

Abt.HL - Tr/Rtz.

den 10. Oktober 1938.

005381

Streng Vertraulich !

Herrn Professor Martin,
" Dr. Hagemann.

Sekretariat /lg.

Eingang: 11.10.38

Lfd. Nr.: 1088

Beantw.: /

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums
Monat September 1938.

1) Schwefelung des Öles. (Clar)

In einer Reihe von Versuchen wurde ein Öl, das nicht mit Granusil behandelt war, sowie das gleiche Öl, das in 2 verschiedenen starken Abstufungen mit Granusil behandelt worden war, unter Zusatz von 0.2 % Schwefel und 0.2 % Hexamethylentetramin 2, 3, 6, 12 und 20 Stunden lang bei 160° geschwefelt. Während bei den kurzen Schwefelungszeiten schlechte Kupferteste und unsichere Oxydationsbeständigkeiten erreicht wurden, ergaben die Schwefelungszeiten von 6 bzw. 12 Stunden in allen 3 Fällen die besten Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Festigkeit des Einbaues als auch hinsichtlich der Oxydationsbeständigkeit. Ein fassbarer Unterschied zwischen mit Granusil behandeltem und nicht mit Granusil behandeltem Öl war nicht erkennbar. Auffallend bleibt, dass mit Granusil vorbehandelte Öle in der der Schwefelung nachfolgenden Dampfbehandlung eine bessere Stabilität im Sauerstofftest aufweisen. Da andererseits der Kupfertest durch eine schärfere Dampfbehandlung verbessert wird, könnten im ganzen gesehen die Granusilbehandlung doch Vorteile bringen. Es wird notwendig sein, die Kupferschwärzung in längeren Versuchen über 24 h und bei Temperaturen über 120° in Abhängigkeit von der verschiedenen Schwefelung und sonstigen Vorbehandlung der Öle zu studieren.

Das Schwefeln in einem Arbeitsgang d.h. Zumischen von Schwefel und Beschleuniger und gleichzeitiges Beginnen der Dampfnachbehandlung ergibt unter Verwendung von 0.2 % Schwefel und 0.1 Diphenylguanidin bei 160° verhältnismässig günstige Öle, deren Schwefeltest jedoch gerade bei hohen Temperaturen noch nicht vollkommen befriedigt. Der Versuch,

die Dampfnachbehandlung durch Behandlung mit Oxyden zu ersetzen, ergab bisher ungünstige Resultate, da von 14 angewendeten Oxyden keines den Schwefeltest wesentlich beeinflusste. Ein Unterschied zwischen einem vor der Schwefelung mit Granusil behandeltem und einem nicht mit Granusil behandelten Öl ergab sich bei dem Studium des Einflusses von Eisenstaub bei 100° auf die geschwefelten Öle. Das mit Granusil vorbehandelte Öl behält seine Oxydationsbeständigkeit, das nicht mit Granusil vorbehandelte Öl ergab einen starken Abfall.

Es wurden 10 verschiedene Typen von Vulkanisationsbeschleunigern untersucht. Im Vordergrund stehen Diphenylguanidin und Hexamethylentetramin. Der erst genannte Beschleuniger ergibt einen besseren Geruch der behandelten Öle. Die geschwefelten Öle vertragen Tonsilbehandlung bis 125° und höher, sind also bleichfähig.

2) Ölsynthese. (Clar)

Eine Vorbehandlung der in die Synthese einzusetzenden Crackbenzine mit metallischem Aluminium und Salzsäure bei 175° ergab eine wesentliche Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit sowie ein Erhalten der Aktivität des Kontaktöles. Diese Versuche müssen noch mit frischem Crackbenzin wiederholt werden, da die z.Zt. zur Verfügung stehenden Crackbenzine keine normalen Synthesen geben.

3) Hydrierung von Benzin. (Gottschall)

Da wir für die verschiedensten Zwecke (Aromatisierungsversuche, Herstellung von Fliegerbenzin, Isomerisierung) hydrierte Benzine gebrauchen, wurde eine Hydrierungsapparatur, die aus einem 3,5 m langen, 1 1/2" weiten Rohr, das mit Hochdruckdampf beheizt wird, besteht, aufgestellt. Die Apparatur erwies sich sowohl für die AK-Benzinfraktionen sowie auch für Polymerbenzine als sehr gut brauchbar. Als Hydrierungskontakte wurden Fischer-Kontakte angewendet.

4) Paraffin-Cracking. (Gottschall)

Während die vor ca. 1 Jahr in einem 1 m langen Rohr von 20 mm ϕ durchgeführten Versuche auf ca. 75 bis 77 % Diesel-

Übunfall 12 % Benzin und 12 % Gas ergeben hatten, ergab die grössere Apparatur mit einer 70 m Spaltschlange von 8 mm ϕ bei gleichen Aufenthaltsdauern, niedrigeren Spaltemperaturen und einer schwächeren Aufspaltung bei einmaligem Durchgang wesentlich höhere Gas- und Benzinmengen. Die Vermutung, dass die Vermehrung der Wandfläche hieran Schuld war, konnte experimentell durch Einbau einer 1" Schlange von 7 m Länge, die also den gleichen Inhalt hatte, bewiesen werden. Bei 420° konnten 78 % Dieselöl, 18 % Benzin und 4 % Gas erreicht werden. Bei Erhöhung der Temperatur von 420 auf 435° wurden 70 % Dieselöl, 25 % Benzin und 5 % Gas erhalten.

5) Acetylenanlage. (Kolling)

Die Arbeiten an dieser Anlage ruhten, da keine Leute verfügbar waren.

6) Aromatisierung. (Kolling, Rottig, Schmitz)

Die Abhängigkeit der gebildeten Menge Aromaten bei konstanten Temperaturen von der Einsatzmenge kann mit befriedigender Genauigkeit durch die Gleichung

$$x = a (1 - e^{-kt})$$

dargestellt werden. Die Gleichung besagt, dass die Bildung der Aromaten in jedem Zeitpunkt abhängig ist von der Menge des ungewandelten Einsatzproduktes. Durch die Gleichung kann die gebildete Menge an Crackgas^{aus} der neben der Aromatisierung verlaufenden hauptsächlichlichen Nebenreaktion dargestellt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Konstante k in dieser Gleichung ist für Aromatisierung und Crackung nicht wesentlich verschieden. Wichtig ist, dass das k für die Aromatisierung während der verschiedenen Reaktionsperioden durch Belegung des Kontaktes kleiner wird, während das k für die Crackung praktisch konstant bleibt, mit anderen Worten, das Aromaten \bullet Crackgasverhältnis wird im Laufe der Reaktionsperiode ungünstiger. Aus diesem Grunde muss die regelmässige Ausbrennung erfolgen. Im Laufe mehrerer Monate ist ausserdem ein Absinken der Aromatisierungskonstante festzustellen entsprechend einer Ermüdung des Katalysators.

Während das Experiment die Abhängigkeit der Crackgas- und Aromatenmenge von der Einsatzmenge beweist, hat die

dritte Reaktion, nämlich die Bildung von Polymerisaten auf dem Kontakt, eine ganz andere Gleichungsform. Eine grosse Anzahl von Messungen ergab für diese Verluste, die durch Ausbrennen entfernt werden müssen, den mathematischen Ausdruck

$$\text{Verlust} = (\text{Konzentration der Aromaten im Endprodukt})^2 \cdot k$$

Das k hängt von der Art der gebildeten Aromaten und anscheinend auch von der Temperatur ab. Die früher beobachteten höheren Verluste bei der Verwendung von Olefinen über Magnesium-Chromoxyd-Kontakten erklären sich nach dieser Auffassung einfach durch die höhere Endkonzentration an Aromaten, die bei der Verwendung von Olefinen über diesen Kontakten erzielt wird.

Die im vorigen Monatsbericht angedeutete ^{Vermeidbarkeit} Verminderung der Cracking war durch Verwendung von Trägergasen erzielt worden. Wenn auch die Versuche noch kein abschliessendes Bild ergaben, so konnte doch ein deutlicher Einfluss bei Verwendung von Propan sowie von Äthylen als Trägergas beobachtet werden. Bei beiden Gasen konnte die Crackgasbildung vollkommen vermieden werden und der theoretische Aromatisierungseffekt erreicht werden. Die durch Polymerisatenbildung auf den Kontakten eintretenden Verluste konnten nicht vermindert werden. Stickstoff und Methan haben diese Wirkung nicht. Wasserstoffhaltige Trägergase wirken durchaus schädlich, CO_2 verdirbt die Umsetzung. Mit einer C10-Fraktion werden systematische Versuche für die verschiedensten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Durchsatzmenge etc.) ausgeführt. Besonderer Wert wird dabei auf die Festlegung der Abhängigkeit, Oktanzahl-Steigerung zu Flüssigausbeute gelegt.

In der halbertechnischen Apparatur wurde mit einer Heptan-Oktan-Fraktion gearbeitet. Die bisher sehr störenden unkontrollierbaren Verluste konnten durch apparative Massnahmen auf unter 3 % gebracht werden. Die Temperaturkonstanz der Kontaktstrecke ist noch nicht ausreichend. Immerhin konnten 85 Gew% Flüssigausbeute bei einer Steigerung der Oktanzahl von +20 auf +60 erreicht werden.

7) Fliegerbenzin-Herstellung. (Speitmann, Spiske)

a) Die Aufspaltung der hochsiedenden Fischer-Tropsch-Produkte auf gasförmige Olefine ergab als wichtigstes, dass das

Verhältnis gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe zu gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen eindeutig vom Vakuum abhängt und zwar so, dass es bei Atmosphärendruck ca. 1 : 1 beträgt, während es bei ca. 100 mm Druck 1 : 6 bis 1 : 7 ist. Ferner ergab sich, dass das Verhältnis Äthylen zu Propylen mit steigender Temperatur zu Gunsten des Äthylens ansteigt und zwar von ca. 1,4 : 1 wie Propylen : Äthylen bei 700°, auf 0,7 : 1 bei 800°. Das Verhältnis Gesättigte : Ungesättigte ist dagegen nicht wesentlich Temperatur-abhängig. Stark abhängig ist wiederum das Verhältnis gebildetes Benzin : gasförmigen Kohlenwasserstoffen und zwar sinkt die Menge des gebildeten Benzins mit steigender Temperatur unter gleichzeitiger Aromatisierung des Benzins. Die Versuche gehen z. ^{zt.} dahin, bei möglichst tiefen Temperaturen zu arbeiten, da das günstige Äthylen-Propylen-Verhältnis herrscht, um die gebildeten Benzine unter Wiedereinsatz möglichst mit aufzuspalten.

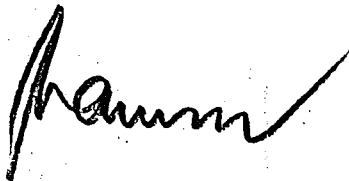
b) Polymerisation

Die Polymerisation der gasförmigen Olefine ergab, dass bei Verwendung von normalem Phosphorsäure-Polymerisationskontakt das Äthylen wesentlich schlechter polymerisiert als das Propylen und Butylen. Eine Aktivierung durch Silber- und Borsäurezusatz hatte einen sehr guten Effekt. Z. Zt. wird 2-stufig gearbeitet, wobei in der ersten Stufe eine ca. 94 %ige Polymerisation der C₃- und C₄-Olefine erreicht wird und in der zweiten Stufe eine ca. 60 %ige Aufarbeitung des Äthylens erreicht wird. Wir haben aber schon Versuche vorliegen, in dem bis zu 90 % des Äthylens aufgearbeitet werden. Die Siedelage der C₃-, C₄-Polymerisate lässt ca 70 % Ausbeute an Fliegerbenzin erwarten, während der Rest als hochwertiges Zusatzbenzin zu Autotreibstoffen verwendet werden kann. Dagegen ergibt die Äthylenpolymerisation erst 50 % Fliegertreibstoff und 20 % Autotreibstoff, während ca. 30 % über 200° siedendes Polymerisat entsteht. Es soll versucht werden, die Äthylenpolymerisation ausser in der beschriebenen Richtung auch noch mit anderen Mitteln, Schwefelsäure, Borfluorid, thermisch evt. unter gleichzeitiger Anlagerung an gesättigte Kohlenwasserstoffe zu erreichen.

8) Isomerisierung. (Stuhlpfarrer)

Die Isomerisierung von Heptan mit Aluminiumbromid

wurde weiter verfolgt. Eine 48 stündige Isomerisierung ergab eine Oktanzahlsteigerung von 0 auf 38. Wenn man berücksichtigt, dass 50 % isomerisiertes Produkt entstanden sind, so ergibt sich ein Blendwert der Isomeren von 76. Die Umwandlung erfolgt ohne Gasverlust. Es hat sich als durchaus möglich erwiesen ähnlich wie beim Schmieröl, die Aluminiumbromid-Doppelverbindungen mehrfach zu verwenden ohne Abschwächung der Reaktion. Im allgemeinen entstehen bei guten Versuchen zwischen 40 und 50 % niedriger als Heptan siedende Isomere und ca. 10 % höher siedende, während 50 % unverändert bleiben. Die Verwendung Olefin haltiger Fraktionen für die Isomerisation erscheint vorläufig noch ausgeschlossen, da Polymerisate entstehen.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Hamm', is written in a cursive style at the bottom right of the page.