

den 11. April 1939.

Streng vertraulich!

Herrn Professor Martin,
" Dr. Hagemann.

Sekretariat Hg.	
Eingang:	11. 4. 39
Lfd. Nr.:	1720
Beantw.:	

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums
Monat März 1939.

1) Herstellung, Nachbehandlung und Veredlung von Schmierölen (Clar).

a) AlCl₃.

Durch das Anfahren der Grossanlage wurden zum ersten Mal Betriebsprodukte als Ausgangsmaterial für die Ölversuche eingesetzt. Eine umfangreiche Synthesereihe ergibt unter mässigen, gut regulierbaren Reaktionserscheinungen in Ausbeute bis 71 % ein Ser Rückstandsöl, das sich bereits mit 1 % AlCl₃ weitgehend stabilisieren lässt. Der erste Dauerlauf im Standmotor zeichnet sich durch gute Ergebnisse aus. Die Jodzahl sinkt durch die AlCl₃-Nachbehandlung dieser neuen Öle überraschend tief (9 - 13). Anscheinend begünstigt die Klärung des Öles mit Soda statt mit Tonsil nach der AlCl₃-Einwirkung die Lagerfestigkeit des Öles. Mit der Bleichung durch Tonsil geht oft der O₂-Test herauf, die Filmdruckfestigkeit herunter. Bei langer Lagerung von AlCl₃-Ölen steigen NZ und VZ. Zugabe von grösseren Mengen Luft oder etwas Wasserstoff bedeuten keine Verbesserungen.

b) Inhibitoren.

Es bewährt sich weiter β-Naphthylamin. Die Lagerfestigkeit nimmt zu. AlCl₃-Öle müssen entchlort sein. Auch Granusilöle werden viel lagerfester. Dabei geht die Farbe beim Lagern von gelb-grün in weinrot über. Zurückgegangenes Granusilöl wird durch Zugabe von 0.3 % des Amins wieder O₂-stabil. Als zweiter Inhibitor interessiert β-Thionaphthol, das aber auf unbehandelte Öle ohne Einfluss ist.

c) Schwefelsäureraffination.

Die bisherigen Versuche bei -10°C brachten keinen Effekt. Granusilöl wird anscheinend lagerfester.

d) Gramasil.

Extreme Cracking hebt nicht den instabilen Charakter der Aufbesserung auf; ebenso nicht die Zugabe von Natronkalk. Bedeutsam ist dagegen die Mitwirkung von H_2 und Nickelkontakt insofern, als der mit Gramasil allein fallende Filmdruck nunmehr steigt. Doch auch dieser Typ ist nicht lagerfest.

e) Andere Wege zur O_2 -Stabilisierung.

Sehr gute O_2 -Teste ergibt die Behandlung des heißen Öles mit Zinn und HCl und Gramasil, Antimon + HCl, Wismut + HCl, ~~Zinn/HCl~~ Dagegen unwirksam sind Zinn und Arndlegierungen mit und ohne HCl, Zinn und H_2O .

f) Methode.

Im Zusammenhang mit Motorenversuchen wurden O_2 -Test und BV Luftmethide 150° im 8 Stdn.- und 30 Stdn.-Versuch kritisch ausgewertet. Hierbei erweist sich letztere Methode als ungeeignet, da sie in der Temperatur, O_2 -Menge und Dauer überspitzte Bedingungen zu Grunde legt.

g) Sonstiges.

Es wurden Öle vom Betrieb, BVA nach Einwirkung von Co/H_2 , Heereswaffenamt untersucht; ferner 4 Typen Maschinengewähröle für Heer dargestellt.

2) Versuche zur Aromatisierung (Kolling).

In einem senkrecht stehenden Ofen mit Sichromalrohr von 32 mm l.W., der in 4 gleich lange, getrennte, gasbeheizte Heizabschnitte unterteilt war und die Möglichkeit der Probenahme nach jeder Heizzone gibt, wurden Versuche über den Reaktionsverlauf in der Kontaktstrecke zunächst bei gleichen Temperaturen und dann bei steigenden Temperaturen der Heizabschnitte durchgeführt. Bei gleicher Temperatur der ganzen Kontaktstrecke zeigte sich der erwartete Abfall der Umsetzung, der mit einem ähnlichen Abfall der auf der Kontaktoberfläche abgeschiedenen Kohlenstoffmengen Hand in Hand geht:

		<u>Zunahme d. Arom.-Gehaltes vom Flüssigprod.</u>	<u>Zunahme der abgeschied. C-Mengen</u>
1) Stufe	470°	13 %	1.7 g
2) "	470°	10 %	1.0 g
3) "	470°	7 %	0.8 g
4) "	470°	4 %	0.5 g

Durchschnitt

Das bedeutet einerseits eine Überbelastung der ersten Kontaktstrecke und andererseits die praktische Bedeutungslosigkeit der letzten Stufen.

Bei steigenden Temperaturen der Kontaktstrecken konnte eine angenähert gleiche Belastung sämtlicher Stufen erreicht werden:

		Zunahme d. Arom.-Gehaltes vom Flüssigprod.	Zunahme der abgeschied. C-Mengen
1.	Stufe 440°	7 %	
2.	" 460°	10 %	0.9 g
3.	" 480°	11 %	1.2 g
4.	" 500°	12 %	1.1 g 1.3 g

Nachteile bringt die stufenweise Steigerung der Temperatur - man könnte an eine übermäßige Zerstörung der gebildeten Aromaten in der letzten Stufe bei höchster Temperatur denken nicht. Die Gaszusammensetzung (Crackgasverluste) ist bei beiden Verfahren ebenfalls praktisch dieselbe.

3) Laborversuche über Aromatisierung (Rottig).

Der erste Dauerversuch musste nach 1280 Reaktionsstunden (54 Tage) entsprechend ca. 1660 Betriebsstunden (ca. 70 Tage) abgebrochen werden, da das H₂ - Crackgasverhältnis schlecht geworden war. Ausserdem war die Kohlenstoffbildung stark angestiegen, die ausgewiesenen Verluste betragen zuletzt im Mittel 16 % gegenüber 5 % bei Beginn des Versuches. Eine Wiederbelebung des verbrauchten Kontaktes durch einfaches Tränken mit Chromnitratlösung unter Zugabe geringer Mengen Co-ThO₂ gelang nicht. Nach dem Zersetzen der Nitrate erwies sich die Reaktivierung als ziemlich gering. Nach 2 weiteren Versuchen wurde der Kontakt endgültig ausgebracht. Ein zweiter Dauerversuch wurde bereits angesetzt und zwar mit einem Kontakt, der Ni und MnO als Aktivatoren enthält. Dem Kontakt des ersten Dauerversuches waren Co-ThO₂ als Aktivatoren beigegeben worden.

Die Aufbereitung verbrauchter Kontakte wurde in Angriff genommen. Verschiedenen Verfahren wurden geprüft (Sodaauflösung, Alkaliaufschluss, Säureaufschluss etc.) bei verschiedenen Temperaturen. Der Sodaauflösung scheint die besten Resultate zu geben, doch lassen die Versuche noch keif bindenden Schlüsse zu.

Die Kontaktherstellung in grösserem Masse (ca. 6,5 l pro Tag) wurde begonnen. Dabei zeigte sich, dass der beim Zerkleinern der Kontaktplatten anfallende Staub (ca. 20 %) ohne weiteres zur nächsten Kontaktcharge zugegeben werden kann. Auf diese Weise werden Verluste bei der Herstellung völlig ausgeglichen.

4) Versuche zur katalytischen Spaltung. (Kolling)

In der neuen Spaltanlage wurden zunächst Versuche über ein Kreislaufspaltverfahren durchgeführt, das auf der Annahme beruht, dass das katalytische Spaltbenzin sich wesentlich schwerer aufspaltet als die Dieselölfraction bzw. die beim ersten Durchgang nicht aufgespaltenen Dieselölanteile. Nach den ersten Versuchen scheint diese Voraussetzung jedoch nicht zuzutreffen.

Versuche mit einmaligem Durchgang von Dieselöl verliefen, besonders nach erfolgtem Einbau von Sillimanitplatten in die Kontakttöpfe, technisch durchaus befriedigend. Die früheren Ergebnisse bezügl. Oktanzahlen der erhaltenen Spaltbenzine konnten aber nicht reproduziert werden.

Wie Versuche im dampfbeheizten, senkrechten Sichromalrohr von 1.80 m Länge und 32 mm l.W. zeigten, liegt dies jedoch nur am Kontakt, da auch in diesem Ofen die alten, damals mit Granusil erhaltenen Werte nicht ganz wieder erreicht werden konnten, weder mit Granusil, Tonsil optimum oder Piltrol. Weitere Versuche sind in Arbeit.

5) Dehydrierung (Schrieber).

a) Dehydrierung von Butan.

Die Dehydrierung von n-Butan, die bei Normal- wie bei Unterdruck durchgeführt wurde, führte zu Ergebnissen, wie sie in etwa nach den Versuchen mit Propan erwartet werden konnten. Nachfolgende Tabelle zeigt die Höchstausbauten unter den verschiedenen Bedingungen

Temp.	Raumgeschwdgk.	Druck	% Butylen (Gew.% d.B.)
540	33	norm.	25.9
560	73	"	31.4
580	77	"	33.6
		<u>Vacuum</u>	
540	37	400 mm	28.2
560	67	400	36.6
580	71	400	35.6

Es erscheint, nach den Ergebnissen zu urteilen, vorteilhaft, im Vacuum zu arbeiten, wenn niedrige Temperaturen und niedrige Raugeschwindigkeiten angewandt werden.

b) Dehydrierung von Propan-Butan-Gemischen (80 : 50).

Die Dehydrierung wurde bei Normal- sowie Unterdruck durchgeführt. Da die Propylen-Butylen Trennungen infolge Reparatur der Gaswaage nicht rechtzeitig ausgeführt wurden, müssen eine Reihe von Versuche wiederholt werden.

Jedoch haben Einzelergebnisse, soweit sie zur Auswertung zulässig erschienen, bereits gezeigt, dass auch Propan-Butangemische ganz vorteilhaft dehydriert werden können.

Die Propylenbildung ist jedoch gegenüber der Butylenbildung bei der Dehydrierung von 50 : 50 Propan-Butangemischen verhältnismässig stark zurückgetreten.

Immerhin kann bei etwa 560 l (Raumgeschwindigkeit 7 - 80) mit einer Gesamtausbeute (Gew.% vom Ges.Einsatz) von 20 - 25 % gerechnet werden.

6) Polymerisation (Spiske).

Untersuchung der Polybenzine mit steigendem Durchsatz: Es hat sich gezeigt, dass die Benzine alle ziemlich gleichwertig sind, ob man mit 200 ccm Poly-Benzin-Bildung pro Stunde oder mit 800 ccm den Versuch durchführt. Das spez.Gewicht liegt bei 0.72 - 0.73, Reiddruck (destilliert bis 200°) bei 0.2, Olefine ca. 90 %. Die Oktanzahlen betragen nach C.F.R. Motor ca. 80, nach Research ca. 93 - 95 OZ. Der Anteil an Fliagerbenzin (- 165⁵) liegt mit 80 % sehr günstig. Bis 200° geht bei grösseren Durchsätzen praktisch alles über.

Die selektive Polymerisation von i-Butylen bei 150 - 160°C ergab Produkte, die vollkommen hydriert mit Bleitetra-äthylzusatz Oktanzahlen von 115 nach der Research-Methode zeigten.

Die Trennung der C₃- von der C₄-Fraktion mit Hilfe der Druckdestillierkolonne ergibt bei einem Einsatz von 3,5 C-Zahl 2 Fraktionen mit den C-Zahlen 3,1 und 3,9. Die Trennschärfe der technischen Kolonne ist nur bei langsamen Anwärmen und starkem Rücklauf (ca. 600 g Abnahme pro Stunde) möglich. Die bei der Destillation erhaltenen Fraktionen werden nun getrennt zur Polymerisation eingesetzt.

7) Isomerisierung (Stahlpfeffer).

a) Isomerisierung von n-Heptan mit $AlBr_3$ und P_2O_5 .

Es wurde versucht, die polymerisierende Wirkung von P_2O_5 (Malishev) mit der spaltenden und isomerisierenden Wirkung des $AlBr_3$ zu kombinieren. Bei Zimmertemperatur und gew. Druck war kein Effekt gegenüber den normalen Versuchen mit $AlBr_3$ zu konstatieren, bei erhöhter Temperatur ($250^\circ C$ Ölbad) und Druck (ca. 60 atü) war, wie der geringe Druck schon zeigt, der Anteil an Propan und Isobutan geringer, es war aber dafür die Menge des unveränderten n-Heptans grösser. Auch diesmal konnte die Tendenz zur Aufspaltung und Bildung von tiefsiedenden Isomeren festgestellt werden.

b) Isomerisierung bzw. Spaltung von Cetan.

Es wurde versucht, Cetan mit $Al + HCl$ bei gew. Temperatur bzw. mit $AlBr_3 + P_2O_5$ bei $250^\circ C$ katalytisch zu spalten. Ergebnisse sind noch nicht ausgewertet.

c) Trennung von Isobutan und n-Butan.

Es wurde versucht, Isobutan von n-Butan, deren Siedepunkte nur um 10° voneinander entfernt sind, in der Benzol-Verbandkolonne für Treibgas zu fraktionieren. Diese Versuche müssen noch weiter verfolgt werden. Eine einwandfreie Trennungsmethode ist für Versuche zur Isomerisierung von n-Butan nötig.

8) Drucksynthese (Dahn).

Es wurde versucht, die Synthese von KW aus Co und H_2 in flüssiger Phase durchzuführen. Der Kontakt wurde in Dieselöl suspendiert, die Reaktionswärme wurde durch Einspritzen von Wasser oder Benzin abgeführt. Bei Umsetzungen von 80 - 90 % Co war nur geringe Vergasung festzustellen, ca. 1 - 1.5 % CH_4 . Die Versuche werden durch Fertigstellung einer geeigneten Apparatur festgesetzt. Die übrigen laufenden Versuche zur KW-Synthese wurden fortgeführt.

N-Butan wurde über Beryllphosphat in iso-Butylen übergeführt. Bei einmaligem Durchgang durch den Reaktionsraum konnten 30 % der C_4 -Fraktion in iso-Butylen übergeführt werden. Der gleiche Kontakt wurde auch in Versuchen zur Isomerisierung von

n. ges. KW verwandt, ferner zur Spaltung von Dieselöl. Die Resultate sind z.Zt. noch nicht voll zu übersehen.

9) Vakuumspaltversuche (Speitmann).

Auf Anordnung von Herrn Dr. Tramm wurden die zur Verfügung stehenden Arbeitskräfte vorübergehend in der Zeit vom 3 - 18.3.39 an die durch Krankheit behinderte Abteilung Spalte abgetreten. Währenddessen erfolgte die Sichtung und Zusammenstellung von Versuchsmaterial zwecks Abfassung 2er Bericht

- 1) Dehydrierung von Propan
- 2) Thermische Spaltung von Dieselöl 1/Olefine

Am 20.3.39 Wiederaufnahme der Arbeiten über: Spaltreaktionen an Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von Äthylen, bzw. dieses in Verbindung mit gesättigten gasförmigen KW bei Anwendung von Vakuum. Um die Alkylierung, unter Erhaltung von Flüssigprodukten, besser verfolgen zu können, wurde n-Heptan als Ausgangsmaterial gewählt. Die in einer Versuchsserie gewonnenen Benzine weisen in Bezug auf die neue Siedelage deutliche Veränderungen auf, die aber schon allein durch die thermische Abbaureaktion bedingt sein kann und noch nicht durch Alkylierung beeinflusst sein muss. Da die analytische Untersuchung der Benzine bei diesen Test-Versuchen zeitraubend sein würde, ist bei der Bewertung derselben das Vakuumverhältnis aus wirklichem Spaltäthylen zu C_4/C_3 -Olefinen als ein Mass für den Alkylierungsgrad betrachtet worden.

Vers.-Nr.	°C	mm Hg	60m Heptan Eins./h	1 Äthylen Eins./h	Verweils. sec.	Spaltv. C_3/C_4 -Ol
157	720	100	100	20	2.55	1.58
158	"	"	50	16	3.5	1.31
159	"	"	50	10	5.0	1.82
162	750	"	100	42	1.45	0.99
163	"	"	150	34.3	1.55	1.19
165	"	"	50	50	1.4	0.44
166	"	"	100	20	2.55	1.98

Das Vol-Verhältnis Spaltäthylen : C_3/C_4 -Olefine soll gleich Null werden. Die Versuche wurden durchgeführt im 200 mm Pythag.-Rohr, Heizstr. = 70 cm.

iv Clav