

20. Juni 1941.

005203

Streng vertraulich.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann ✓

Laborat. Ing.	
Datum:	23.6.1941
Ust. Nr.:	521
Beauftragter:	

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums,
Monat Mai 1941.

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

Die im vorigen Monatsbericht mitgeteilte Isomerisierung der C_5 -Fraktion konnte bestätigt werden. Bei Zugabe von etwa 10 %, gerechnet auf das eingesetzte Gasöl, konnte ohne Verringerung der Spaltausbeute die C_5 -Fraktion zu etwa 50 % isomerisiert werden. Bei Herabsetzung der Reaktortemperatur von 525° auf $480^\circ C$ gelang es, auch im technischen Betrieb die C_1 -, C_2 -Bildung auf 5 - 6 % zu verringern. Bei 12 % Einsatz + 100 % Wasserausgabe wurde eine Umwandlung von 27 % erreicht, bei 6 % Einsatz 41 % und bei 12 % Einsatz und 50 % Wasserausgabe 36 % Umwandlung. Es war interessant zu beobachten, daß bei dem nunmehr stark gealterten Kontakt die Verringerung der Wasserausgabe von 100 auf 50 % keine Verringerung der Olefinausbeute mit sich brachte, so daß es möglich ist, die Alterung des Kontaktes durch Verringerung der Wasserdampfbelastung zu kompensieren. Weiter wurde festgestellt, daß gegenüber der 700. Reaktionsstunde bis zur nunmehr 2000. Reaktionsstunde kein weiterer Abfall der Kontaktaktivität erfolgt war.

1a) Polymerisation und Hydrierung (Dipl.-Ing. Spiske).

Da sich herausstellte, daß entgegen einer ersten Untersuchung die fertiggestellten 600 l Spezialtreibstoff für das R.L.M. einen Abblasetest von 6 mg hatten, wurden nochmals 500 l desselben Treibstoffgemisches neu hergestellt. Es liegen nunmehr 600 l für das R.L.M. versandbereit. Alle Daten sind einwandfrei. Die Hydrierung hat nunmehr

350 Reaktionsstunden mit einer Leistung von 1 500 l auf 10 l Kontakt hinter sich bei 220°C, 30 atü und 5 l Einsatz pro Stunde, d.h., der Kontakt hat bisher rd. 300 kg hydriertes Produkt pro kg Kontakt oder 900 kg/kg Kobalt geleistet. Eine Apparatur für die Überprüfung der Bedingungen für Isomerisierung und anschließende Polymerisation wurde fertiggestellt. Verschiedene Bleicherden wurden auf ihre Fähigkeit, zu polymerisieren, untersucht. Superfiltrol ergab bei 200°C und 60 atm. eine 78%ige Polymerisation. Allerdings entstehen ca. 10 % mehr über 200°C siedende Bestandteile als bei den Phosphorsäurekontakten.

2.) Katalytische Spaltung, Laborversuche (Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer)

Die neue Laborapparatur bewährt sich weiterhin sehr gut. Da in Houdry-Anmeldungen behauptet wird, daß die Alterung vom Eisengehalt der Kontakte abhängt, wurde ein Vergleich zwischen Superfiltrol und Granasil durchgeführt. Superfiltrol hat ca. 1 %, Granasil ca. 3,5 % Eisen. Nach Houdry soll der Prozentgehalt wesentlich unter 3 liegen. Irgendein Unterschied in der Alterungsbeständigkeit konnte nicht beobachtet werden. Beide Kontakte fallen von einer Anfangsumwandlung ab und scheinen dann weiterhin sich konstant zu halten. Weitere Versuche mit Produkten aus der Oxo-Synthese zeigten, daß mit C₁₃-, C₁₄-Fraktionen bei Frischmaterial 30 - 32 % Umwandlung gegenüber 40 - 42 % Umwandlung bei einer gleichartigen Dieselölfraktion erreicht wurden. Da jedoch beim Oxo-Produkt der Crackrücklauf sich genau so aufspaltet wie das Frischprodukt, eine Beobachtung, die auf die Olefinfreiheit des Oxo-Produktes zurückzuführen sein dürfte, wird diese schlechtere Umwandlung zum großen Teil wieder ausgeglichen.

In der KC-Anlage - 4 l Kontakthalt - wurde ein mit Phosphorsäure getränktes Granasil im Dauerversuch untersucht. Auch hier zeigte sich ein Abfall der Aktivität bis zur etwa 100. Stunde. Von dort an blieb die Aktivität praktisch gleich. Der Olefingehalt der Gasole stieg von anfänglich 80 % auf 85 %.

3.) Aromatisierung (Dr. Rottig).

Die weitere Entwicklung besonders harter geformter Kontakte ist nunmehr fast abgeschlossen. Die vorliegenden Kontakte haben ausgezeichnete Aktivität. Es hat sich herausgestellt, daß bei diesen geformten Kontakten die Zugabe von Nickel und Mangan nicht nötig ist, und daß auch mit unkalziniertem Al_2O_3 gefahren werden kann. Dagegen ist die Zugabe von durch Zersetzung von Ammonchromat geformtem, hochvoluminösem Chromoxyd sowohl aus Form- als auch aus Haltbarkeitsgründen unbedingt erforderlich. Sehr interessante abschließende Ergebnisse konnten auch über die Kohlenstoffabscheidung erzielt werden. Die Kohlenstoffabscheidung folgt streng dem Gesetz Kohlenstoff = Konstante mal Konzentration der gebildeten Aromaten + Konstante. Je höher die Umwandlungstemperatur umso niedriger die Kohlenstoffabscheidung. Eine Kontaktbrockenmischung scheidet mehr Kohlenstoff ab als Kontakt allein. Das Fortlassen der Reduktion mit Wasserstoff erhöht die Kohlenstoffabscheidung klar.

4.) Olefinherstellung.

a) Dr. Rottig: Bromierung und Entbromierung.

Die einstufige Bromierung und Entbromierung, in der Brom mit Cetandampf gemeinsam in ein auf ca. $350^{\circ}C$ erhitztes Rohr eingeführt wurde, ist endgültig verlassen worden, da es fast unmöglich ist, eine richtige Mischung von Brom und Cetan zu machen. Es treten vielmehr an der Eintrittsstelle immer sehr starke Zersetzungserscheinungen auf, die einen großen Teil des Broms nutzlos verzehren. Bei der zweistufigen Arbeitsweise konnte die erste Stufe, nämlich die Anlagerung von Brom durch richtige apparative Ausbildung, mit praktisch 100 % Ausbeute durchgeführt werden. Auch für die Abspaltung haben wir nunmehr Kontakte, die schon bei Temperaturen von 300° und darunter arbeiten, so daß die Hoffnung besteht, auch die bei höheren Temperaturen an den Kontakten auftretenden Isomerisierungen zu vermeiden.

b) Dr. Kalippke.

Die Dehydrierung über Aluminiumoxyd-Kontakten, die ein geringes ^{minimales} Chromoxyd und außerdem Zusätze von Nickel bzw. Nickelmangan ^{enthielt} enthielt, ergab bei 520° bei 90%iger Belastung eine Jodzahl von 52 = 46 % Olefine. Gleichzeitig trat aber Aromatisierung auf. Bei einer Kontaktbelastung von 100 % wurde praktisch keine Aromatisierung beobachtet. Die Jodzahl entsprach 36 % Olefingehalt. Die Dehydrierung von Pentan an diesen Kontakten ist sonst bei 540° nicht möglich. Die Dehydrierung von Heptan ergab eine Jodzahl von 38. Die Anwendung von Vakuum erwies sich vorläufig als zwecklos. Versuche, das Aluminiumoxyd des Kontaktes auf verschiedene Weise herzustellen, ergaben für die hochwertigen, gefällten Aluminiumoxyde überlegene Wirkung.

5.) Dehydrierung (Dr. Schrieber).

Kieselgurkontakte, die mit Kupferchlorür, Zinkchlorür und Silber aktiviert waren und unter bestimmten Bedingungen mit einem Stickstoff-Salzsäure-Strom getrocknet worden sind, ergaben schon bei 280° bei Zusatz richtiger Luft- und Salzsäuremengen Jodzahlen von 43. Beim Fortfließen der Salzsäure fiel die Jodzahl auf ca. 26. Die Reaktion scheint aber noch nicht einwandfrei zu laufen, da die entstehenden Produkte etwas zu hohe Dichten aufweisen. CO-Zahlen und OH-Zahlen, die durch Oxydation hätten entstehen können, konnten nicht nachgewiesen werden.

6.) Fischer-Synthese in Gegenwart von Acetylen (Dr. Rottig).

Ein neuer Versuch bei Normaldruck ist angesetzt, um die bisherigen Beobachtungen nachzuprüfen. Bekanntlich entstanden nur ungesättigte Produkte und praktisch keine Produkte, die wesentliche Mengen Sauerstoff enthielten. Ein weiterer Versuch wurde bei 5 atm. unter Zusatz von 5 % Acetylen gefahren. Schon bei 80° war das Acetylen fast restlos aufgearbeitet. Die Temperatur wurde bis 185°

gesteigert. Bei dieser Temperatur betrug die Kontraktion 54 %. Eine wesentliche Methanbildung trat nicht ein. Das Kondensat war braunrot gefärbt, riecht stechend, hat eine Jodzahl von 122, eine CO-Zahl von 120 und eine OH-Zahl von 80, eine NZ von 31 und eine VZ von 44. Bei Anwendung von Druck treten also sofort in starkem Maße sauerstoffhaltige Produkte auf.

7.) Flüssigphasensynthese (Wischermann).

Der Kontakt erreicht in Stufe 2 und 3 1 010 Std., Stufe 1 715 Std. und Stufe 4 370 Std. Das verschiedene Alter ist darauf zurückzuführen, daß im Anfang des Versuches die Stufen mit kürzerer Kontaktlaufzeit durch Versagen der Automatik überhitzt wurden. Die Methanbildung blieb unter 1 %, der Umsatz war 80 % und höher. Der Einsatz betrug, gerechnet auf eine Stufe, 5 l/g Kobalt. Die vorläufige Analyse der anfallenden Produkte ergab 7 % Gasol, 5 % Benzin bis 100°, 12 % Benzin bis 200°, 66 % Dieselöl zwischen 200 und 320°C und 10 % Paraffin. In 4 Stufen wurde also bei der genannten Belastung eine Flüssigaussbeute einschließlich der Gasole von ca. 170 g erzielt.

8.) Raffination von Paraffinen (Dr. Petri).

Da Versuche der Paraffinraffination durch Hydrierung auf Schwierigkeiten gestoßen waren und auch nach Mitteilung des Betriebes die Paraffine ganz unregelmäßig schwer zu raffinieren sind, wurde eine systematische analytische Untersuchung der schwer, normal und leicht raffinierbaren Paraffine begonnen. Die Vermutung, daß die schwere Raffinierbarkeit durch einen besonders hohen Gehalt an löslichen Kobaltseifen begründet ist, konnte nicht bestätigt werden. Dagegen zeigte sich ein einwandfreier Gang mit der Verseifungs- und Neutralisationszahl. Je höher diese Zahlen liegen, je schwerer raffinierbar scheinen die Paraffine zu sein. Der Asolgehalt spielt für die Raffinierbarkeit keine Rolle.

9.) Molekulardestillation (Dr. Buscher).

Die Apparatur für die Molekulardestillation wurde fertiggestellt. Die ersten Öle wurden eingesetzt. Resultate liegen z.Zt. noch nicht vor.

10.) Ölsynthese (Dipl.-Ing. Glar).

2000 kg Japan-Öl wurden fertiggestellt. Weiter wurden für die Mitsui 100 kg Flugöl mit einem Index von 124, Polhöhe 1,41, aus Kaltpreßöl-Crackbensin erzeugt. Weitere 2000 l für Japan sind weitgehend fertig. Das Kobalt-Kreislaufbenzin Ofen 10, 11. Füllung, Fraktion 60 bis 200°, vom 5. bzw. 21., 22. 5. ergab 52,6 bzw. 42,4 % Ausbeute bei 1,59 und 1,65 Polhöhe. Wenn auch der letzte Wert etwas abfällt, so spricht doch die gute Polhöhe dafür, daß ein eigentliches Schlechterwerden der Produkte bislang noch nicht eingetreten ist. Die Vorbehandlung der 60 bis 200°-Fraktion dieser Erzeugung in gasförmigem Zustande mit Phosphorsäure bei 150 bzw. 125° ergab bei 56,2 % Ausbeute eine Polhöhe von 1,69 bzw. 1,71. Die Phosphorsäurebehandlung ist also sehr gut als Vorbehandlungsmethode geeignet. Die Behandlung der gleichen Fraktion bei Temperaturen zwischen 200 und 300° über Tonerde ergab bei 200° 1,99, bei 250° 2,20, bei 300° 2,70 Polhöhe. Die Ausbeuten betragen 29,8 %, 21,8 % und 26 %. Die Benzine waren über Natronkalk von den sauren Bestandteilen befreit worden. Läßt man die sauren Benzine direkt über Natronkalk gehen, so wird die Isomerisierungsaktivität der Tonerde vernichtet, während die Raffinationsaktivität erhalten bleibt. Die OH-Zahl wird praktisch 1 und bei 200° wurden Benzine erhalten, die bei 1,65 Polhöhe 52 bis 55 % Ausbeute ergaben. Weitere Versuche laufen, da diese Methode besonders interessant ist, weil sie in der bestehenden Heißraffination durchgeführt werden kann und in der technischen Durchführung wesentlich angenehmer ist als die Phosphorsäurebehandlung. Die Eisenkontaktbenzine mit 3 % metallischem Natrium vorbehandelt aus Ofen 11 vom 8.9. April und 14., 16. Juni ergaben Polhöhen von 1,56 bzw.

1,62 bei 57,8 bzw. 57,6 % Ausbeute. Die Benzine sind also hervorragend für Schmierölsynthese geeignet. Da die Zugabe von Phenthiazin zum Benzin vor der Synthese nicht besonders empfehlenswert erscheint, wurden Versuche durchgeführt, das Phenthiazin nach der Synthese vor der Entchlorung zuzusetzen. In einem Falle wurde ein sehr alterungsfähiges Öl erhalten, im anderen Falle war die Alterungsbeständigkeit aus unbekanntem Gründen unbefriedigend. Die Versuche werden fortgesetzt. Einige interessante Hauptversuche wurden in der Richtung gemacht, die sauerstoffhaltigen Verbindungen aus den Eisen- bzw. Kobaltdruckbenzinen mit Hilfe von Schwefelsäure, hochkonzentriertem Zinkchlorid bzw. Phosphorsäure in der Kälte zu extrahieren. Man bekommt auf diese Weise hervorragend aktive Benzine. Die Methode wird gleichfalls weiter geprüft.

