

22. April 1941

~~015215~~

008215

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann

Sekretariat Hg.	
Empfang:	18.4.1941
Id. Nr.:	322
Beaufw.:	

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums,
Monat März 1941.

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

Zwischen der 1000. und 1600. Reaktionsstunde ergab sich kein weiterer Abfall der Kontaktaktivität. Die C_8-C_9 -Fraktion ergibt statt 37 Gew.-% Aufspaltung im Recycle nur eine Aufspaltung von 24 Gew.-%. Die Aufteilung der aufgespaltenen Produkte entspricht im wesentlichen den üblichen Zahlen. Die C_7 -Fraktion wird unwesentlich schwächer aufgespalten als die C_8-C_9 -Fraktion. Die Spaltprodukte bestehen zu 35 % aus C_3 - und 38 % aus C_4 -Kohlenwasserstoffen. Die C_6 -Fraktion ergibt als Spaltprodukt 85 % C_3 -Kohlenwasserstoffe. Die Aufspaltung ist nur noch 20 %, bei Recycle-Versuchen 13 %, also etwa halb so groß wie bei der C_8-C_9 -Fraktion. Die C_5 -Fraktion wird nur noch zu etwa 8 % aufgespalten, die Spaltprodukte bestehen überwiegend aus C_2-C_3 -Kohlenwasserstoffen. Es tritt also sowohl bei der C_7 - als auch bei der C_6-C_5 -Fraktion klar die Tendenz zur Spaltung in der Molekülmitte zu Tage. Sowohl bei den C_5 - als auch bei den C_6 -Versuchen wurde eine Isomerisierung bis zu etwa 50 % der eingesetzten Kohlenwasserstoffe beobachtet. Weiter war die Feststellung interessant, daß bei den scharf geschnittenen Fraktionen praktisch nur die Olefine aufgespalten wurden. Man kann aus dem ganzen Material der katalytischen Spaltversuche jetzt deutlich erkennen, daß die Produkte oberhalb 300° besonders leicht gespalten werden. Die Produkte von C_8 bis etwa C_{13} werden mit schwach abfallender Tendenz gespalten, während dann etwa bei C_7 die Spaltung rapid absinkt. Eine Durchmesserung des Reaktors

nach der schon früher entwickelten und beschriebenen Kohlensäure-Stoßmethode ergab Gleichmäßigkeit der Gasverteilung auch nach sechsmonatigem Betrieb. Die Reaktorfüllung wurde ausgebaut, der Oberteil des Kontaktes war durch Eisenstaub braun gefärbt. Das Aussehen des Ofens war einwandfrei.

2.) Katalytische Spaltung, Laborversuche (Dipl.-Ing. Stuhlfarrn)

a) Kombination von Spaltkatalysator und Aromatisierungskontakt.

Die Versuche wurden mit frischem Cetan und Recycle-Produkt im Verhältnis 1:1 gemischt gefahren. Die früher schon beobachtete hohe Kohlenstoffabscheidung von 10 % trat auch hier auf. Der Olefingehalt der Gase betrug nur ~~65 %~~ ^{65 %}. Spaltversuche mit Eisenkontaktprodukten ergaben sehr günstige Resultate. Bei nur 2 % Kohlenstoffabscheidung und 4 - 5 % C₂-Bildung wurden Gasole mit ca. 84 % Olefingehalt neben sonst normalen Ausbeuten erhalten.

b) Versuche mit Eisenkontakt

b) Prüfung von KC-Kontakt in der KC-Anlage.

Die Dauerversuche mit KC-Kontakt (Granmail mit Kobalt-Borylphosphat-Zusatz) wurden um weitere 200 Reaktionen fortgeführt, dabei ergab sich ein Gleichbleiben der Ausbeute und ein Wiederansteigen des Olefingehaltes bis zu 95 %. Abschließend kann gesagt werden, daß der Kontakt infolge seiner gleichbleibenden Aktivität und seines im Durchschnitt nun doch höheren Olefingehalt der Gasole günstiger ist als reines Granmail. Weitere Versuche werden mit einem nur mit Phosphorsäure getränkten Kontakt ausgeführt. Auch bei dem KC-Kontakt konnte beobachtet werden, daß die Kohlenstoffmenge, die sich nach 5 Minuten am Kontakt abgeschieden hat, sich bis zu 90 Minuten Dauer nur noch sehr wenig ändert.

Im Laboratorium wurde eine neue, nach unseren jetzigen Erfahrungen verbesserte Apparatur für Kontaktprüfung aufgestellt.

~~000000~~

000217

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

Während C_4 - und C_5 -Olefine im wesentlichen ~~die~~ ^{primäre} Polymerisate geben, bildet C_3 im wesentlichen ~~die~~ ^{primäre} Polymerisate. Es wurden bei 60 atü und 10 atü bei verschiedenen Drucken und Temperaturen Versuche durchgeführt, ob nicht ~~essentiell~~ ^{von jeher} die Anfangspolymerisate bei der C_3 -Polymerisation ~~einär~~ ^{einär} sind, da dann die Möglichkeit bestanden hätte, so erhaltenes C_6 mit iso- C_4 oder C_5 weiter zu polymerisieren. Aber selbst bei Versuchen, die nur ca. 10 % Polymerisation des C_3 ergaben, bestanden die Polymerisate in der Hauptsache aus C_9 .

Herstellung von Spezialtreibstoff.

Es wurden 50 l hochwertiges Fliegerbenzin hergestellt und an die DVL zum Versand gebracht. Das Benzin hatte ausgezeichnete Oktanzahlen und Überladekurven. In der Polymerisation der LF-Anlage wurden ca. 1800 l Poly-Benzin aus C_4 - C_5 -Fraktionen erzeugt. Der Poly-Kontakt hat s.Zt. eine Leistung von 270 l/kg Kontakt.

Hydrierung von Paraffinen.

Die einstufige und mehrstufige Hydrierung des Paraffins sowie die Notwendigkeit einer evtl. Vorbehandlung mit Tonsil werden geprüft. Ferner wird die Haltbarkeit der Kontakte in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt. Hierbei wurde beobachtet, daß schon bei 190° eine ausgezeichnete Hydrierung eintritt. Z.Zt. bestehen noch Schwierigkeiten durch Klebrigkeit des Kontaktes, das bei längeren Arbeiten sowohl zur Verlegung der Filter als auch zu einem Verbacken der Kontaktschicht im Autoklaven und einem dadurch bedingten Unwirksamwerden führte.

4.) Kohlenoxydhydrierung in flüssiger Phase (Wahrmann).

Eine mehrstufige Apparatur, bestehend aus drei 90 cm langen Schüssen, in denen sich ca. 80 cm hoch eine 5%ige Kobalt-Kontakt-Aufschlammung in Dieselöl befindet und deren einzelne Stufen durch engporige Frittplatten gegeneinander abgeschlossen sind, die zur Gasverteilung dienen, bewährte

~~005218~~
005218

sich für die Synthese sehr gut. Wir erhielten in dieser Apparatur über 80 % CO und Wasserstoffaufarbeitung ohne jede Methanbildung. Die Belastung betrug 1,67 l Gas pro Gramm Kobalt, wenn die Gesamtkobaltmenge in allen 3 Stufen eingesetzt wird.

5.) Aromatisierung (Dr. Rottig).

Es wurde eine Vorbehandlungsmethode ausgebildet nach der es gelingt, die sauerstoffhaltigen Produkte der Eisenkontaktsine praktisch restlos zu entfernen. Das Eisenkontaktprodukt ist danach für die Aromatisierung (Toluolsynthesen, Russenprojekt usw.) brauchbar.

Mit der gleichen Methode (Behandlung über Aluminiumoxyd bei Temperaturen von 300 - 350°) gelingt es, auch ein für die Ölsynthese brauchbares Produkt herzustellen. Hier sind allerdings noch weitere Versuche nötig, da gewisse Verschlechterungen der Polhöhe zu beobachten waren.

6.) Olefinherstellung (Dr. Rottig).

Für die Olefinherstellung durch Bromierung und Entbromierung wurde ein neuer Kontakt aufgefunden. Es wurde eine größere Menge Ceten-Ceten-Gemisch hergestellt. Die Ölbildung aus diesem Material ergab eine nur verhältnismäßig schwache Isomerisierung, so daß die erhaltenen Öle, Polhöhe 1,53, als recht befriedigend angesehen werden können.

Olefinherstellung (Dr. Schrieber).

Die Olefinherstellung aus Ceten in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Luft ergab durch die Anwendung neuer Kontakte - auf besonders aktiven Trägern und mit sehr geringen Aktivatormengen hergestellt - wesentliche Fortschritte. Bei nur noch 15 % Masbildung wurden Jodzahlen von etwa 50 erreicht, d.h., Olefingehalte zwischen 40 und 50 %.

Ölfeinherstellung (Dr. Kalippke).

Die Dehydrierung an Chromkontakten auf sauren Trägern ergibt bei der weiteren Nachprüfung noch kein einheitliches Bild. Neben einigen aussichtsreichen Versuchen sind eine Reihe von Fehlschlägen beobachtet worden.

7.) Öldestillation im Hochvakuum (Dr. Buscher) *Dichte*

Die ersten orientierenden Versuche im Kathodenstrahlvakuum ergaben eine durchaus unbefriedigende Destillationsleistung. Es konnten zwar bis 350° praktisch 100 % des Öles abdestilliert werden. Bei Destillationstemperaturen oberhalb 300° war aber deutliche Cracking zu beobachten.

Es wurde daher ein Apparat zur Molekulardestillation entwickelt. Neu am dem Apparat ist, daß die Heizung an der Außenwand angebracht ist, daß die Verteilung des Öles im Höchstvakuum durch eine schnell rotierende, magnetisch getriebene Flüssigscheibe erfolgt und daß das ablaufende Rückstandsöl umgepumpt werden kann. Die Apparatur ist in ihren Einzelteilen ausprobiert und wird demnächst in Betrieb kommen. Sie wird beim Vakuum von 10^{-4} bis 10^{-5} arbeiten. Die äußerst feine Ölverteilung und weiche Temperaturführung wird voraussichtlich ganz wesentliche Verbesserungen gegenüber der einfachen Kathodenstrahldestillation geben.

8.) Herstellung von Phenthiasin (Dr. Petri).

Zur Prüfung der verschiedenen Phenthiasinpräparate wurde die von Clar und Kühnel auf Anregung von Tramm entwickelte Alterungsapparatur in 2 Exemplaren in wesentlich verbesserter Form aufgebaut. Eine Reihe von Versuchen zeigen, daß der Phenthiasinanwendung noch sehr hinderlich im Wege stehende komplizierte Reinigungs- und Umkristallisationsprozesse zur Erzeugung reinen Phenthiasins unnötig sind, und daß es wahrscheinlich gelingen wird, mit einem billigen Zwischenprodukt der Phenthiasinherstellung die gleiche Wirkung zu erzielen, ohne die Inhibitormenge zu vermehren.

9.) Ölherstellung (Dipl.-Ing. Olar).

Die systematische Untersuchung über die Öleigenschaft aus scharf geschnittenen Einzelfractionen C_6 bis C_{14} ergab, daß die Berechnung der Polhöhe aus den Polhöhen der Fractionen C_6 , C_{10} , C_{14} nach der Mischungsregel falsch ist. Es wurde 1,71 gefunden, während bei der wirklichen Mischung der Öle 1,63 gefunden wurde. Wurden die Benzine C_6 , C_{10} , C_{14} gemischt und in einer gemeinsamen Synthese für Öl hergestellt, so ergab sich eine Polhöhe von 1,60, ein Resultat, das auch technisch sehr wertvoll ist. Es wäre also sinnlos, Einzelfractionen bei der Synthese einzusetzen.

In einem Arbeitsgang wurde die günstigste Temperatur für die Durchführung einer Synthese auf Flugöl aus Kaltpressöl-Crackbenzin festgestellt. Bei 0° und 32 Std. Synthesedauer wurden 55 % Öl mit $36^\circ E$ erhalten. Bei 50° und 8 Std. Synthesedauer wurden 62 % Öl mit $18,8^\circ E$ und bei 95° 59 % Öl mit $v_{50} = 10$ festgestellt. Die Polhöhen lagen in jedem Falle etwa bei 1,6. Das Flugöl ist ein 18er Öl, muß aber einen Flammpunkt von mindestens 270° haben. Die hochviskosen, bei niederen Temperaturen hergestellten Öle haben im Verhältnis zur Viskosität niedere Flammpunkte, beispielsweise für $36^\circ E$ nur 210° Flammpunkt. Die günstigste Synthesetemperatur für Flugöl liegt also bei etwa 70° .

Zusätze verschiedener Mengen Phenthiasin zur Synthese wurden studiert. In längeren Synthesereihen. Hierüber liegt Bericht vor. 0,1 % ist die empfehlenswerteste Menge.

Die Vorbehandlung von Benzinen aus der Eisenkontakt- bzw. Kobaltkreislaufsynthese wurde weitergeführt. Auch das Phosphorsäureverfahren ergibt jetzt sehr befriedigende Resultate. Die Benzine werden dabei in der Dampfphase bei Temperaturen von ca. 150° behandelt. Eine Polhöhenverschiebung tritt anscheinend nicht mehr auf. Wir konnten aus Eisenkontaktbenzin mit 61 % Ausbeute Öle mit einer

005221

Polhöhe von unter 1,70 herstellen. Eine sehr wertvolle
Behandlungsmethode wurde ferner durch einen bestimmten
Aluminiumoxydkontakt gefunden, der bei 300° gleichfalls
in der Dampfphase auch 61 % Ausbente mit einer Polhöhe
von 1,63 ergab.

