

004445

Abt. III - R1a/Mn.

17. August 1942.

Streng vertraulich

Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann

Sekretariat Hg.	
Eingang:	17.8.42
Lfd. Nr.:	1000
Beantw.:	16

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums.
Monat Juni/Juli 1942.

1.) 17-Anlage (Dr. Kolling).

Zur Prüfung der im Maibericht mitgeteilten Aufspaltung des in die Crackanlage gegebenen C_5 wurden die C_5 -Dubbs-Olefine mit etwa 15 % C_2 - und 65 % C_3 -Gehalt ohne Zusatz von Dieselöl in die Spaltanlage gegeben. Während das O_2 praktisch unverändert blieb, wurden 15 % des C_5 aufgespalten, und zwar konnten 7 % Benzol, 10 % C_1 und 20 % O_2 beobachtet werden. Bei weiter durchgeführten normalen Spaltversuchen zur Alterung des Kontaktes wurde festgestellt, daß bei 100 % Wasserdampf und 520°C Mitteltemperatur die Aufspaltung von 37,5 auf 10 % abgefallen war, wobei unverändert 15 % Benzol, 20 % O_2 , 17 % C_1 , 11 % C_2 und 4 % Kohlenstoff gebildet wurden. Durch Senkung der Wasserdampfabgabe von 100 auf 50 konnte die Umwandlung wieder auf 35 % gebracht werden, ohne Änderung der Zusammensetzung der Spaltprodukte. Es zeigte sich weiter, daß auch eine weitere Herabsetzung des Wasserdampfgehaltes unter gleichzeitiger Steigerung der Ölbelastung möglich ist, ohne daß die Umwandlungshöhe von 35 % absinkt und ohne daß sich der Ölgingehalt der Produkte ändert. So wurden bei 27 % Kontaktbelastung und nur ca. 20 % Wasserdampf, bezogen auf den Öleinatz, also etwa 1/5 der normalen Wasserdampfabgabe, während ca. das Doppelte der normalen Ölbelastung gefahren wurde, auch 25 % Aufspaltung erreicht bei 60 % Ölgingehalt der C_4 -Kohlenwasserstoffe.

Laboratoriumsversuche (Dr. Kolling, Dr. Kalippke).

Bei der Besprechung mit dem Geschäftsführer der Südochemie, Dr. Kiner, in Frankfurt, war ein Versuchsprogramm festgelegt worden, das klären sollte, ob

- 1.) zu erwarten ist, daß Bleicherden, die aus extrem verschiedenen Lagerstätten der Südochemie stammen, sehr verschiedene Spaltresultate geben. Von der Südochemie waren die 3 Proben A, B und OR zur Verfügung gestellt. Unter Berücksichtigung aller Versuchsstände kann ein Unterschied der 3 Proben untereinander sowie zu dem bisher uns zur Verfügung stehenden Granusil nicht festgestellt werden, d.h., wir haben bei Lieferung der Südochemie keine großen Schwankungen der Kontaktaktivität zu erwarten.
- 2.) war ein besonderes, künstlich gekürztes Material geliefert worden, das aus aktiviertem Granusil unter Zugabe

./.

von nicht aktivierten Material hergestellt wird. Da die Ausdehnung großer Mengen Granusil nicht angenehm ist, wäre es wünschenswert gewesen, daß dieses AD 5 - CO-Material anstelle des Granusils als Kontakt zu brauchen gewesen wäre. Es zeigte sich aber, daß durch Zugabe des unaktivierten Materials neben einer unerwarteten höheren Benzinsbildung und einem deutlichen Rückgang der wertvollen O₂-Spaltung ein wesentlicher Anstieg des Kohlenstoffeintrags, der die Austrennung in der Regenerationsperiode erschweren würde, so daß das Material als ungeeignet bezeichnet werden muß.

- 2.) war ein hinsichtlich Bleichwirkung besonders aktiviertes Material AD 0 geliefert, das einen geringen Eisengehalt hat. Gegenüber dem normalen Granusil und den 3 Proben A, B und OR ergab sich keine höhere katalytische Aktivität. Daß das Korn dieses Materials weich ist, kommt die Lieferung nicht infrage.

Eine Spitzenaktivität, wie wir sie früher fast regelmäßig beobachten konnten, konnte bei allen 5 Kontakten nicht festgestellt werden. Die von uns bei Laboratoriumsversuchen regelmäßig beobachteten, gegenüber Parallelversuchen in der Großanlage erniedrigten Olefingehalte wurden darauf zurückgeführt, daß in der Großanlage mit der Strömungsrichtung steigender Kontakttemperatur gearbeitet wird, während in Laboratoriumsversuchen konstante Temperatur im Kontaktbett herrscht. In einem Spezialofen mit 4 verschiedenen Temperaturstufen wurde der Großversuch nachgeahmt. Wenn auch eine gewisse Erhöhung des Olefingehaltes festgestellt werden konnte, so blieben doch die Olefingehalte noch unter den Werten der halbtechnischen Anlage zurück.

Nachdem nunmehr verschiedene Zusatzapparaturen geliefert worden sind, läuft der 10-Rohrofen für Kontaktprüfung befriedigend. Die von uns konstruierten Apparaturen für gleichmäßige Beschickung der Bohre mit Wasser und Benzin arbeiten befriedigend.

3.) Foka-Anlage (Dipl.-Ing. Spiske).

Mit Hilfe einer vom Hauptlabor gestellten Schweißerkolonne wurden die gesamten Rohrleitungen der Foka-Anlage verlegt. Die Apparaturen sind nunmehr praktisch anfahrfertig. Sobald die bestellten Rohprodukte (Kornerde, Natrienlösung usw.) eingelaufen sind, wird mit der Herstellung von Aluminiumoxyd begonnen werden. Gearbeitet wird auf jeder Schicht mit einem deutschen Vorarbeiter, im Übrigen mit Ukrainerinnen. Besondere Schwierigkeiten macht die Beschaffung der elektrischen Schalter, die schließlich aus n.H. nicht in Betrieb befindlichen Apparaturen des Hauptlabors ausgebaut wurden.

Angefahren wurde die Vorzeigung. Hier wurde mit Aluminiumoxyd gearbeitet, das aus den früheren halbtechnischen Versuchen stammt und von dem noch ein Vorrat vorhanden war. Chromnitrat war gleichfalls noch in einer Menge von ca. 2 t vorhanden. Da im Labor die Durchknetung der Masse in

den schwächeren Labormaschinen ganz anders verläuft als im Großbetrieb, müßten verschiedene Fragen der Vorrichtung neu studiert werden, und zwar

- 1.) die Menge des erforderlichen Wasserdampfes,
- 2.) die Kristalldauer,
- 3.) die Kalkinierungsdauer,
- 4.) die Notwendigkeit der Vorsäuerung,
- 5.) die Kalkinierung in dicken Schichten,
- 6.) der notwendige Preßdruck.

Es wurde festgestellt, daß man mit einem gegenüber dem Laborbetrieb wesentlich vereinfachten Arbeitsgang zu einem druckfesten Kontakt kommt.

3.) Aromatisierungskontakt, Laborprüfung (Dr. Rottig).

Die Dauerversuche mit verschiedenen Aromatisierungskontakten, und zwar 4 auf Basis Aluminiumoxyd halbttechnisch aus Natriumaluminatlösung und Rohtonerde hergestellt, einerseits mit Chromnitrat I.O., andererseits mit Chromnitrat Riedel, je geformt und ungeformt, sowie 4 auf Basis von im Laboratorium als Kalkaluminatlösung und Aluminiummetall hergestellten Aluminiumoxyd gleichfalls mit I.O.- und Riedel-Chromnitrat einerseits geformt und andererseits ungeformt, ergaben, daß der höhere Eisengehalt des aus Rohtonerde hergestellten Aluminiumoxyds mit den höheren Eisengehalt des von Riedel bezogenen Chromnitrats zu viel Kohlenstoff ergab. Der höhere Alkaligehalt des halbttechnischen Aluminiumoxyds mit dem verhältnismäßig hohen Alkaligehalt des IO-Chromnitrats ergab verhältnismäßig inaktive Kontakte. Am günstigsten verhielten sich die Kontakte mit Aluminiumoxyd im Laboratorium hergestellt, praktisch eisenfrei mit den alkalifreien Riedel-Chromnitrat. Die Kombination eisenhaltigen Chromnitrats von Riedel mit eisenhaltigen Aluminiumoxyd aus halbttechnischer Herstellung ergab zu viel Kohlenstoffabscheidung. Es laufen neue Versuche mit einer von der I.O. angelieferten Chromnitratprobe, die anscheinend durch Auflösung von Chromoxyd in Salpetersäure hergestellt ist, das durch Zersetzen von Ammoniumchromat gewonnen wurde. Das Material ist weitgehend eisen- und natriumfrei. Die vorläufigen Werte sehen günstig aus.

Am der Großanlage.

Am 17.7. fand die erste technische Besprechung über den Bau der LT-Anlage mit den Herren des T.B. statt. Es wurden im Laufe des Juli eine große Reihe von Verhandlungen mit den verschiedenen Vertretern der Firmen geführt, um alle schwebenden technischen Fragen zu klären.

4.) Überstellung (Dipl.-Ing. Clar).

Auf Veranlassung von Alberts wurde eine Reihe von Ölsynthesen mit Gasol aus der Dabbanlage durchgeführt, das 63 % Olefine enthält. Es wurden, gerechnet auf das eingesetzte Gasol, 32 % Öl gewonnen mit einer Viskosität von 16° E und einer Pol-

Probe von 2,7. Es tritt eine außerordentlich heftige Reaktion ein, die einen Temperaturanstieg bis auf 80 - 90° trotz verhältnismäßig intensiver Kühlung bewirkte. Näher studiert wurde die Möglichkeit, Phenthiasin aus Diphenylamin und Schwefel in der Synthese herzustellen. Ein wirksamer Inhibitor bildet sich nach bisher vorliegenden Versuchen nur, wenn sehr hohe Synthesetemperaturen angewendet werden. Es wurde ein technisch brauchbares Verfahren für die Herstellung von Phenthiasin entwickelt, das die bisher bei der Herstellung des Inhibitors beobachteten Schwierigkeiten zugeht. In einer längeren Reihe wurde nochmals die Frage geprüft, ob eine Neutralisierung des Benzins nach der Vorbehandlung eine Verbesserung bringt. Die Versuche ergeben eine merkbare Überlegenheit der neutralisierten Benzine, so daß die Neutralisierung für den Betrieb zu empfehlen ist. Zwei Hoesch-Benzine, und zwar auf Synthesegas und auf Wassergaskreislauf gefahren, wurden auf ihre Eignung zur Synthese untersucht. In Übereinstimmung mit den halbttechnischen Versuchen bei Heger erwies sich nur das aus Wassergas hergestellte Benzin als brauchbar.

In Zusammenhang mit den großen Ölschwierigkeiten in Kompressoren wurden Versuche zur Verbesserung von z.Zt. zur Verfügung stehenden Mineralölen durchgeführt, die ergebnislos verliefen.

Ferner wurde eine Apparatur hergestellt, um bei Druck und hohen Temperaturen altern zu können.

5.) Drucksynthese (Vischermann).

Es wurde ein Versuch durchgeführt zur Klärung der Frage, ob Synthesefen mit unlaufendem Wasserdampf von 10 bis 20 atm. Druck zu kühlen sind, wenn Wasserdampf und Synthesegas im Gleichstrom durch den Ofen gehen. Bei einer der Druckofen entsprechenden Ofenkonstruktion konnte im Gleichstrom einwandfrei 70 % Umsetzung erreicht werden ohne wesentliche Methanbildung, im Gegenstrom dagegen, obwohl die Synthese bei ca. 50 % Umsetzung schon zur Methanbildung neigt. Nach diesen Versuchen besteht die Möglichkeit, beispielsweise Eisenkontaktsynthesen in normalen Drucköfen zu fahren, die statt mit Wasser mit unlaufendem Dampf gekühlt werden, wobei der Dampf seine Wärme immer wieder an einen Wärmespeicher abgeben kann. Es scheint auch durchaus möglich, bestehende technische Anlagen entsprechend umzubauen. Obwohl die Versuche so durchgeführt wurden, daß sie wärmetechnisch wahrscheinlich einwandfrei auf Großversuche übertragbar sind, wäre bei Interesse für diese Art des Arbeitens doch noch eine halbttechnische Erprobung empfehlenswert. Es sind noch einige abschließende Versuche in Vorbereitung.

6.) Polymerisation (Dipl.-Ing. Spiske).

Bei der Herstellung des Kontaktes sind zum Teil die auftretenden Korrosionen noch störend. Durch Entwicklung bestimmter Verfahrensgänge ist es gelungen, hier Fortschritte zu erzielen, doch sind hier Verbesserungen noch notwendig. Bei diesen Versuchen wurde in Gegensatz zu von Dr. Roelen mit-

geteilten Erfahrungen der I. ^{Werkstatt} ~~Werkstatt~~ das auch Silber erheblich angegriffen wird, sobald Temperaturen von 200° bei der Phosphorsäure überschritten werden. Hinsichtlich der Aktivität des Polymerisationskontaktes wurde eine Reihe von Studien durchgeführt, die aber im wesentlichen zeigen, daß der von uns hergestellte Kontakt, über den ganzen Verlauf gesehen, eine besonders gute Qualität aufweist und durch Änderungen zwar in seiner Spitzenaktivität zu verbessern ist, in der Daueraktivität aber sich sehr gut verhält.

Es wurden im Laboratorium 2 neue, mit Wassermantel umgebene Reaktoren für Polymerisation aufgebaut, die sehr befriedigend arbeiten.

In dem halbtchnischen Polyofen der LT-Anlage wurden bei 230° unter sonst gleichen Bedingungen Polyversuche durchgeführt, wobei die Belastung im Verhältnis 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:6 variiert wurde, und wobei die Umsetzung von 90 auf 52 % fiel. Eine Reihe von Versuchen wurde durchgeführt, um die noch nicht geklärten Schwankungen in der Überladefähigkeit besonders der O₅, neuerdings aber auch der O₂-Polymerisate klarzustellen. Neben verschiedenen Polymerisationsgraden wurden verschiedene Hydrierbedingungen (Variation von Kontakt und Aufenthaltsdauer) und ferner verschiedene Schnittschürfen bei der endgültigen Destillation geprüft. Die richtige Durchführung der Destillation scheint den entscheidenden Einfluß zu haben.