

100
5618
Oberhausen-Holtten, den 4. Mai 1939.
RB Abt. BVA Roe/Op.

Sekretariat I. 3.

Eingang: 19.5.1939

Lfd. Nr.: 1894

Beantw.: 2

Herrn Professor M a r t i n .

Tätigkeitsbericht des BV-Labors für die Monate März und April 1939.

1.) Katorchemie (Heckel).

- a) Für die Katorfabrik wurden etwa fünfzig verschiedene Kieselgurproben auf ihre katalytische Brauchbarkeit hin untersucht.

Für die Beurteilung der Teilchengröße von Kieselguren wurde die Abhängigkeit der Sedimentationsanalyse von der Temperaturbehandlung der Kieselgur festgestellt.

- b) Für die Katorfabrik wurden mehrere Magnesiaprobe analysiert und katalytisch untersucht.

Es wurde festgestellt, dass die Verwendbarkeit der technischen Magnesiasorten sowie die Reinheit der daraus hergestellten Lösungen abhängig ist von der Art des Auflöses. Arbeitsvorschriften wurden ausgearbeitet, welche es ermöglichen, aus allen bisher eingelieferten wichtigen technischen Magnesiasorten auf einfache Weise katalytisch brauchbare Magnesia-Nitratlösungen herzustellen.

- c) Die uns seit langem bekannte Erscheinung, dass Kontakte auf gereinigter Gur eine bessere Verflüssigung bewirken als solche auf ungereinigter Gur, wurde genau untersucht. Besonders auffällig ist das Fehlen der Kohlendioxydbildung. Man kann vermuten, dass dies auf die Entfernung des in der Kieselgur enthaltenen Eisens zurückzuführen ist.

- d) Systematische Versuche über den Einfluss der Trägerbeschaffenheit auf die Syntheserichtung ergaben einen klaren Zusammenhang:

Ein und derselbe Träger ergibt bei sonst gleicher Katalysator-Zusammensetzung in lockerer sperriger Form mehr höher siedende, und in verdichteter bzw. gesintertter Form mehr ~~stärker~~ niedriger siedende Kohlenwasserstoffe. Besonders deutlich wurde diese Abhängigkeit bei Magnesia als Träger beobachtet (gleiche Reaktionsbedingungen wie z.B. Temperatur usw):

Beschaffenheit der Träger-Magnesia:	Beschaffenheit der Syntheseprodukte: Anteile über 320°	Dichte des Gesamtproduktes:
locker	21%	d ₂₀ = 0,750
gesintert	9,5%	d ₂₀ = 0,604

- e) Die neu entwickelten Eisenkatalysatoren, welche nur aus Eisen und Kalzium bestehen, erwiesen sich auch bei der drucklosen Synthese als sehr brauchbar. Auch nach langen Laufzeiten von z.B. vier Monaten bleibt die Form der einzelnen Stückchen unverändert. Mit Wassergas wurde bei 250° ein Produkt erhalten, von welchem 48% bis 200° sieden und 72% Olefin enthalten.
- f) Versuche mit Berylliumoxyd als Aktivator wurden begonnen und scheinen aussichtsreich zu sein.

2.) Halbertechnische Formgebung (Landgraf).

Für die Druckversuchsanlage wurden 800 Ltr. eines kobaltreichen Katalysators hergestellt.

3.) Mitteldruck-Synthese (Landgraf).

a) Vermehrte Paraffinerzeugung.

Die günstigsten Ergebnisse wurden mit einem Kobalt-Thorium-Katalysator auf gereinigter Kieselgur mit einer Kobaltdichte von 300, und mit Wassergas bei 20 atd erzielt. Nach ^{nach} rd. 2000 Betriebsstunden wurden bei 185° 90 g flüssige Produkte je obm. erhalten, davon 55% oberhalb von 320° siedend! Damit ist erstmalig mehr

als 50% des Gesamtprodukts an Paraffin erhalten worden.

b) Vermehrte Benzinerzeugung.

Die bereits früher mitgeteilten hohen Ausbeuten an stark olefinhaltigen Gasolen mittels Eisen-Kalzium-Katalysatoren veranlassten uns, einen derartigen Katalysator im 16-Rohröfen mit Kreislauf zu fahren. Die Ergebnisse sind sehr befriedigend. Noch nach mehr als 1000 Betriebsstunden wurden aus Wassergas bei 10 atü und 270° 120 g Gesamtprodukte erhalten. Hiervon waren bis zu 65 g Gasol und der Rest Benzin, welches über 70% Olefine enthielt.

- o) Nickel-Katalysatoren mit hoher Nickeldichte erwiesen sich als wenig günstig, weil sie eine höhere Vergasung als Kobalt-Katalysatoren bewirken.

4.) Hochdruck-Syntheserversuche (Landgraf).

Die bei 500 atü im Stahlrohr mit Platinasbest als Katalysator und Synthesegas ausgeführten Versuche wurden bis zu einer Temperatur von 250° und bis zu 1200 Betriebsstunden ausgeführt. Hierbei wurden zwar flüssige Produkte erhalten, die sich jedoch bei der Analyse als nahezu reines Eisen-Penta-Karbonyl erwiesen. Man kann daher annehmen, dass das Platin keinerlei katalytische Wirksamkeit ausgeübt hat und dass lediglich die Wandung des Stahlrohrs mit dem Kohlenoxyd in Reaktion getreten ist.

5.) Aldehyd-Synthese (Landgraf).

a) Ausgehend vom Äthylen.

Die Dauerversuche A 12 sowie der *halbtechnische* 4-Rohröfen mit einer Schicht von 2,2 m wurden unverändert weiterbetrieben, wobei A 12 inzwischen eine Betriebsdauer von über 5000 Stunden erreicht hat und dabei gleichmäßig weiter Propylalkohol liefert, ohne dass der Katalysator Anzeichen einer Erlahmung zeigt.

Es wurde festgestellt, dass sich auch Äthylen im Druckgefäß an in Cetan aufgeschlämmten Katalysator

ohne weiteres mit Wassergas in bekannter Weise umsetzen lässt.

b) Ausgehend von Gasoleolefinen.

In der früher bereits beschriebenen Weise wurden aus Treibgas am aufgeschlämmten Katalysator zahlreiche Chargen zu Gasoleolefinen und höheren molekularen Reaktionsprodukten verarbeitet.

Besonders vorteilhaft erwies sich die Verarbeitung der Gasoleolefine im kontinuierlichen Betrieb, nach dem Herr Dr. Martin die dafür erforderlichen experimentellen Vorarbeiten geleistet hatte. Der Hauptvorteil der kontinuierlichen Arbeitsweise besteht darin, dass sie gleichmässigerere Reaktionsprodukte und mehr Primärprodukte liefert. Mittels eines Kobalt-Rüstkontaktes wurden bei 180° aus einem Gemisch aus Wassergas und verdampftem Propylen und bei rd. 400 Betriebsstunden etwa 120 g flüssige Produkte je obm. erhalten. Diese bestehen zu 80% aus Normal-Butyr-Aldehyd und Iso-Butyr-Aldehyd, während der Rest grösstenteils aus Butyr-Alkohol besteht. Bemerkenswert ist ausserdem, dass unter diesen Bedingungen keine anderen Nebenprodukte beobachtet wurden, insbesondere nicht Hydrierung zu Propan.

c) Ausgehend von höheren Olefinen.

Wassergas wurde angelagert an Spaltbenzin, Polymerbenzin, olefinreiches Dieselöl, Spaltdieselöl und Schmieröl.

d) Wassergas wurde ferner angelagert an gelöstem Kautschuk, wobei feste Reaktionsprodukte erhalten wurden. Benzoyl reagierte nicht mit Wassergas.

6.) Weiterverarbeitung von Produkten der Aldehyd-Synthese (Landgraf, Lochmann, Büchner, Heckel).

a) Zahlreiche Aldehydprodukte wurden zu Alkoholen reduziert. Insbesondere wurde dies mit Benzinfractionen durchgeführt. Die dabei erzielten Verbesserungen der

Oktanahlen waren nicht sehr erheblich.

Aus Schmieröl-Aldehyden wurde ein alkoholhaltiges Schmieröl erzeugt, dessen Polhöhe gegenüber dem Ausgangsschmieröl von 1,9 auf 2,1 gestiegen war.

b) Aus Treibgasaldehyden wurde durch Aldolkondensation und Reduktion mit nachfolgender ^{Wasser-}Kohlensäureabspaltung über Granosil bei 350° ein Benzol mit der Oktanzahl 90,6 erhalten.

c) Aus Dieselöl und Wassergas wurden mittels Nickel-Katalysatoren Aldehyde erhalten, welche bei der Oxydation Fettsäuren von auffallend mildem Geruch und heller Farbe ergaben.

Aus Spaltdieselöl wurden Fettsäuren erhalten, welche ebenso wie diejenigen aus normalem Dieselöl niedrigerer Schmelzpunkte zeigten als die entsprechenden Fettsäuren mit gerader Kette. Die Annahme, dass sich durch vorheilige Spaltung von Paraffin schliesslich geradkettige Fettsäuren erhalten liessen, war also nicht zutreffend.

7.) Anlagerung von Wassergas an Acetylen (Landgraf).

Nach dem die Vorarbeiten, welche längere Zeit in Anspruch genommen hatten, erledigt waren, wurden die Versuche über die Anlagerung von Wassergas an Acetylen aufgenommen.

Bereits bei gewöhnlichem Druck wurde ein geringer Umsatz festgestellt, ohne dass jedoch messbare Mengen flüssiger Produkte erhalten wurden.

Bei 10 atü dagegen wurden bei langsam gesteigerten Temperaturen mehr und mehr steigende Ausbeuten an flüssigen Produkten erhalten, beispielsweise bei 150° bis zu maximal 117 g/Nm³. Die Produkte bestehen

1. aus einem sehr leicht siedenden Anteil, welcher sich schlecht mittels Aktivkohle, dagegen gut durch Abkühlen auf -80° gewinnen lässt. Diese sehr scharf riechenden Stoffe greifen Gummi lebhaft an;
2. erhält man ein bei normaler Temperatur sich abscheidendes schweres Öl, dessen Siedeanalyse bisher noch

Keine definierten Produkte zu erkennen gestattet. Bemerkenswert ist ein erheblicher Anteil eines sehr hochviskosen Rückstandes.

Die optimalen Bedingungen der Anlagerung von Wassergas an Acetylen sind noch keineswegs erkannt, da wir bisher immer noch steigende Ausbeuten hatten, ohne dass eine Hydrierung zu Methankohlenwasserstoffen eintrat.

8.) Umsetzungen mit Äthylen (Landgraf).

Versuche, Äthylen zur Reaktion zu bringen mit Acetaldehyd, Propylaldehyd, Methanol, Formaldehyd und Methylformiat hatten in keinem Falle Erfolg.

9.) Synthese am aufgeschlämmten Katalysator (Hanisch).

Für die Durchführung der Synthese am im Öl aufgeschlämmten Katalysator wurde ein druckfestes Gerät aufgebaut, dessen Reaktionsraum lediglich aus einem einfachen zylindrischen Rohr besteht. In dieses Rohr wurde das Gas am Boden eingepresst und oben wieder abgezogen. Bemerkenswert ist, dass mittels dieser einfachen Anordnung bei einer Schichthöhe der Suspension von ca. 2 m bereits bei normalem Druck ein verhältnismässig hoher Umsatz von 40% Kontraktion im Dauerbetrieb erreicht wurde. Wurde der Druck auf rd. 6 atü gesteigert, so liess die Wirksamkeit des Katalysators alsbald nach, da sich bei der gewählten apparativen Anordnung im Reaktionsraum Wasser ansammelte.

10.) Flüssige Produkte (Lochmann).

- a) Herstellung von reinen Oxo-Verbindungen sowie von reinen Alkoholen aus den Produkten der Aldehyd-Synthese (insgesamt ca. 10 Ltr. chemisch reines Produkt).
- b) Ausführung zahlreicher Untersuchungen für die Analyse der Produkte der Aldehyd-Synthese.
- c) Begutachtung von estnischem Schieferöl für den vorbereitenden Ausschuss eines Synthesewerks in Hamburg. Dieses Öl war ohne Aufbereitung nicht verwendbar.

- d) Versuche die Mischbarkeit von Steinkohlen- und Braunkohlenteerölen durch Behandlung mit Aldehyden zu verbessern.
- e) Versuche, Böhleer Leichtöl durch Behandlung mit Formaldehyd zu entschwefeln, waren ohne Erfolg.
- f) Versuche, nach den Patenten der Teerverwertung lagerbeständige Mischdieselöle herzustellen, ergaben befriedigende Standzeiten.
- g) Für die Byck-Guldenwerke wurden erfolgreiche Versuche ausgeführt, um lagerbeständige Mischungen aus Milchsäure-Äthylester und Bensen herzustellen. Hiersu konnten Alkohole aus der Aldehyd-Synthese herangezogen werden.
- h) Für das Heereswaffenamt wurden sechs verschieden behandelte Füllungsbenzine hergestellt.
- i) Die Erhöhung der Zündwilligkeit von Dieselölen durch Zusatz von Äthylnitrat und Benzoylsuperoxyd wurde näher untersucht.

11.) Analytische Abteilung (Bühner).

Für die Katorfabrik wurden zahlreiche Kieselguruntersuchungen ausgeführt.

Um diese Untersuchungen wirksamer zu gestalten, wurde an Ort und Stelle in Munster auf dem Gelände der Kieselgurgrube Else ein Laboratorium eingerichtet und durch Bühner gemeinsam mit Loos in Betrieb genommen.

12.) Ofenraum (Heckel).

In der Berichtszeit wurden für die Katorfabrik 443 und für eigene Entwicklungsarbeiten 188 ^{Zell-}Einzelkatalysatoren auf katalytische Wirksamkeit geprüft.

Roller