

Oberh.-Holtten, den 7. Februar 1939  
RB Abt. BVA Roe/Hdm.-

Sekretariat Hg.	
Eingang:	8.2.1939
Lfd. Nr.:	1481
Beantw.:	

Herrn-Prof. M a r t i n

Tätigkeitsbericht des BV-Labors für den Monat Dezember 1938  
bis Januar 1939.

1.) Katorchemie (Heckel).

- a) Durchführung der Versuche über Kieselgur-Reinigung.
- b) Durchführung der Versuche über Nickel-Katalysatoren.
- c) Durchführung der Versuche über Eisen-Katalysatoren.  
Unter den rund 60 bisher bei gewöhnlichem Druck geprüften Eisen-Katalysatoren hat sich weitaus am günstigsten ein Gemisch aus 90 Fe + 10 Ca O erwiesen. Ein derartiger Katalysator konnte beispielsweise bereits länger als ein Monat lang ohne Temperaturerhöhung bei gleichbleibender Kontraktion und Ausbeute gehalten werden, was unseres Wissens mit Eisen-Katalysatoren bisher nicht erreicht worden ist.
- d) Untersuchung der Abhängigkeit der Kobalt-Dichte von Kobalt-Kieselgur-Verhältnis in dem Bereich 1 : 0 bis 1 : 1 als Grundlage der Herstellung von Katalysatoren, welche bei der Mitteldruck-Synthese vermehrte Paraffin-Ausbeute ergeben sollen. Geeignete Katalysatoren mit einer Kobaltdichte von 200 bzw. 300 wurden hergestellt und den Mitteldruckversuchen zur Verfügung gestellt.
- e) Versuche über die Abhängigkeit des Synthese-Verlaufs bei wasserstoffreichen Gasen. Es wurden bis zu rund 80 % der flüssigen Produkte an Benzol gewonnen, wobei allerdings eine vermehrte Methanbildung in Kauf genommen werden musste. Bemerkenswert ist, dass gewöhnliches Kokereigas bereits bei 130° flüssige Produkte lieferte.

- f) Die auf trockenem Wege wiederbelebten Katalysatoren haben sich weiterhin gut bewährt.  
Erstmalig wurde ein Katalysator zum zweiten Male trocken wiederbelebt, soweit bisher erkennbar, wiederum mit Erfolg.
- g) Die Fällung von Kobalt-Katalysatoren wurde mittels gasförmigen Ammoniak und Kohlensäure versucht. Es gelang auf diese Weise brauchbare Katalysatoren zu erhalten.
- h) Die in unserem Ofenraum vorhandenen Labor-Synthese-Öfen werden mehr und mehr vorwiegend für die Prüfung der Katorfabrik benötigt, wie die nachstehende Übersicht der Anzahl der Prüfungen zeigt:

	Dezember	Januar
für Katorfabrik	255	212
" eigene Entwicklungsarbeiten	42	60

## 2.) Paraffin - Spaltung (Heckel, Hense).

Es wurde mit Versuchen begonnen, um die hochmolekularen Anteile des Hartparaffins durch vorsichtige Spaltung in die für die Fettsäureoxydation brauchbare Fraktion überszuführen. Im günstigsten Falle gelang bisher eine Vermehrung dieses Antelles von 12 auf 40 %.

## 3.) Formgebung (Landgraf).

Es wurden hergestellt:

- a) 1,2 cbm 2mm Fadenkorn Kobalt-Thorium-Magnesium-Katalysator mit 650 Kieselgur 8 ll.
- b) 300 kg 2,5 mm Fadenkorn Kobalt-Thorium-Magnesium-Katalysator auf 800 Kieselgur 120; beides für die Druckversuchsanlage.

## 4.) Mitteldrucksynthese-(Landgraf).

- a) Versuche mit Eisen-Katalysatoren sowie mit den kobalt-

reichen Katalysatoren von hoher Kobaltdichte zur vermehrten Paraffinerzeugung.

b) Es wurde mit Versuchen begonnen, die Synthese bei mittleren Drücken und gleichzeitiger Anwendung enger Kontaktrohre und hohem Kreislauf durchzuführen. Es wurden bisher hohe Ausbeuten an Benzin erhalten (Landgraf).

5.) Hochdruckversuche (Landgraf, Jacob).

a) Der Reaktionsverlauf der Anlagerung von Wassergas an die niederen Olefine konnte weitgehend aufgeklärt werden.

Mit Äthylen erhält man bei Temperaturen bis zu rund  $100^{\circ}$  ausser Propylaldehyd im wesentlichen Diäthylketon als Nebenprodukt. Oberhalb von  $100^{\circ}$  treten Hydrierungsreaktionen ein, und zwar wird zunächst der Aldehyd zum Propylalkohol und bei noch höheren Temperaturen Äthylen zu Äthan hydriert.

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte von Propylen mit Wassergas ergab zu etwa ein Drittel normalen Butylaldehyd und zu zwei Drittel iso-Butylaldehyd. Hiermit ist der Beweis erbracht, dass die Anlagerung des Kohlenoxyds sowohl in 1 als auch in 2 Stellung erfolgt, vorwiegend offenbar jedoch an dem mittelständigen Kohlenstoffatom.

b) Die experimentelle Durchführung der Äthylen-Wassergasanlagerung wurde weiter gefördert. Im Versuch A 12 läuft ein Katalysator jetzt bereits über 2500 Stunden lang mit einer gleichbleibenden Ausbeute von 200 g pro obm.

In einem neuerstellten 4-Rohrfen mit einer Schichtlänge von 2,2 m wurden grössere Mengen Rohprodukt hergestellt und gleichzeitig der Beweis erbracht, dass man auch mit einer langen Schicht, wie dies technisch in Frage kommt, arbeiten kann.

- c) Auch bei den höheren Olefinen wurden ähnliche Verhältnisse für den Reaktionsverlauf gefunden wie beim Äthylen. Dieselolefine nehmen bei 90 bis 100° Kohlenoxyd und Wasserstoff im theoretischen Verhältnis von 1 : 1 auf und bilden dabei wahrscheinlich quantitativ Aldehyd. Die Hydrierung der Dieselolefine setzt erst bei 131° ein, diejenige der Diesel-Aldehyde erst bei rund 150°.
- d) Durch vollständige Hydrierung von primär gewonnenen Aldehyden wurden synthetische Alkohole gewonnen, nämlich n-Propylalkohol aus Äthylen, C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>- Alkohole aus Dieselöl sowie ein alkoholisches Pinenderivat aus Torpentinöl.
- e) Für die Herstellung von Fettsäuren wurden verschiedene Fraktionen von Dieselöl mit Wassergas behandelt.
- 6.) Herstellung von Fettsäuren (Landgraf, Martin).
- a) Nachdem die ersten rein hergestellten Fettsäuren einen von den normalen Säuren abweichenden Stockpunkt gezeigt hatten, wurden in einer weiteren Reihe Diesel-Fettsäuren erneut hergestellt, unter besonders schonenden Bedingungen der Anlagerung und der Oxydation (Anlagerung unterhalb von 100°, Oxydation nicht über 20°). Auch diese Säuren zeigten das gleiche physikalische Verhalten woraus zu schliessen ist, dass dieses in der chemischen Struktur begründet liegt.
- In einer dritten Reihe wurden Fettsäuren aus der Dieselfraktion 260 bis 320° hergestellt. Selbst diese Fettsäuren waren noch nicht vollkommen fest, sondern butterartig, was ebenfalls auf eine verzweigte Struktur hinweist.
- b) Die Oxydation der Dieselaldehyde zu Fettsäuren wurde eingehend untersucht. Es zeigte sich, dass sie bereits bei 20° zu Ende geführt werden kann. Beschleun-

niger oder Zusätze von Wasser, Sodalösung oder Lauge waren nicht vorteilhaft.

Längere Arbeit musste für die Abtrennung der Neutral-lauge von den Fettsäuren aufgewendet werden.

- und N. ...* →
- c) Durch Veresterung der Diesellalkohole mit den Dieselfettsäuren wurden erstmalig höher synthetische Ester hergestellt. Auch diese zeigten einen überraschend tiefen Stockpunkt, was wohl ebenfalls auf ihre verzweigte Struktur zurückzuführen sein dürfte.

7.) Thoriumregeneration (Büchner).

Das von uns ausgearbeitete Kalium-Sulfat-Verfahren wurde durch weitere Laborversuche erneut verbessert.

Das Verfahren wurde in der Zeit vom 4. bis 17.12. sowie vom 4. bis 22.1. von Herrn Dr. Büchner in Schwarzeide mit bestem Erfolg eingerichtet, so dass die dortige Katorfabrik jetzt in der Lage ist, das Fünffache ihres Anfalls an Thorium laufend bei geringsten Kosten zu hoher Reinheit zu regenerieren.

8.) Flüssige Produkte (Lochmann).

- und N. ...* →
- a) Untersuchung und Fraktionierung der synthetischen Diesel-Pettsäuren.
- b) Gewinnung von Fettsäuren durch direkte Laugung von Dieselöl. Diese primär gebildeten Diesel-Pettsäuren unterscheiden sich von den durch Anlagerung gewonnenen Diesel-Pettsäuren durch einen höheren Estergehalt, höhere Jodzahlen und einen noch tieferen Stockpunkt.
- c) Versuche zur Entschwefelung von B5hlener Leichtöl hatten keinen nennenswerten Erfolg.
- d) Destillation eines Werschen-Weissenfelder Teeres für Herrn Prof. H e i n z e gemeinsam mit K r a u s e.
- e) Fortführen der Versuche über die Lagerbeständigkeit von Dieseltreibstoff-Mischungen, insbesondere die analytische Behandlung.

- f) Untersuchung von Schwerölen aus Braunkohlenteeren (Edeleanu). Die Dieseltreibstoffprobe war hinsichtlich der Viskosität, Korrosion und Verkokbarkeit nicht befriedigend.
- g) Es wurde gefunden, dass Mischungen von Milchsäureäthylester mit Benzin dann einen tiefen Stockpunkt haben, wenn die Benzine olefinreich sind. Als besonders günstig hat sich unser AK-Benzin erwiesen.
- h) Herstellung von Versandproben:
- |           |                                       |
|-----------|---------------------------------------|
| 100 Liter | Cetan,                                |
|           | Hexan- Hexen-Fraktion für Herrn       |
|           | Prof. H o c k ,                       |
| 8         | enggeschnittene Fraktionen für das    |
|           | HWA, (Normalbenzin-Prüfung)           |
|           | olefinreiche Öle für Dr. T h i e m e. |
| 20 kg     | Fällungbenzin usw.                    |
- 9.) Es wurde gefunden, dass man aus Luft Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff durch Überleiten über Feinreinigungsmasse bei erhöhter Temperatur ebenso herausnehmen kann wie aus wasserstoffhaltigen Gasen (Roelen, Hanisch).

Rae