

Oberh.-Holten, den 1. April 1940.
Abtlg. Fl. Roe/Hdm.-

005583

Sekretariat Hg.	
Eingang:	2.4.1940
Lfd. Nr.:	373
Beantw.:	

Herrn Prof. Martin.

Betr.: Tätigkeitsbericht des Forschungslaboratoriums für die
Monate Januar, Februar und März 1940.

1.) Katzenchemie (Heckel).

- a) Eisenkatalysatoren, welche aus in salpetersäure gelöst
Drehspänen hergestellt waren, zeigten etwas geringere
Aktivität als solche, aus reinem Eisennitrat. Die ge-
naue Ursache ist noch nicht bekannt.
- b) Für die Eisenkalcium-Katalysatoren wurden systematisch
die einzelnen Bedingungen der Zusammensetzung, der Fäll-
lungsart usw. untersucht. Bisher wurde erkannt, dass
der Kieselgur-Gehalt einen wesentlichen Einfluss auf
den Umsatz, die Umsatzrichtung und auf die Qualität
der Produkte haben kann. Es erscheint aber nicht er-
forderlich einen hohen Gehalt an Kieselgur anzuwenden
(wie z.B. 120 Teile im Lurgi-Kontakt). Wir haben gefun-
den, dass schon die ersten Anteile an Kieselgur die
günstigen Wirkungen deutlich erkennen lassen, z.B. 10
bis 20 %. Man hat hierbei noch den Vorteil, dass die
Festigkeit nicht erheblich herabgesetzt wird.
- Von entscheidendem Einfluss erwies sich auch die Alka-
linität des Katalysators, und zwar kommt es darauf an,
nicht nur nach beendeter Fällung sondern auch nach dem
Auswaschen und nach dem Trocknen noch eine Alkalität
von mindestens pH = 9 innerhalb der Masse aufrechtzuer-
halten.
- c) Für den Einsatz in die BVA wurden 150 Liter Eisen-Kal-
cium-Kupfer-Katalysator halotechnisch hergestellt (aus
Drehspänen, unter Verwendung von Ruhrwasser sowohl für
die Auflösung ^{als auch} sowohl für die Waschung.).
- d) Es wurde gefunden, dass man das Eisen vorteilhaft in
Form von Luxmasse in die Katalysatormasse einbringen
kann. Man kann so verfahren, dass man die Luxmasse le-

diglich mit Alkali behandelt, unter Zusatz von Kupfer, Kieselgur u. dgl., und erhält auf diese Weise bereits sehr wirksame Katalysatoren. Oder aber man bringt das Eisen, zum Teil in Form von Luxmasse und zum Teil in Form einer Fällung aus Eisennitrat, in die Katalysatormasse ein. Auf diese Weise erhält man nicht mehr nur sehr aktive, sondern auch recht formbeständige Katalysatoren.

- e) Für den Einsatz in die DVA wurden 320 Liter eines Katalysators 100 Fe(als Luxmasse), 5 Cu, 10 Kgr hergestellt. In Form von Fadekorn war die Festigkeit befriedigend.
- f) Zur Verwendung bei der Oxo-Synthese wurde ein alkali-freier Eisenkatalysator auf Kieselgur mit Ammoniak gefällt.

2.) Mitteldrucksynthese (Schenk).

a) Anfahren.

Wir konnten mehrere Eisenkatalysatoren ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff auf volle Aktivität bringen, so dass man annehmen muss, dass bei Verwendung von Eisenkatalysatoren eine vorherige Reduktion mit Wasserstoff nicht unbedingt erforderlich ist. Beispielsweise konnten wir drucklos im Kreislauf anfahren unter solchen Bedingungen, welche in der DVA unverändert wiederholt werden können.

b) Temperatur

Die Reaktionstemperatur liegt im Mittel bei 245 bis 250°, bei einzelnen Katalysatoren neuerdings auch bei 230°, alles bei vollem Umsatz. Temperaturen über 255° bewirkten in allen Fällen ein schnelles Nachlassen der Wirksamkeit.

c) Druck.

Keine neuen Beobachtungen. Die Ausbeute steigt mit zunehmendem Druck bis zu etwa 20 atü und sinkt dann wieder ab. Zwischen 5 und 20 atü hatte der Druck keinen nennenswerten Einfluss auf die Siedelage der Produkte.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

d) Gassusammensetzung.

Mit kohlenoxydreichen Gas wurden erstmalig Primärprodukte mit über 80 % Olefinen (maximal 87 %) hergestellt

e) Eisen-Kalzium-Katalysatoren.

Mittlere Eisen-Kalzium-Katalysatoren und kohlenoxydreichen Gas wurden im geraden Durchgang 67 % Paraffin und im Kreislauf bis zu 40 % Dieselöl erhalten (Ausbeute 135 g / nm³ Nutsgas).

Mit einem anderen Eisen-Kalzium-Katalysator wurden die bisher besten Ausbeuten mittels Eisen-Katalysatoren erhalten, nämlich bis zu 145 g / nm³ Nutsgas bei einem CO-Umsatz von 85 %, bei einmaligem Durchgang.

Katalysatoren welche gleichzeitig Kalzium und Aluminium enthielten waren weniger wirksam. Neuerdings schienen Eisen-Magnesium-Katalysatoren aussichtsreich zu sein (bisher 130 g / nm³ Nutsgas erreicht).

Klar erkannt werden konnte der Einfluss der Alkalität in der fertigen, trockenen Katalysator-Masse:

pH =	9,4	8,5	7,5
Paraffinanteil: =	65	40	23 %

f) Lumasse-Katalysatoren.

Mehrere Lumasse-Katalysatoren der verschiedensten Art wurden eingesetzt. Es wurden Ausbeuten bis zu rund 100 g / nm³ Nutsgas erhalten und ferner auch hohe Paraffinausbeuten.

3.) Naas-Synthese (Hanisch).

Gelegentlich des Einfahrens eines neuen Ofens erfolgte einZerknall, so dass die Versuche längere Zeit unterbrochen werden mussten.

4.) Oxo-Synthese &

a) Modellversuche (Jacob, Landgraf)

Um die Wiederverwendbarkeit des Katalysators zu prüfen wurde ein und derselbe Katalysator bis jetzt sieben mal hintereinander zur Herstellung von Alkoholen verwendet, ohne dass eine merkliche Abnahme der Wirksamkeit eintrat.

**Systematische Versuche über den Einfluss des Druckes:
Wassergasaufnahme von C_9 -Olefin mit Kobalt-Katalysator**

<u>Druck:</u>	<u>Dauer:</u>	<u>Wassergasaufnahme:</u>
p = 21 atü	4 1/2 Stdn	35 % d.Th.
p = 37 "	3 1/2 "	50 % " "
p = 55 "	2 "	100 % " "

Systematische Versuche mit Eisenkatalysatoren; es wurden zwar befriedigende Ausbeuten erzielt, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Kobalt-Katalysatoren ^{die ist noch} ~~unvergleichlich~~ gering.

Einsatz einzelner besonderer Olefine, wie Ölsäure, Eisenbenzin, Oktadecylen (I.G.), Isocokten, usw.

b) Halbtechnische Durchführung (Landgraf, Hanisch).

In der Berichtszeit wurden zwei halbtechnische Geräte für die Durchführung der Oxo-Synthese fertiggestellt, nämlich einen 70 Liter Rühr-Autoklav und einen 6 m Steigrohrföfen mit 10 Liter Fassungsvermögen. Mit dem Rührautoklav konnte ein Versuch erfolgreich durchgeführt werden, wobei sich zeigte, dass ~~ein~~ das Gerät grundsätzlich gut brauchbar ist (40 Liter Einsatz, 1 Stunde Dauer). Das Gerät fiel jedoch für die Weiterproduktion leider aus, da sich die Stopfbüchsen als ungeeignet erwiesen und ausgewechselt werden müssen.

Einen erheblichen Fortschritt brachte die Inbetriebnahme des Steigrohrföfens. Dieser erwies sich als ~~aus~~serst handlich und besonders geeignet, die erforderlichen Reaktionsbedingungen in kürzester Frist zu verwirklichen (sehr schnelles Auf- und Abheizen, beste Wärmeabfuhr). Dadurch gelang es die Reaktionsdauer erstmalig ganz erheblich herabzudrücken. Während wir bisher für einen Einsatz mehrere Stunden benötigten, konnten wir im Steigrohrföfen die Oxo-Synthese in 10 bis 20 Minuten bis zum vollständigen Umsatz durchführen! Die vollständige Herstellung der Alkohole, ausgehend vom Olefin gelingt in diesem Gerät in ein bis zwei Stunden, gegenüber ~~5 bis 10~~ ^{10 bis 15} Stunden in Autoklaven.

Es stellte sich bald heraus, dass die starke Abkürzung der Reaktionsdauer nicht nur den Durchsatz durch das Gerät, sondern auch die Ausbeute erhöht. Durch die Verkürzung der Reaktionszeit konnten nämlich die Nebenprodukte erheblich zurückgedrängt werden, so dass wir im günstigsten Falle Ausbeuten von 90 bis 96 % an Alkoholen bezogen auf die eingesetzten Olefine erhielten.

Durch einen umgekehrten Versuch, bei welchem die Reaktionsdauer ungewöhnlich in die Länge gezogen wurde, (bis zu 16 Stunden) konnte gezeigt werden, dass die Aufenthaltsdauer von entscheidender Bedeutung für die Ausbeute ist, insofern nämlich die Ausbeute zurückging bis auf 22 %. Einerseits entstehen in der Aldehydstufe bei längerem Aufenthalt fortgesetzt Dicköle, andererseits werden in der Alkohol-Stufe durch weitergehende Hydrierung aus den Alkoholen Kohlenwasserstoffe gebildet, wenn man diese nicht rechtzeitig aus den Reaktionsbedingungen entfernt. Die günstigsten Temperaturen wurden durch Einzelversuche festgelegt.

Mittels des neuen Steigrohrofens wurden insgesamt bisher rund 170 Liter aldehydische und alkoholische Rohprodukte hergestellt, welche zum größten Teil noch nicht vorarbeitet werden konnten, da wir die entsprechenden Vakuum-Destillationseinrichtungen zur Zeit noch ausbauen.

5.) Weiterverarbeitung der Rohprodukte der Oxo-Synthese.

a) Rein-Alkohole durch fraktionierte Destillation (Büchner):
Nach der von uns ausgearbeiteten Methode (Verarbeitung angeschnittener Olefinfraktionen mit nachfolgender Feinfraktionierung) wurden zahlreiche Proben von Alkoholen der verschiedensten Molekül-Größe hergestellt. Insgesamt wurden in der Berichtszeit 85 Liter Rein-Alkohole hergestellt und an die verschiedensten Stellen abgegeben.

b) Herstellung von Fettsäuren (Büchner).

Es wurde gefunden, dass wir auf dem Wege über die Kalk-

- 6 -

seifen auf verhältnismässig einfache Weise sehr reine Fettsäuren durch direkte Oxydation der Aldehyde erhalten können. Auf diese Weise gewonnene Fettsäuren, z.B. C_{15} -Säure zeigten die theoretischen Neutralisationszahlen, ^{schmelz} Schmelzpunkte, welche nur unerheblich unter dem Literatur-Wert der Normal-Säure liegen (z.B. - 4°)

Erforderlich ist hierbei allerdings zur Zeit noch, ebenso wie bei der Alkoholherstellung, die Verarbeitung der Olefine in enggeschnittene Fraktionen. Nur in diesen Falle fallen die Kalkseifen filtrierbar aus, während die Seifengemische verschiedener Molekülgrössen Emulsionen ergeben. Geht man hierbei nicht von Kalziumhydroxyd, sondern von Kalziumoxyd aus, so erhält man sogar klare Lösungen der Kalkseifen in Neutralöl.

c) Rein-Herstellung von höheren Aldehyden (Hansen).
Nach längeren Versuchen gelang es, wahrscheinlich erstmalig, höhere Aldehyde von beliebiger Molekülgrösse in grösserer Menge und mit guter Ausbeute rein darzustellen. Beispielsweise wurden drei Liter C_7 -Aldehyd und annähernd die gleichen Mengen C_{10} - und C_{11} -Aldehyde in sehr reiner Form hergestellt.

d) Verlauf der Aldehyd-Oxydation (Hansen).
Ausgehend von reinen Aldehyden wurde die Oxydation mit Luft, bzw. Sauerstoff, näher untersucht. Es wurde gefunden, dass die Ausbeute an Fettsäure durch eine Nebenreaktion beeinträchtigt werden kann, welche zu dem betreffenden Ester führt. So konnte z.B. aus dem Oxydationsprodukt von C_{15} -Aldehyd in grösserer Menge C_{30} -Ester in reiner Form gewonnen werden (N.S.: gefunden 120, berechnet 124).

Ferner wurde gefunden, dass die Aldehyd-Oxydation schon durch Zusatz geringer Mengen von Inhibitoren, wie sie für die Treibstoff-Stabilisierung verwendet werden, vollständig gehemmt werden kann, so z.B. mittels Mono-benzyl-p-amido-phenol.

e) Aldolkondensation (Hansen).
In der Literatur ist die Aldolkondensation nur für

die Anfangsglieder der aliphatischen Reihe beschrieben. Für uns dagegen sind gerade die höheren Aldehyde, bzw. deren Kondensationsprodukte von besonderem Interesse, da mittels der Aldolkondensation eine Verlängerung der Kohlenstoffketten um das Doppelte gelingt.

Nach längeren Vorversuchen konnten inzwischen reine Aldole in der Molekülgrösse C_{10} bis C_{20} hergestellt werden, ~~deren~~ Diese zeigen zwar erhebliche OH-Zahlen, gaben jedoch bisher noch keine Reaktionen auf die eben falls vorhandene Aldehydgruppe. Durch katalytische Hydrierung wurden aus derartigen Aldolen höhere Alkohole erhalten, von denen man nach ihren allgemeinen Eigenschaften annehmen kann, dass sich sich für die Sulfonierung eignen. Beispielsweise wurde aus Hexan C_7 -Aldehyd hergestellt und hieraus mittels Alkali das Aldol, welches nach der Hydrierung Alkohole ergab, die nach OH-Zahl und Siedelage eine Molekülgrösse von C_{14} oder höher besitzen müssen.

Die Herstellung grösserer Mengen von Aldol-Alkoholen ist im Gange.

6.) Flüssige Produkte (Büchner).

Herstellung von 600 Liter hydrierten Dieselöle

" " Feinfraktionen aus hydrierten AK-Benzin für das OK der Kriegsmarine.

" " 5 to Schwebensin 175 bis 225° für Merck

Verarbeitung von 5 obm Kracköl aus der Schmierölanlage.

7.) Analytische Abteilung (Büchner).

Systematische Untersuchungen über Rüstguren. Als Richtlinie für die Qualitätsanforderung wurde die Regel ausgearbeitet, dass nur solche Rüstguren katalytisch verwendbar sind, welche nach dem Glühen von 1000° unseren ~~Stich~~ Anforderungen für Glühguren entsprechen.