

Oberhausen-Holten, den 30.7.1942.

Abt. FL Roe/Fu.

304505

Sekretariat Hg.

Eingang: 30.7.42

Lfd. Nr.: 140

Bearbeitet: /

Herrn Prof. M a r t i n .

Bez.: Tätigkeitstericht des Forschungslaboratoriums für die
Monate Mai / Juni 1942.

1). Kohlenwasserstoff-Synthesen.

a) Aus unseren Untersuchungen der letzten Jahre ist immer wieder hervorgegangen, dass das Aufarbeitungsverhältnis bei Eisenkatalysatoren in unmittelbarer Abhängigkeit von Alkaligehalt steht. Über die Ursache dieses Zusammenhanges war näheres nicht bekannt. Überlegungen über den möglichen Ablauf der Kohlendioxydbildung führten mich zu der Annahme von Formiaten oder formiatähnlichen Stoffen als Zwischenverbindungen. Durch Modellversuche konnte diese Annahme gestützt werden. Es zeigte sich, dass Formiate von Alkalien und Schwermetallen bei den Temperaturen der Kohlenwasserstoff-Synthese für sich allein beständig sind, aber in Gegenwart unserer Katalysatoren lebhaft zerfallen, wobei die Grenzen der Zerfallstemperaturen übereinstimmen mit den Grenzen der Synthesetemperaturen.

Ausgehend von diesen Vorstellungen liess sich voraussagen, dass auch Kobaltkatalysatoren entgegen allen bisher dahin unternommenen Versuchen mit Erfolg alkalisiert werden können, wenn man sie unter den Bedingungen der Eisenkatalysatoren fährt, d.h. mit kohlenoxydreichen Gas bei erhöhtem Druck und höheren Temperaturen. Gleich der erste Versuch bewies die Richtigkeit dieser Ansicht. Ein alkalisierter Kobaltmischkontakt von normaler Zusammensetzung ist nun bereits über zwei Monate in Betrieb und zwar bei 10 atü mit Wassergas im geraden Durchgang (bei 222°). Er gibt hierbei unverändert rund 70% Kontraktion und verhält sich im übrigen ähnlich wie ein Eisenkatalysator.

In entgegengesetzter Richtung konnten die bereits früher begangenen Versuche, Eisenkatalysatoren herzustellen, welche sich wie Kobaltkatalysatoren verhalten, nunmehr zum vollen Erfolg geführt werden, insofern mit Eisenkatalysatoren das

004506

Aufarbeitungsverhältnis von 1 CO : 2 H₂ erreicht wurde.

Damit sind die grundsätzlichen Unterschiede, welche heute noch an all den anderen zahlreichen Stellen, welche sich mit Kohlenwasserstoff-Synthese befassen, zwischen Nickel- und Kobaltkatalysatoren einerseits und Eisenkatalysatoren andererseits aufrecht erhalten werden müssen, grundsätzlich und vollständig gefallen. Sie sind nicht den betreffenden Metallen eigentlich, sondern lediglich den Bedingungen, unter welchen die Katalysatoren hergestellt und gefahren werden,

b) Auch mit kohlenoxydreichen Gas wurde der unerwünschte Abfall der Paraffinausbeute beobachtet.

c) Mit einem aus Eisensulfat hergestellten Eisenkatalysator wurden 60% des Gesamtproduktes als Gasol erhalten, davon die Hälfte als C₃ + C₄ mit 60% Olefinen.

2). Katalyse (Heckel).

Der Versuch, die Katalyse bei der Fällung von Eisenkatalysatoren durch eine Mischung von $\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{K}_2\text{CO}_3$ vorzunehmen, führte zwar zu einem hoch aktiven Katalysator, jedoch war die Paraffinausbeute erheblich geringer. W

Wismut anstelle von Kupfer brachte eine Aktivitätsverschlechterung.

Dehnt man die Fällungszeit auf mehrere Stunden aus, so führt dies zu einer grossen Auflockerung der Kontaktmasse (entsprechend den Angaben einer I.G.-Anmeldung). Die Anwendung dieser Arbeitsweise auf unsere Katalysatorzusammensetzung führte zu einem Eisenkatalysator, welcher bereits bei 230° 70% Umsatz erzielt und trotz hohen Kohlenoxydverbrauches wasserhelle Produkte mit 70% Benzol liefert.

3). Oxo-Synthese.

a) Abteilung Lenke.

Die Verwendung von reinem Methyl-Äthyl-Acrolein als Hilfsflüssigkeit brachte entgegen den Erwartungen keine abnorme Temperatursteigerungen und keinen besonders hohen Umsatz. Diejenigen Sekundär-Produkte, welche die genannten Erscheinungen

bewirken, dürften daher unter den noch höher molekularen Nebenprodukten zu suchen sein.

Mit Wasser als Hilfsflüssigkeit konnte bei normaler Temperatur keine Bildung von Propylaldehyd beobachtet werden und bei 200° zur Kohlenwasserstoff-Synthese.

Dekalin war als Hilfsflüssigkeit sehr gut verwendbar.

Nach dem heutigen Stand setzen sich die Reaktionsprodukte wie folgt zusammen:

C ₃ -al (48 - 64°)	60%
C ₃ -al + C ₃ -ol + C ₅ -on (65 - 96°)	20%
C ₃ -ol + C ₅ -on + C ₆ H ₁₀ O (96 - 145°)	10%
Höhermolekulare (> 200°)	10%

Eine Erhöhung der Ausbeute an Propylaldehyd auf etwa 75% konnte dadurch erreicht werden, dass die Katalysatorkonzentration auf etwa ein Drittel der bisher gebräuchlichen Menge herabgesetzt wurde.

b) Abteilung Fritzsche.

Es wurden hergestellt: 1528 kg Roh-Aldehyde und Roh-Alkohole. Abgeliefert wurden 1438 kg Produkte der Oxo-Synthese.

Es gelang nicht, in den Roh-Aldehyden und Roh-Alkoholen Rest-Jodzahlen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute zum Verschwinden zu bringen. Ein zur Aldehyd-Synthese verwendeter Katalysator konnte siebenmal hintereinander ohne Reaktion und ohne Beeinträchtigung der Wirksamkeit wieder benutzt werden.

Ein synthetischer Aldehyd (C₁₄) konnte auch mittels Wassergas durch entsprechende Druckerhöhung voll zum Alkohol hydriert werden.

c) Abteilung Jacob.

Das von der I.G. als neuer Oxo-Katalysator herausgestellte Hexahydrobenzoesäure Kobalt brachte gegenüber dem normalen Ni-Skontakt keine Vorteile. Die Wirksamkeit war geringer. Rund 100 l Propylaldehyd wurden durch vorsichtige Konzentration mit konzentrierter Kalilauge in Methyl-Äthyl-Acrolein übergeführt.

Im Gegensatz zu dem Ergebnis im Steigrohrföfen konnte im

Durchschnitt

Röhrenoklaven mit Methyl-Äthyl-Acrolein als Hilfsflüssigkeit die Synthese von Propylaldehyd sehr gut durchgeführt werden.

Versuche zur Herstellung von Spindelölsäure durch Oxidation des entsprechenden Aldehyds waren bisher nicht erfolgreich. ~~Wird~~ die Oxo-Synthese, die zugleich grössere Mengen von Alkohol liefert.

Dehydrierungsversuche an Kohlenwasserstoffen mit Platin in Gegenwart von Kaliumcyanat.

4) Abteilung Mannen.

Weder mit Cumarin noch mit Zimtsäureäthylester konnte Oxo-Synthese in grösserem Umfang durchgeführt werden. Dafür trat Reduktion ein.

C₃-al-Diäthylacetal konnte mit einer Ausbeute von 76% d.Th. hergestellt werden. In glatter Reduktion wurde aus C₄-al und Äthylenglykol das betreffende Acetal hergestellt. Dagegen war der Versuch Glykolmonoacetal mit Acetaldehyd zu acetalisieren erfolglos. Mit Glykolmonobenzoat entstand viel Diester und wenig Halbester.

Versuche mit Methyl-Äthyl-Acrolein: Reaktion mit Kupferchromkontakt ergab olefinische Alkohole. Behandlung mit Natriumäthylat führte zu einer hellgelben äusserst saftigen Substanz.

Der Versuch, Methyl-Äthyl-Acrolein in Gegenwart von Toluolsulfonsäure mit Äthanol zu acetalisieren, ergab Produkte, welche überraschenderweise an der Luft trocknen. Weitere Versuche zeigten, dass es sich hier um eine neue Reaktion handelt, welche von Aldolen zu trocknenden Stoffen führt.

4). Herstellung von Fettsäuren (Bühner).

Die Raffination von Rohseifen durch Extraktion mit Benzol war uns früher nicht gelungen. Erneut aufgenommene Versuche waren jetzt erfolgreich, ausgehend von Kobalt-Kreislauf-Produkten. Es wurde die gleiche Qualität wie durch Acetonextraktion erzielt. Fettsäuren aus Eisendieselölen waren bisher auf diese Weise nicht zu reinigen wegen Störungen durch Emulsionsbildungen und dergleichen.

Es wurde gefunden, dass mittels wässriger oder wässrig und

Durchschnitt

Äthylalkoholischer Seifenlösung höhere Alkohole aus höheren Kohlenwasserstoffen herausgelöst werden können, und zwar durch Perforation bei gewöhnlicher Temperatur. Alkohole mit mittlerer Kettenlänge ($C_5 - C_{10}$) eignen sich für diese Herausnahme nicht

Für die in der Grossanlage durch Laugenwäsche gewonnenen Primärfettsäuren wurden einfache Reinigungsgänge ausgearbeitet mit anschliessender Herstellung von Proben technischer Pette und Seifen.

5). Olefinanalysen (Hoeske).

Von Isooktan wurde durch vierstündige Ozonisierung nur 1,4% gespalten. C_{14} -Paraffinkohlenwasserstoff wurde in zwölfstündiger Ozonisierung zu 14,5% gespalten.

Ozonisierungs- und Spaltungsmethoden wurden durch Anwendung von Trockeneis insofern verbessert als nunmehr der Endpunkt der Ozonisierung durch die blaue Farbe des überschüssigen Ozons sofort erkannt werden kann.

Ferner wurde beobachtet, dass sich das Ende der Ozonisierung auch durch eine beginnende Kohlendioxydbildung anzeigt.

Nachdem es endlich gelungen war, mehrere reine endständige Olefine zu erhalten, wurde gefunden, dass die Ozonisierung von endständigen Olefinen anscheinend regelmässig Nebenreaktionen liefert, wobei nur dreiviertel der gebildeten Ameisensäure wieder gefunden werden. Multipliziert man daher die gefundene Ameisensäure mit dem empirischen Faktor 1,33, so erhält man, soweit wir jetzt sehen, richtige Werte für den Gehalt an endständigen Olefin. Die Schwankungen lagen bei mehreren Olefinen im Bereich von 90 bis 105%.

6). Zwischwefeln und Methanisieren von Kokereigas (Hänisch).

Die Methanisierungs-Anlage für einen Durchsatz von rund 150 cbm in der Stunde wurde in der Berichtszeit zunächst in Holzprobe Weise aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Versuche liefen erfolgreich, nachdem einige apparative Änderungen vorgenommen wurden.

Danach wurde die Anlage nach Altenessen überführt, wo die Montage am 22.6. beendet war. Nach Einfüllung der Katalysatormassen konnte am 24.6. erstmalig an einer Gastankstelle eine

004510

Methanisierung in Betrieb genommen werden. Seitdem läuft dort die Anlage störungsfrei und versorgt die dort tankenden Kraftwagen mit einem Gas, welches frei ist von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Cyan, und dessen Heizwert von 4500 auf 6000 WE erhöht wurde.

Der Versuch, gleichzeitig über unseren Kupferkontakt die Schwefelverbindungen zu ersetzen und das Kohlenoxyd mit Wasserdampf zu konvertieren, mislang. Die Gasszusammensetzung bleibt unverändert.

Überraschenderweise dagegen setzt unser normaler Kobaltkontakt bereits bei 190° Kohlenoxyd bzw. Wassergas mit überschüssigen Wasserdampf fast quantitativ in Kohlendioxyd und Wasserstoff nebensächlich Methan um. Bei 250° liefert ein normaler Kobaltkontakt ohne Wasserdampf aus Wassergas zuerst quantitativ Kohlendioxyd und Methan, nach etwa 30 Betriebsstunden jedoch flüssige Produkte neben viel Gasol.

Ähnlich verhält sich unser Nickel-Magnesium-Kontakt schon bei 200° (zuerst quantitativ Kohlendioxyd und Methan, später flüssige Produkte). Mit einem Nickel-Mangan-Aluminium-Katalysator blieb noch nach 360 Betriebsstunden die Bildung flüssiger Produkte aus. Wird das über den Nickel-Magnesium-Kontakt bei 200° geleitete Wassergas mit Wasserdampf beladen, so erhält man quantitativ Kohlendioxyd und Methan. Die Bildung flüssiger Produkte setzt nur ein, wenn der Wasserdampfüberschuss nicht zu gross ist.

Dr. H. C.

Rue