

Über die Tätigkeit unserer Laboratorien ist folgendes zu berichten:

Eisen-Katalysatoren.

Die Versuche über die vorwiegende Erzeugung von Dieselöl brachten weitere Aufschlüsse über die Abhängigkeit der Siedelage von der Heratellung und Zusammensetzung der Katalysatoren. Von den Fällungsmitteln ergibt unter sonst gleichen Bedingungen Natrium-Karbonat mehr Benzol und Gasöl, Natrium-Hydroxyd die grösste Ausbeute an Schweröl und Kalium-Hydroxyd die beste Paraffinausbeute.

Über die Abhängigkeit der Siedelage von Kupfergehalt gibt nachstehende Tabelle Aufschluss:

Kontakt	Paraffin	Öl	Benzin
100 Fe- 5 Cu	65	15	20
100 Fe-2 Cu	55	25	20
100 Fe-1 Cu	48	27	25
100 Fe-- --	15	25	60

Hiernach scheint zwischen 0 - 1% Kupfer noch ein Optimum an Gasausbeute zu liegen. Versuche darüber sind im Gange.

Ferner wurde versucht, die Ausbeute an Schweröl durch Erhöhung von Kreislauf und Temperatur zu vermehren mit einem Paraffin bildenden Katalysator. Es wurde folgende Verschiebung erzielt:

Temp:	235°	250°
Kreislauf:	1 + 2	1 + 8
Schweröl-Anteil:	9%	30%

Polymerisation.

Die in der Druckdestillation der LT-Anlage gewonnene iso-Isentylen-Fraktion wurde in einem Wassermantelofen polymerisiert. Es wurde eine Kontaktleistung von 370 kg Benzin/kg Kontakt erreicht. Ca. 65 % dieses Benzins siedeten zwischen 60 und 165°, 20 - 25 % sind unpolymerisiertes Pentan, 10 % siedeten zwischen 165 und 200°, ca. 3 - 5 % über 200°. Die Polymerisation lief einwandfrei.

Olefinierung.

Bei der Olefinierung langkettiger Paraffine von Typ C<sub>12</sub> durch Bromierung und Debromierung unter Autoxydation des dabei entstehenden Bromwasserstoffs und Verwendung des Broms im Kreislauf wurden bis zu 70 % Olefine bei einmaliger Durchführung des Prozesses erhalten. Die Ausbeute ist dabei fast 100%ig, sodass dieser Olefinierungsweg interessant erscheint.

Ethenisynthese.

In einem nur 90 cm hohen Syntheserohr konnten bei einem Durchsatz von 5 l Synthesegas pro 1 g Kobalt/Std. bei einer Temperatur von 200° über längere Zeit eine Umsetzung von 50 % ohne jede Methanbildung gehalten werden. Eine Kontakt Erneuerung wurde in dieser Zeit nicht vorgenommen. Bei Umsetzung in 3 Stufen müsste man hier schon auf 180 - 190 g Flüssigprodukte pro m<sup>3</sup> Synthesegas kommen können. Eine entsprechende Apparatur ist im Bau.

Der Gefolgschaftsstand war im Monat Dezember 1940 1.767 Arbeiter, davon für die Verladung tätig 140 Arbeiter.

gez. M a r t i n

In der Synthese-Anlage ergab sich eine durchschnittliche Ausbeute an flüssigen Produkten einschl. Gasol von 141,8 g/Min<sup>3</sup> Idealgas. Die Produktion an flüssigen Produkten beträgt 4.593 t und einschl. Gasol 5.125 t.

In der Paraffinfabrik wurden 183 t Tafelparaffin einschl. Weichparaffin, 337 t Hartwachs aus eigener Erzeugung und 167 t Hartwachs aus Moesch-Anlieferung erzeugt, zusammen 687 t.

In der Schmierölanlage wurden insgesamt 740 t Schmieröl erzeugt einschliesslich der im Rohöl vorhandenen Mengen.

Über die Tätigkeit unserer Laboratorien ist folgendes zu berichten:

#### Synthese.

Es sollte der Einfluss von geringen Mengen Ammoniak auf die CO/H<sub>2</sub>-Umsetzung der Synthese untersucht werden. Dem Sygas wurden rund 0,5 g NH<sub>3</sub> / m<sup>3</sup> zugesetzt. Bis zu 550 Betriebsstunden betrug der Unterschied der Kontraktion 2 bis 4 %. Die Kontraktion liegt bei den mit ammoniakhaltigem Sygas betriebenen Kontakten bei konstanter Temperatur von 185° nach dieser Betriebszeit bei 64 %, während die Vergleichskontakte unter gleichen Bedingungen 66 - 68 % zeigten. Durch die Gasausfälle traten Kontakterschütterungen auf, die vorzeitigen Abbruch der Versuche und neue Durchführung nötig machten.

Die Sauerstoffaufnahmeleistung unseres Co-Mischkontaktes aus einem H<sub>2</sub>/CO-Gemisch wurde im Temperaturgebiet von 20 - 175° untersucht. Bei Temperaturen bis 160° ist eine Sauerstoffaufnahme nur kurzfristig (wenige Stunden) zu beobachten. Ober 160° in einem Temperaturgebiet, in dem also die CO/H<sub>2</sub>-Umsetzung vor sich geht, wird der Sauerstoff-Gehalt der bei diesem Versuch 0,8 Vol. % betrug, auf unter 0,02 Vol. % erniedrigt. Aufgrund der langen Versuchszeit bei dieser Temperatur kann keine Oxydation des Cobalts, sondern nur eine Umsetzung des Sauerstoff mit Wasserstoff bzw. Kohlenoxyd vorliegen.

Dur Reinigung irgendwelcher Gase von geringen Spuren  $O_2$  kann also der Cobalt-Mischkontakt bei Temperaturen unter  $150^\circ C$  nicht benutzt werden.

Motorischer Versuchstand für Schmierölprüfung.

Unsere synthetischen Schmieröle SS 2005 und SS:2066 die ähnlicher Zusammensetzung und Herstellung waren, wurden mit einem anerkannt guten Flugmotorenöl aus natürlichen Mineralölen und zwar mit Rotring D verglichen.

In Bezug auf Ringstecken (Postbaeken der Kolbenringe bei längerem Betrieb) verhielten sich unsere Öle eindeutig günstiger als Rotring D. Erprobungsstellen der Luftwaffe Rechlin und Traventide stellten fest, dass im BMW-Motor 132 bei Rotring D die Ringe nach 7 - 8 Stunden festsaßen, während bei dem Syntheseöl nach 8 - 9 Stunden zwar ein geringer Leistungsabfall zu verzeichnen war, aber in keinem Falle auch nach 10 - 12 Stunden trat ein Ringstecken auf. Unter verschiedenen Temperaturbedingungen und insbesondere bei höheren Temperaturen waren die Laufzeiten bis zum beginnenden Ringstecken mit unserem Öl wesentlich länger als mit Rotring D.

Der Ölverbrauch betrug sowohl bei den genannten Erprobungsstellen als auch bei uns bei Verwendung unserer Öle nur ca. 50 % gegenüber dem Rotring D.

Der Oberraum im Zylinder war ungefähr derselbe wie bei Rotring D.

Die Viskosität des verbrauchten Öles war bei unserem Öl nur in geringer Weise vermindert, sodass auch hier ein günstigeres Verhalten als bei Rotring D festzustellen war. Die Ablagerungen auf dem Kolbenboden und an den übrigen Motorteilen waren bei allen Versuchen gering.

Nach diesen Erprobungen im Einsylindermotor ist ins Auge gefasst, Probelaufe mit grösseren Motoraggregaten vorzunehmen.

Der Gesamtgesellschaftsstand war im Monat Dezember 1940 783 Arbeiter.

In der Katalysatorfabrik wurden 114 Ofenfüllungen Kontakt hergestellt, die sämtlich zum Versand kamen. Die von den Kontaktbesitzern zurückgelieferten Kontakte hatten teilweise einen sehr hohen Paraffingehalt. Dazu enthielten einige Kontakte aussergewöhnliche Ver-unreinigungen durch Fremdkörper, sodass die Verarbeitung im Betrieb besonders erschwert war. Die Reduktion musste am 14. November infolge Stromausfalls plötzlich abgestellt werden. An diesem Tag wurde durch Stromschwächen die Produktion um 8 Stunden unterbrochen. Es trat dadurch ein Ausfall von 12 Kontakten ein.

Die Regenerierung wurde infolge verminderten Einganges an ausgebrauchter Kontaktmasse im Berichtsmonat nicht voll ausgeführt. Es wurden einschl. der Umlaufmenge zurückgewonnen:

102,3 t Co.  
4,9 t ThO<sub>2</sub>  
7,5 t MgO

Es wurden im November 795 t Feinreinigungsmasse hergestellt.

Über die Tätigkeit unserer Laboratorien ist folgendes zu berichten:

#### Katalyt. Spaltanlage.

Die Anlage, deren Resultate zum Bau der Großanlage verwendet werden, lieferte zuletzt folgende Ergebnisse.

Bei 15 Vol.-% Gasbleinatz und einer Dampfzugabe 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.-% Benzin, 20 Gew.-% C<sub>2</sub>, 27 Gew.-% C<sub>4</sub>, 17 Gew.-% C<sub>3</sub>, 1 Gew.-% C<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>, 1,5 Gew.-% Kohlenstoff, 6,5 Gew.-% unausgewiesene Verluste. Die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe enthielten 68 % Olefine und 55 % iso-C<sub>4</sub>. Die C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe enthielten 85 % Olefine. Bei Rücklaufspaltung ergaben sich fast die gleichen Zahlen, lediglich der Kohlenstoff stieg auf 4,7 % an.

#### Herstellung von Olefinen.

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 Celanox gebildet werden. Als brauchbare Kontakte für die Abspaltung erwiesen sich Bauxit, Pimstein, Granusil.

Es wurde eine besondere Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd und Sauerstoff im Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch der  $\text{NH}_3$ -Synthese ungenutzt, bei welcher über einen besonderen Nickelkontakt das CO in  $\text{CH}_4$  und der Sauerstoff in Wasser übergeführt wird. Es wird die Kontraktion ermittelt.

Nickelkatalysatoren.

Besonders in Angriff genommen wurden Versuche zur Fraktionierung von möglichst/olefinreichem Schweröl.

Zink und Vanadium gaben als aktivierende Zusätze durchweg höhere Ausbeuten an Schweröl als die entsprechenden Kalziumkatalysatoren.

Charakteristisch ist die Wirkung des Kupferzusatzes. Kupferfreie Katalysatoren geben vorwiegend leicht siedende Produkte (z.B. 60 % Benzol) und relativ viel Me. an. Mit zunehmendem Kupfergehalt steigt der Paraffinanteil, während bei 0,5 % - 2,0 % ein Optimum für die Schwerölbildung zu liegen scheint, bisher max. 35 % Schweröl ( $180 - 330^\circ$ ).

Petteuren.

Es wurde gefunden, dass aus wässrigen Natronseifenlösungen dann Kalkseifen in gut filtrierbarer Form ausgefällt werden können, wenn der  $p_{\text{H}}$ -Wert der Na-Seifenlösung nicht über 7,2 liegt.

Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte.

In der MD - Synthese wird zu diesem Zweck ein 4 m - Mannesmann-Doppelrohrföfen mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 betrieben. Der Ofen ist nun 100 Betriebstage alt und brachte bisher folgendes Ergebnis:

Temperatur	197 - 206° C
CO + $\text{H}_2$ -Umsatz	62,5 %
Ausbeute an flüss. Prod.	
$\frac{\text{g}}{\text{Nm}^3}$ Nutzgas einstufig	116 g (incl. Gasöl)
Benzin - 200° C	51 Gew. % mit rd. 60 Vol. % Olefine
Öl - 200 - 320° C	25 " " " 42 " "

Der Versuch "ohne Herausnahme des Benzins aus dem Kreislauf" brachte bisher folgendes Ergebnis (gegenüber der Fahrweise "mit Herausnahme"):

- die Siedelage des Gesamtproduktes bleibt unverändert;
- die Vergasung wird nicht größer;
- der Abfall des Olefingehaltes im Benzin bis zu 200° C ist unbedeutend und beträgt nur 2 Vol. %, d.h. von 60 auf 58 Vol. %

Bedeutend ist bei dieser Fahrweise bei gleichbleibender Produktion die starke Verschiebung der Nikondensat und A.K.-Benzinmenge in der Kondensations- und A.K.-Anlage:

<u>Ohne Benzin im Kreislauf</u>	<u>Mit Benzin im Kreislauf</u>
Paraffingas 14,6 Gew.%	13,8 Gew.%
Nikondensat 53,7 "	71,0 "
A.K.-Benzin 31,7 "	15,2 "

Besonders bemerkenswert ist hierbei die Siedelage des anfallenden A.-K.-Benzins:

<u>Ohne Benzin im Kreislauf</u>	<u>Mit Benzin im Kreislauf</u>
Siedebeginn 32° C	27° C
bis 140° C 90 Gew.%	96 Gew.%
Siedende 180° C	145° C

Hieraus erkennt man eindeutig, dass

- die A.K.-Anlage bei der Fahrweise "mit Benzin" nur die Hälfte an Benzin aufzunehmen hat und
- das A.K.-Benzin von siedelagemaßig besserer Qualität ist und einen nicht so langen Siedeschwanz zeigt.

Die Ursache für den Abfall der A.K.-Benzinmenge bei der Fahrweise "mit Benzin im Kreislauf" ist in der Erhöhung des Benzin-Partialdruckes im Ofenausstrittsgas zu suchen.

Für Parallelversuch zur Herstellung olefinreicher Produkte in der MD-Synthese brachte bisher folgendes Ergebnis:

Im Gegensatz zum MD-Synthesofen <sup>von</sup> musste dieser zur Beibehaltung eines CO + H<sub>2</sub>-Umsatzes/ ~~knapp~~ 60 % in der Temperatur stetig erhöht werden und lag nach 30 Betriebstagen bei 206° C, d.h. bei einer Temperatur, die zu fahren in der MD-Synthese erst nach 8) Betriebstagen notwendig wurde. Eine Zwischenbelegung mit H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> war ohne Erfolg.

Der Gefolgschaftstand war im Monat November 1940 1 764 Arbeiter (ohne Einberufene), davon für die Verladung vorübergehend tätig 140 Arbeiter.

gez. K a r t i n .

Über die Tätigkeit unserer Laboratorien ist folgendes zu berichten:

Multitechnische Anlage zur katalytischen Krackung.

Die Anlage wurde während des ganzen Monats praktisch ohne Unterbrechung gefahren. Die anfängliche Überaktivität des Kontaktes schwand allmählich, sodass der Kontakt heute normale Aktivität aufweist. Gleichzeitig stiegen die Olefingehalte an, sodass bis über 80 % Olefine im Spaltgas erreicht wurden. Die Kohlenstoffabscheidung liegt statt bei 4, bei etwa 5 1/2 bis 6,5 %, also etwas zu hoch. Dagegen ist die Methan- und  $C_2$ -Bildung mit ca. 2 % sehr niedrig gegenüber den Laboratoriumswerten. Eine systematische Versuchsreihe, bei der bei gleicher Aufspaltung, aber verschiedener Benzinbelastung die Aufenthaltsdauer durch die verschiedenen Dampfzugaben ausgeglichen wurde, zeigte eindeutig die Wirkung des Wasserdampfzusatzes auf die Olefinausbeuten, die von 64 auf 81 % stiegen bei Erhöhung des Wasserdampfzusatzes von 20 auf 110 Teile flüssiges  $H_2O$  auf 100 Vol. Teile flüssiges Benzin. Es gelang, selbst bei wesentlich höheren Belastungen als ursprünglich vorgesehen, mit der Luftblaszeit von 25 Minuten auszukommen, wobei allerdings der Gegendruck der gesamten Apparatur bis auf ca. 6 m Wassersäule stieg. Sehr bemerkbar macht sich bei der Kühlung die Zugabe von Wasserdampf zur Luft.

Der Einbau des Berylphosphat-Kobalt-aktivierten Bleichkontaktes soll erst nach Abschluss mehrerer noch vorgesehener Versuchsgruppen erfolgen. Die Druckdestillation befindet sich in Umbau; die bisher vorliegenden Resultate waren sich nicht voll befriedigend hinsichtlich Trennschärfe der  $C_3$ - und  $C_4$ -Fraktion. Die Polymerisation wurde längere Zeit durchgeführt und läuft voll befriedigend. Wir haben in etwa vierzehntägigen Versuchen bei 16 l/h Flüssiggasol-Einsatz und einer Temperatur von etwa  $195^\circ$  94 % Umsetzung erhalten. Der angeschlossene Stabilisator arbeitet gleichfalls absolut einwandfrei. Nach diesen Erfahrungen werden die beiden anderen



Polymerisationen für  $C_3$  und  $C_4$  fertiggestellt. Bislang wurde diese Fertigstellung durch Fehlen der automatisch-elektrischen Schaltelemente noch verzögert, die nunmehr eingetroffen sind. In der ersten Versuchsperiode wurden 1.350 l Poly-Benzin hergestellt.

Die Hydrierung wird in den nächsten Tagen angefahren werden. Die Rerun-Destillation ist gleichfalls in Betrieb genommen worden und arbeitet einwandfrei, ebenso arbeitet der Kompressor und damit die  $C_3$ - $C_4$ -Gewinnung aus der katalytischen Spaltung voll befriedigend.

#### Hydrierung von aromatisierten Benzinen.

Die Versuche zur Hydrierung der Olefine in aromatisierten Benzin bei Temperaturen von  $350^\circ$ , Drucken von 10 atü, über Chromkontakten bei einem Wasserstoff-Benzin-Dampf-Verhältnis 1 : 3 bis 1 : 4 wurden praktisch abgeschlossen. Es gelingt, in Dauerversuch aromatisiertes Benzin mit einer Ausgangszahl von 22,9 auf eine Jodzahl zwischen 1 und 0,0 zu hydrieren, ohne einen messbaren Angriff auf die Aromaten. Einige Liter hydriertes Benzin stehen für eventuelle Versuche bei der Heleannu-Gesellschaft bereit.

#### Sauerstoff-Kohlenoxyd-Feinbestimmung.

Die Feinbestimmung von Kohlenoxyd-Sauerstoff im Synthesegas der Ammoniaksynthese durch gewichtsmässige Erfassung des über Hydrierungskontakten aus Sauerstoff und Kohlenoxyd gebildeten Wassers wurde ausprobiert und mit gutem Erfolg praktisch zum Abschluss gebracht. Die Messung des Wassers auf optischen Wege durch Beschlagenlassen eines Spiegels und auf elektrischen Wege durch Adsorption und Messung der adsorbierten Mengen mittels Änderung der Kapazität eines Schwingungskreises haben nicht zu den gewünschten Erfolgen geführt.

Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte.

a) Der mit Wassergas betriebene MD-Synthesofen 10 - 4 m Mannesmann-Doppelrohrföfen - im Kreislauf 1 + 3 musste in der Temperatur nach 50 Betriebstagen von 200 auf 203,4° C erhöht werden, um den notwendigen CO + H<sub>2</sub>-Umsatz von rd. 63 % unter normaler Belastung des Ofens im weiteren Verlauf dieses Versuches zur Herstellung olefinreicher Produkte zu halten.

Die Mittelwerte der Aufarbeitung vom 61. - 65. Betriebstage waren:

Temperatur	203,4° C
Kontraktion	53,5 %
CO-Umsatz	48,5 %
H <sub>2</sub> -Umsatz	75 %
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz	63,3 %
Prakt. CO-Verfl.-Grad	77,5 %
Ausbeute an flüss. Prod. g/Nm <sup>3</sup> Nutgas	105

Benzin - 200° C 51 Gew.-% mit rd. 60 Vol.-% Olefine,  
 Öl 200- 320 " 25 " " " 40 " " .

Der Ofen wird seit einigen Tagen ohne Korenaahme des Benzins aus dem Kreislaufes betrieben, um festzustellen, ob hierbei

- eine Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes aufkommt,
- die Vergasung grösser wird,
- die flüss. Produkte, vor allem das Benzin, stärker abgekühlt werden.

Der Ofen ist heute 78 Betriebstage alt, abzüglich sämtlicher Stillstände; er läuft seit 18 Tagen unverändert mit einem CO + H<sub>2</sub>-Umsatz von rd. 63 % bei 203,4° C und konnte zuvor 20 Tage mit dem gleichen Umsatz bei 200° C gefahren werden. Bis heute zeigt sich im CO + H<sub>2</sub>-Umsatz keine fallende Tendenz, sodass mit einer längeren Laufzeit bei 203,4° C gerechnet werden kann.

b) Der in der MD-Synthese betriebene Ofen 9 - Lamellenofen - mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 brachte in seiner 30tägigen Laufzeit bei einem durchschnittlichen CO + H<sub>2</sub>-Umsatz von rd. 60 %

in Bunsin	- 200°C rd. 67 % Olefine und
in Cl	200 - 320°C rd. 42 % " ,

d.h. nicht wesentlich mehr, als in der MD-Synthese mit Wassergas im Kreislauf. Der Ofen musste aber, um den gewünschten CO + H<sub>2</sub>-Umsatz von mindest. 60 % zu halten, laufend in der Temperatur erhöht werden und lag nach 30 Betriebstagen mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 schon bei 206°C. Diese hohe Temperatur überrascht weiter nicht, da Wassergas- und Kreislaufbetrieb ohnehin höhere Temperaturen erfordern. Es war aber nicht möglich, wie in der MD-Synthese den Ofen länger bei einer Temperatur zu fahren. Eine Erhöhung der Temperatur über 206°C hinaus erschien unzweckmäßig; der Ofen wird aus diesem Grunde zur Zwischenbelegung mit H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> behandelt.

Nach dieser 1. Versuchsperiode scheint es auch bei Wassergas im Kreislauf in der MD-Synthese bezüglich der Lebensdauer des Kontaktes ähnlich wie bei Sygasbetrieb im geraden

4) Durchgang in der MD-Synthese zu sein, d.h. ohne Zwischenbelegung geht es hier nicht.

Der Gefolgschaftsstand war im Monat Oktober 1940 2.056 Arbeiter, davon für die Verladung tätig 140 Arbeiter.