

7. November 1940.

Streng vertraulich.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann

Sekretariat Hg.	
Eingang:	15. 11. 1940
Lfd. Nr.:	981
Bezeichnet:	

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums
Monat Oktober 1940.

1.) LT-Anlage (Dr. Kolling, Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer,
Dipl.-Ing. Spiske).

Die Anlage wurde während des ganzen Monats praktisch ohne Unterbrechung gefahren. Die anfängliche Überaktivität des Kontaktes schwand allmählich, so daß der Kontakt heute normale Aktivität aufweist. Gleichzeitig stiegen die Olefingehalte in erfreulicherweise an, so daß bei Versuchen mit ausreichender Wassergabe bis über 80 % Olefine erreicht wurden. Die Kohlenstoffabscheidung liegt statt bei 4, bei etwa 5 1/2 bis 6,%, also etwas zu hoch, dagegen ist die Methan- und C₂-Bildung mit ca. 2 % sehr niedrig gegenüber den Laboratoriumswerten, bei denen wahrscheinlich trotz Verwendung von sehr inaktiven Aluminiumrohren doch noch eine gewisse zusätzliche thermische Spaltung an diesen Rohren die Resultate verschlechtert. Eine systematische Versuchsreihe, bei der bei gleicher Aufspaltung, aber verschiedener Bensenbelastung die Aufenthaltsdauer durch die verschiedenen Dampfgaben ausgeglichen wurde, zeigte eindeutig die Wirkung des Wasserdampfzusatzes auf die Olefinausbeuten, die von 64 - 81 % stiegen bei Erhöhung des Wasserdampfzusatzes von 20 auf 110 Teile flüssiges H₂O auf 100 Vol. Teile flüssiges Benzin. Es gelang, selbst bei wesentlich höheren Belastungen als ursprünglich vorgesehen, mit der Luftblasezeit 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.

Im ganzen ist zu sagen, daß die Anlage ganz einwandfrei gearbeitet hat. Wir konnten eine wesentlich höhere Durchsatzleistung erreichen und, nachdem die Kontaktalterung eingetreten ist, sind auch die qualitativen Resultate praktisch genau die gleichen wie wir sie erwartet haben. Es wird immer noch mit dem reinen Granusilkontakt gearbeitet. Der Einbau des Borylphosphat-Kobalt-aktivierten Granusils soll erst nach Abschluß mehrerer noch vorgesehener Versuchsgruppen erfolgen. Die Druckdestillation befindet sich im Umbau; die bisher vorliegenden Resultate waren noch 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 14-tägigen Versuchen bei 16 1/2 Flüssiggasol-Einsatz und einer Temperatur von etwa 195° 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-Bensin hergestellt.

Die Hydrierung wird in den nächsten Tagen angefahren werden. Die Reran-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.

2.) Katalytische Spaltung - Labor-Ergebnisse (Stahlpfarrer).

Die Veränderung der Cetanspaltung über Granusilkontakt mit veränderter Beanspruchung wurde bei einem Einsatz von 50, 75, 100, 120, 150 % Cetan/h gemessen. Die Umwandlung fiel von 80 auf 64 %. Der Anfall an Crackbensin einschließlich C_5 stieg von 40 auf 60. Der Gasanfall ging von 45 auf 40 zurück, der Kohlenstoff fiel von 2,7 auf 0,8,

Die Olefinbildung stieg etwas (von 72 auf 78). Bezieht man die C-Kohlenstoffmenge nicht auf den Einsatz sondern mißt sie absolut, so bleibt sie praktisch konstant, d.h., auf der gleichen Menge Kontakt würde sich in der gleichen Reaktionszeit praktisch unabhängig von der Einsatzmenge immer dieselbe Menge Kohlenstoff bzw. Polymerisat abscheiden. Ein ähnliches Resultat war von uns erwartet worden. Nach Vergleichsversuchen mit reinem Gramasil und Borylphosphat-Kobalt-haltigem Gramasilkontakt ist unter Berücksichtigung neuer Erkenntnisse die Wirkung der Kobalt-Borylphosphat-Aktivierung nicht mehr als sicher zu bezeichnen. Die Versuche ergeben aber noch kein ganz klares Bild, da noch Alterungsvorgänge hereinspielen, die durch Veralterung des Kontaktes durch längere Temperung untersucht werden sollen.

Es wurden Kontaktprüfungen mit Tonsil, das von Herrn Spiske in einer Strangpresse geformt war, durchgeführt. Die Formung ging ausgezeichnet. Die Kontakte arbeiteten hinsichtlich Aufspaltung, Olefinanfall und Qualität der Spaltprodukte befriedigend. Dagegen ist die Kohlenstoffabscheidung und die C_2 -Bildung zu hoch.

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

Es sind noch eine Reihe von Versuchen im Gange, mit der Gesamtfraktion des Dubbs-Benzins von 0 - 165 sowie 0 - 200, ferner mit C_5 , C_8 und 0 - 200^o-Fraktion des Kreislaufbensins. Die Fraktionen sind zum Teil schon hergestellt, einige Nachbehandlungen sind schon durchgeführt worden. Es handelt sich hier im wesentlichen um den quantitativen Vergleich der Isomerisierungswirkung auf Dubbs- und Kreislaufbenzin verschiedenen Olefingehaltes.

Kontaktformung.

Es sind z.Zt. eine Reihe von Versuchen im Gange um sowohl den Spalt- als auch den Aromatisierungskontakt in eine gleichmäßigere Form zu bringen. Die Formgebung selber ist schon gut geglückt, jedoch läßt die Qualität

und Aktivität der Kontakte noch etwas zu wünschen übrig.

4.) Aromatisierungskontakt (Dr. Rottig).

Die aus patentrechtlichen Gründen sehr interessante Herstellung von Chrom-Aluminium-Kontakten durch Fällung wurde in Bearbeitung genommen, und zwar wurden die Fällungen mit Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak aus Chromnitratlösung in Gegenwart und Abwesenheit von Aluminium durchgeführt. Es zeigten sich äußerst interessante Unterschiede in Abhängigkeit von dem Fällungsmitteln. Beispielsweise gab Na OH fast unfiltrierbare, Ka OH ausgezeichnete filtrierbare Niederschläge. Ammoniak gab Niederschläge, die später schwer zu bearbeiten waren, da sie sehr staubten. Die Kontaktprüfungen stehen hier noch aus. - Eine Analyse des bei der Aromatisierung einer C_8 -Fraktion anfallenden Reaktionsproduktes auf Äthylbenzolgehalt einerseits und einer näheren Analyse der entstehenden Xylole andererseits, ergab, daß ca. 5 % Äthylbenzol und über 80 % ^{Oxide} ~~Antexylol~~ entstehen.

5.) Sulfonierung von Olefinen (Dr. Rottig).

Diese wurde abgeschlossen. Die Ergebnisse sind in einem besonderen Bericht enthalten. Einige kleine Fragen, wie Herstellung eines pulverigen Reaktionsproduktes Aufarbeitung der Paraffinschicht, werden nebenher erledigt.

6.) Dehydrierung (Dr. Rottig, Dr. Kalippke).

Die von Dr. Rottig bearbeitete Dehydrierung langkettiger Kohlenwasserstoffe durch Anlagerung von Brom, Abspaltung von Bromwasserstoff und Oxydation des Bromwasserstoffs zu Brom und Wiedereinsetzen zur Bromierung sieht in den Anfangsergebnissen nicht ungünstig aus, wenn auch noch keine klaren Ergebnisse vorhanden sind.

Die von Dr. Schrieber bearbeitete Dehydrierung mit Hilfe von Schwefel ergab immer wieder die Schwierigkeit, daß an Stelle eines klaren Wasserstoffabbaues an allen Molekülen eine überstarke Dehydrierung einzelner Moleküle und eine Bildung von teerartigen Produkten eintrat. Durch Verwendung von Kontakten, die die Schwefelwasserstoffbildung beschleunigen und daher ein Arbeiten bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen ermöglichen, konnten Jodzahlen von 24 in Cetan erreicht werden.

7.) Acetylenversuche (Dr. Rottig, Wischermann).

In der Flüssigphase wurden bei 100 atm Gasdruck bei 45° und ca. 15 % Acetylengehalt, wie schon berichtet, Acetylenumsetzungen erzielt, jedoch neigten die gewonnenen Produkte sehr zur Verharzung, was vielleicht auf die lange Aufenthaltsdauer bei der Flüssigphase zurückzuführen ist. Bei Umsetzungen von Acetylen in der Gasphase mit Kohlenoxyd-Wasserstoff wurde eine starke Veränderung der Produkte beobachtet, die wesentlich schwerer wurden und eine höhere Jodzahl bekamen.

8.) Hydrierung von aromatisierten Benzinen (Dr. Kalippke).

Die Versuche zur Hydrierung der Olefine in aromatisiertem Benzin bei Temperaturen von 350°, Drucken von 10 atü, über Chromkontakten bei einem Wasserstoff-Benzin-Dampf-Verhältnis 1:3 bis 1:4 wurden praktisch abgeschlossen. Es gelingt, im Dauerversuch aromatisiertes Benzin mit einer Ausgangsjodzahl 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 Edelmetalle-Gesellschaft bereit.

9.) Feinregelungsapparatur (Dr. Kalippke).

Es wurde eine Apparatur zur Druckfeinregelung konstruiert, die es gestattet, den Druck bei beispielsweise 20 atm auf wenige mm Hg streng konstant zu halten, so daß es beispielsweise gelingt, Gase durch ein einfaches Hoferventil aus Druckflaschen zu entnehmen und in der vorgelegten Apparatur bei beliebigen gewünschten Drucken eine absolute Druckkonstanz zwischen 0 und 20 atm zu erreichen.

10.) Kontaktaufarbeitung (Dr. Petri).

Die Versuche zur Aufarbeitung des $Al_2Cr_2O_3$ -Kontaktes durch Alkaliaufschluß wurden erneut aufgenommen und zeigten sehr gute Erfolge.

11.) Sauerstoff-Kohlenoxyd-Feinbestimmung (Dipl.-Ing. Gubin).

Die Feinbestimmung von Kohlenoxyd-Sauerstoff in 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 optischem Wege durch Beschlagenlassen eines Spiegels und auf elektrischem Wege durch Adsorption und Messung der adsorbierten Mengen mittels Änderung der Kapazität eines Schwingungskreises haben nicht zu den gewünschten Erfolgen geführt.

12.) Flüssigphasensynthese (Wischermann).

Es wurden Versuche mit einer 2% und 10%igen Kontaktaufschlammung mit und ohne Füllkörper durchgeführt. Bei einer 2%igen Aufschlammung und einer Belastung von 13 g Synthesegas pro 1 g Kobalt konnten Umsetzungen über etwa 15 % nicht erreicht werden.

Ein sehr merkwürdiges Bild gab ein Versuch, bei dem ein mit Raschigringen gefülltes Rohr mit einer 10%igen Kontaktaufschlammung mit einem Liter Synthesegas pro Gramm Kobalt beaufschlagt wurde. Bei 170° wurde eine Umsetzung von 70 % ohne CH₄-Bildung erreicht. Bei 5° Temperaturerhöhung setzte eine sehr starke Methan- und Kohlendioxidbildung ein, die beim Heruntersetzen der Temperatur erst bei 115° und einer Belastung von 2 l Synthesegas pro 1 g Kobalt verschwand. Selbst bei 115° betrug aber die Umsetzung noch 15 %. Steigerte man die Temperatur auf 125°, so zeigte sich wieder eine starke Konvertierung. Bei einem weiteren Versuch wurde mit 5%iger Aufschlammung bei 5 l/g Kobaltbelastung ohne Füllkörper und mit Füllkörper bei Temperaturen bis zu 180° die gleiche Umsetzung erreicht. Wir erwarteten bei diesem Versuch eine ähnliche Konvertierung wie sie oben geschildert wurde, aber anscheinend sind diese Verhältnisse nicht ohne weiteres reproduzierbar. Es ist möglich, daß ein spezieller komplizierter Einfluß der Raschigringe vorliegt.

13.) Schmierölsynthese (Dipl.-Ing. Glar).

Die Versuche, die Wassergas-Kreislauf-Benzine für die Schmierölsynthese brauchbar zu machen, gingen weiter. Neben dem schon genannten aktiviertem Aluminium-Silicium-Tetrachlorid und Natrium-Natriumbisulfid bewährte sich ganz besonders eine Behandlung, die in einem Abdestilliere über Zinkchlorid bestanden. Diese Methode soll technisch weiter durchgearbeitet werden, um möglichst bald eine so weit zu kommen, daß über die Beschaffung der Vorbehandlung für den RB-Ausbau Klarheit besteht.

Für die Ausbildung einer kontinuierlichen Synthese ist, wie schon betont, die Abkürzung der Synthesedauer wesentlich. Es gelang, durch Aktivierung von Spaltheizungen mit Salzsäure bei einer einheitlichen Synthesetemperatur

von 95° schon in einer halben Stunde die volle Ausbeute von ca. 60 % Ölen zu erhalten. Aus einem besonderen Anlaß wurden Öle mit 3,5, 10, u. 20 % Opanolsatz zu einem Spindelöl mit der Viskositätszahl 1,6 hergestellt. Hierbei konnten Polhöhen von ca. 1,1 bis 1,3 erreicht werden.

