereich unternommen worden.

Weiterarbeit 1940:

Zu 1, 2, 4, 6 und 7:

Hierin sollen Kontakte weiterentwickelt bzw. neu hergestellt werden.

Zu 3 und 5:

Diese Versuche sind weitgehend abgeschlossen.

Zu 8:

Die Versuche mit Sulfochlorierung sollen auch im Wellenbereich unter 3600 Angström durchgeführt werden.