

den 13. Dezember 1938.

005368

Streng vertraulich !Herrn Professor Martin,
" Dr. Hagemann.

Sekretariat Hg.	
Eingang:	13.12.1938
Lfd. Nr.:	1330
Beantw.:	/

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums
Monat November 1938.

1) Nachbehandlung unserer Öle. (Clar)a) Granusil und Schwefel kombiniert.

Im Berichtsmonat erfolgte die Nachbehandlung unserer technischen Öle zwecks Aufbesserung der Oxydationsbeständigkeit meist in drei Stufen: Erhitzen mit Granusil auf 235°, Schwefeln bei 140°, Entfernen niedrig siedender Anteile durch Destillation im Vakuum. In den mannigfach variierten Einzel- und Kreislaufversuchen diente elementarer Schwefel, ölhaltiges gebrauchtes Granusil oder Hilfsöl, getrennt oder zusammen mit Granusil angewendet, als Träger des Schwefels. Die scharfen Anforderungen des Benzolverbandes in Bezug auf das Fernhalten korrosiven Schwefels (Kupfertest) machten den Rückgang auf kleinste Zusatzmengen - 5 bis 50 mg S je 100 g Öl - notwendig. Die so hergestellten Öle befriedigten in Bezug auf Geruch, Farbe, Sauerstofffestigkeit, Bleichfestigkeit, Kupfertest, sind aber nicht lagerfest d.h. die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff nimmt im Tageslicht schon nach 1 Woche erheblich zu. Nur die mit 0,1 % S gewonnenen, korrodierend wirkenden Öle bleiben bis 4 oder 5 Monate lang stabil im O₂-Test. 0,05 % S genügen in dieser Hinsicht nicht. - Bleichung oder Luftbehandlung erhöht nicht die Lagerfestigkeit. Die geschwefelten Öle verlieren durch einstündiges Erhitzen mit Eisen- oder Kupferpulver auf 150° ihre O₂-Beständigkeit; selbst Eisenblech bleibt nicht ohne Einfluss. Valvoline übrigens leidet auch etwas. Eine Beobachtung im halbtechnischen Ölbetrieb führte zur Verwendung von Schwefeleisen als Ausgangssubstanz. Die angesetzten Versuche sind aussichtsreich.

Die anfallenden S-haltigen Vakuumdestillate können bei 180° mittels Kupfer und Luxmasse weitgehend gereinigt

035369

werden.

Mit folgenden S-haltigen Stoffen: Hypoidschmiermittel, Vulkanisationsbeschleuniger " Merkapto ", Antimonpentasulfid konnte kein verbessertes Öl gewonnen werden.

2 b) Granosil allein.

Der Einfluss von Granosil auf Öl bei hohen Temperaturen wurde weiter untersucht. Es bildet die Grundlage für die geschwefelten Öle; deshalb soll baldigst ein Granosil im Prüfmotor (Schaub) verwandt werden. Nach den bisherigen Ergebnissen ist die Aufbesserung der O₂-Stabilität in ihrem Ausmass unsicher. Die Schwankungen lassen sich nicht durch Faktoren der Bleicherde, wie Korngrösse, Wassergehalt u.dgl. erklären. Ein geglühtes Granosil wird inaktiv. Mehrfache Verwendung, auch bei 25% Frischzusatz, führt zur Verminderung der Aufbesserung im O₂-Test. Anscheinend ist auch das zur Behandlung von Krackbenzin verwandtem Material noch geeignet. Granosilöle auch von extrem gutem O₂-Test sind nicht lagerfest; wenn ein im Ölbetrieb HL hergestelltes Produkt eine Ausnahme bildet, so liegt dies vielleicht an einer Wechselwirkung mit dem S-haltigen Belag der Apparatur (FeS₂).

c) Granosilöl mit Zusätzen.

Metallzusätze verschiedener Art, die evtl. restliches Chlor binden sollen, hatten keinen Effekt.-
Zumischung von 10% Mineralöl - (Aero Shell) ergibt ein O₂ stabiles Öl; hierbei ist die Granosilvorbehandlung des synthetischen Öles Vorbedingung.- Als Inhibitoren eignen sich S-Naphthol und Naphthylamin; zur ^{Vermeidung} Mischung des Geruches wird letzteres am besten vor der Vakuumdestillation zugesetzt.

d) Sonstiges.

Umsetzungen in der Hitze zwischen dem techn. Öl und Fischer-Kontakt oder AlCl₃ + CaS oder Hypoöl als Schwefelträger blieben erfolglos.

2) Synthese des Schmieröls auf O₂-beständiges Öl.

Man führt eine normale Synthese 11 Stunden bei 65°, trennt atmosphärisch das Benzin ab, vereinigt Polymerisat und Kontaktöl wieder und hält nach dreistündigem Aufheizen das Gemisch weitere 3 Std. auf 180°. Öl hat 3 Std. Induktionszeit. Aus normaler Synthese ergibt das Vakuumdestillat 120 - 200° ein gutes Spindelöl V₂₀ = 2,3° Flpkt = 136° - 3 -

3) Halbtechnische Schmierölversuche. (Maier)

a) Granosilbehandlung.

Die Behandlung der Öle mit 5 % Granosil wurde bei einer Temperatur von 235° 7 Stunden durchgeführt. Das Produkt dient einem Versuch im Standmotor (Schaub). Weitere Versuche halbtechn. Masstabes mussten zunächst zurückgesetzt werden, da nicht genügend Mengen geeigneten Öles vorhanden sind.

b) Rohölbleichung.

Die Bleichung des Rohöles wurde bei 230° durchgeführt. Es wird 2 x je 15 Minuten mit jeweils 5% Tonsil gebleicht. Man erhält so ein relativ helles Öl mit guter V.Z.

c) Stockpunkt von Spindelöl.

Bei der analyt. Kontrolle der Benzindestillate wurde festgestellt, dass die Spindelölfraction einen Stockpunkt von ca. 23 - 28° aufwies. Durch Laborversuche konnte nachgewiesen werden, dass bereits in dem Rohöl der Schmierölanlage R.B. Paraffin enthalten ist, welches sich bei der Destillation in der Lurgi-Apparatur in D_{20}^{de} 2°E-Ölfraction anreichert.

d) Versandaufträge.

In der Lurgi-Anlage wurde im Monat Nov. für Versandaufträge 4000 kg Öl umgesetzt.

4) Aromatisierung. (Kolling, Rottig)

a) Laborversuche.

Die vergleichenden Versuche mit den AK-Benzinfraktionen von der Normaldrucksynthese 85 - 105°, 100 - 150°, 150 - 200° und 100 - 200° wurden zunächst abgeschlossen. Es ergibt sich folgendes Bild:

1) Die Stärke der Umolung zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist lediglich abhängig von der Temperatur, sie ist nahezu unabhängig von der Art des Ausgangsproduktes und von der Einsatzmenge. Sie beträgt für alle oben aufgeführten Benzinfractionen z.B. für eine Temperatur von 500° ca. 10 - 12 Gew. %.

2) Die anfallende Wasserstoffmenge ist zum kleinen Teil besonders bei den hochsiedenden Fraktionen auch an der Zerstörung der gebildeten Aromaten zu C bzw. zu CH entstanden, sie beträgt bei einem Flüssigprodukt mit 40 Vol% Aromaten etwa 3 - 4 Gew. %.

3) Die Bildung von Kohlenstoff bzw. Produkten der Zusammen-

~~005371~~

setzung $(CH)_n$ auf der Kontaktoberfläche kann mit ziemlicher Genauigkeit durch die Beziehung: Verlust = f . (Konz. der Aromaten im Flüssigprodukt)² wiedergegeben werden. Der Faktor F berücksichtigt in der Hauptsache die verschiedene Stabilität der gebildeten Aromaten. Bei 40 Vol% Aromaten im Flüssigprodukt z.B. beträgt die Menge an gebildetem "CH"

für die Fraktion	85 - 105°	2 - 3 Gew.%
	100 - 150°	5 "
	150 - 200°	9 "

Dementsprechend liegt der Wert für die Fraktion 100 - 200° als Mittel der beiden letzten Fraktionen bei ca. 7 Gew.%

Als Schlussfolgerung dieser Erkenntnisse ergibt sich, dass es im Wesentlichen gleich ist, ob man die Fraktion 100 - 200° als scharf geschnittene Einzelfraktionen oder als Gesamtprodukt aromatisiert.

Die Fraktion 100 - 200° kann mit frischem Kontakt auf einen Aromatengehalt von ca. 40 Vol% (O.Z. 55 - 60) mit durchschnittlich 79 Gew.% Flüssigausbeute, d.i. etwa 81 % der theoretisch möglichen Flüssigausbeute, 3 Gew.% H₂, 11 Gew.% Crackgas und 7 Gew.% CH gebracht werden. Diese Aromatisierung genügt, um in Mischung mit dem unter 100° siedenden AK-Benzin in einer Gesamtausbeute von ca. 89 Gew.% ein bis 200° siedendes Autobenzin mit einer O.Z. von 65 - 70 herzustellen.

Bessere Ausbeuten werden wegen der kleinen CH-Verluste und der dank der etwas besseren Aromatisierbarkeit dieser Fraktion tieferen Reaktionstemp. ~~der~~ bei der Aromatisierung der C₇-Fraktion vom AK-Benzin erzielt. Bei einem Aromatengehalt des Flüssigproduktes von ca. 40 Vol% ergeben sich etwa folgende Zahlen: 89 Gew.% Flüssigausbeute, d.i. etwa 92% der theoret.möglichen Flüssigausbeute, 3 Gew.% H₂, 6 Gew.%, Crackgas und 2 Gew.% CH.-

Von der Durchführung neuer Kontakte liegen noch keine abschliessenden Resultate vor, mit Ausnahme des Versagens von BeO als Trägersubstanz. Katalysatoren mit Al₂O₃ als Träger und 30 Gew.% Cr₂O₃ scheinen sich gut zu bewähren und noch bessere Resultate als die MgO-Kontakte zu ergeben.

b) Halbtechnische Versuche.

Wesentliche neue Ergebnisse wurden nicht erzielt. An Arbeiten wurden durchgeführt z.B. Umänderung des Vergasers zur

Vermeidung der Bildung gefärbter Flüssigprodukte, Untersuchung der Zwischenblasung mit N_2 , H_2 und Wasserdampf bei der Regenerierung, Leerrohrversuche zur Feststellung der Cracking und Kohlenstoffbildung in neuen und gebrauchten SiO₂-Al₂O₃-Rohren u.dgl.

5) Drucksynthese. (Dahm)

Die Druck-Kreislaufversuche zur Synthese von Benzin und polymerisierbaren Gasolen werden fortgeführt. Durch Veränderung der Temperatur, des Druckes und der Strömungsgeschwindigkeit konnten die früheren Resultate noch verbessert werden. Es fallen nunmehr ca. 50% Gasole mit 80% Olefinen an, mit ungefähr 45 % bis 200° siedende Benzine mit 60 - 70% Olefinen. Das Benzin hat nach Granosilbehandlung eine OZ von 63. Nach Zusatz der entsprechenden Menge Polymerbenzin würde ein Benzin mit der OZ 80 - 85 resultieren. Zur Reproduktion dieser Versuche wurde eine weitere Apparatur erstellt. Die Versuche mit abgeänderten Kontakten insbesondere Hg-Kontakten wurden fortgeführt. Das Betriebsalter der Kontakte beträgt ca. 1200 Stunden.

6) Isomerisierung. (Stuhlpfarrer)

a) Versuche zur Isomerisierung von n-Heptan mittels $AlBr_3$ wurden fortgeführt. Eine Verlängerung der Versuchsdauer von 12 auf 48 Stunden zeigte keine Steigerung der Menge an Isomeren. Die Wirksamkeit des gebrauchten Katalysators, die sehr rasch nachlässt, kann durch Zugabe von kleinen Mengen frischen Katalysators verlängert werden.

b) Die Versuche zur Isomerisierung von AK-Benzin unter Anwendung von $AlCl_3$ an Stelle von $AlBr_3$ wurden fortgesetzt. Dabei zeigte sich, dass das $AlCl_3$ nur bei Olefin-haltigem Benzin die flüssige Kontaktform annimmt, während es bei hydriertem, Olefin-freiem AK-Benzin eine feste krümelige Masse bildet. In diesem Falle ist auch die Steigerung der Oktanzahl nur gering.

c) Isomerisierung von n-Oktan. Das vorhandene n-Oktan wurde in der Bruun'schen Kolonne fraktioniert und die reine n-Oktanfraktion vergleichend mit $AlBr_3$ und $AlCl_3$ behandelt. Das Ergebnis ~~ist~~ liegt noch nicht vor.

d) Isomerisierung von Drucksynthese-Benzin. Drucksynthesebenzin wurde aus einer Kupferblase destilliert und in einen Anteil bis 100° siedend, in einen 100 - 200° siedend und in einen über 200° siedend geteilt. Der Anteil 100 - 200° wurde der Isomerisierung mittels $AlCl_3$ unterworfen; die Resultate liegen noch nicht vor.

e) Feindestillation. Mit der von Herrn Scheibe übernommenen Kolonne wurden eine Reihe von Destillationen ausgeführt und gleichzeitig Erfahrungen mit der Fraktionierkolonne gesammelt.

7) Thermische Spaltung von Dieselöl im Vakuum (100 mm Hg).
Speitmann.

a) Versuche, den Abbau der geradkettigen Kohlenwasserstoffe durch Senkung der Reaktionstemperatur von 680° auf 650° schonender, olefinreicher zu gestalten, haben kein befriedigendes Resultat gebracht. Bei einmaligem Durchsatz im 20 mm Pythagorasrohr werden ungefähr 20 % Kondensatbenzin Fr. 40 - 200° mit einem Olefingehalt von 60 % erhalten. Der Gasanfall beträgt etwa 20 - 25 %, wovon 80 % Olefine und 20 % Methan und Homologe sind d.h. also der Betrag an gesättigten KW ist zu gross. Die Untersuchungen erstreckten sich in einem Verweilzeit-Intervall von 1 - 3 Sekunden.

b) Die Sammelkondensate, die bei Spaltungen zwischen 680 und 720 anfielen, ergaben im Klopfmotor folgende Werte :

Spaltbenzin Fr. 40 - 200° --- 64.3 OZ (Research)

" Fr. 40 - 170° --- 77.9 "

c) Sichromal als Werkstoff scheint eine vortreffliche Eignung für vorliegende Spaltreaktionen zu besitzen : keine C-Abscheidung, bessere Wärmeübertragung. Im 30 mm-Rohr würde ein Reaktionsgas erhalten mit 70 und mehr Vol % an Olefinen (nähere analytische Bearbeitung steht noch aus). Überschlagsmässig dürfte jedenfalls bezüglich des Verhältnisses von Gesamtolefinen zu gesättigten KW keine Verschlechterung zu erwarten sein. Ebenfalls ist ein sehr günstiges Verhältnis der C_3 - und C_4 -Olefine zum Äthylen vorauszusehen, etwa 1.6, was für die Polymerisierung von Wichtigkeit ist.

Ein Dauerversuch zur Untersuchung der Aromatisierungstendenz unter Bedingungen, die dem Kreislaufprozess entsprechen, konnte noch nicht ausgewertet werden.

8) Alkoholherstellung (Spiske).

Weitere Versuche mit dem MAN-Rührer bei geänderten Bedingungen (feststehende Glocke, verschiedene Geschwindigkeit, verlängerter Mantel) wurden in der technischen Absorptionsanlage nach Vereinbarung mit der MAN und Rheinpreussen durchgeführt.

9) Polymerisation (Spiske)

a) C_2H_4 -Polymerisation mit Kondensatbenzin (-70° siedend) zusammen. Die Siedekurven der erhaltenen Benzine liegen ungünstig (bis 200° ca. 80 Vol% bei einer 20 %igen C_2H_4 -Polymerisation), da die ~~letzten~~ Olefine des Kondensatbenzins bei den scharfen Bedingungen für die C_2H_4 -Polymerisation zu hoch polymerisieren.

b) C_2H_4 -Polymerisation mit AK-Benzin Zusatz ($140 - 200^\circ$)

c) C_2H_4 -Polymerisation mit AK-Benzin Zusatz ($200 - 300^\circ$) (vollkommen hydriert JZ = 0.7). Sowohl bei einer 50 %igen wie bei einer 90 %igen C_2H_4 -Polymerisation liegt das Siedende in diesen Fällen bei ca. $300^\circ C$. Der Zusatz von Benzin hat nur den Vorteil der Katalysator-Erhaltung. Eine Überpolymerisation von C_2H_4 ist bis jetzt dadurch nicht zu verhindern.

d) Die H_2SO_4 -Polymerisation ist nebenher in Angriff genommen worden. Doch ist man über eine 45 %ige Polymerisation noch nicht hinausgekommen, da die parallel auftretenden Esterbildung noch nicht ausgeschaltet werden konnte.

10) Frakt. Destillation und organische Analyse (Scheibe).

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte der Isomerisierungsversuche an n-Heptan wurden fortgesetzt. Als Grenze zwischen dem nicht umgewandelten n-Heptan und seinen Isomeren wurde 93° beibehalten, da es sich durch eine sorgfältige Destillation der schwer zu trennenden Fraktion zwischen $91 - 97^\circ$ zeigte, dass letztere nur eine Mischfraktion von n-Heptan und 2-Methylhexan (SP = 90°) vorstellt. Es liegen hier also zwischen 91 und 97° keine weiteren Isomeren des n-Heptans vor.

Weiterhin wurde ein von Dahn erhaltenes Reaktionsprodukt (nr.25) untersucht. Ferner wurde im ~~83/4/88~~ Gesamt-AK-Benzin der Prozentgehalt der $93 - 99^\circ$ Fraktion d.h. der Hepten-Heptan führenden Fraktion ermittelt und die angrenzenden Fraktionen von $70 - 73^\circ$ und $99 - 120^\circ$ auf die Frage hin

005375

untersucht, ob es sich um Mischfraktionen oder Isomere des Heptens und Heptans bezw. Oktens und Oktans handelt. Diese Arbeit ist noch nicht beendet.

11) Ölanalyse (Rottig).

Bei der Ölanalyse wurden bei verschiedenen Ölprüfverfahren laufend Kontrollproben entnommen und untersucht. (Peroxyd- und Jodzahlbestimmungen). Ferner wurden einige neue analytische Methoden auf ihre Brauchbarkeit untersucht (OH-Bestimmungen und Feststellung von konjugierten Doppelbindungen). Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in einem besonderen Bericht mitgeteilt.

12) Lehrlingsunterricht (Zilly).

Im Lehrlingspraktikum wurde in allen drei Stufen die Bestimmung des spezifischen Gewichtes flüssiger und fester Stoffe geübt, in der dritten Stufe ausserdem der Nachweis einiger organischer Säuren.

Clar