

T e c h n i k u m

Dr. Herold  
Dr. Sneykal

OI. Hasselblatt +  
OI. Dr. Sackmann (ab 1.10.40)  
Dr. Elbel  
DI. Brigl  
DI. Weidmann  
DI. Bach  
Dr. Mauthner  
DI. Otto

Versuchslaboratorium einschl. Technikum

Von den Arbeiten des Versuchslaboratoriums sind im folgenden Bericht wie in den vergangenen Jahren nur die wichtigsten aufgeführt, d.h. solche, die entweder abgeschlossen sind oder sich in einem fortgeschrittenen Stadium der Entwicklung befinden. Die Arbeiten erstreckten sich auf folgende Gebiete:

- 1) Hydrierarbeiten auf dem Sumpphase- und Gasphasegebiet.
- 2) Katalytisches Kracken.
- 3) HF-Verfahren (Hydroforming).
- 4) Herstellung von extrem klopfesten Treibstoffen auf Basis von Hy-Gasfraktionen.
- 5) Chlorierungsversuche von Hy-Gasen und Ölen.
- 6) Phenolölarbeiten.
- 7) Amine- und Kunststoffvorproduktversuche.
- 8) Oxo-Versuche.
- 9) Katalysator- und physikalisch-chemische Arbeiten.

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

- |     |   |  |
|-----|---|--|
| 135 | t | Isobutylpolymerisat in Me 52, abgegeben an E T 100-Anlage.                                 |
| 1,3 | t | Propan rein für Eigenverbrauch und Abgabe an I.G.-Werke und Kunden.                        |
| 30  | t | Isobutan rein für Eigenverbrauch und Abgabe an I.G.-Werke und Kunden.                      |
| 14  | t | Normalbutan rein für Eigenverbrauch und Abgabe an I.G.-Werke und Kunden.                   |
| 0,4 | t | Pentan aus Gasbenzin für Werksbedarf.  |
| 31  | t | Roh-Oktodecylamin geliefert an I.G. Wolfen, Farbenfabrik.                                  |
| 162 | t | Mersol D für eigene Versuche und Abgabe an Seifenfabriken.                                 |
| 164 | t | Mesapon N für Werksbedarf und I.G.-Bedarf.   |
| 48  | t | Mesamoll für I.G.-Bedarf.  |
| 30  | t | H.F.-Benzinanfall für Motorenversuche und zur Weiterverarbeitung im Hy-Betrieb.            |
| 5   | t | Propansulfochlorid für eigenen und I.G.-Bedarf.  |
| 5   | t | Äthansulfochlorid für I.G. Höchst.   |
| 363 | t | Phenol-Kresol-Fraktion aus M-Phenolöl für I.G.-Bedarf im Rahmen der I.G.-Phenol-Erzeugung. |

## Hydrierungsarbeiten auf dem Gasphase-Gebiet

Bearbeiter: Dr. Kaufmann, Dr. Welz.

### Arbeiten in 1940:

Im Hinblick auf eine Erweiterung der Rohstoffbasis für die Hydrieranlage Lützkendorf wurde die Verwendungsmöglichkeit eines Mittelöls ( $d_{20} = 0,890$ , Siedegr.  $110 - 325^{\circ}$ ) aus Krackölrückstand in der Gasphase im Kleinofen bei 600 atü über Kontakt 6434 geprüft. Das Produkt ließ sich bei  $390^{\circ}$  mit einer Leistung von 0,7 v/v/h und einer Vergasung von ca. 10 % auf ein Benzin (bis  $200^{\circ}$ ) mit der Oktanzahl (Research) 71 verarbeiten. Trotz des hohen Olefingehaltes im Ausgangsmaterial wurde keine schädliche Einwirkung auf den Kontakt festgestellt.

Damit sind die Vorversuche für Lützkendorf (Gasphasehydrierungsversuche) abgeschlossen. Die Gasphasekammer in Lützkendorf wurde inzwischen in Betrieb genommen.

### Katalytisches Kracken

Bearbeiter: Dr. Kaufmann, Dr. Welz, Dr. Müller, Dr. Hartmann (ab 1.10.40)

#### Arbeiten in 1940:

Die Spaltversuche wurden ausschließlich auf die Herstellung von Fliegerbenzin mit einem Siedeendpunkt von  $165^{\circ}$  abgestellt. Da dies bisher nur drucklos über festangeordnetem Katalysator möglich ist, wurden die Arbeiten mit staubförmigem Kontakt (drucklos in Gasphase und unter Druck in flüssiger Phase) einstweilen zurückgestellt.

Für die Herstellung von Fliegerbenzin sind niedrige Temperaturen ( $400 - 420^{\circ}$ ), kurze Reaktionsperioden (15 - 30') bei Durchsätzen von 0,6 - 1,5 v/v/h und die Verwendung von Aluminiumhydrosilikat-Kontakten erforderlich. Die Formfestigkeit und Reproduzierbarkeit der Kontakte konnte verbessert werden. Bester Kontakt: Aluminiumhydrosilikat ( $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{SiO}_2 = 1:4$ ) aus mit  $\text{HNO}_3$  peptisiertem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und bei P<sub>H</sub> 3,5 gefälltem Kieselgel. Als Ausgangsmaterial wurde vorwiegend paraffinbasisches rumänisches Mittelöl benutzt, welches auch später in der Versuchsanlage in Preßburg verwendet werden soll.

Günstigste Bedingungen für rumänisches Mittelöl ( $d_{20} = 0,862$ , Sdgr. 200 -  $400^{\circ}$ ): Temperatur  $420^{\circ}$ , Durchsatz 1,5 v/v/h, Reaktionsperiode 20 Minuten.

Ausbeute: 22 Gew% Fliegerbenzin (Oktanzahl 76, Olefingehalt 6 %).

#### Arbeiten für 1941:

Versuche zur Herstellung von Fliegerbenzin durch drucklose Spaltung auch mit staubförmigem Kontakt. Inbetriebnahme der halbtechnischen Versuchsanlage (Kontaktinhalt 1 cbm) in Preßburg.



## HF-Verfahren (Hydroforming)

Bearbeiter: Dr. Kaufmann, Dr. Welz, Dr. Müller (ab 1.7.40), Dr. Treuge,  
Dr. Zerrweck (bis 1.7.40)

### Arbeiten in 1940:

Das HF-Verfahren ermöglicht die Herstellung von Hochleistungs-Benzinen, die besonders gute Eigenschaften (gute Überladbarkeit) für den Flugmotor besitzen. Da die Rohstofflage für dieses Verfahren (Hydrierbenzin und rumänische oder russische straight-run-Benzine) im Kriege günstiger ist als beim katalytischen Cracken, wurden die Versuche auf diesem Gebiet besonders stark vorangetrieben.

Die Untersuchungen begannen mit systematischen Kontakt- und Produktstudien sowie der Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen in außenbeheizten Öfen (Kontaktinhalt 1,2 l, 4 l und 25 l, elektrisch beheizt). Sie wurden ergänzt durch Versuche im halbtechnischen Maßstab (Großraumofen und Röhrenofen) und gaben die Unterlagen, die es ermöglichten, die Konstruktion einer Großanlage in der Ostmark (Moosbierbaum) mit einer Kapazität von voraussichtlich 100 000 - 150 000 Jato in Angriff zu nehmen, an deren Planung laufend mitgearbeitet wurde. Auch in Leuna ist eine nach dem HF-Verfahren arbeitende Anlage mit der Leistung von ca. 140 000 Jato in Erwägung gezogen worden.

Als bester Kontakt erwies sich die Kombination 90 %  $Al_2O_3$  - 10 %  $MoO_3$ . Die Produktstudien erstreckten sich im Hinblick auf die geplanten Großanlagen (Moosbierbaum und Leuna) hauptsächlich auf rumänisches straight-run-Benzin und Vorhydrierungsbenzin Leuna. Die günstigsten Arbeitsbedingungen sind weitgehend von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials abhängig. Folgende Bedingungen wurden als bisher günstigste ermittelt:

Naphthenische Benzine (z.B. Vorhydrierungsbenzin Leuna)  
Temperatur 480 - 500°, Druck 30 atü, 500 l Kreislaufgas pro 1 Öl,  
Durchsatz 1 v/v/h, Länge der Reaktionsperiode 24 h.

Paraffin- und gemischtbasische Erdölbenzine (z.B. rumänisches straight-run-Benzin)  
Druck 15 atü, Temperatur 490 - 500°, Durchsatz 0,6 - 0,75 v/v/h, 500 l Kreislaufgas pro 1 Öl, Länge der Reaktionsperiode 10 h.

Unter diesen Bedingungen konnten folgende Ausbeuten erzielt werden:

Vorhydrierungsbenzin 84 % (50 % Aromaten, Oktanzahl 78 - 80), rumänisches Benzin 80 % (50 % Aromaten, Oktanzahl 80 - 82).

Bei den Versuchen im halbtechnischen Maßstab wurden 2 Ofensysteme ausgeprüft:

- 1) Unbeheizter Großraumofen bestehend aus 3 isolierten Öfen zu 50 l mit Zwischenvorheizer (das gleiche Ofensystem wird in Moosbierbaum verwendet),
- 2) gasbeheizter Röhrenofen (5 Rohre zu 25 l Kontaktinhalt, 90 mm  $\varnothing$ ).

Das erste Ofensystem ist einfacher und billiger, gibt jedoch bisher um ca. 5 % schlechtere Benzinausbeuten.

### Arbeiten für 1941:

Fortsetzung der Versuche, insbesondere im halbtechnischen Maßstab, um weitere Grundlagen für die Großanlage Moosbierbaum und die neuerdings geplante Anlage in Leuna zu beschaffen.



## Herstellung von extrem klopfesten Treibstoffen auf Basis von Hy-Gasfraktionen

Bearbeiter: Dr. Kaufmann, Dr. Strätz, Dr. Pohl II, Dr. Kühn, Dr. Reisinger (bis 1.6.40),  
Dr. Troitzsch (1.6.-1.10.40), Dr. Groll (ab 1.8.40)

### Arbeiten in 1940:

#### a) Dehydrierung von Isobutan

##### Kleinversuche

Die weiteren Untersuchungen hatten zur Aufgabe, einen noch selektiveren und aktiveren, jedoch auch abriebfesten Kontakt herzustellen. Das Ziel wurde erreicht auf Basis aktiver Tonerdehydrate, Tränkung mit Chromsalzen und Alkalisierung, jedoch ist die Lebensdauer der Kontakte auf einige 100 Stunden beschränkt. Eingehende Kontakt-Reaktivierungsversuche ergaben die Grundlagen zum Bau eines halbtechnischen Reaktivierungsofens.

##### Großversuche

Das Schleusverfahren wurde in einem Röhrenbündelofen halbtechnisch bei 4 - 8stündiger Kontaktaufenthaltszeit durchgeführt. Bei 1000-facher Gasbelastung wurden über dem bisherigen Betriebskontakt 22 - 24 % Isobutan mit 80 - 85 % Ausbeute umgesetzt. Die technischen Schwierigkeiten des Ausschleusmechanismus wurden überwunden. Der Abrieb liegt in erträglichen Grenzen.

Die Kontaktwiederbelebung wurde in einem keramischen Schleusofen kontinuierlich mit 2 - 3 %  $O_2$  enthaltendem Kreislaufrauchgas erfolgreich durchgeführt. Durch nur teilweises Abbrennen war es möglich, die zum Wiederbeleben erforderliche Verweilzeit wesentlich abzukürzen. Vorher war diskontinuierliche Reaktivierung in einem Schachtofen unter Steigerung des  $O_2$  von 2 % auf 12 % studiert worden.

#### b) Dehydrierung von n-Butan sowie Gemischen von n- und i-Butan

Die Dehydrierung von n-Butan und Butangemischen hat im Hinblick auf die Erweiterung der Rohstoffbasis zur Herstellung hochklopfester Treibstoffe an Interesse gewonnen. Bei Laboratoriumsversuchen wurden im wesentlichen die gleichen Kontakte wie beim Isobutan benutzt. Es konnten beim n-Butan bei 530 - 560° über 200 Stunden 26 % mit 90 - 93 % Ausbeute in 4-Stunden-Perioden umgesetzt werden. Die Mischbutandehydrierung ergab noch günstigere Werte. In 4 - 8-Stunden-Perioden wurden Butangemische sehr selektiv, d.h. mit 90 - 95 % Ausbeute, dehydriert und 30 % Umsatz erzielt, bei Belastung 1000 l  $C_4H_{10}$ /1/h.

In einem 25-l-Ofen wurde ein mit Ammonbichromat getränktes Tonerdehydrat (Opauer Tonerde) über 200 Stunden mit n-Butan gefahren. Umsatz 22 - 24 %, Ausbeute 84 - 90 %. Der Abrieb war infolge der unregelmäßigen Kontaktform sehr hoch.

#### c) Dimerisation von Isobutylen

Zur Verbesserung des für den Betrieb vorgesehenen Asbest-Phosphorsäure-Kontaktes wurden beiläufig weitere Kontaktversuche durchgeführt.

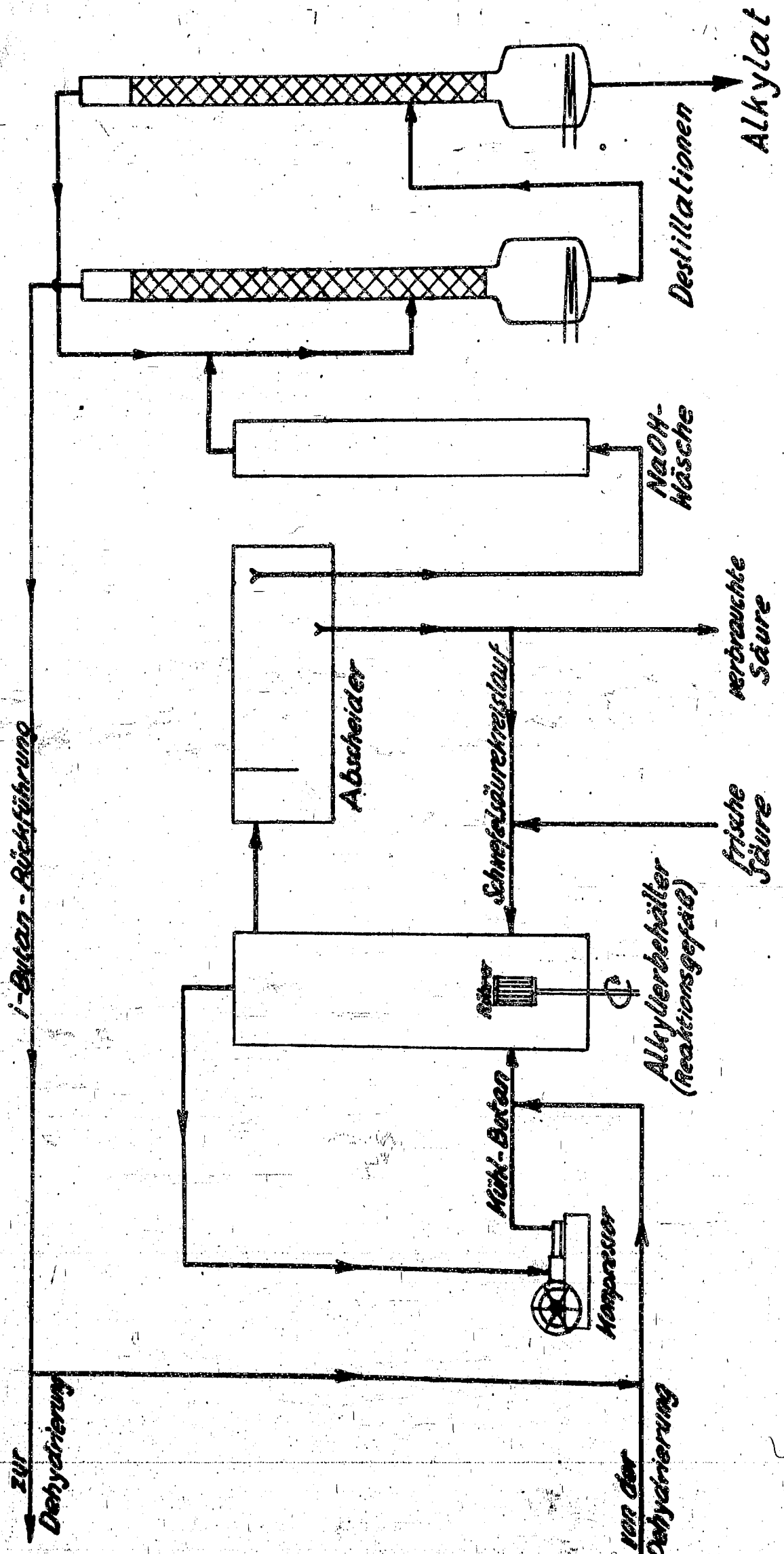
#### d) Die Isomerisierung von n-Butan mit Wolframsulfid

Die Isomerisierung mit  $WS_2$  wird vorteilhaft durchgeführt bei einer Temperatur von 4150, einem Druck von 100 - 200 at und einem  $H_2$ -Partialdruck von 40 - 50 %. Die Lebensdauer des Kontaktes beträgt ca. 6 Monate. Die Umsätze sind bei einer Belastung von 0,5 30 - 40 % i-Butan. Die Ausbeute an i-Butan beträgt 85 - 90 %.

##### Die Isomerisierung von n-Butan mit $AlCl_3$

Man arbeitet zweckmäßig in der Gasphase bei Temperaturen um 100° und einem Druck von 15 - 17 atü. Es ist notwendig, einen  $HCl$ -Partialdruck von 10 - 20 % aufrechtzuerhalten. Der  $AlCl_3$ -Verbrauch beträgt 1 - 2 % bez. auf gebildetes i- $C_4H_{10}$ , bei 40 - 50 % Umsatz und Ausbeuten von rd. 95 %. Als Reaktionsraum dient ein mit





Schema der Alkylierung.

Betr. Techn. Vers.  
9.21.48

ALC  
Kon  
ang

e)

hoh  
war  
ona  
tio  
rei  
bet  
fen  
ser  
sam  
"üb  
Rea  
ein  
such  
wir

Arbeit

1) J

sond

2) J

3) A

$AlCl_3$  und Füllkörpern (Raschigringe usw.) gefülltes, mit Wasserdampf beheizbares Kontaktrohr. Eine halbtechnische Anlage ist in Me 52 gebaut worden, die in Kürze angefahren wird.

e) Die Alkylierung von Isobutan mit Butylenen mittels Schwefelsäure

Nachdem im Laboratorium die Hauptreaktionsbedingungen der Alkylierung, wie hohe Isobutankonzentration und gute Emulgierung der Reaktionsteilnehmer, erkannt waren, wurde in Me 244 eine kleintechnische Versuchsapparatur gebaut. Der Reaktionsraum besteht aus einem Rührbehälter. Gute Emulgierung und Wegführung der Reaktionswärme (290 kcal pro kg Alkylat) bei Reaktionstemperaturen um  $0^\circ C$  wurden erreicht durch im Reaktionsraum verdampfendes Iso-Butan. Der Schwefelsäureverbrauch beträgt 5 - 7 % bez. auf gebildetes Alkylat. Bei n-Butan enthaltenden Ausgangsstoffen kann der n-Butanspiegel, bez. auf die im Reaktionsraum befindlichen Kohlenwasserstoffe, voraussichtlich 40 % betragen. Bilanzversuche ergaben Ausbeuten an gesamtorganischer Substanz von 97 % und höher. Zur Bestätigung der gefundenen sogen. "übertheoretischen" Ausbeuten bez. auf eingesetztes Butylen sowie zur Klärung des Reaktionsablaufes bedarf es noch weiterer Versuche. Die gewonnenen Alkylate haben eine Oktanzahl von 95. Sie siedeln zu 80 - 95 % unter  $170^\circ C$ . In Me 52 ist eine Versuchsalkylieranlage für 2,5 Tonn Alkylat erstellt worden, die in Kürze angefahren wird.

Arbeiten für 1941:

1) Dehydrierung

Weiterentwicklung hochaktiver Betriebskontakte zur Dehydrierung von insbesondere n-Butan und Gemischen von n- und i-Butan.

2) Isomerisierung

Übertragung der Kleinversuche ins Halbtechnische.

3) Alkylierung

Weiteres Studium der Reaktionsbedingungen und Übertragung ins Halbtechnische.

## Chlorierungsversuche von Hy-Gasen und Ölen

Bearbeiter: Dr. Smeykal, Dr. Krajewski, Dr. v. d. Horst, Dr. Asinger, Dr. Spohn (bis 1.10.40), Dr. Böck, Dr. Schmidt, Dr. Richter, Dr. Ebeneder, Dr. Geib, Dr. Peinze, Dr. Eckoldt (seit 1.5.40), Dr. Rennhak (seit 10.5.40), Dr. Hel' er (seit 11.6.40), Dr. Breywisch (seit 16.8.40), Dr. Naggatz (seit 1.9.40)

### Arbeiten in 1940:

#### a) Gasphasechlorierung

Die Versuchsbetriebsanlage zur Erzeugung von Propan- und Äthansulfochlorid wurde zwecks Sammlung weiterer Erfahrungen für die Betriebsanlage in Tätigkeit gehalten. Die bisher angewendete Arbeitsweise hat sich bewährt. Durch Anwendung von Osrambrennern (HgHS 1000 zu 260 Watt) war es möglich, die doppelwandigen Quarzröhren durch einfache Hartglasröhren zu ersetzen. In der Anlage wurden 5 000 kg Propansulfochlorid und 5 000 kg Äthansulfochlorid erzeugt. Letzteres dient zur Herstellung eines Farbstoffzwischenproduktes in Höchst. Die geplante Betriebsanlage für 40 Moto Propansulfochlorid ist im Aufbau begriffen. An ihrer Planung wurde weiter mitgearbeitet. Im Laboratorium wurde die Sulfochlorierung von niedrig molekularen Chlorkohlenwasserstoffen bearbeitet. Sie verlief jedoch nur mit geringen Ausbeuten an den gewünschten Chlorsulfosäurechloriden. Ferner wurde die Sulfochlorierung des Methans, die bei Atmosphärendruck nur Spuren von Methansulfochlorid liefert, unter Drucken von 10 at durchgeführt. Dabei wurden Ausbeuten von 40 % Methansulfochlorid, berechnet auf eingesetztes Chlor, erhalten. Die Arbeiten zur Aufklärung der Konstitution und der Zusammensetzung der bei der Sulfochlorierung von gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen erhaltenen Produkte wurden erfolgreich abgeschlossen.

#### b) Ölchlorierung

Die Sulfochlorierung speziell von Mepasin war weiterhin das Hauptarbeitsgebiet. Die in der Versuchsbetriebsanlage entwickelte Arbeitsweise hat sich auch in der im Frühjahr 1940 in Betrieb genommenen Fabrikationsanlage bewährt. An der Inbetriebnahme der Fabrikationsanlage wurde mitgearbeitet. Die Sulfochlorierung von hydrierten Erdölen gewann durch die starke Ausweitung der Mersol-Produktion, wodurch die Kogasinbasis bei vollem Ausbau der Produktion praktisch erschöpft ist, erneut an Bedeutung. Es wurden eine große Anzahl von hydrierten Erdölfraktionen sulfochloriert und von verschiedenen Ölen Sulfonate erhalten, die in ihren Eigenschaften dem Mesapon N aus Mepasin nahe kommen. Besonderes Interesse wurde der Verwendung der anfallenden chlorhaltigen Rücköle zugewandt. Versuche, diese Rücköle als Brennstoff in Dieselmotoren zu verwenden, sind noch im Gange. Die Versuche zur Verwertung derselben durch Entchlorung, Hydrierung und Wiederverwendung für die Sulfochlorierung sind noch nicht abgeschlossen.

Versuche zur kontinuierlichen Durchführung des Sulfochlorierungsprozesses in der Versuchsbetriebsanlage haben gezeigt, daß diese Arbeitsweise keine wesentliche Erhöhung der Raumzeitausbeute gegenüber der bisher geübten diskontinuierlichen Arbeitsweise bringt.

Bei Versuchen zur Befreiung des bei der Sulfochlorierung entstehenden Chlorwasserstoffs von Chlor- und Schwefeldioxyd wurde gefunden, daß ersteres durch Überleiten des Abgases über Holz- oder Braunkohle, letzteres durch Waschen des Abgases mit selektiven Lösungsmitteln, wie 90 - 95 %iger Schwefelsäure oder Xylenol, entfernt werden kann.

Die Extraktion von Mepasinhalsulfochlorid mit flüssigem SO<sub>2</sub> wurde in einer halbtechnischen Versuchsanlage durchgeführt. Die behelfsmäßige Anlage lieferte noch nicht ganz das auf Grund der Laborversuche zu erwartende hochkonzentrierte Mersol E. Das Problem wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Edeleanu G.m.b.H., welche die Lieferung der Betriebsanlage übernommen hat, behandelt. An der Planung einer Betriebsanlage für die Mersol-Extraktion wurde mitgearbeitet.

Durch Einwirkung von Cl und Thionylchlorid in Gegenwart von Licht auf paraffinische Kohlenwasserstoffe wurden chlorierte Sulfinssäurechloride erhalten. Die Herstellung von Mepasinsulfamid (Mesulfam) wurde im halbertechnischen Maßstabe durchgeführt und die früheren Laborergebnisse bestätigt. Mesulfam hat Bedeutung als Waschröhstoff und als Zwischenprodukt für Textilhilfsmittel. An der Planung für eine Betriebsanlage für 60 Moto wurde mitgearbeitet.

Für besondere Zwecke (Emulsionspolymerisation und Haarwaschmittel) wurde die Herstellung von salzfreiem Mesapon N bearbeitet. Als derzeit aussichtsreichstes Verfahren erscheint das Verfahren der Extraktion von Mesapon N mit Methanol.

Die Mesamoll-Herstellung wurde aus dem halbertechnischen Maßstab in die betriebmäßige Fabrikation übergeführt. An der Planung und Inbetriebsetzung der Fabrikationsanlage wurde mitgearbeitet. Ferner wurde durch laufende Untersuchung der Betriebsprodukte an der Vervollkommnung des Verfahrens mitgewirkt, so daß die im Laboratorium entwickelte Standard-Type "Mesamoll Typ I" nunmehr in Gemeinschaftsarbeit mit dem Betrieb auch in der Fabrikation in allen ihren Eigenschaften erreicht wurde. Da sich Mesamoll nach neuen Feststellungen bei der Jutekaschierung nur im beschränkten Maße verwenden läßt, wurden Versuche aufgenommen, die Gelatinierfähigkeit desselben durch die Wahl besonderer Mepasin-Fractionen als Ausgangsmaterial auch durch andere Maßnahmen zu verbessern.

#### Arbeiten für 1941:

##### Auf dem Gebiet der Gasphasechlorierung:

- a) Weitere Mitarbeit an der Planung und am Aufbau der Betriebsanlage zur Sulfochlorierung von gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen.
- b) Weitere Versuche zur Drucksulfochlorierung von Methan.

##### Auf dem Ölchlorierungsgebiet:

- a) Weiterentwicklung der Erdölsulfochlorierung (evtl. unter Druck)
- b) Mitarbeit an der Planung und dem Anfahren der Betriebsanlagen (Mesulfam, Mersol E).
- c) Weiterentwicklung der Herstellung von salzfreiem Mesapon N.
- d) Ausarbeitung weiterer Sulfosäureestertypen als Weichmacher.

## Phenolölarbeiten

Bearbeiter: Dr. Vogt, Dr. Meier, Dr. Klopfer, Dr. Nowotny

### Arbeiten in 1940:

Im Rahmen der Phenolöltreinigungsversuche gelang es, das Phenolöl M durch katalytische Behandlung mit Luft für die Zwecke der Mesamoll-Herstellung brauchbar zu machen. Das Problem der Aufarbeitung der sodahaltigen M-Phenolrückstände wurde durch Waschen derselben mit einer Lösung von schwefelsaurem Natriumsulfat gelöst.

Mit dem Ziel der Gewinnung von Karbolsäure wurde versucht, Kresole durch katalytische Behandlung mit Wasserstoff zu entmethylieren. Das Ergebnis war jedoch ungünstiger als bei den früher vorgenommenen Xylenolentmethylierungsversuchen. Während hier noch die Reaktion überwiegend unter Methylgruppenabspaltung verlief, tritt bei den Kresolen Reduktion der Hydroxylgruppe und Entmethylierung in etwa gleichem Maße ein.

Zur Synthese von Alkylphenolen mit längerem Alkylrest wurden Kresole mit höhermolekularen Alkylchloriden, die durch Desulfieren von Mersol E gewonnen werden, bei Gegenwart von Zinkstaub mit guten Ausbeuten umgesetzt.

Für die Dehydrierung von Cyclohexanol bzw. Methylhexanol wurden Katalysatoren auf Basis von Zink-Legierungen weiter entwickelt. Durch Zusätze von Metallen, wie Ni, Co, Mn und Eisen, konnte die Reaktionstemperatur bis auf 420° gesenkt werden. Überraschend gut hat sich verzinktes Eisenblech bewährt. Das bei der Cyclohexanol-oxydation zu Adipinsäure im Betrieb anfallende gelb gefärbte Gemisch von Dicarbonsäuren (R-Säure) konnte durch Kuppeln mit Diazoniumsalzen farblos erhalten und durch Umkristallisieren nochmals ca. 25 % reine Adipinsäure abgeschieden werden.

Auf dem Kunstharzgebiet wurden Mischkondensate aus Propandisulfamid, Formaldehyd und Phenolen hergestellt. Die erhaltenen Produkte zeigten eine gewisse Wasserempfindlichkeit, die aber durch steigenden Phenolgehalt im Ansatz verbessert wurde. Die ähnlich den AW2-Harzen aus Methylanonen erhaltenen Kondensationsharze verdienen wegen ihrer Sprit-Löslichkeit besonderes Interesse.

Die Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde besonders hinsichtlich der Bildung von Toluol aus Benzol und Methanol stark bearbeitet. Bei den bereits voriges Jahr vom Benzolverband übernommenen Verfahren konnten eine Reihe von Verbesserungen besonders von der Katalysatorseite her erreicht werden. In zahlreichen Versuchen wurden Katalysatoren auf Basis Phosphorsäure, Kieselgur und Zinkoxyd entwickelt, deren Wirksamkeit etwa 2 Monate beträgt. Durch jeweils täglich vorgenommenen Wechsel der Strömungsrichtung der Reaktionskomponenten im Ofen wurde das Wandern der Phosphorsäure aus dem Katalysatorraum hinten gehalten und die Korrosionen durch die dann noch flüchtige Phosphorsäure durch eine Kalkschicht abgefangen. Bei einem Molverhältnis von Benzol : Methanol = 4 : 1 und 240° C werden 60 % des Methanols zur Toluolbildung umgesetzt. Der Rest wird zur Bildung von alkyliertem Benzol, Dimethyläther und Methan verbraucht. Die bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse dienen als Unterlage für die Planung einer Anlage der Wifo für 36 000 Jato Toluol, die in Zusammenarbeit mit der Firma Uhde in Waldenburg errichtet wird.

Mit dem Ziel der Gewinnung eines hochklopfesten Sicherheitstreibstoffes wurde versucht, in ähnlicher Weise Alkohole des Isobutylöls (C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>) mit Benzol umzusetzen. Es wurden dabei ähnliche Katalysatoren wie bei der Toluolsynthese verwendet. Nur etwa 25 % der eingesetzten Alkohole gehen in Alkylbenzol über, der Rest wird zu Olefinen dehydratisiert.

### Arbeiten für 1941:

- a) Phenolreinigung
- b) Entalkylierung höhersiedender Phenolöle
- c) Dehydrierung von Dimethylanolen
- d) Harze aus Dimethylanon
- e) Kilcofenversuche zur Benzolalkylierung mit höheren Alkoholen
- f) Neue Wege zur Adipinsäure-Gewinnung auf Benzolbasis
- g) R-Säureraffination

## Amine- und Kunststoffvorprodukt-Versuche

Bearbeiter: Dr. Smeykal, Dr. Dierichs, Dr. v.d.Horst, Dr. Striegler

### Arbeiten in 1940:

#### a) Carbonsäureamidierung

Die Katalysatorversuche zur Stearinsäureamidierung wurden im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Es zeigte sich, daß nur der durch Fällung hergestellte 3 NiS.WS<sub>2</sub>-Katalysator ein Oktodecylamin von bis 97 % Reinheit ergibt, während bei Anwendung des durch trockene Digerierung hergestellten Katalysators ein Amin unter 90 % Reinheit erhalten wird. Auch verliert dieser Katalysator früher seine Wirksamkeit.

Ein in der Kontaktfabrik hergestellter Fällungskontakt, der zunächst zu Pulver gemahlen, dann zu Blöcken gepreßt und dann durch Brechen auf die nötige Körnung gebracht wurde, ergab nur ein Oktodecylamin mit ca. 90 % Reinheit. Auch hier ließ die Aktivität bald nach.

#### b) Diamin-Herstellung

Die Herstellung von für die Kunststoff-Herstellung benötigten aliphatischen Diaminen wurde im Laboratoriumsmaßstab auf folgendem Wege versucht:

##### Diamine auf Basis aromatischer Verbindungen

Hier wurde die Herstellung von Adiponitril aus Adipinsäure und Ammoniak durch Auffinden aktiverer Katalysatoren auf Wolframsäurebasis weiter verbessert und unter Zugrundelegung der dabei gewonnenen Erfahrungen eine Anlage für die Herstellung von 30 Moto Adiponitril projektiert. Das Dinitril wird zur Herstellung des für die Polyamidkunststoffe wichtigen Hexamethyldiamins verwendet werden.

##### Diamine auf Basis aliphatischer Verbindungen

Folgender Weg wurde weiterverfolgt: Isobutylen  $\longrightarrow$  Isobutenylchlorid  $\longrightarrow$  Diisobutenylchlorid  $\longrightarrow$  Dichloroctan  $\longrightarrow$  1,5 Diamino 2,4,4 Trimethylpentan. Bearbeitet wurde vorzugsweise die Dimerisierung des Isobutenylchlorids sowie die Überführung der Dichloride in die entsprechenden Diamine. Beide Dichloride lassen sich durch Ammoniak in Gegenwart von Wasser unter Druck in Silberautoklaven mit guten Ausbeuten in Diamine überführen. Die erhaltenen Diamine werden in Wolfen und Ludwigshafen auf ihre Eignung als Superpolyamid-Komponente untersucht.

Daneben ist noch ein zweiter Weg zur Herstellung von Aminen in Arbeit, welcher ausgehend von Sulfochloriden über durch Desulfierung daraus gewonnene Chloride zu Aminen - und entsprechend aus Disulfochloriden zu Diaminen - führt.

#### c) Höhere Glykole

Durch Reduktion von Methyladipinsäure-Dimethylester in Gegenwart eines Kupferbariumchromit-Katalysators wurde in ca. 60 %iger Ausbeute das Methyladipol erhalten, welches Bedeutung als Komponente für die neuentwickelten Poly-Urethankunststoffe und als Weichmacher für Polyamidharze besitzt. Die Reaktion bietet bei der Übertragung in den größeren Maßstab noch Schwierigkeiten.

### Arbeiten für 1941:

- a) Fortsetzung der Katalysatorversuche in Zusammenarbeit mit dem Betrieb.
- b) Ausbau und Inbetriebnahme der Dinitril-Anlage sowie Nitrilhydrierversuche in größerem Maßstabe. Durchführung der Diaminsynthese auf aliphatischer Basis in größeren Autoklaven.
- c) Halbtechnische Versuche und Katalysatorstudien zur Methyladipol-Herstellung.

### Oxo-Versuche

Bearbeiter: Dr. Smeykal, Dr. Asinger, Dr. Gemäßner, Dr. Eckhardt (19.2. - 31.10.),  
Dr. Berg (seit 1.11.40), Dr. Wenzel (seit 19.8.40)

#### Arbeiten in 1940:

Das von der Ruhrchemie stammende Verfahren der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine unter Bildung von Aldehyden in Gegenwart metallischer Katalysatoren, wie z.B. Eisen und besonders Kobalt, wurde im Rahmen des Oxovertages (I.G. - Ruhrchemie - Henkel) durchgearbeitet. Die erhaltenen Aldehyde können zu Alkoholen reduziert oder zu Fettsäuren oxydiert werden, wodurch bei Verwendung höhermolekularer Olefine als Ausgangsmaterial wertvolle Waschrohstoffe erhalten werden.

Über das bereits Bekannte hinaus wurden besonders auf katalytischem Gebiet in Richtung auf die Entwicklung kobaltarmer, nicht carbonylbildender Katalysatoren Erfolge erzielt. Besonders geeignet erwies sich ein kobaltarmer Kupfer-Katalysator. Durch Versuche im Laboratorium und im halbertechnischen Maßstabe, die sowohl in Katalysatorstudien als auch in der Anwendung der Reaktion auf die verschiedenen Olefine in der Konstitutionsermittlung der Reaktionsprodukte sowie in der Verfahrensausgestaltung bestanden, wurden Erfahrungen gesammelt, die bei der Planung einer größeren Versuchsanlage von ca. 500 kg Tagesleistung Oxo-Produkt verwertet werden konnten.

#### Arbeiten für 1941:

Planung und Inbetriebnahme der Versuchsanlage.

Im Laboratorium: Versuche zur Extraktion der Oxo-Aldehyde aus den Gemischen mit Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

Ferner Oxydationsversuche mit Oxoaldehyden.

## Katalysator- und physikalisch-chemische Arbeiten

Bearbeiter: Dr. Krajewski, Dr. Hill, Dr. Markus, Dr. Kosterhon, Dr. Hula (seit 19.8.40), Dr. Mayrhofer

### Arbeiten in 1940:

Für folgende Gebiete wurden Kontakte weiterentwickelt bzw. neu hergestellt:

#### a) Hydroforming

In Verbesserung der Kontaktbasis Chromoxyd-Aluminiumoxyd wurden aktivere Kontakte auf Basis Molybdänoxyd-Aluminiumoxyd hergestellt, wobei gleichzeitig besonders auf die Fällung des Aluminiumoxydhydrates Wert gelegt wurde. Zwecks Verminderung der Koksbildung beigegebenes Fremdoxyd hatte vorläufig noch keinen merklichen Einfluß. Ein teilweiser oder vollständiger Ersatz des Aluminiumoxyds durch Titan-dioxyd oder Zinkoxyd oder Magnesiumoxyd wird versucht.

#### b) Katalytisches Kracken

Auf Basis Kieselgel-Aluminiumhydroxyd wurde ein Kontakt im Verhältnis Si : Al = 9 : 1 als der aktivste festgestellt. Die Aktivität wurde verbessert durch Peptisation des Aluminiumhydroxyds mit einem Unterschuß an Salpetersäure. Die Formfestigkeit der Kontakte wird durch langsames Trocknen bis 200° und nachfolgendes Erhitzen auf max. 450° verbessert.

#### c) Dehydrierung von n- und i-Butan

Nach eingehenden Untersuchungen über Fällung und Peptisation wurde ein hochaktives Aluminiumoxyd bis zur betrieblichen Herstellung in der Kontaktfabrik entwickelt. Daneben wurden Fällungs- und Tränkungskontakte mit Molybdän-, Chrom- und anderen Oxyden auf  $Al_2O_3$  bei verschiedenen Alkaligehalten ausgeprüft. Diese Arbeiten sind noch im Gange.

#### d) Toluolsynthese

Von der Basis des Zinkphosphates ausgehend, wurde ein vorläufiger Betriebskontakt entwickelt, der sich aus Zinkphosphat, Kieselgur und Phosphorsäure mit geringen verfestigenden Zusätzen zusammensetzt. In der Weiterentwicklung des Kontaktes wird versucht, das noch störende Verkleben desselben während der Fahrperiode durch Änderung der Zusammensetzung auszuschalten.

#### e) K-W-Sy-Kontakte

Der Zinkoxyd-Aluminiumoxyd-Kobalt-Kontakt wurde durch Variation der Komponenten in seiner Herstellung soweit entwickelt, daß in guter Ausbeute hochschmelzende Paraffine erhalten werden konnten. Bei den Eisenfällungskontakten erwies sich bei der Untersuchung der Zusätze bisher Aluminiumoxyd am günstigsten. Vorarbeiten zur Herstellung und Untersuchung von metallischen und oxydischen Sinter- und Schmelzkontakten sind im Gange.

#### f) Entmethylierung von Kresolen

Am besten arbeitete ein Kobaltkontakt auf Bleicherde. Derselbe Kontakt mit anderen oxydischen Zusätzen ( $Cr_2O_3$ ,  $WO_3$ ) brachte keine Verbesserung. Weiter gearbeitet wird auf Basis Krackkontakt mit geringen Kobaltzusätzen.

#### g) Oxo-Verfahren

Hierzu wurde ein kobaltarmer Cu-Katalysator entwickelt, der bei geringster Carbonylbildung optimale Ausbeuten an Aldehyd ergibt. Daran schlossen sich Studien über den geeignetsten Träger sowie über die Austauschbarkeit des Kupfers gegen andere Metalle. Untersuchungen über Herstellungs- und Reduktionsbedingungen des Kontaktes sind derzeit im Gange.

#### h) Verschiedene organisch-chemische katalytische Reaktionen

Für die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus Adipinsäure und Ammoniak wurde ein aktiver Kontakt auf Wolframsäurebasis entwickelt.



Zur Hydrierung von Di-Isobutylchlorid wurde durch Reduktion von Nickeloxyd mit Elektrolytwasserstoff ein brauchbarer Katalysator von allerdings noch begrenzter Lebensdauer hergestellt.

Für die Reduktion von Methyladipinsäureester zum Methyladipol wurde ein Kupferbariumchromitkatalysator dargestellt, der sich bisher in Kleinversuchen bewährte. Auch hier läßt die Wirksamkeit des Katalysators, der auch schon in größeren Mengen gewonnen wurde, verhältnismäßig bald nach.

#### 1) Physikalische Arbeiten

Zur Bestimmung des Weißgrades von Textilien wurde die Entwicklung eines Apparates durchgeführt, welcher z. Zt. zur Weißgradmessung gewaschener Textilien dient.

#### Arbeiten für 1941:

Entwicklung der unter a - h geschilderten Katalysatoren.