

04776 .

Dehydratisierung.

Versuche, unseren Abfallkalk für Dehydratisierungszwecke zu verwenden, scheiterten. Anschließend wurden verschiedene Bauxite in kalzinierter und nicht kalzinierter Form zur Dehydratisierung von Kreislaufbenzin herangezogen und zeigten eine Aktivität, die ungefähr derjenigen unserer aktiven Aluminiumoxyd aus der Toka-Anlage gleichkommt. Die Versuche werden zur Zeit weitergeführt, um die Lebensdauer des Bauxits festzustellen.

*Kenn*

Oberhausen-Holten, 15. Juni 1944  
VL Rg/Se.

04777

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann ✓

Sekretariat Hg.	
Eingang: Abteil.	44
U. Nr.	880
Datum	

Betrifft: Monatsbericht Mai 1944.

### Aromatisierung

Die Dauerversuche laufen unter praktisch unveränderten Bedingungen weiter. - Die Versuche zur Aromatisierung eines Ungarnbensins (Fraktion 98 - 102°) wurden abgeschlossen. Nach Herausnahme einer geringen Menge Vorlauf sowie Rückstand verlief die Aromatisierung befriedigend. Die Kohlenstoffverluste betragen 1,6 - 1,8 Gew.%. - Gleichfalls beendet wurden die Versuche mit Kobaltkontakt-Kreislaufbensin. Es zeigte sich, daß bei Herausnahme gewisser, stark zur Kohlenstoffbildung neigender Fraktionen die Aromatisierung auch als Reforming-Prozeß ohne weiteres anwendbar ist. Allerdings bedürfte diese Frage noch einer eingehenderen Bearbeitung, vor allem bezüglich des einzusetzenden Bensins, um ganz exakte Zahlenangaben machen zu können.

Schließlich wurden noch Aktivitätsprüfungen im Rahmen der Toka-Produktion durchgeführt.

### Nitroparaffine

Bei der katalytischen Nitrierung von Nonan mit 63 %iger Salpetersäure wurde gefunden, daß gewisse Kontakte, zum Beispiel Aluminiumoxyd und Quarz, besonders hohe Ausbeuten an Nitroparaffinen bei einmaligem Durchgang ergaben. Die Kontaktuntersuchung wird fortgesetzt.

Die Kondensation von Formaldehyd mit C<sub>9</sub>-Nitroparaffinen zeigte, daß es nicht unbedingt notwendig ist, die Nitroparaffine rein darzustellen; die Kondensation ist ohne weiteres mit dem Rohprodukt aus der Nitrierung, das noch erhebliche Mengen an unverändertem Nonan enthält, möglich.

Neu begonnen wurde die Nitrierung von Oktan unter Verwendung der bei Nonan angewandten Katalysatoren. Versuche liegen bisher nur in geringem Maße vor. Es scheint aber diese Nitrierung ebenso glatt zu gehen wie diejenige von Nonan.

### Herstellung von Propylaminnitrat

Nachdem grundsätzlich die Herstellung von Propylamin durch katalytische Umsetzung von Propylalkohol mit Ammoniak bei Temperaturen um 400° gelungen war, wurde eine größere Menge Propylaminnitrat hergestellt. Leider konnte dieser Körper bisher nur als sahlüssiger Sirup erhalten werden, der aus Lösungsmitteln trotz Anwendung von Temperaturen bis zu -70° nicht kristallisierte. Ohne Lösungsmittel blieben analoge Versuche ebenfalls erfolglos. In dem Rohprodukt wurden geringe Mengen Propylnitrat (vermutlich entstanden aus überschüssigem Propylalkohol und Salpetersäure) sowie Dipropylaminnitrat - letzteres allerdings kristallisiert - aufgefunden. Das Rohpropylaminnitrat ist ebenso wie das

04778 Butylaminnitrat hygroskopisch und nimmt bei längerem Stehen an der Luft, ebenso wie das Butylaminnitrat, bis zu 8 % Wasser auf. Vom Butylaminnitrat wurde übrigens eine feste kristallisierte und eine flüssige Modifikation erhalten.

Eine direkte Synthese von Propylamin aus Propylen und Ammoniak mit und ohne Wassereinsatz brachte bisher nur minimale Ausbeuten. Nach dem Bau einer geeigneten Apparatur sollen die Versuche in Kürze wieder aufgenommen werden.

#### Acetylenversuche für Ungarn.

Die Methanspaltversuche im Rahmen des Acetylenprojektes für Ungarn wurden abgeschlossen. Das für dort vorgesehene Material zeigte in seinen Eigenschaften keine Unterschiede gegenüber dem von uns angewandten reinen  $Al_2O_3$ . Die Ausbeute an Acetylen sowie die Kohlenstoffverluste wichen innerhalb der Analysefehler kaum voneinander ab. Eine Feststellung der Porenvolumina ergab auch hier weitgehende Übereinstimmung. Sie wurde zu 0,2 - 0,3 % gefunden.

#### Polymerisation

Hier wurden die Aktivitätsprüfungen von in der Toka-Anlage hergestellten Polykontakten fortgesetzt.

#### Katalytische Spaltung

Die ersten Versuche mit eigenen Kontakten wurden begonnen, wobei die Belastung mit und ohne Wassereinsatz variiert wurde. Das vorliegende Zahlenmaterial läßt noch keine genauen Schlüsse zu.

#### Dehydrierung

Durch den Übergang von Tagschicht auf 2 x 12 Stunden Wechselschicht ist nun auch die Herstellung größerer Mengen an dehydriertem Produkt möglich geworden. Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß wahrscheinlich in Zukunft von dem hohen Vakuum (100 mm Hg absolut) abgegangen werden kann. Die besten Zahlen werden zur Zeit bei einem Druck von 0,5 ata erhalten. Es soll geprüft werden, nach Möglichkeit die Dehydrierung bei Normaldruck durchzuführen. Entsprechende Versuche sind vorgesehen.

Es wird sich als notwendig erweisen, das anfallende Flüssigprodukt im einzelnen auf seine Brauchbarkeit bezüglich Schmierölsynthese und Oxydation zu untersuchen. Zunächst soll die Eignung zur Schmierölsynthese überprüft werden. Falls die Ölversuchsanlage die in größerem Umfang erforderlichen Versuche nicht bewältigen kann, ist beabsichtigt, dieselben im eigenen Betrieb durchführen zu lassen.

#### Dehydrierung Dr. Schrieber.

Versuche zur Führung der Dehydrierung im Kreislauf ergaben Gesamtflüssigolefine im Betrage von ungefähr 38 %, hiervon im Bereich der Ausgangssiedelage 20 % bzw. 53 %, bezogen auf Gesamtölefine. Der mehrfache Einsatz des Flüssigproduktes erhöht ebenfalls den Anteil der Nebenreaktionen nicht unerheblich.

Der Einsatz von Cetan in Mischung mit größeren Mengen niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe bzw. Gasole ergab bei Anwendung von Heptan zunächst 27 % Olefine in der Ausgangsiedelage. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, daß durch eine nicht zu vermeidende Cyclisierung des Heptans der ursprüngliche Effekt einer erhöhten Olefinbildung wieder zurückgedrängt wurde, vermutlich durch die bei der Cyclisierung entstehende große Wassermenge. Die Versuche wurden daher abgebrochen. Zur Zeit laufen Leuerversuche mit Ba-ThO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakten. Bei dreimaligem Durchsatz werden 26 % Olefine erhalten.

### Dehydratisierung

Die Versuche zur Abspaltung von Wasser aus den Alkoholen des Primärproduktes aus der Kobaltkontakt-Kreislaufsynthese ergaben, daß die schon früher festgestellte Verkokung des Kontaktes überwiegend in der Vorheizzone stattfindet, wodurch außerordentlich leicht Rohrverstopfungen eintreten. Eine geeignete Vorbehandlung des einzusetzenden Produktes, evtl. unter Anwendung von Vorverdampfern, würde diese Schwierigkeit wahrscheinlich weitgehend beheben. Die Kontaktbelastung bei Anwendung von kalziniertem aktiviertem Aluminiumoxyd, das in geformtem Zustande aus der Toka-Anlage erhalten wurde, konnte bis auf 200 Vol.-% Flüssigkeitsatz pro Stunde gesteigert werden, wobei die OH-Zahlen des Reaktionsproduktes unter 1 lagen. Die Reaktionstemperatur belief sich auf 340°. Interessant war die Tatsache, daß nach dem Ausbau eines solchen Kontaktes auf dem Quarz des Vorverdampfers nur 3 % Kohlenstoff abgelagert waren, obwohl hier eine vollständige Verbackung eingetreten war. Dagegen wies der eigentliche Katalysator, das Aluminiumoxyd, einen Kohlenstoffgehalt von über 15 Gew.-% auf, trotzdem war dieses Material noch völlig locker und ohne irgendwelche Anzeichen von Zusammenbackung. Überraschenderweise beeinträchtigte dieser hohe Kohlenstoffgehalt die Dehydratation nicht im geringsten, da die OH-Zahlen bis zuletzt unter 1 lagen. Zur Zeit bildet die Herstellung von kalziniertem Aluminiumoxyd für die Heißraffination durch die Toka-Anlage einen Engpaß. Kontakte auf neuer Basis ohne Verwendung von kalziniertem Aluminiumoxyd sind in Arbeit.

### Herstellung von Nitrotoluol

Eine kleinere Versuchsreihe befaßte sich mit der Herstellung von Nitrotoluol unter Anwendung von 47 %iger Salpetersäure und Roh-toluol, d.h. Toluol mit einem Restgehalt an Isoparaffinen von ca. 3 - 4 %. Ein solches Toluol konnte bisher zur Nitrierung nicht eingesetzt werden, da die entsprechenden Vorschriften eine 100 %ige Reinheit vorlangen. Als Ergebnis wurde gefunden, daß man bei ca. 100 - 110° in einem Rührgefäß bis zu 50 % an Mononitrotoluol erhalten kann. Die eingesetzte Salpetersäuremenge betrug 200 % der Theorie. Die Rührdauer betrug 4 - 6 Std. Das erhaltene Nitrotoluol konnte ohne Schwierigkeit von dem nicht umgesetzten Toluol durch Destillation befreit werden, eine Weiter-nitrierung verlief ohne Schwierigkeit. Zur Sicherheit wurde während des Versuches ein ganz schwacher Stickstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet, um zu verhindern, daß eine immerhin mögliche Bildung von Tetranitromethan zu Schwierigkeiten führen würde. Tetranitromethan siedet bei 124°. In einer nachgeschalteten Tiefkondensatfalle konnte Tetranitromethan nur in ganz geringen Spuren

C4780

nachgewiesen werden. Es scheint also festzustehen, daß unter den angegebenen Bedingungen nur außerordentlich kleine Mengen dieser Verbindung entstehen.

ham-

den 12. Mai 1944  
VL-CH Rg/Se.

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

Sekretariat Hg.	
Eingangs-Nr.	19.5.1944
Lfd. Nr.	218
Bearbeiter	

Betrifft: Monatsbericht April 1944.

### Aromatisierung

Die Dauerversuche zeigten auch im vergangenen Monat ein ganz allmähliches Nachlassen der Kontaktaktivität, sodaß die Temperatur weiter gesteigert werden mußte, um einen Aromatengehalt von 45 Vol.% sicherzustellen. Die Flüssigausbeute bewegt sich zur Zeit um 83 Gew.%. Die Kohlenstoffverluste sind praktisch konstant geblieben. - Weitere Versuche betrafen die Aromatisierung eines früher schon untersuchten ungarischen Erdöldestillates, das, wie bereits im vorigen Bericht erwähnt, bei erneuten Aromatisierungsversuchen ein, vor allem in der Kohlenstoffbilanz, gegenüber früher abweichendes Verhalten gezeigt hatte. Die Kohlenstoffverluste bei den jüngsten Versuchen lagen bedeutend höher als früher. Es wurde so verfahren, daß 10 Vol.% des gesamten Einsatzproduktes abgetoppt wurden und 10 - 90 % als neues Einsatzprodukt herausgeschnitten wurden, der Rückstand wurde gleichfalls fortgelassen. Die mit diesem neuen Produkt durchgeführten Versuche bestätigten im großen ganzen die damaligen Werte. Zur Zeit werden noch einige weitere Versuche durchgeführt, um das anscheinend durch längeres Lagern bedingte veränderte Verhalten des Benzins in der Aromatisierung aufzuklären. - Einige Versuche mit den Fraktionen 60 - 170° und 170 - 205° aus der Schmierölsynthese im Rahmen des Pächiney-Projektes zeigten, daß solche Fraktionen zur Aromatisierung gänzlich ungeeignet sind. Bei schlechtem Aromatengehalt der Flüssigprodukte lagen die Kohlenstoffverluste außerordentlich hoch, sie wurden bei 6 - 7 Gew. % gefunden gegenüber normal 1,5 - 2,5 Gew.%. Es dürfte dies vor allem auf das Vorhandensein von verzweigten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen sein, eine Möglichkeit, die bei der Aluminiumchloridsynthese auszuschließen ist. - Zuletzt wurden Versuche begonnen, die auf die Möglichkeit, die Aromatisierung als Reformingverfahren einzusetzen, abzielten. Verwendet wurde die über Aluminiumoxyd bei 350° vorbehandelte 60-200°-Fraktion eines Kreislauffenzins aus der Druckversuchsanlage. Die bisherigen Versuche verliefen negativ. Einige abschließende Versuche zeigen dagegen schon ganz befriedigende Resultate. Vor allem ist es gelungen, die bisher viel zu hohen Kohlenstoffverluste von 5 - 6 % auf z.Zt. 2,5 % bei guten Aromatengehalten herabzusetzen.

### Herstellung von Sulfonaten

Neue Versuche wurden nicht mehr durchgeführt. Über die bisherigen Ergebnisse und Erfahrungen soll demnächst eingehend berichtet werden.

### Nitroparaffine

Die Herstellung von C<sub>9</sub>-Nitroparaffinen bei Temperaturen zwischen 160 und 220° im Kreislauf wurde abgeschlossen. Unter Verwendung von konzentrierter (63 %iger) Salpetersäure wurde ein Umsatz zu maximal 25 % Nitroparaffinen erhalten bei einer Flüssigausbute von über 95 Vol.%. Die Isolierung der Nitroparaffine aus den Rohprodukten erfolgte nach Entfernung der stets vorhandenen organischen Kohlensäure mittels gasförmigem Ammoniak. Danach wurde das nur noch aus Nitroparaffinen und Nonan bestehende Produkt mit Methanol extrahiert. Auf diese Weise gelingt eine sehr glatte und einfache Trennung, da Nonan in Methanol praktisch unlöslich ist, hingegen die Nitroparaffine sich in Methanol sehr leicht lösen.

Vor allem wurde aber die Umwandlung von Nonan in Nitrononan auf katalytischem Wege untersucht. Von den bisher angewendeten Katalysatoren zeigt Bimsstein den größten Effekt; bei 350° gelingt bei einmaligem Durchsatz die Umwandlung bis zu 40 % bei einer Ausbute von 85 Gew.%. Weitere Kontaktprüfversuche sowie die Feststellung der optimalen Reaktionsbedingungen sind vorgesehen. Als Salpetersäure wird konzentrierte, d.h. 63 %ige Salpetersäure eingesetzt. Ebenfalls sind Versuche vorgesehen, die Salpetersäure durch nitrose Gase zu ersetzen.

Inzwischen wurden auch die ersten Versuche zur Umwandlung der Nitroparaffine in Nitroalkohol durchgeführt. Unsere Produkte bestehen vorwiegend aus sekundären Nitroparaffinen, infolgedessen kann auch nur ein Mol Formaldehyd angelagert werden. Es ist dies sowohl bei C<sub>9</sub>- sowie bei C<sub>16</sub>-Nitroparaffinen gelungen. Die entstandenen Nitroalkohole konnten als solche analytisch identifiziert werden. Versuche zur Veresterung der Alkohole, Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe, Herstellung von Nitro- und Amino-kohlensäuren und dergl. sind vorgesehen. Die Abwicklung dieses sehr umfangreichen Programms dürfte aber noch längere Zeit in Anspruch nehmen.

### Herstellung von Propylaminnitrat.

Nach Überprüfung sämtlicher in der Literatur bekannten Verfahren zur Herstellung von Propylamin wurde als einsig mögliche Arbeitsweise die katalytische Umwandlung von Propylalkohol in Propylamin in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak über Katalysatoren erkannt. Die Arbeitstemperaturen lagen oberhalb 300°. Die Isolierung des reinen Propylamins machte in Folge des bei der Umwandlung entstehenden Wassers durch das Vorhandensein von anscheinend binären und ternären Gemischen, wie beispielsweise Propylalkohol - Propylamin - Wasser, nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Ohne auf weitere Einzelheiten einzugehen, kann gesagt werden, daß die Herstellung auch größerer Mengen von Propylamin, vorausgesetzt, daß Propylalkohol ausreichend zur Verfügung steht, kein Problem mehr darstellt. - Die Herstellung von Propylaminnitrat, die ursprünglich über das gut kristallisierende Chlorhydrat erfolgte, geschieht z.T. durch Eindampfen von Propylamin-Wasser-Gemisch und mit verdünnter, beispielsweise 30 - 40 %iger Salpetersäure. Hierbei sind gewisse Vorsichtsmaßregeln zu beachten, da bei erhöhten Temperaturen das Propylaminnitrat leicht zersetzlich ist. Eine Schwierigkeit liegt noch darin, daß bei der

Zum Briefe an

vom

64783

katalytischen Herstellung von Propylamin anscheinend normales und sekundäres Propylamin nebeneinander entstehen, wodurch die Herstellung von kristallisierten bzw. festen Produkten stark erschwert wird. An der Lösung dieses Problems wird z.Zt. gearbeitet, doch wäre auch zu prüfen, ob die Anwendung des "flüssigen" Propylaminnitrates nicht angängig ist. Die Haltbarkeit dieses Produktes scheint verhältnismäßig gut zu sein.

Da die Herstellung von Propylamin aus Propylalkohol noch keine befriedigende Lösung darstellt, wurde mit der Aufnahme von Versuchen begonnen, die unter Umgehung des Propylalkohols eine direkte Synthese aus Propylen und Ammoniak zum Ziele hatten. Das bisher nur in geringem Maße vorliegende Versuchsmaterial läßt noch keine endgültigen Schlüsse zu, es scheint aber so, als wäre auch dieser Weg durchaus gangbar. Eine Anzahl von Versuchen ist vorgesehen.

#### Acetylenversuche für Ungarn

Für die notwendig gewordenen neuen Versuche zur Methanspaltung mußte ein neuer Ofen für hohe Temperaturen gebaut werden. Dieser ist inzwischen fertig geworden. Mit der Aufnahme der Versuche soll sofort begonnen werden.

#### Polymerisation

Es wurde weiter eine Anzahl von Poly-Kontakten aus der Toka-Anlage auf ihre Aktivität und Lebensdauer untersucht. Ein Vergleichsversuch mit Original-Ipatieffkontakt zeigte die Überlegenheit mehrerer von uns hergestellter Katalysatoren. Die Prüfversuche werden fortgesetzt. - Ebenfalls sind weitere Versuche zur  $C_2$ -Polymerisation vorgesehen. Das Einsatzprodukt hierzu stammt aus früheren KS-Versuchen, die in der IT-Anlage durchgeführt wurden.

#### Katalytische Spaltung

Nachdem die letzten Versuche von Dr. Kolling nunmehr abgeschlossen sind, konnte mit eigenen Versuchen begonnen werden. Ergebnisse liegen im Moment noch nicht vor. Außerdem wurden an einigen Öfen Versuche zur Heißraffination von Kreislaufbenzin durchgeführt.

#### Analytisches

Infolge Vorliegens dringender betrieblicher Arbeiten konnten neue Untersuchungen auch im April nicht durchgeführt werden.

#### Dehydrierung

Nach Überwindung einiger kleiner technischer Schwierigkeiten wurde die bereits im vorigen Bericht erwähnte neue vollautomatische Apparatur für die Ausführung von Reaktionen im Vakuum in Betrieb genommen. Hierbei wird die Zuführung automatisch und völlig gleichmäßig gesteuert, die Gasmengenmessung und Gasprobenahme erfolgen ebenfalls automatisch. Somit sind die üblichen Versuchsfehler, die bei der Bedienung von Hand niemals auszuschließen sind, praktisch beseitigt. Eine Anzahl von Parallelversuchen zeigte sehr schöne, untereinander übereinstimmende Werte. Bei  $535^{\circ}$  werden z.Zt. bis zu 80 % Olefine

04784

- 4 -

in den Spaltprodukten erhalten, die wiederum ca. 35 % vom Einsatz betragen. Der Olefingehalt in der Ausgangssiedelage beträgt 18 - 20 %, sodaß bei einmaligem Durchgang momentan 40 - 50 % Gesamtolefine erhalten werden. Die Herstellung größerer Mengen an dehydrierten Produkten ist vorgesehen, um die Olefine auf ihre Eignung bezüglich Oxo- und Glavnthese untersuchen zu lassen.

Dehydrierung (Dr. Schrieber)

Infolge Erkrankung von Herrn Dr. Schrieber werden die Ergebnisse des Monats April 1944 betreffend katalytische Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen im nächsten Monatsbericht mitgeteilt.

*W. Meyer*

04785

Herren Professor Dr. M a r t i n  
Direktor Dr. H a g e m a n n

Sekretariat Hig.	
Angenommen	21.4.44
Lfd. Nr.	504
Anwender	

Betrifft: Monatsbericht März 1944.

### Aromatisierung

Der Verlauf der Dauerversuche nach nunmehr eininhalbjähriger Betriebszeit zeigt ein langsames Nachlassen der Kontaktaktivität, vor allen Dingen in den letzten Monaten. Dieser Aktivitätsabfall kann zur Zeit noch durch leichte Temperatursteigerungen ausgeglichen werden, um den Soll-Aromatengehalt von ca. 45 Vol.% zu halten. Auf die Kohlenstoffverluste hat die Temperatursteigerung keinen Einfluß, sie bewegen sich nach wie vor in der Größenordnung zwischen 1,1 und 1,5 Gew. %. Dagegen sind die Crackgasverluste wahrscheinlich infolge der ansteigenden Temperaturen nicht unerheblich heraufgegangen, von ca. 3 - 4 Gew.% zu Beginn des Versuchs auf ca. 8 - 9 % nach der letzten Bilanz. Dementsprechend ist die Flüssigausbeute gefallen. Sie liegt im Mittel bei rund 85 Gew. %. Die Versuche werden fortgesetzt.

Ferner wurden laufend Kontaktprüfversuche für die Toka-Anlage durchgeführt. Weitere Untersuchungen befaßten sich mit zwei Fraktionen - der Heptan- sowie der Methylocyclohexan-Fraktion des Ungarnbensins - die schon früher untersucht worden waren. Die damaligen Ergebnisse, speziell bezüglich der Kohlenstoffverluste, konnten neuerdings nicht mehr reproduziert werden, sie sind gegenüber früher um 50 % erhöht. Laufende Versuche befaßen sich mit der Aufklärung und Beseitigung dieser neuen Schwierigkeit. - Ein 3-Rohr-Ofen war auch im März für die Heißraffination von Bensinen abgestellt.

### Herstellung von Sulfonaten.

Hier wurden nur wenige Versuche durchgeführt, da die Belegschaft von zwei Leuten fast im ganzen März krank war. Neue Ergebnisse liegen praktisch nicht vor.

### Nitroparaffine

Die im vorigen Bericht erwähnte Apparatur zur Herstellung von Nitroparaffinen auf katalytischem Wege wurde inzwischen in Betrieb genommen. Nach Überwindung einiger Anfahrtsschwierigkeiten wurden mit einer hydrierten C<sub>9</sub>-Fraktion des A.K.-Bensins die ersten Versuche bei Normaldruck, Temperaturen zwischen 300 und 400° sowie konzentrierter Salpetersäure durchgeführt. Bisher konnten an maximalem Umsatz 40 % Nitroparaffine im Flüssigprodukt erhalten werden, allerdings war die Flüssigausbeute noch nicht sehr hoch. Weitere Versuche sind in Vorbereitung.

Die Herstellung von Nitroparaffinen bei Temperaturen zwischen 160° und 220° im Kreislauf wurde mit Zusatz von Katalysatoren, die in der Salpetersäure suspendiert waren - vor allem Nitrate und Sulfate - fortgesetzt. Sämtliche angewandten Katalysatoren

64780

zeigten keine nennenswerte Erhöhung des Umsatzes zu Nitroparaffinen. Einige apparative und verfahrensmäßige Änderungen dienen dem Zwecke einer Umsatzsteigerung, doch liegen Versuche bisher noch nicht vor. - Eine Methode zur Aufarbeitung der Nitroparaffine wurde ausgearbeitet, vor allen Dingen müssen die stets als Begleitverbindungen anwesenden organischen Säuren abgetrennt werden, dies gelang in sehr glatter Weise durch Behandlung des Rohproduktes mit Ammoniak. - Einige Versuche befaßten sich mit der Oxydation bezw. Nitrierung von Octan.

### Dehydrierung

Eine neuartige Apparatur zur Förderung von Flüssigkeiten bei Unterdruck wurde in Betrieb genommen. Sie ist weitgehend automatisiert und garantiert gegenüber früher eine vollständig gleichmäßige Förderung bezw. Zuführung des Einsatzproduktes für die Dehydrierung über einen längeren Zeitraum. Die Entwicklung einer solchen Apparatur hatte sich als unumgänglich herausgestellt. Umfangreiche Versuchsreihen hatten ergeben, daß die bisherige Entnahme des Einsatzproduktes lediglich aus einer Vorratsbürette, zumal bei dem ungeschulten Personal, zu größeren Versuchsfehlern infolge ungleichmäßigen Durchsatzes Veranlassung gab. Diese Möglichkeit ist nunmehr ausgeschaltet und schon die ersten Ergebnisse lassen erkennen, daß gegenüber früher sehr konstante und übereinstimmende Resultate erhalten werden, die vor allen Dingen auch bezüglich des Umsatzes zu Olefinen besser sind als die Ergebnisse früherer Versuche unter sonst gleichen Bedingungen. Es wird zur Zeit darauf hingearbeitet, neben der eigentlichen Dehydrierung auch eine dehydrierende Spaltung zu erreichen, die einen möglichst hohen Olefingehalt in den Spaltprodukten zum Ziele hat. Die ersten Ergebnisse liegen bei rund 70 - 80 % Olefinen in der Siedelage von ca. 120 - 280°, wobei 280° den Siedebeginn des eigentlichen Einsatzproduktes darstellt. Ein größeres Versuchsprogramm ist hier noch in der Abwicklung begriffen.

### Dehydrierung Dr. Schrieber.

Die Versuche mit Bariumchromit auf Karborund ergaben zwar geringen Umsatz bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, doch zeigte sich, daß durch mehrfachen Einsatz des Produktes im Kreislauf ansteigende Olefinausbeuten erhalten werden können. Die jüngsten Resultate liegen bei 8 % Olefinen in der Siedelage von 100 - 272° und 18 % Olefinen der Siedelage von 272 - 320°, allerdings ist hierzu ein dreimaliger Einsatz des Produktes notwendig.

### Polymerisation

Die Prüfung von verschieden hergestellten Poly-Kontakten aus der Toka-Anlage wurde fortgesetzt. Einige Verfahrensweisen bezüglich der Kontaktherstellung scheinen sich als besonders günstig herauszustellen. Ein Bericht über die Versuche wird nach ihrer Beendigung herausgegeben. - Die seinerzeit bereits begonnene Polymerisation von C<sub>6</sub>-Olefinen aus der katalytischen Spaltung der LF-Anlage wurde erneut aufgenommen, da frühere Versuche, vor allen Dingen in der Überladefähigkeit und Motoroktanzahl sowie Bleiemfindlichkeit, stark unterschiedliche Resultate ergeben hatten.

### Katalytische Spaltung

Die noch von Herrn Dr. Kolling im März durchgeführten Versuche sind fast abgeschlossen. Eigene Versuche sind in Vorbereitung.

Ein Laboraggregat aus der katalytischen Spaltung war ebenfalls im März für die Heißraffination von Benzinen abgestellt.

#### Destillation

Eine neuartige automatische Laboratoriumskolonne, die kontinuierlich arbeitet, wurde in Betrieb genommen. Sie eröffnet auch für die Destillation im Laboratoriumsmaßstab ganz neuartige Möglichkeiten und dürfte nach Überwindung einiger kleiner Schwächen und Mängel sehr vielseitig anwendbar sein. Über die mir ihr erhaltenen Ergebnisse bezüglich Trennschärfe, Rücklaufverhältnis, Leistung pro Stunde und dergl. soll zu gegebener Zeit berichtet werden.

#### Analytisches.

Infolge betrieblicher Überwachungsarbeiten mußten geplante neue Versuchsreihen vorübergehend zurückgestellt werden.

#### Betriebliches Vorschlagswesen

Von dem Chemotechniker Aloys Schmitz wurden im März zwei Vorschläge hereingekriegt, der eine befaßte sich mit der Förderung kleiner Flüssigkeitsmengen bei Unterdruck, der andere behandelte die Konstruktion einer automatisch arbeitenden Vakuumprobenahme.

*König*

- X Bezüglich der Kontaktherstellung hat sich ein Verfahren auf Karborund zunächst Bariumnitrat und erst dann beispielsweise Chrom- oder Thoriumnitrat aufzuspritzen, bewährt. Der Zusatz von Nickel soll die Abspaltung von Methan und damit die Bildung endständiger Olefine fördern.

7a

Oberhausen-Rolten, den 8. März 1944  
Abt. HL Rg/8e.

Herrn Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

04788

Sekretariat Hg.	
Eingang	9.3.44
Lfd. Nr.	319
Bemerkung	

Betrifft: Tätigkeitsbericht Monat Februar 1944.

### Aromatisierung

Die Dauerversuchsreihen laufen unter praktisch unveränderten Bedingungen weiter. - Eine Anzahl von Kontakten aus der laufenden Produktion der Toka-Anlage wurde auf ihre Aktivität untersucht, die im allgemeinen als normal angesprochen werden kann. Die Untersuchung mit der C<sub>6</sub>-, C<sub>6</sub>- sowie C<sub>9</sub>-Fraktion des A.K.-Benzins bei verschiedenen Temperaturen mit dem Ziele hoher Aromatenausbauten wurde abgeschlossen. Ein Bericht hierüber ist für die nächste Zeit vorgesehen. - Neben einigen Spezialversuchen für die I1-Anlage und einigen Materialprüfversuchen wurde noch ein rumänisches Erdöldestillat (Heptan-Methylcyclohexan-Gemisch) zur Aromatisierung eingesetzt. Diese Reihe ist noch nicht abgeschlossen. - Ein 3-Rohr-Ofen aus der Aromatisierungsanlage wurde für die Dehydratisierung von Benzinen (Heisraffination) umgebaut und arbeitet zur Zeit für die Ölversuchsanlage.

### Herstellung von Sulfonaten

Die Produktion in der halbertechnischen Apparatur verlief auch im vergangenen Monat noch keineswegs befriedigend. Vor allen Dingen stellte sich heraus, daß in dem leider aus gewöhnlichem Eisen hergestellten Reaktionstopf, in dem die Olefine mit Schwefelsäure umgesetzt werden, durch Angriff der Schwefelsäure auf das Eisen, trotz der tiefen Temperatur, anscheinend Eisensulfonate gebildet werden. Diese stellen eine äußerst sähe, schlackige, braune Masse dar und erschweren außerordentlich die Aufarbeitung der Sulfonate, besonders nach dem von uns neu entwickelten Extraktionsverfahren, d.h. der Abtrennung des Restparaffins nach der Sulfonierung mittels Pentan oder Hexan. Versuche zur Behebung dieser Schwierigkeiten sind vorgesehen. Sollte diese sich aber nicht durchführen lassen, so ist beabsichtigt, die Herstellung von Sulfonaten demnächst abzuschließen. Es soll danach nur noch geprüft werden, ob sich die bisher immer sähe und halbfeste Konsistenz, auch der reinen Sulfonate, evtl. ändern läßt mit dem Ziel, feste Produkte herzustellen.

### Nitroparaffine

Es ist eine Apparatur im Bau, mit der die Herstellung von Nitroparaffinen, vor allem der C<sub>9</sub>-Fraktion, auf katalytischem Wege durchgeführt werden soll. Gleichzeitig kann dann die Reaktionstemperatur von 180° - 200°, die zur Zeit angewandt wird, auf 300° und darüber erhöht werden, womit wahrscheinlich der Umsatz erheblich zunehmen wird. - Eine Anzahl von Versuchen diente der Aufarbeitung der angefallenen Reaktionsprodukte im Hinblick auf die Trennung in Nitroparaffine, Säuren und unumgesetztes Restbenzin.

### Dehydrierung

04789

2 -

Die bisherigen Ergebnisse wurden in einem Bericht vom 22.2.44 zusammengefasst. Neue Versuchsreihen beabsichtigen, einmal eine erhöhte Olefinausbeute unter Zusatz von Wasser bzw. Wasserdampf zu erreichen, zum andern die Ausbeute an Olefinen durch eine sogenannte "spaltende Dehydrierung" erheblich zu steigern. Beide Versuchsreihen haben gerade begonnen, Ergebnisse liegen praktisch noch nicht vor.

### Dehydrierung (Dr. Schrieber)

Eine Anzahl von Versuchen befasste sich mit der Möglichkeit, durch geringe Mengen an aktiver Substanz eine Verringerung der Aromatenbildung zu erreichen. Es stellte sich jedoch heraus, daß hierbei auch vor allem die Olefinisierung wesentlich zurückging und die im allgemeinen bisher erreichte Ausbeute von 20 % nicht mehr gehalten werden kann.

### Polymerisation

Eine Serie von sechs Poly-Kontakten, die in der Toka-Anlage von Herrn Dipl.-Ing. Spiske hergestellt wurden, diente dem Zwecke der Erreichung möglichst aktiver Kontakte. Da die Aktivitätsprüfung sich jeweils über einen längeren Zeitraum erstreckt, lassen sich genauere Angaben zur Zeit noch nicht machen.

### Katalytische Spaltung

Zur Zeit werden von Herrn Dr. Kolling abschließende Versuche eines größeren Programms durchgeführt, die Ende März abgeschlossen sein dürften. Danach soll mit eigenen Versuchen begonnen werden.

### Analytisches

Die analytische Abteilung war mit einer Ausnahme auch im Februar restlos für betriebliche Untersuchungen eingesetzt. Lediglich eine Versuchsreihe wurde begonnen, die eine analytische Basis für die Bilanzierung der Sulfonatversuche zum Ziele hatte. Diese Methode befindet sich noch in der Ausarbeitung.

### Betriebliches Vorschlagswesen

Es wurde ein Vorschlag eingereicht, der einen vermehrten Einsatz besonders talentierter Gefolgschaftsmitglieder im Hinblick auf den Mangel an Handwerkern sowie die Schwierigkeit bezüglich Glasbläserarbeiten vorsieht.

Korn

14793

Oberhausen-Holten, den 8. Februar 1944  
Abt. HL Rg/Se.

Herrn Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

Sekretariat Hg.	
Eingangs	9.2.44
lfd. Nr.	168
Beantw.	

Betrifft: Monatsbericht Januar 1944.

### Aromatisierung

Die Dauerversuchsreihen laufen bei konstanter Aktivität weiter. Bei drei Kontakten beträgt das Alter über 5.000 reine Reaktionsstunden. - Weitere Untersuchungen befaßten sich mit der Aktivitätsprüfung von Toka-Kontakten aus der laufenden Produktion der Toka-Anlage. Die Kontakte zeigen alle normale Aktivität. - Aus dem Reaktor der IT-Anlage wurden verschiedene darin aufgefundene Kornmodifikationen (graue und grüne Kontaktkörner) auf ihre Aktivität untersucht. Es stellte sich heraus, daß die grünen Körner eine größere Aktivität besaßen, aber etwas mehr Kohlenstoff ergaben als die grauen Körner. - Nach Beendigung der Versuche mit den A.K.-Benzin-Zwischenfraktionen (C6C7, C7C8, C8C9) wurden nunmehr die reinen C-Zahl-Fractionen, d.h. C6, C8 und C9, auf ihr Verhalten bezüglich Kohlenstoff- und Crackgasbildung sowie Aromatisierung untersucht. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

### Herstellung von Sulfonaten.

Nach Überwindung einiger technischer Schwierigkeiten konnte die neue vergrößerte Apparatur in Betrieb genommen werden. Die bisher erzielten Ausbeuten liegen noch nicht auf der Höhe der Laboratoriumsversuche, sind aber immerhin schon befriedigend (über 80 %). Zur Beseitigung einiger Schwierigkeiten sind noch weitere Versuche erforderlich.

### Nitroparaffine.

Die Herstellung von C9-Nitroparaffinen in flüssiger Phase mit Salpetersäure der verschiedensten Konzentration wurde fortgeführt. Die Anwendung von Katalysatoren zeigte bisher nur geringen Erfolg. Der maximale Umsatz betrug bis zu 40 % Nitroparaffine im Flüssigprodukt. Bei der Aufarbeitung wurden nennenswerte Mengen an niedrigmolekularen Fettsäuren aufgefunden und zwar vor allen Dingen Caprylsäure (C8-Säure) und Önanthensäure (C9-Säure). Versuche zur Nitrirung in der Gasphase sind vorgesehen.

### Dehydrierung.

Die Anwendung von neuen Kontakten bei der Dehydrierung von Cetan auf der Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Kieselgur in wechselndem Verhältnis ergab gegenüber früheren Kontakten keinerlei Fortschritt.

02701

Der Zusatz von Luft während der Reaktion scheint die Ausbeute an Olefinen etwas zu steigern. Im Allgemeinen werden zur Zeit bei einmaligem Durchgang 18 - 20 % Olefine erhalten. Die Crackgasverluste betragen hierbei 5 - 8 Gew. %.

#### Dehydrierung (Dr. Schrieber).

Versuche zur restlosen Aufarbeitung von Octan im Rezyk ergaben keine nennenswerten Ergebnisse. Eine erhöhte Diolefinbildung und Polymerisation scheint stattzufinden. - Eingehende Untersuchungen befaßten sich mit dem Aromatengehalt bei der Dehydrierung. Es wurde gefunden, daß angenähert 3 Gew. % vom Gesamteinsatz an Aromaten entstehen. - Weitere Versuche hatten zum Ziele, die Dehydrierung bei tiefer Temperatur (450°) und Normaldruck durchzuführen.

#### Analytisches.

Auch im Januar und voraussichtlich bis auf weiteres konnten weitere analytische Forschungsarbeiten nicht fortgeführt werden, da die gesamte hierzu vorhandene Belegschaft laufend für Betriebsuntersuchungen eingesetzt ist.

hmm-