

den 10. Juni 1938.

Ruhrchemische Werke AG
Oberhausen-Holtten

005401

Herrn Professor Martin,
" Dr. Hagemann.

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums,
Mai 1938.

1.) Halbtechnische Versuche zur Schmierölherstellung (Gottsche)

Normal wird bei der Ölsynthese mit einer Füllung des Synthesekessels mit 1/3 Kontaktöl und 2/3 Crackbenzin gearbeitet. Es sollte festgestellt werden, wie sich eine Verringerung des Kontaktölanteiles auswirkt, wenn bezogen auf das Crackbenzin gleiche Mengen frisches Aluminiumchlorid eingesetzt werden. Die technische Bedeutung der Versuche lag darin, dass sie klären sollten, ob die Synthesen mit wesentlich größeren Mengen Crackbenzineinsatz gefahren werden könnten. In einer Reihe von Laborversuchen war der s.Zt. bestehende Verdacht, dass das Kontaktöl ungünstig auf die Ölqualität einwirkt, in der Zwischenzeit beseitigt worden. Die Versuche ergaben, dass bei einem Benzin - Öl - Verhältnis 1 : 10 bzw. 1 : 8 nur sehr unvollkommene Olefinumsetzungen zu erhalten sind. Die Umsetzungen werden erst befriedigend bei einem Benzin - Kontaktöl - Verhältnis 1 : 3 bzw. 1 : 4. Man bekommt auch bei einem Verhältnis 1 : 7 gute Umsetzungen, jedoch erst nach 48 Stunden. Eine Verringerung der Kontaktölmengen bietet also keine wesentlichen Vorteile hinsichtlich Durchsatzsteigerung.

Für den Benzolverband wurden für einen abschliessenden Versuch auf dem Nürburgring 4 Öle bereit gestellt und zwar ein Öl mit Aluminiumchlorid und Kontaktöl nachbehandeltes, das mit ca. 83 % Ausbeute hergestellt war, ferner das gleiche Öl unter Nachbehandlung mit Tonsil-Schwefelsäure, weiterhin ein Öl, das mit Gramasil bei 200° nachbehandelt war, und ein sehr schwach mit Aluminiumchlorid und Kontaktöl nachbehandeltes Öl, das ausserdem mit Tonsil-Schwefelsäure behandelt worden war. Das erste Öl bewährte sich am besten, das zweite Öl war etwas schlechter, das dritte Öl war mit dem zweiten etwa

- 2 -

Gleichwertig, das vierte Öl folgte dann in einem gewissen Abstand. Alle vier Öle waren jedoch gegenüber den früheren Restaten sehr stark verändert und benahmen sich im ganzen besser oder ebenso gut wie Valvoline. Hinsichtlich der ersten drei Öl hatten wir das erwartet, das vierte Öl jedoch hätte nach unserer Laboratoriumsuntersuchung einen wesentlich schlechteren Befug geben müssen.

Es wurden eine Reihe von weiteren Gramsilbehandlungen vorgenommen. Als günstigste konnte mit 94 % Ausbeute aus eine 12er Öl ein 9er Öl mit 80' Haltbarkeit erreicht werden.

2) Laborversuche zur Schmierölherstellung (Clar).

Das im vorigen Monatsbericht erwähnte 1-Hepten wurde mit Gramsil in der Gasphase isomerisiert. Anstatt 68.5 % Öl, die beim α -Hepten erreicht wurden, fielen nur 31.8% an, die Polhöhe stieg von 1.6 auf 1.81, das Öldestillat d.h. die niedrig polymerisierte Vakuumfraktion stieg von 9.2 auf 40.8 %, immer verglichen mit α -Hepten. an. Das isomerisierte Produkt war nach den Daten praktisch vollkommen in Gamma-Hepten übergeführt. Crackbenzin wurde in der Gasphase bei ca. 200° über Aluminiumspäne in Gegenwart von Salzsäure vorpolymerisiert. Das Vorpolymerisat hatte eine überraschend gute Polhöhe von 1.79, in der Hauptpolymerisation wurde ein Öl von der Polhöhe 1.7 mit sehr hoher Ausbeute erhalten. Die Behandlung mit Gramsil bei Temperaturen bis zu 230° wurde weiter verfolgt. Tonsil und Terrana erwiesen sich als praktisch ebenso wirksam. ^{Neurilite} ~~Aktive~~ Bleichwerden wie Floridin, Maxil hatten keine verbessernde Wirkung, ebenso war ohne Wirkung Aluminiumhydroxyd, Silikagel, Aktivkohle, Kaolin, Kieselgur, Ipatieffkontakt und andere mehr. Auch die Behandlung mit Aluminiumchlorid wurde weiter untersucht. In Abhängigkeit von der Temperatur wurde bei sehr lang dauernder Behandlung bei niedriger Temperatur (60°) ein Anstieg der Viscosität ohne Verbesserung des Sauerstofftestes, bei Temperaturen von 140° bei einer Ausbeute von ca. 95 % eine Verbesserung des Sauerstofftestes auf 85', bei 180° ein starker Zusammenbruch des Öles auf ca. 65 % Ausbeute ein Anstieg des Sauerstofftestes auf 160' und eine thermische Beständigkeit von 89 % erreicht. Die Behandlung bei Temperaturen um 140° scheint mit der Gramsilbehandlung konkurrenzfähig zu sein. Eine sehr merkwürdige Steigerung der Sauerstofffestigkeit wurde bei der gleichzeitigen Behandlung mit Alumi-

niunohlorid und Luft erreicht. Bei den extremen Grammsilberbehandlungen sinkt die Filmdruckfestigkeit in stürkerem Masse ab als bei den Aluminiumchloridbehandlungen. Durch Zugabe von Trikresylphosphat kann ohne Schädigung der Alterungsbeständigkeit die Filmdruckfestigkeit wieder auf den alten Wert gebracht werden. Auch durch vorsichtige Zugabe von bright stock, der allerdings die Alterungsbeständigkeit herabsetzt, kann die Filmdruckfestigkeit wieder gehoben werden. Durch Zugabe von Kupfer und Eisen wird die Sauerstoffbeständigkeit ausserordentlich ungünstig beeinflusst. Selbst nachbehandelte Öle werden sofort wieder so unbeständig wie unnaachbehandelte. Durch Zugabe von Schwefel, der vergiftend auf die Sauerstoffüberträger wirkt, kann auch bei Zugabe von Eisen die alte Stabilität der Öle wieder hergestellt werden. Dieses Gebiet wird besonders intensiv bearbeitet, da der Schwefel auch bei nicht nachbehandelten Ölen anscheinend sehr gute Wirkung hat. Im allgemeinen sprechen die bright stock-Anteile besser auf die Nachbehandlung an als die dünnen Öle.

3.) Drucksynthese (Dahn).

Syntheseofen 2 wurde durch Einbau einer Pumpe und eines Gebläses für Kreislaufversuche erweitert. Ein Versuch wurde mit normalem RCH-Kontakt durchgeführt. Das Kreislaufverhältnis betrug 1 : 4, die Gasbeaufschlagung 1 l/g Co und Stunde. Bei einer Versuchstemperatur von 185° und einem Druck von 7 atü fallen Produkte an, die nur 30 % über 300° siedende Anteile enthalten. Der Gehalt an Olefinen hat sich nicht erhöht und beträgt nur 6 - 8 % nach Kattwinkel. Da der Versuch sofort im Kreislauf bei 7 atü angefahren wurde, liegt die CH₄-Bildung mit ca. 18 % zu hoch. Der Versuch wird unter geeigneteren Bedingungen des Anfahrens wiederholt.

Ein Ak-Kontakt (100 Co : 15 ThO₂ : 65 AK : 135 Kieselg) wurde neben einem normalen RCH-Kontakt untersucht. Beide Reaktionsrohre lagen in einem gemeinsamen Heisbad, da der AK-Kontakt sehr wenig reaktionsfähig war, musste die Temperatur bis 200° erhöht werden. Der normale Kontakt bildete 100 % CO₂ und CH₄ bei vollständiger Anfarbung des Co. Durch Herabsetzen der Durchsatzgeschwindigkeit bis auf 10 l/g Co und Stunde, konnte die CH₄-Bildung stark zurückgedrängt werden. Mit steigendem Durchsatz fällt der Umsatz langsam ab und die CH₄-Bildung macht bei einem Durchsatz von 4 l/g Co und h ein

Durchschrift

005404

Minimum (10 %), um dann bei steigendem Durchsatz wieder etwas anzusteigen. Die Ausbeute betrug noch ca. 100 g/m^3 . Die Raumzeit-Ausbeute konnte auf ca. das 2,5-fache ^{der normalen} gesteigert werden. Der gleichzeitig geprüfte AK-Kontakt brachte keine höher siedenden Produkte. 95% des Anfalls gingen bis 300° über. Es wurde festgestellt, dass ca. 15 - 20% Alkohole mit anfallen. Isopropyl- und Amylalkohol konnten bereits festgestellt werden. Die genaue Untersuchung durch Feindestillation steht noch aus. Der Gehalt an Olefinen liegt höher als bei normalen Kontakten (ca. 25%). Der Umsatz und die Ausbeute sind schlechter als bei normalen Kontakten. Kontakte mit verändertem Co-Gehalt wurden bei Normaldruck untersucht. Zwischen einem normalen Kontakt $100 \text{ Co} : 15 \text{ ThO}_2 : 200 \text{ Kieselgur}$ und einem Kontakt mit der zweifachen Kobaltmenge schwankt der Gehalt an über 300° siedenden Produkten innerhalb der Bestimmungsgrenzen. Ein Kontakt mit 4-facher Kobaltkonzentration brachte nur wenig mehr Produkte über 300° siedend. Umsatz und Ausbeute ist bei den Kontakten mit vermehrtem Co-Gehalt ^{erhöht} wesentlich schlechter, insbesondere wenn eine Gasbeaufschlagung von 1 l/g Co^h beibehalten wird. Die Kontakte werden anschliessend in der Drucksynthese geprüft. Es wurde eine besondere Apparatur zur Kontaktprüfung bei Drucken bis zu 120 atü erstellt.

4.) Aromatisierung. (Kolling)

Die Regenerierung von AK-Kontakten durch Luft-Stickstoff Mischung im Vakuum ergab die Möglichkeit Kohlenmengen abzubrennen die den auf der Kohle abgelagerten Zersetzungsprodukte entsprachen. Jedoch liessen die Kontakte von Regenerierung zu Regenerierung nach. Ein gleiches Verhalten zeigten Kieselgur-Al-Kohle-Chrom-Mischkontakte. Das Arbeiten mit diesen Kontakten erscheint daher zwecklos und wird eingestellt. Mit AK-Kohle-freien Kontakten gelang es die Regenerierungszeit auf die Hälfte herunterzusetzen. Es läuft zur Zeit ein Kontakt der 55% Toluolgehalte im Flüssigprodukt gibt. Diese besonders gute Aktivität scheint von den Anfahrbedingungen abhängig zu sein. Merkwürdigerweise ergaben nämlich die Kontakte, wenn sie nicht im kalten Rohr eingefahren werden, eine Sinterung der Träger bei ca. $700 - 800^\circ$ vor der Trennung scheint günstig zu sein.

5.) Acetylenanlage. (Kolling)

Nach Fertigstellung der Versuchsanlage gegen Mitte Mai
Durchschrift

wurde zunächst der Ofen in Betrieb genommen. Wegen der durch Undichtigkeiten in der Ausmauerung hervorgerufenen Glühens des Aussenmantels in der Reaktionszone und wegen der ungenügenden Luftvorwärmung der Verbrennungsluft musste der Ofen wieder abgestellt werden. Die Umänderungsarbeiten sind inzwischen beendet und der Betrieb kann wieder aufgenommen werden. Die Waschanlage wird probeweise mit Luft und Wasser gefahren. Die sich einstellenden Mängel wurden behoben.

6.) Polymerbenzin (Spiske)

Zur genauen Untersuchung der Polymerisation des Äthylens über Phosphorsäurekontakten wurde ein Gasgemisch verwendet, das neben 42% C₃- und C₄-Olefinen 22% Äthylen enthält. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Vers.	Bedingungen			Aufarbeitung d. C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈	Polymerisation d. C ₂ H ₄	Bemerkungen
	°C	at	ccm/h			
52/1	200	5	150	50%	0	Einsatz: Kond. Benz. + Gasol 1: + Äthylen (C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈) 42,1% C ₂ H ₄ = 22,1%
52/2	"	10	250	55%	1%	
52/3	"	50	890	89%	14%	
52/4	"	50	500	72%	11,5%	
52/5	"	50	1000	51%	5,3%	
52/6	"	100	250	90,5%	18%	
52/7	"	100	500	80%	14%	

Bei 50 at und 250cm³ würden bei nur 14% Äthylonpolymerisation eine 90%ige Aufarbeitung der C₃- und C₄- Kohlenwasserstoffe erreicht. Das gewonnene Benzin hatte folgende Daten: spez. Gew. 0,73 - 0,74, Brechungsindex 1,41 - 1,42; Olefingehalt = ca. 70%; Siedebeginn ca. 35°; Siedende ca. 250°; bei 200° ca. 89 - 91% übergegangen; Oktanzahl = 96 - 97; schneidet man das Benzin bis 200° so ändert sich die Oktanzahl nicht.

7.) Alkoholherstellung. (Spiske, Schmitz)

Die Absorption der Olefine in Schwefelsäure in einer Gegenstromkolonne erwies sich als technisch undurchführbar, da sich die Emulsionen zu schnell entmischen und keine genü-

gende Absorption zustande kommt. Es wurde daher ein Rührauto-
klav von 35 l Fassungsvermögen im Chargenbetrieb in Betrieb
genommen. Das quantitative Bild der Versuche ist noch nicht
genau abgeschlossen, doch kann man mit einer 95%igen Gesamt-
absorption rechnen, wobei ca. 80% der Olefine als Ester er-
halten werden, während ca. 15% als Benzin mit einer Oktan-
zahl von ca. 96 und einem Siedepunkt von 190° anfallen.
Der zweistufige Betrieb, wobei eine Gegenstromführung von
Säure und Gasol stattfindet, ist zur Zeit in der näheren Er-
probung.

8.) Ölanalyse. (Röttig)

Es wurden einige Ringzahlbestimmungen nach der Methode
von Watermann durchgeführt um evtl. über konstitutionelle
Änderungen der Öle bei der Nachbehandlung bzw. bei verschie-
denen Polymerisationsverfahren aufschluss zu bekommen. Ausser
diesen Arbeiten ist von Dr. Röttig die Kontaktherstellung für
die Aromatisierung und für die Drucksyntheseveruche durch-
geführt worden.

9.) Dehydrierung. (Speitmann)

Auf kalz. Granusil aufgetragenes Vanadiumoxyd gab bis
zu 20% Propylengehalten im Endgas während nur 22% aus dem
Propan entstanden. Wurde unkalz. Granusil verwendet, so er-
gaben neben 12% Propylen 10% Äthylen. Mit Ammoniak gefälltes
 $AlCl_3$, das bei 750° kataliniert mit 4,5% V_2O_5 versetzt war,
ergab bei 600° und einer Verweilzeit von 1,85 " gleichfalls
20,2% Propylen und 2,8% Äthylen bei einer Expansion von ca.
30% entsprechend einer etwaigen 30%igen Propanumwandlung.
Gegenüber den AK-Kontakten ist die Aufenthaltszeit nur etwa
noch $1/7$ und die Zusammensetzung des Endgases wesentlich ver-
bessert.

10.) Feinfraktionierung (Scheibe)

Zur Klärung der bei ^{Schöllers} Tornesch G.m.b.H. gemachten Beob-
achtungen des Auftretens von Polymerisaten war ein Krackben-
zin, das von $40 - 70^{\circ}$ siedete und ein ebensolches AK-Benzin
hergestellt worden, die einmal in der ursprünglichen Form und
andererseits nach Umwandlung über Granusil an die Firma Tor-

mesch gesandt wurde. Diese Benzine wurden untersucht, ein eingehender Bericht folgt.

11.) Reinigung von Zechenwasser. (Henke-Stark)

Versuche zur Reinigung von Zechenwasser wurden hier durchgeführt gleichzeitig mit Versuchen bei der Kohletechnik. Über die Resultate der Versuche, die sehr günstig aussehen, ist in der Aktennotiz ⁴⁵⁰ berichtet worden.

12.) Verarbeitung von Ferrosulfat (Tramm (Fränsemeyer Ruhrve

Die halbtechnische Apparatur besteht aus einem Rohr mit untergebauter Drehscheibe, durch das eine Mischung von Ferrosulfat und umgewandelten aus Eisenoxyd und Ammonsulfat bestehende Reaktionsprodukt von oben nach unten durchwandert ^{während} und eine Einleitung von Ammoniak, ^{etwa in der Mitte stattfindet.} ^{Es} ^{sich} ergaben günstige Ergebnisse, aufgrund ^{er} derselben eine halbtechnische Apparatur entwickelt wurde. Über die Versuche ist in einer Sitzung des Beizeereiausschusses (s. Aktennotiz 451) berichtet worden.

13.) Herstellung von Dieselöl aus Paraffin. (Dr. Gottschall)

Der Umbau der kleinen ~~Zatellit~~ piepestile für die Herstellung von Dieselölen wurde in Angriff genommen.

