

Collec. Nr. 117
Datum: 22.12.1941
Lfd. Nr.: 1588
Beaufw.:

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Tätigkeitsbericht des Forschungslaboratoriums für den  
Monat N o v e m b e r 1941.

1.) Katorchemie (Hookel).

a) Ein gut wirksamer Eisenkontakt konnte erhalten werden durch mechanisches Vermischen von fein gemahlener Lux-Masse und frisch gefälltem Kupfer-Karbonat nach folgendem Trocknen, Formen und Reduzieren. Dies ist die bisher einfachste und billigste Art einer Herstellung eines gut wirksamen Katalysators. Bei der drucklosen Prüfung wurden die gleichen Ergebnisse erhalten wie mit besten Fällungskontakten.

b) Ni-Mg-Kgr-Kontakte, welche zur Methanisierung von ungerinigtem Kokereigas benutzt worden waren und stark schwefelhaltig waren, konnten bis zur vollen Aktivität auf nassen Wege regeneriert werden.

c) Für die Verwendung bei der Oxo-Synthese wurden mehrere Kobaltkontakte unter dem Gesichtspunkt grösster Einfachheit und Billigkeit hergestellt. Am besten bewährte sich ein kieselgurfreier Co-Mg-Kontakt aus Sulfat- oder Nitratlösung.

Reduktion von Kobalt aus essigsaurer Lösung mit metallischem Magnesium ergab zwar ein Cobalt mit dem Reduktionswert von 61%, jedoch bei der Oxo-Synthese keine Umsetzung. Dies trat erst ein nach vorheriger Behandlung mit Wasserstoff bei höherer Temperatur.

2.) Mitteldruck-Synthese (Schenk).

a) Gepufferte Katalysatoren.

Ein Kontakt 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 150 Kgr (KOH) wurde durch Zusatz von 5% Kaliumaluminat alkalisch/gepuffert. Während einer Betriebsdauer von 2 Monaten lieferte er bei gleichbleibender Temperatur hohen und gleichmässigen Umsatz (84%), normale Vergasung und eine anfängliche Paraffinausbeute von 60%. Diese blieb jedoch nicht genügend konstant, sondern fiel nach etwa 4 Wochen stetig ab und betrug nach 8 Wochen nur noch 26%.

Bei dem früheren Versuch mit 20% Aluminatszusatz lag der Paraffinanteil nach 3 1/2 Monaten noch über 50%. Demnach ist also ein Zusatz von 5% Aluminat noch nicht ausreichend, um eine genügend hohe Paraffinausbeute zu bewirken. Trotzdem ist bereits das Verbrauchsverhältnis mit 100 : 0,85<sup>1/2</sup> stark von dem des Wassergases verschieden.

- b) Imprägnierung eines normalen Eisenkontaktes mit Kalziumhydroxyd ergab im wesentlichen nur normalen Synthese-Verlauf.
- c) Vergleichsversuche zu einer Anmeldung der Studiengesellschaft, wonach man mit wasserstoffreichem Gas auch Eisenkontakte im Temperaturgebiet der Kobaltkontakte fahren kann, bestätigten die Angaben dieser Anmeldung nicht, wenigstens nicht beim Übergang von Wassergas zum normalen Synthesegas 1:2.

Versuche mit stärker wasserstoffhaltigem Gas 100 : 4 H<sub>2</sub> sind im Gange.

- d) Ein normaler Eisenkatalysator, der sich in seiner Herstellung nur dadurch unterschied, dass die Kieselgur vorher in Wasser aufgeschlämmt worden war (Erleichterung der großtechnischen Herstellung), zeigt im wesentlichen normales Verhalten.
- e) Vergleichsversuche mit verschiedenen reduzierten Eisenkontakten lassen vermuten, dass das Verbrauchsverhältnis durch die Art der Reduktion beeinflusst werden kann.
- f) Auf Veranlassung von Hagemann wurde ein normaler, paraffinbildender Eisenkontakt bei stark erhöhter Temperatur und entsprechend gesteigerter Beaufschlagung gefahren, nämlich bei 290 - 300° und der 8 - 10fachen Beaufschlagung (gerader Durchgang). Die erwartete Verschiebung der Siedelage trat ein, wie die nachstehende Aufstellung zeigt:

Temperatur	Paraffin	Benzin
225° C	75%	12%
240 "	60"	22"
257 "	45"	34"
300 "	12"	77"

Dagegen verliefen Vergasung und Umsatz nicht befriedigend. Nach etwa 2 1/2 Wochen nahm der CO-Umsatz stetig ab und konnte



005551

auch durch weitere Temperatursteigerung nicht mehr gehalten werden. Dabei sank die Ausbeute bis auf  $\frac{1}{2}$  -  $\frac{1}{3}$  ihres ursprünglichen Wertes. Gleichzeitig stieg die Vergasung bis auf 15%.

g) Mit dem Zweck der Erzeugung von hoch olefinischem Dieselöl wurde ein konzentrierter Kobaltkontakt (100 Co, 15 ThO<sub>2</sub>, 15 Kgr) im Kreislauf 1 + 2 bei 15 atü mit Wassergas gefahren. Der Umsatz war bei 180° verhältnismässig gering (50% vom CO + H<sub>2</sub>). Andererseits stieg die Vergasung trotz des geringen Umsatzes dauernd an und erreichte nach kurzer Zeit über 20%. Der Versuch wurde daher abgebrochen. Das unbefriedigende Ergebnis steht in Einklang mit früheren Versuchen.

### 3.) Nass-Synthese (Schenk).

Die zuletzt beschriebene Versuchsreihe hatte gezeigt, dass mit der nunmehr von uns benutzten Apparatur und mit Eisenkontakten befriedigend hohe Umsätze, min. Vergasung und genügend lange Lebensdauer erzielt werden können.

Die nächsten Versuche galten der Steigerung der Raum-Zeitausbeute. Es wurde gefunden, dass die Belastbarkeit ziemlich genau proportional der im Ofen enthaltenen Kontaktmenge ist. Dabei liefert der Katalysator bei gleicher Beanspruchung praktisch die gleichen Umsätze wie bei der Trocken-Synthese.

Weiterhin wurde erstmalig ein 2Stufen-Versuch mit der von uns benutzten Anordnung gefahren. Hierbei wurde ein CO+H<sub>2</sub>-Umsatz von 95% erzielt bei einer Vergasung von 3%. Die Ausbeute an flüssigen Produkten war entsprechend hoch. In der ersten Stufe wurde mehr Wasserstoff, in der zweiten mehr Kohlenoxyd verbraucht. Das Gesamtverbrauchsverhältnis entsprach mit 1 CO:1,24 bis 1,28 dem des Wassergases.

### 4.) Methanisierung (Hanisch).

a) Die trockene Methanisierung d.h. die quantitative Überführung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Kohlendioxyd und Methan konnte mit unserem neuen Eisen-Nickel-Mischkontakt auch bei 10 atü im Dauerversuch verwirklicht werden.

b) Desgleichen wurde die nasse Methanisierung (Überführung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Methan unter Wasserbildung)

005552

mittels eines Nickel-Magnesium-Kontaktes bei 10 - 15 atü in Dauerversuchen quantitativ durchgeführt.

Beide Methanisierungsarten sind in der üblichen Weise Temperaturempfindlich und daher gegen Überhitzung zu schützen.

c) Konvertierung von Wassergas gelang bereits bei 300° nahezu quantitativ mit einem Eisen-Nickel-Katalysator und einer Sättigung des Gases mit Wasserdampf bei ca 90°.

d) Es wurde mit Versuchen begonnen, Kokereigas zu entschwefeln und zu methanisieren.

### 5.) Oxo-Synthese.

#### a) Ausgehend von Äthylen (Lenke).

Anwendung von Äthanol als Hilfsflüssigkeit verhinderte das Absinken der Katalysator-Aktivität nicht. Ausserdem wurden geringe Mengen von Nebenprodukten beobachtet (Acetal? *Wasser?*).

Mittels eines Co-Ni-Kontaktes wurden Reaktionsprodukte erhalten, welche 80% bei 100° siedende Anteile enthielten.

Konzentrierte Co-Ni-Kontakte gaben hohe Raum-Zeitenausbeuten. Eine genaue <sup>zusammen</sup> Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab folgende Zusammenstellung:

Propylaldehyd	64,7 %
Propanol	3,9 %
Diäthylketon	2,1 %
Wasser	2,4 %
Methyläthylacrolein	4,9 %
Höhermolekulare Produkte	22,0 %
	<hr/>
	100,0 %

Kobaltkontakte im Gemisch mit Kupferchromoxydkontakt ergaben schlechtere Ausbeute an flüssigen Produkten als die Kobaltkontakte allein. Der Gehalt der flüssigen Produkte an gelöstem Kobalt war geringer.

Ein Gasgemisch aus 5% Äthylen, 5% CO, 80 H<sub>2</sub>, welches im Kreislauf mit einer Geschwindigkeit von 9 m<sup>3</sup>/Std. durch die Suspension geführt wurde, trug in 4 Stunden rund 600 g eines hellbraun gefärbten Produktes aus dem Ofen

heraus, welches zu 66% aus Propylaldehyd und 34% aus einer Fraktion 85 - 87° (Alkohol, Aldehyd, Kohlenwasserstoff aus der Hilfsflüssigkeit) bestand.

b) Ausgehend von höheren Olefinen (Fritzsche).

Für den Berichtsmonat wurde ein Arbeits-<sup>und</sup>-Lieferungsplan aufgestellt. Dieser wurde im wesentlichen erfüllt wie aus nachstehender Aufstellung zu ersehen ist:

	Plan	abgelieferte Oxo-Produkte
an Henkel	340 kg	337 kg
" Goldschmidt	46	30
" Teilnehmer der Ringversuche	72	40
" Sulfonat-Erzeuger	30	30
" Fettsäure-Erzeugung	904	711

c) Karbonyle als Katalysatoren (Hansen).

Es wurde gefunden, dass die Oxo-Synthese auch ohne Anwesenheit fester Katalysatoren verläuft, wenn Eisen oder <sup>Kobalt</sup> Nickel in Form ihrer gelösten Carbonyle zugegen sind.

Hierbei liegen die Reaktionstemperaturen in den gleichen Gebieten wie mit den festen Katalysatoren, nämlich mit Kobalt-Karbonyl bei 110 - 130° und mit Eisen-Karbonyl bei 180 - 190°.

Gemenge aus Kobalt-Karbonyl und Olefinen reagieren in stöchiometrischen Verhältnis mit Wasser <sup>oder</sup> unter Aldehydbildung.

Bei der Herstellung von Propylaldehyd verhielt sich eine Lösung von Kobalt-Karbonyl ähnlich wie eine Aufschlammung von festem Kobalt-Katalysator, d.h. es trat ein anfänglich starker Umsatz ein, welcher nach kurzer Zeit schnell abfiel.

d) Oxo-Modellversuche (Hansen).

In Kleinversuchen erwiesen sich gefälltes Ruthenium, fein verteiltes Kupfer, Kobalt aus Formiat, sowie Kobalt auf nassem Wege reduziert als unwirksam für die Oxo-Synthese-

Oxo-Synthese in Gegenwart von Ammoniak ergab zwar

mässige Reaktion, jedoch konnten bisher noch keine Produkte identifiziert werden.

Polybenzin-Rückstände gaben unbehandelt bei der Oxo-Synthese keine Reaktion. Die fraktionierten Destillate dagegen liessen sich in normaler Weise in die Aldehyde überführen.

e) Höhermolekulare Produkte (Hansen).

Der Verlauf der Oxo-Synthese mit Vinylacetat lässt Nebenreaktionen vermuten (Bildung von Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid).

Aus synthetischem  $C_7$ -Aldehyd wurde Heptin hergestellt. Diese Umsetzung verlief wesentlich anders als die in der Literatur als glatt verlaufende Umsetzung, ausgehend von geradkettigem  $C_7$ -Aldehyd, gegebene Beschreibung erwarten lässt. Vermutlich ist diese Abweichung auf die in dem synthetischen Aldehyd vorhandenen Verzweigung<sup>en</sup> zurückzuführen, welche durch Oxo-Synthese benachbart neben der Aldehydgruppe entstehen. Damit wurde eine Methode aufgefunden, mittels welcher die durch Oxo-Synthese entstehende Verzweigung analytisch erfasst werden kann.

6.) Herstellung von Fettsäuren (Büchner).

Aus enggeschnittenen Fraktionen von  $C_{11}$ -Krackolefinen wurden Fettsäuren hergestellt. Die aus den geradkettigen Olefinen hergestellten Fettsäuren sind bei  $+25^{\circ}$  noch fest, während die aus den am stärksten verzweigten Olefinen gewonnenen Fettsäuren bei  $-25^{\circ}$  bis  $-35^{\circ}$  schmelzen und einen schärferen und unangenehmeren Geruch aufweisen.

Aus Primärprodukt der Mitteldruck-Synthese wurde eine grössere Menge von Seife hergestellt und hiervon 100 Pakete Seifenflocken abgeliefert.

7.) Herausnahme von Alkoholen aus Primärprodukten (Büchner).

Es wurde gefunden, dass die durch Anlagerung von Alkoholen an Chlorkalzium entstehende Verbindung sich leicht abfiltrieren, mit Benzin waschen und durch Erhitzen auf ca.  $70^{\circ}$  wieder spalten lässt. Auf diese Weise können die in den Primärprodukten enthaltenen Alkohole unverändert und hoch konzentriert

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 7 -

005555

gewonnen werden, z.B. wurde aus Eisen-Dieselöl ein 96%iger  
C<sub>8</sub>-Alkohol gewonnen.

*Rue*