

Oberh.-Holteln, den 15. Januar 1940
RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

Sekretariat I/ig.

Eingang: 16.1.1940

Lfd. Nr.: 34

Baantw.: /

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Tätigkeitsbericht des BV-Labors für die Monate
November und Dezember 1939.

- 1.) Gegen Ende des Berichtesmonates Dezember waren von der männlichen Belegschaft (ausser Lehrlingen) 20 % zur Wehrmacht einberufen.
- 2.) Katorchemie (Heckel).
 - a) Die von der Katorfabrik erstmalig mit Rüstgur statt Kieselgur 120 hergestellten Kontakte zeigten bei der drucklosen Prüfung weiterhin gute Ergebnisse. Auch im Grossbetrieb waren die Ergebnisse zufriedenstellend, so dass weitere Grosschargen mit Rüstguren in Auftrag gegeben wurden.
 - b) Mit der Herstellung des Kobalt-Mangan-Kieselgur-Kontaktes, welcher in Mitteldruckversuchen maximale Paraffinausbeuten ergab, wurden die Versuche über Kobaltkontakte bis auf weiteres abgeschlossen.
 - c) Eisenkatalysatoren.

Die schon seit längerer Zeit aufgenommenen Versuche über Eisenkatalysatoren wurden in den Berichtsmonaten nach Erteilung des Paraffin-Syntheseauftrages mit allen Mitteln weiterbearbeitet. Für die Erprobung der günstigsten paraffinbildenden Zusammensetzung wurden allein im Dezember 25 verschiedene Katalysatoren aus etwa 170 Fällungen hergestellt und in drucklosen Versuchen geprüft. Die Versuche waren bereits in der Berichtszeit so erfolgreich, dass die gestellten Aufgaben zunächst ~~einmal~~ grundsätzlich ~~bereits~~ ^{befriedigt} gelöst werden konnten.

Vir konnten alle Bedingungen ermitteln, welche zur sicheren halbtechnischen Erzeugung eines hochaktiven, vorwiegend paraffinbildenden Eisenkatalysators eingehalten werden müssen.

Verschiedene Eisenkatalysatoren wurden halbtechnisch hergestellt (9 Chargen mit je 10 kg Eisen) und in halbtechnischen Mitteldrucköfen mit Erfolg eingesetzt (siehe weiter unten). Dabei zeigten die zuletzt halbtechnisch hergestellten die gleiche Aktivität wie die der Labor.-Kontakte.

Es gelang inzwischen ferner, die Herstellungsweisen auch noch dadurch zu verbessern, dass wir 7/8 der für die Fällung erforderlichen Menge Natronlauge durch Kalkmilch sowie das gesamte Kondensatwasser durch Ruhrwasser ersetzen konnten, ohne dass die Aktivität der Katalysatoren dadurch beeinträchtigt wurde.

Von allen Zusätzen hat sich Kalzium bisher weitaus am günstigsten verhalten, so dass unsere gut wirkenden Eisenkatalysatoren ausnahmslos alle Eisen-Kalzium-Katalysatoren der verschiedensten Zusammensetzung sind.

Von entscheidender Bedeutung für das Gelingen der Mitteldruckversuche hat sich die Art des Anfahrens erwiesen. In Labor.-Versuchen wurden hierfür durch genaue Untersuchung der Reduzierbarkeit usw. die erforderlichen Unterlagen beigebracht.

3.) Mitteldrucksynthese (Hookal, Dohenk).

a) Kobaltkontakte.

Mit dem Kobalt-Mangan-Kontakt wurde im Einrohr-Versuch ein Paraffinanteil von 80 % der flüssigen Produkte erreicht.

~~Bei~~ ^{Mit} dem gleichen Kontakt wurden in zwei halbtechnischen Versuchen bei 160 - 163° rund 70 % Paraffinanteil im Dauer Versuch und bei guten Ausbeuten erzielt. Diese Versuche wurden abgebrochen, um die Öfen für Eisenkatalysatoren freizumachen.

b) Paraffinsynthese mit Eisenkatalysatoren.

Am 25. 11. erhielten wir den Auftrag, mit allen Mitteln schnellstens hochaktive, vorwiegend paraffinbildende Eisenkatalysatoren zu entwickeln. Die erforderlichen Raumerweiterungen, Apparatevermehrung usw. wurden sofort

in Angriff genommen. Zu Beginn der Versuche standen 3 halbtechnische Mitteldrucköfen zur Verfügung. Gegen Ende der Berichtszeit waren bereits 10 derartige Öfen in Betrieb und 2 weitere im Aufbau.

Zu Beginn der Versuche machten sowohl die halbtechnische Herstellung der Katalysatoren als auch das Anfahren der Katalysatoren erhebliche Schwierigkeiten, so dass zunächst zahlreiche Versuche erfolglos blieben. Innerhalb der Berichtszeit jedoch wurden diese Schwierigkeiten bereits soweit überwunden, dass sowohl die Katalysatorherstellung als auch das Anfahren nunmehr mit Sicherheit beherrscht wird. Wir haben gefunden, dass man die Eisenkatalysatoren auf drei verschiedene Weisen anfahren kann:

- a) mit Wassergas bei normalem oder geringem Überdruck im Kreislauf,
- b) bei normalem Druck mit hoher Wassergas-Strömungsgeschwindigkeit,
- c) bei normalem Druck und über die Betriebstemperatur hinaus erhöhten Temperaturen mit Wasserstoff.

Nach Erledigung dieser Vorarbeiten wurde mit der systematischen Prüfung der drucklos entwickelten, hohe Paraffinausbeuten versprechenden Katalysatoren begonnen. Innerhalb der Berichtszeit konnten bereits die wichtigsten Fragen positiv gelöst werden. Mit verschiedenen Eisen-Kalzium-Katalysatoren erzielten wir wahlweise je nach den Arbeitsbedingungen 20 bis 67 % Paraffinanteile. Dabei waren die Ausbeuten sehr hoch, die Methanbildung gering und die Lebensdauer bisher unbekannt lang.

Wie bereits bekannt ~~erwies~~ erwies sich auch bei diesen Versuchen die Siedelage als abhängig von der Höhe des Kreislaufes.

Als wichtige Beobachtung konnten wir feststellen, dass das $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis einen entscheidenden Einfluss auf die Siedelage ausübt, derart, dass wir mit ein und demselben Katalysator mit Synthesegas rund 40 %, mit Wassergas rund 50 bis 55 % und mit CO -reichem Gas 60 bis 67 % Paraffinanteile erzielten.

c) Synthese olefinischer Schweröle.

Die Untersuchungen der bei den Mitteldruckversuchen mit Eisenkatalysatoren erhaltenen Dieselölfractionen ergaben ausserordentlich hohe Olefingehalte, nämlich 60 - 85 %. Hierbei wurden die höchsten Werte aus Versuchen mit kohlenoxydreichen Gasen erhalten.

Wegen der Bedeutung dieser Öle für die Oxo-synthese wurden Versuche in Angriff genommen, um mittels Eisenkatalysatoren vorwiegend derartige hocholefinische Schweröle zu erzeugen.

- d) Es wurde gefunden, dass man die zur Temperaturregelung in den Mitteldrucköfen befindliche Wasserfüllung mit Vorteil durch synthesespezifische Öle von geeigneter Siedelage ersetzen kann. Dadurch ist es möglich, die ausserordentlich hohen Drücke des Wasserdampfes bei den Reaktionstemperaturen der Eisenkatalysatoren zu vermeiden. Mittels dieser Massnahme war es uns möglich, unsere vorhandenen Mitteldrucköfen schnell für Eisenkatalysatoren benutzbar zu machen.

4.) Oxo-Synthese (Jacob).

- a) Die Herstellung höherer Aldehyde und Alkohole aus Kracköl der Schmierölanlage wurde fortgesetzt. Insgesamt wurden 83 Liter enggeschnittener Fractionen des olefinischen Kracköles verarbeitet.

An Goldtschmidt und Henkel wurden mehrere Proben höherer Alkohole abgeliefert.

- b) Die Oxo-Synthese wurde im allgemeinen mit Kobaltkatalysator aus der Katorfabrik bewerkstelligt.

Es wurde gefunden, dass unser kobaltreicher Kobalt-Mangan-Katalysator ebenfalls recht gut brauchbar ist. Ferner erwies es sich als möglich, die Wassergasanlagerung auch mit feinpulverigen Eisenpräparaten, z.B. Ferrum Reduktum von Merck durchzuführen. Oxyde des Eisens waren unwirksam.

5.) Weiterverarbeitung der Oxoprodukte (Hansen).

- a) Rein dargestellter C_{14} -Aldehyd liess sich mit Luft bei 50 bis 55° mit sehr hoher Ausbeute zu reiner Fettsäure oxydieren. Wurde der Rohaldehyd der Luftoxydation unterworfen, so bildeten sich gefärbte Nebenprodukte von unangenehmem Geruch.
- b) Durch Aldolkondensation wurden aus höheren Aldehyden hoch viskose Öle erhalten, deren Natur noch nicht näher bekannt ist.
- c) An Cyclohexen wurde Wassergas angelagert. Hieraus wurde Hexahydrobenzaldehyd in so reiner Form gewonnen, dass alle Daten mit den berechneten übereinstimmen. Dieser Primäraldehyd konnte mittels starker Salzsäure polymerisiert werden zum trimeren Aldehyd. Dieser konnte ebenfalls chemisch rein in Form langer Nadeln erhalten werden. Aus dem Aldehyd wurden durch Hydrieren der Hexahydrobenzylalkohol sowie ferner durch Luftoxydation die Hexahydrobenzoesäure rein dargestellt. Schliesslich wurde aus dem Alkohol durch katalytische Dehydrierung mittels Kobaltkatalysator Hexahydrobenzoesäure-Hexahydrobenzylester dargestellt.

An diesem Beispiel, welches sich für die präparative Bearbeitung besonders gut eignete, wurden somit erstmalig aus ein und demselben Olefin fünf verschiedene Produkte der Oxosynthese in chemisch reiner Form hergestellt.

- d) Die katalytische Hydrierung höherer Alkohole zu Estern wurde ausser mit Hydrobenzylalkohol noch mit Iso-Amylalkohol und mit synthetischem C_{14} -Alkohol durchgeführt. Aus letzterem wurde ein fester C_{28} -Ester erhalten (erstes synthetisches Wachs aus Wassergas).
- e) Es wurde gefunden, dass das Rohprodukt der Oxosynthese bei Anwendung von Kobaltkatalysatoren beträchtliche Mengen von Kobalt in Form einer Kobalt-Kohlenoxydverbindung (wahrscheinlich Karbonyl) gelöst enthält. Aus einem Liter Rohprodukt konnten 1,5 Liter CO freigemacht werden. Ferner wurden in dem Rohaldehyd geringe Mengen Eisenkarbonyl gefunden.

6.) Nass-Synthese (Hanisch).

Der mit gutem Anfangserfolg mit Kobalt-Mangan-Mischkontakt begonnene erste Versuch in einem 6 m -Steigrohrföfen konnte wegen Betriebsstörungen nicht über eine längere Betriebsdauer gefahren werden. Die Versuche erlitten durch Gasausfälle infolge Frost und dergleichen sowie Montagearbeiten eine längere Unterbrechung.

Die Verteilung von Gas und Flüssigkeit unter den Bedingungen der Nass-Synthese wurde in einem 2 m- hohen Glasrohrgerät untersucht. Dabei wurde gefunden, dass sich infolge der Gasrührung innerhalb einer Schichthöhe von 2 m im Verlauf von 30 bis 50 Sekunden eine vollständige Durchmischung der gesamten Flüssigkeitsmasse ^{voll-}unterzieht. Auf Grund dieses Befundes sowie einiger Beobachtungen bei den in Betrieb befindlichen Steigrohrföfen wurde der bis jetzt verwendete Rücklauf als unnötig erkannt. Ein neuer Ofen, lediglich bestehend aus einem senkrechten mit Wärmeschutzmantel versehenen Rohr, wurde sogleich in Auftrag gegeben und konnte noch innerhalb der Betriebszeit in Betrieb genommen werden.

In diesem Ofen erzielten wir mit Kobalt-Magnesium-Katalysator aus der Katorfabrik bei einer 3,3fachen höheren Gasbeaufschlagung als bei der normalen Trockensynthese bezogen auf das eingesetzte Kobalt, eine Kontraktion von 55 % und entsprechende gute Ausbeute. Auch bei diesem Versuche wurde wieder eine hohe anfängliche Paraffinbildung beobachtet.

In einem weiteren Ofen wurde erstmalig ein Eisenkatalysator für die Nasssynthese verwendet (Fe, Mn, Cu, Kgr). Obgleich der gleiche Katalysator bei der trockenen Mitteldrucksynthese nur geringe Aktivität gezeigt hatte, erzielten wir mit ihm in der Aufschlammung einen Umsatz bis zu 40 bis 50 % und Ausbeuten bis zu 50 bis 70 g. Um dies zu erreichen musste zwar eine Temperatur von 270° angewendet werden, aber trotzdem blieb die Methanbildung mit 2 bis 4 % gering.

Es war ^mbekannt, welchen Einfluss auf den Umsatz bei dieser Art Synthesedurchführung die Schichthöhe hat. Infolgedessen wurde bei sonst unverändertem Aufbau ein Steigrohrapparat mit nur 1,5 m Schichthöhe in Betrieb genommen. Mit diesem Ofen konnte kein normaler Betrieb erzielt werden. Es zeigte

sich nämlich überraschenderweise eine so starke Vernebelung des Aufschlammöles, dass die Suspension nach kurzer Zeit eindickte. Da dieser Uebelstand bei einer 6 m-Schicht nicht eintritt, muss man annehmen, dass die hohe Schichthöhe den Vorteil hat, die anfänglich gebildeten Nebel wieder auszuwaschen. Ausserdem war der Umsatz mit der 1 1/2 m hohen Schicht infolge der kurzen Berührungsdauer nur sehr gering.

Damit war klar erwiesen, dass für die technische Anwendung nur hohe Schichthöhen in Frage kommen. Infolgedessen wurde ein Ofen mit 12 m Schichthöhe sofort in Auftrag gegeben, welcher zur Zeit montiert wird.

Es wurden im Laufe der Versuche noch einige weitere wichtige Erfahrungen über den Betrieb der Nass-Synthese gewonnen. So scheinen Kobaltkatalysatoren allgemein sehr empfindlich gegen Betriebsstörungen zu sein, während der Eisenkatalysator sich in dieser Beziehung günstiger verhält. Versuche mit Katalysatoren ohne Kieselgur erbrachten Nachteile infolge schnellen Absetzens der Katalysatormasse und infolge zu langsamen Filtrierens der Suspension. Es ist daher möglich, dass man den NS-Katalysatoren aus diesen Gründen gewisse Mengen Kieselgur zweckmässig susetzen wird.

7.) Analytische Abteilung (Bühner).

- a) Es wurde eine neue Methode ausgearbeitet, um in Eisenkatalysatoren die reduzierten Anteile zu ermitteln, da die bisher für Kobaltkatalysatoren angewendete Methode bei Eisen versagt.
- b) Untersuchungen über den Zusatz von Chloriden beim Glühen der Kieselgur ergaben die Möglichkeit, dass Eisen bis auf 0,1 % festzulegen. Hierbei erwies^{en} sich besonders Kochsalz und Carnallit als \times vorteilhaft, während Chlormagnesium den Gehalt an salpetersäurelöslichem Eisen nur bis zu 1 % herabdrückte.

8.) Flüssige Produkte (Bühner).

- a) Die Auswertung einer sorgfältigen Feinfraktionierung

synthetischer Kohlenwasserstoffe im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Oxo-Synthese macht es wahrscheinlich, dass unsere Syntheseprodukte einen mittleren Verzweigungsgrad von 1 bis 2 haben.

- b) Die Rohaldehydfractionen konnten infolge der Anwesenheit von störenden Nebenprodukten nicht destilliert werden. Es wurde nun gefunden, dass man aus den Rohaldehyden durch Behandeln mit 5 %iger Schwefelsäure das gesamte gelöste Metall sowie die die Destillation störenden Gasanteile auf einfache und wirksame Art entfernen kann.
- c) Es wurden weiterhin wie bisher zahlreiche Sonderproben flüssiger Produkte hergestellt und zum Versand gebracht, u.a.:

3 Kesselwagen Dieselöl,
5 t Ölfraktion 170 - 250°,
4 t Sonderdieseltreibstoff,
140 l RCH-Cetan,
200 l hydriertes AK-Benzin für die DVL,
4 verschiedene bis auf 4 bis 6° Siedegrenze geschnittene Benzinfraktionen für die Versuchsanstalt der Kriegsmarine.

9.) Katalysatorprüfung (Grüter).

In der Berichtszeit wurden für die Katalysatorfabrik 293 und für eigene Entwicklungsarbeiten 109 verschiedene Katalysatoren in Einzelproben drucklos geprüft.

Ddr.: Hg.