

16. Juli 1941. 005198

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann

Sekretariat Ing.	
Eingang:	18.7.41
Lfd. Nr.:	826
Beantw.:	

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums  
Monat Juni 1941.

1.) LG-Anlage (Dr. Kolling, Dipl.-Ing. Stuhlfarrer).

Eine Kontrolle der Auswirkung vermindelter Wasserdampfzugaben auf die Qualität der Reaktionsprodukte ergab bei 50 % Wasserdampfzugabe doch eine gewisse Verringerung der Olefinausbeute von ca. 90 auf ca. 84 %. Versuche mit 75 % Wasserdampfzugabe ergaben zwischen beiden Zahlen liegende Olefinsahlen. Die Versuche konnten noch nicht beendet werden, da in der 2. Hälfte des Monats infolge eines Brandes an der Druckdestillation die Anlage stillgelegt werden mußte. Auch waren längere Überholungsarbeiten am Kokegasegebläse notwendig.

Polymerisation und Hydrierung (Dipl.-Ing. Spiske)

In der Hydrierung wurden mit 3,5 kg Fischer<sup>hermann</sup>produkt, 1610 l Poly-Benzin oder pro kg 460 l hydriert. Nach dieser Zeit trat wieder vollkommene Verstopfung der Hydrierapparatur ein. In der Zwischenzeit sind im Laboratorium (Abteilung Wischermann) eine Reihe von Hydrierkontakten entwickelt worden, die hohe Kornfestigkeit aufweisen und nicht die unangenehmen Zerfalleigenschaften des Fischerkontaktes haben. Die Kontakte sind auch in ihrer Hydrierfähigkeit ~~mit~~ Fischerkontakten weitaus überlegen. Sie laufen im kleintechnischen Dauerbetrieb.

In der Polymerisation wurden an 630 l flüssiger C<sub>4</sub>-Fraktion und 450 l flüssiger C<sub>5</sub>-Fraktion noch einmal sorgfältige Aus<sup>weis</sup>bestimmungen durchgeführt. Man erhält aus beiden Fraktionen eine Ausbeute zwischen 70 und 75 % an Fliegerbenzin mit einer O.Z. von über 100 nach Zugabe von 1,2 cem Blei.

2.) Polymerisation (Laborversuche - Dipl.-Ing. Spiake).

Während die Amerikaner ausdrücklich davor warnen, bei der selektiven  $C_4$ -Polymerisation  $C_5$  mit zuzugeben, wurde ein derartiger Versuch von uns mit sehr gutem Erfolg durchgeführt. Die Ausbeuten blieben vollständig normal, Überladekurve liegt allerdings noch nicht vor. Bei vorsichtigem Durchpolymerisation der  $C_5$ -Fraktion mit einer Fliegerbensin-ausbeute von 60 % gelang es, ein Produkt zu bekommen, das hydriert eine OZ von 91,5 und nach Bleisusatz 104 aufweist, also mit dem  $C_4$ -Polymerisat praktisch identisch ist. Die Entwicklung neuer Polymerisationskontakte wird weiter verfolgt.

3.) Katalytische Spaltung (Laborversuche - Dipl.-Ing. Stahlpfarzen)

Die Dauervergleichsversuche Granusil-Superfiltrat ergaben nach Fortfall der Anfangsaktivität weiterhin konstante Werte, und zwar bei 40 % Umwandlung 1 - 2 % Kohlenstoff und 75 - 80 % Olefine im Gas. Ein von der Herag erhaltener Paraffingatsch zeigte sehr hohe Umwandlung (über 80 % bei 500°, 15 Vol.% und 100 % Wasserausatz). Die Kohlenstoffabscheidung ist hier etwa verdoppelt, was aber versuchstechnisch nur erwünscht ist, da bei der hohen Umwandlung auch mehr Wärmeverzehr auftritt. Die Olefinbildung liegt bei etwa 75 %. Das gleiche Produkt in der 4 l - KO-Apparatur eingesetzt ergab bei 450°, 15 Vol.%, 100 % Dampf etwa 80 % Umwandlung. Im übrigen das gleiche Bild wie im Laboratorium. Es werden Einsätze mit wesentlich höherem Durchsatz vorbereitet. Die Nachprüfung der verschiedenen Granusilaktivatoren Borsäure, Borylphosphat, Phosphorsäure, Cobalt - Mischungen wurde in Dauerversuchen auf die Aktivierung mit Phosphorsäure und Cobalt bzw. mit reiner Borsäure ausgedehnt. Reine Borsäure unterdrückt die Spitzensaktivität. Die Umwandlung ist von vornherein sowohl hinsichtlich Gesamtumsatz wie hinsichtlich Olefinmenge in den Gasolen konstant.

4.) Aromatisierung (Dr. Rottig).

Die systematischen Versuche wurden unterbrochen, um die Aromatisierung der von der Nerag uns übersandten Erdölprodukte zu prüfen. Bei guter Flüssigausbente und starker Erhöhung der Oktanzahl - beispielsweise für die zwischen 90 und 155° siedende Fraktion des Pechelbronner Bensins von 37 OZ auf 72 betrug die Flüssigausbente 90 % - wurde in allen Fällen erhöhte Kohlenstoffbildung beobachtet. Versuche, durch Entschwefelung die Kohlenstoffbildung zurückzudrücken, haben noch keinen ausreichenden Erfolg gezeigt, beispielsweise Rückgang des Kohlenstoffs von 6,6 bis 5 %, während 3,5 % erreicht werden sollten. Weitere Versuche sind im Gange.

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

Die mit Cetan zweistufig - Bromierung bei 150°, Entbromierung bei 250° durchgeführten Versuche zeigten, daß bei der Entbromierung ein kleiner Teil des Cetylbromids zersetzt wird, wobei der Wasserstoff hydrierend auf den Rest wirkt und so die Ausbeuten an Cetan drückt. Neu aufgenommen wurden Versuche zur Bromierung und Entbromierung von Heptan, da z.Zt. besonderes Interesse an der Herstellung von Olefinen mit niedriger Kohlenstoffzahl besteht.

6.) Dehydrierung von Heptan (Dr. Kalippke).

Die nach der sehr guten thermodynamischen Näherungsgleichung von Ulich gerechneten Gleichgewichtskurven für die Dehydrierung von Heptan ergaben bei 500° und 760 mm 30 % Olefine, bei 380 mm ca. 40 % und bei 76 mm ca. 65 % Olefine im Gleichgewicht. Diese Gleichgewichtszahlen werden vorläufig noch nicht erreicht, während für Cetan, wie früher berichtet, schon recht günstige Olefinbildungen erzielt werden konnten, wurden für Heptan bisher maximal 10 - 15 % Olefine erreicht. Die dafür verwendeten Kontakte bestanden aus 98 % Aluminiumoxyd unter Zumischung von wenig Chrom und Nickel. Andere Kontakte mit 2 % Chrom ergaben sofort verhältnismäßig hohe Aromatengehalte.

7.) Dehydrierung von Cetan (Dr. Schrieber).

Bei Versuchen, größere Durchsätze zu erzielen, traten Schwierigkeiten auf, die durch eine wesentliche Steigerung der Luftmenge in dem Gasgemisch beseitigt werden konnten. Der Chlorgehalt der gereinigten Kondensate betrug 0,1 %, jedoch traten, wie schon erwähnt, irgendwelche Nebenreaktionen auf, da die Kondensate eine hohe Dichte aufweisen. Worauf diese Dichteerhöhung zurückzuführen ist, ist noch nicht geklärt.

8.) Flüssigphasensynthese (Wischermann).

In einem Einzelaggregat wurde ein Versuch mit Wassergas unternommen, um die Änderung der entstehenden Produkte beim Übergang von Synthesegas auf Wassergas zu studieren. Bei 195° wurde in einer Stufe die normale mittlere Umsetzung von 35 % erzielt. Die Methanbildung war auch hier sehr klein. Der Versuch mit der 4-Stufen-Apparatur wurde abgebrochen. Die erste Stufe zeigte ein Nachlassen der Kontaktaktivität auf 20 % Umsatz, während die nächstfolgenden Stufen mit 36 %, 49 % und 59 % Umsetzung noch ausgezeichnet arbeiteten. Das Alter der Stufen war: Stufe 1 = 1193 Std., Stufe 2 = 1480 Std., Stufe 3 = 1480 Std. und Stufe 4 = 850 Std. Es scheint sich also hier um eine Einwirkung von Kobaltgiften auf die 1. Stufe zu handeln, die ein schnelleres Erlahmen dieser Kontaktmenge bewirkt. Eine Ausscheidung der 1. Stufe war bei der jetzigen technischen Anordnung nicht ohne weiteres möglich. Der Versuch wird in einer entsprechend anderen Anordnung, die eine beliebige Ausschaltung der verschiedenen Stufen ermöglicht, nach Umbau weiter gefahren.

9.) Alkyne (Dipl.-Ing. Glar).

Der Kreislaufversuch im Ofen 10, 11-Füllung, ergab folgende Resultate:

Vom 10.3. bis 16.6.41 ist der Olefingehalt von ca. 70 auf ca. 63 - 64 % abgesunken. Die Ausbeuten betragen z.B. aber noch über 50 % bei einer Polhöhe von 1,67. Der

Ofen verhält sich also wesentlich besser, sowohl hinsichtlich der Ölqualität als hinsichtlich Ausbeute, als er es beim vorhergehenden Kreislaufversuch tat. Die Versuche der Vorbehandlung wurden wesentlich gefördert. Einmal wurden die Möglichkeiten, die sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Zinkchloridlösungen, Eisessig, Schwefelsäure, Phosphorsäure in der Kälte herauszuholen, weitergeführt. Besonders die Zinkchloridlösung ergab, wie schon im Maibericht erwähnt, günstige Ergebnisse. Es besteht auch die Möglichkeit, hier die Alkohole als solche zu gewinnen. Die wegen des einfachen technischen Aufbaues reizvollste Vorbehandlungsmethode mit Aluminiumhydroxyd bei Temperaturen von ca. 200° wurde in einem Dauerversuch über mehrere Wochen gefahren. Die Methode arbeitet einwandfrei, die Polhöhen lagen bei 1,63. Es wurden mehrere Öle für Prüfstellen des R.L.M. fertiggestellt.

Die für die französische Anlage interessanten Eisenkontaktbenzine wurden auch weiter auf ihre Eignung für Vorbehandlung durch die von uns entwickelten Methoden studiert.

10.) Paraffinraffination (Dr. Petri).

Da, wie im vorigen Monatsbericht mitgeteilt, die schwere Raffinierbarkeit parallel geht mit einer Erhöhung der Verseifungs- und Neutralisationszahl, wurde versucht, durch Vorbehandlung mit Alkalien während 4 Std. bei 120° die Produkte besser raffinierbar zu machen. Ein Erfolg trat nicht ein. Dagegen hatte eine Vorbehandlung mit Aluminiumchlorid wesentliche Aufhellungen bei der nachfolgenden Fensilbehandlung zur Folge.

gez. Tramm