

den 10. Mai 1939.

005337

Sekretariat Hg.	
Eingang:	11.5.1939
Lfd. Nr.:	1845
Beantw.:	✓

Herrn Professor Martin,
" Dr. Hagemann. ✓

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums
Monat April 1939.

1) Schmieröl. (Olar)

a) Synthese.

Crackbenzin des Betriebes wird in Gasphase mittels Al + HCl bezw. Natronkalk vorbehandelt. Vergleichssynthesen, auch mit Cu-behandeltem Benzin folgen.

b) AlCl₃-Nachbehandlung.

Für Motorenversuche und Europafahrt des BV werden 2 Typen bereitgestellt, von denen das intensiver behandelte, 15 sich auf den Prüfständen hervorragend bewährt. Normale Betriebsprodukte mit Jodzahl 53 - 63 dicken beim BV zu stark ein. Systematische Lurgidestillationen ergeben Kernfraktionen wie 3^c (50°) bei 226° Flpkt und 7° E bei 270° Flpkt.

c) Inhibitoren.

Betr. 8-Naphthylamin sei auf dem eingehenden Bericht vom 22.4.39 verwiesen. Man erhitzt z.B. mit 0.5 % Inhibitor 2 Stunden auf 150°, muss aber nach mehrtägigem Stehen unter Tonzusatz kalt filtrieren, da bei 50° wieder Trübungen eintreten. Das Öl wird violettrot, die Almenzahl sinkt. Der beim BV durchgeführte Motorversuch hat nicht befriedigt. p-Thiochromol ist wegen seines Geruches nicht anwendbar. Verschiedene Schwefelungsversuche sind in Arbeit.

d) Sonstige Behandlungen.

Die Fortsetzung der H₂SO₄-Raffination mit 96%iger Säure bei -10° brachte keinen Erfolg. Bei niedriger Verseifungszahl wurde keine O₂-Beständigkeit beobachtet. Versuche sind angesetzt, die Entchlorungssubstanzen ZnO + Bleicherde zur Stabilisierung bei höherer Temperatur zu verwenden, ohne dass Salzsäure frei wird. Auch ist die Nachbehandlung des Öles bei hohen Temperaturen -80 bis 380° mit und ohne Katalysator aufgenommen.

Durchschrift

005338

a) Filldruck.

Dem Almentest kommt offenbar grössere Bedeutung zu. Anscheinend steigt der Wert durch $AlCl_3$ -Nachbehandlung, fällt er durch Bleidöhrde. Zahlreiche Werte wurden bestimmt.

f) Mineralöle.

Genauer analysiert wurden 2 Magazinöle Bayonne Auto Oil Heavy sowie falsch geliefertes Getriebeöl Shell RA 8.

g) O_2 -Test 140° , 15 l/h.

Für den Schmierölbetrieb wurden 60 Proben untersucht. Die Induktionszeit stieg bei einzelnen Proben bis etwa 1 Stunde. Die normale reine Sauerstoffmenge wurde gestaffelt gesenkt, wobei die Differenz gegen 15 l durch Stickstoff ersetzt wurde. Mineralöle wie Gargoyle halten im O_2 -Test 3 Stunden aus; es steigt bei Typ "AF" die VZ auf nur 0.10, bei "Arctic" auf 0.39.

k) Sonstiges.

Neben nachbehandelten und unbehandelten Vak.-Destillaten wurden hergestellt:

- 1) 4 Typen Feinmechaniköl für H-Waffenamt $V_{50} = 6^\circ$,
- 2) 9 verschiedene Spezialöle für Zeiss, Jena.

2) Drucksynthes usw. (Dahn)

a) Die Versuche zur Herstellung von Fliegerbenzin am BPO_2 -Kontakt aus Gasol wurden fortgeführt. Es konnten bei den völlig hydrierten Fertigprodukten Oktansahlen von 85 - 86 nach Motor - Methode erzielt werden.

b) Erstellung bzw. Umänderung einer Apparatur zur Synthese von Paraffin in flüssiger Phase.

c) Es wurden Kontakte entwickelt und geprüft, die zur Herstellung von Paraffin aus CO/H_2 dienen sollen.

d) Fortführung der Versuche zur Synthese von leichten K.W. insbesondere Gasolen, die zur Herstellung von Fliegerbenzin geeignet sind. Diese Versuche wurden in besonders konstruierten Öfen durchgeführt, die hohen Gaskreislauf gestatten und den Kontakt in dünner Schicht enthalten. Es wurden K.W. erhalten, die zu 85 % bis 200° sieden.

3) Isomerisierung (Stahlpfarrer)

a) Isomerisierung bzw. Spaltung von Octan.

Die Ergebnisse beider Versuche zeigen das gleiche Resultat. Es werden ca 26 % Spaltprodukte unter 200 °C siedend erhalten. Der Rest siedet über 200 °C. Die 26 % Spaltprodukte setzen sich aus 1 % Propan, 5 % 1-Butan, 6 % Isopentan und 14 % Isomere bis 200 °C siedend zusammen.

b) Isomerisierung v. n-Heptan mit $ZnBr_2$ und $ZnCl_2$.

Es ist zu versuchen, bei der katal. Isomerisierung bzw. Spaltung an Stelle von $AlCl_3$ Katalysatoren mit anderen Metallen zu verwenden. Es wurde $ZnBr_2$ und $ZnCl_2$ benutzt. Die Versuche wurden sowohl bei Zimmertemp. als auch bei Siede-Temp. des Heptans (97 °C) ohne Druck, ferner bis 250 °C unter Druck durchgeführt. Wenn überhaupt eine Isomerisierung stattgefunden hat, so bewegt sie sich in der Größenordnung von 2 - 3 %. Auch die Einwirkung von HCl auf Zn-Staub war ohne Erfolg.

c) Isomerisierung von n-Butan.

n-Butan mit 15 % $AlBr_3$ bei 200 °C 2-Stunden lang behandelt (Druck 50 - 60 atü) gibt ca 55 % Umwandlung (ca 27 % Isobutan, ca 10 % Isopentan und höhere und ca 18 % Propan), während der Rest von 45 % unverändert blieb.

d) Trennung von Isobutan und n-Butan.

Die Destillationsversuche in der Benzol-Verbands Kolonne wurden fortgesetzt.

4) Polymerisation. (Spiske)

a) Trennung der C_3 - von der C_4 -Fraktion mittels Druckdestillierkolonne.

b) Nachdem genügend grosse Mengen der C_4 -Fraktion vorhanden waren, wurde sie zur Polymerisation eingesetzt. Sie enthielt ca 10 % C_3 -Fraktion. Es werden zwecks näherer Untersuchung der einzelnen Produkte -165 °C, -200 °C, nicht hydriert und vollkommen hydriert ca 18 l dieses Bensins bei einer durchschnittlichen 92 - 95 %igen C_4 -Polymerisation hergestellt.

c) Durchführung der Polymerisation d. C₃-Fraktion allein.
Es sollen auch ca 15 - 20 l hergestellt werden, um Unterschiede in den Produkten der getrennten Fraktion feststellen zu können.

d) Durchführung von Versuchen mit frischem Poly-Bensin und Inhibitoren der U.O.P.C. im Vergleich zu anderen Inhibitoren (Kresol, Hydrochinon etc.) in Bezug auf Bombentest und Peroxydsahl.

5) Laborversuche betr. Aromatisierung. (Rottig)

Die ersten 10 l Reintoluol aus A.K.-Bensin wurden fertiggestellt und kamen zum Versand. Eine Durchschnittsprobe, die auf J.-Zahl, Dichte, H₂SO₄-Test und Siedegrenze geprüft wurde zeigte, daß das Toluol in jeder Beziehung den Anforderungen des B.V. genügte. An der Fertigstellung der nächsten 10 l wird z. Zt. noch gearbeitet.

Der zweite Dauerversuch, der in 4018 Stunden fast ohne Aktivitätsverringering bei 30 Vol % Belastung pro Reaktionsstunde gelaufen hatte, mußte infolge Defektes des elektr. Ofens abgebrochen werden. Der Kontakt wurde dabei zeitweise über 1000 ° erhitzt, sodaß an einigen Stellen ein Verbacken mit dem eisernen Schutzmantel eintrat, ein Wiedereinsetzen also völlig zwecklos gewesen wäre. Pro kg Kontakt wurde erhalten: 142 kg Toluol bei 365 kg Einsatz und ca 50 Gew. % Toluol im angefallenen Flüssigprodukt. Ein Sonderbericht über den gesamten Dauerversuch wird noch herausgegeben.

Für die Aufbereitung gebrauchter Kontakte wurde der Sodaaufschluß als bestes Verfahren gefunden. Man arbeitet in reduzierender Atmosphäre bei ca 900 ° und einem Kontakt-Soda-Verhältnis von 1 : 1. Das erhaltene Aluminat wird herausgelöst und das Al(OH)₃ mittels CO₂ heiß oder kalt eventuell auch stark gefällt. Das restliche Al₂O₃ kann in konz. Salpetersäure gelöst werden.

Zu erwähnen wäre noch, daß die Calcinationstemperatur von Al₂O₃ von erheblichem Einfluß auf die Kontaktaktivität ist. Zwischen 600 ° und 800 ° wird ein Maximum erreicht.

~~005341~~

6) Dehydrierung von Propan. (Schrieber)

Durch den Umbau des Laboratoriums mußten die Versuche etwa drei Wochen lang unterbrochen werden.

Bei Anwendung des Kontaktes K- 109. (d) ergab sich, daß bei der Dehydrierung von Propan gute Resultate hinsichtlich der Propylenausbeute erzielt werden können.

Die Auswertung zeigt wiederum, daß bei niedrigeren Temperaturen sowie kleineren Raumgeschwindigkeiten hohe Ausbeuten erzielt werden und dass bei Anwendung von Vacuum in diesen Temperatur- und Gasgeschwindigkeitsgrenzen die Ausbeuten noch wesentlich erhöht werden können. Auch hinsichtlich des Zerfalls- des nicht umgesetzten Restgases ist, wie aus den C-Zahlen ersichtlich, bei Unterdruck ebenfalls der Vorteil, daß wenig Methan und Athan gebildet werden. Da die Dehydrierung mit nach einigen Versuchen der Dehydrierung von Propan-Butan Gemischen abgeschlossen wird, wurde ein Gesamtbericht bis auf die Auswertung des noch verbliebenen Versuchs bereits fertiggestellt.

Folgende weitere Probleme sind in Angriff genommen:

1) Die katalytische Oxydation (Gasphase) von Äthylen zu Äthylenoxyd.

(Der Ofen besonderer Art wurde bereits fertiggestellt. Als Kontakt soll Silber verwendet werden. Die Herstellung dieses Silberkontaktes soll durch Aufspritzen einer Silberacetatlösung auf Carborund-Granulen bewerkstelligt werden, die durch mechanische Vorrichtung in einem Behälter bewegt werden.)

2) Die Herstellung von Butadien aus Butan, Butylen.

- Möglichkeiten:
- Dehydrierung von Butan, Butylen
 - Herstellung der Dichloride des Butans, Butylens und Abspaltung von HCl.
 - Herstellung von Butylenglykol über das Butylenoxyd und Abspaltung von Wasser.

7) Versuche zur Aromatisierung. (Kolling)

Die Aromatisierungsversuche mit der stufenweisen Steigerung der Temperatur, über die schon in der letzten Monatszusammenfassung berichtet wurde, wurden zum Abschluß gebracht. Neue Gesichtspunkte ergaben sich nicht.

In demselben Ofen wurden dann Versuche mit steigenden Temperaturen und steigenden Einsatzmengen durchgeführt. Es zeigte sich, daß Crackgas- und Kohlenstoffverluste und Flüssigausbeuten bei gleicher Aromatisierung unabhängig davon sind, ob der Kontakt mit 10 %, 20 % oder 30 %, d.h. also mit 10, 20 oder 30 cm³ Einsatz pro Reaktionsstunde und 100 cm³ Kontakt, beaufschlagt wird. Man muß lediglich, um bei steigender Einsatzmenge die gleiche Aromatisierung bei einmaligem Durchgang zu erzielen, die Temp. entsprechend steigen, beispielsweise um 50 Vol % Aromaten zu erreichen wie folgt verfahren:

bei 10 % Einsatz	ca. 460°	als Mitteltemp. im Stufenofen
bei 20 %	" ca. 500°	" "
bei 30 %	" ca. 530°	" "

Dadurch ist eine obere Grenze der Kontaktbeaufschlagung gegeben, da, wie sich zum Schluß der Versuchsreihe herausstellte, Temperaturen von 540° im Mittel, also von etwa 570° in der untersten Stufe, in einem 32 mm Rohr nicht mehr tragbar sind, da offenbar die während der Regenerierung infolge der schlechten Wärmeübertragung über die Rohrwand sich dann einstellende Temperaturspitze die Kontaktaktivität zerstört. Vielleicht wird es möglich sein, in einem mit Platten ausgelegten Ofen die Einsatzmenge noch weiter steigern zu können.

Die Aromatisierungsversuche in der halbertechnischen Anlage mit einem Reaktionstopf von 300 mm l.W. und 500 mm Höhe mit 10 l Kontaktfüllung pro Topf und eingebauten Sillimanitplatten in derselben Gitteranordnung wie im Acetylenofen, verlaufen jetzt nach Überwindung der anfänglichen Schwierigkeiten zufriedenstellend. Die Wärmeübertragung von und zu dem Plattenmaterial ist so gut, daß es im Wechsel von Reaktion und Regenerierung möglich ist, die Temperatur an der Kontaktschicht innerhalb von etwa 30° konstant zu halten. Die Aromatisierungsergebnisse scheinen nach den bisherigen Messungen den üblichen Werten zu entsprechen.

8) Acetylenversuchsanlage. (Kolling, Leding)

Die vorbereiteten Arbeiten zur Inbetriebsetzung der Acetylenversuchsanlage (Fertigstellung des Ofenbaues, neue Elmopumpe, Bamag-Heißventil usw.) wurden zum größten Teil erledigt.

9) Spaltung von n-Heptan. (Speitmann)

Spaltung von n-Heptan unter Zusatz von Äthylen.
(Sichromalrohr: $\phi = 30$ mm; Heizstr.: = 70 cm; Druck = 100 mm Hg).

Es ist noch nicht geklärt ob die Beteiligung des Äthylens an der Reaktion auf einer primär erfolgenden Alkylierung mit anschließender Spaltung beruht, oder ob das Äthylen in einen Polymerisationsprozeß mit hinein gezogen wird. Die mengenmäßige Umsetzung von Äthylen von der Temperatur, Aufenthaltsdauer und dem Konzentrationsverhältnis zwischen C_2H_4 und n-Heptan (Dampf). Das günstige Temp.-Gebiet liegt zwischen 740 und 800 °C. Als Aufenthaltsdauern haben sich solche zwischen 0,25 und 0,8 Sekunden (je nach Temp. und Konzent.) als brauchbar erwiesen. In Bezug auf die durchgesetzten Mengen muß pro cm^3 Heptan (fl.) 1 - 2,5 l Äthylen (gasförm.) angewandt werden. Im Folgenden sind einige Beispiele, aus einer größeren Versuchsserie herausgegriffen, aufgeführt.

Es fallen durchschnittlich etwa 50 % C_3/C_4 Olefine, ungefähr 25 % Benzine und rund 18 % gesättigte Kohlenwasserstoffe an. Die restlichen 7 % entsprechen einem Betrag an C_4 - und C_5 -Olefinen, der in der Bilanz infolge der summarischen Berechnung als Propylen nicht in Erscheinung tritt. 2. Teil stecken darin aber auch geringe Verkohlungsverluste. Ausgehend von n-Heptan mit einem K.P. von 98° und einem spez. Gewicht von 0,684 lassen sich also Benzine mit einem spez. Gew. von 0,750 und höher mit einer Siedelage zwischen 42° und 151° gewinnen. (Angaben über die Klopf Eigenschaften stehen noch aus.)

Es scheint bei der Verwendung von n-Heptan unter Vakuumbedingungen unmöglich, einen therm. Spaltprozeß unter Vermeidung größerer Mengen an gasförmigen Produkten durchzuführen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß sich Dieselöl unter den selben Umständen günstiger verhält.

10) Fraktionierung. (Scheibe)

Im Laufe des Monats April sind folgende Fraktionierungen ausgeführt worden:

Produkt Nr. 908 erhalten von	Dr. Dahm 15. IV.
" Nr. 27 " "	Dr. Dahm 18. IV.
Aromatisierte C ₇ Fraktion (11.IV)	Dr. Rottig 12.IV.
" " " (566)	Dr. Rottig 26.IV.

Bei der Zerlegung obiger Produkte wurde zum ersten Mal eine völlig neuartige Kolonne angewandt, die als Füllkörper ein rotierendes Metallband enthält. Zahlreiche Vorversuche zeigten, daß die Kolonne einen luftdichten Abschluß an der Stelle besitzen muß, an der das Metallband die Kolonne verläßt. Ferner muß mit einem kräftigen Rückfluß gearbeitet werden, der unterhalb der Destillationsabnahmestelle liegen soll. Diese Kolonne eignet sich besonders zum Zerlegen von kleinen Mengen (50 - 100 ccm), kann aber auch bei entsprechender Anordnung zum automatischen Zerlegen größerer Flüssigkeitsmengen dienen.

K. Clau