

Sekretariat Hg.	
Eingang:	18.5.42
Lfd. Nr.:	716
Beantw.:	

27. Mai 1942.

Herren Professor Mart n  
 Direktor Dr. H a g e m a n n

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums,  
 Monat April 1942.

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

Der für die Großanlage geplante und für die Flugbenzinsherstellung ausschlaggebende Zusatz größerer Mengen C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe aus der Primärsynthese bzw. Dubbanlage, die durch Isomerisierung für die Polymerisation zu Flugbenzinen brauchbar gemacht werden sollen, ist bisher in einer Reihe von Versuchen kleineren Ausmaßes rein analytisch geprüft worden. Es sind nunmehr größere Versuche im Gange, um in einem strengen Modellversuch eine größere Menge C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe von der Beschaffenheit herzustellen, wie sie für die Flugbenzinpolymerisation in der Großanlage infrage kommen. Die notwendigen C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe wurden in einer Menge von 4 cbm aus Dubba-Kühlbenzin bzw. Gasol herausdestilliert. Bei dem ersten Versuch wurde ein etwa um das Doppelte überhöhter Einsatz an C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Olefinen, gerechnet auf die Spaltprodukte, gegeben als es für die Großanlage vorgesehen ist. Während bei früheren Versuchen die C<sub>4</sub>-Olefine 40 % und die C<sub>5</sub>-Olefine 60 % i-Olefine nach dem Einsatz auflösen, betragen die Gehalte diesmal 35 bzw. 50 %. Die z.Zt. laufenden Versuche mit Zusätzen von 15 % C<sub>4</sub> C<sub>5</sub> zum Spaltprodukt, wie sie etwa unter Berücksichtigung des Recycle für die Großanlage infrage kommen, scheinen die erwarteten Resultate zu geben. Anschließend sollen die C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe polymerisiert und eine größere Menge Flugbenzin aus dem Material hergestellt werden. In einer halbtechnischen Destillationseinrichtung mit 20 l. Blase und einer Füllkörperkolonne, die einen Wirkungsgrad von etwa 24 theoretischen Böden = etwa 35 praktischen Böden hat, wurde das Spaltbenzin aus der katalytischen Spaltung auseinander destilliert. Die Zusammensetzung des Spaltbenzins ergibt sich aus der folgenden Zahlentafel:

6 Vol.-%	i-C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	4 Vol.-%	n-C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	15 Vol.-%	i-C <sub>6</sub> <sup>-</sup>
15 "	n-C <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1 "	Benzol	3,5 "	i-C <sub>7</sub> <sup>+</sup>
2,5 "	n-C <sub>7</sub> <sup>+</sup>	4 "	i-C <sub>7</sub> <sup>-</sup>	4 "	n-C <sub>7</sub> <sup>+</sup>
7 "	Toluol	4 "	C <sub>8</sub> <sup>-</sup>	0 "	C <sub>8</sub> <sup>+</sup>
10 "	Xylol	10 "	C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	4 "	C <sub>9</sub> <sup>-</sup>
(mit 1/40 n-Xylol)					

Durchschrift

Bei der Hydrierung des Spaltbenzins unter normalen Hydrierbedingungen gehen die Aromaten in Naphthene über, wodurch das Spaltbenzin an Überladewert verliert. Es soll der Versuch gemacht werden, das Spaltbenzin von  $C_6$  bis Toluol einschließlich des Xylole aber unter Herauslassen des  $C_8$  und  $C_9$  unter solchen Bedingungen, d.h. bei  $420^\circ$  und 10 atm. Wasserstoffdruck über Bromkontakten, zu hydrieren, daß die Aromaten erhalten bleiben. Voraussichtlich wird dann die Überladeseignung dieses Benzins eine sehr gute sein.

## 2.) Katalytische Spaltung - Laborversuche (Kolling, Kalippke)

Die 10-Rohr-Apparatur, in der vergleichende Spaltversuche mit verschiedenen Kontakten durchgeführt werden sollen, wurde in Betrieb genommen. Schwierig ist die Regelung des Benzin- und Wasserzusatzes, der sehr gleichmäßig auf alle 10 Rohre verteilt werden muß. Durch einige geschickte Maßnahmen konnten hier wesentliche Fortschritte erzielt werden, so daß schon jetzt die Apparatur recht befriedigend läuft. Da sie sich vollautomatisch schaltet, wird sie neben den bisherigen 6 Öfen zu fahren sein, so daß dann im ganzen 16 Spaltöfen für Kontaktversuche zur Verfügung stehen. Es wurde ein Versuch gemacht, über Gramsil bei gleicher Temperatur und gleicher Aufspaltung, Öl einmal mit und einmal ohne 100 % Wasserzusatz zu spalten. Der Durchsatz mußte ohne Wasser 3 mal so hoch gewählt werden um auf gleichen Umsatz zu kommen. Studiert wurde der Olefingehalt der  $C_3$ - $C_4$ -Komponenten. Im allgemeinen lag bei Wasserzusatz der Olefingehalt um 10 % höher, d.h., statt 60 betrug er beispielsweise 66 %. Die Versuche geben aber noch kein einwandfreies Bild, da hier besonders deutlich ein Mangel der Laborapparatur zu Tage tritt, die als einzige Differenz zum Großversuch noch einen zu niedrigen Olefingehalt gibt. Er liegt im Durchschnitt bei 60 bis 70 %, während er beim Großversuch bei 90 % liegt.

Die Angabe der F.P. 854 909 über den Einfluß der Temperung von naturaktiven und aktivierten Erden wurde nachgeprüft. Nach dieser Patentschrift sollen die genannten Erden im Gegensatz zu synthetischen Präparaten ihre Aktivität schon nach zweistündiger Temperung bei  $300^\circ C$  völlig verlieren. Diese Angabe konnte von uns in keiner Weise bestätigt werden. Die Umwandlung war praktisch gleich geblieben, beim getemperten Gramsil war aber die Ausbeute an  $C_3$ ,  $C_4$  höher, so daß die Spaltaktivität eher zugenommen hätte.

In der I.G.-Patentschrift J 64 792 wurde die besondere Wirksamkeit eines speziellen Spaltkontaktes behauptet. Dieser Kontakt wurde nachgeprüft und es konnte festgestellt werden, daß Gramsil etwa doppelt so spaltaktiv ist wie der I.G.-Kontakt.

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

Der Polykontakt aus Sterchamol und 98%iger Phosphorsäure ohne Trocknung gab bis jetzt bei einer Temperatur von 185° in 1070 Stunden 1 560 l Polybenzin/kg Kontakt, wobei vollkommene Umsetzung des aus der katalytischen Spaltanlage stammenden Olefingemisches mit 92 % Olefingehalt erreicht wurde.

4.) Alkoholversuche (Dipl.-Ing. Spiske).

Zur Klärung der Frage "Absorption und Verseifung von hocholefinischen C<sub>3</sub>-Fraktionen aus der katalytischen Cracking" wurden eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die bisher folgendes ergaben:

- a) Voraussichtlich wird für die Absorption eine 65%ige Schwefelsäure bei Zimmertemperatur genügen. Man kann also die Hochkonzentrierung der Schwefelsäure sparen.
- b) Die Temperatur steigt von 25 - 30° auf 65 - 70°, der Druck von 14 auf 28 - 30 atü.
- c) Die Reaktionszeit beträgt höchstens 40 Minuten, die Umsetzung der Olefine beträgt bis 95 %.
- d) Die Polybenzinbildung schwankt zwischen 1 bis 2 %.
- e) Man kommt mit einem Molverhältnis von 0,65 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> aus. Es muß also schon eine intermediäre Verseifung der iso-Propylester zu Alkohol stattfinden.
- f) Die Verseifung in einer einfachen Wasserdampfdestillation ergab über 90 % Ausbeute. Die Produkte der einzelnen Fraktionen wurden getrennt abgenommen und aus Brechungsindex und Dichte der H<sub>2</sub>O-Gehalt bestimmt. Da beide Kurven eine exakte Übereinstimmung gaben, ist gleichzeitig die Anwesenheit von Äther in diesen Fraktionen ausgeschlossen. Nur die 1. Fraktion fällt aus dem Rahmen. Die Ätherbildung beträgt hiernach unter 5 %.

Versuche zur kontinuierlichen Absorption sollten vorbereitet werden, sind aber jetzt auf Grund des neuen Abkommens mit Röhm & Haas wohl überflüssig.

Im ganzen wäre die Absorption mit 90%igem C<sub>3</sub> wesentlich einfacher gewesen als die Arbeitsweise von Grimme.

5.) Verfestigung von Benzinen (Dipl.-Ing. Spiske).

In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Puardo wurde eine systematische Reihe durchgeführt, um die Wirkung der Einzelverfestigungskomponenten zu erkennen. Hier zeigt sich eindeutig der überlegene Effekt des Puardo'schen Gemisches. Beim Auspressen mit einer gewöhnlichen Fruchtpresse erhält man beim ersten Gang schon 80 % des Benzins in flüssiger Form. Die Verdunstungskurven der Benzinkuchen werden auf ihre Abgabe an Wasser und Benzin näher untersucht.

6.) Aromatisierung (Dr. Rottig).

Die im vorigen Monatsbericht erwähnten Kontakte verhielten sich beim Dauerversuch ungünstig. Ihre Aktivität fiel ab und infolge der notwendigen Temperatursteigerung zwecks Gleichhaltung der Aromatenbildung stiegen Spaltgas- und Kohlenstoffverluste. Die Kontakte waren aus einem Aluminiumoxyd hergestellt, das bei seiner Herstellung aus Reotonerde gewisse Unregelmäßigkeiten bei der Fällung gezeigt hatte. Ein derartiger Aktivitätsabfall ist erstmalig seit langer Zeit beobachtet worden. Neue Kontakte aus anderen Aluminiumoxyden scheinen bisher tadellos zu halten.

Vom Büro von Asboth wurden einige legierte Bleche übersandt, die als Ersatz für Sichromal für die Konstruktion der LT-Anlage in Frage kommen. Die Bleche wurden auf ihre Eignung geprüft. Bisher waren sie restlos ungeeignet, da sie außerordentlich stark korrodierten und enorme Kohlenstoffabscheidungen ergaben.

7.) Druckspaltung von Neragparaffinen (Dr. Rottig).

Die von uns von der Nerag übersandten 4 Paraffinproben wurden thermisch bei 10 atm. und Temperaturen von 410 bis 440° gespalten, wobei 20 % Aufspaltung erreicht wurden. Die Spaltdestillate sollen für Ölsynthesen verwendet werden, um die Eignung der Neragparaffine für die Ölsynthese zu prüfen.

8.) Hydrierung von Benzinen (Dipl.-Ing. Spiske, Wischermann).

Bei Hydrierung von Polybenzinen über Fischer-Kontakten war eine Bildung leichter siedender Kohlenwasserstoffe in gewissen Fällen beobachtet worden. Da die Gefahr besteht, daß durch derartige Depolymerisationsvorgänge der Reiddruck der Benzine verändert wird, wurde eine Reihe von Versuchen mit strenger Temperaturkontrolle über Nickelkontakten durchgeführt. Es ergab sich, daß bei der vorgesehenen Belastung von 2,5 l Polybenzin/Liter Kontakt und Stunde, einer Temperatur von 180° im Wasserraum und entsprechend 230° im Kontaktraum eine Methanbildung von 0 - 0,5 % des Einsatzes eintrat. Die Destillation der Benzine ergab keinerlei Anhalt für die Bildung von leichteren Depolymerisaten.

9.) Dehydrierung (Dr. Rottig, Wischermann).

In der Abteilung Wischermann wurde ein Dauerversuch durchgeführt, der im Mittel eine 30 - 40%ige Olefinbildung aus Cetan ergab. Auch diese Olefine waren aber für

Die Ölsynthese nicht geeignet; sowohl Viskosität wie Polhöhe wie Ausbeute waren schlecht.

Eine Reihe von neuen Kontakten wurde in der Abteilung Dr. Rottig entwickelt, die in Kurzversuchen zum Teil recht hohe Olefingehalte ergaben. Sie werden im Dauerversuch geprüft werden.

10.) Dehydrierung (Dr. Schrieber).

Bei der Dehydrierung mittels Oplor in einer Stufe bei Temperaturen zwischen 380° und 450° scheint der Charakter der Öle umso besser zu werden, je höher die Temperaturen sind, bei denen die Chlorierung stattfindet. Bei 450° wurden Öle erhalten mit 1,56 Polhöhe, bei 380° mit 1,63 Polhöhe.

11.) Molekulardestillation (Dr. Buscher).

In der Molekulardestillation wurden vergleichende Destillationen mit der Lurgi-Anlage gemacht, um einen grundsätzlichen Anschluß der Molekulardestillation an betriebliche Verhältnisse zu finden und mit Hilfe von Labordestillationen die Siedekurve von Ölen in Betrieben aussagen zu können. Weiterhin wurden extrem hohe Destillate mit einer Viskosität von über 100° E hergestellt, die für systematische Versuche, die mit der P.F.R. verabredet sind, benützt werden sollen.

12.) Labordestillationen (Dr. Tramm, Schmitz *Joachim*)

Es wurden eine Reihe von systematischen Versuchen an den im Hauptlabor entwickelten Feinschnittkolonnen durchgeführt und dabei die Trennschärfe dieser Kolonnen mit 24 theoretischen Böden = etwa 35 praktische Böden festgestellt. Weitere systematische Ergebnisse wurden in einem Bericht zusammengefaßt, der bei einer Tagung in Jena vorgetragen wurde.

\*) (wie Abhängigkeit der Schnittschärfe von der Kolonnenbelastung und dem Rücklaufverhältnis)

13.) Ölsynthese (Dipl.-Ing. Olar).

Der große Dauerversuch über die Vorbehandlung von Kreislaufbenzin über insgesamt 60 Tage wurde abgeschlossen. Mit 1 kg Kontakt konnten 2,14 cbm Benzin vorbehandelt werden. Die Polhöhe, Ausbeute, u. Viskosität waren von der ersten bis zur letzten Behandlungsprobe unverändert. Ein ausführlicher Bericht über dieses Arbeitsgebiet ist in Vorbereitung.

Die Auswaschung des Kreislaufbensins mit Zinkchloridlauge wurde noch weiter verfolgt. 50%ige Lauge ist unwirksam, 6%ige wirkt unvollkommen, 69%ige gibt bei einem Volumenverhältnis 0,5 Lauge : 1 Benzin noch eine OZG von 0,8. Bei

Durchschrift

0,25 Leuge auf 1 Bensen dagegen steigt die OHZ auf 1,6. Man wird also mit 70%iger Leuge bei einem Volumenverhältnis 1 Leuge : 2 Bensen vollständige Auswaschung erreichen. Für die Druckversuchsanlage wurden die Ofen 14a 3-Füllung, Eisenkontakt, sowie der Ofen 9, 4-Füllung, Kobaltkontakt, in einer Reihe Dauerproben untersucht.

