

den 15. Juli 1938.

005396

Streng vertraulich !  
=====

Herrn Professor M a r t i n ,  
" Dr. H a g e m a n n .  
-----

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums  
Juni 1938.

1.) Halbtechnische Versuche zur Schmierölherstellung.  
(Gottschall)

In der halbtechnischen Anlage wurden für Versand zu Versuchszwecken einige mit Granusil nachbehandelte Öltypen hergestellt.

Dem Benzol-Verband wurden 4 Öltypen zur Verfügung gestellt und zwar ein mit Aluminiumchlorid nachbehandeltes Öl, mit Granusil nachbehandeltes Öl, ferner das mit Aluminiumchlorid nachbehandelte Öl ein zweites Mal und zwar bei ca. 60° mit Tonsil-Schwefelsäure nachbehandelt und schliesslich ein sehr schwach mit aktiviertem Kontaktöl nachbehandeltes und ein zweites Mal mit Tonsil-Schwefelsäure nachbehandeltes Öl. Bei den Fahrversuchen auf dem Nürburgring in Opel Blitz-Lastwagen erwiesen sich alle Öle als durchaus gut. Am besten hielt sich das Öl 1), die beiden nächsten Öle hielten sich etwas schlechter, am schlechtesten hielt sich das letzt genannte Öl. Das erste Öl dürfte etwa dem Valvoline gleichwertig sein, während Öl 2) und 3) sich hinsichtlich Anstieg der Verseifungszahl und der Viscosität um eine Kleinigkeit schlechter als Valvoline gezeigt haben.

2.) Laborversuche zur Schmierölherstellung. (Clar)

Die Nachbehandlung mit Granusil wurde weiter studiert. Alle mit Granusil behandelten Öle zeigen nach einer gewissen Induktionsperiode einen starken Anstieg der Oxydierbarkeit. Die Induktionsperiode konnte bei Einleiten von Sauerstoff bei 140° teilweise bis auf über 5 Stunden gebracht werden, wobei sich mit Salzsäure <sup>erfrähtes</sup> aktiviertes Gra-

095397

Granusil als besonders wirksam erwies. Es treten aber noch gewisse Schwankungen in der Güte der Öle auf, von denen unklar ist, ob sie auf die Behandlung oder auf die Untersuchungs-  
methode zurückzuführen sind. Ebenso scheint die Oxydations-  
beständigkeit der mit Granusil behandelten Öle von der Lagerung und von dem Gefässmaterial abhängig zu sein. Eisen wirkt fraglos verschlechternd, während Weissblechkanister merkwürdigerweise verbessernd auf die Sauerstoffbeständigkeit zu wirken scheint. In Glasgefässen wurde eine Verkürzung der Induktionsperiode mit der Lagerungszeit festgestellt.

Das Granusil hat eine gewisse Crackwirkung. Besonders frisches ~~ist~~ Granusil adsorbiert anscheinend Teile des Öles, die bei der Erhitzung fraglos unter ~~Wasserstoffabgabe~~ Wasserstoffabgabe gespalten werden. Der Wasserstoff bewirkt eine Hydrierung des Öles, die sich in einem starken Absinken der Jodzahl äussert. Verwendet man Granusil mehrfach, so sinkt die Crackwirkung und entsprechend steigt die Ausbeute z.B. von 82 % auf 94 %. Die Jodzahlanderung bei der Zeitbehandlung ist praktisch null, dagegen bleibt merkwürdigerweise der gute Einfluss auf die Oxydationsbeständigkeit bestehen bzw. wird er noch gesteigert.

Die Behandlung der Öle mit Schwefel hat weiterhin sehr günstige Resultate hinsichtlich Erhöhung der Oxydationsbeständigkeit ergeben. Grössere Schwefelmengen sind unbedingt zu vermeiden, da Geruch und Verseifungszahl sehr leiden. Eine Menge von 0.1 % Schwefel erwies sich vorläufig als unterer Grenzwert, wobei die Behandlung der Öle zweckmässig in Gegenwart eines Vulkanisationsbeschleunigers und zwar Hexametylen-tetramin stattfindet. Die mit Schwefel behandelten Öle zeigen keine Induktionszeit mehr. Durch eine Kombination von Granusil- und Schwefel-Behandlung ist es gelungen, die Verseifungszahlen der geschwefelten Öle auf einen günstigen Wert zu bringen. Es dürfte hier die Aussicht bestehen, mit sehr kleinen Verlusten gut haltbare Öle zu bekommen, von denen auch eine gute Lagerstabilität zu erwarten ist, da die Metalleinflüsse durch Schwefel anscheinend weitgehend ausgeschaltet werden. Auch eine Behandlung mit Aluminiumchlorid und Schwefel bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen erscheint aussichtsvoll. Zusätze von Faktis haben eine wesentlich schlechtere Wirkung als Schwefelzusätze. Die Zugabe des schwefelhaltigen <sup>Durchschnitt</sup> ~~Flü.~~-Inhibitors "BS 5 S" erwies sich als wirkungslos.

005393

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung oxydationsbeständiger Öle scheint sich durch Fahren der Synthesen bei hohen Temperaturen zu ergeben, doch dürfte hier ein starker Ausbeuteverlust eintreten.

Der im vorigen Monatsbericht erwähnte merkwürdige Effekt bei gleichzeitiger Behandlung eines Öles mit Aluminiumchlorid und Luft erwies sich als nicht klar reproduzierbar.

### 3) Paraffin cracking. (Gottschall)

Die Crackversuche zur Herstellung von Dieselöl aus Paraffin wurden aufgenommen. Das Ausgangsprodukt musste im Vakuum nachdestilliert werden, um wirklich  $320^{\circ}$  als Siedeanfangspunkt zu erreichen. Es erwiesen sich kleine Umbauten der Anlage als notwendig.

### 4.) Acetylenanlage. (Kolling)

Der Acetylenofen war ab 15.6.38 durchlaufend in Betrieb. Die im vorigen Monatsbericht erwähnten Änderungen haben sich als voll wirksam erwiesen. Bei einem Einsatz von  $50 - 80 \text{ m}^3$  65er Methan-Fraktion und 0.1 ata Vakuum wurde ein Reaktionsgas mit 8 - 9 % Acetylen erhalten entsprechend 45 % Umwandlung und 40 % Zerstörung. Bei Verschlechterung des Vakuums auf 100 - 120 mm wurden bei nur 40 % Umwandlung 45 % Zerstörung beobachtet. Eine kleine Schwierigkeit ergibt sich insofern, als der Heizgasbedarf des Ofens grösser geworden ist. Die neue Kopfkonstruktion ergibt eine zu grosse Abstrahlfläche in der heissesten Zone. Es wird eine bessere Isolierung anzubringen sein. Nachdem der Ofen einwandfrei läuft und die Mannschaft eingearbeitet ist, ist mit den Waschversuchen begonnen worden, die vorläufig wie erwartet verlaufen.

### 5.) Aromatisierung. (Kolling, Rottig)

Das Arbeiten mit A-Kohlefreien Kontakten hat recht bemerkenswerte Fortschritte gemacht. Ein Bimstein-Chromoxyd-Zersetzungskontakt brachte bei einem über 1 monatlichen Betrieb ohne jede Ermüdungserscheinung aus Heptan bei einmaligem Durchsatz 52 Gew.% Toluol. Auf die umgewandelten Produkte betrug die Ausbeute 80 % Toluol, also fast gleich der theoretischen Ausbeute. Die Regenerierungszeit konnte nach

Durchschnitt

einstündigem Betrieb auf  $1/4$  Stunde gekürzt werden. Reinoktan mit der Jodzahl Null konnte über dem gleichen Kontakt ebenfalls mit 50 Vol% Ausbeute aromatisiert werden bei einmaligem Durchgang. Es fallen <sup>auf Grund unvollständiger Reaktion</sup> 75 % Aromaten an, also etwas weniger als beim Heptan. Ausserordentlich störend wirken bei diesen Kontakten einwandfrei die Olefine, sie werden polymerisiert und die Polymerisate decken den Kontakt ab. Es wurde aber im gebrannten Magnesit ein Trägermaterial gefunden, das auch die Umsetzung von Olefinen mit recht befriedigenden Ausbeuten gestattet. Die neusten Versuche mit Chromkontakten, die durch Zersetzung von Ammoniumchromat hergestellt wurden, ergaben bei einmaligem Durchgang Ausbeuten von bis 90 % an Aromaten. Die Kontakte sind bisher tadellos regenerierbar. Wir hoffen von der Kombination Magnesit als Trägermaterial und Ammoniumchromat auch für die bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallende Paraffin-Olefin-Mischung günstige Umsetzungsergebnisse.

6.) Alkoholherstellung. (Spiske, Schmitz, teilweise mit Dr. Grimme, Rheinpreussen gemeinsam)

Es wurde besonders die Verseifung im halbtechnischen Betrieb durchgeführt. Die erst in einem ausgemauerten Gefäss (200 l Inhalt) mit Innenheizung, wobei als Innenheizung Tauchsieder verwendet wurden, durchgeführten Versuche ergaben sehr starke Gasentwicklung, die an den aus dem Flüssigkeitsbade herausragenden überhitzten Teilen des Tauchsieders eintrat. Nach Einbau einer Bleischlange wurde normale Gasentwicklung von ca. 2 - 4 % erhalten. Für die Absorptionsversuche erwies sich die 2-stufige Absorption als sehr günstig. Die Regenerierung der Schwefelsäure im halbtechnischen Betrieb durch Eindampfen bei 35 mm Vakuum verläuft glatt. Die Entschwefelung der Polymerbenzine ergab gleichfalls sehr günstige Resultate. Im ganzen gesehen verlaufen alle Versuche so glatt, dass Rheinpreussen die Anlage bei Lurgi fest bestellt hat. Einige Fragen bei der Azeotropen Destillation sind noch zu klären.

7.) Polymerisation. (Spiske)

Es wird an dem Auftrag, 300 kg Polymerbenzin herzustellen, gearbeitet. Zu diesem Zwecke wurde ein Ofen erstellt

005490

8.) Drucksynthese. (Dahm)

Die bei der Verwendung von Kobalt-Thorium-Kontakten, deren Trägermaterial aus 70 % Kieselgur und 30 % A-Kohle bestand, beobachtete Alkoholbildung wurde näher untersucht. Die anfallenden Produkte bestanden zu 20 % aus Olefinen, 65 % Paraffinen und 15 % Alkoholen, von denen 1 % Äthylalkohol, 2 % Isopropylalkohol, 5 % Isobutylalkohol, 5 % Isocamylalkohol und 2 % Hexylalkohol waren. In der Normaldrucksynthese eingesetzte A-Kohlekontakte mit steigendem Kobaltgehalt ergaben Abfallen der Aktivität mit zunehmendem CO-Gehalt, wobei die Siedelage der Produkte unwesentlich schwerer wurde. Da in der Drucksynthese statt der erwarteten Paraffinbildung Alkoholbildung eintritt, dürften diese Kontakte zur Paraffinherstellung ungeeignet sein. Mit Gramsil als Trägermaterial hergestellte Kontakte lassen sich anscheinend ausserordentlich schwer reduzieren, sie gaben bisher keine Flüssigprodukt-Ausbeute. Eine Batterie mit <sup>100</sup> 4 Öfen mit je 100 ccm Kontaktraum für Hochdruckversuche wurde fertiggestellt.

9.) Dehydrierung von Propan.

Aluminium-Magnesium-Oxyd - Gemische, die bei 750° nach langsamer Entwässerung kalziniert wurden und mit 4.5 % Vanadiumoxyd versetzt waren, ergaben bei 1 - 1.4 % Äthylen 22.7 % Propylen. Die Regenerierbarkeit der Kontakte war gut. Unter Berücksichtigung der Expansion beträgt die Umwandlung ca. 35 %.

