

Standard Oil
Co. Louisiana

Fr. 20-8-8
(527) vom
14. 5. 39

100 cm ³	Propan	580	367	20,6	0,13
100 "	n-Butan	500	270	18	0,12
100 "	Isobutan	560	304	40,7	0,26
10 ltr.	"	585	1000	18	0,13
100 cm ³	n-1-C4	505	350	22	0,18
10 ltr.	"	530	350	26,4	0,20

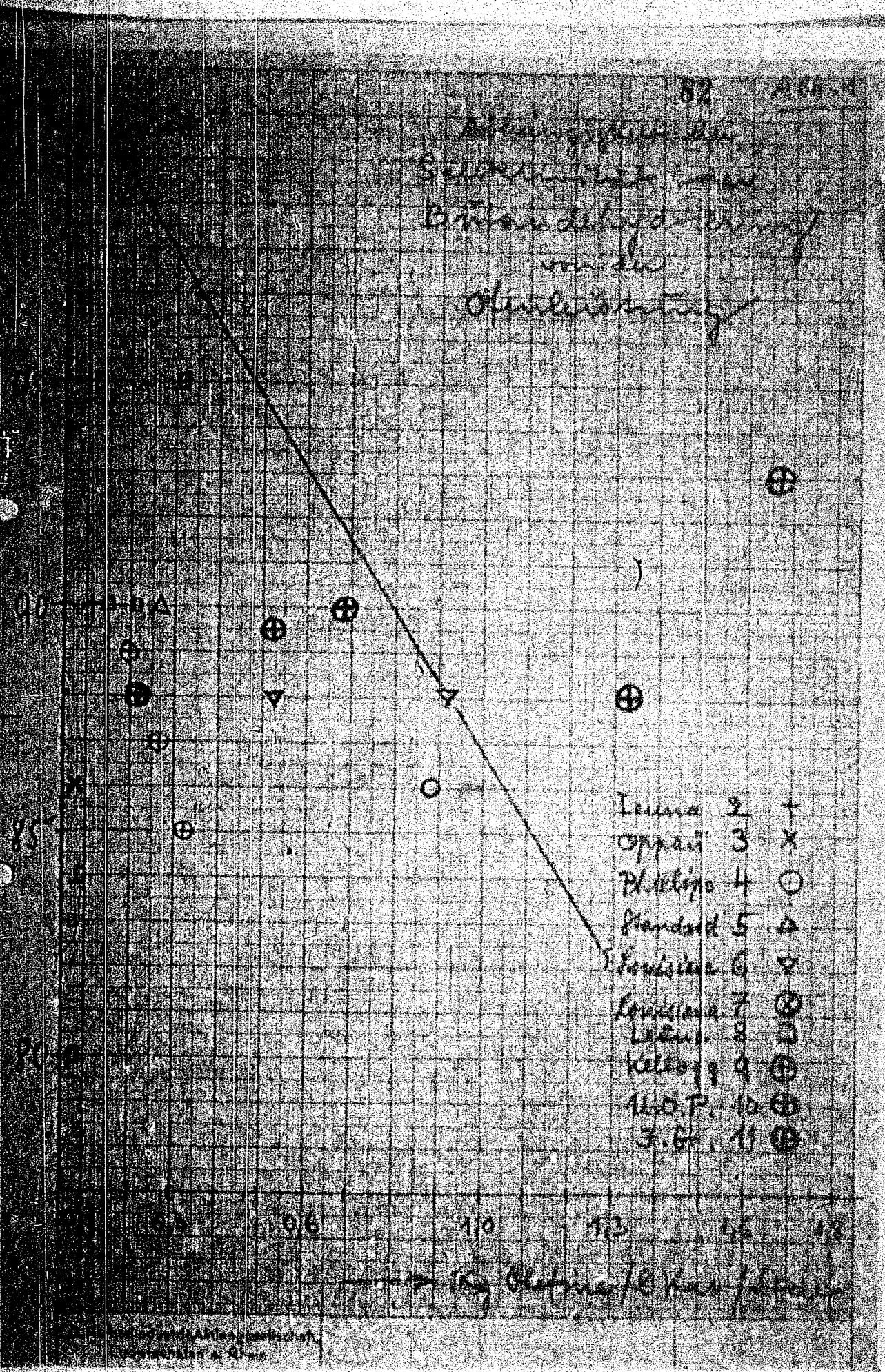
25 Aljo ¹⁴ 75 Cr2O ³ 10 SiO ²	550 ^h c/ Seg.	1-Butan	575- 520	200- 21	20- 21	50	0,08
Aljo	100 ^h c/ period.	2-Butan	575- 520	230- 18	18	85	0,072
10 Aljo ¹⁴ 2 Cr2O ³	100 ^h c/ period.	1-Butan	500- 530	230- 25,2	25,2	84,4	0,082
Aljo ¹⁴ 1 Cr2O ³	100 ^h c/ period.	1-Butan	550- 570	700- 570	10- 50	90- 95	0,15- 0,32
10 Aljo ¹⁴ 10 Cr2O ³	100 ^h c/ period.	1-Butan	550- 570	700- 570	10- 50	90- 95	0,15- 0,32

Katalytische Dehydratung von Propan und Butan.

Verfahren	Berichte	Katalysatoren Zusammensetzung	Laufzeit h	Gas	Temp. Durch Katal. 100° 300°	Um- satz %	Selekti- vität %	Leistung 25°C/100 ltr. 1 km ³ /h
Dehydrat. Katalysat.	Mat. Petrol Katalysat. L. 432/437 K. 1.56 vom 1. 8. 39	Aktive Tonerde + 5% Cr2O3	7	Propan n-Butan Isobu- tan	600 600	7 27,4 22 44	72	7
	Polyp. Beurr. Katalysat. L. 432/437 K. 1.56 vom 1. 8. 39	2-Butan	60 ltr.	Isob-Butan	575- 520	20	90 ausgel. 20%	0,114
	Polyp. Beurr. Katalysat. L. 432/437 K. 1.56 vom 1. 8. 39	1-Butan	60 ltr.	Isob-Butan	575- 520	20	90 ausgel. 20%	0,114

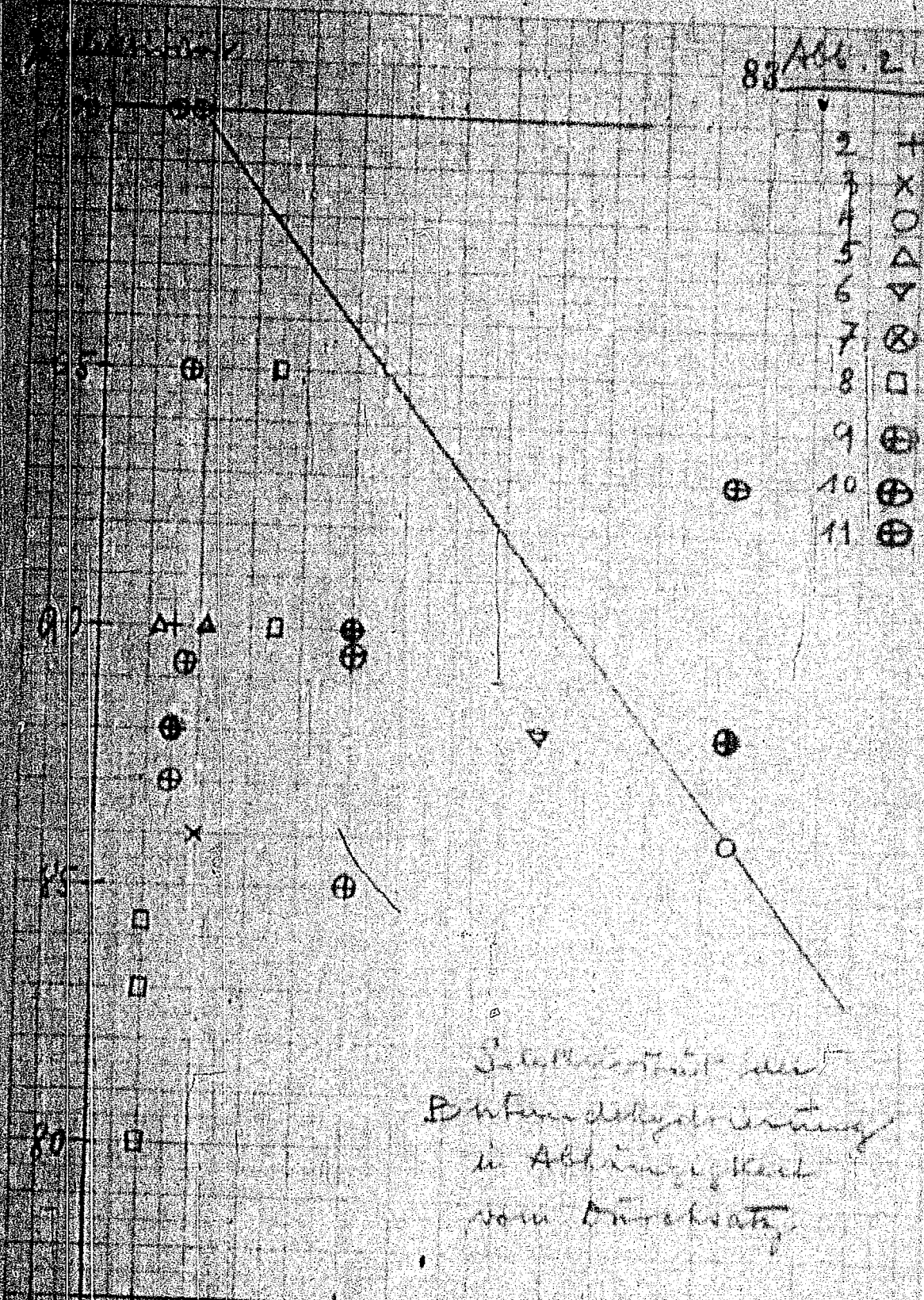
82 AREA

Standard Oil
Company
Branched Hydrocarbon
in the
Open Air



→ kg. Chlorine / kg. Fuel

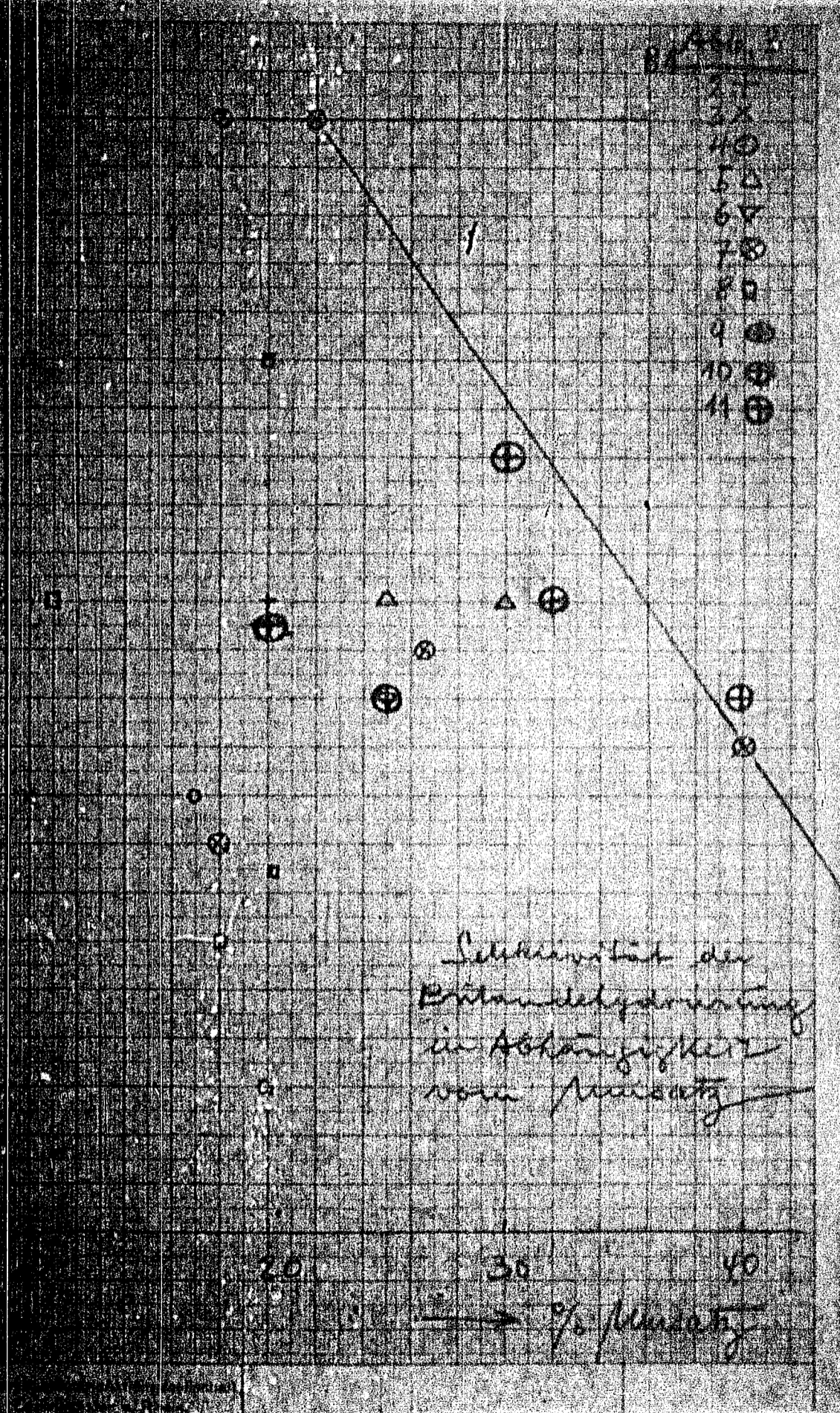
83/100.2



Produktion ist
 in Abhängigkeit
 vom Durchsatz

Durchsatz 1/1/1910

1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11



Selektivität der
 Bräunung
 in Abhängigkeit
 vom Mischung

20 30 40
 → % Mischung

TITLE PAGE

18. Versuche zur Butan-Isomerisierung.
Experiments on butane isomerization.
July 18, 1941.

Frame Nos. 85 - 87

Hochdruckversuche
La 558

85

18. Juli 1941 94h/I

*Homerisierung
Butan*

Versuche zur Butan-Isomerisierung

Zusammenfassung

Bei der normalen Benzinierung von vorhydriertem Steinkohle-Mittelöl (aus Pellets) wurde dem Frischgas (200 l/h) 6-10 g n-Butan/Stunde zugeetzt. Dabei wurden folgende Ergebnisse (ausgedrückt in g/h) erhalten:

Kontakt	6434		5058	
	ohne	mit	ohne	mit
g n-Butan	1,5	11,50	0,9	7,9
g iso-Butan	5,8	5,8	2,4	3,5
nach Abzug des eingesetzten n-Butans:				
g n-Butan	1,5	2,3	0,9	0,0
g iso-Butan	5,8	5,8	2,4	3,5

Diese Ergebnisse zeigen, jeweils für die vergleichbaren Versuche mit und ohne n-Butanzusatz, sehr gute Übereinstimmung. Daraus geht hervor, daß von dem eingesetzten n-Butan praktisch nichts isomerisiert worden ist. ✓

Benzinleistung, Benzinqualität und Vergasungshöhe werden durch den n-Butan-zusatz nicht beeinflusst.

Gemeinsam mit
Dr. Grassel
Dr. Rotter
Dr. Trofimow
Dr. Fürst
Dr. Meier

Kor. Günther
Kor. Peters

79/100

gemeinsam mit
 Dr. Grassl
 Dr. Rotter
 Dr. Trefimow
 Dr. Fürst
 Dr. Meier

gez Günther
 gez Peters

Versuche zur Butan - Isomerisierung

Auf Grund einer Anregung von Herrn Dr. Schr wurde untersucht, ob Normal-Butan, das bei der normalen Hydrierung mit dem Einspritzprodukt über den Kontakt 5058 oder 6436 geführt wird in Isooctan umgewandelt wird.

Es wurde bei der normalen Benziniierung eines Mittelble (P 1475, B-Mittelble PULITE) des Frischgas (200 l/h) ca 8 g n-Butan/h (-1,1 l) zugegeben. Die Versuche wurden in 50 cm-Öfen (Ofenblöcke 3986 und 4043) durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß die Benziniierung bei Gegenwart von Butan ebenso verläuft wie unter normalen Bedingungen. Die Benzinileistung und Benzinqualität war jeweils bei vergleichbaren Versuchen gleich, ebenso die Mittelbleigenschaften. Die Vergasung wird durch den Butanzusatz ebenfalls nicht verändert. (Versuchsschwankungen $\pm 2\%$)

Die Frage, ob ein Teil des eingebrachten n-Butans isomerisiert worden ist, beantwortet folgende Tabelle über die Vergasungszusammensetzung:

Kontakt	6437	6436	6436	6436	6434	5058	5058
Butanzusatz/h	0,0	10,00	0,0	8,00	0,0	0,0	8,0
g Gas (C_1-C_4)/h	12,53	18,23	10,16	18,84	10,20	6,19	15,59
g C_1-C_2 /h	2,80	1,78	3,67	2,82	4,50	2,92	4,25
g $n-C_3$ /h	1,45	12,11	1,42	9,59	1,60	0,89	7,86
g $i-C_4$ /h	8,20	4,48	3,07	6,43	4,10	2,38	3,49
Neubildung:							
g Gas (C_1-C_4)/h	12,53	9,23	10,16	10,84	10,20	6,19	7,69
g C_1-C_2 /h	2,80	1,78	3,67	2,82	4,50	2,92	4,25
g $n-C_3$ /h	1,45	2,97	1,42	1,52	1,70	0,89	0,15
g $i-C_4$ /h	8,20	4,48	5,07	6,43	4,11	2,38	3,49
g Benzin/h	41,50	29,50	30,50	35,50	35,00	27,00	29,00
Vergasung *	23,2	23,8	25,0	22,8	22,4	18,5	21,5
% C_4 i. Gasneubildung	77	81	64	74	66	53	(45)
% $i-C_4$ in Gesamt- C_4 der Neubildung	85	60	76	80	72	73	(100)
Unter d. Voraussetzung, daß 1 d. aus Mittelble gebildeten Gas 75% d_4C_4 sind, sind v. d. zugegebenen n-Butan isomerisiert:							
Ofen	13	13	13	13	13	13	13
Datum 1941	11.6	18.5	21.5	24.5	27.5	3.5	9.5

Die Tabelle zeigt, daß die Löslichkeit bei den Versuchen mit Butansäure ebenso untersucht war, wie bei den Versuchen ohne Butansäure. Dies kann ~~es~~ von dem eingesetzten Material praktisch nicht unterschieden werden ist.

TITLE PAGE

19. Gesamtbutan- und Isobutan-Gehalt.
Effect of different methods of operation on
the total butane and iso-butane formation in
the catalytic pressure hydrogenation.
January 3, 1941.

Frame Nos. 88 - 94

Isobutan

der Vergasung in Abhängigkeit von verschiedenen Arbeitsbedingungen bei der katalytischen Druckhydrierung.

Um klare eindeutige Gesamtzusammensetzungen herauszufinden, ist das vorliegende Versuchsmaterial, insbesondere für 600 atü zu lückenhaft.

Im folgenden wird versucht, die Zusammenhänge in großen Zügen so darzustellen, wie sie sich aus den a.T. sehr stark streuenden Untersuchungsergebnissen ableiten lassen.

Der Ausdruck „Isomerisierung“ wird dabei in dem Sinne gebraucht, wie es bei den Hochdruckversuchen üblich ist, in der Bedeutung nämlich von: Bildung niedrigsiedender paraffinischer Produkte mit verzweigten Ketten bei der Spaltung höherer siedender Produkte (vorausweise Mittelble). (Daneben wird der Ausdruck Isomerisierung auch im eigentlichen Sinne des Wortes gebraucht: Umwandlung eines Kohlenwasserstoffes in einen isomeren gleicher C-Zahl, entsprechend dem thermodynamischen Isomerisierungsgleichgewicht).

1. Einfluss der Temperatur.

Hohe Temperaturen (z.B. 500°C) scheinen nach den vorliegenden Gleichgewichtsberechnungen bei Butan das Gleichgewicht nach der Seite des Normalbutans zu verschieben, niedrige Temperaturen nach der Seite des Isobutans.

Versuche (Leuna) mit W8. (5050) bei 200 atü ergaben für

Isomerisierung von Normalbutan bei höheren Temperaturen ungünstigere Ergebnisse als bei niedrigeren. Die besten Isobutan-erträge sind bisher mit Aluminiumchlorid erhalten worden, einem Katalysator, der schon unter 100°C gute Umsätze liefert.

Auch Hochdruckversuche über die spaltende Isomerisierung von Kogasin II haben ergeben, (v. Harzmann), dass relativ niedrige Temperaturen bessere Ergebnisse liefern als höhere.

Ein außerordentlich starker Einfluss der Temperatur auf die Isomerisierung scheint schon zu ersehen, wenn man die Benzinsierung bei 250 atü mit der Aromatisierung bei 250 atü, beide mit Bleicherdekontakten durchgeführt, miteinander vergleicht:

	Benzinsierung	Aromatisierung
Kontakt-Träger	Bleicherde	Bleicherde
Hydrierstoff	H ₂	H ₂ , CF ₂ O, MeO
Druck	200-250 atü	250 atü
Temperatur	250 bis 430°C	490-510°C
Produkt	Knäuelkohlenhydrat, Paraffin, Phenole- und Siliciumstoff, Teer, Steinkohl-, Kohle- oder Braunkohl-, Mittelble	Knäuelkohlenhydrat, Paraffin, Phenole- und Siliciumstoff, Teer, Steinkohl-, Kohle- oder Braunkohl-, Mittelble
Spaltung	160°C	160°C
% C ₄ in der Gesamtvergasung	20-30 %	20-30 %
Isob-C ₄ in Gesamt-C ₄	70-75 %	20-30 %

in der
Verwaltung
10-10 x 20-10 x
Inc-C
Genest-C
10-10 x 20-10 x

Bezug der Grundstücke
In der Verwaltung
aus der Verwaltung
da die Grundstücke
in der Verwaltung
bedeutet die Verwaltung
kommt für die Verwaltung
auf die Verwaltung
die Verwaltung

Bezug der Grundstücke
In der Verwaltung
aus der Verwaltung
da die Grundstücke
in der Verwaltung
bedeutet die Verwaltung
kommt für die Verwaltung
auf die Verwaltung
die Verwaltung

Bezug der Grundstücke
In der Verwaltung
aus der Verwaltung
da die Grundstücke
in der Verwaltung
bedeutet die Verwaltung
kommt für die Verwaltung
auf die Verwaltung
die Verwaltung

Bezug der Grundstücke
In der Verwaltung
aus der Verwaltung
da die Grundstücke
in der Verwaltung
bedeutet die Verwaltung
kommt für die Verwaltung
auf die Verwaltung
die Verwaltung

Bezug der Grundstücke
In der Verwaltung
aus der Verwaltung
da die Grundstücke
in der Verwaltung
bedeutet die Verwaltung
kommt für die Verwaltung
auf die Verwaltung
die Verwaltung

punkte dafür, als bei der Anwesenheit von ...
Kontakt zu ... der ...
40-50 % ...
nach einigen Wochen ...
beruht auf ...

2. ...

Bei der ...
Kontakten der ...
Tunde, ...
600 ...
auch die ...

Bei der ...
Produktion bei ...
Isobutan ...
lich niedriger ...
halt über 70 % ...
Verfassung bei ...
als bei ...
50 bis 60 % ...
200 ...
wird ...

Dieser ...
...
bei ...
Druck ...
lytischen ...
ein ...

Handwritten note: ...

Bei der Aromatisierung mit Aktivkohle-Kontakt bei 500 und 600 atü im Iso-C₄H₁₀-Gehalt, kein wesentlicher Unterschied gefunden worden. In beiden Fällen ist der Isobutangehalt mit ca. 10 % besonders niedrig.

4. Einfluss der Kontakte.

Unter den Bedingungen der Aromatisierung von Bleisäurekohlverflüssigungsmitteln bei 200°C und 1250 at liegen Vergleichszahlen mit Kontakten auf verschiedenen Trägern vor. (Vgl. Tabelle in Pa 17 9441/7.12.49). Danach übertrifft der Isobutangehalt in der C₄-Verzweigung von der A-Kohle (10 %) über die Tonerde (ca. 20 %) zur Bleicherde (ca. 27 %) nur eine Mischung von Aktivkohle mit Bleicherde als Träger nur mit 27 % Isobutan die höchsten Werte. Die Datenreihen der Heptenzine gehen mit den Isobutanwerten etwa parallel. Der Umsatzgrad dieser drei Kontakttypen geht mit der Isomerisierungsgeschwindigkeit Hand in Hand. Aktivkohle ist alkalisch, Tonerde schwach sauer, Terral stark sauer (v. Püner).

Von katalytischen Kracken (Frey) hat das Ergebnis besonders bemerkenswert, dass synthetische Kontakte wesentlich bessere Isomerisierung ergeben als Bleicherde.

Aus Leuna-Versuchen ist zu entnehmen, dass für die Isomerisierung von Normalbutan bei 200 at und 500°C Wulf-rammulfid (5058) in seiner Wirkung von Bleicherde-Kontakt übertrifft wird. Besserer Kontakt als Bleicherde ist das WS₂-Bleicherdekontakt 6434 für die Butan-Isomerisierung, vor allem schlechter als das reine WS₂.

Für die Gesetzmäßigkeit, dass saure Kontakte besser isomerisieren als neutrale, ist ein weiterer Beweis in der Tatsache zu sehen, dass das an sich schon stark saure Aluminiumchlorid in seiner hervorragenden Isomerisierwirkung durch HCl-Zusatz noch verbessert wird.

Besonders wertvoll sind in diesem Zusammenhang auch Beobachtungen, die bei Polymerisationsversuchen gemacht worden sind. F. C. der Polymerisation von zweifachen Olefinen mit Aluminiumsilicat-Kontakten werden Polymerisate erhalten, die nach der Aufhydrierung auf Jod-Benzol mit wesentlich höheren Oktanzahlen aufweisen, also wesentlich mehr Isoparaffine enthalten als die entsprechenden Benzine, die mit Aktivkohle-Phosphorsäurekontakten oder auch mit Phosphorsäurekontakten auf anderen Trägern erhalten wurden.

Der Isomerisierungsgrad der Aromatisierungs-Heftbenzine und C_4 -Vergasung scheint auch mit der Polymerisationsfähigkeit der Aromatisierungskontakte von der Träger zusammenzuhängen. Bleicherde, die gut polymerisiert, gibt bei der Aromatisierung mehr verzweigte Ketten als A-Kohle, die schlecht polymerisiert.

Die Einbeziehung der Polymerisationserscheinungen in unsere Betrachtung der Aromatisierung führt zu folgender Überlegung über den Reaktionsmechanismus:

Bei der Aromatisierung spielen sich offenbar die folgenden Einzelreaktionen ab:

- a.) Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe
- b.) Aufhydrierung der ungesättigten Spaltprodukte
- c.) Polymerisation der ungesättigten Spaltprodukte zu höherer Kohlenwasserstoffen (Isomeren), die dann wieder erneut aufgespalten werden können.

Der Katalysator bewirkt nach dem Reaktionsmechanismus und damit den Isomerisierungsgrad der Kohlenwasserstoffe entscheidend zu beeinflussen, wie er nach der Reaktionsstufe a) die Reaktion an der Spaltungskette (entweder nach der Folgereaktion b) oder c) leitet. Bei Bleicherde-Kontakt ist die Polymerisation nach c) nur eine unbedeutende Folgeerscheinung, geht daraus hervor, dass während der Katalyse der N-Mittelteil sehr niedrig liegt und dass deshalb die I-Ketten noch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind. Bei Fe- und Kontakten zeigt sich die unbedeutende Folgereaktion in der Erhöhung des Siedepunktes der Benzolfraktion.

2. Einfluss des Trägers

Bei der Aromatisierung mit Aktivkohle-Kontakt und Bleicherdekontakt bei 200 Grad Celsius werden zwei Reaktionsbedingungen beobachtet, die sich durch die nachfolgenden Tatsachen erklären lassen: Bei der Polymerisation mit Aktivkohle-Kontakt wird ein Polymerisat erhalten, das nach der Aufhydrierung auf Jod-Benzol mit höheren Oktanzahlen aufweist als das Polymerisat, das bei der Polymerisation mit Bleicherdekontakt erhalten wird.

TITLE PAGE

20. Isomerisierende Spaltung.
Isomerizing splitting. December 20, 1940.

Frame Nos. 95 - 107

Hochdruckversuche
La 558

(20)
A II 8
20. Dezember 1940 Fz/H

95
J. Lindner

Isomerisierung

Isomerisierende Spaltung

Zusammenfassung:

Isomerisierungsversuche ohne Aufspaltung in kleinere Moleküle sind nicht gefahren.

Die beim katalytischen Cracken eintretende Isomerisierung wird an älteren und einigen neuen Versuchen erläutert.

Katalytische Crackbenzine sind in ihren unter etwa 70° siedenden Anteilen so stark isomerisiert, daß die O.Z. dieses Anteils nach Entfernung der Crackolefine ansteigt. Bei den oberhalb 70° siedenden Anteilen der katalytischen Crackbenzine fällt die O.Z. nach der Entfernung der Olefine um einige Punkte ab.

Der bis 100° siedende olefinfrei gemachte Anteil eines Crackbenzins aus Elverather Gasöl hatte bei höherem Anilinpunkt zwar gleiche Grund-O.Z. wie der entsprechende Anteil aus 5058/6434-Benzin (Scholven) die O.Z. + 0,12 Pb liegt aber um 5 Punkte höher (101 gegen 96).

119151

Versuchsergebnisse

Reine Isomerisierungsversuche zur Umwandlung von n-Paraffinen in i-Paraffine mit gleicher Anzahl von C-Atomen wurden bisher nicht ausgeführt.

Dagegen liegt Material vor über Gewinnungsmöglichkeiten von i-Paraffinen, insbesondere i-Butan und i-Pentan aus höhermolekularen Ausgangsstoffen durch katalytische Spaltung.

a) i-Butan

Bei der katalytischen Cracking von Mittel- und Schwerölen fällt neben Ben in flüssigen Crackrückstand (Mittelöl) und Koks, je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger Gas an, das bei unseren Versuchen in C_3-C_4 -Vergasung und C_0-C_2 -Vergasung aufgeteilt wird (durch O_2 -Kühlung).

Die C_3-C_4 -Vergasung hat anscheinend unabhängig von den Siedegrenzen des Ausgangsöls bei Verwendung von Si-Al-Katalysatoren und vorausgewasene paraffinbasische Produkten eine gleichbleibende Zusammensetzung.

Ein mit den Siedegrenzen $219 - 300^\circ$ relativ schweres russisches Gasöl (spez. Gew. 0,856), das vermutlich naphthenbasisch ist hatte eine wesentlich andere Zusammensetzung der C_3-C_4 -Vergasung. Beide Vergasungen sind in der Tabelle nebeneinander gestellt.

	Paraff. Ole Mittel. Kohlenwasserstoffe	Russ. Gase
Vol % C_3H_6	21,5	10,0
" " C_3H_8	26,5	34,3
" " C_4H_8	9,5	31,0
" " C_4H_{10}	42,5	24,5
% 1-Butan in C_4H_{10}	80-92	49

Daneben scheinen die isomerisierende Spaltung zu 1-Butan paraffinische Mittel- und Schwere Kohlenwasserstoffe zu sein als naphthenische. Dies dürfte durch die Ergebnisse der Kat. Krackung des rein paraffinischen Kogasin II bestätigt werden, das bei genügend hoherer Fahrweise zum großen Teil in C_3, C_4 -Kohlenwasserstoffe (vorwiegend $1-C_4$) aufspaltbar ist. (s. Bericht 14 306 I vom 3. 3. 39.) Bei Erdölprodukten liegt die C_3, C_4 -Ausbeute beim katalytischen Kracken bei 2-5 Gew.-% beim Kogasin II kann man 10-30 Gew.-% in einseitigen Durchgang erhalten. Bleicher-Katalysatoren neigen zu weniger $1-C_4$ zu bilden als synth. Katalysatoren.

b) 1-Pentan.

Für 1-Pentan liegen die Verhältnisse beim katalytischen Kracken ähnlich wie beim 1-Butan. Die durch Spaltung erreichten C_5 -Kohlenwasserstoffe sind vorwiegend verzweigt, doch ist bei druckloser (normaler) Fahrweise der Pentangehalt ziemlich hoch. Nach früheren Versuchen läßt sich jedoch Kogasin II durch

katalytisches Cracken unter mittlerem Druck (20 atm) zu olefinarmen isoparaffinischen Produkten aufzuspalten, die sehr viel leichtere Anteile (60-75% bis 100%) enthalten. (s. Bericht 13763 I vom 27. 11. 38 und 21. 2. 39). Nach oberflächlicher Schätzung betragen bei den damaligen Versuchen die 1-Penteneanteile des Crackbenzins etwa 20 - 25 Gew.-%, d. h. bei einem Crackbenzinsanteil von rund 30 Gew.-% an 5 - 7,5 Gew.-% 1-Pentene bezogen auf das Einspritzprodukt. Beim Fahren unter Druck sind allerdings die Gas (C_0-C_3) + Koksverluste bedeutend höher als bei druckloser Fahrweise (10-25 Gew.-% gegenüber etwa 5 Gew.-%).

c) 1-Verbindungen im Crackbenzin.

Über die Art der in katalytischer Crackbenzinen enthaltenen 1-Paraffine liegen jetzt die ersten Untersuchungsergebnisse vor.

Die einzige Möglichkeit, um den Grad und Einfluß der beim katalytischen Cracken eintretenden Isomerisierung zu bestimmen, besteht in einer Verlagerung der Crackbenzine in Einzelfractionen und Sättigung der Olefine (und Aromaten) aus diesen Fractionen. Durch Vergleich der O.Z. solcher Fractionen mit entsprechenden Fractionen vom Originalcrackbenzin (olefin- und aromatenhaltig) oder Heptanbenzinen lassen sich Anhaltspunkte für die Isomerisierung bei den einzelnen Benzinen gewinnen.

In dem anliegenden Kurvenblatt I sind die Siedekurven von Crackbenzinen, die K.F. und O.Z. Kurven von Einzel-

fractionen und die Kurve der O.Z. + 0,12% Pb (nur für ein Crackbenzin aus 7846-vorhydriertes Scholz Steinkohleverflüssigungsmittelöl) aufgetragen. Um den Einfluß der Siedekurve auszuschalten, sind A.K. und O.Z. beim 50%-Punkt der Einzelfractionen eingezeichnet.

Für folgende Ole sind die Werte (aus älteren Versuchen) angeführt:

- Kogasin II (P. 1295)
- West-Texas Gasöl (P. 131)
- Elverather Gasöl (P. 189)
- 7846-vorh. Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl (Scholz)
- Kol. 315.

Das sehr leichte, überwiegend leichte Crackbenzin aus P. 1295 zeigt mit steigendem Siedepunkt steigenden Anilinpunkt, aber sehr stark abfallende Oktanzahl. Dies Benzin ist völlig aromaten- und naphthenfrei, enthält aber im Bereich bis 125° etwa 6% Olefine. In dem 125°-Siedebereich geht der Olefingehalt auf 24% über.

Die leichteren Anteile dieses Benzins, vorzugsweise Pentane (mittl. Siedepunkt 39°) haben O.Z. = 75. Der entsprechende olefinfreie Anteil hatte nach früheren Versuchen ebenso hohe O.Z. Es ist anzunehmen, daß in diesem Siedebereich fast nur 1-Paraffine vorhanden sind. Mit steigendem Siedepunkt fällt die O.Z. rasch ab. Die nächste Fraction mit dem mittleren Siedepunkt 77° und 6% Olefine hat O.Z. = 75, und die letzte mit dem mittleren Siedepunkt 147° nur O.Z. = 20 bei 24% Olefinen.

Da die Benzine der katalytischen Druckcrackung von Kogasin II, die olefinarm sind, niedrigere Grund-O.Z. haben als die olefinreichen der drucklosen Crackung (ihre

mit dem mittleren Siedepunkt 70° und 6% Olefine hat
O.Z. = 75, und die letzte mit dem mittleren Siedepunkt 167°
nur O.Z. = 20 bei 22% Olefinen.

Da die Bedingn der katalytischen Druckkrackung
von Kogasin II, die olefinarm sind, niedrigere Grenz-O.Z.
haben als die olefinreichen der drucklosen Krackung (siehe

-5-

100

O.Z. mit Pb liegt aber höher, kann man annehmen, da
die Isomerisierung mit steigendem Siedepunkt des Krack-
bensins zurückgeht. In welchem Maße dies geschieht,
wird durch weitere Untersuchungen festg. stellt.

Aus dem paraffinischen Riverather Gasöl (P169)
wird ein Krackbensin erhalten, dessen i. F. mit steigendem
Siedepunkt unter Durchlaufen eines Minimums steigt.
(Aromaten) Der OZ-Absfall ist bei diesem kleiner als beim
Kogasin II.

Für die leichte Fraktion (mittl. Siedepunkt 70°)
liegt die OZ auf der Kurve des Kogasin-Beobacht. Die Extr-
polation ergibt für die leichtesten Anteile geringere OZ
als beim Kogasin, was daher durch die dem Kogasin-Beob-
acht. als andere Ole, aus Zersetz. in C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffe
steigt.

Neben der OZ-Kurve für das olefinhaltige Original-
Krackbensin ist die Kurve des olefinfreien, reinen Krack-
bensins eingezeichnet (rot gezeichnet). Ein Vergleich der
beiden Kurven zeigt, daß die OZ des Beobacht. durch die
Olefine nur wenig beeinflusst wird. Dies ist in Übereinstimmung mit direkten
OZ-Messungen olefinreicher und olefinarmer Krack-
bensins durchaus überein. Differenz der OZ 2 bis 3 Punkte
beruht auf OZ 1 von 21 bis 10.

Der Vergleich zeigt weiter, daß die Isomerisierung
in der niedrig (etwa unter 70°) siedenden Anteilen (Benzol,
Toluol und Xylene) wirksamer ist als in der hoch siedenden.
Unterhalb 70° steigt die OZ nach Entfernung der Olefine an,
oberhalb 70° fällt sie, trotz der in diesem Bereich vorhan-
denen Aromaten, ab.

Das Krackbenzin aus dem gleichfalls noch ein paraffin-
 basisch zu bezeichnenden West-Texas-Gasöl (P 131) zeigt
 ein mit der Siedekurve (mit linearem Abfall) des AP und
 verhältnismäßig geringe Abhängigkeit der OZ von der Siede-
 kurve.

Für das auf L-Basis geführte Thät-verfahren die
 Steinkohle-Verflüssigungsanlage in Schöpsen liegt die
 OZ- und AP-Kurve, wie in Tabelle 1 dargestellt, bei P 139 und
 P 138. Für dieses Benzin ist auch die OZ = 0,12 Pt. ein-
 gezeichnet.

d) Gleichfreie Krackbenzine (K-rücklauf).

Durch Katalyt. Krackung von schwerem Benzin aus West-
 texas-Gasöl (P 139) und aus Thät-verfahren Steinkohle-Ver-
 flüssigungs-Mittelöl Kol. 315 (Schöpsen) wurden durch Desti-
 llation über Terracotta (K 6100) gleichfreie Benzine (Medien-
 gruppe 2/0, Durchsatz = 1 Liter/Std., 1,5 at.)

Der Refraktionsverlust betrug bei Benzin von P 139
 10,6 % und von Kol. 315 4,0 %.

Die rektifizierten Benzine wurden durch Destillation
 zerlegt in:

- Anteile bis 100°
- Anteile von 100-150°
- Anteile von 150-200°

Von diesen Anteilen wurde bei Siedepunkt die Jodzahl,
 die Oktanzahl (Motor-Meth.) und die OZ = 0,12 Pt. bestimmt.
 (Tab. 1 und 2) Die Kurven AP, OZ und OZ = 0,12 Pt. sind
 in Kurve 1 bis 3 eingezeichnet, AP und OZ sind über das
 mittlere Siedepunktspektrum eingezeichnet.

Für beide Benzine fallen AP und OZ mit steigendem
 Siedepunkt ab.

Die Kurve für die OZ (gebildet und ungebildet) liegt für die höher siedenden Anteile bei dem Siedepunkt von Kol. 315 höher als beim Benzol von P 1400. Die niedrig siedenden Anteile verschwinden die Unterschiede in der OZ. Für diese Anteile ist eine sehr hohe FE-Sapflichkeit bemerkenswert, (chlorinfreies Knochbenzin aus P 109 hat OZ + 0,12 % Pb = 101), die sich allein auf einer wirksamen Isomerisierung beruht. Da die Kurve hierfür nicht verantwortlich ist, zeigt die Gegenüberstellung dieser Benzinfraction und der entsprechenden Leichtbenzinfraction aus 5054/6434-Betriebungsbenzin von Bacton (P 1400):

	Leichtbenzin aus P 1400	Leichtes Knochbenzin aus P 109 (chlorinfrei)
spez. Gew.	0,675	0,664
AP	19,5 °	26,0 °
Beginn	21,0 °	27,0 °
- 40 °	27,5 °	31,0 °
- 50 °	30,0 °	33,5 °
- 60 °	34,0 °	37,5 °
- 70 °	39,0 °	42,5 °
- 80 °	46,0 °	49,5 °
- 90 °	56,0 °	59,5 °
- 100 °	67,0 °	70,5 °
Endpunkt	67,0 °	74,5 °
Oktanzahl (M.-M.)	82	103/96
O.Z. + 0,12 Pb	96	101

Bei höherem Anflirpunkt gleicher Grund-OZ und höherem Endpunkt hat das verbleibende Knochbenzin eine um 7 Punkte höhere Oktanzahl.

O₂- und chlorinfreies Leichtes Knochbenzin wäre hiernach eine geeignete Komponente für Hochleistungsbenzine. Ob die Mischoktanzahl dieses Benzins eine zusätzliche Erhöhung

der OZ des Gesamtbenzins bewirkt, wird in weiteren Versuchen festgestellt. Für Überladerversuche wird eine größere Menge dieses Benzins hergestellt.

Tabelle 1

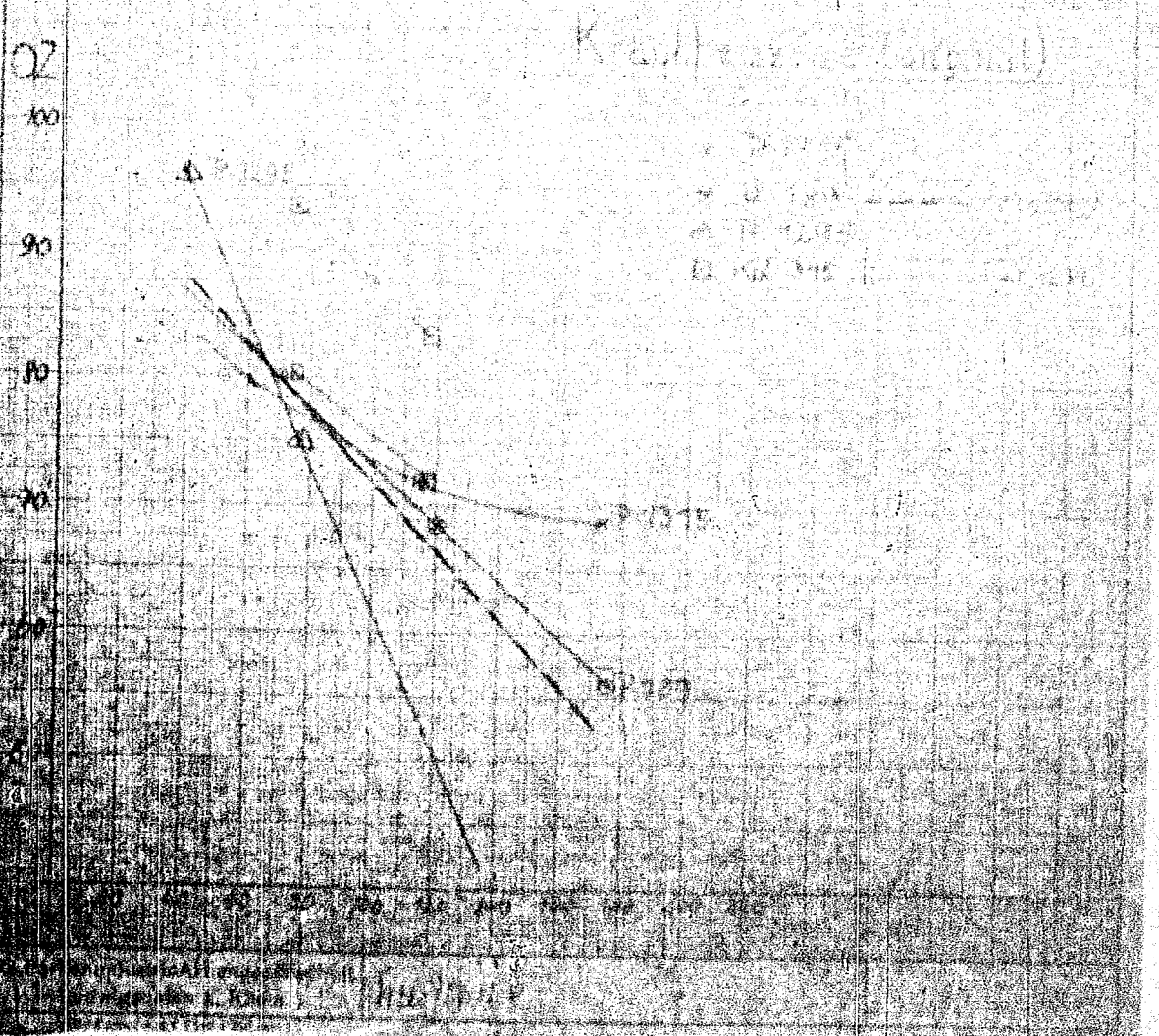
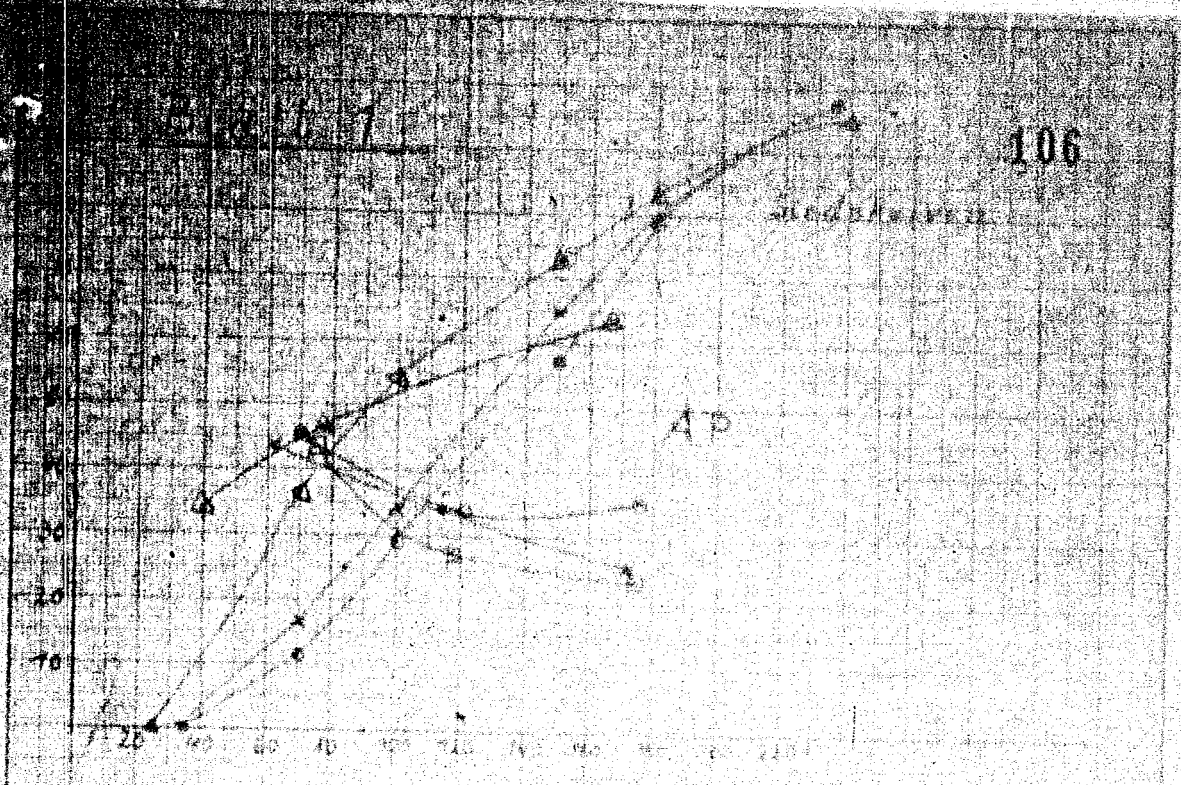
Zerlegung von Kohlenstoffschmelzen mit einem
von Ko. 312 (Jodzahl = 32)

Fraktion	bis 100°	100-110°	110-120°	Verlust
Menge	57,3%	31,0%	11,4%	0,3%
Spez. Gew.	0,704	0,782	0,830	
A.P.	43,5°	27,2°	23,8°	
Beginn	34°	12°	3°	
- 40°	1,8			
- 50°	10,0			
- 60°	29,0			
- 70°	40,0			
- 80°	51,2			
- 90°	61,2			
- 100°	90,5			
- 110°		15,8		
- 120°		5,0		
- 130°		8,1		
- 140°		22,0		
- 150°		46,2		
- 1			39,5	
- 180°			70,0	
- 200°			93,2	
- 225°			98,5	
Endpoint	105/94	115/98,2	128/91,0	
O.Z. (Mot.-M.)	80,3	72		
O.Z. + 0,12%	101/93,5	85,5		

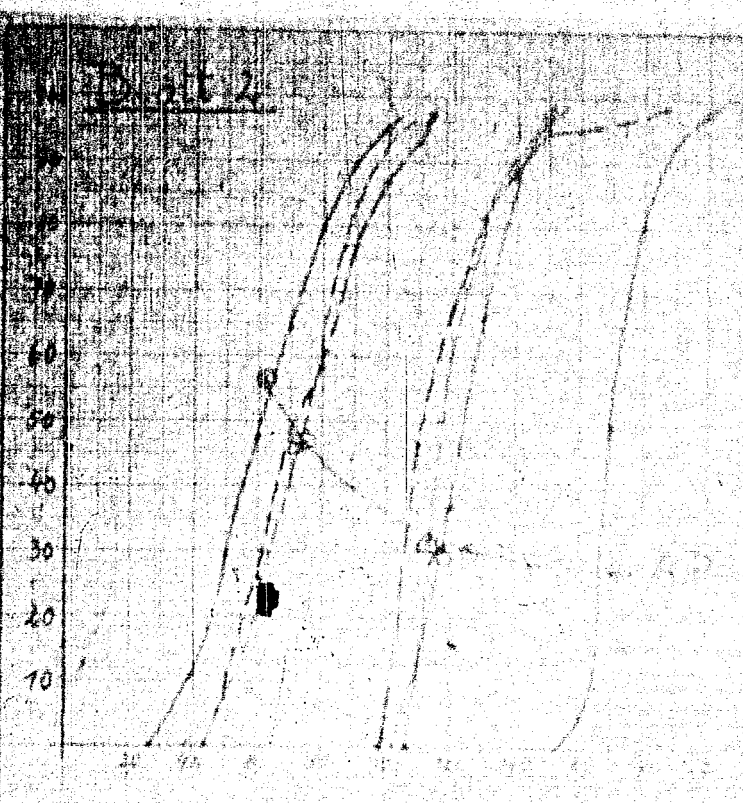
Tabelle 2

Zerlegung von Glycerinfraktionen mit Erstickungssteinen

Fraktion	P 189		MI-01		P 189		MI-01		P 189		MI-01	
	Genul	Kol32	Genul	Kol32	Genul	Kol32	Genul	Kol32	Genul	Kol32	Genul	Kol32
Menge	39,3%	54,0%	24,3%	30,2%	25,0%	11,2%	10,0%	0,6%	0,2%			
Spez. Gew.	0,664	0,708	0,774	0,778	0,806	0,810	0,854					
A.P.	56°	46,0°	50,5°	37°	29,5°	43°	37,8°					
Jodzahl	5,3	2,6	5,1	0,1	2,4		3,1					
Beginn	27°	37°	107°	103°	155°	108°	206°					
- 40°	11,0	0,5										
- 50°	29,5	7,9										
- 60°	47,5	23,0										
- 70°	64,5	41,5										
- 80°	79,5	63,0										
- 90°	89,5	85,0										
- 100°	94,8	93,0										
- 110°												
- 120°			37,0	60								
- 130°			87,0	91								
- 140°			87,5	94								
- 150°			97,0	98								
- 160°												
- 170°												
- 180°					87,5	40,0						
- 190°					97,0	71						
- 200°					97,5	71,1						
- 225°												
- 250°												
- 275°												
- 300°												
Endpoint	103/90,5	107/96	131/98,1	112	201	216	266					
O.Z. (M.-K.)	82	81	65	72	98,5	98,5	98,8					
O.Z. + 0,12%	Pb	101	95,5	78,5	54	70						



Stillebarren
P. 188
+ Mol. 375



OZ.

100

90

80

70

60

50

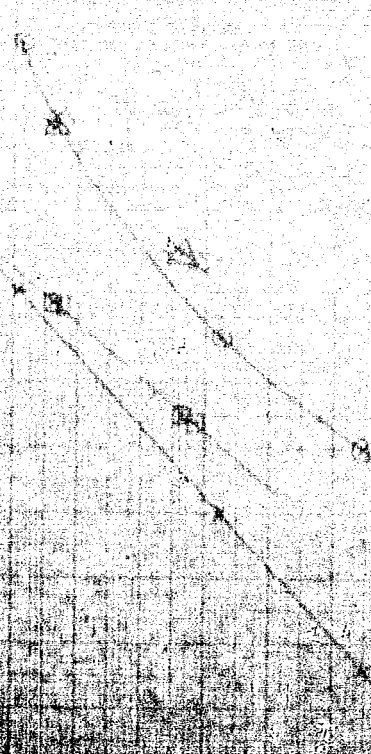
40

30

20

10

0



TITLE PAGE

21. Isomerisieren von n-Butan und n-Pentan.
Isomerization of n-butane and n-pentane.

Frame Nos. 108 - 116

Isomerisierung Isomerisieren von n-Butan und n-Pentan

Als Katalysatoren für die Isomerisierung von n-Butan und n-Pentan kommen vorwiegend Aluminiumhalogenide in Betracht. Es besteht qualitativ kein Unterschied, ob $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ angewendet wird. Die Wirkung dieser Katalysatoren kann durch Spuren von Halogenwasserstoffäuren, Wasser oder durch Zusatz von Halogenalkylen veredert werden. (Letztere spalten mit Aluminiumhalogeniden Halogenwasserstoffäuren ab.) Reines $AlCl_3$ ist unter 100° vollständig ohne Wirkung; in Gegenwart von HCl tritt schon schon bei Raumtemperatur Reaktion ein. Der Verlauf der Isomerisierung auf die Isomerisierung von n-Pentan in Gegenwart von $AlBr_3$ ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

	2 cm ³ H ₂ O	ohne H ₂ O	HBr	ohne HBr
n-Pentan g	200	200	200	200
$AlBr_3$ g	27	29	18	18
Mol % $AlBr_3$	3,53	3,77	2,38	2,38
Zeit	ca 3 Tage	ca 3 Tg	ca 30 Min	ca 30 Min
Verlust an Feer Gew. %	3,0	1,5	2,5	Spuren
Butan Vol. %	10,7	5,9	7,0	3,5
Isopentan Vol. %	58,6	51,0	51,5	42,0
höher als n-Pentan ad. Vol. %	0,0	2,7	2,5	2,6

(Glasbrook, Phillips, Loyall, J. Am. Chem. Soc. 66, 1944)

In Gegw. von HBr verliert $AlCl_3$ seine Wirksamkeit. Es ist möglich, $AlCl_3$ mit HBr oder HCl zu regenerieren. (F.P. 842 204; Glasbrook, Phillips, Loyall, J. Am. Chem. Soc. 66, 1944; Jpatieff, Grosse, Ind. Eng. Chem. 20, 461, 1948)

kann nicht als Katalysator verwendet werden, weil für Kristallwasser zu fest gebunden ist. Bei der Isomerisierung von n-Pentan bedeckt sich der Katalysator mit dunklen, harzartigen, ungesättigten halogenierten Produkten. Im Falle von n-Butan ist er unverändert wieder verwendbar. Die Anwendung von H_2 bei der Isomerisierung verlängert die Lebensdauer des Kontaktes und erhöht die Ausbeute von Isopentbin.

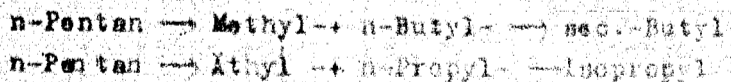
Auf Grund physiko-chemischer Untersuchungen wurden für die Isomerisierungsreaktionen C-C und C-H spritzende Katalysatoren unterschieden und festgestellt, dass die meisten Katalysatoren H-abspaltende Wirkung haben. Außerdem wurden die für theoretische Betrachtungen der Isomerisierungsreaktion nötigen Grundlagen durch Bestimmung von freien Enthalpien, Aktivierungsenergie, Entropie usw. geschaffen (Wilson, Journ. Res. 21, 129).

Die für die Isomerisierung in Gegenwart von Katalysatoren nötigen Temperaturen liegen im allgemeinen nicht höher als $200^\circ C$, aber auch schon bei Raumtemperatur kann eine Reaktion erreicht werden. Man kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck arbeiten. Mit wachsender Reaktionszeit und wachsender Katalysatorkonzentration wächst die Ausbeute an Isopentbin. Es wird jedoch bei bestimmten Bedingungen ein Maximum erreicht. Folgende Tabelle zeigt den Einfluss von Reaktionszeit und der Katalysatorkonzentration auf die Isomerisierung von n-Pentan in Gegenwart von $AlBr_3$.

n-Pentan	g	10%	10%	10%	10%	110	110	110	110
AlBr ₃	g	11.3	11.3	11.3	11.3	6.2	21.5	35.4	57.2
Mol% Al Br ₃		2.82	2.82	2.82	2.82	1.52	2.28	8.24	14.8
Zeit, Std		22	31	22	162	26.2	26.2	25.7	26.2
Verlust Gew. %		1.0	1.4	1.0	4.3	1.5	0.9	3.2	0.8
Butan Mol%		1.5	2.8	5.0	8.8	1.2	6.1	10.2	14.1
Isopentan Vol%		40.8	51.0	55.9	44.2	27.2	53.5	45.8	40.4
höher als n-Pentan od. Vol%		2.5	3.4	3.4	5.9	2.8	3.1	5.4	5.1
unlös. Feer Gew. %		Spuren	Spuren	0.5	1.0	Spuren	Spuren		

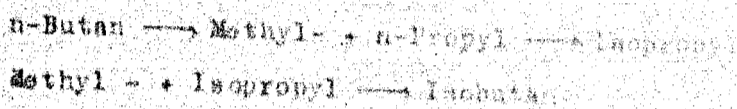
(Olaosebrog, Phillips, Lovell, et Soc.
 58, 1944; Egloff, Wilson, Hulla, Ardell
 Chem. Rev. 20, 345)

Die bei der Isomerisierung als Nebenprodukte auftretenden höher- und tiefersiedenden Verbindungen machen es wahrscheinlich, daß als primäre Reaktion die Sprengung einer C-C-Bindung eintritt. Das als Spaltstück entstandene Paraffin wird dann isomerisiert und tritt schließlich mit dem von der Spaltung herrührenden Olefin oder Radikal unter einer der Alkylierung ähnlich verlaufenden Reaktion zusammen, sodaß stärker verzweigte Moleküle entstehen. (Egloff, Komarewsky, Hulla, Tagungsbericht der American Chem. Soc. 5.-7.4.1939, Baltimore, Goldstein, Anglin, Nat. Petrol. News 24.7.40, B-262; Pussteig, Petrol. Eng. 11. Nr. 2, 45). Das Zerreißen der C-C-Bindung kann entweder direkt vor sich gehen, oder über die Bildung freier Radikale und Wasserstoffwanderung. Unter Berücksichtigung dieses Reaktionsverlaufs kann man bei der Isomerisierung von n-Pentan folgende Produkte erwarten (Montgomery, Koateer, Franke, Tagungsbericht der American Chem. Soc. 5.-7.4.39, Baltimore):



Reagierende Radikale	n-Propyl-	n-Butyl-	Isopropyl-	sec-Butyl-
Methyl-	n-Butan	n-Pentan	Isobutan	Isopentan
Ethyl -	n-Pentan	n-Hexan	Isopentan	Isobutan (3-Methylpentan)

Im Gegensatz zum n-Pentan, bei dem zwei Zerfallsmöglichkeiten bestehen, kann n-Butan wegen der Existenz der Methyl-Endbindung nur in einer Richtung zerfallen:



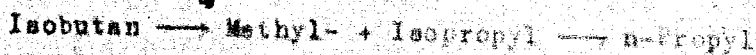
So kann man es beim n-Butan erreichen, dass die Isomerisierung ohne Nebenreaktionen eintritt, was bei den übrigen Paraffinen nicht möglich ist.

Die Isomerisierung der Paraffine ist eine umkehrbare Reaktion, bei der das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden kann. Es sind bei 77° und 1 Atm in Gegenwart von 16,9 % Al Br₃, 78-82 % Iso- und 16-18 % n-Butan im Gleichgewicht. Unter diesen Bedingungen stellt sich das Gleichgewicht im Laufe von 2 Monaten ein (Explos. Forsch. Bull., Tagungsbericht der American Chem Soc., 1939, Baltimore; Montgomery, Metzger, Franke, im Dec 23, 1939). Beim Einstellen des Gleichgewichts von der Seite der n-Verbindungen her ergeben sich folgende Produkte:



Reagierende Radikale	n-Propyl-	n-Butyl-	Isopropyl-	sec.-Butyl-	Isobutyl-	tert. Butyl
Methyl-	n-Butan	n-Pentan	Isobutan	Isopentan	Isopentan	Isopentan
Ethyl	n-Pentan	n-Hexan	Isopentan	3-Methyl-pentan	2-Methyl-pentan	2-2-Dimethylbutan

Auch hier gibt es für das Butan nur eine Möglichkeit:



Mit Hilfe von AlCl_3 oder AlBr_3 läßt sich auch im Gegensatz zu BF_3 die Alkylierung von n-Paraffinen mit Olefinen durchführen, da der Katalysator die nötige Isomerisierung bewirkt (Egloff, Morrell, Tagungsbericht der American Chem. Soc. 3.-7.4.39, Baltimore; Fußsteig, Petrol. Eng. 11, Nr. 2, 45).

Die Isomerisation von Kohlenwasserstoff soll in Amerika bereits technisch durchgeführt werden (ipatieff, Nat. Petrol. News 19.4.39 K - 164).

Es bestehen eine Reihe von Patenten sowohl von der Britischen als auch von amerikanischen Firmen. Danach wird n-Butan oder n-Pentan in reinem Zustand oder im Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen auf höchstens 300° erhitzt und entweder zur Erhaltung der flüssigen Phase unter Druck oder auch ohne Druck in der Gasphase mit Aluminiumchlorid oder-bromid in Gegenwart von H_2O , HCl oder HBr als Aktivator behandelt. Es lassen sich als Katalysatoren auch die Doppelsalze des AlCl_3 oder AlBr_3 mit Butylbenzol oder Tripropylbenzol verwenden, die den Vorteil haben, daß

rie flüssig sind. Als Aktivatoren können auch Isopropylchlorid, Propylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder andere HCl-abspaltende Verbindungen angesetzt werden. Das Aluminiumchlorid kann hier auf Trägern zur Verwendung kommen. Als Träger eignen sich inaktive Stoffe die z. T. Spuren von Wasser abgeben, wie z. B. Pyrophyllit, Apophyllit, Kaolin, Ton, Graphit oder akt. Kohle.

Als weitere Katalysatoren für die Isomerisierung werden genannt: AlI_3 , AlF_3 , Halogenide des Fe, Co, Ni, Sn, Sb, Biob, Tellurfermatit, Feclit, sowie auch Kupfer. Ausbeuten sind bei möglichst niedriger Temperatur und kurzen Kontaktzeiten gearbeitet worden.

Eine Annahme der I. O. behandelt die Isomerisierung von n-Butan und höheren Paraffinen bei hohen Temperaturen und hohen Temperaturen in Gegenwart von Schwermetallsulfiden der 6.-8. Gruppe auf Tonerde, Kieselsäure, Zinnoxid, Graphit, Kohle. Bei Zusatz von geringen Mengen organischen Sulfidverbindungen Schwefel zum Ausgangskohlenwasserstoff wird die Lebensdauer des Katalysators verlängert.

Nähere Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle zu entnehmen.

(Tabelle siehe Seite 114)

Ausgangs-KW	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Literatur
n-Butan	175° 35 atm 4 Std. wasserfreies Al trocken HCl	13,9% Isobutan	Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935
"	150° 30 atm 12 Std. 16,4% $AlCl_3$, 1,6% HCl	66,5% Isobutan	"
n-Butan, Isobutan	27° 1 atm 2 Mon. 10,9% $AlBr_3$	15-62% Isobutan 10-27% n-Butan Spuren Propen Athen Propen	Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935 Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935 Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935
n-Butan	175° 35 atm 4 Std. $AlCl_3$, H 1	17,2% Isobutan 54,2% n-Butan Athen Methan	Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935
n-Butan	Zimmertemperatur Mol % $AlBr_3$, wasserfrei, H_2O über Br Restfreier Stahl od. Raney-Ni wirken beschleunigend im Benzol keine Reaktion	71,50% Isobutan (Gleichgewichte)	Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935
n-Butan	H_3PO_4	keine Reaktion	Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935
n-Butan	250° 45,7 atm Kkt: 100 Gew Teil $AlCl_3$ 100 Gew Tle Kohle mit 5% HCl bei 25 atm H_2 -Druck während 3 Std auf 250° erhitzt.	53% Isobutan 3% Propen 0% Katalysator 36% n-Butan	Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935
n-Butan	150° 30 atm 20 Teile $AlCl_3$ auf 100 Tle n-Butan 2 Teile HCl	66,5% Isobutan 31,9% n-Butan	Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935
n-Butan	Druck flüss. Phase 10% $AlBr_3$	50% Isobutan	Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935
71 g n-Butan	70° 3 atm HCl Partialdruck 4 Std. 27 g $AlCl_3$ + 6 g HCl	26,5% Isobutan 73,5% n-Butan	Klein, Kommissar, Halle, 1934, 1935

n-Butan Druck flüss. Phase 50% Tantal
 10% AlBr₃
 71 g n-Butan 70° 3 atm HCl-Partialdruck
 4 Std 27 g AlCl₃+ 6 g HCl

Ausgangs-KW	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Literatur
n-Butan	150-200° 10 atm 5 Gew. % HCl, AlCl ₃ auf inerten Trägern		Batafische S. 1490-512
n-Butan	20° 2,2 atm Durchsatz: 1,5 Gew. Teile Std 10 Gew. Teile AlBr ₃ auf 100 Teile Butan	98-99% Isobuten (basiert auf Reaktionsprod.)	Batafische S. 1490-512
n-Butan + 0.05% organisch geladener S	420° 240 atm H ₂ -Druck Wolframsulfid	38% Isobuten 60% n-Butan wenig Methan, Ethan 2% Propen	Ann. Chem. Soc. Lond. 62, 1936
Schwerbi. 550-560 g	96° 18% AlCl ₃ , 70% H ₂ O	11,9% Isobuten 0,20% n-Butan 0,06% Propen	Standard Oil Co. I. P. 2, 172-146
11 Gew. % Iso- 89 " " n- Butan	150° 11 atm Durchsatz: C. Krieger, 1 Kat./Std AlCl ₃ auf Al ₂ O ₃ 5 Gew. % HCl	8 Gew. % Iso- 41% n-Butan	Standard Oil Co. I. P. 2, 172-146
11,5 Mol % Iso- 88,5 " " n- Butan	150° Gew. Druck 37 Std Kontaktzeit Kat.: 74 g Gew. Teile AlCl ₃ 29,8 Gew. Teile Ton bei 150° getrocknet bei 1100° "	46% n- 54% Iso-Butan 7% " 26% Iso-Butan	
n-Butylen- Butan- misch (50:50)	450° Gew. Druck 183 Std. Kontaktzeit Na-Parmutit	33 Vol. % Methyl- n-Butylen	Batafische S. 1490-512
n-Pentan trocken	Gew. Druck	keine Reaktion	Merowsky, unpubl. S. 300 1936
n-Pentan- Dampf + H ₂ trocken	40-133° Gew. Druck AlCl ₃	keine Reaktion	
n-Pentan	AlCl ₃ +HBr trocken od. HCl, Alkylchloride, wässrig AlCl ₃ oder H ₂ O in a-divalenten Mengen z.B. 22,9-28,3 % AlCl ₃ +0,6-0,8% H ₂ O	Butane, Isopentane (Hauptprodukte), ge- w. höher nied. Produkte, unges. Polymere	

Ausgangs KW	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Literatur
n-Pentan	Zimmertemp. Gew. Druck 0,7% wasserfrei Al	4,0% Butane (vorwiegend Isob.) 0,5% Isopentan 2% (über sie) 0,5% n-Propyl	Velof, Komarensky Pallas, Gussner d. Ann. Chem. 190 2, 271-29 (1911)
n-Pentan	200° 30 atm AlCl ₃ 1% HBr	Isopentan 2% 0,5% n-Propyl 0,5% (über sie)	
n-Pentan	Zimmertemp 9,7% AlBr ₃ 3% HBr HCl	50% Isopentan 18% Butane 10% über sie	Glueckauf, Phillips d. Ann. Chem. 190 2, 271-29 (1911)
n-Pentan	40-133° Gew. Druck AlCl ₃ HBr	13,4% Isopentan 4-11% Butane 23-27% Isobutan	
n-Pentan	Zimmertemp 1,01% AlBr ₃	70-100% Isopentan	Kontzevsky, Baltzer d. Ann. Chem. 190 2, 271-29 (1911)
n-Pentan	2 Mol% AlBr ₃	98% Isopentan	
n-Pentan	200° 30 atm Durch 40 Teile Pentan 30 Teile Kat. / Std. 1 Mol AlCl ₃ mit 100 g + AlCl ₃	27 Vol% Isopentan 3,5% Isob. und Propyl 3,5% n-Butan	University of Pittsburgh Pittsburgh
n-Pentan	120° 100 Std 20% AlCl ₃ Butyl benzol-Doppeldele/ 100 g Pentan	44 Gew% n-Pentan 20% n-Butan 10% Isopentan 12% Isobutan	Baldwin d. Ann. Chem. 190 2, 271-29 (1911)
91,9 Gew % n-Pentan 0,5% Isobutan	20° 1/2 atm HCl 10 g AlCl ₃ / 100 g	81 Gew% n-Pentan 19% Isobutan tan + butan (über wiegend Isopentan)	Baldwin d. Ann. Chem. 190 2, 271-29 (1911)
	20° 1/2 atm HCl Druck 1/2 Std	53 Gew% Isopentan fine	
	20° 10 1/2 atm HCl Druck 1/2 Std	90 Gew% Isopentan fine	
Gemischte enthaltend haupt- sächlich n- Paraffine, n- stamm Aromaten, keine Olefine	50-200° 10-300 atm AlCl ₃ + HCl HBr, CCl ₄ 0,5% AlBr ₃ Fe HBr	Isoparaffine	300-400 g 9, 1, 39

TITLE PAGE

22. Versuche zur Herstellung von "Tripten" und
einiger anderer Isoparaffine.
Experiments on the preparation of Triptene
and some other isoparaffins. Oct. 30, 1940.

Frame Nos. 117 - 125

AM 8

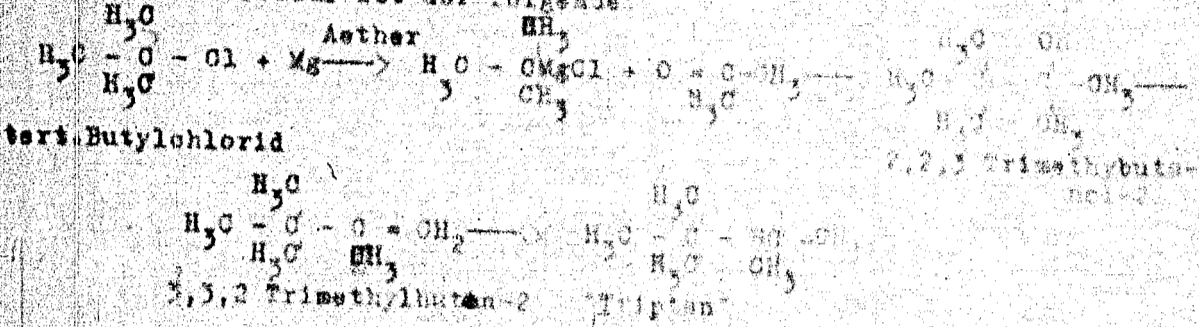
7.1.11.11.11

Propargin
Triptan

Versuche zur Herstellung von Triptan aus
einer anderen Isoparaffine.

Seit einiger Zeit steht das 2,2,3 Trimethylbutan (Triptan) als Ersatz für Isooktan in Flugmotorenkraftstoffen im Mittelpunkt des Interesses. Von amerikanischer Seite wird angegeben, das Triptan eine um 50% höhere Leistung habe, als Isooktan, das sein hochkomprimierten Flugmotoren die Steiggeschwindigkeit um 50 % und die Flugeschwindigkeit um 25 % erhöht. Das Triptan ist bislang noch sehr schwer zugänglich. Die Amerikaner geben als Preis 10 Pfd. Gallon an. Nach einem Bericht der Universal Oil ist es bisher für Versuchswecke im kleinen Maßstab durch Oligomerisierung von tert. Butylchlorid und Umsetzung des Butylmagnesiumchlorids mit Aceton dargestellt worden.

Der Reaktionsverlauf ist der folgende:



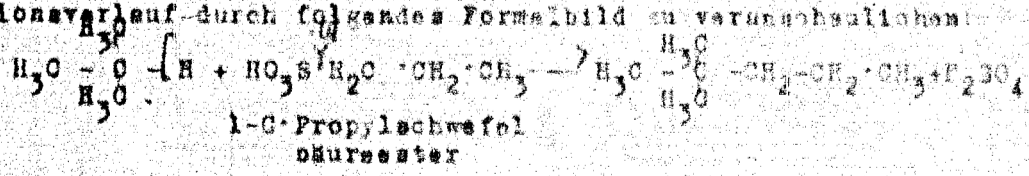
Das dieses Verfahren nur wissenschaftliches Interesse hat, bedarf wohl keiner Erörterung. Daher wurden die verschiedenen Wege verfolgt, das Triptan auf einem einfacheren und billigeren Wege darzustellen.

1. Oligomerisierung: Zunächst wurde eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffes auf dem nächstliegenden Wege, der Umsetzung von tert. Butylmagnesiumchlorid mit Aceton hergestellt. Die Ausbeute an 2,2,3 Trimethylbutanol - 2 betrug ca. 40%. Der Alkohol kristallisiert in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 18°C und scheidet bei 150 - 155°C. Das 2,2,3 Trimethylbutanol - 2 wurde nur über aktive Tonerde, die auf 100°C erhitzt war, geleitet und so in das 2,2,3 Trimethylbutan übergeführt. In dieser

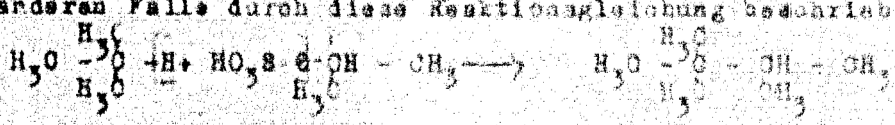
Stufe war die Ausbeute fast quantitativ. Das Olefin siedet zwischen 78 und 80°C. Weniger befriedigend verlief ein Versuch, den Alkohol durch Hydrierung über sulfidischen Kontakten (5038 und 6718) unter Umgehung der Bauzit-Stufe direkt ins Triptan umzuwandeln. Immerhin wurden so ca. 55% Triptan vom Siedebeginn 80-82°C und der Oktanzahl Res. 122, bezogen auf angewandten Alkohol erhalten. Die Hydrierung des Olefins zum Triptan haben wir mit Raney-Ni in wässriger Suspension, so wie es von der alten Fabrik geliefert wird bei 200°C und 180 atü H₂ durchgeführt. Trimethylbutan wird quantitativ zu Triptan hydriert.

2. Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von Schwefelsäure:

Auf der Suche nach billigeren Wegen zur Herstellung von Triptan untersuchten wir auch die Alkylierung von Isobutan mit Propylen unter Verwendung von Schwefelsäure. In der Literatur herrscht über das Verhalten von konz. H₂SO₄ gegenüber Propylen bei der Schwefelsäurealkylierung insofern eine gewisse Unklarheit, als viele Bearbeiter die Bildung von 1-O-Alkylschwefelsäureester, andere das Entstehen von 2-O-Alkylschwefelsäureester als Zwischenprodukt der Alkylierung annehmen. In dem einen Falle wäre der Reaktionsverlauf durch folgendes Formelbild zu veranschaulichen:



Im anderen Falle durch diese Reaktionsgleichung beschrieben:



Wenn die letztgenannte Annahme zuträfe, müßte das Triptan mit Hilfe der Schwefelsäurealkylierung hergestellt werden können. In einem 5-Liter-Autoklaven mit Schnellrührer wurden 750 ccm 20%ige H₂SO₄ eingefüllt und 1500 ccm Isobutan eingedrückt.

Dann wurden unter Einhaltung von 30°C im Reaktionsgefäß innerhalb von 1 Stunde allmählich 750 g Propylen unter schnellem Rühren eingebracht und dann noch 1 Std. bei abfallender Temp. gerührt. Das Produkt wurde von der H₂SO₄ getrennt und mit 15%iger Essigsäure gewaschen und getrocknet. Wir erhielten ca 1500 g Kohlenwasserstoff von $d_{4}^{20} = 0,706$, der Jodzahl = 5 und den Anilinpunkt 76,5. Die Untersuchung und Feinfraktionierung ergab, daß ca 15 - 20 % Kohlenwasserstoff vom Siedebereich des Triptans erhalten wurden. Die in Frage kommende Fraktion hatte aber im besten Falle eine d_{4}^{20} unter Methode = 90. Demnach scheinen bei der Schwefelsäurealkylierung keine wesentlichen Mengen Triptan zu entstehen und die Versuche bestätigen offenbar die Annahme, daß die Propylen-Alkylierung über den 1 - C - Propylschwefelsäureester verläuft und nicht den 2 - C - Propylschwefelsäureester.

Es folgt eine eingehende Untersuchung des Alkylierungsbenzins.

Siedeverhalten	Zerlegung des Gas-Benzins	Zerlegung d. Fraktion 100
$d_{15}^{20} = 0,706$	40-100°C = 48,5 %	100-150°C = 55,3 %
	100-230°C = 50,0 %	150-200°C = 30,7 %
	Rückstand = 1,0	Rückst. = 13,2 %
	Verlust = 0,5 %	Verlust = 10,6 %

Siedebeginn: 35°C

Vol. %	Temp. (°C)
-	40
-	60
-	80
-	100
-	120
-	130
-	140
-	160
-	180
-	200
-	220
-	240
-	260
-	280
Rückst.	99
Verlust	1,0

Zerlegung d. Gasbenzins:

40 - 100°	47,8 %
100 - 185	35,0 %
Rückst.	14,2
Verlust	3,0

Zerlegung der Fraktion - 100°

40 - 80°	36,2 %
80 - 85	19,6
85 - 90	20,9
Rückstand	18,9
Verlust	4,4

Fraktion	Spez. Gew 15°C	n_D^{20}	Kochwert Metodeth.
Fraktion - 80°	0,655	1,3761	21,5
" 80 - 85	0,684	1,3834	24,0
" 85 - 90	0,690	1,3859	26,0
" 90 - 100	0,700	1,3912	31,0
" 100 - 150	0,720	1,4017	37,0
" 150 - 200	0,742	1,4115	39,0 (Wasser)

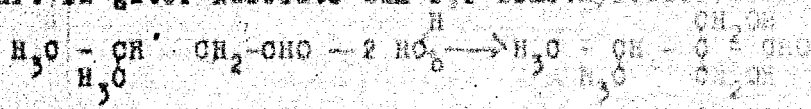
3. Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von $AlCl_3$ und $AlCl_3-NaCl$ Doppelsalzen

Verschiedene Versuche in dieser Richtung wurden von Dr. Christman in einem 5 ltr. Rührreaktoren durchgeführt. Zunächst wurden $AlCl_3$ verwendet. Die erhaltenen Produkte waren sehr uneinheitlich und hatten einen großen Siedebereich. Die Oktanzahlen einiger bis 200° abgeschrittener Produkte waren nicht höher als 60 - 70 und auch die Oktanzahlen von Fraktionen des Heraus waren kaum höher. Mehr Aussicht auf Erfolg scheint die Anwendung von Doppelsalzen aus $AlCl_3$ und $NaCl$ zu versprechen. Die Versuche werden fortgesetzt.

4. Hydrierung von Dimethylisovaleraldehyd zu Dimethylol-2-valeraldehyd

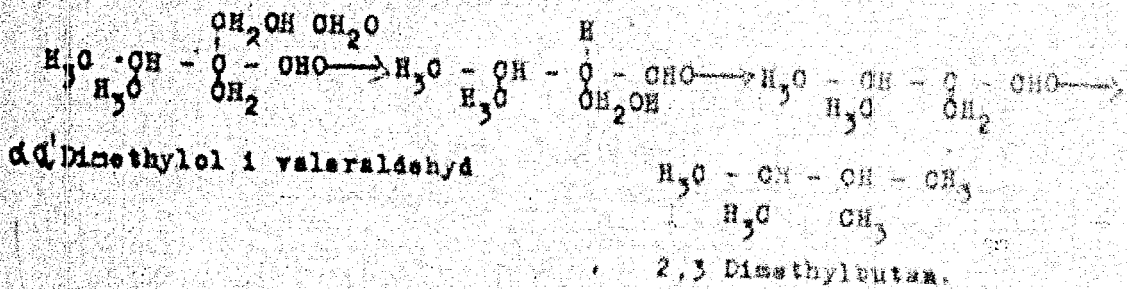
Die Kondensation von Isovaleraldehyd mit 2 Mol Formaldehyd führt in guter Ausbeute zum 2,2-Dimethylol-2-valeraldehyd

übernahm
Ludwig



Dieser Aldehyd-Alkohol mit 7 C-Atomen wäre ein ideales Ausgangsprodukt für die Darstellung von Tripten, wenn es möglich wäre den Dimethylol-2-valeraldehyd aus Kohlenwasserstoff zu reduzieren. Leider hat aber eine Versuchsreihe mit den verschiedensten Kontakten gezeigt, daß es nicht möglich ist, einen Methylolester in

In Nachbarstellung zu einem C-Atom, welches kein freies H-Atom mehr aufweist, zur Methylgruppe zu reduzieren, während die Aldehydgruppe sich ohne Schwierigkeiten in die Methylgruppe überführen läßt. Offenbar ist eine Reduzierung von Methylolgruppen zur Methylgruppe nur möglich, wenn sich intermediär ein Olefin bilden kann, welches seinerseits durch Abspaltung der Doppelbindung in den Kohlenwasserstoff übergeht. Im Falle des Dimethylolvaleraldehyds verläuft die Hydrierung so, daß eine Methylolgruppe abgespalten wird, an deren Stelle ein H-Atom tritt, welches nun unter Wasserabspaltung mit der anderen Methylolgruppe eine olefinische Doppelbindung bildet, die nun gleichzeitig mit der Aldehydgruppe reduziert wird unter Entstehung des 2, 3 Dimethylbutans.



Die Ausbeute an 1-Hexan betrug ca 80% (O.Z. Noter S. 1. 64, 5)

Ähnlich verliefen analoge Versuche mit 2, 2 Dimethylol u. Butyraldehyd. Auch hier wird eine Methylgruppe abgespalten und es erhält im wesentlichen den Kohlenwasserstoff 2 Methylbutan von Sd 36-40°.

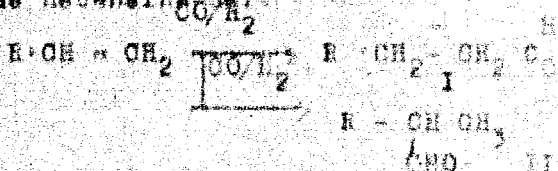
Die Herstellung der verwendeten Oxyaldehyde war schon in einem früheren Bericht beschrieben.

5. Versuche zur Tripian-Synthese von Isopropylacrolon ausgehend.

Es ist schon früher darüber berichtet worden, daß man das 2, 3 Dimethylbutan in verhältnismäßig einfacher Weise und sehr guter Ausbeute gewinnen kann, wenn man das durch Oxidierung von Isobutylen leicht zugänglichen Is-valeraldehyd mit einem Mol Formaldehyd in

bestimmter Weisensum Isopropylacrolin kondensiert und diesen mit sulfidischen Kontakten zum Isobutan hydriert. Das Isopropylacrolin läßt sich nun in guter Ausbeute mit O_2 -Kontakten zum 2,3-Dimethylbutanol-1 hydrieren. Wenn man diesen Alkohol von Sp. 145° über auf 300°C erhitzte aktive Tonerde leitet, erhält man fast quantitativ das Olefin 2,3-Dimethylbuten-2 von Sp. 50 - 59°C und dem spez. Gew.: 0,579.

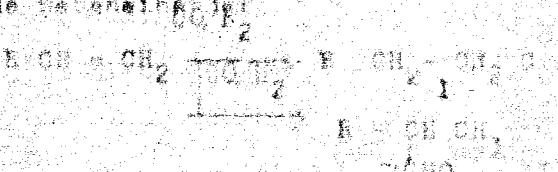
Bei der Oxidierung entstehen im allgemeinen die Isomeren Aldehyde nebeneinander:



Die Ruhrchemie hat in einem Bericht erwähnt, daß sie die Reaktionsbedingungen so wählen könne, daß sie das eine oder andere Isomere in Überwiegender Menge erhalte. Bei unseren diskontinuierlichen Versuchen unter Verwendung der Ruhrchemie-Kontakte (auf Platin) haben wir festgestellt, daß zwar beide Isomere entstehen, das von Typ II jedoch in bestem Falle nur in 1/3 Ausbeute. Es dürfte sich er sich bestätigen, daß man bei Einhaltung besonderer Bedingungen optimale Ausbeuten an den Isomeren II erzielen kann. Ein kontinuierlicher Versuch sollte man hier anstellen, um die durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen mitgehende in der Richtung des einen oder anderen Isomeres beeinflussbar zu sein. Bei der Oxidierung des Isobutylens erhielten wir in allem 100% 2-Methylbutanaldehyd v. Sp. 75° (maximal 30%) und 20% Isobutyraldehyd v. Sp. 82°. Das gleiche Anfallverhältnis an Isomeren II ist bei der Oxidierung von Propylen und verschiedenen anderen Olefinen

bestimmter Weisensum Isopropylacrolin kondensiert und diesen mit sulfidischen Kontakten zum Isobutan hydriert. Das Isopropylacrolin läßt sich nun in guter Ausbeute mit O_2 -Kontakten zum 2,3-Dimethylbutanol-1 hydrieren. Wenn man diesen Alkohol von Sp. 145° über auf 300°C erhitzte aktive Tonerde leitet, erhält man fast quantitativ das Olefin 2,3-Dimethylbuten-2 von Sp. 50 - 59°C und dem spez. Gew.: 0,579.

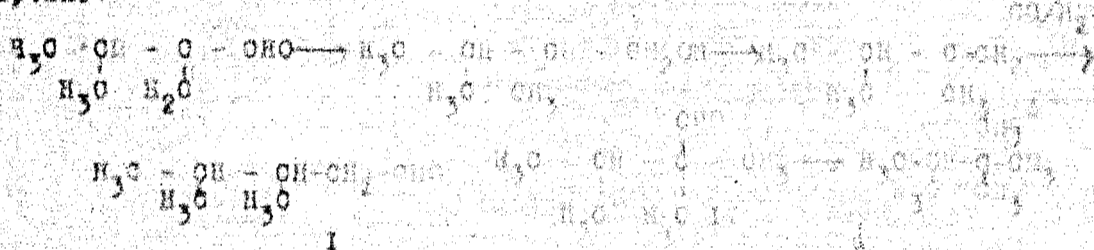
Bei der Oxidierung entstehen im allgemeinen die Isomeren Aldehyde nebeneinander:



Die Ruhrchemie hat in einem Bericht erwähnt, daß sie die Reaktionsbedingungen so wählen könne, daß sie das eine oder andere Isomere in Überwiegender Menge erhalte. Bei unseren diskontinuierlichen Versuchen unter Verwendung der Ruhrchemie-Kontakte (auf Platin) haben wir festgestellt, daß zwar beide Isomere entstehen, das von Typ II jedoch in bestem Falle nur in 1/3 Ausbeute. Es dürfte sich er sich bestätigen, daß man bei Einhaltung besonderer Bedingungen optimale Ausbeuten an den Isomeren II erzielen kann. Ein kontinuierlicher Versuch sollte man hier anstellen, um die durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen mitgehende in der Richtung des einen oder anderen Isomeres beeinflussbar zu sein. Bei der Oxidierung des Isobutylens erhielten wir in allem 100% 2-Methylbutanaldehyd v. Sp. 75° (maximal 30%) und 20% Isobutyraldehyd v. Sp. 82°. Das gleiche Anfallverhältnis an Isomeren II ist bei der Oxidierung von Propylen und verschiedenen anderen Olefinen

andere Isomere basischen Kation... bei der Oxidation des
 Isobutylens erhalten wir...
 deht... (maximal 20%)...
 Das gleiche...
 Oxidierung von Propyl... und...

Wenn sich die Oxidierung des 2,3-Dimethylbutens - I so lassen
 ließe, daß in überwiegender Menge das Isomere von Typ II entsteht,
 so würde dieser Aldehyd, der sich leicht zum Kohlenwasserstoff
 reduzieren läßt, eine geeignete Basis für die Herstellung der
 Triptane.

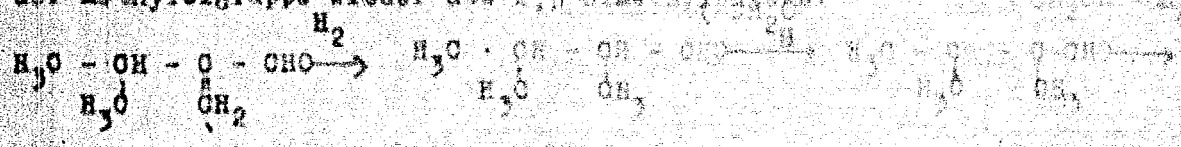


Leider entsteht im diskontinuierlichen Versuch das Isomere II
 nur in 20-25%iger Ausbeute. Der Gesamterfolg an Aldehyd betrug
 ca 76%. Die beiden Aldehyde I und II sind bislang in der Litera-
 tur nicht beschrieben. Der Aldehyd I siedet bei 140 u 150°C
 der Aldehyd II zwischen 135 und 135°C. Das Dinitrophenylhydraxon
 von I hat einen Schmelzpunkt von 111°C, das Dinitrophenylhydraxon
 von II den Schmelzpunkt 10°C.

Bei der Hydrierung des Aldehyd Gemisches schlossen wir entgegen-
 setzung dem Vorherrschen von Aldehyd I hauptsächlich den Kohlenwasser-
 stoff, 2,3-Dimethylpentan Sp. 20, abes ca 18% (Sp. 20) an
 ca 18%, bez. auf Ges. K.W. Anteil.

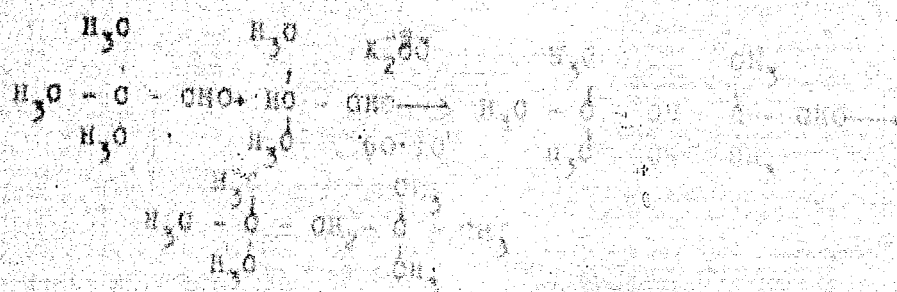
Hydriert man Isopropylacrolein mit 2-3% NiO, NiCl₂ in
 Wasser suspendiert, bei 200°C und 200 atm. H₂, so erhält man in
 guter Ausbeute den Aldehyd 2,3-Dimethylbuten I (I) von Sp. 115,5°C
 (Sp. des Dinitrophenylhydraxons 111°C), der bislang unbekannt
 war. Dieser läßt sich mit Formyldehyd als Polymerisations-
 mittel verwenden. In der Literatur sind nicht beschrieben
 Methacrolein, Dimethyl-, 2,3-Dimethyl-, 2,3-Dimethyl-
 Sp. 113°C/1 zu nennen. Bei der Hydrierung erhält man in ca 18%
 Verhältnis des Dimethylol-1-Valeraldehyd unter Verästelung

der Methylolgruppe wieder das 2,2-Dimethylpropanol.



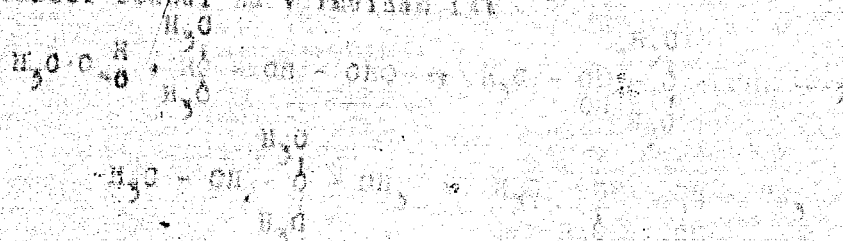
6. Kohlenwasserstoff-Synthese durch Aldolisierung von Aldehyden und Hydrieren der Aldole.

Durch Einwirkung schwacher Alkalien, wie NaOH oder K₂CO₃, auf Aldehyde bildet sich aus 2 Molen der erstickten 1 Mol Aldehyden je Mol geeigneter Aldehyde und bestimmter Reaktionsbedingungen lassen sich die Kondensation so leiten, daß ein bestimmtes Aldol mit stark verzweigter Konstitution entsteht, welches sich, wie wir festgestellt haben, in guten Ausbeuten zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduzieren läßt. Der bei der Oxidierung von Isobutylaldehyd erfolgende Trimethylacetaldehyd wurde in Gegenwart katal. Mengen Kaliumpermanganat mit 1-Butyraldehyd durch mehrstündiges Erhitzen an kochender Temperatur aldolisiert. Das Aldol ist ein dickflüssiger, zäher, glykol-artiger Syrup, der sich jedoch nicht vollständig destillieren läßt. Dieses Produkt wurde in der üblichen Weise hydriert und nachdem entstandene Kohlenwasserstoffgemisch etwa von 120-125°C übergehende Fraktion isoliert, die ein 50% der Gesamtmenge ausmachte und nach spez. Gewicht: 0,720 (Lit. 0,719), Brechungsindex: n_D²⁰: 1,41015 (Lit. n_D²⁰: 1,40695), Sp.: 120-125° (Lit. Sp.: 120-125°) und O.Z. Kon. = 10°C mit dem 2,2,4,4-Tetramethylpentan identisch zu sein scheint. Zur Zeit werden größere Mengen zur eingehenden Untersuchung hergestellt.



Hieraus lässt sich trimethylacetalddehyd als des Acetaldehyds
 auch in beträchtlicher Ausbeute aus Essigsäure darzustellen, aus
 entsprechenden Alkohol, von Smp. 117-118°C., r. d. Siedep.

Auch Acetaldehyd hat wurde mit 1. Butylaldehyd identifiziert. Die
 Analysen an den gewöhnlichen Aldehyd, dem 1.1. Dimethyl- (Smp.
 (propionaldehyd), waren aber wesentlich geringer, so die Bildung von
 Acetaldehyd schwer zu erkennen ist.



Die Hydrierung der Aldehyde mit Hilfe von Nickel, Kobalt, Kupfer, Zinn,
 thylbutan nach 2,3 Dimethylbuten, die gewöhnlichen Aldehyde in
 Gegenwart dieses wurde bei der Hydrierung von Hexanolin mit Ni,
 50°C und 1.618 im 200 cc. die gewöhnlichen Aldehyde, die
 ausschliesslich 2,3 Dimethylbuten ist.

TITEL PAGE

23. Aussprache über Isomerisierung, Dehydrierung von
 Butan und Propan, Alkylierung, Neohexan,
 Cyclisierung, Polymerbenzin.
 Conference on isomerization & dehydrogenation
 of butane and propane, alkylation, neohexane,
 cyclization, polymer-gasoline, June 24-25,
 1940.

Aussprache über

1. Isomerisierung
2. Dehydrierung von Butan und Propan
3. Alkylierung
4. Neohexan
5. Cyclisierung
6. Polymerbenzin

Hilf
Hilf
Hilf

[Handwritten notes and signatures]

Ort: Op. 51, Versuchsraum
Zeit: 24. und 25. 6. 1940

Anwesend:

<u>Hörsaal Sparte I</u>	<u>K.V.-Versuchs</u>	<u>Lehrer</u>
Ringer	Winkler	Herold
Schellmann	Hübner	Kohl
Hofeditz	Hirschbeck	Pohl I
	Kuhn	Pohl II
		Strass

<u>Ammoniaklabor Op</u>	<u>Hochdruck</u>
Witzel	Pier
Andrussov	Bähr
Conrad	Corr
Ertel	Donath
Hantge	Fros
Haubach	Gahr
Helms	v. Harig
Hummel	Geilinger
Jannek	Peters
Klein	
Leithe	
Rudorfer	
Schiltse	
Schule	
Stöwener	

Aussprache in Op am 24. 6. 1940

1. Wolframsulfidkatalyse

Pohl I. Leuna berichtet über Versuche zur Isomerisierung von n-Butan über WO_3 . Temperatur ist im Verhältnis bei 200 at. Bei 400 - 410° C, 40 at. n-Butan wird zu 30 - 40 % Umsatz, bei 500 at. n-Butan erreicht. Lebensdauer des Katalysators bisher 1000 h.

Obwohl die Versuche nur in 100 atm über ausgeführt sind, hat Dr. Herold keine Bedenken zur direkten Übertragung des Verfahrens ins Große.

Hoher Wasserstoffpartialdruck ist zur Erzielung der höchsten Aktivität (Vermeidung von Nebenprodukten) erforderlich. Bei einem Druck von 200 at ist schlechtere Vermeidung der Nebenprodukte zu erwarten.

Auch bei 50 at mit 30 % n-Butan wurde ein guter Umsatz erreicht, das auch bei 100 at zu erwarten ist. Die Versuche sind noch zu beenden.

2. Aluminiumchlorid

Essentielle Verabreicherung des Katalysators ist durch folgende Maßnahmen zu erreichen: 1. Verwendung von Aluminiumchlorid, das mit Dampf behandelte, nicht mit Wasser befeuchtet ist. 2. Die mit $AlCl_3$ überführten Katalysatoren sind vor Feuchtigkeit zu schützen. 3. Die Katalysatoren sind vor Feuchtigkeit zu schützen.

Arbeitsbedingungen:

Eisenrohr 45 mm ϕ , 2 m lang

Temperatur: ca. 1000 °C

Druck: 7 bis 15 atü (Gasphase)

Durchsatz: 0,5

HCl-Zusatz: 10-20 % HCl-Partialdruck (wesentlich!)

Raumzeitausbeute: 0,25

Umsatz: 45 bis 50 %

Selektivität (Ausbeute): 90 - 95 %

$AlCl_3$ -Verbrauch 1 Gew.-% bezogen auf 1000 C_2 . Der Versuch war mehrere Monate ohne Störung in Betrieb.

Für die Wirksamkeit des $AlCl_3$ -Katalysators ist es günstig, mit olefinhaltigem Gas anzufahren, um die Bildung der aktiven Aluminiumchlorid-Doppelverbindung zu beschleunigen. Während des Betriebes verursachen Olefine im Eingangsgas größeren $AlCl_3$ -Verbrauch. Das Gas soll gut getrocknet werden. Spuren H_2O sind aber günstig.

Versuche in flüssiger Phase bei 30 - 55 atü berieten sich gewisse Schwierigkeiten. Die Ergebnisse sind aber vielversprechend, insbesondere, weil eine viel höhere Belastbarkeit der Apparatur erreichbar ist.

In Zusammenhang mit einer T 50-Anlage ist in Leuna eine halbttechnische Versuchsanlage für 40 kg Stde in Bau. Das Lagerisierungsverfahren soll in absehbarer Zeit technisch reif sein.

Im Vergleich zum $FeCl_3$ ist $AlCl_3$ ein viel besserer Katalysator. Er hat auch den Vorteil, nur C_2 und keine C_1 , C_2 -Vergasungsprodukte zu bilden (im Gegensatz zu $FeCl_3$, bei dem viel C_1 , C_2 entsteht). Die als Nebenprodukte anfallende Fraktionen C_1 , $1,1\text{ C}_2$ hat guten Kluswert.

Janak - Bahns erwähnte Alkylchloridverbräuche, bei denen $AlCl_3$ -Verbrauch beobachtet wurde.

v. Hartmann erwähnt Versuche im Hochdruck, bei denen Kerosinfraktionen über 5038 und 6434 Isomerisiert wurden. Hierbei wurden die gleichen Gesetzmäßigkeiten bezüglich Temperatur, Druck und Partialdruck-Einfluss festgestellt, wie die in Leuna mit Butan gefunden wurden. Es wurden Oktanzahlverbesserungen von 2 bis 6 Einheiten beobachtet, die also nur unter gleichzeitiger Spaltung erzielt wurden und daher nur mit beträchtlicher Veräuerung erzielt werden können. Die Vergasung von ca. 25 % bestand aus 80 % aus C_4H_{10} mit 30 - 40 % iso- C_4H_{10} . v. Hartmann weist darauf hin, daß Isomerisierung über WS_2 in Richtung einer mehrfachen Verzweigung, wie aus diesen Versuchen hervorging, gar nicht oder nur in geringem Ausmaß möglich ist.

Bühr weist darauf hin, daß es besonders vorteilhaft sei, $n-C_4H_{10}$ zu isomerisieren, indem man es in Gasphase-Kontakt mit Wolframsulfidkontakt in Kreislauf zurückführt, wobei Katalysatorkontakten völlig vermieden wird. Versuche zur Ausführung dieser Verfahren seien vorbereitet.

Versuche mit $AlCl_3$ zeigen amerikanische Angaben bezüglich

Pohl I weist darauf hin, daß die Aktivität des $AlCl_3$ durch Zugabe von $SiCl_4$ gesteigert werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dabei von 100 auf 65 - 75% O gehoben werden.

2. Dehydrierung.

Aussprache in Op 51 am 24. 6. 1940.

Oppau Dr. Conrad.

Als Kontakt für die Dehydrierung kam aktive Tonerde, die mit einer Kaliumbichromatlösung getränkt ist (Conrad - Rüdörfer), zur Anwendung. Um dem Kontakt eine genügende Festigkeit und Schlaufähigkeit zu verleihen, wurde die reaktionsfähige Tonerde von Dr. Stöwener mit einer Chromlösung angepasst und gefornt. Aktive Tonerde in Kugelform von Dr. Stöwener, nachträglich mit $K_2Cr_2O_7$ getränkt, war weniger aktiv. Zerkleinert ist dieser so hergestellte Kontakt aber ebenso aktiv wie der nach den Franken geförnte Kontakt. Die Versuche wurden größtenteils in 8 Stunden Zyklus bei einer Belastung von 500 Teilen Gas auf 1 Teil Kontakt und einer von 530° auf 580° ansteigenden Temperatur ausgeführt. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Ausgangsstoff	Umsatz	Ausbeute	Belastung	Zyklus
Isobutan	30 - 40 %	90 %	500 : 1	8 Std.
Isobutan	45 %	90 %	500 : 1	4 "
n-Butan	33 - 35 %	90 %	500 : 1	8 Std.
n-Butan	35 - 40 %	90 %	500 : 1	4 "
Propan	3,1 %	89 %	500 : 1	8 Std.
Propan	ca. 580° 45 %	83 %	500 : 1	4 "
Propan	24 %	90 %	1000 : 1	7 "

Auch bei n - C_4H_{10} - iso C_4H_{10} - Gemischen wird mit diesem Kontakt 40 % Umsatz erzielt.

Launa Dr. Straß.

Die Zahlen mit dem alkalisierten Kontakt von Rüdörfer konnten bestätigt werden. Nach 200 Betriebsstunden wigte der Kontakt aber sehr starkes Nachlassen der Aktivität. Der Umsatz war auf nur 10 % gefallen. Er konnte zwar durch Temperatur-Erhöhung wieder auf 40 % gebracht werden, gab dann aber nur mehr 80 % Ausbeute.

Als Dehydrierkatalysator (1850) wird in Launa aktive Tonerde von Giuliani die mit Kaliumbichromatlösung getränkt und in sehr feste kugelige Form gebracht ist, verwendet. Bei der Verarbeitung von Isobutan erhält man in 4 Stundenzyklus bei einer Temperatur von 560 und einer Belastung von 1000 : 1 eine Ausbeute von 94 % und einen Umsatz von 34 %. Der Versuch wurde in 1100 Betriebsstunden durchgeführt. Der Kontaktabrieb betrug bei mehrmonatigem Schlaufbetrieb nur 0,05 - 0,07 Vol. % je Durchgang bei Verwendung der Katalysator-Schleuse von Launa. Bei der Regeneration wurde die Beobachtung gemacht, daß es ratsam ist, etwa 4 - 5 % Kohlenstoff in dem Katalysator zu belassen. Ein im Kontakt befindlicher Kohlenstoffkern unterdrückt die weitere Kohlenstoffabscheidung während der Reaktion. Es wird daher in Launa der Kontakt in der Weise regeneriert, daß nur etwa 2/3 des abgelagerten Kohlenstoffes abgebrannt werden. Die Kontaktkugeln mit schwarzem Kern sind ebenso aktiv wie vollkommen durchregenerierten. Diese halbttechnischen Versuche wurden mit einem Rohr von 52 mm Ø und 10 l Kontakt Inhalt mit elektrischer Heizung ausgeführt.

Der großtechnische Versuch wird in einem aus 6 Rohrbündeln bestehenden Ofen mit Umlaufheizung durchgeführt. Die Rohrbündel sind im Kreis angeordnet. Jedes Bündel hat einen Durchmesser von 52 mm.

schwarzen Kern sind ebenso aktiv wie vollkommen durchregenerier-
ten. Diese halbttechnischen Versuche wurden mit einem Rohr von
52 mm ϕ und 10 l Kontaktinhalt mit elektrischer Heizung aus-
führt.

Der großtechnische Versuch wird in einem aus 6 Rohrbündeln
bestehenden Ofen mit Umwälzheizung durchgeführt. Die Rohre
sind in Kreis angeordnet. Jedes Bündel hat einen Durchmesser von

78

132

raum besteht aus 16 Rohren von einer Länge von 1,2 m und einem Durch-
messer von 52 mm. Sie sind innen mit einer Kupfer-Kupferlegierung
ausgekleidet (Bismut Cu-Mn / 80 / 20). Am Ende des Rohres befindet sich
ein Trichter, in dem der Kontakt ringsum angebracht wird und diesem gleich-
mäßig über die Rohre verteilt. Jedes Rohr besitzt eine eigene Ein-
und Aussehensverrichtung (Kloppel). Der Kontakt als ein Rohrbündel
wird nach jedem Zyklus mit Hilfe eines Nachwerkens in einen
Schachtofen geführt, in dem die Regenerationsbedingungen mit
steigendem Sauerstoffgehalt, beginnend mit 2% Sauerstoffgehalt
wird. Der Umsatz wird für diese Apparatur mit 2% Sauerstoffgehalt
auf 85% bei 2 bis 6-stündiger Betriebszeit geschätzt. Leuna bevor-
zugt u.a.d., die Regeneration des Kontaktes außerhalb des Reaktions-
ofens, weil sich sonst immer Schwierigkeiten durch Verfließen und Zu-
gehen einzelner Rohre sowie Materialschwelligkeiten ergeben. Der in
den befindliche Reaktionsofen besteht aus einer Schicht mit jalouse
artigen seitlichen Schlüssen, durch die der Sauerstoff mit 2% Sauer-
stoff quer durch die von der Regenerationsbezugte Kontaktschicht im
Kreislauf umgepumpt wird.

Dr. Conrad weist darauf hin, dass die Regenerationsbedingungen
Natriumbromat-Kontakte die Aktivität wiederherstellen, wenn man
bei der Regeneration mit der Sauerstoffkonzentration von 2% geht (750°)

Dr. Rüdiger für das Aktivitätsverhalten von Tonerde-Chrom-
Kontakte in Leuna auf einen Sauerstoffgehalt von 2% und weist
darauf hin, dass in Oppau die Regeneration mit 2% Sauerstoff
beachtet wurde.

Der Kontakt wird in Leuna aus Chromoxid hergestellt.

Dr. Stöwer befürwortet die Verwendung von Kugeln, Zylindern
oder Raschringen, da diese leichter aus der Sauerstoffzelle herauszu-
len sind. Versuche hiermit sind in Leuna gemacht. Dr. Conrad
weist auf Vorteile von Raschringen bei Zylindern hin.

133

Es wurde beobachtet, dass geringe Mengen Wasser (0,1%) die
Wirksamkeit des Kontaktes nicht beeinflussen. Ein höherer Wassergehalt
auf das Eingangsgas beeinträchtigt den Kontakt schon stark.

Dr. Ringer erwähnt, dass U.O.P. ebenfalls in Leuna arbeitet,
bei denen ein Rohr eines Leuna vom Durchmesser von 50 mm besitzt.

Dr. Herold berichtet, dass U.O.P. auch Kontakte
von 2000 - 3000 genannt hat. Diese Zahlen erscheinen aber un-
sicher, da die Wärmeübertragung bei diesen großen Mengen
technisch unmöglich erscheint.

Dr. Rüdiger verweist in diesem Zusammenhang auf die Angaben
Angaben der U.O.P. vom Nov. 1939, wonach mit einer Belastung von
1000 - 1200 gearbeitet wird. Der Zyklus beträgt 1 Stunde. Der
Umsatz bei n-Butan ist mit 25 - 28% und bei Isobutan mit 12%
angegeben. Die Ausbeute ist etwa 90%.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die als technisch
der von Leuna erprobte Rohrbündelofen mit dem Tonerde-Chrom-
Katalysator 1850 (Leuna-Kugel-Katalysator) ausprobiert ist. Die Belastung
bei der Verarbeitung von n-Butan beträgt 1000 l/h. Der Umsatz beträgt
25% und die Ausbeute 85%.

Bei Verwendung von Isobutan wird eine Belastung von 500 l/h
gewählt. Der Umsatz beträgt hier 30 - 40% und die Ausbeute 80%
bei 8 Stunden bis zu 45% Umsatz bei 1-stündiger Periode.

Dr. Pflüger weist darauf hin, dass die Regenerationsbedingungen
falls wichtig ist, besonders die Nickelkonzentration auf den
alkylierten Aromaten.

Da verminderten Druck die Deaktivierung bedingt, wird

Dr. Pflüger mit Athan - Propan - Butan - Gasen in die De-
aktivierung zu gehen, wobei der O₂-Partialdruck wesentlich einfluss-

wäre und anschließend erst zu trennen.

Pohl I teilt mit, daß 75 l C_4H_{10} 20% C_3H_8 auf beidseitig dehydriert werden können, wobei sich das noraq-iso-Verhältnis bei den Butylenen etwas nach der iso-Seite verschiebt. Die Selektivität ist bei der Gemischdehydrierung unbeeinträchtigt.

Conrad erwähnt, daß ein $n-C_4 + i-C_4$ -Gemisch über e-Kohle gut dehydrierbar war und betont, daß es vom Auswertestandpunkt günstiger ist, vorher zu trennen. Für Propan und e-Kohle werden folgende Zahlen genannt:

Durchsatz	Zyklus	Umsatz	Selektivität
500 : 1	7 Stunden	31 %	88 %
1000 : 1	7 "	24 %	90 %

Aus 1 kg Propan werden durch Dehydrierung 0,8 kg Propylen auf thermischen Wege (Häuber) 0,32 kg Äthylen und 0,48 kg Propylen bzw. 0,39 kg C_2H_4 und 0,185 kg C_3H_6 erhalten. Für die C_2H_4 - C_3H_6 -Trennung empfiehlt Dr. Häuber besonders die Luftverdünnung. Die C_2H_4 - C_3H_6 -Trennung geschieht durch Destillation.

Für die Äthylenherstellung ist es günstiger von Ethan statt von Propan auszugehen.

3. Alkylierung.

Nach Versuchen im Ammoniak-Labor Op (Dr. Janak) gilt die drucklose Alkylierung von 1-Butan und 1-Butylen schlechte Ergebnisse.

1-Butan und n-Butylen wurden sowohl drucklos als unter Druck (Eigendruck) alkyliert. Bei den Druckversuchen wurde ein 30-facher Umsatz und bessere OZ. gegenüber dem drucklosen Verfahren erzielt. Für das Zustandekommen der Alkylierungsreaktion ist ein Gehalt an 30-facher Überdruck an 1-Butan erforderlich, weil sonst Polymerisation des Butylens eintritt, die die Alkylierung (hohe Jod-Zahlen) führt. Die als Katalysator benutzte H₂SO₄ muß 96 - 97 %ig sein und durch Alkylierung immer auf diesen Gehalt gehalten werden. Zum Auffüllen werden 10 %ige H₂SO₄-Öleum und SO₂ benötigt. Es zeigte sich, daß die SO₂-Anwesenheit eine Steigerung der OZ. der Alkylierung von 50 (bei 100% H₂SO₄) auf 97 brachte.

Sehr wichtig ist die richtige Emulgierung von Wasser und Kohlenwasserstoff, die durch Verwendung eines geeigneten Emulgierungsmittels (Emulphor von ICI) verbessert werden könnte. So bewirkte ein Emulphorgehalt von 1 % eine Verkleinerung des H₂SO₄-Verbrauchs von 10 % auf 7 %.

Die optimale Temperatur für die Alkylierung liegt bei + 20° C, der Durchsatz betrug bei Verwendung von 500 cm³ H₂SO₄ (Labor-Apparat) 110 bis 1200 g flüssige Olefin pro Stunde. Erhöhung der Temperatur auf 10° führte zu verminderter Alkylierung.

In einer größeren Apparatur, die bei 100° arbeitete, wurden pro Stunde 20 kg Alkyliat erhalten. Bei H₂SO₄-Gehalten von 96 % von dem 1 % im Siedebereich der Olefine wurde ein 97%iger OZ. erzielt.

Die OZ. (N.-M.) dieses Anteils betrug im Siedebereich

95 - 105°	96,5
105 - 115°	96,5
115 - 126°	97,5

Dr. Bähr: Neben Laborversuchen ist seit 3/4 Jahren eine halbtönnische Apparatur in Betrieb. Es wird mit Isobutan im Kreislauf gefahren, bei einem Olefin-Isobutan-Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 10 im Rührgefäß.

Für i-Butylen + iso-Butan war die optimale Temperatur + 200°, die Ausbeute 180 - 190 % bezogen auf Olefin mit 75 - 80 % bis 1650 siedenden Anteilen mit OZ. 91 - 92. Die Fraktion 90 - 1250 hatte OZ. 94 - 95.

Für n-Butylen + iso-Butan beträgt die Ausbeute 190 - 200 % bezogen auf Olefin mit 90 % bis 1650 siedenden Anteilen.

Für 1 kg Reaktionsprodukt war der H₂SO₄-Verbrauch 0,3 kg bei iso-, 0,2 bei n-Butylen. Aus n- und iso-Butylen werden Produkte gleicher O.Z. erhalten.

Später wurde die Apparatur geändert. Anstelle des Reaktionsgefäßes trat als Reaktionsraum eine kurze Strecke der Rohrleitung, von wo die Produkte direkt am Trennwerk gelangen. Vor der Reaktionsstrecke wird in die Isobutan-H₂SO₄-Emulsion das Butylen-iso-Butangemisch eingespritzt.

Der H₂SO₄-Verbrauch war mit 0,1 kg/kg Alkylat bei n-Butylen und 0,12 kg bei iso-Butylen wesentlich kleiner als bei der alten Apparatur. Im Kreislauf befindet sich auf 1 Teil Olefin 20-30 Teile H₂SO₄ und 20 - 30 Teile iso-Butan. Bei der Verwitterung von n-Butylen mit Abtrennung durch Schwefelsäure war der Verbrauch für n-Butan ist der H₂SO₄-Verbrauch unverhältnismäßig hoch. Die Schwefelsäure verfrachtet dabei nur eine Leistung von 1 t. Es entstehen außerdem Polymerisationsprodukte mit unregelmäßigem Charakter.

Dr. Conrad empfiehlt zur Clariantrennung statt Cu- oder AgNO₃-Färbung die Anwendung selektiver Lösungsmittel - B. Purfurof, wofür von Dr. Speiser Versuchsresultate vorliegen.

Dr. Bähr hält für den besten Weg zur Darstellung von iso-Butylen n- oder iso-Butylen die Verhydrisierung von Butan als Bsp.

L a u r e n z a) Labor-Versuche (Meth.)

Die im Labor gemachten Erfahrungen mit i-Butan + n-Butylen wurden folgendermaßen zusammengefasst:

Wichtig ist eine hohe Isobutan-Konzentration im Alkylierungsge-misch und im Reaktionsraum, die 60 %, besser 70 - 80 % betragen soll. Man fñhrt das i-Butan im Kreislauf und setzt das Olefin langsam zu. Besonders wichtig ist auf gute Verteilung (Emulgierung) aller Komponenten zu legen. Am besten wird das Olefin fein verteilt, indem man es in den i-Butan-Kreislauf einspritzt. Die optimale Temperatur ist + 200° C. Bei 90° ist aber der Verbrauch an H₂SO₄ mit 90 - 98% (für kontinuierlichen Betrieb 90 - 92%) sein. Unter den angegebenen Bedingungen verläuft die Reaktion sehr schnell (Ausbeute 1,25) und man erhält eine Alkylatstabilität von 76 % (bezogen auf eingesetztes n-Butylen). Das folgende Zusammensetzungstabelle:

95°	97,5
95 - 120°	98,5
120 - 170°	99,5
170°	99,5

Das Gesamt-Alkylat hat Jodzahl 0,3 und 100 % S. 1000 kg H₂SO₄ liefert bei 90° 14 bis 16 t Alkylat. Die erhaltene Säure enthält 4,5 % O bei einer Isobutan-Konzentration von 60 %.

Die Regenerierung der Säure wird in Anlehnung an ein Patent von Dr. Speiser so ausgeführt, daß man mit Wasser auf 25° verdünnt und dann einige Stunden auf 120° C erhitzt. Hierbei tritt eine Trennung

von den Verunreinigungen ein. Die so regenerierte Säure wird anschließend konzentriert. Auf eingeseigte Säure bezogen kann man 87,4 % zurückgewinnen.

b) Kleintechnische Versuche. App. 560 l-Inhalt für 200-1000 kg Alkylat pro Tag.
i-Butan + n-Butylen.

Durch Verdampfen von i-Butan im Reaktionsraum wurde eine sehr gute Wärmeabfuhr während der Alkylierung erhalten, wobei die Alkylat-Ausbeute 324 % bezogen auf eingesetztes Olefin betrug.

Das Alkylat hatte folgende Zusammensetzung:

- 98°	3,4 %
98 - 120°	87,4 %
120 - 170°	5,0 %
170°	4,2 % (K = 210°)

Die Brom-Zahl betrug 0,1, die O.Z. (K.M.) = 27.

i-Butan + 1-Butylen.

Bei einer Ausbeute von 232 % bezogen auf eingesetztes Olefin wurde ein Alkylat mit Bromzahl 0,1 und O.Z. (K.M.) = 9 erhalten.

Siedekurve - 98	11,7 %
98 - 120	89,7 %
120 - 170	9,5 %
170	9,0 %

Je 1 kg H₂SO₄ wurden über 3 Monate 19 kg Alkylat erhalten. Die erschöpfte Säure hatte 3,8 % S, eine scheidbare Konzentration (einschließlich Sulfosäuren) von 22 % und ein spez. Gewicht von 1,753.

In der Anlage wurden bisher 25 t Alkylat erzeugt. Aus i-C₄H₁₀ werden also relativ mehr über und unter C₆ siedende Anteile erhalten als bei n-C₄H₁₀. Bei Verwendung von n-Butylen aus der Dehydrierung, das durch n-Butan verdunstet ist, wurden schlechtere Ausbeuten und schlechtere Produkte mit mehr höher siedenden Anteilen erhalten.

o) 2. Stufenverfahren über Di-Mater

Es werden nähere Angaben über ein 2-Stufen-alkylierendes System, die in Leuna versuchsweise gefahren, aber vorläufig wieder aufgegeben wurde.

Bei diesem Verfahren wird das Rohmaterial mit H_2SO_4 versetzt, erst aus $MeOH$, dann aus Di-Materfalschreiter (1. Stufe), der dann mit 1-Butan zu Alkylat und weiter zu Di-Mater (100%) umgesetzt wird (2. Stufe). Der Di-Mater ist bei $100^\circ C$ noch stabil. In der 3. Stufe wird mit 87%iger H_2SO_4 gearbeitet. Die Absorptionseffizienz der dabei festsitzenden 87%igen H_2SO_4 ging aber so rapide herunter, daß das Verfahren w. Zt. nicht weiter bearbeitet wird. So entstanden bei Verwendung Teile der 87er Säure aus

1 120 g	87%iger H_2SO_4 und
120 g	n-Butan oder 87% x Di-Mater.

Nach einem Umlauf der Säure sank die Di-Matermenge auf 40 g und nach einem weiteren auf 10 g ab.

Ein Apparatur-Schema wurde von Dr. Herold und Dr. F. H. L. nach dem Gedächtnis skizziert (s. Anlage).

Die von Leuna genannten weit über den theoretischen Wert liegenden Ausbeutezahlen wurden diskutiert, wobei von Leuna auf die Möglichkeit einer Kettenreaktion mit Propanspaltung hingewiesen wurde. Eine Erklärung für die hohen Ausbeuten konnte indes noch nicht gegeben werden. Es wird erwartet, daß die Grobversuche zu einer Klärung der Frage führen werden.

(Dr. Herold weist noch auf eine in Leuna entwickelte Fallering-Stopfröhse hin, die sich bei der Alkylier-Apparatur ebenso wie bei anderen Gelegenheiten für aggressive Flüssigkeiten z. B. auch für eine CO_2 -Propansäure, die freies CO_2 enthält, verwenden lassen kann).

Zusammenfassend wurde von Dr. Linder folgende 3 Möglichkeiten zur technischen Herstellung einzelner Mengen Isoparaffin aus normal-Butan + iso-Butan aus Ethylenionostel 1 (wobei angenommen war, daß das Mischungsverhältnis normal-iso bei vorhandenem Butan etwa 1:1 sein wird).

Fall I: Die Herstellung einzelner Mengen Isoparaffin aus Ethylenionostel 1 abgetrenntes normal-Butan durch Isomerisierung.

2.) Dehydrierung des iso-Butan ... einen für die Alkylierung direkt geeigneten Gemisch von iso-Butan + iso-Butylen.

3.) Alkylierung.

1.) ist geldat, nicht teuer, 2.) ist geldat, aber teuer,

3.) billig und nicht hemmenswert ungünstiger als n-Butylen-Alkylierung.

Fall II A.

1.) Dehydrieren von normal-Butan zu 25-40%igem normal-Butylen

2.) Abtrennen des Butylens mit Schwefelsäure und Herstellen des Dibutylesters.

3.) Alkylierung von i-Butan mit dem Ester.

Dieses Verfahren hatte Vorteile, wenn es gelingt, das Zweistufenverfahren hinsichtlich Ausbeute und H₂SO₄-Verbrauch günstiger zu gestalten.

Fall II B.

1.) Dehydrierung von n-Butan zu 25-40%igem n-Butylen.

2.) mit dem Gemisch direkt in die Alkylierstufe.

Diese Arbeitsweise hat den Nachteil, das n-Butan neben iso-Butan im Alkylierabgas enthalten ist, zusätzlich Destillation bzw. Erhöhung der Destillations-Kapazität bedingt. Als Vorteil ist die Vermeidung der Isomerisierungsstufe zu werten. Unklar ist noch die Ausbeute und Umsatzverhältnisse bei der Alkylierung von Butylen mit Gemischen von normal- und iso-Butan.

Fall III.

Als weitere Möglichkeit wurde der Vorschlag (Peterson) erörtert, nur den jeweils vorhandenen normal-Butan-Überschuss zu isomerisieren. Als Kombination von Fall I und II könnte das Verfahren dann z.B. wie folgt ausgeführt werden.

A.) 1.) Normal-Butan-Isobutan-Mischung getrennt dehydrieren.
2.) Dehydriertes Gas alkylieren.
3.) normal-Butan-Überschuss aus dem Alkylierabgas isomerisieren und im Kreislauf nach 1.) zurückzuführen.

B.) 1.) Normalbutan-Überschuss isomerisieren und den Isomerisierungsanfall zurückführen in die normal-iso-Butan-Fraktion.
2.) Normalbutan-Hauptanteil dehydriert.
3.) Dehydrieranfall direkt in die Alkylierung, Alkylierabgas zurück in die Destillation.

C.) 1.) Normalbutan-Überschuss isomerisieren.
2.) Weiterverarbeiten nach II A.

Das von Dr. Phillips durch thermische Verfahren hergestellte Neohexan ist 2,2-Dimethylbutan mit K.P. $49,8^{\circ}\text{C}$ aus 1-Butan und Äthylen.

Im Ammoniak-Labor hat Dr. Jaeger ein 2,3-Dimethylbutan mit K.P. $55,5^{\circ}\text{C}$ hergestellt.

Die Versuche wurden in Hochdruckzellen mit 10% AlCl_3 und 240 g C_4H_{10} / C_2H_4 Gemisch mit 20% C_2H_6 durchgeführt.

Der Umsatz an Äthylen betrug 50-60%, die Ausbeute, bezogen auf Äthylen, 30-40% (theoretisch 50%). Das AlCl_3 konnte siebenmal benutzt werden und gab dann noch eine Ausbeute von 20%. Bei Verwendung von weniger als 10% AlCl_3 waren die Ausbeuten kleiner. Bei Raumtemperatur und Anwendung der Einzelkomponenten erforderte die Umsetzung 2000-3000 psi. Es tritt ziemlich starke Propanbildung auf. Das erhaltene Gemisch besteht aus 60% bis 100% bestehende Anteile und 0,2-1% (W.K.) von 2,3-Dimethylbutan und ist außerordentlich rein. Es ist

AlCl_3 -Schlämme von der Kopfkapol-Extraktion zu Scheitern können ebenfalls als Katalysator verwendet werden. Nach 7-maliger Benutzung wurde keine Ausbeuteänderung beobachtet.

Außer bei Raumtemperatur wurde Versuche bei 200°C und Eigen- druck der Produkte (Eisphase) gemacht. Hierbei konnte in 2 bis 3 Stunden bei 80-90% Äthylenumsatz eine Ausbeute von 20% erreicht werden.

Es wurden ferner Versuche ohne Druck in Eisphase bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei ebenfalls eine gute Ausbeute an Produkten mit guter W.K. erhalten wurde.

Dr. Kolb weist darauf hin, daß mit $AlCl_3$ nur 2,3-Dimethylbutan, aber kein 2,2-Dimethylbutan (Neohexan) gebildet wird. Die beiden Isomeren zeigen jedoch hinsichtlich ihrer Siedepunkte ein fast gleiches Verhalten.

Dr. Kolb macht den Vorschlag, die Isomerisierung von n-Butan zu iso-Butan an $AlCl_3$ und die Alkylierung mit Äthylen zu kombinieren. Es müßte möglich sein, direkt aus n-Butan + Äthylen 2,3-Dimethylbutan zu erhalten.

Dr. Huber bezeichnete auf Grund der von Kellogg herausgegebenen Zahlen die thermische Neohexanherstellung als undiskutabel, da man aus

53,5 % n-Butan und

25,6 % Äthylen

60 % eines Benzins mit O.S. = 72 bis 73 bekommt, das nur 40 % Neohexan enthält.

Die Ausbeuten bei den Versuchen von Huber wären noch schlechter, so daß das Verfahren als technisch aussichtslos nicht weiter verfolgt wurde.

Dr. Free weist noch auf Angaben von Sgloff hin über 2,2,3-Trimethylbutan (Triptan), das O.S. 138 haben soll. Über die Herstellung dieses Kohlenwasserstoffes ist nichts Näheres bekannt.

5. Cyclisierung.

Oppau: Dr. Helms berichtet über die Cyclisierung des Heptans zu Toluol. Als Katalysator ist der von der D.O.G. beschriebene Tonerde-Chromoxyd-Katalysator verwendet. Die Reaktion wird bei 480 - 500° und einem Durchsatz von 20 GSt über 100 mm Kontakt ausgeführt. Man erhält aus 100 g Heptan 35 g Toluol, 50 g unverändertes Heptan und 15 % Vergasung + Kohlenstoff. Die Vergasung besteht zu 90 % aus H_2 . Nach 12 Stunden wird der Kontakt bei einer Temperatur nicht über 700° regeneriert. Als aktive Cyclisierkontakte wurden ferner Mo und V Verbindungen auf aktiver Tonerde genannt. In gleicher Weise wurde eine von D.O.G. stammende Fraktion eines Rohöls mit der D.O.G. verarbeitet. Man erhält 35 % aromatische Kohlenwasserstoffe, 45 % nicht umgesetztes Benzin und 20 % Gas und Koks. Das Gas setzt sich aus 60 % Wasserstoff, 15 % Olefinen und 25 % paraffinischen Kohlenwasserstoffen vom mittleren C Z. zusammen. Das Benzinprodukt besitzt eine O.Z. 45.

Dr. Ringer gibt die Werte der katalytischen Reaktion an. Hierbei erhält man aus Heptan bei 5 at Druck und einer Durchsatz von 20 GSt eine Ausbeute von 85 - 90 % mit einem Aromatengehalt von 35 % im Anfall.

Dr. Harold berichtet über die Arbeitweise der Rohöls in Holten, woszu Heptan in der 1. Stufe bei 400° über CrO_3 dehydriert und anschließend bei 50 at in 2. Stufe bei 400°

Dr. Peters berichtet über Cyclisierungsversuche des Rohöls Wasserstoffkatalysator bei einem Durchsatz von 20 GSt. Bei 400° und 70 at erhält man 35 % aromatische Kohlenwasserstoffe und bei 500° 45 % aromatische Kohlenwasserstoffe im Anfall.

Wird die in Versuch 11. 12. 13. erhaltene Substanz die
Wirksamkeit des Zytolins, wenn es in Kontakt mit
einer dem Kontakt einer der Reaktion (vgl. Versuch 11. 12. 13.)
v. 13.7.39).

Dr. Conrad erhält bei seinen Versuchen mit dem Zytolin
ein Produkt mit 0,5 % Nitrogendioxid. Bei der
Vergasung konnte er keine Ammoniak nachweisen.

Dr. Bonath und Dr. Peters haben ebenfalls Zytolin
nach dem Verfahren von Dr. Peters erhalten.

- Drucklos 40 % Ammoniak
- Drucklos 22 % Ammoniak
- Drucklos 10 % Ammoniak
- Drucklos 5 % Ammoniak
- Drucklos 2 % Ammoniak
- Drucklos 1 % Ammoniak

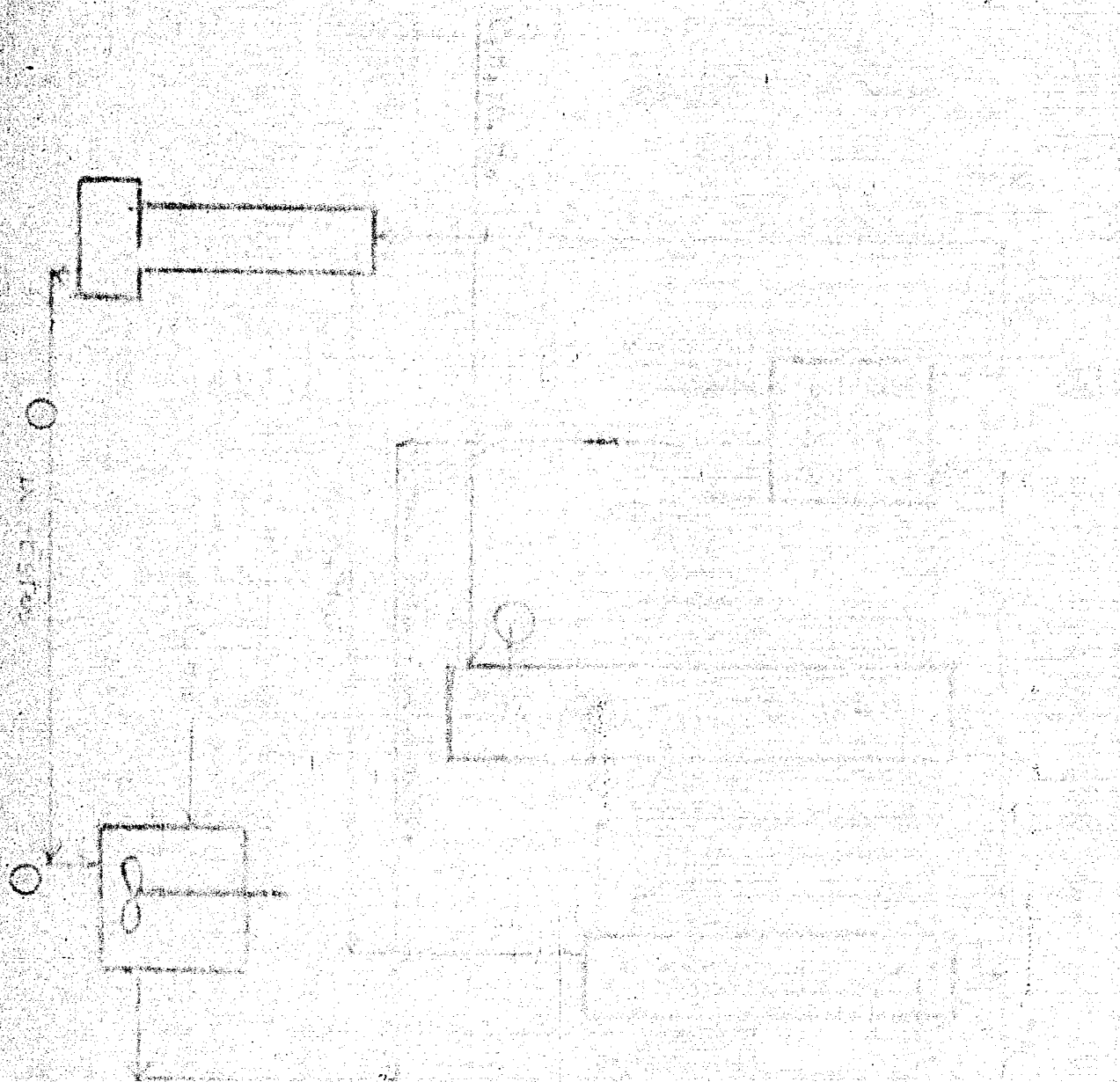
6. Polymerbenzin

Dr. Haubach berichtet, daß die Übertragung der ballistischen Versuche ins Große fast vollkommen zufriedenstellend ist. Das für das Funktionieren ausschlaggebend ist, wurde bei der Mitteldruckanlage (in Betrieb) bei 2.140 in Betrieb ist, durch Hochdruckanlage in Kontakt mit 10at. Die Hochdruckanlage hat 2 m Durchmesser und 6 m Höhe und wird von außen mit Kälteflüssigkeit abgekühlt. (Krupp arbeitet mit Wasserkühlung bei 42 Grad bei 80 at. Innendruck in der Apparatur. Für eine Abkühlung der ebenfalls Wasserkühlung vorgesehen.)

Als Kontakt ist der Oppauer, welche ein technisches Inorganische Katalysator eingebaut.

Dr. Schütte berichtet über Versuche in Kontaktverbesserung, die sämtlich bei 30 stunden durchgeführt wurden sind. Der Aktivschle-Kontakt gibt 110 kg Polymerlast pro Liter Kontakt. Demgegenüber hat der bereits in der letzten Messung erwähnte Kontakt aus reinem primärem K₂-Phosphat eine wesentliche Verbesserung gebracht. Durch Zusatz von Kieselsäure oder Kieselsäure wurde eine noch höhere Belastbarkeit erreicht. Die neuen Kontakte haben über 168 Tage bei 100° 90 % Umsatz bei 11-4 bis 200° siedenden Anteilen. Es wurden 500 kg je Liter oder 850 kg Polymerlast je kg Kontakt erhalten.

Kohlenstoffzusatz in Form von Aktivkohle oder in Form anderer organischer Verbindungen, die bei der Polymerisation verwendet werden, erhöht die Festigkeit der Kontakte. Auch saures primäres Calciumphosphat ist ein guter Polymerisationskontakt.



TITLE PAGE

24. Isomerisierung. Besprechung der K.W.-Kommission
in Leuna am 14. und 15. Dezember 1939.
Conference on Isomerization, December 14-15,
1939.

Frame Nos. 148 - 149

Isomerisierung

148

Besprechung der A. K. -Kommissionen in Launa
am 14. und 15. Dezember 1939

1. Buten-Isomerisierung mit Metallhalogeniden

Die Isomerisierung von Normal Buten wurde mit Aluminiumchlorid in flüssiger Phase untersucht (Harold und Mitarbeiter). $AlBr_3$ bietet demgegenüber keine Vorteile.

Mit $AlCl_3$ wurde aus n-Buten bei $20^\circ C$ in 44 Stunden 45 % i-Buten erhalten. Bei $100^\circ C$ war bereits in 3 Stunden 45%ige Isomerisierung erreicht. Optimale Reaktions Temperatur scheint $70-80^\circ C$ zu sein. Über $100^\circ C$ tritt störende Spaltung und Alkylierung ein.

Feuchtes Buten reagiert wesentlich besser als trocken. Man erhält 45 % Isomerisierung bei feuchter und 20 % bei trockener Arbeitsweise. Auch trockener Chlorwasserstoff wirkt günstig.

Wesentlich ist eine sehr feine Verteilung des $AlCl_3$. Suspensionen wirken viel besser als festes $AlCl_3$. Nach Dr. Zorn geht das $AlCl_3$ bei Verarbeiten in Drahtschleifen verloren, während beim Arbeiten in Glas keine Verluste auftreten.

Für die Herstellung von 1 kg i-Buten werden 45 g $AlCl_3$ benötigt.

Über Isomerisierung in Gasphase mit $AlCl_3$ liegen keine Ergebnisse vor.

Dr. Ringer weist darauf hin, dass als Standard für Indane mit Doppelbindungen (z.B. Vinylchlorid) bis zu 70 % Isomerisierung erhalten ist. Nach Dr. Zorn liefern die Doppelbindungen keine Vorteile.

2. Butan-Isomerisierung mit Metallsulfiden

Nach älteren Leuna-Versuchen (Herold) wurde mit 50 bei 200 at in Gasphase bei hohem Butanpartialdruck (nur einiges at H_2 Partialdruck) 30-40 %ige Isomerisierung erhalten bei 12 % Vergasung und Kontaktverhältnissen. Der Butanumsatz fiel in zwei Monaten von 40 % auf 10 % die Ausbeute von 50 auf 70 %.

Kobaltsulfid ist wesentlich schlechter als Wolframsulfid. 505B ist allen untersuchten Kontakten überlegen. 6434 isomerisiert nicht. Die besten Kontakte nach 6434 waren WO_3 und $WO_3 + Cu$.

Nach neueren Versuchen sind die optimalen Arbeitsbedingungen mit 505B: 200 at. hoher H_2 Partialdruck zur Vermeidung von C-Abscheidung. Temp. 420-450°C. Durchsatz 0,1 bis 0,2 Mol/h. unter diesen Bedingungen bei 30 % Umsatz ^{mit} 50-60 % Ausbeute an Isobutan rechnen.

3. Pentan-Isomerisierung

Ist nach Leuna-Erfahrungen wegen der dabei auftretenden Spaltung ganz wesentlich schlechter als die C_4H_{10} -Isomerisierung.

4. Kerosin-Oktan

Nach Dr. Kern wird n-Okтан durch $AlCl_3$ nicht zu 1-Pentan, sondern hauptsächlich zu Kerosin-Butan gespalten. Der Vorschlag $AlCl_3$ in Lösung suspendiert als Kontakt zu verwenden wird als besonders vorteilhaft bezeichnet.

gez. Peters

TITLE PAGE

25. Versuche zur Herstellung olefinischer Mittelöle.
Experiments on the production of olefinic
middle oils. August 3, 1940.

Frame Nos. 150 - 154

Hochdruckversuche
P/LH 380

150 15

Hefen

Versuche zur Herstellung...

Die Versuche betreffen die Herstellung...
die ungeschwefelte Herstellung...
Öle (P 109 Elmerether 9-601, K 7300) unter Druck katalytisch...
dann aber vornehmlich...
natur und Druck...
($Al_2O_3 + K_2O_3$ & 7300 & 7300)
Erfolgsversprechend sind Versuche...
gen Temperaturen (420-450°C) Katalysator...
Katalysator K 7300...
aus Fluoräther...
Gew. 4) Mittelöle...
entsprechend...
die gleichzeitige...
der in...
produkt) gibt...
ren...
Versuche mit...
benzin...

Vers.Nr.	1296	1297	1298
Fahrweise:	gerader	gerader	gerader
* CO ₂	0,0	0,0	0,0
* C ₂ H ₄	2,8	3,8	3,2
* O ₂	0,0	0,4	0,0
* H ₂	19,8	17,4	17,2
* CO	0,0	0,0	0,0
Zun.	4,8	7,2	3,0
* K ₂	0,2	0,6	1,0
* H ₂	3,2	2,8	1,8
Mittl. C	1,92	1,76	1,72

Bei Hydroforming-Temperaturen (150°C und höher) verhalten sich
gegen stark H₂-haltige Eduktmischungen, wie oben angegeben,
geführt wird. (2374).

Zunahme von H₂ (und Druckverminderung) führt zu einer
Spaltung sofort zurück, wie es aus dem Verlauf der
H₂/l Öl ersichtlich ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit
tend ab, gleichzeitig steigen die Werte für die
Mittelwert stark an. Dieser Effekt ist durch den
H₂-Zunahme. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind

liegender Tabelle zusammengefasst.

Einspritzung
Katalysator

154

P 189 Gas81

K 7360

Temp.	450°	440°	400°	400°	400°	400°	420°	440°	450°
Du (V/V/Std)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
1 Gas/1 Öl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Druck at	10	10	-	5	10	25	-	-	-
Dauer Std.	3	3	3	3	3	3	3	3	3
% Bi-200°	26,9	24,7	12,	17,6	19,3	27,0	14,4	17,4	16,2
Mil.									
200-230°	11,1								
230°	32,6	50,0	78,0	71,8	69,8	65,1	75,1	67,8	71,1
HU	6,7								
% O ₂ O ₄	1,8	2,6	1p.	0,3	0,5	1,7	8p.	0,1	0,3
1 Gas	561	390	355	261	194	65	392	630	61
Bi									
Spez. Gew.	0,748	0,745	0,770	0,758	0,759	0,746	0,774	0,772	0,770
A.P.	37,8	39	42,2	43	42,5	43,5	42,5	37,5	34,6
- 100°	22,5	25	7,5	12	13	20	5,5	8,0	10,0
H	221	230	246	216	206	207	218	209	201
Jod-Zahl	41,9	40,4	68,3	56,9	40,1	33,9	64,6	76,1	71,3
OS (M/Pb)	67,5/ 82	65/ 82,5	58,5/ 75	61/ 77,5	59/ 76	61/ 79	56,2/ 73	59,2/ 75,6	60,6/ 78
OS (Res/Pb)	70,8/ 89,5	70,5/ 88	-	64	-	63,5/ 81,5	58	-	60
Jod-Zahl 200-230	15,6								
" " 230	15,3	23	19	13,5	10,6	14,9	10,25	24,45	20,6
" " HU	32,3								
AP Mi'U	37,5	41,2	59,5	59,2	59,2	55,4	58	53	52,2
Fahrweise	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.
Vers. Nr.	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298

154

K 7638

K 7360

TTH-Abstr. P 1283
K 690 c

Temp.	450°	440°	420°	450°	510°	510°	500°	480°	460°	420°	460°	400°	450°
Du (V/V/Std)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1 (Gas)	1	1	1
1 Gas/1 Öl	-	-	-	-	15	8	5	25	25	25	50	50	25
Druck at	3	6	6	6	3	3	3	3	3	3	1	1	1
Dauer Std.	3	6	6	6	3	3	3	3	3	3	1	1	1
% Bi-200°	16,1	18,4	16,5	16,6	34,8	23,2	28,6	30,0	33,9	24,9	33,9	34,6	32,6
Mil.													
200-230°													
230°	71,1	63,0	64,0	62,7	27,0	64,9	56,8	21,4	33,3	65,0	49,7	41,1	37,0
HU													
% O ₂ O ₄	0,3	0,2	0,4	0,2	8,2	0,2	0,5	3,0	4,2	0,4	2,8	3,3	10,1
1 Gas	81	860	587	886	685	-	-	673	575	0	92	2,0%	3,61
Bi													
Spez. Gew.	0,770	0,772	0,771	0,767	0,750	0,765	0,762	0,749	0,743	0,757	0,741	0,684	0,67
A.P.	34,6	32,5	36,8	32,6	17,8	33,2	31,5	27,3	33,6	36,5	42,5	58,7	33,1
- 100°	10,0	14,0	12,0	10,5	34,8	13	16	30,5	31,0	21,5	27,5	43,7	48,1
H	203	208	206	213	199	211	211	216	200	215	223	200	226
Jod-Zahl	71,3	63,7		70,7	62,0	93,2	15,1	3,08	4,98	11,50	48,8	-	-
OS (M/Pb)	60,6/ 78	62/ 79	58/ 76,5	73/ 84	64/ 80,5	65/ 81,3	72/ 86	72/ 86	72/ 85	65/ 82	65/ 83	61/ 83	
OS (Res/Pb)	59	68	68	78	66/ 87,8	68/ 90	80,5/ 95,5	76/ 96	77	72	63/ 86	59, 85,3	
Jod-Zahl 200-230	25,6	31,6		24,0	39,5	38,8	14,1	10,6	10,07	22,33	6,16	9,0	
" " 230							39,1		8,65				
" " HU	51,2	49,0	54,0	48,2	13,5	42,2	37,5	25,2	28,8	20,1	32,3	38,1	
Fahrweise	g. Du.	Rückf.	Rückf.	Rückf.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.
Vers. Nr.	1299	1300	1301	1302	2374	2375	2376	2377	2378	2379	2380	2381	2382

					87,8	90	95,5	96					
							5,95		7,46				
25,6	31,6			24,0	39,5	38,8	14,1	10,6	10,07	27,52	6,14	9,1	
							39,1		6,80				
31,2	49,0	54,0	48,2	13,5	42,2	37,5	25,2	22,2	27,1	28,2	25,5	24,1	
g. Du.	Rückf.	Rückf.	Rückf.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.	g. Du.
1299	1300	1301	1302	2374	2375	2376	2377	2378	3424	3425	3426	3427	

TITLE PAGE

26. 6434 - Benziniierung und katalytisches Eracken.
 Gasoline production and catalytic cracking
 with 6434 catalyst. January 13, 1941.

Frame Nos. 155 - 156

26

A III 1

A. W. W. W.

Kracken, kat

6434 - Benzinsierung und katalytisches Cracken.

Zu anliegender Tabelle sind die Benzinausbeuten und Qualitäten für zwei Mitteldie (7846 verhydriertes Steinkohlen-Sumpfpfenn-Mitteldie und Elverather Gasöl) zusammengestellt.

Die Beispiele zeigen, daß die Ausbeute auf umgesetztes Mitteldie bezogen bei 6434 anscheinend etwas besser ist. Die O.Z. der katalytisch gekrackten Benzine sind etwa 1 Punkt höher, doch liegt dies an höheren Aromatengehalt. Auf O.S. Aromaten bezogen ist die O.Z. gleich, doch sind nach dem A.P. und Spez. Gew. die Hydrierbenzine reicher an Paraffinen und ärmer an Naphthenen. Wie weit sich das auf die Mischoktanzahl auswirkt, wird n. Zt. überprüft.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei Elverather Gasöl mit einer neueren Probe (am 18.10.40) eine viel höhere O.Z. (75 statt 69 allerdings mit mehr Anteilen bis 70⁰) gefunden wurde, als bei den früheren Versuchen.

1 Tabelle

15014

Arbeitsweise	G. Ph.	Z. K.	G. Ph.	Z.
Ausgangsmaterial	Steinkohle-Vorhydr - M'01		Elwerather Gas	
Ausgangsmaterial				
spez. Gew.	0,861	0,877	0,834	0,830
A.P.	+ 39	39	63	64
Siedebereich	147-298	174-312	189-323	191-317
Kontakt	6434	91-A1 (1 mt)	6434	91-A1 (1 mt)
Ausbeute				
Gew. % Benzol (roh)	79	20,5	80	24
Raff.-Verlust	--	5	0	10
M'81	--	72,5	0	69
Gas O ₁ -O ₄	21	4,5	20	4
Koks	--	2,5	0	3
% Gas + Koks/Bi+Gas + Koks	21	25 %	20	22,5 %
Benzol spez. Gew.	0,705	0,730	0,718	0,69
A.P.	49	38°	54	35
B.B.	28	30°	45	30
- 70	26	26	18	26
- 100	55	60	60	51
- 150	90	89	--	85,5
Endpunkt	155	1590/99	147	157
Johzahl	0,3	2,5	1	1
% Paraffine	40	oa 84	65	73
% Naphthene	53		30	21
% Aromaten	6	oa 15	4	5
% Olefine	1	oa 1	1	7
O.Z. Res.				75,5
Not.-Meth.	76,5	78	69	75
" " + 0,12Pb	92		87	92
O.Z. M.M. mit				
0% Aromaten (O.Z.=92)	75,5	75,5	68	74

1) Ofen 308 III v. 18.10.40

TITLE PAGE

27. Katalytisches Kracken über SiO₂-freie Katalysatoren.
Catalytic cracking over SiO₂-free catalysts.
April 10, 1941.

Frans Nos. 157

Hochdruckversuche
LA 558

Vierteljahr.

157

Katalytisches Kracken über SiO₂-freie Katalysatoren
(Vierteljahrbericht)

Für das Jahr 1940 wurden Katalysatoren als Hauptbestandteile SiO₂-freie Katalysatoren verwendet. Die ersten Versuche wurden an Aluminiumsilikaten durchgeführten.

Bisherige Katalysatoren sind meistens Si-Al-Katalysatoren. Die Hauptursache für die geringe Aktivität dieser Katalysatoren ist die Bildung von Katalysatorverlusten. In diesem Bericht werden die Ergebnisse der Versuche über Katalysatoren mit hohem Si-Gehalt beschrieben.

Die Versuche wurden an Katalysatoren mit hohem Si-Gehalt durchgeführten. Die Ergebnisse zeigen, dass diese Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen als Si-Al-Katalysatoren. Die Hauptursache für die geringe Aktivität dieser Katalysatoren ist die Bildung von Katalysatorverlusten. In diesem Bericht werden die Ergebnisse der Versuche über Katalysatoren mit hohem Si-Gehalt beschrieben.

TITLE PAGE

28. Betr.: Bleicherden von Moosbierbaum und Pressburg.
Bleaching earths from Moosbierbaum and
Pressburg. December 21, 1940.

Frame Nos. 158

27.12.1946

A. Th. ...

*Bleicherde
Moosbierbaum
Kell. Knecht*

Betr.: Bleicherden von Moosbierbaum und Pressburg

Verschiedene Bleicherdeproben von Moosbierbaum und Pressburg wurden auf ihre Eignung für katalytisches Cracken untersucht.

Die schon länger zurückliegenden Versuche (s. Ber. für Amerika v. 14.1.39) wird in 50-ccm-Ufen durchgeführt. Es handelt sich um vergleichende Aktivitätsprüfungen. Eine genaue Untersuchung der einzelnen Spaltprodukte wird nicht vorgenommen.

Gegenüber Superfiltral, dessen Spaltaktivität = 100% gesetzt ist, hatten die geprüften Katalysatoren folgende Aktivität:

Bleicherde	Aktivität
Superfiltral	100
N 2 1 (Nobel) Pressburg	96
N 2 2 (")	83
N U 2 (")	79
A Special Moosbierbaum	75
A Superior	71
Standard	67

Die Pressburger Bleicherde N 2 1 hat sich fast annähernd die gleiche Spaltaktivität wie Superfiltral. Die übrigen Proben sind schon deutlich schlechter.

Synthetischer Si-Al-Katalysator hatte bei denselben Stand der Versuche auf derselben Versuchsapparatur folgende Aktivität 13%.

TITLE PAGE

29. Das Verhalten von Crackbenzinen bei der Hydrierung.
The behavior of crack gasolines in the
hydrogenation. October 31, 1940.

Frame Nos. 159 - 161

Das Verhalten von Kradbenzinen bei der Hydrierung.

Kradbenzine

Zusammenfassung

Katalytische Kradbenzine mit hohem Sulfidgehalt lassen sich durch Hydrierung über Kontakt 6718 (Ni-S) in nahezu gesättigtes Benzin überführen.

Durch die Aufhydrierung wird die Oktanzahl von Kradbenzin aus natürlichen Mittelfraktionen nur um etwa 2 bis 3 Punkte niedriger, dagegen sinkt die Oktanzahl von Kradbenzin aus einer synthetisch gewonnenen Mittelfraktion (Propylen-Gasöl) um über 20 Punkte ab.

Die Pb-empfindlichkeit des Kradbenzins wird nach Aufhydrierung erheblich besser.

Ausführung

Kradbenzine mit Endpunkt -200°C aus West-Texas Gasöl und aus einem durch Polymerisation von Propylen (Dr. Christmann) gewonnenen Gasöl wurden in der Kleinapparatur über Kontakt 5058 und Kontakt 6718 aufhydriert.

Bei der Hydrierung über Kontakt 5058 bei 50 atm und 10 MV ging die ursprüngliche Jodzahl des West-Texas Kradbenzins von 140 auf nur 70,4 zurück.

Hydrierung über Kontakt 6718 bei 50 atm und 10 MV erniedrigte die Jodzahl auf 6,34.

Das aus dem Polymerisat gewonnene Kradbenzin mit Jodzahl 212 hatte nach der Aufhydrierung über Kontakt 5058 bei 50 atm und 12,5 MV die Jodzahl 2,6.

Die Oktanzahl sinkt durch das Aufhydrieren beim West-Texas Benzin von 75 auf 72,5 bzw. 72,1, beim Benzin aus dem Polymerisat von 79,5 auf 67.

Aus den Zahlen geht hervor, dass das Benzin aus dem West-Texas Gasöl bedeutend stärker isomerisiert ist als das aus dem Polymerisat gewonnene. Zu berücksichtigen ist allerdings auch, dass das zuerst genannte Benzin aromatisch enthält, während das andere aromatenfrei ist (Siedepunkt $50,5^{\circ}\text{C}$).

In Zusammenarbeit mit

Dr. Grahl

Hydrierung von Benzinen der katalytischen Erzeugung

Katalysator	Einspritz-Produkt	50% 5/10	50% 5/10	Einspritz-Produkt	50% 5/10
Druck	West-Texas	50 atm	50 atm	West-Texas	50 atm
Temperatur	Krackbenzin	10 MW	25 MW	Krackbenzin	10 MW
Spez. Gewicht	0,740	0,744	0,746	0,740	0,740
Anilinpunkt °C	35	38	36	35,6	35,6
Jod-Zahl	140	10,4	0,14	212	212
Gum-Test		0,8	1,2		
H ₂ SO ₄ -Test		5-10	2		
* Paraffine		35,6	60,0		
* Aromaten		1,5	20,0		
* Naphthene		1,1	11,0		
* Olefine	55,0	20,0	1,0	100	100
Siedekurve:					
Beginn °C	32	46	50	32	32
* -100°C	14	43	46	14	14
* -150°C	65	65	64	65	65
* -180°C	84	84	84	84,5	84,5
Endpunkt °C	205	205	198	205	205
Oktanahlen (Mot.-M./Pb)	75/50	75	75	75	75
Ofen/Dat.		5.12.17	10.17		

TITLE PAGE

II. Diesel fuel from Michael process and from coal hydrogenation.

TITLE PAGE

1. Unterteilung der Anlagekosten zur Erzeugung von 100 000 t/Jahr flüssigen Produkten unter Berücksichtigung der Polymerisation des Benzins zu Dieselöl nach dem Syntheseverfahren (Michael) (mit Äthylengewinnung).

Itemization of plant costs for producing 100,000 tons per year liquid fuels (gasoline being polymerized to Diesel oil according to the synthesis process of Michael - including ethylene recovery). November 10, 1939.

Frame Nos. 162 - 166

(1)

Unterteilung des Athylens
100 (CO₂) / 100 (C₂H₄)
Achtteiliger Versuch
Aethyl-Produktion
(mit Athylengewinnung)

Produktion: 74 000 Liter
17 000 Liter
3 000 Liter
1 000 Liter

mit dem Versuchsaufbau
9.1.1929 Angewandte Chem.

1.) Ergebnisse

CO₂-Gehalt
Wassergehalt
Niedrigdruck (Barometer)
Organische Substanz
Kompression
Gehalt

2.) Ergebnisse

1. Stufe
2. Stufe
CO₂-Gehalt
CO₂-Gehalt
Gehalt
Alkoholgehalt
2. Mittelpunkt
Temperatur
Mittelpunkt
Alkoholgehalt

3.) Produktionsaufstellung.

- 1.) Destillation der Industriealkohole
8,94 1/311.
- 2.) Polymerisation von Acrylnitril zu Diamin
1,1 1/311. (Allyl-2-Aminopropanol-1)
1. Stufe 5,1 1/311. (Allyl-2-Aminopropanol-1)
2. " 1,1 " "
A. 15000, einmahl. Aufbereitung
Motoren, Ventillösung
Kontaktkontrollen, sind Zugabe
Bau und Fundamente
Kontrollinstrumente
Elektr. Anschl.
Schichtenplan und Inst.
Ersatzteil. list. 5, 1/311.
Kavariab. geschoben
- 3.) Destillation von 2-Aminopropanol
1,1 1/311. (Allyl-2-Aminopropanol-1)
einer Autoklav- und Destillations-
einheit
- 4.) Raffination des Diamin
Stufen 10 mit 40, 1/311.
Kavariab. list. 5, 1/311.
- 5.) Polymerisation von Diamin
1,1 1/311.
- 6.) Stabilisation von Diamin
1,1 1/311.
- 7.) Polymerisation von Diamin
1,1 1/311. (Allyl-2-Aminopropanol-1)
Phosphorsäure 10, 1/311.
- 8.) Polymerisation von Diamin
1,1 1/311. (Allyl-2-Aminopropanol-1)
Phosphorsäure 10, 1/311.
- 9.) Destillation Niederdruck
10, 1/311.
- 10.) Raffination von Diamin
(bei 40, 1 mit 10, 1/311)
- 11.) Toluolherstellung
- 12.) Partikelherstellung
- 13.) Alkylierung
- 14.) Aussonderungen
- 15.) Unverwertbares

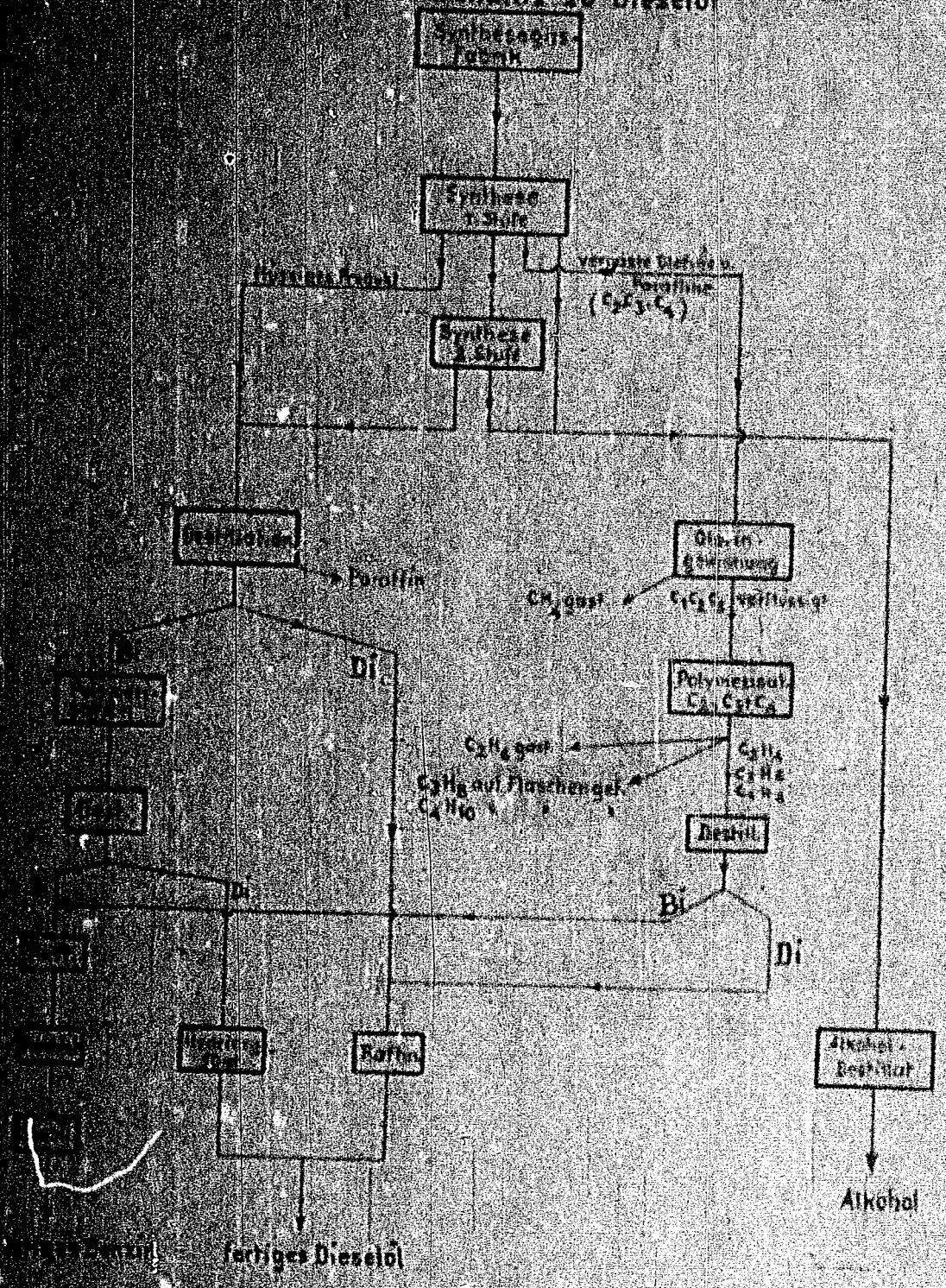
Zusammenstellung:

- 1.) Synthesegasherstellung 10.000.000,-
- 2.) Synthese und Gasolherstellung 14.000.000,-
- 3.) Produktaufarbeitung 1.000.000,-
- 4.) Energieherstellung 1.000.000,-
- 5.) Energieverteilung 1.000.000,-
- 6.) Nebenanlagen 1.000.000,-
- keine Anlagekosten 20.000.000,-
- 7.) Sonstiger Kapitalbedarf 10.000.000,-

Nicht enthalten sind die Kosten einer Anlage für
einer evtl. erforderlich verfahrenstechnischen
des Diesels von

Stellung

Verfahren der CO-H₂-Synthese nach Michael Polymerisation des Benzins zu Dieselöl



13. November 1939/Pr.

②

Vergleichende Darstellung der Produktzusammensetzung

beim Fischer- und beim I.G.-Verfahren (Gaswäscheverfahren).

	drucklos				Fischer				I.G. (Gaswäscheverf.) 20 at.			
	Gew. %	Ole- fine %	O-Ge- halt	Gew. %	Ole- fine %	O-Ge- halt	Gew. %	Ole- fine %	O-Ge- halt	Gew. %	Ole- fine %	O-Ge- halt
Äthylen	-	-	-	-	-	-	-	100	-	8	100	-
Gasöl (C ₃ , C ₄)	11	50	-	5	30	-	5	87	-	22	87	-
Benzin bis 200°	55	35	un- ter	40	18	un- ter	48	70-80	3-4	48	70-80	3-4
Mittelöl 200-320°	24	15	1 %	29	9-9	1 %	-	-	-	-	-	-
200-350°	-	-	-	-	-	-	14	70-80	1 1/2	14	70-80	1 1/2
Paraffin	10	-	-	26	-	-	1	-	?	1	-	?
Alkohole	-	-	-	-	-	-	7	-	-	7	-	-

TITLE PAGE

2. Vergleichende Darstellung der Produktzusammensetzung beim Fischer- und beim I.G.-Verfahren (Gaswäscheverfahren).
Comparison of composition of products in the Fischer process and in the I.G. process.
November 13, 1939.

Frans Nos. 167

Athylen
Gasöl (C ₃ , C ₄)
Benzin bis 200
Mittelöl 200-320°
200-350°
Paraffin
Alkohole

TITLE PAGE

3. Dieselölproduktion und Möglichkeiten,
Actual and possible production of Diesel oil.
October 14, 1940.

Frame Nos. 168 - 169

Hochdruckversuche
10/10 550

Diesel-Produktion

...

a) bestehende Hydrieranlagen

darf

1) Denta

1.000 Liter

2) Böhlen

3) Magdeburg

145 Liter

4) Sella

5) Rilla

1) Bladobrenn 110°C

2) " " 115°C

b) 10. Bad (Kohl) ...

1) Rheinraum ...

2) Ruhr ...

0

1) ...

TITLE PAGE

4. Dieselöl-Produktion in Steinkohl-Hydrieranlagen.
Diesel oil production in coal hydrogenation
plants. June 5, 1941.

Frame Nos. 170 - 175

1. Einleitung

2. Versuchsaufbau

3. Versuchsergebnisse

4. Diskussion

5. Zusammenfassung

6. Literaturverzeichnis

7. Anhang

8. Schlusswort

9. Danksagung

10. Literaturverzeichnis

11. Anhang

12. Schlusswort

13. Danksagung

X

18/11/48

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

He ...

In the ...

Due ...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

184

Tabelle II.

Ergebnisse der Beobachtungen über die Veränderung der Anzahl der Individuen in den verschiedenen Altersklassen im Laufe der Zeit.

Alter (Jahre)	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
0-1	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
2-3	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300
4-5	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
6-7	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
8-9	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
10-11	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
12-13	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
14-15	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275
16-17	12	25	37	50	62	75	87	100	112	125	137
18-19	6	12	18	25	31	37	44	50	56	62	68
20-21	3	6	9	12	15	18	22	25	30	34	37
22-23	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12
24-25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle I.

Ergebnisse der Beobachtungen über die Veränderung der Anzahl der Individuen in den verschiedenen Altersklassen im Laufe der Zeit.

Alter (Jahre)	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
0-1	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
2-3	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300
4-5	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
6-7	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
8-9	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
10-11	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
12-13	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
14-15	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275
16-17	12	25	37	50	62	75	87	100	112	125	137
18-19	6	12	18	25	31	37	44	50	56	62	68
20-21	3	6	9	12	15	18	22	25	30	34	37
22-23	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12
24-25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TITLE PAGE

5. Dieselherzeugung in Steinkohle-Hydrieranlagen.
Diesel oil production in coal hydrogenation
plants. June 5, 1941.

Frame Nos. 17d - 178

Handwritten: 1.1.1.1
Erhöhung des ...

Handwritten: M. H. J. W. L.

1.) Die ...
von ...
mittelbare ...
Aldehydrat ...
Produktion ...
führt die ...
stoffarme ...

Datenzahl Gesamtzahl von ... Bisherige ...		

Handwritten: 18821

Das Stetigkeitsverhalten der
von Leben:

Zeitpunkt

Stetigkeit

Stetigkeit

3.)

Heute

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Heute

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

Die Stetigkeit der Funktion

178

Backs

TITLE PAGE

6. Umstellung einer Gasphase für 200 000 t/ato Auto-
benzin aus Steinkohleverflüssigungs Bi plus
Mittelöl auf Autobenzin plus Dieselöl.
Conversion of a gas phase for 200,000 tons
per year gasoline from liquid phase gasoline
plus middle oil to gasoline plus Diesel oil.
June 16, 1941.

Frage Nos. 179 - 180

Hochdruckversuche in
Lu 558

16.8.1941. W. 179

Umstellung einer Gasphase für 200 000 t/ato
Autobenzin aus Steinkohleverflüssigungs-
Bi + Mittelöl auf Autobenzin + Dieselöl.

	Autobenzin:	Autobenzin + Dieselöl:
<u>Vorhydrierung:</u>		
Einspritzung	27,2 stuto	27,2 stuto
Gasumlauf	109 000 m ³	109 000 m ³
Kammern	2(00)	2(00)
Abstr. Destill.	26,2 stuto	26,2 stuto
Abg. d. Kol.	10,2 * w-Bi-185° 15,8 * M'öl	10,3 stuto Bi-185° 15,8 * Diesel- öl
<u>Benzinierung:</u>		
Einspritzung	15,8 stuto w-Bi 2,7 * b-Bi	
Gasumlauf	23,7 stuto	
Kammern	57 500 m ³	
Abstr. Destill.	11000 bzw. 2(00)	
Abg. d. Kol.	12,7 stuto 14,7 * Bi-185° 7,9 * b-Bi	
Bi-Wäsche u. Stabil.	25,0 stuto	10,3 stuto
Dieselöl-Wäsche		15,8 "
<u>H₂-Verbrauch/Std.</u>	20 000 m ³	14 100 m ³
<u>Hygas-Anfall/Std.</u>	29 * 10 ⁶ kg	14,2 * 10 ⁶ kg
Methan	204 kg	177 kg
Ethan	155 kg	142 kg
Propan	675 kg	390 kg
n-Butan	985 kg	234 kg
iso-Butan	975 kg	236 kg
Produktion pro Jahr	200 000 t/ato Autobi	82 000 t Autobi 120 000 t Diesel- öl.

188221

Propan	675 kg	390 kg
n-Butan	985 kg	234 kg
iso-Butan	975 kg	216 kg
Produktion pro Jahr	200 000 t L-BI Autob1	32 000 t Autob1 126 000 t Dieselöl

18871

Hochdruckversuche Lu 558 180
15.6.1941. Sch. 4

Umsstellung einer Gasphase für 180 000 t L-BI aus Steinkohleverflüssigungsb1 + M1 auf L-BI + Dieselöl.

	L-Benzin	L-Benzin + Dieselöl
<u>Vorhydrierung:</u> 5058		
Einspritzung	27,2 stato	27,2 stato
Gasumlauf	109 000 m ³	107 000 m ³
Kammern	2(00)	2(00)
Abstr. Destill.	26,2 stato	26,2 stato
Abg. d. Kol.	7,8 stato B1 - 150° 18,3 " Mittelöl	5,2 stato B1 - 120° 5,1 " B1 120-150° 19,8 " M1-Dieselöl
<u>Benzinierung:</u> 64347		
Einspritzung	18,3 stato M1 9,8 " b-M1	5,1 stato B1 120-150° 4,2 " 5013-M1'51 5,0 " b-M1'51
Gasumlauf	28,1 stato	14,3 stato
Kammern	56 000 m ³	28 600 m ³
Abstr. Destill.	2(00)	1(00)
Abg. d. Kol.	24,7 stato	12,5 stato
	14,7 stato B1-150° 9,8 " b-M1	7,3 stato B1-150° 5,0 " b-M1
<u>B1-Wäsche u. Stabilis.</u>	22,5 stato	12,55 stato
<u>Dieselöl-Wäsche:</u>		11,6 "
<u>H2-Verbrauch je Std.</u>	21 600 m ³	ca. 17 500 m ³
<u>Hygas-Anfall: je Std.</u>	57 · 10 ⁵ WE	ca. 22 · 10 ⁵ WE
Methan	180 kg	175 kg
Äthan	148 kg	132 kg
Propan	920 kg	638 kg
n-Butan	1090 kg	689 kg
iso-Butan	269 kg	1516 kg
Produktion pro Jahr	180 000 t L-BI	100 000 t L-BI 93 000 t Dieselöl

TITLE PAGE

7. Zur Frage der Herstellung von Spezial-Dieselölen
mit tiefem Stockpunkt und hoher Cetanzahl.
Concerning the production of special diesel
oils with low pour point and high cetane
number April 7, 1943.

Frame Nos. 181 - 192

Hochdruckversuche
in 1935

Zur Frage der Verteilung von
Stickstoff und Wasserstoff

- 1.) Die aus Steinkohlengas erhaltene, bei 600 at in 500 cm³ Gas erhaltene, nichtdestillierbare mit Stickstoff mischbare Gasfraktion maximal 47% Es wurde deshalbe durch Versetzen mit Fraktionen aus der Fraktionierung durch Einhaltung eines Stickstoffdruckes
- 2.) Zu diesem Zweck wurden die Gasfraktionen mit 20-Fractionen aus:
a) 5376-600 at Hydrierprodukt des Versuches 1111, das bei 5376 at schwerflüchtig ist (vgl. Tabelle I in Anhang 1)
b) Brauchwasser Kohlen 1 1933 auf 1000 at (vgl. Tabelle I in Anhang 1)
- Bei den Stickstoffdruckversuchen wurde festgestellt, dass die Gasfraktionen fast linear von 30 in der 175-200-Fraktion auf 60 in der 350-375-Fraktion an. Die 20-Fraktion hat einen Stickstoffdruck unter 100 at.
- Die Gasfraktion aus Versuch 1111, die bei 5376 at in der 175-200-Fraktion auf 60 in der 350-375-Fraktion an, hat einen Stickstoffdruck unter 100 at.
- Diese Gasfraktion mit 20-Fraktion aus dem Versuch 1111 stellt die Gasfraktion dar, die bei 5376 at in der 175-200-Fraktion auf 60 in der 350-375-Fraktion an. Die Gasfraktion ist ein Produkt der Destillation.
- 3.) Die bei Mischungen aus dem Versuch 1111 und verschiedenen Fraktionen aus dem Versuch 1111 erhaltene Gasfraktion mit Stickstoffdruck unter 100 at.
- In der folgenden Tabelle sind die Gasfraktionen aus dem Versuch 1111, die bei 5376 at in der 175-200-Fraktion auf 60 in der 350-375-Fraktion an, dargestellt. Die Gasfraktion ist ein Produkt der Destillation.

In 100 Teile Steinkohlengas 800 bis 350 at erhalten wertig	Stickstoff- druck	Stickstoff- druck
1.) ohne Zusatz		
2.) + 27 Teile Gasfraktion 175-200	40 at	
3.) + 38 Teile " " " " " "	50 at	
4.) + 41 Teile " " " " " "	60 at	
5.) + 50 Teile " " " " " "	70 at	
6.) + 35 Teile " " " " " "	80 at	
7.) + 100 Teile " " " " " "	90 at	
8.) + 27 Teile " " " " " "	100 at	

4.) Die bei Mischungen aus dem Versuch 1111 und verschiedenen Fraktionen aus dem Versuch 1111 erhaltene Gasfraktion mit Stickstoffdruck unter 100 at.

Dr. Peter
Dr. Günther

Dr. Schiller
Dr. Deh

In ... der ...
punkt -90° ...
Produkt ...
Siedefractionen ...
stinkt. Die ...
und auf ...

A. Dieselöl ...

- a) In einer ...
Beginn ...
unterschieden ...
viskosität. Auch die ...
Flügel) von ...
ist der ...
beträchtlichen ...
beträgt seiner ...
um 2 Punkte ...
- b) In einer ...
festgehalten ...
375° hergestellt ...
A.F., Viskosität ...
an der ...
unter -90° ...
präger ...
ren aber ...
empfehlenswert ...
Temperatur-Kurve ...
Stoßpunkt ...

B. 25°-Fraktionen ...

Acht 25°-Fraktionen ...
die Gesamtdieselöle ...
untersucht. Die ...
angeführt. Mit ...
spez. Gewicht, A.F., ...
an sauren Ölen ...
der Fraktionen ...
an. Darüber ...
auf schließen ...
Charakter haben ...
nischen Seitenketten ...

der Fraktionen, die ...
schließen. Die ...
unterhalb 170° ...
der Stoßpunkt ...
werte um 0° ...
ungen geradlinig ...
in der Fraktion ...
bis 350° fallen ...
Gehalt an sauren ...
375° nur sehr ...

Der Rückstand ...
tlophen zerlegt ...
272°). Die ...
A.F. 68°. Die ...
105° und ...
272°/6 ...
viel paraffinische ...

C. Dieselöl ...

- a) Bei festgelegtem ...
Bereich 160-220° ...
punkt, Viskosität ...
war relativ wenig ...
- b) Bei festgelegtem ...
geringe ...
zahl von ...
Stoßpunkt ...
Dieser lag ...
bei -11°.

D. 25°-Fraktionen ...

Die Untersuchungen ...
25°-Fraktionen ...
das spez. Gewicht ...
relativ wenig. Der ...
siesischen Produkt ...
steigt von +22° ...
+3 in der ...
allen Fraktionen ...
höheren Fraktionen ...

E. Diagramme ...

Auf Kurvenblatt I ...
des hydrierten ...
aufgetragen. ...
Werten zu ...
Stoßpunkt ...
In Hinblick ...
Stoßpunkt von ...
tanzahl ergibt ...

und Cetansäureäthern

In Steinkohlprodukt... die Fraktionen... Aurbente... den Cetansäure... einen Stockpunkt... ist dies hinsichtlich... sulfidisch... unter -70°C und dabei die Cetansäure...

Bei der Erdölfraktion... höher. Nur die unterste... unter -80°C... Produkt durch erheblich... 175-200°C hat bei... Steinkohlprodukt... Spielraum bietet, wäre... unteren Fraktionen... Einhalten eines Stockpunkts... Entsprechende... Grundlage der... Beton errechnet... unteren... 200-300... -250, -270... lösen.

Das Gebrauch... lautet: Es soll durch... Erdölfraktion... werden.

A) wie... Diagramm... Kohleprodukt... Erdölfraktion...

B) welche Cetansäure... bei A... Cetansäure... 50, 2. Dies ist die Cetansäure...

C) auf der... allen... mit Stockpunkt... ist dabei Cetansäure...

Da... man... gehen...

Dieselöl

1.)	100%	Erdöl-Fraktion 175-200°C	+ 0%	Strichöl -51 bis 100-100°C	170
2.)	60%	"	"	"	170
3.)	40%	"	"	"	170
4.)	36%	"	"	"	170
5.)	33%	"	"	"	170
6.)	24%	"	"	"	170
7.)	11%	"	"	"	170
B.)					170

unter der... gestellt... waren, die... wer Spalte...

Wie diese Werte zeigen, wäre es vorzuziehen, die für die
geforderten Spezialdestillate mit tiefen Siedepunkten und einer An-
zahl niedrigsiedender Fraktionen paraffinreicherer Kohle zu verfu-
gen und nicht auf die Kohlehydratdestillation zurückzugreifen, wie
1. auf diesem Wege die erforderliche Menge zu beschaffen ist und
hinsichtlich der Viscosität der Kohle sowie der Fraktionen
keine speziellen Forderungen bestehen, welche jedoch auf diese Weise
die benötigte Menge Spezialdestillat nicht übersteigt, dieses Kohle-
öl kann durch Benzin aus dem Öl und der Kohlehydratdestillation
gleichzeitig höheren Abfälligen der Kohle durch die Destillation
erheblich gesteigert werden, wobei geringe Veredlungsarbeiten der Kohle
tatsächlich in Kauf genommen werden kann. Entsprechende Zahlen sind
in der obigen Texttafel in der letzten Spalte angegeben.

Tabelle II.

25°-Fraktionen aus dem Abtreiferprodukt der 600 st/2176-Hydrierung von Steinkohle-

abtreifer schwerflüchtigen Anteile: (Ofen 322-323 vom 15.-28.12.42)

Fraktion	175 - 200	200 - 225	225 - 250	250 - 275	275 - 300	300 - 325	325 - 350	350 - 375	RU > 375
% am Abtreifer	2,7	2,9	5,7	4,7	11,6	20,9	26,3	15,2	8,0
Farbe	farlos	farlos	farlos	gelblich	gelblich	gelblich	weiß	dkl/gelb	braun
Spez. Gew./20°C	0,827	0,849	0,865	0,884	0,900	0,919	0,932	0,931	0,924
A.P. °C	46,5	48,5	52,3	56,0	58,0	60,0	63,0	63,0	64,5
Viskosität M/20°C	1,18	1,21	1,27	1,38	1,51	2,16	3,39	5,75	-
Klumpunkt °C	40	50	75	94	109	119	142	140	-
Gefrierzahl	36	36	33	42	47	49	49	52	-22
Siedepunkt °C	70	70	70	70	72	58	24	2	-22
Stadepunkt	172	197	221	245	271	291	321	343	-
←-175°C	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0	-
200	30,5	31,0	31,5	32,0	32,5	33,0	33,5	34,0	-
225	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250	-	-	-	-	-	-	-	-	-
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
325	-	-	-	-	-	-	-	-	-
350	-	-	-	-	-	-	-	-	-
375	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% Fraktion	172	197	221	245	271	291	321	343	-
% am Abtreifer	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
A.P. °C	46,5	48,5	52,3	56,0	58,0	60,0	63,0	63,0	64,5
Viskosität M/20°C	1,18	1,21	1,27	1,38	1,51	2,16	3,39	5,75	-
Klumpunkt °C	40	50	75	94	109	119	142	140	-
Gefrierzahl	36	36	33	42	47	49	49	52	-22
Siedepunkt °C	70	70	70	70	72	58	24	2	-22
Stadepunkt	172	197	221	245	271	291	321	343	-
←-175°C	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0	-
200	30,5	31,0	31,5	32,0	32,5	33,0	33,5	34,0	-
225	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250	-	-	-	-	-	-	-	-	-
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
325	-	-	-	-	-	-	-	-	-
350	-	-	-	-	-	-	-	-	-
375	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle I.

Dieselöl verschiedenen Siedebereichen aus dem Abtreiferprodukt der 600 st/2176-Hydrierung von Steinkohleabtreifer schwerflüchtigen Anteile: (Ofen 322+323 v. 15.-28.12.1942)

Fraktion	180 - 200	200 - 225	225 - 250	250 - 275	275 - 300	300 - 325	325 - 350	350 - 400	375
% am Abtreifer	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Spez. Gew./20°C	0,827	0,849	0,865	0,884	0,900	0,919	0,932	0,931	0,924
A.P. °C	46,5	48,5	52,3	56,0	58,0	60,0	63,0	63,0	64,5
Viskosität M/20°C	1,18	1,21	1,27	1,38	1,51	2,16	3,39	5,75	-
Klumpunkt °C	40	50	75	94	109	119	142	140	-
Gefrierzahl	36	36	33	42	47	49	49	52	-22
Siedepunkt °C	70	70	70	70	72	58	24	2	-22
Stadepunkt	172	197	221	245	271	291	321	343	-
←-175°C	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0	-
200	30,5	31,0	31,5	32,0	32,5	33,0	33,5	34,0	-
225	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250	-	-	-	-	-	-	-	-	-
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
325	-	-	-	-	-	-	-	-	-
350	-	-	-	-	-	-	-	-	-
375	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle III.

Diese Tabelle vom höheren Siedebereichs aus Erweichungsbereich (P 1203).

Fraktion	180 - 300	200 - 325	220 - 325	200 - 300	200 - 325	200 - 350
% Verfall	10,9	12,9	15,7	13,2	12,9	12,5
% Dichtmaß	30,8	29,2	26,3	23,4	23,2	36,9
% Fuchstrand	53,3	57,9	58,0	63,5	57,5	50,6
spez.-Gewicht/20° C	0,807	0,812	0,815	0,805	0,812	0,815
Anilinpunkt °C	73,0	74,0	75,5	72,5	74,0	76,0
Viskosität/20° C	1,27	1,30	1,32	1,25	1,30	1,33
Fleischpunkt °C	70	75	63	68	75	75
Gelepunkt °C	67	57	50	57	57	57
Siedepunkt °C	-	-22,5	-20,5	-28,0	-22,5	-11,0
Siedetemperatur °C	187	206	220	198	206	201
% -200° C	7,0					
	12,5	11,0	4,5	21,0	13,0	10,0
	25,0	40,0	21,5	55,5	40,0	29,5
	27,0	35,0	60,0	80,5	55,0	49,0
	30,0	35,5	85,0	94,5	85,5	73,5
	33,0	37,0	95		97,0	91,5
Siedepunkt °C	322/33,0	335/33,0	355/31,0	311/33,5	337/33,0	356/33,0
Reaktionszeit	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0

25° Praktisch

aber

Fraktion	175
% im Abstreifer	175
Probe	
spez. Gew./20° C	0,807
A. P. °C	73,0
Viskosität/20° C	1,27
Fleischpunkt °C	70
Gelepunkt °C	67
Siedepunkt °C	70
Siedetemperatur °C	172
% -185° C	
	12,5
	25,0
	27,0
	30,0
	33,0

% -185° C	175
	175
	175
	175
	175
	175
	175
	175
	175
	175
	175

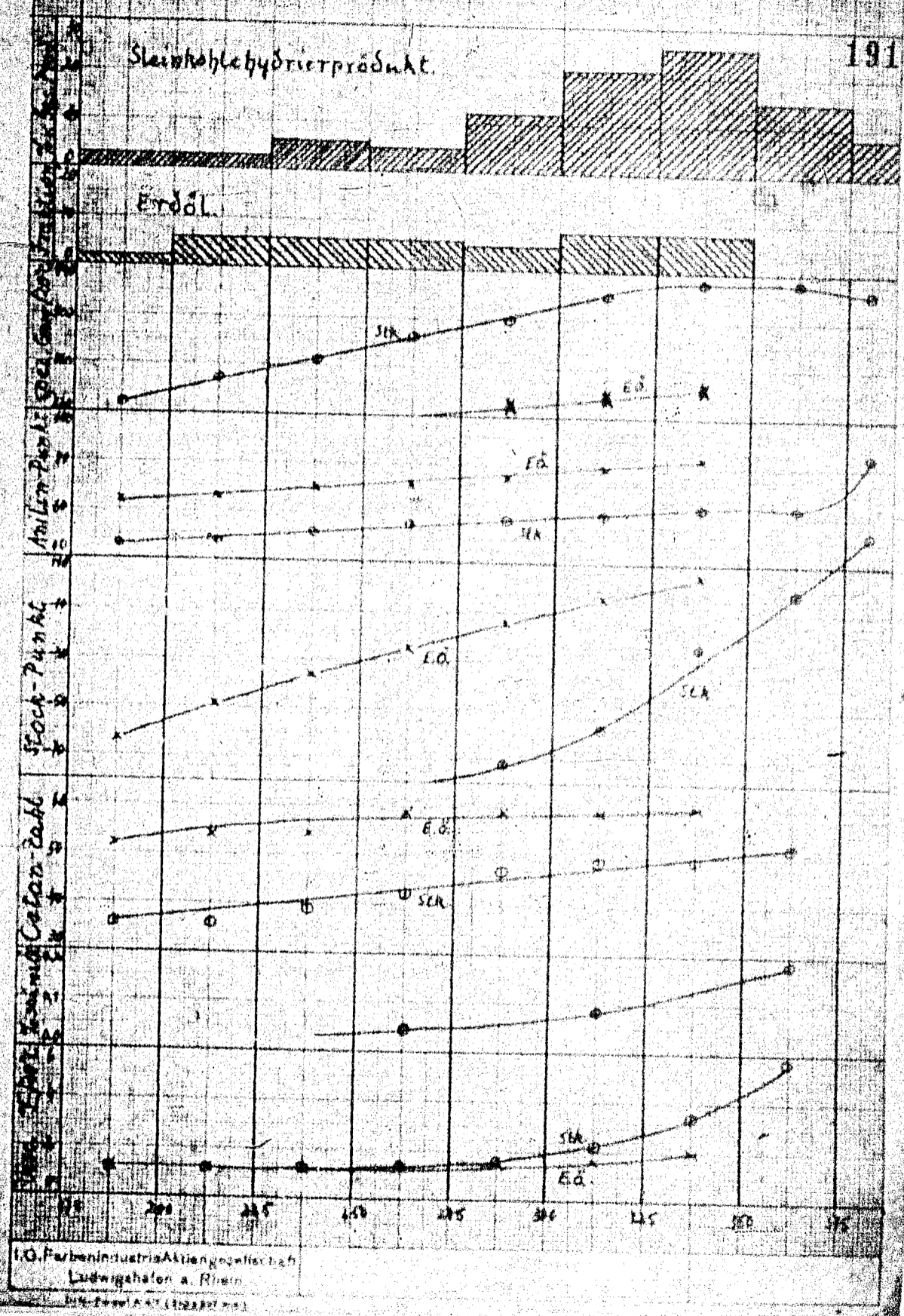
20,100 C

Table IV.

22 - Final 1950 and Brechnaler 1951.

Final 1950	200 - 225	225 - 250	250 - 275	275 - 300	300	325	325 - 350	Final 1951
5.4	5.0	5.6	4.3	5	3.1	5.477		
0.13010	0.13010	0.13010	0.13010	0.13010	0.13010	0.13010	0.13010	0.13010
0.756	0.756	0.756	0.756	0.756	0.756	0.756	0.756	0.756
0.911	0.911	0.911	0.911	0.911	0.911	0.911	0.911	0.911
1.210	1.210	1.210	1.210	1.210	1.210	1.210	1.210	1.210
1.320	1.320	1.320	1.320	1.320	1.320	1.320	1.320	1.320
97	97	97	97	97	97	97	97	97
59	59	59	59	59	59	59	59	59
14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
209	209	209	209	209	209	209	209	209
321	321	321	321	321	321	321	321	321
0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843
57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5
1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
134	134	134	134	134	134	134	134	134
60	60	60	60	60	60	60	60	60
4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
350	350	350	350	350	350	350	350	350
0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843
57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5
1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
134	134	134	134	134	134	134	134	134
60	60	60	60	60	60	60	60	60
4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
350	350	350	350	350	350	350	350	350
0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843	0.843
57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5	57.5
1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
134	134	134	134	134	134	134	134	134
60	60	60	60	60	60	60	60	60
4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
350	350	350	350	350	350	350	350	350

Diagramm I: Die Löslichkeitsverhältnisse von 25-Fraktion
aus dem Steinkohlengasprodukt u. aus paraffinigen Erdöl



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein