

1267

den 21. März 1938.

005413

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen/Holten
Rtzt. = Tr/Rtz.

Herrn Professor Martin,
" Dr. Hagemann.

lg

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums,
Februar/März 1938.

1) Halbtechnische Versuche zur Schmierölherstellung. (G5thel)

Bei den bisherigen Versuchen hatten wir laufend bis zu 10% unkontrollierbare Crackverluste. Die Anlage wurde sorgfältig überholt, sämtliche Umkehrbögen neu eingeschliffen, das Entspannungsventil mit längerer Stopfbüchse versehen, mit dem Erfolg, dass die Crackverluste auf 0.5% zurückgingen, sodass eine einwandfreie Bilanz durchzuführen war. Die von 220-300° siedende Diesellofraktion wurde in einem ersten Run mit einem Rücklaufverhältnis von 1 : 6 bei einem 95% Siedepunkt des Crackbenzins von 195-200° mit einer Ausbeute von 75 Gew% gespalten. Im zweiten Abschnitt wurde der 95% Punkt bei 220° gelegt. Die Crackbenzinausbeute stieg dadurch auf 78.2 Gew%. Die Ölausbeute aus den gewonnenen Crackbenzinen ohne Zugabe von Kondensatbenzin betrug in beiden Fällen 58 Gew%. Die Polhöhe der Öle ohne Kondensatbenzin-Zugabe betrug 1.85. Im ersten Abschnitt mit dem niedrigen Siedepunkt waren ~~24%~~ 24 % Kondensatbenzin, gerechnet auf Gesamtcrackbenzin, entstanden. Die Polymerisation dieses stark Kondensatbenzin haltigen Gesamtproduktes ergab Polhöhen von 2.07. Im zweiten Abschnitt waren nur 14 % Kondensatbenzin entstanden. Die Polhöhe der erhaltenen Öle betrug in diesem Falle 1.95. Die Massnahme der Heraufsetzung des Siedepunktes hatte sich also so günstig ausgewirkt, dass wir ca. 49% Öl mit ausreichender Polhöhe bei einmaligem Durchsatz erhalten haben. Eine weitere kleine Steigerung wird noch möglich sein, sodass die den Japanern garantierten 50 % schon bei einmaligem Durchsatz zu erwarten sind. Im Falle des niedrigen Siedepunktes dagegen können nur 41 Gew% Öl von der vorgeschriebenen Polhöhe gewonnen werden, da 10 % des Crackbenzins abgeschieden werden müssen.

Es wurden ferner eine Reihe Nachbehandlungsversuche durchgeführt und ca. 20 verschiedene Öle für Spezialuntersu-

Durchschrift

chungszwecke bei Mercedes, Heereswaffenamt und bei den Erprobungsstellen der Reichsluftwaffe fertiggestellt.

Reine Crackversuche.

Für Dr. Velde wurden 600 kg eines Crackbenzines mit einem Siedepunkt von 190° aus Kogasin II hergestellt.

Zur Klärung der Verhältnisse bei der TVP-Anlage wurde ein mit ca. 1 - 2 % Polymerisationsprodukten aus der Gramsil-Raffination verunreinigtes Kogasin II, das in einer Menge von ca. 6000 t bei der RB lagert, zur Cracking in der Versuchsanlage untersucht. Die GHH hat Bedenken, dieses Material in der TVP-Anlage zu verarbeiten. In einem ersten Run wurde bei 0.3% Asphaltanfall 70% stabiles Crackbenzin mit einer Oktanzahl von 58 gewonnen. In einem zweiten Run von 150 Stunden wurden 68.2% an Benzin mit 59 Oktan und 0.75 Righd-Druck bei einem Asphaltanfall von ca. 4% erhalten. Störungen traten nicht ein, das Material muss als durchaus verarbeitungsfähig bezeichnet werden.

2) Laborversuche zur Schmierölherstellung. (Olar)

Die nochmalige vergleichende Untersuchung von raffiniertem und unraffiniertem AK-Benzin ergab einwandfrei im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Beobachtungen eine Verschlechterung der Polhöhe. Da das zwischen 200° Atm Druck und 200° Vakuum siedende Material zumindest teilweise als Zwischenprodukt der Ölsynthese anzusehen ist, war eine Ausbeutesteigerung durch Zugabe von Vorpolymerisat zu erwarten und konnte auch vorläufig, allerdings erst in wenigen Versuchen, nachgewiesen werden. Eine Ausbeutesteigerung durch Polymerisation der Crackbenzine nach Aufteilung in verschiedene Fraktionen konnte vorläufig noch nicht nachgewiesen werden. Die Auswirkung einer kurzzeitigen Vorpolymerisation mit kleinen Mengen Aluminiumchlorid und Abtrennung des gebildeten Öles auf die Hauptsynthese wurde weiter verfolgt. Die Kombination der drei Massnahmen: Verwendung hoher Siedefraktionen, Entfernung des ersten Polymerisationsanteiles und Nachbehandlung der entstandenen Öle ergab Öle mit einem Index von 120 -130 (Polhöhe unter 1.5) bei guter thermischer Beständigkeit. Die Behandlung der Öle mit schwach mittels Aluminiumchlorid aktivierten Kontaktöles ergab wesentliche Verbesserungen der Oxydationsbeständigkeit. Diese Behandlung wird als besonders wichtig weiter

verfolgt, da sie verhältnismässig gute Ölausbeuten ergibt. Die Nachbehandlung von bright stock extremer Viscositäten wurde studiert. Bei günstigsten Versuchsbedingungen konnten Stabilitäten bis zu 91 % bei 330° erreicht werden, gleichzeitig wird die Polhöhe der bright stocks verbessert. Es wurde eine Schnellmethode zur Bestimmung der allgemeinen Reaktivität der Öle entwickelt, die darin besteht, den Temperaturanstieg der Öle mit bestimmten Mengen Schwefelsäure im Dewargefäss in seinem zeitlichen Ablauf zu verfolgen. Nachbehandelte Öle ergaben in 10 Minuten einen Anstieg von 0.5°, Grünring einen von 0.8°, nicht nachbehandelte Öle, die mit Kondensatbenzin hergestellt sind, einen Anstieg von 6°. Parallel zu dieser Methode wird eine Schnellbestimmung der Alterungsfähigkeit entwickelt, die darauf beruht, den Temperaturanstieg beim Einleiten von Sauerstoff in ca. 150° heisse Öle in Dewargefässen zu messen. Es dürfte so möglich sein, bei richtiger Ausbildung der Methode in ca. 10 Minuten Aussagen über die Oxydationsbeständigkeit eines Öles machen zu können. Die Forschungsarbeit würde durch diese Methode sehr erleichtert.

Für Zeiss wurden ein 6er und ein 2er Öl mit extrem niedrigen Dampfdrücken für optische Messinstrumente fertiggestellt. Für das HWA wurden 6 Proben (1 kg) von hydrierten Ölen, mit und ohne Trikosylzusatz nachbehandelten Ölen, extrem mit Tonsil gebleichten Ölen mit und ohne Trikosylphosphatzusatz und nachbehandelten hydrierten Ölen fertiggestellt. Mit den Ölen sollen Oberflächenspannungsmessungen durchgeführt werden. Ein nachbehandeltes Öl wurde in der Lurgi-Destillation weitgehend abgetrieben. Es wurde dabei festgestellt, dass die Siedetemperatur für Öle gleicher Viscosität wesentlich höher liegt als bei nicht nachbehandelten Ölen. Da die Siedetemperatur ein Ausdruck für die Molekülgrösse ist, bedeutet diese Beobachtung, dass die nachbehandelten Öle bei gleicher Viscosität wesentlich höhere Molekülgrössen haben, ein Ausdruck für ein paraffinischer werden der Öle, da bekanntlich bei gleicher Molgrösse die Viscosität in der Reihenfolge Aromaten, Naphtenen, Paraffine abfällt.

3) Destillationsversuche. (Scheibe)

Die analytische Erfassung der Kohlenwasserstoffbildung ist von der Feinfraktionierungsmöglichkeit stark abhängig. Die im Januar beschaffte Br^un'sche Kolonne mit 60 Sprudelnböden ar-

Durchschrift

Beitet zwar ausgezeichnet, hat aber den Nachteil, verhältnismässig grosse Kolonnenfüllung zu gebrauchen. Sie ist daher weniger für analytische als ausgezeichnet für präparative Zwecke brauchbar. Die Trennschärfe ist hervorragend. Die Trennschärfe der Jansen- und Poźbielniak-Kolonne ist z.B. für die Trennung von Aromaten-Paraffin-Gemischen nicht ausreichend, da die theoretische Bödenzahl ungenügend ist. Auf Grund unserer Erfahrungen wurde eine mit Ketten gefüllte 2,50 m hohe Glas-Kolonne, die thermisch sehr gut im Gleichgewicht zu halten ist, entwickelt. Die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse sind durchaus befriedigend. Die Destillationsleistung ist so, dass man in der einzelnen Fraktion genügend Material gewinnen kann, um einwandfreie Untersuchungen durchzuführen. Infolge der günstigen Füllkörperanordnung neigt die Kolonne nicht zum Aufhängen und benötigt nur eine sehr geringe Kolonnenfüllung, sodass man mit ca. 200 g Ausgangsprodukt schon günstige Ergebnisse erzielt. Diese Menge ist nur so gross, dass sie auch bei Laborversuchen (Aromatisierung) ohne Schwierigkeiten zur Verfügung gestellt werden kann.

4) Alkoholanlage.

Die ersten Vorversuche ergaben die Notwendigkeit, die Kolonne zu heizen, da die Absorption bei den herrschenden tiefen Aussentemperaturen ungenügend war. Die Heizung ist in der Zwischenzeit fertiggestellt, Widerstandskontrollthermometer sind eingebaut. Die Versuche wurden z.Zt. unterbrochen, da die Polymerisation von niedrig siedenden Benzinen und Gasolen eiligst studiert werden musste.

5) Polymerisation von Olefinen und Kondensathenzinen. (Spiske/Dahn)

Die Polymerisation wurde mit Ipatieff-Kontakten ohne Zugabe von Wasser durchgeführt mit dem Ziel, aus den Gasolen und dem bis 80° siedenden Benzinanteil möglichst zu 100 % zwischen 80 und 200° siedende Polymer-Benzine hohen Blendwertes herzustellen. Die bisherigen Ergebnisse lassen darauf schliessen, dass die Benzine in mehreren Stufen polymerisiert werden müssen, da sonst zu viel über 200° siedendes Produkt entsteht. Der Anteil an diesem Produkt fällt mit milderer Polymerisationsbedingungen. Der Gasolzusatz wirkt sich Siedepunkt erniedrigend aus. Durch den Gasolzusatz entstehen unter 80°

Benzine, die gleichfalls in einer zweiten Stufe behandelt werden müssen. Die Oktanzahl der erhaltenen Benzine liegen bei ca. 90, das spezifische Gewicht der Gasol-Benzin-Mischung steigt durch die Polymerisation von ca. 0.6 auf etwa über 0.7 an. Die Aufarbeitung der niedrig siedenden Fischerbenzine durch Polymerisation dürfte sich also sehr günstig auf die Qualität des Gesamtproduktes auswirken. Die notwendigen Polymerisationsbedingungen wie Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Druck, Anzahl der Polymerisationsstufen, Auswirkung des Gasolzusatzes, Vorbehandlung der Benzine mit Tonsil bzw. Floridin, Nachbehandlung der Polymerisationsprodukte mit den beiden genannten Bleicherden sind die wesentlichsten Programmpunkte dieser Arbeit.

6) Aromatisierung. (Kolling/Dahm)

In einem Dauerversuch konnten über einem Aktivkohle-Zinkoxyd-Chrom-Kontakt bei Steigerung der Temperatur von 420 auf 540° in 250 h konstant 15 Vol% Toluol aus Heptan erhalten werden. Die Regenerierung des AK-Kontaktes bei 850° ergab einen Kontakt, der mit gleicher Anfangsaktivität arbeitete, diese Aktivität aber doppelt so schnell abfiel wie die des frischen Kontaktes. Die Heptanfraktion erwies sich als wesentlich geeigneteres Ausgangsmaterial bei der Verwendung von A-Kohle und A-Kohle freien Kontakten, da die Ermüdung der Kontakte wesentlich später eintrat als bei Verwendung von Heptan das immer noch doppel ungesättigte Verbindungen in kleinen Mengen enthält. Ein Chromkontakt auf Bimstein, durch Zersetzen von Chromnitrat hergestellt, ergab in einem langen Dauerversuch, der noch nicht abgeschlossen ist, ein sehr günstiges Gas-Toluol-Verhältnis. Das Reaktionsgas selbst bestand aus 95 Vol% Wasserstoff. Diese Zersetzungskontakte sind besonders empfindlich auf Diolefinhaltige Verunreinigungen. Auch Chromoxyd-Füllungskontakte auf Kieselgur ergaben mit Heptan brauchbare Umsetzungsergebnisse.

Die Versuche zur Aromatisierung über Chrom-Eisen-Kontakte auf Bimstein werden hinsichtlich erreichbarer Toluolausbeute, Beeinflussung der Umsetzungsgeschwindigkeit durch Einsetzen des Toluols, Abhängigkeit der Umsetzung vom Druck weiter fortgesetzt.

005418

7) Drucksynthese. (Dahm)

Durch gewisse Umbauten konnte eine weitgehend exakte Dichtigkeit der Apparatur erreicht werden. Die Bilanzen, bezogen auf eingesetzten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, gaben brauchbare Übereinstimmung bei nur geringen Verlusten. Es wurde vorläufig noch mit normalem Fischerkontakt gearbeitet. Eine Reihe anderer Kontakte sind in Vorbereitung. Eine zweite Apparatur ist fertiggestellt und wird in diesen Tagen angefahren. 2 weitere Drucköfen einfacherer Konstruktion sind gleichfalls weitgehend montiert. ^{Einige normale} ~~Kontinierliche~~ Prüföfen wurden aufgestellt, ebenso eine Reduktionsapparatur, für Kontakte, in der diese in 1.5 cm hoher Schicht reduziert werden können. Die erreichbaren Reduktionswerte sind befriedigend, die Aktivität von reduziertem Grünkornkontakt ist gleichfalls in Ordnung. Als neue Kontakte wurden hauptsächlich solche mit A-Kohle als Trägermaterial in verschiedenster Mischung vorbereitet. Ein Injektor für Kreislaufarbeiten ist angeliefert. ^{2) Isomerisierung} Ein in der Bruh'schen Kolonne aus Crackbensin hergestelltes α -Hepten wurde bei Temperaturen von 200 - 300° über Granusil geleitet. Durch Feindestillation wurde das Ausgangs- und Reaktionsprodukt zerlegt. Durch Ermittlung der Dichte und Refraktion in den einzelnen Fraktionen wurde festgestellt, dass das Ausgangsprodukt im wesentlichen aus α -Hepten und das Endprodukt im wesentlichen aus β -Hepten besteht.

Dahm