

den 22. Februar 1943

004486

Herrn Prof. Dr. M a r t i n.

Abgabe	23.2.43
Urt. Nr.	222
Geogr. i.	

Betr.: Tätigkeitsbericht des Forschungslaboratoriums für die Monate Dezember 1942 und Januar 1943.

1. Katorherstellung und Kohlenwasserstoffsynthese (Heckel).

Es wurden neuartige Eisenkontakte hergestellt unter Zugabe verschiedener, bisher nicht benutzter Aktivatoren. Die Ergebnisse waren insofern bemerkenswert, als Produkte mit überraschend hohen Gehalten an Olefin und an primärgebildeten Alkoholen gewonnen werden konnten. Einzelheiten sind aus der Anlage zu entnehmen.

Die bereits vor längerer Zeit durchgeführten Versuche zur Herstellung von Eisenkontakten für tiefe Betriebstemperaturen wurden wieder aufgenommen.

Gelegentlich der Großherstellung von Eisenkontakten in der Katorfabrik wurde gefunden, daß die Syntheserichtung merklich abhängt von der Art der Reduktion. Schonende Reduktion lieferte geringere Vergasung und erhöhten Paraffinanteil.

Für die Katorfabrik wurden 3,5 ohm Eisenkontakt verfertigt. Für die Methanisierung wurden 270 l Nickelkontakt und 250 l Kupferkontakt hergestellt.

2. Herstellung von Propylaldehyd (Lenko).

Im Bereich von 100 - 200 atü wurde die Abhängigkeit des Syntheseverlaufs von der Höhe des Druckes untersucht. Wie zu erwarten stieg die Raum-Zeitausbeute an, desgleichen wurde die Ausnutzung des Katalysators besser. Der Anteil des gebildeten C_3H_6 al dagegen blieb unverändert.

Der Einfluß von Wassereinsatz wurde untersucht. Bis 0,5 % kein Einfluß, 1 - 10 % Wasser bewirkten Verschlechterung, bei einem Einsatz von 20 % Wasser trat kein Gasumsatz mehr ein.

Kristallin wurde Toluol als Hilfsflüssigkeit eingesetzt. Die Ergebnisse waren sehr befriedigend, insbesondere zeigte sich, daß nach mehrmaligen Einsatz das Toluol praktisch wieder gewonnen werden konnte, und daß die inzwischen gewonnenen höher siedenden Reaktionsprodukte sich ohne jeden Nachteil als Hilfsflüssigkeit verwenden lassen. Damit dürfte die Frage der Hilfsflüssig-

Durchschnitt

keit für die neu zu errichtende Anlage gelöst sein.
 Es wurde gefunden, dass die Reaktionsprodukte durch Schütteln mit 5% Kalifauge leicht entkalkt werden können.
 Die Herstellung von Propylaldehyd wurde im Ofen 10 in größerem Umfang in Angriff genommen, um größere Mengen von Produkten für die Analyse und Weiterverarbeitung zu erhalten.

3. Oxo-Großsynthese (Fritzsche).

Es wurden hergestellt 253 kg Oxo-Produkte, davon wurden 144 Fertigungsprodukte an verschiedene Stellen abgegeben.
 Über die Abführung der Reaktionswärme durch eingebaute Rippenrohre wurden Versuche mit dem hierfür umgebauten Ofen 10 ausgeführt. Die ergaben, daß die für die Oxo-Großanlage sowie für die Bombri-Anlage vorgesehenen Ofenkonstruktionen hinsichtlich der Wärmeabfuhr voraussichtlich den Anforderungen genügen werden.

4. Herstellung von Nebelmassen (Fritzsche).

Für die Herstellung größerer Mengen der neuen Nebelmasse wurde ein aus mehreren Porzellangefäßen bestehende größere Apparatur aufgebaut und in Betrieb genommen.

5. Oxo-Modell-Synthese (Köhlen).

- a) Die Entwicklung der Oxo-Synthese wurde bisher sehr dadurch gehindert, daß für ihre Durchführung nur größere Autoklaven und halbtechnische Geräte zur Verfügung standen. Daher wurde ein neues Gerät entwickelt, welches den Einsatz von nur 50 cm³ olefinischen Produkt gestattet. Das erste Gerät dieser Art wurde in der eigenen Werkstatt hergestellt. Nach den damit gemachten Erfahrungen wurde ein nunmehr serienmäßig herstellbares Oxo-Modell-Gerät durch die Firma Heege gebaut. Dieses hat sich inzwischen so gut bewährt, daß es von den mit uns auf dem Oxo-Gebiet zusammen arbeitenden anderen Firmen gleichfalls in Auftrag gegeben wurde.
- b) Mittels des neuen OX-Gerätes konnte eine Oxo-Modell-Synthese für analytische Zwecke entwickelt werden, wobei die Menge der Olefine aus der Vermehrung der OX-Zahl berechnet wird.
- c) Mittels des neuen OX-Gerätes wurde die Anhängigkeit der Aldehyd-Hydrirung von der Menge des anwesenden Kohlenoxyds untersucht. Es ergab sich, daß schon kleine Mengen Kohlenoxyd die Hydrirungsgeschwindigkeit stark beeinträchtigen können und daß 5 % Kohlenoxyd den Beginn der Hydrirung solange hinausschieben

Die Menge des Kohlenoxyds durch Methanbildung genügend verringert ist. Hieraus ergibt sich in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei Leuna, daß beim kontinuierlichen Arbeiten mit kohlenoxydfreiem Wasserstoff hydriert werden muss.

- d) Nach der bisher geltenden Auffassung erfordert die Oxo-Synthese bei Drücke von über 50, da besten über 100 at. Ausgehend von der Vermutung, daß der hohe Anfangsdruck vor allem erforderlich sei für die anfängliche Bildung des eigentlichen Katalysators, nämlich der Metallkarbonyle, wurde untersucht ob die Oxo-Synthese etwa bei niederen Drücke durchgeführt werden kann, wenn das erforderliche Karbonyl bereits zugesetzt wird. Es zeigte sich, daß man bei Gegenwart von genügend Kobaltkarbonyl die Oxo-Synthese schon bereits bei 20 atü durchführen kann, allerdings mit vermindelter Reaktionsgeschwindigkeit.

6. Herstellung von Fettsäuren und Seifen (Böhner).

Die Herstellung von Seifen aus Primärfettsäuren wurde weiter fortgesetzt. 300 kg Emulsion wurden verarbeitet. Die gewonnene Seife wurde an das Hauptmagazin abgeliefert.

In die Belegschaft des Forschungslaboratoriums wurden 44 kg Seifenflocken und etwa ebensoviel Stückseife ausgegeben.

Die Untersuchung der Primärfettsäuren ergab, daß auch die aus Dieselöl erhaltene Emulsion große Mengen von Fettsäuren unter C_{10} enthält. Die Wirkung der Heißluftbehandlung der fertigen Seife wurde darin erkannt, daß der Gehalt an Unverseibarem von 10 - 20 % auf 1 - 2 % zurück geht.

7.) Analytische Chemie.

- a) In der analytischen Abteilung wurden in der Berichtszeit über 3 100 Bestimmungen ausgeführt (Böhner).

- b) Olefin-Analyse (Woske).

Die Methode zur Bestimmung von Olefinen durch Ozonisierung wurde weiter verbessert. Für die Erkennung des Endpunktes wurde ein charakteristischer Knickpunkt der Temperaturkurve als brauchbar erkannt. Weiter wurde gefunden, daß die Einwa einen bestimmten Mindestwert nicht überschreiten darf. Schließlich stellte sich als besonders geeignetes Verdünnungsmittel Essigsäureanhydrid heraus.

Auf die Weise konnten in Aromaten mit olefinischen Seitenketten (Styrol, Coumarin, Kinnolone usw.) die olefinischen

Doppelbindungen in allen Fällen richtig ermittelt werden.

e) Oxo-Analyse.

Bei den Besprechungen der Oxo-Analytiker hat sich gezeigt, daß in wesentlichen nur die Bestimmungen der in den Ausgangs-olefinen erhaltenen Doppelbindungen größere Abweichungen voneinander zeigten. Hierfür wurden nun vier voneinander unabhängige Methoden ausgearbeitet und auf zwei für weitere Ringversuche bereitgestellte Kohlenwasserstoffe angewendet.

Die Ergebnisse waren wie folgt:

Olefin-Gehalt aus	$C_{11/12}$	C_{15}
1) EPL vor und nach Hydrierung	54,2 %	30,9 %
2) Jodzahl nach Kaufmann	56,8 %	31,4 %
3) Oxo-Modell-Synthese	52,5 %	33,8 %
4) Ozon-Analyse	55,5 %	30,4 %

8. Olefinkonzentration (Roelen, Bühner)

Es wurde gefunden, daß bei genügend feiner Fraktionierung die Konzentration der Olefine im Bereich jeder Monokülgröße ein Maximum erreicht, während die darunter und darüber siedenden Anteile olefinärmer sind. Durch gesonderte Entnahme der olefinreichen Fraktionen läßt sich demnach allein durch fraktionierte Destillation eine Anreicherung von Olefinen erreichen.

9. Entschwefeln und Methanisieren von Stadtgas (Haniach)

In der Anlage in Altenessen wurde in der Berichtszeit die Füllung des Synthesofens erneuert. Mit dieser Füllung war noch eine Betriebsdauer von 200 Std. erreicht worden, weil durch Witterungseinflüsse und durch Störungen am Zersetzer die Gasreinigung nicht genügend wirksam war.

Die Versuche über die Methanisierung von kohlenoxydreichen Gasen wurden mit Erfolg fortgesetzt, wobei sich besonders die dreistufige Arbeitsweise bewährte (Konvertierung, Zersetzung, Methanisierung). Auf diese Weise wurden mit einem Gas mit 20 % CO eine Betriebsdauer von 930 Std. erreicht und nach dieser Zeit noch 62 % Methan im Endgas erhalten.

Es wurde gefunden, daß sich der ausgebrauchte Nickel-Methanisierungskatalysator mit besonderem Erfolg für die Zersetzung der Schwefelverbindungen benutzen läßt. Mit derartigen, gebrauchten

Durchschnitt

Nickelkontakten wurden bereits über 1000 Betriebsstunden befriedigend erreicht. Damit wird die Herstellung eines besonderen Kupferkontaktes überflüssig.

10. Katalytische Spaltung und Dehydrierung (Roelen, Hanisch)

Es wurde mit Versuchen begonnen, höhere Kohlenwasserstoffe an chromfreien Kontakten in olefinischen Produkte umzuwandeln. Besonders bewährt haben sich hierfür Kontakte welche aus Kupfer und Magnesium bestehen. Beispielsweise wurden aus hydriertem Dieselöl Produkte mit über 30 % Olefinen erhalten. Aus einem Rohparaffin aus der Eisensynthese wurden rund 50 % Olefine erhalten. Wurde das Überleiten der Dämpfe über den Kontakt in Gegenwart von Kohlenoxyd durchgeführt, so wurden ausser hocholefinischen Produkten auch neugebildete Alkohole in erheblicher Menge beobachtet. Beispielsweise wurden aus einem hydriertem Dieselöl nach einmaligen Durchgang 14 % C₁₇-Alkohole gewonnen. Gute Ergebnisse wurden auch bei mehrmaligen Überleiten erreicht, wobei der gebildete Wasserstoff zwischendurch abgetrennt wurde.



Anlage zum Monatsbericht von Dezember 1942-Januar 1943. 004491

Synthese-Verlauf mit neuartigen Eisen-Nickel-Kontakten.

1) Fe-Co-Ni-Kgr

	-200°	-320°	-460°
Alkohole	20% (C ₉)	22% (C ₁₂)	7% (C ₂₀)
Olefine	45% (C ₈)	45% (C ₁₄)	21% (C ₂₂)

In R.-Wasser erhebliche Mengen niedere Alkohole

2) Fe-Ig-Kgr

	-200°	-320°
BFL	83%	92%
Olefine	63%	69%

3) Fe-Ig-T-Kgr

	-200°	-320°
Alkohole	27%	20%
Olefine	47%	42%
Oktanzahl	72,3 (Res.)	-

4) Fe-Co-Kgr

	-200°	-320°	über 320°
Menge	26%	14%	60%
Ester	1,6%	8,2% (1)	
Alkohole	0%	15%	
Aldehyde	2%	2%	
Olefine	61%	62%	
BFL	83%	97% (1)	

Ros