

005358

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

den 9. Februar 1939.

Tr/Rpz.

Streng vertraulich !

Sekretariat Hg.

Eingang: 10. 2. 1939

Lfd. Nr.: 1490

Beantw.:

Herrn Professor Martin

" Dr. Hagemann.

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums
Monat Januar 1939.

) Schmierölnachbehandlung (Clar)

Für Öle mittlerer Qualität erscheint die Nachbehandlung mit 1.5 % $AlCl_3$, 3 - 4 Stunden bei 170° als günstigste Behandlungsmethode. Das sonachbehandelte Öl ergab nach 3 h im 140° Sauerstofftest eine Temperatursteigerung um 10° . Öle mit hohen Neutralisations- und Verseifungszahlen, wie sie beispielsweise aus Kreislaufdruckbenzin entstehen, sprechen auf die Nachbehandlung ^{schlecht} ~~sehr schlecht~~ an. Auch scheinen länger gelagerte Öle erheblich schwieriger nachzubehandeln zu sein. Als frisch hergestellte Öle. Zur Untersuchung der Lagerfähigkeit nachbehandelter Öle wurden mit verschiedenen Mengen $AlCl_3$ und unter Zugabe verschiedener Inhibitoren hergestellte Öle in Kanistern und Glas vergleichsweise untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass durch lange Lagerung in Glas in ihrem Sauerstofftest zurückgegangene nachbehandelte Öle durch Zugabe von β -Naphthylamin wieder Sauerstoff-fest werden. Die Zugabe von Aluminiummetall bzw. Magnesium und Zink bei der Nachbehandlung ist wirkungslos bzw. schädlich. Es wurde festgestellt, dass die Nachbehandlung der oberen Schicht, die betrieblich sehr viel einfacher ist als die Nachbehandlung der Hertigöle, sowohl hinsichtlich Ölqualität als auch hinsichtlich Ausbeute wesentliche Verbesserungen gegenüber der Ölnachbehandlung gibt, sodass auf Vorschlag des Laboratoriums die entsprechenden Änderungen in der Anlage vorgenommen worden sind (s. Bericht Dr. Gützel vom 4.2.39). Für nicht nachbehandelte Öle wurde bislang noch kein geeigneter Inhibitor gefunden. Für mit wenig Aluminiumchlorid verhältnismässig schwach nachbehandelte Öle erwies sich β -Naphthylamin als sehr gut geeigneter Inhibitor. Eine Reihe anderer Inhibitoren (β -Naphthol

para-Thioresol, 8-Thionaphthol, BS 100, $(C_6H_5)_3SB$ erwiesen sich als ungeeignet. Der von der I.G. empfohlene Inhibitor BS 100 ergibt z.B. einen starken Kupfertest. Auf Grund der vorliegenden Versuche wird vermutet, dass Öle aus höher siedenden Crackbenzinfractionen besser stabilisierbar sind als Öle, in denen grosse Anteile tief siedender Crackbenzine für die Polymerisation verwendet werden.

2) Aromatisierung (Kolling, Rottig)

Das gesamt bis 200° siedende Bensin der Drucksynthese konnte durch Aromatisierung des zwischen 80 und 200° siedender Anteilens mit einer Ausbeute von etwas über 90% auf 65 ungebildet (Ktan Research gebracht werden. In der halbtechnischen Apparatur wurde festgestellt, dass Rohrweiten über 32 mm hinsichtlich Wärmezufuhr bei der Reaktion und Abfuhr bei der Regenerierung anfangen Schwierigkeiten zu machen. Ein 32 mm Rohr von ca. 2 m Länge bewährte sich aber noch sehr gut. Zzt. wird für die Durchkonstruktion der halbtechnischen Anlage eine Reihe von grundsätzlichen Versuchen gemacht, die ^{ES IV} beabsichtigen auf Aromatisierung in Kammern mit Schnellstromzwischenüberhitzung überzugehen, wobei die Temperatur der aufeinander folgenden Kammer entsprechend der absinkenden Aromatenbildungsgeschwindigkeit so gesteigert werden soll, dass die Aromatenproduktion pro g Kontakt etwa für den gesamten Kontakt gleich wird, während heute mit starker Überlastung an der Eintrittsseite gefahren wird. In einem Dauerversuch läuft zzt. ein Kontakt 690 Stunden ohne Abfall der Aktivität. Der Einsatz beträgt zzt. ca. 140 kg/kg Kontakt.

Es wurden Kontaktprüfungen für die Aromatisierung in grossen Umfange aufgenommen, durch die der Einfluss des Reinheitsgrades sowie der Einfluss der Aktivität auf Ausbeute wie Haltbarkeit festgestellt werden sollen.

3) Katalytische Spaltung. (Kolling)

Eine halbtechnische Anlage ist in Bau genommen worden und steht unmittelbar vor der Inbetriebsetzung. Sie soll nach einem besonderem, von Herrn Direktor Alberts vorgeschlagenen Kreislaufverfahren arbeiten, ist aber in ihrer Konstruktion elastisch genug, um auch andere Fahrweisen zuzulassen. Die bisherigen Versuche wurden in einem $2,60$ m langen 32 mm

durchgeführt, das wagerecht lag. Bei 80 - 100 Vol% Einsatz (d.h. Flüssigkeit auf Kontaktvolumen) wurden Umwandlungen über Gramasil von 30 % erzielt. Es wurden 55 % Benzin, 42 % Gas und 3 % Kohlenstoff erhalten. Das Endgas enthält 0.1 % H_2 , 2 % CH_4 , 7 % $C_2H_2 + C_2H_6$, 6 % C_3H_8 , 14 % C_4H_{10} , 32 % C_3H_6 , 16 % $i-C_4H_8$, 22 % $n-C_4H_8$, 12 % C_5H_{10} . Die Zugabe von 10 % Dampf erhöht bei sonst gleichen Ausbeuten den Ungesättigten-Prozentsatz der Gase von 68 auf 77. Bei Herabsetzung des Einsatzes auf 30 Vol% steigt die Umwandlung auf 45 %, das Gas-Benzinverhältnis geht herunter auf 40 Benzin : 55 Gas. Der Anteil der gesättigten KW steigt auf 61 %. Bei Wiedereinsatz der nicht aufgespaltenen Primärbenzinmengen in die Cracking geht die Aufspaltung auf die Hälfte zurück. Das Benzin-Gasverhältnis bleibt aber fast unverändert. Die Benzine werden etwas schwerer siedend und der Wasserstoffgehalt im Endgas geht von 5 auf 20 Vol% herauf. Der Ungesättigten-Prozentsatz im Gase beträgt 56. Interessant ist der hohe iso-Butylengehalt der entstehenden Gase.

4) Isobutylenebestimmung im Fischergasöl (Kolling, Schmits)

Es wurde festgestellt, dass das Fischergasöl der Normaldrucksynthese bei einem Gesamtungesättigtengehalt von 40 - 45 % und einem Gesamtbutylen^{schalt} von 20 - 25 % ca. 6,5 % Isobutylene enthält d.h. also, dass 25 - 30 % des Gesamtbutylens aus Isobutylene bestehen. Für die Butylenbestimmung wurde in Anlehnung an die Arbeiten der Phillips eine neue, sehr gut arbeitende Apparatur entwickelt.

5) Isomerisierung von Butan (Rottig)

Es wurden vorbereitende analytische Arbeiten zur Erfassung von *i*-Butan in Butan begonnen und erste Versuche, die aber noch ergebnislos waren, zur Isomerisierung durchgeführt.

6) Dehydrierung von Propan (Schrieber)

Es wird z.Zt. mit denselben Aluminium-Chrom-Kontakten, wie sie für die Aromatisierung entwickelt worden sind, eine systematische Untersuchung der Dehydrierung in Abhängigkeit von der Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Druck durchgeführt. Die normalen Druckversuche sind bei 560, 580 und 600° bei je etwa 8 verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ausge-

führt worden und haben bisher maximale Umwandlung durch Steigerung der Temperatur bis zu 25 % des Propyleneinsatzes ohne wesentliche andere Aufspaltung ergeben. Wesentliches Augenmerk soll bei den Versuchen auch auf die gemeinschaftliche Dehydrierung von Propan und Butan gerichtet werden, die nach unserer Auffassung unter Anwendung von Unterdruck vor sich gehen muss, während die Amerikaner berichten, dass die gemeinsame Dehydrierung unmöglich ist. Die gemeinsame Dehydrierung würde aber technisch eine wesentliche Vereinfachung bedeuten. Die Stabilität der Kontakte scheint aber vorläufig befriedigend zu sein.

7) Polymerisation von Äthylen (Spiske)

Die Polymerisation von Äthylen über Ipatieff-Kontakten wurde näher studiert und zwar wurden getrennt Dieselöl über ein Tropfglas und Äthylen über eine geheizte, mit Wasser gefüllte Bombe zwecks Erreichung des wichtigen Wassersättigungsgrades über den Kontakt geleitet. Es konnte je nach Durchsatz und Polymerisationstemperatur bis zu 60 % des Äthylens bei einmaligem Durchgang polymerisiert werden. Jedoch war die Siedelage der Produkte noch ungünstig. Die Polymerisation von C_3H_4 wurde noch einmal aufgenommen, um Näheres über die Eigenschaften des Polymerbenzins festzustellen. Sie wird jetzt in senkrecht stehenden Kontaktrohren und unter Zugabe von 1 Mol% Wasser durchgeführt. Die Wasserezugabe bewirkte ein starkes Heruntergehen der Siedekurve, sodass ca. 98 % der Polymerprodukte unter 200° sieden. Es soll auch noch auf Anregung von Herrn Direktor Alberts eine Reihe von Belastungsversuchen vorgenommen werden, um für die Grossanlage günstigste Rohrquerschnitte festzustellen. Diese Unterlagen sind von UOP nicht erhältlich. Ferner sollen noch reine C_4 und reine C_3 Polymerisationen durchgeführt werden, um die Eigenschaften der verschiedenen Polymerbenzine, hergestellt aus Äthylen, Propylen, Propylen + Butylen und Butylen, hinsichtlich Verhalten der Oktanzahl bei der Hydrierung und Bleizusatz usw. festzulegen.

8) Drucksynthese (Dahn)

Der Versuch zur Herstellung von leichten KW wurde mit verdünntem Kontakt mit Silberzusatz angefahren. Bei 75 - 80 % Umsatz betrug die C_4 -Bildung 10 - 12 %. Es wurden ferner

005362

20 % Gasol mit 70 - 80 % Olefinen und 30 % KV bis 200° mit 70 % Olefinen erhalten. Die Temperaturen betragen 240 - 250°. Das Kreislaufverhältnis betrug 1 : 8. Das CO - H₂ Verhältnis wurde dem Verbrauch angepasst und beträgt 1 : 1,6. Der Durchsatz betrug 2 l/ g Co und Stunde d.h. er war gerechnet auf Kubikmeter Ofeninhalt gleich geblieben. Kontakte verschiedener Reduktionswerte zeigten, dass niedrigere Reduktionswerte wesentlich günstiger bezüglich der C₄-Bildung sind. Die Versuche laufen z.Zt. bei normalem Druck, sollen aber nach einiger Zeit auf Kreislaufdruck umgestellt werden. Interessant ist, hauptsächlich zu untersuchen, ob diese normalen Co-Kontakte mit geringem Reduktionswert andere und bessere Resultate liefern als verdünnte Kontakte. Es ist zu vermuten, dass die Kontakte mit niedrigem Reduktionswert eine gewisse Aktivitätsreserve haben und vielleicht unter Vermeidung von Überaktivität längere Laufzeiten ergeben.

9) Isomerisierung von Butylen (Dahn)

Die Isomerisation von Butylen wurde an Granusil, Superfiltral, Ipatieff-Kontakten und sauren Aluminiumphosphatkontakten untersucht. Im günstigsten Falle konnte der Gehalt an Isobutylen verdoppelt werden.

10) Raffination von Polymerbenzin (Dahn)

Über eine Reihe von Raffinationsversuchen, die mit Polymerbenzin durchgeführt wurden, ist ein Bericht in Vorbereitung.

11) Isomerisierung von Heptan (Stuhlpfarrer)

a) Isomerisierung von n-Heptan mittels AlBr₃

Eine Temperaturerhöhung während der Reaktionszeit scheint auf die Umsetzung keine-n oder einen ^{un}günstigen Einfluss zu haben. Während bei Zimmertemperatur ca. 54 % Isomere entstehen und ca. 46 % n-Heptan unverändert bleiben, wurden bei einer Versuchstemperatur von 50° nur etwa 45 % Isomere und bei Siedetemperatur (98°) nur etwa 35 % Isomere festgestellt.

b) Isomerisierung von n-Heptan mit $AlCl_3$ + HCl unter Druck.

Diese Versuche sollen die Dauer der Versuche wesentlich herabsetzen. Die Versuchsdauer betrug daher nur 7 Stunden, wie bei den Versuchen mit Al-Pulver + HCl . Als Kontakt wurde $AlCl_3$ + HCl verwendet. Die Temperatur wurde von 130° auf 200° im Ölbad variiert, wobei der Druck (Anfangsdruck 50 atü HCl) von 60 bis 250 atü variierte. Nach dem Erkalten war der Druck ca. 30 atü. Das Gas bestand zum größten Teil aus niedrigen KW und aus Wasserstoff. Es konnten nur 30 - 20 % Isomere festgestellt werden. Mit steigender Temperatur scheint die Isomerisation zurückzugehen.

c) Versuche zur Isomerisation von AK-Benzinen (hydriert)

Bei der Isomerisation von AK-Benzin (hydriert) konnten bis jetzt noch keine einheitlichen Resultate erzielt werden, da die Schwankungen in der Klopfzahlbestimmung ausserordentlich gross sind.

d) Isomerisierung von Drucksynthesebenzin.

Drucksynthesebenzin vom Siedebereich $100 - 200^\circ$ (KZ = 150) mit einer Jodzahl von 29.6. Durch Einwirkung von $AlCl_3$ + HCl konnte eine OZ-Steigerung von 34 Einheiten erreicht werden, wodurch der in letzten Monatsbericht angegebene Wert reproduziert erscheint.

Bei Verwendung von Al-Pulver und HCl konnten die OZ sogar um 40 bis 46 Einheiten gesteigert werden. Auch hierzu ist zu bemerken, dass die Klopfzahlen bedeutende Schwankungen aufweisen.