

Oberhausen-Holten, den 22.12.1942.

Abtg. FL Roe/Yu.

334192

Abtg.	23.12.42
Fl. No.	2303
...	...

Herrn Prof. M a r t i n .

Beitr.: Tätigkeitsbericht des Forschungslaboratoriums für die Monate  
Oktober und November 1942.

1. Katalysatorherstellung und Kohlenwasserstoff-Synthese(Heckel).

Der Mechanismus der Schädigung von Kobalt-Katalysatoren durch Anwesenheit von Kaliumsulfat konnte geklärt werden. Bei der Reduktion wird  $SO_2$  abgespalten, welches teilweise in Schwefelwasserstoff übergeht und dann Kobaltsulfid bildet.

Die früher von uns ausgearbeitete aktivierende Waschung brachte auch bei der Herstellung von Nickelkontakten bei Sulfatlösungen erhebliche Verbesserungen <sup>der</sup> und Aktivität.

Aus einem Kobalthaltigen Mineral (italienischer Herkunft (Combrini) konnte mittels der bei uns geläufigen Reinigungsmethoden nicht ein Kobalt von solcher Reinigkeit <sup>her</sup> gewonnen werden, dass es den Anforderungen der Bensen-Synthese genügt. Wohl dagegen war es zum Einsatz für die Oxo-Synthese auf verschiedenen Wegen geeignet.

Der in der Katorfabrik in grossen hergestellte Eisenkontakt wurde bei uns in der Fadenpresse geformt, insgesamt 11 obm fertige Masse. Die Prüfung ergab, dass alle Chargen sehr aktiv waren, befriedigenden Umsatz, richtiges Anfahrungsverhältnis und schneeweisse Paraffin lieferten in einer Menge von ca. 46% des Gesamtproduktes.

Für die Methanisierungs-Anlage in Alteneessen wurden 250 l Nickelkontakt hergestellt.

Bei dem 10 Cu <sup>Zinkhaltigen</sup> Eisenkontakt beträgt die Paraffinausbeute nach zwei Monaten Laufzeit immer noch 45%. Mit dem 20% Cu enthaltenden Eisenkontakt wurde zwar eine Paraffinausbeute von rund 50% in sehr grosser Gleichmässigkeit erzielt, gleichzeitig waren aber die flüssigen Produktestärker gesättigt als sonst. Zinkhaltige Eisenkontakte ergaben besonders hohe Paraffinausbeuten (63% nach 240 Betriebsstunden), wobei ausserdem noch zu bemerken ist, dass der überwiegende Teil des Paraffins aus Hartparaffin bestand und die Schwerölfraction zu 65 - 70% in Schwefelphosphorsäure löslich war.

Noch höhere Löslichkeiten wurden mit vanadinhaltigen Eisenkontakten erzielt, nämlich 82% in der Schwerölfraction und 75% in Benzol. <sup>Drehschicht</sup> Hier von waren 20 - 30% Alkohole, wobei ein Alkoholgehalt in

dieser Ebene sich sogar noch in der Fraktion 320 - 460° fand.

## 2. Herstellung von Propylaldehyd (Lenke).

Vorbereitungen über die als Hilfsflüssigkeiten infrage kommenden Stoffe ergaben, dass n-Butyl-Acetat sich ebenso verhielt, wie Dieselöl oder Dekalin, dass dagegen in Gegenwart von Wasser kein Sauretsatz erzielt werden konnte.

Mit verschiedenen Eisenkontakten bzw. Eisenkupferkontakten wurden keine günstigen Ergebnisse erhalten. Versuche über die Gewinnung des Propylaldehyds aus den Reaktionsprodukten ergaben eine starke Abhängigkeit von Qualität und Menge von den Destillationsbedingungen.

Die Aufarbeitung der im Bereich von 76 bis 100° siedenden Nebenprodukte ergab, dass diese im wesentlichen aus wechselnden Gemischen von Propylalkohol und Diäthylketon mit geringen Mengen von C<sub>3</sub>-Ester bestehen.

Die Synthese von Propylaldehyd verlief in dem mit einem Rippenrost versehenen Ofen 10 grundsätzlich ebenso, wie in unseren bisherigen Stielrohröfen.

## 3. Oxo-Synthese (Fritzsche).

Es wurden hergestellt rund 300 kg Rohaldehyde und Alkohole. Ferner wurden 360 kg Dieselöl zur Verarbeitung auf Cetan hydriert.

40 kg Alkoholgemisch wurden an Henkel geliefert.

Es wurde gefunden, dass der Zusatz von Wasser bei der Oxo-Synthese ausgehend von höheren Aldehyden die Bildung von Nebenprodukten und Karbonyl zurückandrängen scheint. Dabei scheint es abhängig von der Molekülgröße des eingesetzten Olefins jeweils eine optimale Wassermenge zu geben. Beispielsweise wurden bei einem Cracköl C<sub>6</sub> nur bei einer bestimmten mittleren Wassermenge maximale Aldehydbildung und minimale Alkoholbildung beobachtet (96% Olefinumsatz, OH-Z 24).

## 4. Herstellung von Nebelmassen (Fritzsche).

Die im Jahre 1939 unterbrochenen Versuche zur Herstellung von Nebelmassen, ausgehend von unseren hochmolekularen synthetischen Kohlenwasserstoffen, durch Chlorieren und Mischen mit feinverteilten Brennbaren Metallen wurden wieder aufgenommen. Es gelang, solche Massen herzustellen, welche bei der Vorführung am 26.11. vor Vertretern der Luftwaffe in Rechlin so günstig beurteilt wurden, dass die Fortsetzung dieser Versuche dringend gewünscht wurde und die

Übertragung eines Arbeitsauftrages angeboten wurde. Unsere Massen zeigten gegenüber den bisher bekannten gleiche<sup>re</sup> Gewicht, längere Lebensdauer, sowie eine günstigere Beschaffenheit des erzeugten Nebels. Der Hauptvorteil besteht jedoch darin, dass unsere Massen als erste der bisher bekannten Nebelmassen giessbar sind.

5. Enthalten von Magnesia (Bühner).

Es wurde gefunden, dass die zur Kontaktfällung käuflich erwerbbarer Magnesiasorten durch Waschen mit Mutterlauge von der Kontaktfällung fast vollständig von Kalk und zum grossen Teil auch von der Schwefelsäure befreit werden können.

6. Herstellung von Fettsäuren und Seifen (Bühner).

Es wurde gefunden, dass die Extraktion von Seifenlösungen mit Benzol, welche bisher immer durch Emulsionbildung gestört wurde, dann ohne Schwierigkeit verläuft, wenn man die Seifenlösung vorher auf den Neutralpunkt einstellt. Es zeigte sich, dass dies besonders vorteilhaft durch Neutralisieren mittels Kohlensäure erfolgen kann. Hierbei wurde gleichzeitig eine verbesserte Abscheidung des in den Kohlfettsäuren enthaltenen Eisens bewirkt.

Es wurde weiter gefunden, dass mittels Kohlensäure unter Druck bei ca. 15° alle Seife aus wässrig alkoholischer Lösung als saure Seife abgeschieden werden kann. Bei höheren Temperaturen z.B. 65° erhält man eine Lösung von saurer Seife, welche beträchtliche Mengen ~~Seife~~ Seifen kann und mit Wasser Emulsionen bildet.

Es zeigte sich, dass auch aus saurer Seifenlösung die gesamte Fettsäure mittels wasserlöslicher Kalksalze z.B.  $\text{CaCl}_2$  ausgefällt werden kann. So gewonnene Kalkseifen lassen sich mittels Methanol gut auswaschen und anschliessend mit Soda bei 200° in Natronseifen machen. Man erhält auf diese Weise helle Seifen von angenehmem Geruch.

Die Herstellung von Seifen aus dem Abfall der Dieselöllauge der Grossanlage wurde aufgenommen. Unter Anwendung der für die Oxid-~~Seifen~~ ~~herstellung~~ ausgearbeiteten Methoden, sowie unter Verwendung der vorhandenen Hilfsmittel, gelang es, mit einem Laboranten und russischen Hilfskräften eine laufende Produktion von ca. 100 kg pro Monat einzurichten. In November wurden 2825 Stück Seife an das Hauptmagasin und 50 Stück an die Verwaltung I abgeliefert.

7. Oxofinanalyse (Koecke).

Die systematische Anwendung der neu ausgearbeiteten Oxonanalyse-

Durchschnitt

rangmethoden brachte bereits wesentliche Erkenntnisse über die Verteilung der Olefine bzw. über die Lage der Doppelbindungen in den synthetischen Kohlenwasserstoffen.

Wenn eine Kohlenwasserstoff-Fraktion, welche nur eine Molekülgrösse umfasst, nochmals sehr fein fraktioniert wird, so findet sich der höchste Gehalt an Olefinen in den zuerst übergehenden Anteilen.

Die Abhängigkeit des Gehaltes an endständigen Olefinen von der Molekülgrösse wurde genau ermittelt. Er nimmt mit zunehmender Molekülgrösse regelmässig ab, jedoch mit starker Abweichung von den Werten, welche von Hauptlabor durch Oxydation mit Salpetersäure gefunden wurden.

Der Gehalt an endständigen Olefinen ist stark abhängig von der Herstellungsweise. Unter den Syntheseprodukten haben die im geraden Durchgang erhaltenen den niedrigsten und die im Kreislauf erhaltenen Produkte höhere Gehalte an endständigen Olefinen. Den höchsten Gehalt jedoch haben die Krackölprodukte unserer Schmierölanlage.

Die von uns ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Ozonjodzahl wurde in der Zusammenkunft der Oxo-Analytiker bekannt gegeben und soll auf ihre allgemeine Anwendbarkeit von allen Beteiligten geprüft werden.

#### 8. Herstellung trocknender Öle (Roelen, Breder).

Die Gewinnung trocknender Öle, ausgehend von Propylen, konnte weitgehend geklärt werden. Zunächst wurde erstmalig eine genaue Fraktionierung aus Oxo-Synthese stammenden  $C_4$ -Aldehyd durchgeführt und gefunden, dass darin zu etwa  $\frac{1}{3}$  n- $C_4$ -al und zu  $\frac{2}{3}$  iso- $C_4$ -al enthalten sind. Werden die beiden Isomeren getrennt der Aldolkondensation unterworfen und anschliessend auf trocknende Öle weiter verarbeitet, so zeigte sich, dass der normale Aldehyd sehr leicht zum Aldol kondensiert und dass das daraus erhaltene Acrolein-Derivat ohne Schwierigkeit durch Emulskondensation in ein trocknendes Öl verwandelt werden kann. Bei dem iso- $C_4$ -Aldehyd jedoch verläuft schon die Aldolkondensation schwieriger, während die Wasserabspaltung zum Acrolein-Derivat auf normalen Wege nicht mehr bewerkstelligt werden kann. Wurde letztere erzwungen, so wurden terpentinartige Produkte erhalten, deren Natur noch nicht genau bekannt ist.

9. Herstellung hochsündwilliger Treiböle.

In Mai dieses Jahres haben wir eine grössere Menge eines hochsündwilligen Treiböles, bestehend aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Alkylnitraten, zur Beurteilung an die Erprobungsstelle der Luftwaffe Rechlin geschickt. Von dort erfuhren wir zunächst eine ungünstige Beurteilung. Diese ist jedoch inzwischen richtig gestellt worden. dahingehend, dass sich unser Öl so sehr von allen bisher bekannten unterscheidet, dass sein motorisches Verhalten bei der ersten Prüfung gar nicht richtig erkannt worden ist. Bei einer sorgfältigeren Prüfung hat sich herausgestellt, dass die Sündwilligkeit unseres Öles noch über derjenigen liegt, welche wir berechnet hatten. Wir hatten durch Mischung mit Nethylnaphtalin eine Sündwilligkeit von Ca. 8. = 280 berechnet. In Rechlin wurde eine solche von 350 gefunden!

Damit haben wir nach Mitteilung der Herren der Luftwaffe den bisher weitaus sündwilligsten Treibstoff hergestellt, welcher bisher bekannt geworden ist. (Höchste bisherige Cetansahlen 150 - 170

10. Entschwefelung und Methanisieren von Stadtgas (Hanisch).

Die Anlage in Alteneasen wurde mit Erfolg weiter betrieben.

Es wurde gefunden, dass als Entschwefelungskatalysator auch der für die Methan-Synthese benutzte Nickelkatalysator brauchbar ist und in seiner Wirksamkeit den Kupferkontakt sogar noch übertrifft. Es besteht somit die Möglichkeit, bei der Methanisierung mit nur einem einzigen Katalysator auszukommen.

Über die Möglichkeit, kohlenoxydreichere Stadtgase methanisieren zu können, wurde durch zahlreiche Versuche im wesentlichen Klarheit geschaffen. Gas mit mehr als 10% Kohlenoxyd bewirkt, sobald *Kohlen* nur Stoffabscheidung im Nickelkontakt. Dies kann man beheben entweder durch Zugabe von Wasserdampf vor dem Nickelkatalysator oder durch vorausgegangene Konvertierung. Letztere kann zweckmässig in dem Ofen, welcher zur Zersetzung der Schwefelverbindungen dient, vorgenommen werden.

In beiden Fällen muss, wie gefunden wurde, die Wasserdampfzugabe genau dosiert werden. Gibt man zuwenig Wasserdampf zu, so tritt Kohlenstoffabscheidung im Nickelkontakt ein. Gibt man zuviel Wasserdampf zu, so wird die Lebensdauer des Nickelkontaktes durch den zu hohen Sauerstoffgehalt des Gases verringert.

Kunstchemie Aktiengesellschaft  
Oberrhein-Koblen

304497

Die optimalen Bedingungen wurden ermittelt, so dass es schliesslich gelang, bei mehreren Laborversuchen Gase mit 18 - 20% CO an einem Nickelkontakt über Betriebsperioden von rund 500 Stunden so zu methanisieren, dass das Endgas 60% und mehr Methan enthält.

*[Handwritten signature]*

*entw. v. [Handwritten]*

*Rehner*