

Sekretariat Hg.

Eingang: 30.4.42

Lfd. Nr.: 548

Beantw.: */*

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Tätigkeitsbericht des Forschungslaboratoriums für den
Monat März 1942.

1.) Katorohemie (Heckel).

OKW
a) Fe-Kontakte:

Mit dem Ziel einer maximalen Paraffinausbeute wurden weiterhin verschiedene Träger und Trägermischungen zunächst drucklos geprüft. Dabei gelang es, auch auf Aktiv-Kohle als Träger Fe-Kontakte guter Wirksamkeit zu erhalten.

Zur Verbilligung der Fe-Kontaktherstellung wurde die Fällung mit einem Gemisch aus K_2CO_3 und $Ca(OH)_2$ an Stelle der KOH versucht. Es zeigte sich, dass ~~hier~~ ^{DHH} bei Einhaltung eines bestimmter Verhältnisses von Pottasche zu Ätskalk Kontakte guter Wirksamkeit erhalten werden können. Ob die Produktausammensetzung durch diese Fällweise geändert wird, wird noch geprüft.

Eine grössere Versuchsserie zur Überprüfung der verschiedenen Reduktionsbedingungen ergab bei druckloser Prüfung erneut, dass die H_2 -Reduktion bei 300° den anderen Reduktionsarten mindestens gleichwertig, wenn nicht überlegen ist. Als Vergleichsreduktionen wurden herangezogen: direkte Anfahrt mit Wassergas, Reduktion mit Wassergas, Voroxydation mit Luft und anschliessende Reduktion mit Wassergas oder Wasserstoff.

b) Co-Kontakte:

Die Untersuchungen über den Einfluss der Rüstgur auf die Aktivität des Co-Kontaktes wurden fortgesetzt mit besonderer Berücksichtigung der Vergasung bei der Synthese. Endgültige Feststellungen konnten noch nicht gemacht werden.

Eine Überprüfung des Einflusses der Alkalität bei der Co-Fällung bestätigten die bereits früher bekannte Feststellung, dass die Aktivität entsprechend der Fällung - schwach alkalisch-neutral - schwach sauer - abnimmt. 10 g normaler Kontakt mit H_2O ausgekocht verbrauchen 7 - 8 $cm^3 \frac{n}{10}$ HCl. Bei einem Verbrauch von 3 - 4 $cm^3 \frac{n}{10}$ HCl ist eine deutliche Aktivitätsminderung erkennbar.

005533

o) Ni-Kontakte:

Für die geplante Methanisierung wurde halbertechnisch die erforderliche Ni-Kontaktmenge fertiggestellt, einschliesslich der benötigten Reserve, nämlich 500 l.

2.) Mitteldruck-Synthese (Heckel).

a) Die Druckprüfung des mit 100% nachgelegten Kieselgur hergestellten paraffinbildenden Fe-Kontaktes erbrachte ein besonders interessantes Ergebnis. Es zeigte sich eine in der Eisen-Synthese bis jetzt noch nicht erreichte Verschiebung des Aufarbeitungsverhältnisses nach der Seite des H_2 -Verbrauches. Diese Verschiebung wird deutlich bei folgender Gegenüberstellung:

Kieselgurgabe:	100% vorgelegt:	100% nachgelegt:
CO zu CO_2 umgesetzt	32%	25%
CO zu CH_4 "	5%	11%
Verbrauchsverhältnis $CO:H_2$	1:1,1	1:1,5
Verhältnis		
Flüssige Produkte : gebildetem Wasser	1:0,77	1:1,08

Diese Werte wurden bei Gasführung im geraden Durchgang erhalten. Die Siedelage der Produkte zeigt vorerst keine deutlichen Unterschiede, doch sind die Produkte des Kontaktes mit nachgelegter Gur stärker gesättigt. In seinem Verhalten bei der Synthese nimmt dieser Kontakt daher eine Art Übergangstellung zwischen Fe- und Co-Kontakt ein. Es ergibt sich, dass durch Art der Kieselgurgabe bei der Fällung das Aufarbeitungsverhältnis des Kontaktes weitgehend beeinflusst werden kann.

b) Die Prüfung der Kontakte mit gemischten Trägern macht immer deutlicher, dass hier ein neues Gebiet mit vielfachen Möglichkeiten eröffnet wurde. Die ausserordentliche Änderungsmöglichkeit z.B. hinsichtlich der Produkte geht aus den folgenden Zahlen hervor, die unter gleichen Fällungs- und Synthesebedingungen gewonnen wurden:

Träger:	Kieselgur:	Kieselgur und Permutit:
Benzin -200°	25%	78%
Öl 200° - 320°	20%	15%
Paraffin > 320°	55%	7%

5533A

Ein Kontakt auf einem Trägergemisch aus A-Kohle und Kieselgur zeigte Ansätze zu einer verstärkten Paraffinbildung.

3.) Nass-Synthese (Heckel).

In der Nass-Synthese gelang es, feingemahlene Luzmasse ohne jeden Zusatz und ohne vorherige Reduktion zur Synthese mit Wassergas zu bringen. Im Temperaturbereich von 235° - 240° C wurde während der ersten 600 Betriebsstunden ein CO-Umsatz von über 75% erzielt. Das erhaltene Produkt besteht zum weitaus grössten Teil aus leichtsiedendem Benzin.

4.) Entschwefeln und Methanisieren von Kokereigas (Manisch).

Die Lebensdauer unseres Kupferkontaktes zur Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen lässt sich nunmehr mit ungefähr 3000 Betriebsstunden angeben. Nach dieser Zeit beträgt die nicht umgesetzte Menge des organisch gebundenen Schwefels mehr als 1 g in 100 cbm.

Die vorstehenden Ergebnisse beziehen sich auf eine Beaufschlagung, welche 15 - 20mal grösser ist als die bei der normalen Benzin-Synthese. Wesentlich günstiger wurden die Verhältnisse noch bei einer nur 5 - 10fachen Beaufschlagung. Auf diese Weise wurde vor allen Dingen erreicht, dass die Lebensdauer des nachgeschalteten Nickel-Kontaktes, welche bisher nur ca. 300 Stunden betrug, erheblich verlängert werden konnte, wobei das Ende der Lebensdauer zur Zeit noch nicht angegeben werden kann.

5.) Oxo-Synthese.

a) Abteilung Fritzsche.

Es wurden hergestellt 676 kg Rohaldehyde und Rohalkohole. Abgeliefert wurden ferner 63 kg reine Einzelalkohole der Molekülgrössen C_7 - C_{11} .

b) Abteilung Lemke.

Die Versuche über die Regeneration des Propylaldehyd-Kontaktes durch Behandeln mit Wasserstoff bei höherer Temperatur wurden mit bestem Erfolg fortgeführt.

Die Halbwerts-Lebensdauer eines regenerierten Kontaktes liegt mit etwa 6 Stunden grössenordnungsmässig ebenso günstig wie die frischen Kontakte. Versuche, die Regeneration durch Auswaschung mit Lösungsmitteln zu bewirken, waren bisher nicht befriedigend.

5533B

Es konnte erneut bestätigt werden, dass bei der von uns angewendeten Arbeitsweise flüchtige Kobaltverbindungen im Endgas nicht vorhanden sind, sodass sich die Wiedergewinnung des Kobalts auf die Verarbeitung des Kontaktes und der in den flüssigen Produkten^{gelöst} vorhandenen Mengen beschränken kann.

Versuche, den Aldehyd aus dem Reaktionsgemisch ohne vorherige Abtrennung des suspendierten Katalysators abzudestillieren, ergaben eine Minderausbeute von etwa 5%.

Die Löslichkeit der verschiedenen Gasbestandteile in der Reaktionsflüssigkeit unter Synthesebedingungen wurden experimentell bestimmt.

c) Abteilung Jacob.

Herstellung von 11 l konzentrierter Kobalt-Karbonyl-Lösung zur Verwendung als Katalysator für die Oxo-Synthese.

Die Löslichkeit des Kobalttetrakarbonyls wurde mit 31 g Kobalt /l AK-Benzin ermittelt.

Aus basischem Kobalt-Karbonat konnte durch Behandeln mit Wassergas unter Druck Kobalttetrakarbonyl mit einer Ausbeute von 82% hergestellt werden.

Aus Kobalttetrakarbonyl wurde durch vorsichtiges Erwärmen Kobalttrikarbonyl hergestellt. Auch dieses war als Katalysator für die Oxo-Synthese brauchbar.

Die Herstellung von Kobalttetrakarbonyl aus basischem Kobalt-Karbonat gelang nicht, falls Propylaldehyd zugegen war.

Neutrales Kobalt-Karbonat war weder zur Herstellung von Kobalttetrakarbonyl noch als Katalysator für die Oxo-Synthese brauchbar.

d) Abteilung Hansen.

In Übereinstimmung mit Beobachtungen von Jacob wurde gefunden, dass mit Kobalt-Karbonyl als Katalysator Äthylen-Wassergas keine Oxo-Synthese geben, wenn man der Hilfsflüssigkeit 50% Propylaldehyd zusetzt, wobei ein normaler Kobalt-Kontakt durch die Zugabe von 50% Propylaldehyd nicht verhindert wird.

Ein Versuch mit kohlenoxydarmem Gas bewies, dass auch mit einem Gas mit nicht mehr als 6% Kohlenoxyd noch normale Oxo-Synthese möglich ist.

Durchschrift

005534

6.) Herstellung von Fettsäuren (Bühner).

Gewinnung tiefstockender, hochverzweigter Fettsäuren aus Produkten der Oxo-Synthese durch unvollständige Verseifung mit nachfolgender Extraktion.

Herstellung von Fettsäuren aus Produkten der Eisen-Synthese. Diese erwiesen sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Isomeren-Analyse als stark verzweigt.

7.) Herstellung von Alkylnitrat (Hansen).

Es wurden grössere Mengen von hochsündwilligen Treibstoffen aus oxydierten Primär-Produkten durch Nitrieren hergestellt.

8.) Analysen.

a) Die umfangreichen Versuche über die Isomerentrennung einer Leitfraktion unserer verschiedenen Primär-Produkte wurden fortgesetzt und lassen bereits jetzt erkennen, dass sich die Produkte der Kobalt-Normaldruck-Synthese, Kobalt-Mitteldruck-Synthese, Kobalt-Kreislauf-Synthese und Eisen-Synthese alle in sehr charakteristischer Weise durch die Verzweigkeit ihrer Kohlenwasserstoffe unterscheiden (Bühner).

b) 2-Methylpentanol (aus Propylaldehyd) wurde bei 200° mittels Zinkchlorid dehydratisiert. In dem entstandenen Hexen konnte mittels unserer neuen Bestimmungsmethode keine endständige Doppelbindung nachgewiesen werden, sodass man annehmen muss, dass die Wasserabspaltung mittels Zinkchlorid in diesem Falle gleichzeitig eine vollständige Verschiebung der Doppelbindung bewirkt hat.

Verschiedene Versuche zur Herstellung von Verbindungen mit endständigen Doppelbindungen als Testsubstanzen für die Olefin-Analyse (Noeske).

Roe