

5192

22. August 1941.

Streng vertraulich.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann

Gezeichnet von:	Dr. Kolling
Datum:	22. 8. 1941
Blatt Nr.:	1051
Blattzahl:	

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums
Monat Juli 1941.

1.) LF-Anlage (Dr. Kolling).

Während die im Mai durchgeführten Versuche zur Isomerisierung einer olefinhaltigen C₅-Fraktion durch Einsatz der C₅-Fraktion mit dem Spaltmaterial zusammen in die Kontaktkammern ein positives Ergebnis hatte, waren Versuche mit C₄-Fraktion negativ verlaufen. Wegen der Wichtigkeit dieser Resultate und wegen einiger Zweifel, die sich auf die katalytische Erfassung bezogen, wurden die Versuche nochmals wiederholt. 6 Versuche mit C₅-Fraktion ergaben im Mittel einen Anstieg des iso-Gehaltes von 9 auf 50 - 60 %. Erfreulicherweise waren auch 4 Versuche mit C₄-Fraktion diesmal einwandfrei positiv, der iso-Gehalt stieg von 8 auf ca. 40 % an. Da die C₇- bis C₉-Fraktion der Primär-Fischer-Produkte verhältnismäßig günstige Spaltergebnisse gehabt hatte, sollte versucht werden, die C₇- bis C₉-Fraktion der katalytischen Spaltung als Recycle zuzusetzen, um die Ausbeute an C₃- bis C₅-Spaltprodukten zu erhöhen. Die Versuche ergaben keine günstigen Ergebnisse, zwar lagen die C₄-C₅-Mengen in erwarteter Höhe, gleichzeitig aber waren die C₁-C₂-Kohlenwasserstoffe und auch die Kohlenstoffbildung - letztere von 1,6 auf 2,5 % - erhöht. Auch die Aufspaltung ging schlechter. Wahrscheinlich sind diese Erscheinungen auf die Naphtenisierung dieser Fraktionen zurückzuführen. Eine Versuchsgruppe befaßte sich mit der Nachprüfung unserer ersten katalytischen Spaltanmeldung, nach der die gesamten Spaltprodukte im Kreislauf geführt werden sollen. Die Ergebnisse waren hier ungünstig.

Laborversuche (Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer).

In der halbtechnischen Versuchsanlage wurden neben Dauerversuchen mit Granusil-Borsäure-Kontakt bei Einsatz von Dieselöl eine Reihe von Versuchen mit Nerag-Paraffin gefahren, und zwar wurde bei einer Mitteltemperatur von nur 440° mit 15, 30, 40 und 70 % Kontaktbelastung gearbeitet. Die Umwandlung fiel von 80 über 70 und 60 auf 50 % pro Durchgang. Der Benzinanteil stieg von 47 auf 77 % einschließlich C₅. Die Gasverluste sind sehr niedrig, wenn man von C₃ C₄ absieht, die ja ausgezeichnet polymerisierbar sind. Die über 200° siedenden Produkte enthalten noch ca. 60 % Dieselöl mit einem Stockpunkt von -10° oder 50 % mit einem Stockpunkt von -50°. Ein Recycle ist unter nur geringem Abfall der Umwandlung möglich. Das Gesamtbenzin bis 200° hat beim ^{einigen} Rückdruck von 0,7 und einer Siedekennziffer von 115 eine R.O.Z. von ca. 85. Die Fraktion 50 bis 165° hat unhydriert eine M.O.Z. von ca. 77. In Laborversuchen zeigte das Kohöldestillat Pechelbronn in einer zwischen 150 und 200° siedenden Fraktion eine sehr schwere Aufspaltbarkeit unter sehr starker Benzin- und sehr geringer Gasbildung. Bei 500° und 15 % Einsatz konnte Nerag-Paraffin in einem Durchgang zu 88 % aufgespalten werden.

2.) Polymerisation (Dipl.-Ing. Spiske).

Nachdem im Gegensatz zu amerikanischen Anschauungen die Möglichkeit der gemeinsamen C₄-C₅-Polymerisation festgestellt worden war, wurden die Oktanzahlen der hydrierten so hergestellten Polybenzine in der Siedelage von 50 bis 165° und 0 bis 165° mit über 100 gemessen. Es wurden Versuche durchgeführt, die C₆-Fraktion aus der Dubbsanlage zu polymerisieren. Die Fraktion hatte 65 bis 70 % Olefine. Das Produkt zeigte interessanterweise als Siedeanalyse bis 80° 28 %, von 80 bis 165° 36 %, von 165 bis 200° 20 %, über 200° 16 %, trotzdem man schon bei einer Dimerisierung von C₆ C₁₂-Kohlerwasserstoffe erwarten sollte, die bekanntlich schon bei

ca. 200 und über 200° sieden. Auch eine C₆-Fraktion aus der katalytischen Spaltung mit 87 % Olefinen wurde polymerisiert. Bis 165° siedeten 61 %, bis 200° 90 %, über 200° nur 10 %. Die Oktanzahlen dieser Produkte liegen noch nicht vor. Es wurden eine Reihe weiterer Polymerisationskontakte geprüft. Mit Granusil konnten verhältnismäßig gute Polymerisationsausbeuten erzielt werden. Bei 58%iger Polymerisation gingen 80 % des Polybenzins bis 200° über. Ein nach einer Patentanmeldung nach Victor hergestellter Phosphorsäurekontakt hatte nur geringe Aktivität. Trockene Schwefelsäurekontakte durch Aufbringen von Schwefelsäure auf entsprechende Träger ergaben in gewissem Umfange günstige Resultate.

3.) Aromatisierung (Dr. Rottig).

Die Versuche mit den von der Herag zur Verfügung gestellten Erdölfraktionen ergeben noch immer erhöhte Kohlenstoffabscheidung. Entschwefelung, hohe Belastung bei hohen Temperaturen, Trägergasversuche, Extraktion der Benzine mit Methanol zwecks Herausnahme der Aromaten haben bisher noch keinen Effekt ergeben. Der Grund für diese Erscheinung dürfte die Anwesenheit von Pünfring-Naphtenen sein. Z.Zt. wird eine Versuchsreihe durchgeführt, in der 10 scharfgeschnittene Einzelfractionen aus Reidbrock-Benzin eingesetzt werden, da die Möglichkeit besteht, daß gewisse Fractionen besonders hohe OH-Verluste ergeben. Eine ausgezeichnete Entwicklung haben die geformten Kontakte genommen, bei 480° wurden bis zu 84 Vol.-% Aromaten bei minimalen Kohlenstoffverlusten von nur 2 % erreicht.

4.) Olefinisierung.

a) Dr. Rottig. (Bromierung und Entbromierung).

Bei der Bromierung wird im wesentlichen das Brom an der 2. Stelle angelagert. Außer den Mono-Bromiden treten bei der jetzigen Versuchsdurchführung auch noch Di- und Poly-Bromide auf. Bei der Entbromierung ergeben sich

leichfalls noch gewisse Schwierigkeiten. Ob bei einer Bromierung in der Zweistelle sich die 1,2 oder 2,3 Doppelbindung öffnet, ist noch nicht entschieden.

b) Dr. Kalippke.

Die Dehydrierung mit Chromkontakten ergab, daß bei steigender Belastung die Aromatisierung stark zurückging, dagegen die Dehydrierung in weiten Grenzen die gleiche blieb. Bei 560° und 500%iger Kontaktbelastung wurden 10 % Aromaten neben 11 % Olefinen gebildet. Bei 1000 % Kontaktbelastung wurden nur Spuren Aromaten gefunden, während der Gehalt an Olefinen auf 8 bis 10 % sank. Es ist weiter zu prüfen, wie sich bei mehrfachen Einsatz die Olefinbildung entwickelt, wenn der Wasserstoff durch Zwischenkondensation jeweils aus den Reaktionsprodukten entfernt wird. Die Versuche wurden mit Heptan durchgeführt.

c) Dr. Schrieber.

Bei der Dehydrierung mit Luft unter Zugabe von Salzsäure über Kupferkontakten wurde festgestellt, daß bei Überschreitung einer Jodzahl von ca. 40 in den Reaktionsprodukten in starkem Maße zyklische Produkte auftreten. sowohl Dichte wie Refraktion wie Anilinpunkt deuten darauf hin. Bei Olefinbildungen oder bei Jodzahlen unter 40 dagegen ist der Anilinpunkt nur wenig erniedrigt, ebenso sind Dichte und Refraktion nur wenig von den Zahlen entfernt, die sich bei reiner Olefinbildung theoretisch ergeben müßten. Die unter 255° siedenden Reaktionsprodukte haben sehr tiefe Anilinpunkte und CO-Zahlen von 120. Es treten also fraglos in kleinen Mengen auch Oxydationsprodukte auf. Der angewendete Luftüberschuß beeinflusst das Auftreten der Oxydationsprodukte erheblich. Ein Zusatz von Zinnchlorür zum Kontakt scheint die Aldehydbildung zu vermindern. Ob die gebildeten Aldehyde besonders wertvoller Natur sind, ist noch nicht untersucht.

5.) Mikro-Jod-Methode (Dr. Rottig).

Die neu entwickelte Mikro-Jod-Methode für Benzine wurde abgeschlossen; für Öle sind noch eine Reihe von Untersuchungen notwendig.

6.) Molekulardestillation (Dr. Buscher).

Nach Fertigstellung der Apparatur für Molekulardestillation wurden Flugöle eingesetzt. Trotz der Anwendung von Hochvakuum $3,8 \times 10^{-4}$ mm, mußten die Temperaturen, um eine Destillation zu erzielen, verhältnismäßig schnell heraufgesetzt werden, so daß bald 260° erreicht waren, bei denen eine gewisse Spaltung beobachtet werden konnte. Es scheint, daß die Heizfläche nicht ausreichend ist und infolgedessen ein zu hohes ^AΔt_{er} verlangt, um das Öl auf Destillationstemperatur zu bringen. Wir haben deswegen eine Apparatur mit vergrößertem Heizmantel und auch wesentlich größerer, dem Heizmantel gegenüberstehender Kühlfläche in Bau.

7.) Ölversuche (Dipl.-Ing. Olar).

Zwei Kreislaufbenzine von Hoesch a) mit Synthesegas, b) mit Wassergas-Kreislauf gefahren, wurden auf ihre Eignung zur Ölsynthese untersucht. Der Olefingehalt war bei a) 50, bei b) 64 %. Die N-Ölausbeuten betragen bei a) 34 %, bei b) 49 %, die Polhöhen bei a) 2,08, bei b) 1,73. Das Wassergas-Kreislauf-Produkt von Hoesch verhält sich also sehr günstig, wenn auch die Polhöhe mit 1,73 etwas ungünstiger liegt als im Mittel unserer Wassergas-Kreislauf-Versuche mit Herausnahme des Benzins. Die von der Druckversuchsanlage gelieferten Benzine vom 17., 23. und 30.6. und vom 6., 14. und 21. Juli ergaben bis zum 30. Juli Polhöhen von 1,65 und Ausbeuten von 48 %. Am 6. wurde ein Produkt geliefert, das ohne Herausnahme von Bensin gefahren war. Die Polhöhe war hier 1,8 und die Ausbeute 44 %. In der

nächsten Woche wurde wieder mit Herausnahme von Benzol gefahren mit einer Polhöhe von 1,71 und einer Ausbeute von 45 %. Dann schloß sich wieder ein Produkt ohne Herausnahme des Benzins an mit einer Polhöhe von 1,84 und einer Ausbeute von 41 %. Darnach scheint Grundbedingung für den Erhalt hochwertiger Öle die Herausnahme des Benzins im Kreislauf zu sein.

Die mit Aluminiumhydrat vorbehandelten Benzine ergaben in einem Dauerversuch Ausbeuten von 52 % und Polhöhen im Mittel von 1,65. Eine Schwierigkeit trat insofern auf, als nach etwa 7 bis 10 Synthesen das Kontaktöl sich verdickte. Es wird vermutet, daß diese Erscheinung auf eine Alterung des Benzins bei der Lagerung zwischen Vorbehandlung und Synthese zurückzuführen ist. Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange.

