

18. Dezember 1940.

Sekretariat Hg.	
Eingang:	21. 12. 40
Lfd. Nr.:	1096
Beantw.:	

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

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums.
Monat November 1940.

1.) Katalytische Spaltanlage (Dr. Kelling, Dipl.-Ing. Stahlpfeffer, Dipl.-Ing. Spiske).

Bei 15 Vol.-% Gasöleinsatz und einer Wassergabe von 100 Vol.-% des Benzins wurden bei Mitteltemperaturen von 440° Aufspaltungen von ca. 50 - 55 Gew.-% im Dauerbetrieb erreicht. Die Spaltprodukte bestanden aus: 25 Gew.-% Bensen, 20 Gew.-% C₅, 27 Gew.-% C₄, 17 Gew.-% C₃, 1 Gew.-% C₂, CH₄ und H₂, 3,5 Gew.-% Kohlenstoff, 6,5 Gew.-% unangewiesene Verluste. Die C₄-Kohlenwasserstoffe enthielten 68 % Olefine und 55 % iso-C₄. Die C₃-Kohlenwasserstoffe enthielten 65 % Olefine. Bei Rücklaufspaltung ergab sich fast die gleichen Zahlen, lediglich der Kohlenstoff stieg auf 4,7 % an. Auf Grund von Laboratoriumsversuchen scheint eine Abhängigkeit zwischen Belastung und Kohlenstoffgehalt zu bestehen. Wir werden daher bei zukünftigen Versuchsreihen die jetzt 15 % betragende Belastung weiter zu steigern versuchen bis auf etwa den dreifachen Wert. Da Benzinofen und -kühler eine dreifache Steigerung des Benzineinsatzes nicht mehr gestatten, so ist vorgesehen, durch Zumischung von Inertmaterial zum Kontakt die hohe Belastung zu erreichen.

Der Umbau der Druckdestillation hat sich recht gut bewährt; die Reinheit der Produkte auch in der C₃-C₄-Fraktion ist schon fast ausreichend. In einer zweiten Versuchsperiode wurde die Poly-Anlage 145 Stunden lang mit 80 - 95 % Polymerisation betrieben; sie lief einwandfrei.

- 2 -

Die Hydrierung lief nach einigen anfänglichen Schwierigkeiten mit 5 l Benzineinsatz/h, jedoch befriedigten die erreichten Jodsahlen noch nicht. Nach einem zweifachen Durchsatz konnte allerdings eine Jodsahl von 0,2 erhalten werden. Es scheint sich hier noch um Gasdampfverteilungsfragen zu handeln.

2.) Katalytische Spaltung, Laborresultate, (Dipl.-Ing. Stahlpfeffer).

Als neuer Kontakt wurde geformtes Ferril mit und ohne Kobalt-Borylphosphataktivierung näher studiert. Dabei wurden folgende Zahlen erreicht:

	Um- wandl.	Benzin ein- sohl. C ₅	Gasöl bezog. auf Umwandl.	Kohlenst. bez. auf Umwandlg.
Kontakt I	55 %	49 %	47 %	3,7 %
Kontakt II	52 %	52 %	45 %	4 %

	C ₂ u. C ₃ bez. auf Umwändlg.	Olefin in Gasöl
Kontakt I	ca. 10	82
Kontakt II	" 10	87

Auffallend hoch liegen in beiden Fällen die Olefinsahlen. Vielleicht ist auf die hohe Lage mit reinem Ferril die geringe Steigerung durch den Kobaltsatz zurückzuführen.

Wie im vorigen Monatsbericht mitgeteilt, ist in der LF-Anlage eine deutliche Alterung des Kontaktes festzustellen. Durch Laborversuche konnte bei einer über 120 Std bei 550° durchgeführten Temperung der alternde Einfluss der Temperatureinwirkung vorläufig nicht bestätigt werden. Weiter wurde im Laboratorium die in der LF-Anlage gemachte Beobachtung nachgeprüft, daß bei sehr tiefen Temperaturen von ca. 350° bereits starke katalytische Spaltungen auftreten, die in der LF-Anlage durch besonders hohe Kohlenstoffabscheidung sowie durch sogenannte unangewiesene Verluste gekennzeichnet waren. Die unangewiesenen Verluste wurden von uns auf die Bildung von organischen Oxydations-

produkten aus am Kontakt abgelagerten Polymerisaten zurückgeführt. Auch in Laborversuchen wurden bei ca. 350° schon ca. 50 % Umwandlung bei Versuchen mit Octan beobachtet, und zwar unabhängig ob Wasserdampf zugesetzt wurde oder nicht. Die Zusammensetzung der Spaltprodukte ist bei diesen Versuchen ^{von der} zum Bensen hin verschoben. Es werden bis zu 70 % Bensen beobachtet. Die unangewiesenen Verluste betragen auch hier zwischen 20 und 25 %. Der anfallende Kohlenstoff liegt bei 23 bis 25 %, der Olefingehalt der Gasole ist mit 35 bis 45 % etwa auf der Hälfte der sonst beobachteten Olefingehalte. Ein erst vermuteter wesentlicher Einfluß von Wasserdampfzusatz bei der Tieftemperaturspaltung konnte nicht bestätigt werden.

3.) Katalytische Spaltung, ungeklärte Verluste.

Bei der Regenerierung wird eine Sauerstoffluke beobachtet, d.h. die in den ersten Minuten den Reaktor verlassenden Regeneriergase haben als Summe von CO₂, neu gebildetem H₂O und Restsauerstoff einen wesentlich geringeren Sauerstoffgehalt als 21 %. Es wurde versucht, die, wie oben mitgeteilt, vermuteten Oxydationsprodukte organischer Natur im Regenerierwasser oder in der Abluft irgendwie nachzuweisen. Bisher ist ein derartiger Nachweis misslungen. Es besteht die Möglichkeit, daß der Sauerstoff entweder an dem ^{an} Kontakt befindlichen Eisen angelagert wird oder an Polymerisationsprodukte, die auf dem Kontakt sitzen. Nach der ersten Anlagerung werden im weiteren Verlauf der Regenerierung dann diese Produkte verbrannt. Die letztere Erklärung würde die Beobachtung befriedigend darstellen. Irgendwelche größeren Mengen organischer Säuren, Alkoholen oder Aldehyden konnten bislang nicht nachgewiesen werden.

5.) Flüssigphasensynthese (Wischermann).

Es wurde versucht, das merkwürdige Bild des bei 170° mit 1 l Synthesegas/g Kobalt bei 10%iger Kontaktaufschlüsselung gefahrenen Versuches zu reproduzieren. Der Versuch verlief aber ohne die früher beobachtete Methan- und Kohlensäurebildung normal und ergab bei 195° 32 % Umsetzung. Im Gegensatz zu dem früher geschilderten Versuch wurden Raschigringe benutzt, die schon in Gebrauch gewesen waren. Es ist möglich, daß die beobachtete Konvertierung von Verunreinigung ^{mit} von frischen Raschigringen zurückgeht. Ein weiterer Versuch wurde mit 5 l Synthesegas/1 g Kobalt unter Verwendung von Füllkörpern gefahren. Er ergab, wie schon im vorigen Monatsbericht mitgeteilt, die gleiche Umsetzung wie ein ohne Füllkörper gefahrener Versuch. Nach 860 Std. war der Kontakt bei 192° noch praktisch unverändert aktiv. Auf normale Belastung umgerechnet entspricht dieses Betriebsalter einem 26-wöchigen Betrieb.

6.) Sulfonierung von Olefinen (Dr. Rottig).

Der Schwefelgehalt der Paraffinschicht konnte durch Überleiten über basische Kontakte bei 350° praktisch beseitigt werden, so daß das Problem nach dieser Seite nun ganz geklärt ist. Die häufig auftretende Emulsionsbildung bei Auswaschen der Sulfonate aus der Paraffinschicht konnte durch Anwendung konzentrierter Natronlauge einwandfrei beseitigt werden.

7.) Aromatisierungskontakt (Dr. Rottig).

Unter Verwendung von kalsinierten und nicht kalsinierten Aluminiumoxyd sowie von durch thermische Zersetzung von Ammonchromat hergestelltem Chromoxyd zeigten bisher noch gesteigerte Kohlenstoffbildung und geringere Aktivität dagegen wesentlich höhere Härte und Abriebfestigkeit als die bisher von uns hergestellten Kontakte

Eine Verbesserung der Kontaktfestigkeit durch Zugabe von Kieselgel war ein Fehlschlag, da die Zugabe von 1 - 2 % Kieselöl schon eine wesentliche Herabsetzung der Kontaktaktivität hervorriefen. Weitere Versuche zeigten, daß das Chromnitrat durch Chromchlorid, und zwar zweckmäßig durch die grüne Form mit 6 H₂O ersetzt werden kann.

8.) Aromatisierungskontakt (Dr. Petri)

Es wurde eine Reihe von Aluminatfällungen mit Schwefelsäure und Salzsäure durchgeführt, da sich in früheren einleitenden Versuchen gezeigt hatte, daß die so gefällten Aluminiumoxyd- u.U. aktivere Kontakte ergeben als die mit Kohlensäure gefällten. Der Aufschluß der gebrauchten Al₂O₃ Cr₂O₃-Kontakte konnte nach feinem Vermahlen mit Soda durch dreistündiges Erhitzen in reduzierender Atmosphäre bei 1000° erreicht werden. Das Aluminiumoxyd geht beim Anlaugen mit überschüssiger 5%iger Natronlauge weitgehend in Lösung. Die Auflösung des zurückbleibenden Chromoxyds in Salpetersäure macht keine Schwierigkeit.

9.) Herstellung von Olefinen (Dr. Rottig).

Durch Anlagerung von Brom an paraffinische Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase konnte eine Bromaufnahme bis zu 75 % der Theorie erreicht werden. Durch Abspaltung von Bromwasserstoff konnten bis zu 50 % Olefine in beispielsweise Cetan neu gebildet werden. Als brauchbare Kontakte für die Abspaltung erwies^{en} sich Bauxit, Bimstein, Granusil.

10.) Acetylen-Versuche (Dr. Rottig).

Bei der Zugabe von Acetylen bei Benzinsynthese-Versuchen wurde eine starke Neigung zu spontanen Temperaturerhöhungen beobachtet. Interessant war ferner das

vollkommene Fehlen von niedrigen Kohlenwasserstoffen. Die Gasolmengen im Tiefkondensat betragen unter 1 % der Gesamtausbeute. Die höher siedenden paraffinischen Anteile waren stark vermehrt. Nach 750 Std. mußte der Versuch abgebrochen werden, da totale Paraffinverstopfung eingetreten war. Bei 8 - 10 % Acetylengehalt des eingesetzten Gases waren die Endprodukte sehr olefinreich. Die Produkte von 150 - 330° enthielten beispielsweise über 54 % Schwefelphosphorsäurelösliches. Bei niedrigeren Acetylengehalten scheint allerdings der Olefingehalt stark abzufallen. Es wurde eine neue Apparatur in Bau gegeben, um Flüssigphasenversuche mit Acetylen unter hohem Druck durchzuführen, bei denen das Benzol durch die Apparatur gepumpt werden soll. Es verläßt nach verhältnismäßig kurzer Zeit die Apparatur und geht durch eine Wasserwäsche und von dieser wieder in die Apparatur zurück. Da die zu erwartenden ungesättigten Aldehyde gut wasserlöslich sind, sollen sie auf diese Weise in der Wasserphase angereichert werden ehe sie verharsen.

11.) Überstellung (Dipl.-Ing. Clar).

a) Verarbeitung von Drucksynthese-Produkten.

Auf Eignung für die Vorbehandlung wurden geprüft unter Abdestillieren in der Flüssigphase P Cl₅, Sn Cl₄, P₂O₅, H PO₃, Sb Cl₃ und Oxalsäure, die sich alle bewährten. Nicht bewährt haben sich Fe Cl₃, Mg Cl₂, Al₂O₃, Mg + HCl, Pb-Sn Legierung, nach Grignard aktiviertes Mg und eine Reihe anderer Körper. Die nähere Prüfung der Zinkchloridvorbehandlung im Autoklaven ergibt, daß 150° zu niedrig war. Bei einer Behandlung bei 200° 2 Std. bei 11 Atü verschlechterte sich die Polhöhe infolge Isomerisierung von 1,65 auf 1,83. Ähnliche Verschlechterungen wurden auch bei Behandlung mit flüssiger Phosphorsäure gefunden. Hier sind aber die Versuche noch im Gange. Günstige Resultate ergab die Vorbehandlung in der Dampfphase über Tonsoharben bei 350°. Hier ergab

sich eine Polhöhe von 1,6, die beste aller bisher bei Vorbehandlung erreichten Polhöhen. Aluminiumoxyd in aktiver Form ist zu empfindlich, Silikagel verschlechtert die Polhöhe. Günstig sind die allerneuesten Versuche: Durchhitzen des dampfförmigen Benzins durch auf 200° erwärmte Phosphorsäure.

b) Flugölherstellung.

Es wurde im Laboratorium aus einer über 150° siedenden Fraktion eines Dubbs-Benzins, das aus Kaltpressöl hergestellt war, unter Zugabe von Phentiasin ein Öl mit einem Index von 118 erhalten, das bei der 160°-Alterung nur um 4 % Viskositätszunahme zeigte. Im Motor bewährte sich dieses Öl hervorragend.

12.) Dehydrierung (Dr. Schrieber).

Die Dehydrierung von Cetan durch Schwefel in der Flüssigphase bei Temperaturen zwischen 400 und 500° unter Anwendung von Aktivkohlekontakten ergab wachsende Spaltung von 18 - 96 %. Dabei stieg die Jodzahl des ungespaltenen Rückstandes nur von 6 auf 55. In der Flüssigphase wurde Schwefel unter Wirkung von Reaktionsbeschleunigern wie Acetanilid und Benzylamin zur Einwirkung gebracht. Die Bildung von Olefinen und die Bildung von schweren Polymerisaten war größenordnungsmäßig etwa gleich und lag zwischen 5 und 20 %. Hier stört also die parallel verlaufende Polymerisationsreaktion stark. Günstiger verliefen Versuche mit Cetan in Gegenwart von Salzsäure unter Einwirkung von Kontakten oxydierend zu dehydrieren. Diese Versuche haben einige Aussicht auf Erfolg.

