

704
5612
Oberh.-Holtten, den 27. Juli 1939
RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

Sekretariat 1.3.	
Eingang:	28.7.1939
Lfd. Nr.:	2749
Beantw.:	

Herrn Prof. M a r t i n .

Tätigkeitsbericht des BV-Labors für die Monate

Mai, Juni und Juli 1939.

1.) Katorchemie (Heckel).

a) Kieselgur.

Es wurde gefunden, dass aus gewissen Rohguren, (z.B. Oberche, Buscherhoff) durch Rüsten bei Temperaturen, welche noch in den Rüstöfen erreicht werden können (z.B. 720°), katalytisch gut brauchbare Kieselguren hergestellt werden können. In diesem Falle wäre also das Glühen und die Nachbehandlung in Unterflüss nicht mehr erforderlich. Proben aus dem Rüstofen der Grube Else, welche bei höheren Temperatur, hergestellt worden war, bestätigten die Laborversuche.

Rohguren aus den genannten beiden Gruben konnten auch durch Reinigen mittels der Abgase des Rüstofens in katalytisch brauchbare Qualität übergeführt werden.

- b) Mit Lanthan und Beryllium als Aktivatoren wurden zwar gute Katalysatoren hergestellt, diese erreichten jedoch nicht die Wirksamkeit unseres Thorium-Magnesium-Mischkontaktes.

Von den nickelhaltigen Katalysatoren bewährten sich am besten Mischungen, welche gleichzeitig Kobalt und Nickel enthalten, z.B. 66 Co, 34 Ni, 15 Mn, 12,5 Kgr. ger. (Me.-Dichte 200).

Bei Eisenkontakten bewirkte ein Zusatz von Kieselgur keine Verbesserung gegenüber der bisher schon mit Eisen-Kalzium-Gemischen erreichten Aktivität.

- c) Die Arbeitsweise zur Durchführung der TR wurde weiter verbessert. Man kann mit Wasserstoff in Kreislauf arbeiten und dadurch den H_2 -Bedarf sehr herabsetzen. Es gelang auch solche Katalysatoren trocken wiederzubeleben, welche vorher durch schonende Oxydation inaktiviert waren. Stark schwefelhaltige Katalysatoren geben bei der TR. erhebliche Mengen Schwefel ab.
- d) Es wurde gefunden, dass der Kobaltkontakt aus H_2N_2 -Gemisch bei gewöhnlichem Druck merklich Ammoniak bildet. Anwendung von Druck ergab keine bessere Ausbeute. Der Umsatz ist stark abhängig von der Katalysatorbeschaffenheit und Aktivität.
- e) Es wurde gefunden, dass als bestes ^{Extraktions} Oxydationsmittel zur Entfernung der organischen Bestandteile aus ausgebrauchten Katalysatoren ein Gemenge von Toluol bzw. Xylol mit Butylalkohol bzw. Amylalkohol angewendet werden kann. Hierbei geht auch Kobalt in Lösung. Die nähere Untersuchung zeigte, dass Kobalt aus Amylalkohol Wasserstoff abspaltet unter Bildung eines noch nicht näher identifizierten Produktes.

2.) Halbtechnische Katalysatorherstellung (Landgraf).

~~Extraktion Paraffin~~

Es wurden hergestellt:

- 1.) 3 000 kg verdünnter Thorium-Magnesium-Katalysator, 2,5 mm Fadenkorn, für die Lurgi-verseuche bei Hoesch;
- 2.) 500 kg kobaltreicher Thorium-Katalysator für die DVA.

3.) Mitteldrucksynthese (Landgraf).

a) Vermehrte Paraffinherzeugung.

Die planmäßigen Versuche zur Vermehrung des Paraffinanteiles hatten weiterhin Erfolg. Mit mehreren Einzelversuchen konnte gezeigt werden, dass unter

Durchschrift

den Bedingungen der vermehrten Paraffinausbeute lange Lebensdauern von z.B. 4.000 Stunden und noch mehr erreicht werden können. Die gesammelten Erfahrungen wurden schliesslich verwirklicht in einem 2-Stufenversuch mit halbtechnischen Öfen. Mittels eines sehr kobaltreichen Katalysators (Kobaltdichte = 380) wurde schliesslich mit ^{im} einem Mittel aus beiden Stufen mehr als 60 % Paraffin erreicht (Anteil über 320°). Da dieses Ergebnis schon mit Synthesegas erreicht wurde, ist bei einem zweiten noch im Anlaufen befindlichen Versuch mit Wassergas eine noch höhere Paraffinausbeute zu erwarten.

Unsere Versuche haben neuerdings klar erkennen lassen, dass die aus der Normaldrucksynthese übernommene Ansicht, wonach die Paraffinbildung durch tiefere Temperatur begünstigt werde, bei der Mitteldrucksynthese offenbar unrichtig ist. Unsere Versuche haben vielmehr gezeigt, dass es für einen grössten relativen Paraffinanteil eine optimale Temperatur gibt, welche praktisch zusammenfällt mit der Temperatur des grössten Umsatzes.

Alle Versuche, den Paraffinanteil durch Zusatz anderer Aktivatoren zu steigern (Kupfer, Lanthan, Nickel Mangan) haben bisher die Ergebnisse mit Thoriumkontakten nicht erreicht.

b) Vermehrte Benzin-Erzengung.

Mittels eines Eisen-Kalziumkatalysators wurden bei geringem Kreislauf 77 % bis 200° Siedendes erhalten, mit einem Olefingehalt von über 70 %.

4.) Aldehyd-Synthese (Landgraf).

a) Ausgehend vom Äthylen.

Der Dauerversuch A 12 (Äthylen-Wassergas) hat jetzt bei unveränderter Wirksamkeit eine Laufzeit von über 7.000 Stunden erreicht. Das Produkt besteht

nach wie vor aus vorwiegend Propylalkohol mit geringen Mengen Propylaldehyd.

b) Ausgehend vom Propylen.

Mit einem Versuch wurde gezeigt, dass Propylen-Wassergas-Gemische auch in kontinuierlicher Arbeitsweise beim Durchstreichen durch eine senkrechte Katalysatorschicht umgesetzt werden können. Es wurden rund 120 g/Nobm Produkte erhalten, welche zu 50 % aus C₄-Aldehyden bestanden.

Wesentlich günstiger können wir Propylen im Chargenweisen Betrieb nunmehr verarbeiten, nachdem wir einen 10 Ltr.-Rührautoklaven erhalten haben. Mit diesem Gerät können wir täglich etwa 5 bis 7 Ltr. flüssige Produkte herstellen, welche zu etwa 80 % aus isoⁿ-Butylaldehyd bestehen. Dabei beträgt die Ausbeute 55 bis 60 %, bezogen auf das eingesetzte Propylen, während der Rest des Propylens unangegriffen bleibt.

Es wurden inzwischen 12 Ltr. nahezu chemisch reiner Butylaldehyd hergestellt.

c) Ausgehend von höheren Olefinen.

Als günstigstes Ausgangsmaterial zur Herstellung höherer Aldehyde und Alkohole erwies sich das Crackbenzin der Schmierölanlage, dessen Verarbeitung im übrigen nichts neues brachte.

Untersuchungen über die Klopfestigkeit von Mischungen aus Bensin mit höheren Alkoholen aus AK-Bensin blieben unbefriedigend.

d) Wassergas konnte angelagert werden an Acetonitril und Äthylendioxyd. Die Produkte sind noch nicht näher untersucht.

5.) Anlagerung von Wassergas an Acetylen (Landgraf).

Die Versuche, die Ausbeute über die schon beschriebenen rund 120 g/Ncbm durch weitere Temperaturerhöhung noch zu steigern, waren erfolglos, da sich bei der höheren Temperatur die Katalysatormasse alsbald mit einer ^{festen} flüssigen, in der Wärme elastischen Masse belädt, wobei sich das Rohr verstopft. Änderungen der Katalysatorzusammensetzung oder des Trägers brachten bisher hier keine Abhilfe. Es sind Versuche mit Anwendung anderer Gasmischungen vorgesehen.

6.) Benzin-Umwandlung (Heckel, Landgraf, Lochmann).

Ein durch Hydrieren von Olefinen vollständig befreites Benzin wurde bei 60°, 150° und 200° mit Aluminiumchlorid behandelt. Während die Ausgangsoktanzahl 30 betrug, zeigten die Fraktionen bis 200° der Reaktionsprodukte: - 8, 0 und 17 bzw. 35.

7.) Flüssige Produkte (Lochmann).

- a) Begutachtung von Bubiag - Didierteer und von Falkenauerteer.
- b) Es wurde gefunden, dass Zusätze von Dieselaldehyden die Zündwilligkeit von Dieselmischen erhöht. Die Erhöhung ist jedoch gegenüber dem Zusatz von ROH-Dieseltreibstoff allein nicht sehr beträchtlich, nämlich etwa 5 bis 10 Ca-Zahlen.
- c) Durch Extraktion der über 60° siedenden Anteile aus den Paraffinversuchen konnte in einer Ausbeute von ca. 2 %, bezogen auf die gesamten flüssigen Produkte, ein Paraffin mit dem Fließpunkt 120° gewonnen werden. Ferner wurde eine sehr geringe Menge von Paraffin mit dem Fließpunkt von 128° durch weitere Extraktion erhalten.

8.) Analytische Abteilung (Büchner).

- a) Erfolgreiche Versuche wurden ausgeführt, um für den Magnesiumzusatz zur Katalysatorherstellung von dem ausserordentlich billigen Bittersalz auszugehen. Man kann entweder das Bittersalz direkt zusetzen und normal oder aktivierend waschen. Man kann ferner aus dem Bittersalz durch Fällung mit Soda reines Magnesiumkarbonat gewinnen. Schliesslich kann man die Bittersalze mit Mutterlauge aus der Katalysatorfällung umsetzen und auf diese Weise zur billigen Magnesium-Nitratlösung gelangen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.
- b) Die bisher schon erfolgreichen Versuche über die Reinigung von Rohguren mit Kohlensäure an Stelle von fixen Mineralsäuren wurden zur genaueren Festlegung der Bedingungen ^{weiter} durchgeführt, desgleichen die Versuche über die Reinigung von Rohguren mit den Abgasen aus Röstöfen.
- c) Es wurde beobachtet, dass säurebehandelte Rohgur aus dem Ruhrwasser die Härtebildner sowie Schwefelsäure adsorbiert, während Chlorionen im Wasser verbleiben. Bei langsamem Durchtropfen lassen von Ruhrwasser durch eine Schicht säurebehandelter Rohgur konnte das Wasser bis auf 0° Gesamthärte enthärtet werden.
- d) Es wurde erneut untersucht, auf welche Weise gebrauchte Kieselgur wieder verwendet werden kann. Von genügend hochgeglühter, gebrauchter Kieselgur können bis zu 25 % an Stelle von frischer Kieselgur verwendet werden, ohne dass die Katalysatoren dadurch geschädigt werden.

RBC