

Sekretariat Hg.
Eingang: 29.1.42
Lfd. Nr.: 110
Beantw.:

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Tätigkeitsbericht des Forschungslaboratoriums für den
Monat Dezember 1941.

1). Katorchemie (Heckel).

Die bisher geübte Art, die Kieselgur in der ganzen Menge vorzulegen, hat sich nicht als grosstechnisch durchführbar erwiesen. Es wurden mehrere Wege gefunden, um diese Schwierigkeit zu umgehen. Am besten hat sich bis jetzt bewährt, nur einen Teil der Kieselgur z.B. 10% vorzulegen, und die Hauptmenge nach Beendigung der Fällung zuzusetzen. Damit ist eine Arbeitsweise gefunden worden, welche gestattet, den empfindlichen Eisenkatalysator mit den bereits grosstechnischen bei uns befindlichen Einrichtungen herzustellen. Entsprechende Erfahrungen liegen bereits vor.

Es wurden 1,5 obm Eisenkontakte zur Einfüllung in den Mannesmann-Ofen der D.V.A. hergestellt und abgeliefert. Für die Verwendung bei der Schwefelreinigung von Kokereigas wurden neuartige ^{Kupfer} Fällungskontakte hergestellt, welche gleichzeitig hoch aktiv sind und eine gute Kornfestigkeit zeigen.

2). Mitteldruck-Synthese (Schenk).

Verschiedene Beobachtungen bei der Reduktion von Eisenkatalysatoren in grösserem Massstabe liessen vermuten, dass die Art der Reduktion das spätere Verbrauchsverhältnis beeinflussen kann. Dementsprechend wurde ein Eisenkatalysator zu einem Teil bei höheren und zu einem Teil bei niederen Temperaturen reduziert. Das Ergebnis zeigt folgende Aufstellung:

| Reduktions-Temperatur | Verbrauchsverhältnis CO:H ₂ |
|-----------------------|--|
| 275° | 1:1,20 |
| 327° | 1:1,08 |

Hiernach führt also eine höhere Reduktionstemperatur zu einem grösseren Verbrauch von Kohlenoxyd und umgekehrt. Eine Erklärung für diese Beobachtung kann noch nicht gegeben werden.

Durchschriff

3). Nass-Synthese (Schenk).

Die Versuche über die Steigerung der Raum-Zeitausbeute führten schliesslich zu einer Aufschlammung, welche in 55 l Gesamtvolumen 30 l Katalysator (trocken, körnig) enthielt. Auch diese hoch konzentrierte Suspension verarbeitete bei normaler Beaufschlagung (bez. auf die Katalysatormenge) das Gas noch bis zu einem Umsatz von 70 - 75% bei normaler Reaktionstemperatur.

Nachdem somit die bisherigen Bemühungen zu einer Ausführungsform der Nass-Synthese geführt hatten, welche in apparativer Hinsicht durchaus befriedigt, konnte nunmehr endlich zu rein chemischen Aufgaben übergegangen werden, vermutlich erstmalig in der Geschichte der Nass-Synthese. Unsere ersten Versuche in dieser Beziehung galten der Abhängigkeit des Verbrauchsverhältnisses von der Alkalität des Katalysators. Hierbei wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass man der Suspension grosse Mengen von starken Alkalien und starken Säuren zusetzen kann, ohne dass die ~~Alkalität~~^{Alkalität}-nennenswerte Einbusse erleidet!

Wurde der Suspension feingemahlene Soda zugesetzt (10% bez. auf das im Kontakt enthaltene Eisen), so wurde das vor dem Zusatz bei 1:1,30 liegende Verbrauchsverhältnis bis nach 1:1,08 verschoben. Umsatz und Vergasung blieben gleich. Das Paraffin färbte sich nach kurzer Zeit braun.

Wurde dagegen der Suspension eine grössere Menge synthetische Fettsäuren ($C_{10}-C_{18}$; rund 10% der Suspension) zugesetzt, so stieg der Wasserstoffverbrauch unmittelbar nach dem Zusatz von 1:1,15 bis auf 1:1,81 an, näherte sich also fast demjenigen der Synthese mit Kobaltkontakten. Nach einiger Betriebszeit sank das Verbrauchsverhältnis wieder auf ungefähr den alten Wert, während Fettsäuren in dem Gemisch nicht mehr nachweisbar waren.

Wurde anstelle von Fettsäure Borsäure zugesetzt, so blieb die Wirkung über lange Zeit erhalten. Diese Versuche sind noch im Gange.

Hiermit ist erstmalig ein Weg gefunden, um auf rein chemische Weise während des Betriebs den Syntheseverlauf nach grösserem oder kleinerem Verbrauch von Kohlenoxyd bzw. Wasserstoff zu

lenken,

4). Methanisierung von Kokereigas (Hanisch).

Um Kokereigas mittels Nickelkontakt methanisieren zu können, wurden zahlreiche Versuche zur vorherigen Entschwefelung des Gases durchgeführt. Diese Versuche waren bis vor kurzem erfolglos. Neuerdings ist es nun gelungen, mittels neuartiger Kupfer-Fällungskatalysatoren Kokereigas im Dauerbetrieb genügend weitgehend zu entschwefeln. Damit konnte die Aufgabe der Methanisierung grundsätzlich als gelöst betrachtet und im halbtechnischen Massstab in Angriff genommen werden.

5). Oxo-Synthese.

a) Ausgehend von Äthylen (Lemke)

Die weiteren Versuche mittels hohem Gaskreislauf waren wenig befriedigend sowohl was Ausbeute anging, als auch hinsichtlich des Austragens des gebildeten Aldehyds und der Dauerwirkung des Katalysators.

Besondere Versuche wurden über die Regenerierbarkeit des Katalysators gemacht. Es wurde festgestellt, dass der Reduktionswert des Kobaltkatalysators auch nach mehrstündigem Fahren mit Wasser-gas-Äthylen-Gemischen nicht absinkt, dass aber trotzdem die katalytische Wirksamkeit zur Durchführung der Oxo-Synthese beeinträchtigt ist und dass diese auch durch eine einfache Wasserstoffbehandlung bei 180° nicht auf ihre alte Höhe gebracht werden kann.

Mittels nickelhaltiger Kobaltkontakte wurde sowohl eine wenn auch geringe Hydrierung zu Äthan festgestellt, als auch ein starkes Verschleppen des Nickels in Form von Karbonyl in die Fertigprodukte, sogar durch die Destillationen hindurch.

b) Ausgehend von höheren Olefinen (Fritzsche).

Es wurden geliefert: 48 kg reine Alkohole C₁₂ - C₁₅ an Goldschmidt, 362 kg Dieselaldehyde an Büchner.

c) Mittels Karbonyl als Katalysator.

An diesen Arbeiten waren alle Abteilungen beteiligt:

Die Herstellung von Propylaldehyd mittels einer Lösung von Kobalt Karbonyl in hydriertem Benzol ergab im halbtechnischen Massstab grössenordnungsmässig die gleiche Ausbeute wie die Anwendung von festen Katalysatoren ^{hergestellt} 64% C₁₂-al (Lm).

Durchschrift

Es wurde gefunden, dass für die Durchführung der Oxo-Synthese mittels Karbonyllösung eine gewisse Mindestkonzentration an Kobalt in der Aufschlämmung vorhanden sein muss (Hansen). Für die Herstellung von Karbonyllösungen wurden 340 kg hydrierte Kohlenwasserstoff-Fractionen hergestellt (Fritzsche). Für die Untersuchung von Karbonyllösungen wurden neue analytische Methoden ausgearbeitet (Büchner). Über die günstigsten Bildungsbedingungen von Kobaltkarbonylen wurden Modellversuche ausgeführt. Unter günstigen Bedingungen wurden aus Kobaltnischkontakt bei Drücken von 50 - 120 atü CO und bei 110 - 120°C bis zu 15 g Co/l erhalten. Eine Steigerung des Druckes auf 300 atü war ohne Einfluss. Kobalt-Tetra-Karbonyl wird in Gegenwart von Kobaltnischkontakt erst oberhalb von 180° reduziert (Jacob).

d) Oxo-Modellversuche (Jacob).

Es wurde versucht, Buna der Oxo-Synthese zu unterwerfen. Diese Versuche scheiterten an der geringen Löslichkeit des Buna. (maximal 3,8% in Benzol bzw. Xylol).

Aus Sulfatlösung gefällter Kobaltkontakt war für die Oxo-Synthese vollaktiv, allerdings bei etwas erhöhter Temperatur. Bei niedrigem Wassergasdruck (maximal 2,5 atü) konnte zwar Oxo-Synthese durchgeführt werden, aber nur ausserst langsam. Dagegen wurden in guter Ausbeute und in kurzer Reaktionszeit Aldehyde erhalten, wenn man mit hohem Wasserstoffdruck (ca. 120 at) dagegen mit kleinem Kohlenoxyddruck (maximal 20 at) arbeitet.

6). Herstellung von Fettsäuren (Büchner).

Versuche über Extraktion von Seifenlösungen mit Benzol, Herstellung einer grösseren Menge synthetischer Seife und Ablieferung von je 130 Paketen Seifenflocken und 130 Stücken an die Belegschaft.

7). Herausnahme von Alkoholen aus Primärprodukten (Büchner).

Es wurde gefunden, dass die Bildung der Anlagerungsverbindungen von Alkoholen an Chlorkalzium stark temperaturabhängig ist und am günstigsten bei 0° bis +10° verläuft. Bei dieser Temperatur konnte die Rest-OH-Zahl von 0,9 bis 2,0 erzielt werden. Bei höheren Temperaturen bleibt die Rest-OH-Zahl grösser.

8). Herstellung hochzündwilliger Dieseltreibstoffe (Roelen).

Hochzündwillige Dieseltreibstoffe lassen sich aus unseren

085548

synthetischen Dieselölen durch Nitrierung herstellen. Man kann sowohl die olefinhaltigen Öle unmittelbar nitrieren als auch nach vorausgegangener Überführung der Olefine in Alkohole mittels Oxo-Synthese. Es wurde weiter gefunden, dass diese Nitrierung nicht nur mit rauchender Salpetersäure, sondern auch mit Salpeter-Schwefelsäure durchgeführt werden kann. Die Nitrierung von alkoholisiertem Dieselöl mit Nitriersäure verläuft sehr glatt. Unser normales Dieselöl liefert durch direkte Nitrierung einen Dieseltreibstoff mit der Cetansahl rund 170, nach vorausgegangener Alkoholisierung jedoch Cetansahlen von 200 - 300. Die Cetansahlen der reinen Alkylnitrate liegen bei 400 - 500. (Durchführung : Hansen).

Rae