

Herrn Prof. Heilmann

Herrn Prof. Martin.

Eingangs- und Ausgangsprotokoll	
Eingang:	14.2.42
Lfd. Nr.:	212
Beantw.:	

**Betr.: Tätigkeitsbericht des Forschungslaboratoriums für den
Monat Januar 1942.**

1.) Katorchemie (Heckel).

Obgleich neuerdings Röstguren laufend großtechnisch verwendet werden, sind bisher weder für den Röstprozeß noch für die analytischen Untersuchungen der fertigen Röstgur hinreichende Richtlinien vorhanden. Daher wurde mit Röstgur-Buscherhof eine Versuchserie durchgeführt, um die Abhängigkeit der Gurbeschaffenheit und ihrer katalytischen Brauchbarkeit von der Rösttemperatur im Gebiet von 400 - 1000° kennenzulernen.

Für die Methanisierung von Koksofengas wurden größere Mengen unseres neuen Ni-Mg-Kators hergestellt.

Für die Entschwefelung von Koksofengas war ein Cu-Al-Kator ausgearbeitet worden. Dieser hat sich inzwischen so gut bewährt, daß eine größere Menge desselben zur halbertechnischen Anwendung hergestellt wurde. Versuche über Cu-Kontakte anderer Zusammensetzung sind im Gange.

2.) Mitteldruck-Synthese (Heckel).

a.) Es wurde versucht, Co-Mischkontakt bei einem Druck von 10 atü mit 3 - 5facher Wassergasbeaufschlagung auf einen Umsatz von 25 - 30% zu fahren. Geprüft werden sollte, ob sich der Überschuß an reaktionsfähigem CO und H₂ bei der großen Gasgeschwindigkeit als Inertgas und Verdünnungsmittel verhielt. Trotz niedriger Betriebstemperatur, nämlich 175 - 185°, erfolgte bereits nach 120 Betriebsstunden ein starker Abfall des Umsatzes auf 12%. Auch durch Temperaturerhöhung bis 195° konnte dieser Rückgang des Umsatzes nicht aufgehalten werden. Offenbar bedeutet die hohe Wassergasbelastung doch eine Schädigung für den Kontakt.

b.) Im Vormonat in Betrieb gesetzte Versuche über Einwirkung der Reduktionstemperatur auf das Aufarbeitungsverhältnis bei Fe-Kontakten zeigten im weiteren Verlauf, daß sich mit längeren

Versuchsdauer das Anfarbeitungsverhältnis angleicht. Es ergab sich folgendes Bild:

Kt.-Nr. F 1552a	Verbrauchsverhältnis CO : H ₂				
	Betriebsstunden	250	500	750	1000
Reduktion bei 275°		1:1.19	1:1.15	1:1.11	1:1.0
325°		1:1.09	(—)	1:1.05	1:1.0

3.) Naß-Synthese(Heckel).

Durch Zusatz von Borsäure zu einer in Betrieb befindlichen Aufschlammung von Eisen-Kator konnte das Verbrauchsverhältnis während der Dauer von mindestens drei Wochen von 1 CO : 1,0 H₂ bis auf 1 : 1,3 - 1,4 gleichbleibend erhöht werden. Ein weiterer Zusatz von Borsäure brachte keine Änderung.

Feingemahlene Luxmasse wurde mit gefälltem ^{Kupfer} Ca-Karbonat versetzt, in Dieselöl aufgeschlämmt und mit Wassergas sunhöhet bei Normaldruck angefahren und nach Erreichung einer ~~maximalen~~ Kontraktion von rund 15% bei 15 atü mit Kreislauf in Betrieb genommen. Es wurde ein CO-Umsatz von über 80% erzielt, allerdings bei größerer Methanbildung. Damit ist bewiesen, daß man bei der Naß-Synthese die Formgebung und Wasserstoff-Reduktion der Kator-Masse unterlassen kann.

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

Die nachfolgend beschriebenen Versuche über die Entschwefelung von Kokereigas litten stark unter Schwefelwasserstoff-Durchbrüchen in unserem Ausgangsgas. Wir haben z.B. 38 - 165 g Schwefel in 100 m³ festgestellt.

Unser neuer Cu-Al-Kgr-Kator zur Zersetzung von organischen Schwefelverbindungen konnte in mehreren Versuchen bereits über 1000 bzw. 1300 Betriebsstunden gebraucht werden, ohne daß ein Nachlassen der sehr guten katalytischen Wirksamkeit beobachtet wurde. Die Reinigung erfolgt bis auf weniger als 0.5 g Schwefel in 100 m³.

Es wurde ferner durch Beladen unseres Kokereigases mit Cyanwasserstoff festgestellt, daß die Behandlung mit unserem Cu-Kontakt gleichzeitig auch 93 - 97% des vorhandenen Cyanwasserstoff, zersetzt; ein Umstand, welcher für die Anwendung dieser Reinigung in Treibgas-Anlagen von entscheidender Bedeutung ist.

Auch ein halbtechnischer Versuch konnte mit seiner Reinigungsstufe bereits störungslos über mehr als 1200 Stunden gebracht werden. Die daran angeschlossene Methanisierung mittels Ni-Kontakt ergab bei der ersten Füllung eine Lebensdauer von rund 600 Stunden und bei der zweiten Füllung rund 500 Stunden. Maßnahmen zur Verlängerung der Lebensdauer der Ni-Stufe sind im Gange.

Ein Teil des halbtechnisch gereinigten Kokereigases wurde abgezweigt und bei 6 atü über einen normalen Co-Kator geschickt. Es zeigt sich, daß unter diesen Bedingungen bei relativ hoher Belastung flüssige Produkte in einer, bezogen auf das vorhandene Kohlenoxyd, guten Ausbeute erhalten werden können, welche jedoch zu über 90% aus gesättigtem Mensin besteht.

Oxo-Synthese.

5.) a) Ausgehend von höheren Olefinen (Fritzsche).

Es wurden 252 kg Roh-Fettalkohole hergestellt.

b) Ausgehend von Aethylen (Lemke).

Nach mehreren Vorversuchen konnte schließlich die Herstellung von Propylaldehyd in kontinuierlicher Fahrweise mittels Karbonyl-Lösung als Kator in einem 10-stündigen Dauerversuch mit Ausbeuten verwirklicht werden, welche größenordnungsmäßig ebenso gut lagen, wie die besten der früher mit festem Kator erhaltenen Werte. Es wurde rund 1 kg C₃-al in der Stunde erzeugt und hierzu 15 - 30 g Co je kg C₃-al benötigt. Bei der Kontraktion von 80% wurden rund 50% des Aethylens in C₃-al umgewandelt.

c) Herstellung von Kobaltkarbonyl.

Modellversuche mit verschiedenen Gasmischungen (Hansen).

Halbtechnische Erzeugung (Fritzsche).

Als günstigste Temperatur wurde 130 - 140° ermittelt. Bei höheren Temperaturen geht die Ausbeute zurück.

Regenerationsversuch (Jacob).

Sowohl aus dem bei der Propylaldehyd-Synthese anfallenden Kobaltschlamm als auch aus Kobaltkarbonat konnte Kobaltkarbonyl hergestellt werden.

Analyse (Roelen): Karbonyl-Lösungen lassen sich durch Zersetzen mit Salpetersäure und Analysieren des aufgefangenen Gases leicht untersuchen.

d) Aufarbeitung (Büchner).

Es wurde gefunden, daß das Rohprodukt der Propylaldehyd-Synthese durch Destillation bis 120° vom Propylaldehyd befreit werden kann, ohne daß eine Ausscheidung von metallischem Kobalt eintritt, solange die Temperatur 120° nicht übersteigt. Der Rückstand läßt sich durch Behandeln mit 10%iger Schwefelsäure schnell entkobalten.

e) Versuche mit Eisenkarbonyl waren nicht sehr erfolgreich (Hansen).

6.) Herstellung von Fettsäuren (Büchner).

Bei der Nacharbeitung einer I.G.-Anmeldung wurde gefunden, daß unvollständige Verseifung von Fettsäuren und Extraktion der nicht verseiften Anteile nicht nur eine Trennung nach Molekül-Größen sondern auch nach Struktur-Isomeren ermöglicht.

7.) Herausnahme von Alkoholen aus Primär-Produkten (Büchner).

Für die Entalkoholisierung mittels Chlorkalzium bei Temperaturen von $0 - + 10^{\circ}$ wurde in der Siedegrenze von rund 200° eine obere Grenze der Molekülgrößen gefunden, oberhalb deren z.Z. eine vollständige Entalkoholisierung noch nicht möglich ist.

8.) Herstellung von Alkyl-Nitrat (Hansen).

Es wurde gefunden, daß die Nitrierung höherer Alkohole besonders glatt und auch in größeren Mengen gefahrlos durchführbar ist, wenn man während der Reaktion durch Zugabe von Trockeneis kühlt. Die so hergestellten Produkte enthalten weniger dunkelgefärbte Nebenprodukte als bei Anwendung von Außenkühlung.

9.) Versuche über die Bestimmung der Lage der Doppelbindungen in Olefinen durch Ozonisieren wurden begonnen (Hoeske).

10.) Modellversuche zur Oxo-Apparatur (Roelen).

Die bisherige Art der Durchführung der Oxo-Synthese in Steigrohröfen haben den Nachteil, daß während der Reaktionsdauer ständig eine Vermischung des gesamten Reaktionsgutes stattfindet. Daher kann man bei kontinuierlichem Arbeiten kein Konzentrationsgefälle erzielen. Die Folgen sind Ausbeuteverminderungen infolge von Nebenreaktionen.

Um dem abzuwehren, sollen in das Steigrohr Blecheinsätze eingebaut werden, welche den Reaktionsraum in einzelne Kammern unterteilen. Die günstigste Form dieser Bleche, sowie die Wirkung einer derartigen Unterteilung wurde in Modellversuchen mit einem 2 m hohen Glasrohr von 10 cm \varnothing ermittelt.

Bei ruhender Wassersäule brauchte ein Farbstoff zur Wanderung von oben nach unten 31 Minuten und zur vollständigen Durchmischung 65 Minuten. Wurde von unten her Luft in einer der Oxo-Synthese entsprechenden Menge eingeblasen, so verringerten sich die Zeiten auf 1.8, bzw. 3.2 Minuten. Durch Einbau von glatten Blechen bzw. trichterförmigen Einsätzen konnten die Durchmischungszeiten schließlich wieder auf die für ruhendes Wasser gefundenen Werte gebracht werden (Durchführung: Fritzsche).

Roe