

004399

Oberhausen-Holten, den 9. Februar 1944  
Abt. HL Tr/Se.

Sekretariat Hig.	
Empfangs	19.2.44
U. N. r.	180
Beantw.	

Herrn Professor Dr. M a r t i n  
Direktor Dr. H a g e m a n n

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums  
Monat November/Dezember 1943.

Versuche in der LT-Anlage

Nach erfolgtem Ausbau des Kontaktes und des vorerwähnten Auf-  
lagensiebtes und Erneuern des Rostes und Sandabstrahlung der  
in unteren Drittel angegriffenen Reaktorwandflöhe wurde der  
Reaktor neu gefüllt. Etwa 30 % des alten Kontaktes (Toka 19)  
musste wegen starken Eisenoxydbelages - dieser Kontakt stammte  
aus dem unteren Drittel der alten Füllung - durch neuen Kon-  
takt (Toka 46) ersetzt werden. Zum Schutze des Aufлагensiebtes  
vor zu hoher Temperatur wurde etwa 10 cm über dem Rost eine  
mit Dampf betriebene Kühlschlange aus zölligen Sikromal-8-  
Sehr von 3,5 qm in eine Raschigringschicht eingebettet. Auf  
diese Weise gelang es, die Temperatur der durch den Reaktor  
strömenden Gase von 560° an der untersten Stelle der Kontakt-  
füllung auf ca. 400° abzukühlen. Zur Kühlung der Reaktorwände  
wurde die Isolierung des Reaktors verringert. Bisher bestand  
die Isolierung aus einer 25 cm dicken Storchamol-Steinschicht,  
die mit einer 15 cm starken Schlackenwollschicht umkleidet  
war. Bei 560° Reaktorinnentemperatur und 10° Außentemperatur  
war die gemessene Temperatur der Reaktorwand 525°, also zu  
hoch. Es wurde berechnet, daß sich beim Weglassen der Schlack-  
enwollschicht eine Wandtemperatur von etwa 470° ergeben  
würde. Die mit der neuen Reaktorfüllung durchgeführten Ver-  
suche, bei denen wiederum Innentemperaturen von 560° einge-  
stellt wurden, zeigten, daß die gemessenen Werte sogar noch  
etwas tiefer, auf ca. 450°, lagen. Die Gefahr einer Aktivie-  
rung der Sikromalwände besteht also nicht mehr. Einen inter-  
essanten Aufschluß über die Temperatur- und Umsatzver-  
teilung in Reaktor ergaben Messungen, die während der Reak-  
tionsperiode an zweiundvierzig verschiedenen Stellen der  
Kontaktfüllung durchgeführt wurden. Als Ergebnis dieser  
Messungen lassen sich Linien gleicher Temperatur und gleicher  
Aromatenkonzentration zeichnen. Die Temperaturverteilung von  
oben nach unten gesehen ist so, daß in fast gradliniger Ab-  
hängigkeit die Temperatur von 420° auf 560° ansteigt. Diese  
Beziehung gilt aber nur für die Achse des Reaktors. Hier  
steigt auch die Aromatenkonzentration ebenfalls in fast grad-  
liniger Beziehung von 0 % bis auf 95 % an. Nach der Wand des  
Reaktors zu ergibt sich dann ein Temperatur- und Aromatenab-  
fall, wobei die Isothermen und Linien gleicher Aromatenkonzen-  
tration in der Form des Strömungsbildes gebogen sind. Wie  
schon oben erwähnt, beträgt in untersten Drittel des Reaktors

Die Wandtemperatur etwa  $450^{\circ}$ , die Mitteltemperatur der 5 cm tiefen Randzone etwa  $460^{\circ}$ . Die Aromatenkonzentration ist dort entsprechend nur etwa 20 %. Da nun bei dem Versuchsreaktor von 1 m Durchmesser diese 5 cm tiefe Zone und in absteigender Weise die nächsten Zonen flächennäßig einen sehr großen Betrag ausmachen - die 5 cm-Zone entspricht etwa 20 % der Fläche - so ergibt sich hier das Bild, daß trotz der 95 % Aromatenkonzentration in Reaktorinnern das gesamte ausgebrachte Produkt nur etwa 40 % Aromatenkonzentration hat. Es ist anzunehmen, daß die Form der Temperaturkurve von der Mitte des Reaktors zur Wand hin bei den Großreaktoren von 3,1 m Durchmesser dieselbe Form hat, d.h. also, der starke Temperaturabfall auch erst in der letzten "5 cm-Zone" liegt. Bei den großen Reaktoren nimmt aber diese Zone statt 20 % nur 6 % der Fläche ein, so daß der Abfall der Aromatenkonzentration in dieser Zone, auf das Gesamtprodukt bezogen, kaum in Erscheinung tritt. Es ist daher abschließend zu sagen, daß der Schutz der Reaktorwand vor zu hohen Temperaturen bei dem Reaktor der Großanlage am besten so erfolgen kann, daß die Isolierung entsprechend schwächer gewählt und die Randzonen des Kontaktes selbst einen Teil der Isolierung mit übernehmen.

Bei der Herstellung der C<sub>7</sub>-Fraktion in der Avenarius-Destillationskolonne wurden 15 - 20 Proben aus verschiedenen Böden der Kolonne gezogen, um daraus den Verlauf der Trennwirkung für die einzelnen C-Komponenten zu verfolgen. Die Meßergebnisse stehen im Einklang mit den theoretisch für die Trennung von Mehrstoffgemischen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten.

#### Katalytische Spaltung - Versuche im Laboratorium

Die Ergebnisse der Laborspaltversuche mit dem Kontakt mit dem günstigsten SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis können jetzt bis zu einem Kontaktalter von 400 Std. etwa folgende Mittelwerte angegeben werden:

Umwandlung 44 %

Die Spaltprodukte teilen sich wie folgt auf:

Benzin	23 %
C <sub>5</sub>	15 %
C <sub>4</sub>	28 %
C <sub>3</sub>	28 %
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	4,5 %
Kohlenstoff	1,5 %

Der Sulfidgehalt der C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe beträgt ca. 0,2 %. Zum Vergleich seien die bei gleichen Kontaktalter und gleicher Temperatur mit Granoöl erhaltenen Werte mitgeteilt:

Umwandlung 25 %

Die Spaltprodukte teilen sich wie folgt auf:

Benzin	29 %
C <sub>5</sub>	16 %
C <sub>4</sub>	24 %
C <sub>3</sub>	20 %
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	4,5 %
Kohlenstoff	6,5 %

Der Olefingehalt der  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe beträgt 65 - 90 %. Neben einer wesentlichen Steigerung der Umwandlung fällt die Erhöhung der  $C_3$ -Anteile - allerdings leider gekoppelt mit einer Erhöhung der  $C_4$ -Anteile - und die erhebliche Verminderung des Kohlenstoffanteiles bei dem synthetischen Kontakt auf. Bei den Kohlenstoffwerten ist allerdings zum Teil die verschiedene Reife der Umwandlung von Einfluß, die Kohlenstoffwerte, bezogen auf den Einsatz, sind 0,6 % gegen 1,6 %. Die Olefinwerte liegen bei dem natürlichen Kontakt hauptsächlich wohl infolge der geringeren Umwandlung etwas besser, doch dürften durch Steigerung der Reaktionstemperatur auch mit dem synthetischen Kontakt ähnliche Werte erhalten werden können.

#### Toka-Anlage

In November und Dezember wurden 37 Lötungen und Füllungen von Leichtererde durchgeführt. Bei einer durchschnittlichen Ausbeute von 89,8 % wurden 9 906 kg kalsiniertes  $Al_2O_3$  hergestellt. Außerdem wurden 253 Kontaktchargen angesetzt und 9 099 kg Fertigkontakt erzeugt. Auf die Versuche, die eine bedeutende Vereinfachung der ganzen Kontakttherstellung bewirken sollen, wird erst nach Abschluß der Aktivitätsprüfungen näher eingegangen.

Aktivitätsprüfungen verschiedener Poly-Kontakte in den Laborversuchsblöcken. Da es sich gezeigt hat, daß die hochaktiven Poly-Kontakte beim Einsatz in Großen wegen ihrer Weichheit sehr leicht zu Verformungen führten, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, die Kontakte liefern sollte, welche in ihrer Aktivität, Härte und Porosität zwischen den hochaktiven und den sehr harten von geringerer Aktivität liegen. Dies ist erreicht worden durch einen eingeschalteten mechanischen Prozeß zwischen der Vortrocknung und Formung. Die Aktivitätsprüfungsreihe dieser Kontakte ist auch noch nicht abgeschlossen und wird nach Abschluß zusammenfassend geschildert werden.

#### Ironisierung

Die Balerverversuche laufen bei praktisch konstanter Aktivität unverändert weiter. Neuere Versuchsreihen betreffen die Aromatisierung von  $C_6C_7$ ,  $C_7C_8$ ,  $C_8C_9$ - und  $C_9C_{10}$ -Zwischenfraktionen, d.h. den Fraktionen, die in der Siedelage des AK-Benzins zwischen den Normalparaffinen und Olefinen siedeln. Die Versuchsreihen hatten zum Ziel, vor allen Dingen die Kohlenstoffbildung und Crackgasbildung näher zu studieren, da wir seit einiger Zeit wissen, daß vor allen Iso-Kohlenwasserstoffe, mit denen hier in größerer Menge gerechnet werden muß, zu erhöhter Kohlenstoff- und Crackgasbildung neigen. Da die Versuche noch nicht völlig abgeschlossen sind, soll in nächster Zeit noch ein Bericht herausgegeben werden. Außerdem wurden laufend Kontakte der Toka-Anlage auf ihre Aktivität untersucht und einige Metallprüfversuche durchgeführt.

#### Sulfonierung

Die Herstellung von Sulfonaten im Labormaßstab wurde abgeschlossen. Nachdem vor einiger Zeit vor allen Dingen Einzelfraktionen zur Sulfonierung eingesetzt worden waren, konnte zuletzt auch das Problem einer Sulfonierung größerer Siedestreifen, beispielsweise  $C_4C_{10}$  sowie  $C_{12}C_{18}$ , befriedigend gelöst werden. Zur Zeit

sind Versuche in einer etwas größeren halbertechnischen Apparatur in Gange, die Untersuchungen in größerem Maßstab zum Ziele haben. Ergebnisse liegen nur in geringen Maße vor, sodaß man Näheres noch nicht sagen kann.

#### Dehydrierung

Die Dehydrierung von Cetan wurde mit neuen Kontakten weiter untersucht und hierbei wurde festgestellt, daß auch unter Anwendung dieser Kontakte ein Umsatz über 20 % Olefine hinaus nur schwierig zu erreichen war. Es wurde eine neuartige Vorrichtung entwickelt, die die Reaktion unter gleichzeitiger Zuführung von Luft durchzuführen gestattet. Über die Ergebnisse soll demnächst berichtet werden.

#### Herstellung von Nitroparaffinen.

Die Herstellung von Nitroparaffinen wurde sunächst lediglich auf die Nonan-Fraktion beschränkt. Die Reaktionsbedingungen wurden etwas näher studiert. Die Anwendung von Katalysatoren hatte sunächst noch keinen Erfolg.

#### Analytisches.

Da sämtliche Analytiker und analytischen Apparaturen zur Zeit für den Betrieb eingesetzt sind, mußten die Untersuchungen auf diesem Gebiet vorübergehend unterbrochen werden.

#### Behälterversuche

Der Umfang der Arbeiten litt im Dezember durch Vorbereitungen zum Bezug sowie durch Erkrankung und Urlaub verschiedener Gefm. 6 Proben Crackbenzin aus 11-Anlage zeigten OH-Zahlen 0,85 bis 2,15. Weitere Untersuchungen verfolgten den Einfluß von Dieselölzusatz zum Öl in Bezug auf die verschiedenen Analysenwerte. - Der Gehalt an 50er Brightstock in Crackbenzinen ist nunmehr in einer Kurve 10 - 45°C festgelegt. - Als Zusatz zum normalen, fertigen Betriebsöl bewährten sich, selbst bei Zugabe von AlCl<sub>3</sub>, unter zahlreichen Inhibitoren nur Phenthiazin,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol u. Triäthylformaldehyd; zuverlässiger wirkt der Zusatz zum Benzol bei der Synthese. - In 20 Synthesereihen wurde der Nachweis erbracht, daß sich aus Crackbenzin bei 25°C sicher Öl mit  $\eta_{sp}/c = 20$  darstellen lassen; die Temperatur kann auch 30°C betragen. Bei verharzten Benzinen wirken sich frische Destillation oder Na-Reinigung viscositätssteigernd aus; nützlich ist bei der Synthese aktiv. Al. Bisher gelang es nicht, ein brauchbares, hochviscoses Öl aus einer gechlorten oberen Schicht durch Kondensation zu gewinnen. - Es bedeutet keinen Vorteil bezgl. Polymeren oder Austeute, das Crackbenzin in "1. Ströß" mit FeCl<sub>3</sub> statt mit AlCl<sub>3</sub> vorzureinigen. Nur die Neubildung von Kontaktöl wird durch FeCl<sub>3</sub> überraschend begünstigt. - Aus Co-Kreislaufbenzin herausgeschneittenes C<sub>6</sub> gibt eine VPH von 1,96. - Unter den optimalen Bedingungen der Kaltsynthese ergab Crackbenzin ein n-Öl  $\eta_{sp}/c = 380$ , ein Fe-Kreislaufbenzin, das gegen Sulfidlage festgelegt wurde,  $\eta_{sp}/c = 107$  und ein Fe-Öl, das gegen Sulfidlage festgelegt wurde,  $\eta_{sp}/c = 107$  polymerisiert. - Einige Synthesereihen mit dem Flanzengemisch (2 Crackbenzintypen und Co-Kreislaufbenzin) ergänzen das bisherige Bild; Junges Kreislaufbenzin allein, C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub> gibt durchschnittlich bei 15°C

51 % Ausbeute,  $V_{50} = 16,7$ . Bei 70 % Kontaktölvorlage und dem Plarungsgemisch muß eine Temperatur von  $20^{\circ}$  exakt eingehalten werden. Ein leicht auftretender erster Temperaturstoß bis nur  $30^{\circ}$  schadet bereits der Ausbildung der Viscosität. Steigerung des  $AlCl_3$ -Einsatzes von 4 auf 5 oder gar 6  $AlCl_3/100$  Benzin, erhöht die  $V_{50}$  des n-Öles.

Versuchsöle wurden hergestellt bzw. verschickt für

- 1) Märkische Seifenindustrie ( $V_{50} = 19,6^{\circ}$ , VPH = 1,54, inhibitiert),
- 2) Pfeiffer Wetzlar ( $V_{50} = 5,7$  und  $8,8^{\circ}$ , inhibitiert),
- 3) Sauerstoffabfüllung ( $V_{50} = 16^{\circ}$ , inhibitiert). Der gleiche Typ hatte sich im Betrieb (Kompressor 5) glänzend bewährt; er hielt statt 200 Std. über 1 000 Std. aus.

Unser Polymertensin eignet sich auch dann nicht zur Ölherstellung, wenn es mit kleinen Mengen  $AlCl_3$  oder  $FeCl_3$  bei  $65^{\circ}$  vorgereinigt wird; VPH = über 4.

### Dehydrierung

Neue Kontakte auf Karborundbasis, die gegenüber früher geringere Mengen an Promotoren enthielten, wurden eingesetzt. Eine Dauerversuchsreihe wurde hiermit begonnen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen erscheint es ausgeschlossen, wesentlich über einen Olefingehalt von 22 % hinauszugehen, da sonst Kohlenstoff- und Crackgasbildung erheblich ansteigen. Ferner wurden Versuche durchgeführt, eine vollständige Aufarbeitung des Cetans in Recyclo zu erreichen. Ergebnisse liegen noch nicht vor. Durch Feindestillation wurde festgestellt, daß ein Maximum an Olefinen einerseits in dem Spaltanteil, andererseits in den höchst siedenden Produkten der Ausgangsiedelage vorhanden ist.