

Sekretariat Hg.	
Eingang:	30. 11. 1941
Lfd. Nr.:	1509
Beantw.:	

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Tätigkeitsbericht des Forschungslabors für die Monate  
September / Oktober 1941.

1.) Katzenchemie (Heckel).

- a.) Um die Herstellung von Eisen-Katalysatoren im Großen zu erleichtern, wurden neue vereinfachte Fällungsbedingungen ausgearbeitet, z.B. vorheriges Aufschlüssen der Kgr. oder nachträgliche Zugabe von Kgr., wobei eine entsprechende Menge von Silikat der zur Fällung verwendeten Lauge zugegeben wird.
- b.) Es wurde gefunden, daß ein vorheriges Imprägnieren der Kgr. mit Natronlauge bei Fällung mittels Kalilauge die Menge des Weichparaffins auf Kosten des Hartparaffins erhöht.
- c.) Es wurde gefunden, daß sich Eisen-Nickel-Kontakte ohne Einbuße der Wirksamkeit mit Soda statt mit Pottasche und auf Röhrichterde statt auf Kieselerde fällen lassen.
- d.) Für die Verwendung in der D.V.A. wurden 1.5 cbm Eisen-Kontakt von der Zusammensetzung 100 We, 5 Cu, 10 CaO, 150 Kgr hergestellt und abgeliefert.
- e.) Für die Verwendung als Methanisierungs-Kator für Ferngas und Stadtgas wurden Ni-Hg-Katoren neuer Zusammensetzungen hergestellt welche sich sehr gut bewährten. Die Neigung zur Bildung flüssiger Produkte nimmt zu, wenn weniger als 10 Hg auf 100 Ni enthalten ist.

2.) Mitteldruck-Synthese (Schenk).

a.) Gepufferte Katoren.

Wie bereits berichtet, liefern Eisen-Kontakte, welchen Alkalisalze schwacher Säuren zugesetzt wurden, hohen Paraffin-Anfall, ohne daß dieser mit der Zeit stark abfällt. Während der ersten vier Wochen wurden konstant über 60% erhalten. Charakteristisch ist, daß Verhältnis von Hartparaffin zu Weichparaffin von 4 : 1 bis 3 : 1, eine außerordentlich geringe Bildung von

Dieselloil mit nur 3 - 9%, ein sehr gleichmäßiger Synthese-Verlauf mit über 80% CO-Umsatz ohne Temperatur-Steigerung, sowie die Unabhängigkeit des Pufferungs-Einflusses von der Natur der schwachen Säure. Bestimmend ist lediglich die Menge des zugesetzten Alkalis.

b.) Ein Luxmasse-Kontakt: 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 5 Kgr, 50 Luxmasse gab bei 235° im geraden Durchgang 70% CO-Umsatz, 8% Vergasung und 60% Benzin.

c.) In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen gab ein nickelhaltiger Eisen-Kontakt zwar 60% Benzin jedoch infolge ungünstigen Verbraucherverhältnisses nur geringe Ausbeute.

d.) Versuche Eisenkontakte bei Synthese-Temperatur unter Druck zu reduzieren, waren bisher nicht befriedigend, soweit jedoch Umsatz feststellbar war, wurde eine Verschiebung des Verbrauchs-Verhältnisses zur Wasser-Bildung hin beobachtet.

### 3.) Naß-Synthese (Schenk).

Die Versuche über Naß-Synthese wurden wieder aufgenommen. Neue Kompressoren sind aufgestellt worden, sodaß nun erstmalig störungsfreie Dauerversuche gefahren werden können.

Ein Kontakt Gr 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 150 Kgr, KOH-Füllung, unter Öl gemahlen, wurde in einem 6-m- hohen Steigrohr-Ofen mit Wassergas und einem Kreislauf von 1 + 3 gefahren. Erzielt wurden bei normaler Beaufschlagung des Kontaktes 75% CO-Umsatz und eine sehr geringe Vergasung von rund 1%. Die Produkte sind im wesentlichen die gleichen wie bei der Trocken-Synthese, nämlich vorwiegend paraffinisch. Trotz mancherlei Störungen äußerer Art konnte der Versuch etwa 8 Wochen lang unverändert gut im Betrieb gehalten werden.

Hierbei wurde erneut eine wichtige Überlegenheit der Naß-Synthese gegenüber der Trocken-Synthese bestätigt, nämlich daß unter sonst vergleichbaren Bedingungen das CO-H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnis sehr günstig, nämlich stark nach der wasserstoff-verbrauchenden Seite hin verschoben wird. In diesem Falle lag es bei rund 1,5, und zwar, ebenfalls im Gegensatz zur Trocken-Synthese unabhängig von der Höhe des Kreislaufes.

4.) Kohlenwasserstoff-Synthese unter verschiedenen Bedingungen  
(Roelen - Hanisch).

a.) Methanisierung.

Mittels eines Ni-Kontaktes 100 Ni, 15 MgO, 50 Kgr konnten Kohlenoxyd und Kohlendioxyd im Kokereigas 700 Std. lang mit 50facher Beaufschlagung quantitativ methanisiert werden. Ebenso günstige Ergebnisse wurden bei 150 atü erhalten.

Bei anderen Versuchen dieser Art wurde festgestellt, daß im Endgas Nickelkarbonyl auftritt, sobald die Methanisierung des Kohlenoxyds nicht quantitativ verläuft.

b.) Trockene Methanisierung.

Die Methanisierung kohlenoxydhaltiger Gase konnte bisher praktisch nur unter Wasser-Bildung durchgeführt werden. Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Katalysatoren die Methanisierung quantitativ unter Bildung von Kohlendioxyd bewirken können.

Ein gut methanisierender Kontakt (100 Ni, 15 MgO, 100 Kgr) und gut konvertierender Kontakt (100 Fe, 5 Cu, 30 CaO, 100 Kgr) wurden getrennt reduziert und dann innig vermischt. Über dieses Gemisch wurde bei 195° Wassergas bei normaler Beaufschlagung geschickt. Das Kohlenoxyd wurde quantitativ in Methan und Kohlendioxyd umgewandelt.

c.) Einfluß des CO-H<sub>2</sub>-Verhältnisses auf den Sättigungsgrad der flüssigen Produkte.

Über einen Eisen-Kontakt 100 Fe, 5 Cu, 30 CaO, 100 Kgr wurden bei 235° und normalem Druck Gase mit 4 verschiedenen CO-H<sub>2</sub>-Verhältnissen geschickt. Die Untersuchung der flüssigen Produkte ergab folgendes:

CO : H <sub>2</sub>	1 : 2	1 : 1.2	2.3 : 1	5 : 1
SPL %	47	56	95	95
Olefine %	48	49	71	75

Diese Versuche zeigen, daß zwar schon mit einem ungefähr doppelt so hohen Kohlenoxydgehalt wie im normalen Wassergas praktisch keine gesättigten Kohlenwasserstoffe mehr erhalten werden, daß aber der Olefingehalt hierbei nur ca. 50% beträgt, während der Rest sauerstoffhaltige Verbindungen sind, und daß eine weitere starke Steigerung des Kohlenoxyds-Gehaltes dieses Ergebnis nicht mehr ändert.

5.) Oxo-Synthese.

a.) Ausgehend von Aethylen (Lemke).

Mit Ni-Kontakt konnte keine Umsetzung erzielt werden.

Versuche mit alkalifreien Kobalt-Kontakten (Ammonkarbonat-Füllungen auf gereinigter Kieselgur) gaben keine geringere Bildung von höhermolekularer Nebenprodukte als die normalen Kobalt-Kontakte.

Eisen-Kontakte erforderten eine erhebliche höhere Temperatur ( $155^{\circ}$  -  $180^{\circ}$ ) und gaben trotzdem nur geringere Umsetzung und eine vermehrte Bildung höhermolekularer Produkte.

Es wurde mit Erfolg versucht, den gebildeten Propyl-Aldehyd durch Anwendung eines höheren Gaskreislaufes während der Reaktion aus dem Druckgefäß dampfförmig auszutragen und durch Kühlung daraus abzuscheiden. Diese Arbeitsweise konnte bei voller Umsetzung mangels einer geeigneten Hochdruck-Umlaufpumpe noch nicht verwirklicht werden, wird aber vorbereitet.

Die Versuchsdauer konnte inzwischen bis auf 5 - 6 Stunden erhöht werden.

b.) Ausgehend von höheren Olefinen (Fritzsche).

In der Berichtszeit wurden rund 1 040 kg Rohaldehyde der verschiedensten Art hergestellt und zum Teil nach auswärts abgeliefert. Ferner wurden 30 kg Reinaldehyd an die I.G. geliefert.

~~max~~

6.) Herstellung von Fettsäuren. (Büchner).

An die Firma Goldschmidt wurden rund 25 kg reine synth. Fettsäuren  $C_{12}$ , 15, und 18 abgeliefert.

50 Pakete Seifenflocken wurden hergestellt und abgeliefert.  
221 Pakete Sulfonat (hergestellt aus unserem Alkohol in Ludwigshafen) wurden gepackt und abgeliefert.

7.) Alkalischnmelze (Jacob).

a.) Zwei  $C_{12}$ -Alkohole, nämlich einmal geradkettig und das andere Mal verzweigt, wurden durch Alkalischnmelze in ~~Wasser~~ die Natronseifen übergeführt. Nach Beendigung der Reaktion zeigten die beiden entwickelten Gase folgende Zusammensetzung:

Geradkettig:	95% H <sub>2</sub>	2% CH <sub>4</sub>
Verzweigt:	81% H <sub>2</sub>	17% CH <sub>4</sub>

Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß die verzweigt-kettigen Alkohole bei der Alkalischmelze Methylgruppen abspalten.

b.) Aus Synthetischen Schmierölen wurden verschiedene Schmieröl-Karbonsäuren, hieraus verschiedene Alkali- und Erdalkalisalze, sowie Ester mit Schmieröl-Alkoholen hergestellt. Aus diesen Stoffen wurden Schmierstoff-Gemische von höherer Viskosität durch Zufügen zu synthetischen Schmierölen erhalten.

Derartige Gemische, z.B. Spindelöl oder Autoöl + Spindelöl-saures Natron oder fettsaures Natron behalten bei mechanischer Beanspruchung ihre Viskosität nicht bei. Genügend langes Rühren bei 100° läßt die Viskosität auf annähernd den Wert der Viskosität des reines Schmieröls abfallen. Dieser Vorgang kehrt sich beim Stehen nicht um.

#### 8.) Höhermolekulare Produkte (Hansen).

Modellversuche über die Beständigkeit von Propyl-Aldehyd gegenüber fein verteilten Metallen, Oxyden und Kieselgur unter den Bedingungen der Oxo-Synthese.

Durch Anlagerung und Abspalten von Chlor an Dieselöl-Paraffine wurden Kohlenwasserstoffe mit hoher Jod- und Rhoden-Zahl erhalten. Diese Olefine ließen sich jedoch mittels Nickel nur zu einem Bruchteil hydrieren und auch in der Oxo-Synthese nur zu einem geringen Teil umsetzen.

Es wurde gefunden, daß Diäthyl-Keton und Propyl-Alkohol ein konstant bei 95° siedendes azeotropes Gemisch geben, mit 54% Alkohol.

Oxo-Synthese mit Vinylacetat verliefen bisher erfolglos, auch bei Anwendung alkalifreier Kobalt-Kontakte. Das Umsetzungsprodukt enthält vermutlich Essigsäure-Anhydrid.

Geraniol und besser noch Geraniol-Acetat ließen sich in normaler Weise in die entsprechenden Aldehyde überführen. Hiermit ist bewiesen, daß die Anwesenheit sauerstoffhaltiger Gruppen im Molekül die Oxo-Reaktion dann nicht stören, wenn sie weit genug von der Doppelbindung entfernt stehen, (im Gegensatz

zu den aus Aldolen erhältlichen Olefin-Aldehyden).

Aus den Sekundär-Produkten der Propyl-Aldehyd-Synthese konnte Methyl-Aethyl-Acrolein isoliert und der Menge nach bestimmt werden.

Als Ausführungsbeispiele für eine Patentanmeldung wurden synthetische Wachse aus Fettsäuren  $C_{14} - 18$ , bzw.  $C_{19} - 20$  mit Alkohol  $C_{18}$  durch Verestern hergestellt.

8.) Herausnahme von ~~Erst-Produkten~~ Alkoholen aus Primär-Produkten.

a.) Mittels Zinkchlorid (Fritzsche).

Erneute Versuche über die Herausnahme von Alkoholen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen mittels Zinkchlorid ergaben, daß dies zwar auch mit festem Zinkchlorid möglich ist, aber nicht ohne daß bei der Wiederaufspaltung Nebenprodukte durch Olefin-~~Reaktion~~ Polymerisation gebildet werden.

b.) Mittels körnigem Chlorkalzium (Fritzsche).

Kobalt-Kreislauf-Produkt konnte dadurch völlig entalkoholisiert werden, daß man es im Kreislauf durch in einem Röhrenofen befindliches körniges Chlorkalzium pumpt. Aus dem Chlorkalzium konnten die Alkohole wieder gewonnen werden, durch Behältnis des Ofens und Anlegen von Vakuum.

c.) Mittels pulverförmigem Chlorkalzium (Büchner).

Aus sorgfältig getrockneten Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemischen konnte durch Einrühren von Chlorkalzium der Alkoholgehalt praktisch herausgenommen werden, und zwar bis zu Alkoholen von der ungefähren Molekülgröße  $C_{10}$ . Höhere Alkohole lagern sich einstweilen nur schwer an. Ein Zusatz geringer Mengen von Butylalkohol fördert die Bildung der Anlagerungsverbindungen.

9.) Struktur-Analyse der Dieselöl-Kohlenwasserstoffe mittels Isomeren-Trennung. (Roelen)

Für die Herstellung von Fettalkoholen ist eine wesentlich bessere Kenntnis der Struktur unserer synthetischen Dieselöl-Kohlenwasserstoffe als bisher dringend erforderlich. Eine zu diesem Zweck nach Ludwigshafen einberufene Besprechung der Analytiker der I.G., von Henkel und von ROH brachte keinen

Fortschritt, da keine grundsätzlich neuen Analysen-Methoden bekanntgemacht wurden.

Es wurde daher begonnen, den erwünschten Aufschluß mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln auf folgende Weise zu erlangen:

Es wird angenommen, daß die Struktur im Bereich von  $C_{10}$  -  $C_{20}$  bei allen Molekülgrößen grundsätzlich ähnlich ist, und daß daher Schlüsse von der Beschaffenheit einer Molekülgröße auf die übrigen gemacht werden könne. Dann genügt die genaue Untersuchung einer einzigen Molekülgröße (Leitfraktion). Hierfür wurde  $C_{11}$  ausgewählt, da hier mit einerseits bereits Fettalkohole erhalten werden und andererseits noch eine scharfe Fraktionierung ohne Vakuum möglich ist.

Je eine  $C_{11}$ -Fraktion von Kracköl und von Primär-Produkt wurde durch sorgfältigste Destillation in rund 130 Fraktionen zerlegt. Die Untersuchung ergab, daß hiermit bereits eine völlig ausreichende Trennung der geradkettigen, schwach verzweigten und der am stärksten verzweigten Kohlenwasserstoffe gelungen war. Diese Fraktionen wurden mit allen uns zur Verfügung stehenden analytischen und praeparativen Methoden untersucht und weiterverarbeitet. Das Ergebnis ist, daß wir heute bereits einen ganz klaren Einblick in die Strukturverhältnisse der Schweröle haben. In beiden Fällen beträgt der Anteil an geradkettigen Kohlenwasserstoffen nur  $\frac{1}{3}$  -  $\frac{1}{4}$ . In dem Kracköl waren besonders stark verzweigte Anteile enthalten, welche in dem Primär-Öl fehlen. Aus diesen starkverzweigten Anteilen konnten durch Oxo-Synthese  $C_{12}$ -Alkohole mit dem außergewöhnlich tiefen Stockpunkt -  $31^{\circ}C$  erhalten werden!

Die Alkohol-Bildung aus den geradkettigen Olefinen gab Aufschluß über die bei der Oxo-Synthese auftretende Verzweigung:

Aus 20% Olefinen wurden 18.7% Alkohole erhalten, 55% dieser Alkohole waren verzweigt ( $C_{12}$  - ol mit Stockpunkt -  $3^{\circ}C$ ), 45% derselben waren geradkettige  $C_{12}$ -Alkohole (Stockpunkt  $+18^{\circ}C$ )

Feinfraktionierung: Fritzsche, Oxo-Synthese: Jacob,  
Analysen: Büchner, Praeparative Darstellung: Hansen.

ges. Roelen

