

den 9. März 1939.

005352

Tr/Rtz/Schf.

Streng vertraulich !

Herrn Professor Martin,  
" Dr. Hagemann.

Sekretariat I.G.	
Eingang:	10.3.39
Lfd. Nr.:	1591
Beantw.:	

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums  
Monat Februar 1939.

1) Schmierölnachbehandlung (Clar)

Nachbehandlungen bei tiefen Temperaturen ( $-10^{\circ}$ ) mit größeren Mengen Schwefelsäure ergaben bei nicht mit Verdünnungsmitteln versetzten Ölen vorläufig infolge zu starken Angriffs <sup>nicht</sup> unbefriedigende Resultate. <sup>bei 0-10° wird verbessert</sup> Unter den Inhibitoren wurde  $\beta$ -Naphthylamin und 1,2-Naphthochinon, die sich am besten bewährten, näher untersucht. Es gelingt durch Zugabe von 0,5% auch unbehandelte Öle vollkommen sauerstoffstabil zu machen. Die mit Naphthylamin versetzten Öle scheinen auch gegen alle möglichen Einflüsse wie hohe Temperaturen, Lagerung bei Luft usw. besonders beständig zu sein. Über I.G.-Inhibitor BS 100 ist Bericht erfolgt. Besondere Effekte scheinen sich zu ergeben durch Kombination von Nachbehandlung mit Inhibitorzusätzen. Die Einwirkung von bestimmten Metallen wie Aluminium, Zinn, Zink unter gleichzeitiger Zugabe von kleinen Salzsäuremengen bei Temperaturen von  $180 - 200^{\circ}$  ergaben z.Tl. recht gute sauerstoffstabile Öle. Am günstigsten wirkt hier Aluminium, dann folgt Zinn. Die gleichzeitige Zugabe von Wasserstoff bei der Gramasil- sowohl wie bei der Aluminiumchlorid-Nachbehandlung ergibt Veränderung des Ölcharakters, besonders dann, wenn bei der Gramasilbehandlung gleichzeitig Nickelkontakt anwesend ist, und zwar geht merkwürdiger Weise hier eine Hydrierung vor sich, die sich im Absinken der Jodzahl äußert unter gleichzeitiger Verbesserung des Sauerstofftestes, zu mindest ohne Schädigung, wahrscheinlich aber mit Verbesserung des Filmdruckes. Öle, die vom BVA-Labor unter Anlagerung von Alkoholgruppen in der Seitenkette bzw. Methylgruppen in der Seitenkette an die Olefinbindungen verändert worden war, zeigte im Sauerstoff-

test ein sehr schlechtes Verhalten. Ein mit Aluminiumchlorid nachbehandeltes Öl ergab bei der motorischen Prüfung ein sehr günstiges Bild. Dabei handelt es sich hier um ein Öl, das im Sauerstofftest eine Haltbarkeit von 2 Stunden hatte, also keineswegs um ein extrem nachbehandeltes. Extrem nachbehandelte Öle sind in Arbeit.

## 2) Aromatisierung (Kolling, Rottig)

Das Aromatisierungsverfahren wurde ergänzend in Richtung der Herstellung von Reintoluol bearbeitet. Die Herstellung von Reintoluol ist, soweit unsere Analysenergebnisse vorliegen, restlos gelungen.

Aus der Fraktion 100 - 200° wurde im 32 mm Rohr Benzol mit 70% Aromatengehalt hergestellt bei 70 - 75% Ausbeute. Eine Reihe anderer Benzine wurde gleichfalls hergestellt, um einen Überblick über die Oktanzahl-Verhältnisse bei der Aromatisierung zu schaffen. Der im Dauerversuch arbeitende Kontakt zeigt jetzt einen gewissen Abfall der Aktivität, der aber wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass bei den bisherigen Untersuchungen Überhitzung während der Regenerierung nicht zu vermeiden war. Der Abfall wurde besonders dadurch hervorgerufen, dass der Kontakt eine Zeit lang mit Einsatzüberlastung, wodurch eine verstärkte Kohlenstoff-Abscheidung während der Reaktion erfolgte, gefahren wurde. Immerhin arbeitet der Kontakt auch jetzt noch nach 2-monatlicher Betriebsdauer einigermaßen befriedigend. Die Kontaktprüfung ergab, dass an Aluminiumoxyd haftendes Alkali für die Kontaktaktivität schädlich ist. Es konnte durch Vergleich von 4 Kontakten, die verschieden stark ausgewaschen waren, sicher gestellt werden.

## 3) katalytische Spaltung (Kolling)

Die Zweitspaltung von Dieselöl, die unter denselben Bedingungen nur etwa halb so stark verläuft wie die Erstspaltung, wurde unter verschärften Bedingungen ( bei gleicher Temperatur aber geringer Kontaktbeaufschlagung ) durchgeführt, so dass die Aufspaltung jetzt 20 - 25 % betrug. Auch hierbei zeigte sich, dass das Benzol-Gas-Kohlenstoff-Verhältnis nicht sehr wesentlich von den Werten der Erstspaltung verschieden

ist. Der Ungesättigtengehalt des Gases ist jedoch wieder geringer als bei Erstspaltung. Die halbtechnische Anlage zur katalytischen Spaltung wurde in Betrieb genommen. Die vorläufigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Kreislauf-führung der gesamten Spaltprodukte ohne weiteres nicht möglich ist. Wie aus den oben angeführten Versuchen hervorgeht, wird der recyclestock schwerer aufspaltbar. Leitet man jetzt recyclestock und Benzin immer wieder im Kreislauf über den Kontakt, so ergibt sich anscheinend ein Zustand, in dem Dieselöl und Benzin gleich stark aufgespalten werden, d.h. es tritt keine weitere Anreicherung an Benzin mehr ein, sondern es bildet sich lediglich nur Gas. Technisch arbeitet die Versuchsanlage recht befriedigend. Einige kleine Umbauten, die sich als erforderlich erwiesen, werden zur Zeit durchgeführt. Es ist beabsichtigt, in der Anlage dann sowohl die katalytischen Spaltversuche wie die Aromatisierungsversuche durchzuführen.

#### 4) Dehydrierung (Schrieber)

Die Dehydrierung von Propan wurde durchgemessen, indem in einer Reihe von Temperaturen die Propylenbildung bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bestimmt wurde. Auch der <sup>Einfluss</sup>, der sich anscheinend sehr günstig auswirkt, wurde untersucht. Man dürfte ohne wesentliche Zersetzungsreaktionen mit 25 - 28% Propylenbildung bei einmaligem Durchgang rechnen können. Die Butanversuche wurden begonnen. Anschließend werden sich die gemeinsamen Versuche der Dehydrierung vor Propan und Butan.

#### 5) Polymerisation (Spiske)

Normal wird bei der Polymerisation mit einem Liter flüssigem Gasol auf 1/2 l Kontaktraum gerechnet. Auf Anregung von Herrn Dir. Alberts wurden Versuche mit steigenden Durchsätzen gemacht, und zwar wurde das 2, 4 und 6 und 10-fache an Durchsatz gefahren. Beim 10-fachen Durchsatz scheint der Kontakt zu-mindest bei der verwendeten Rohrlänge nicht mehr auszureichen trotz steigender Temperatur auf 230°. Hier erhielten wir nur noch 80% Ausbeute bezogen auf Olefine. Je-

denfalls scheint der Grundgedanke, auch den Polymerisationskontakt wegen besserer Wärmeabfuhr in engen Röhren zu lagern, um dann entsprechend mit wesentlich höheren Durchsätzen arbeiten zu können, richtig zu sein. Weiterhin wurden zwecks näherer Untersuchung des Isobutylens der Fischergase selektive Polymerisationsversuche begonnen. Eine schon seit längerer Zeit aufgestellte  $C_3$ - $C_4$ -Kolonnen wurde angefahren und scheint befriedigend zu arbeiten und soll zur Gewinnung von reinem  $C_3$  und  $C_4$  dienen, um die betreffenden Polymerisate in reinem Zustand untersuchen zu können.

6) Vakuumpaltversuche (Speitmann)

Die bisher vorliegenden Versuche deuten eindeutig daraufhin, dass unter Vakuumpaltbedingungen tatsächlich Äthyle in das anfallende Spaltbenzin ähnlich wie beim Alkylationsprozess der Philipps eingelagert wird. Die Spaltung von Dieselloil über aktivierten Grude-Koks scheint keinerlei besonderen Isomerisierungseffekt zu geben.

7) Isomerisierung (Stuhlfarrer)

Bei den Versuchen zur Isomerisierung von Heptan wurde auf Vorschlag von Herrn Dr. Hagemann Kieselgur als Verteilungsmittel für das Kontaktöl verwendet. Bei wesentlichen Mengen Kieselgur ergibt sich eine wesentliche Verkürzung der Reaktionszeit und einen tieferen Eingriff in das vorgelegte Heptan. Bei der Anwendung erhöhter Temperaturen und entsprechenden Drucken bei der Umsetzung von Heptan mit Aluminiumbromid tritt immermehr Gasspaltung auf. So wurden bei 200 - 250 und 140 atü 2/3 des Ausgangsproduktes in gasförmige Paraffine aufgespalten und 1/3 bestand zu 83 % aus tiefsiedenden Isomeren und 17% Normal-Heptan. Bei AK-Benzin konnte mit Aluminiumpulver und Salzsäure bei normaler Temperatur eine Steigerung der Oktanzahl um 40 Einheiten erreicht werden, wobei allerdings der Anstieg der Oktanzahlen praktisch demjenigen Anstieg entsprach, der nach dem Absinken der Siedekennziffern zu erwarten gewesen wäre. Phosphorperoxyd auf Ruß aufgetragen hatte selbst bei 200 - 250° nur einen sehr geringen Isomerisationseffekt.

8) Drucksynthese (Dahm)

Die Versuche zur Herstellung leichter Kohlenwasserstoffe aus  $\text{CO}/\text{H}_2$  im Druck-Kreislaufversuch wurden weitergeführt. An einem verdünnten Kontakt mit geringem Zusatz von Ag zu  $\text{Co-ThO}_2$ -Kg konnte bei einem Kreislaufverhältnis von ca. 1: 8 bei 7 atü Druck und  $240^\circ$ , der Gasolgehalt bis auf ca. 45% der anfallenden Kohlenwasserstoffe gesteigert werden. Der Gehalt an ungesättigten Gasolen betrug bis zu 95%. Nur 20% der anfallenden Kohlenwasserstoffe sieden über  $200^\circ$  mit über 50% Olefinen. Es wurde entsprechend der Aufarbeitung am Kontakt ein  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von ca. 1:1,6 gewählt. Die Bildung von  $\text{CH}_4$  ist noch verhältnismässig hoch und liegt bei ca. 20% der neugebildeten KW. Es wird versucht dieselben Ergebnisse bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen, um die hohen  $\text{CH}_4$ -Bildung zu vermeiden. Die Versuche zur Klärung des Einflusses des Reduktions-Wertes auf die Lebensdauer des Kontaktes und die Art der Reaktionsprodukte werden fortgeführt. Ein abschliessendes Urteil lässt sich noch nicht fällen, es scheint aber als ob die Methanbildung bei Kontakten mit niedrigem Reduktions-Wert geringer sei. Der Gehalt an Olefinen in den Benzinen und Gasolen fällt mit steigendem Reduktions-Wert. Die Kontakte werden zur Zeit noch bei Normaldruck und in Druck-Kreislaufversuchen erprobt.

Die Versuche zur Herstellung von Paraffingatsch aus Hartparaffin wurden abgeschlossen. Es wurde festgestellt, dass die günstigsten Resultate bei ca. 100 - 150 atü  $\text{H}_2$ -Druck in Gegenwart von geringen Mengen Hydrierungskontakt bei Temperaturen von  $370^\circ\text{C}$  erhalten wurden. Es werden ca. 30% aufgespalten. Der Siedebeginn liegt bei  $300^\circ$  zwischen  $320$  und  $460^\circ$  sieden ca. 90% der Spaltprodukte. Die Jodzahl in der für die Fettsäureherstellung geeigneten Fraktion liegt bei 8.5. Der Gehalt an Ungesättigten beträgt demnach ca. 10%. Bei der rein thermischen Spaltung wurden 50% Olefine erhalten.

Die bei den Versuchen zur Ermittlung des Blendwertes und der Lagerbeständigkeit von Polymerbenzin gefundenen Resultate wurden nochmals überprüft, da der Blendwert von 90 zu niedrig erschien. Es stellte sich heraus, dass das Poly-

merbenzin grosse Mengen  $O_2$  aufgenommen hatte. Es wurde eine Peroxydzahl von 840 im rohen Polymerbenzin gefunden. Der Blendwert dieses nicht raff. Benzins lag bei 60 - 70. Die Versuche wurden dann mit frischem Polymerbenzin nochmals durchgeführt, die Misch-Oktanzahl lag bei 110 - 120 je nach der Art des zugemischten Benzins, aber auch bei diesem Benzin wurde nach der Raffination noch eine Peroxydzahl von ca. 40 gefunden, im rohen Benzin betrug sie 160.

N