

3996-30/30/1940  
180

004845

Arbeiten des Amsterdamer Laboratoriums auf dem Gebiete der  
Katalytischen Oxydation

1) Gewinnung von Phthalsäureanhydrid

Die Untersuchungen hatten zum Ziel festzustellen, ob es möglich ist, aus aromatischen Erdölfraktionen auf katalytischem Wege Phthalsäure zu gewinnen. Dazu wurden zuerst einige individuelle Aromaten (1-Methylnaphthalin, Ortho- und Paraxylen) als Grundstoffe für die PSA-Bereitung geprüft. Es stellte sich heraus, dass die damit erzielte Ausbeute stark vom Ausgangsstoff abhängig war: Orthoxylen ergab eine etwa 70%-ige PSA-Ausbeute, Paraxylen nur eine 25 bis 30%-ige.

Danach wurde mit technischen Gemischen, und zwar mit verschiedenen Rückständen von Hydroformbenzinen (25-45% Ausbeute) und Woodriver Coking Cycle Stock (25-35% Ausbeute) gearbeitet.

Durch Änderung des Katalysators ( $V_2O_5$  auf Bimsstein) kann die Ausbeute in all diesen Fällen vielleicht ein wenig gesteigert werden; weil wir jedoch die Möglichkeit wirklich ausreichender Ausbeuteerhöhungen für gering halten, haben wir in dieser Richtung nicht weiter gesucht.

Mit Rücksicht auf den niedrigen Preis technischen Naphthalins und die Höhe der PSA-Ausbeute bei Verarbeitung von Naphthalin haben wir die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt.

2) Gewinnung von Adipinsäure

Wegen der immer zunehmenden Wichtigkeit von Adipinsäure für die Bereitung von Polyamiden haben wir orientierend untersucht, ob Zylohexan - als Grundstoff der Erdölindustrie - statt Phenol als Ausgangsprödukt in Betracht kommen könnte. Dazu ist dieses Zylohexan zuerst zu Zylohexanol zu oxydieren, mit nachheriger Oxydation dieses letzten Produktes zu Adipinsäure.

a) Hierzu wurde einige bestehende Patente nachgearbeitet; Umwandlung von Zylohexan in Zylohexan  $\rightarrow$  Zylohexanol via

Zyklohexylchlorid, Bereitung von Adipinsäure aus Zyklohexan via Nitrozyklohexan, direkte Oxydation von Zyklohexan mit Luft. Die erzielten Ausbeuten waren jedoch derart, dass keine Aussicht besteht, mit der Adipinsäurebereitung aus synthetischem, nach dem Raschigverfahren hergestellten Phenol zu konkurrieren.

b) Momentan läuft eine Untersuchung über die Oxydation von Schmelteerphenolen, besonders Pyrokatechin, zu Mukonsäure mit Propanperoxyd mit und ohne Katalysatoren.

### 3) Herstellung von Formaldehyd

Für Dritte haben wir - im kleinen Umfange - Methylalkohol in Formaldehyd umgewandelt. Arbeitsweise und Apparatur wurden der Literatur entnommen, es ergaben sich dabei keine neuen technischen Aspekte.

Aus Mangel an Methylalkohol wurde diese Arbeiten inzwischen eingestellt. Wir haben jedoch die Reaktion Methylalkohol - Formaldehyd zum Gegenstand einer fundamentalen Untersuchung, der die Betrachtungen Dankühlers über den Wärmetransport durch mit Katalysator gefüllten Röhren zu Grunde liegen, einer weiteren Prüfung unterzogen. Es handelt sich dabei weniger um das Studium dieser Reaktion selbst, als um eine Erweiterung unserer Kenntnisse über die Vergrößerungsmöglichkeit semitechnischer Reaktionsräume.

### 4) Oxydation von Olefinen zu Glykolen

Im Zusammenhang mit unseren Verfahren für die Bereitung von Propanperoxyden wurde an der Oxydation von Olefinen zu Glykolen mit Hilfe dieser Peroxyde gearbeitet. Es wurde gefunden, dass diese Oxydation mit Einfluss von Osmiumoxyd gut verläuft; dieser Katalysator ist jedoch zu kostspielig.

Seitdem wird ein billigerer Katalysator gesucht. Die Untersuchungen laufen noch.

5) Umwandlung von Allylchlorid bzw. Allylalkohol in Monochlorhydrin bzw. Glycerin.

Obenstehendes gilt auch für die Umwandlung von Allylchlorid bzw. Allylalkohol in Monochlorhydrin bzw. Glycerin.

6) Oxydation von Penten mit Katalysatoren der Paraffinoxydation

Die Untersuchungen hatten das Ziel festzustellen, wie sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen bei der Oxydation mit Katalysatoren, wie sie bei der Paraffinoxydation bekannt sind, verhalten. In erster Linie sollte das Reaktionsbild studiert werden. Als Reaktionsprodukt entstanden Glykole und -Oxysäure, deren Trennung von normalen Säuren sehr schwierig ist. Insgesamt muss gesagt werden, dass eine Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd ein wesentlich günstigeres Bild gibt.

7) Herstellung von Benzaldehyd aus Toluol

Für dritte Firmen stellen wir im semitechnischen Umfang aus Toluol Benzaldehyd her, durch katalytische Oxydation von Toluol mit Chrom nach den Prinzipien folgender Patente

A.P. 2.015.751  
" 2.010.056  
" 1.925.311  
" 2.086.702

Neue oder patentfähige Gesichtspunkte haben sich bei diesen Untersuchungen bisher nicht ergeben.