

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. HL Tr/Sc

H. D. 1005523  
Oberhausen-Holten, den 26. Januar 1938

Herrn Professor Martin.

Betr.: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums/  
Dezember 1937.

1.) Halbtechnische Versuche zur Schmierölherstellung. (Göthel).

Ein in der halbtechnischen Anlage durchgeführter Vergleichsversuch ergab, daß für die Dieselölfraction des Kogasins, die zwischen 220 und 300°C siedet, eine Ölausbeute von 46,7 % bei einmaligem Durchsatz erreicht wurde, während bei einer schwereren Fraction, die 40 % über 360°C siedende Anteile enthielt, eine Ausbeute von 49,2 % bei einmaligem Durchgang erreicht wurde. Der Unterschied beruht auf der um eine Kleinigkeit besseren Crackausbeute der schwereren Fraction.

Mit der Vorbereitung der auf Lager befindlichen Öle für das Versuchsprogramm des BV wurde begonnen.

In Sonder-Versuchen wurde das Leichtbenzin aus dem Kompressor sowie Einzelfractionen der Crackbenzine zur Polymerisation gebräut. Dabei konnte gezeigt werden, daß neben dem bekannten Abfall der Ausbeute, Abfall der Viskosität und Anstieg des Viskositätsindex der Öle mit steigenden Siedetemperaturen der eingesetzten Benzinfraktionen, die erhaltenen Restbenzine bei gleicher Siedelage und gleichem Olefingehalt in den einzelnen Siedefractionen um 20 bis 30 Einheiten erhöhte Oktanzahlen aufweisen, in Abhängigkeit von den verwendeten Anteilen an Leichtbenzinen, was nur durch Bildung isomerer Polybenzine zu erklären sein dürfte. Ein ausführlicher Bericht über diese Versuche ist in Vorbereitung.

2.) Labor.-Versuche zur Schmierölherstellung.

a) Raffiniertes Crackbenzin (Clar/Dahm/Göthel).

Die Verschlechterung des Crackbenzins für die Ölsynthese durch Reinigung im Gray-Verfahren über Gramasil scheint bei Isomerisierung des Benzins bei der Gray-Behandlung zurückzuführen zu sein. Für diese Auffassung spricht, daß ähnlich wie bei dem

isomeren Polybenzin sowohl die Ausbeuten wie Viskositätspolhöhe der gewöhnlichen Öle verschlechtert werden. Ferner spricht dafür, daß die über Gramsil gereinigten Benzine eine verbesserte Oktanzahl aufweisen, (über nicht mit Salzsäure aktiviertem Gramsil erhöht sich die Oktanzahl des Crackbenzins um ca. 15 Einheiten) ohne wesentliche Änderung des Olefingehaltes und der Dichte, bezogen auf gleiche Siedefraktionen. Die erst von uns vermutete Herabsetzung des Peroxydgeshaltes konnte mit Sicherheit als Grund der Oktanzahl-erhöhung ausgeschlossen werden. Gewisse Beobachtungen sprechen dafür, daß der Weg der Isomerisierung über eine Aufspaltung der höheren Olefine zu Gasololefinen und Anlagerung der so gebildeten Gasololefine in Seitenketten geht. Bei gewissen Versuchen wurden Gasolbruchstücke gefunden. Auf der anderen Seite wurde die Bildung steigend isomerisierter Restbenzine bei der Durchführung der Schmierölsynthese mit steigenden Mengen von Gasolen (Kondensatbenzin) nachgewiesen (siehe oben). Eine endgültige Bestätigung wird von Versuchen erwartet, bei denen hocholefinige Crackbenzine mit steigenden Mengen Gasol über Gramsil zur Umsetzung gelangen sollen. Hier ist vielleicht ein Weg gegeben, die Crackausbeute bei gleichzeitiger Erhöhung der Oktanzahl unter Bildung von isomeren Benzinen wesentlich zu steigern. Für die Olsynthese dürften die raffinierten Crackbenzine nicht in Frage kommen.

b) Unraffiniertes Crackbenzin (Olar).

Der Einfluß der Temperatur, der Temperaturkurve und der  $AlCl_3$ -Zusätze bei der Schmierölsynthese wurde nochmals einer Prüfung unterzogen, aus der sich vielleicht gewisse Möglichkeiten zur Ausbeutesteigerung ergeben werden.

Im Anschluß an frühere Versuche (Mai 1936) wurden Versuche zur genauen Festlegung des Ablaufes der Synthese in der Form angesetzt, daß nach jeweils einer Stunde Proben entnommen und aufdestilliert wurden. Die Aktivität der erhaltenen Benzin-Destillate für die Polymerisation wurde geprüft, wobei die höchste Aktivität nicht dem Anfangsbenzin, sondern Benzin zukommt, aus denen schon Olefinanteile herauspolymerisiert sind.

Die Restbenzine aus der technischen Anlage ergeben nur geringe Ausbeuten an schlechten Ölen. Bei Versuchen, aus ihnen direkt durch Nachpolymerisation eine erhöhte Ausbeute herauszuholen.

c) Thermische Stabilität (Clar).

Das aus Mangel an zum Vergleich geeigneten synthetischen Ölen anderer Herkunft von uns als Maßstab verwendete Grünring-Öl zeigt bei 3-stündiger Behandlung in der Aluminiumblock-Apparatur folgende Zahlen:

<u>Behandlungstemperatur °C</u>	<u>% der Anfangviskosität</u>
312	100
321	98
325	96/97
330	93/94
340	91/92

Bei unserem Öl wurde durch mehrfache Nachbehandlung bei 330°C eine thermische Stabilität von 94 %, also genau entsprechend dem Grünring-Öl erreicht. Die Polhöhe des mehrfach nachbehandelten Öles war ausgezeichnet, sie lag auf 1,69. Die Verdampfbarkeit der nachbehandelten Öle im Noak-Test ist außerordentlich niedrig.

Zur Verfolgung des Reaktionsmechanismus der Nachbehandlung wurden aus größeren Mengen nachbehandelten Öles die Destillate abgetrennt. Die Untersuchung geht noch weiter.

3.) Drucksynthese (Dahm).

Die Apparatur zur Drucksynthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H<sub>2</sub> wurde in Betrieb genommen und ca. 14 Tage ohne wesentliche Unterbrechung betrieben. Die Versuche dienten hauptsächlich zur Ausbildung des Personals und zur Beseitigung von Fehlern und Erprobung der Meß- und Regelinstrumente.

4.) Aromatisierung (Kolling/ Rottkg/ Dahm).

Die Sicherung der notwendigen Mengen reiner Ausgangsprodukte wurde durch Inbetriebnahme der großen Jantzen-Kolonne geschaffen, die ausgezeichnet arbeitet.

Es wurde eine Analysenmethode entwickelt, nach der es durch eine Kombination von Jodzahlbestimmung und Dichte mit einer Genauigkeit von 2 bis 3 % gelingt, das Dreistoffgemisch Heptan, Hepten und Toluol zu analysieren. Die Werte dieser Schnellmethode stimmten überein mit Destillationen in der kleinen Jantzen-Kolonne und in der neuen Brunnschen Kolonne.

A-Kohle als Trägermaterial für Kontaktsubstanzen hat sich bis jetzt allen anderen Materialien gegenüber für die Erzeugung definierter aromatischer Körper als absolut überlegen erwiesen.

Es erscheint sogar zweifelhaft, ob die anderen Trägermaterialien wie Granusil, Bimsstein, Silca-Gel etc. zu einer Aromatisierung unter Erhaltung der Atomsahl des Moleküls fähig sind. Bei Anwendung von Vakuum kann die Temperatur für die Umsetzung an A-Kohle um ca. 50°C bei gleicher Ausbeute und gleichem Durchsatz gesenkt werden. Bei anderen Kontakten ist das Vakuum ohne Einfluß. Bei A-Kohle wurde die gleichzeitige Bildung von Heptan nachgewiesen, die an anderen Kontakten nicht eintritt. Entscheiden scheint die Adsorptionsfähigkeit der A-Kohle zu sein. Die A-Kohle-Kontakte haben noch immer eine vollkommen mangelhafte Lebensdauer, die im wesentlichen von der Menge des eingesetzten Ausgangsproduktes abhängig zu sein scheint, dagegen nur wenig abhängig ist von Temperatur, Aufenthaltsdauer und Druck. Verunreinigungen (Diolefine etc.) scheinen eine Rolle zu spielen. Zum Erliegen kommen die Kontakte durch Kohleabscheidung. Es müßte also möglich sein, durch einen geschickten Reaktivierungsprozeß diese Störkohle immer wieder zu entfernen, bei denen eine Regenerierung durch Abbrennen sehr gut gelingt.

Die anderen Trägermaterialien ergaben ausgehend von Heptan zwar eine gewisse Aromatisierung aber praktisch keine Toluolbildung.

Versuche weisen darauf hin, daß die beobachtete schädliche Bildung von Spaltgasen von der Anwesenheit salzsäurelöslicher Eisenverbindungen abhängt.

Trägerlose Kontakte scheinen dann besonders wirksam zu sein, wenn sie aus getrockneten Kolloiden Gelen hergestellt sind. Auch hier dürfte aber die Aromatisierung keine eigentliche Toluolbildung sein.

#### 5.) Alkoholherstellung (Spiske/Scheibe).

Versuche, Olefine bei Temperaturen von 250°C direkt an Wasser anzulagern und unter Umgehung von Schwefelsäure zu Alkoholen zu kommen, sind unter Verwendung von Phosphaten des Silbers und Eisens vorläufig fehlgeschlagen.

Der Ersatz von Schwefelsäure durch Phosphorsäure bei Temperaturen von 80 bis 90°C ergab eine nur 20 %ige Gesamtabsorption; die Benzinbildung betrug 30 % der absorbierten Olefine.

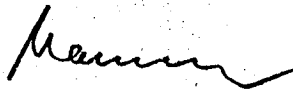
Die Durchführung der kontinuierlichen azeotropen Destillation bei der das Benzol im Kreislauf geführt wird, hat bisher mit 450 acm Benzol 25 Ltr. Alkohol mit einem Wassergehalt von 0,1 bis 0,3 Vol.-%

ergaben, wobei aber die größte Menge des Benzols noch weiter im Umlauf bleibt. Die wässrige Schicht dieser Rohalkoholentwässerung enthält 19 Gew.-% Isopropylalkohol und 1,2 Gew.-% sekundären Butylalkohol.

Eine Untersuchung des Ketongehaltes der einzelnen Fraktionen des Alkoholgemisches mittels der Nitroprussidnatrium-Methode zeigt, daß nur in den Fraktionen unter 80°C Ketone enthalten sind. Die über 100°C siedenden Bestandteile des Alkoholgemisches wurden zu 1,5 Gew.-% bestimmt. In ihnen sind im wesentlichen höhere Alkohole und anscheinend noch ganz kleine Mengen isomerer Polybenzine enthalten.

Eine sorgfältige Fraktionierung der Rohalkohole ergab, daß sie praktisch nur aus Isopropylalkohol und sekundären Butylalkohol bestehen.

Der Bau der halbtechnischen Anlage geht weiter.-



Ddr. Hg.