

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

3453-30/5.01-6
Oberhausen-Holten, den 15. November 1944
cl/Se.

Progress Reports of Research Programs 1944

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Monatsbericht Oktober 1944.

Eine geregelte Versuchstätigkeit war nur in der Zeit vom 1. bis 6. Oktober möglich; dann wurde durch einen Luftangriff auf das Werk ein weiteres Arbeiten unmöglich gemacht. Die in der kurzen Zeit durchgeführten Versuchsreihen konnten nicht abgeschlossen werden. Wir werden nach Wiederaufnahme der Versuche abschließend über die Ergebnisse berichten.

Blum

Oberhausen-Holtten, den 17.10.1944
Ol/Se.

Herren Professor Dr. M a r t i n
Direktor Dr. H a g e m a n n

Betrifft: Monatsbericht September 1944.

3744: Die Entchlorung von Restbenzin verläuft mit Zinkspänen allein bei 10 atü Druck 190°C nicht so günstig wie bei Einsatz eines Gemisches von Zink und Granosil (vgl. Juni-Bericht S.1) der Chlorgehalt sinkt auf etwa 235 mg/kg.

3794: Es wurden 15 Öle verschiedenster Typen durch Mikroverbrennung analysiert; aus den C- und H-Werten konnten klare systematische Zusammenhänge leider nicht abgeleitet werden. Öle aus Kreislaufbenzin scheinen mehr H₂ je 100 C zu enthalten als solche aus Crackbenzin. Gewinnt man aus Crackbenzin Öl in 7 Stufen durch Einsatz kleiner AlCl₃-Mengen und Entfernen des jeweils gebildeten Polymerisates mittels Destillation (3776), so wird das erhaltene n-Öl immer reicher an Wasserstoff; auch nimmt die Summe % C + % H₂ stetig zu:

<u>Öl aus Stufe</u>	<u>C + H₂</u>	<u>H₂/100 C</u>
2	98,96 %	15,47
3	99,74	15,70
5	99,81	16,62
6	100,02	16,68

3844: Auf der Basis eines synth. Destillates V₅₀ = 8°E wurden weitere 50 verschiedene Hochdruckschmieröle hergestellt, von denen eine Anzahl sich im 4-Kugelapparat sehr gut bewährte. Die Versuche werden weitergeführt und von Herrn Dr. Schaub ausgewertet (vgl. Nr. 3711 Maibericht).

Synthesen mit Crackbenzin

3839, 3840, 3841: Ersetzt man das $AlCl_3$ ganz oder zur Hälfte durch aktiviertes Aluminium und HCl-Gas (15 % Überschuss), so ergibt sich in den noch nicht abgeschlossenen Vergleichsreihen je 10 Synthesen folgendes Bild:
Einsatz 2,5 % $AlCl_3$, in 3 1/2 Std. von 20° - 60°, dann 6 Std. 95°, HCl-Gas in 4 Std. einleiten.

	<u>Al + HCl allein</u>	<u>1/2 (Al + HCl) 1/2 $AlCl_3$</u>	<u>$AlCl_3$ allein</u>
n-Öl Ausbeute	51,4 %	56,3 %	59,5 %
" V ₅₀	7,3°	10,4°	15,-°
Kontaktöl gebildet	7,2 %	5,6 %	4,6 %

3833, 3837, 3838: (Vgl. August-Bericht S. 1) Ein Crackbenzin wurde in 3-facher Form 1) undestilliert, nicht-neutralisiert, 2) neutralisiert, 3) als Fraktion 60 - 200°, neutralisiert, in 7 Stufen zu Öl umgesetzt. Die Analysenwerte verändern sich im allgemeinen stetig im Sinne einer Qualitätsverbesserung:

	1	2	3
VP	2,22 → 1,50	2,60 → 1,56	1,95 → 1,57
Stockpunkt	-3° → -44°	+5° → -40°	-9 → -35°
Jodzahl	116 → 33	98 → 43	73 → 44
Harzasphalt	20,6 → 3,8 %	21,7 → 2,5 %	11,4 → 2,9 %
V ₅₀	48,5 → 11,9°	167 → 14,1°	34,2 → 10,7°

3666, 3678: (Vgl. Berichte Mai u. August) Die Versuche, die C₇-Fraktion, 80 - 100° siedend, durch drei Destillationsstufen in 1° schmale Siedestreifen aufzuteilen, wurden abgeschlossen. Die Synthese dieser schmalen Streifen ergab folgendes:

Fraktion	Anteil im Fein- schnitt 80 - 100°	VP des Öles
bis 79°	5,40 Gew. %	2,20
93 - 94°	10,06 "	1,83
94 - 95°	58,73 "	1,64
95 - 96°	3,27 "	1,78
96 - 97°	2,83 "	2,21
97 - 98°	4,06 "	Sp.
98 - 99°	2,34 "	Sp.

Wie die Polhöhen der Öle, senken sich in den Siedestreifen

Dichte und Brechungsindex der Benzine bis zu einem Minimum bei 95°, um dann wieder stetig anzusteigen.

3788: Die Maßnahme, mit 8 %iger Natronlauge gewaschenes Crackbenzin zusätzlich mit Tonsil bei 20°, dann 70° zu reinigen, wirkt sich überraschenderweise in der Kaltsynthese nicht als förderlich aus:

	<u>nur Natronlauge</u>	<u>auch Tonsil</u>
Anzahl Synthesen	5	5
AlCl ₃	3 %	3 %
n-Öl Ausbeute	61,5 %	60,5 %
" V ₅₀	25,8°	23,8°

Das Ausgangsmaterial war arm an tiefsiedenden Kohlenwasserstoffen: Siedebeginn 63°, 10 % bis ca. 100°C.

Versuche mit Kreislaufbenzin

3713: (Vgl. August-Bericht S. 2) Die Fortsetzung der Heißraffination von nicht neutralisiertem Benzin über Tonerde war durch die häufigen Alarime überaus erschwert; das in der Apparatur erreichte Gleichgewicht wurde fast in jeder Schicht gestört. Der Kontakt hatte 84 Tage gut gearbeitet; dann konnten OH-Zahlen unter 1 nicht mehr erreicht werden.

3822/3823: (Vgl. August-Bericht) Hier ist in der Heißraffination über Al₂O₃ neutralisiertes und nicht neutralisiertes Benzin verglichen. Auffallenderweise scheidet ersteres im Verdampfer mehr C-reiche Zersetzungsprodukte ab.

3835/3836: In Vergleichsreihen je 10 Synthesen wird nachgewiesen daß ein Zusatz von 0,2 % roher Phenthiazinschmelze zum Benzin vor der Polymerisation Ausbeute und Viskosität des n-Öles etwas drückt.

	<u>ohne Phenthiazin</u>	<u>mit Phenthiazin</u>
n-Öl Ausbeute	49,1 %	48,4 %
" V ₅₀	19,2°	17,9°

3781: Führt man mit einem über Al_2O_3 von Alkoholen befreiten, dann neutralisierten Co-Kreislaufbenzin unter den bekannten Bedingungen bei 100° die Zulaufsynthese aus, so sinkt auffallenderweise die V_{50} nicht unter 6°E .

Aus der DVA wurden folgende Benzine, Fraktion $60 - 200^\circ$, probeweise auf Öl verarbeitet:

Nr.	Typ	Ofen	vorbek.	AlCl_3	Ölausbeute	V_{50}	VP
3828	Fe	11/14	ZnCl_2	4 %	51,2 %	11,1	1,62
3834	"	FaB //	"	4 %	50,-	15,1	1,72

Blau

Ölversuchsanlage

Oberhausen-Holten, den 14.9.1944
Cl/Sohr.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Monatsbericht August 1944

Infolge des Bombenangriffs vom 18/19. August ging etwa die Hälfte des Berichtsmonates für eine geregelte Versuchstätigkeit verloren. Es fehlte namentlich an der Zuführung von Strom, Gas und Wasser; im Gegensatz zum Juniangriff hatte dieses Mal die Einrichtung des Laboratoriums wenig gelitten; jedoch wurden erneut Gebäudeschäden verursacht.-

3769: Sauerstoffstabiles Öl, hergestellt durch 2 stufiges Erhitzen mit Schwefel und Aluminiumchlorid, wurde vergleichsweise 1) mit Zink und Granoell 2) mit Zink allein entchlort. Es geht um die Feststellung, ob der in unbekannter Konstitution vorliegende S mit dem Metall reagiert und dadurch als Inhibitor unwirksam wird. Der Versuch ist noch im Gang.

Synthesen mit Crackbensin.

3776, 3824, 3825: (vgl. Julibericht S 1) Mangels eines frischen Produktes wurde ein älteres Crackbensin aus der Ölanlage in 3 facher Form 1) undestilliert, nicht neutralisiert 2) als Fraktion 60 - 200°, nicht neutralisiert 3) wie vor, neutralisiert in 7 Stufen bzw. durch heissgeführte Vollsynthese zu Öl umgesetzt. Die I. Stufe mit 0,2 % AlCl₃ z.B. ergab:

	<u>1)</u>	<u>2)</u>	<u>3)</u>
V ₅₀	107°	45,-°	76,-°
VP	2,90	3,31	3,04
VZ	3,44	1,25	1,44

In der Folge der Polymerisationsstufen werden die analytischen Zahlen wie VP, Stockpunkt, VZ, Conradson, Harzasphalt, Jodzahl fortlaufend besser.

3669: (vgl. Halbericht) Die Fortsetzung der Synthesereihe, mit stark erhöhten AlCl₃-Mengen die Fraktion 80 - 100° unan-

setzen, führte auffallenderweise nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute, sondern nur zu vermehrter Kontaktölbildung. Es bleiben Restolefine, die sich nicht polymerisieren lassen. Demgegenüber ergibt die Polymerisation des durch Feindestillation abgetrennten reinen C_7H_{14} ($95^{\circ}C$) ein ganz anderes Bild: sehr geringe Kontaktölbildung, minimaler $AlCl_3$ - Bedarf, gute Umsetzung zu fast farblosem höchstviscosen Öl. Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen.

Versuche mit Kreislaufbenzin.

3713: Die zur Raffination des Co-Benzins verwandte Tonerde arbeitet nunmehr bei meist 350° mit gutem Erfolg 84 Tage; der vorgeschaltete Verdampfer, der die C-reichen Ausscheidungen vom Kontakt fernhalten soll, bewährt sich demnach.

3822/3823: Hier sind Benzine in ihrem Verhalten über Tonerde verglichen, wenn sie vor der Heißraffination neutralisiert oder nicht neutralisiert werden. Die befürchtete Isomerisation macht sich nur beim Anfahren des neutralisierten Materials geltend; die Polhöhen liegen hier laufend etwas höher, im Mittel = 1,68 gegen 1,64 bei nicht neutralisiertem Benzin.-

Über die kurzzeitigen Versuche im gasbeheizten Kleiofen ist ergänzend zu sagen:

3770: Das Überleiten von nicht neutralisiertem Co-Benzin bei 350° über Glasringe ohne Vorverdampfer führt nicht zur Isomerisation.

3780: Das gleiche gilt für Natronkalk anstelle von Glasringen.

3778, 3821: A Kohle dagegen wirkt schädlich; die VP der Öle verschlechtert sich auf 1,87 !

3826, 3829: Neutralisiertes Benzin, das ohne Verdampfer direkt als Flüssigkeit bei 350° auf Glasringe tropft, scheidet ganz offensichtlich weniger C-reiches Harz auf den Ringen ab als nicht neutralisiertes. Es tritt keine Isomerisation, allerdings auch keine Dehydratation der Alkohole ein.-

3777: Analog 3772 (Julibericht S 3) wird über Al_2O_3 gereinigtes, dann neutralisiertes Co-Benzin in 2 Stufen polymerisiert.

3774, 3775: Es werden auf den beiden Wegen 1) 7-stufige Kaltsynthese 2) einmalige Heißsynthese erhalten:

	aus nicht neutralis. <u>Co - Benzsin</u>	aus neutralis. <u>Co - Benzsin</u>
durch 7 Stufen	46,8, % n-Öl	48,8 % n-Öl
einmalig heiß	45,3 % "	42,8 % "

Das umfangreiche Analysenmaterial aus diesen verschiedenen Synthesestudien wird nach Abschluss gesondert zusammengefasst.

3679: Die im Versuch 3685 erhaltene Co-Benzinfraktion C₁₃ ergab nach Raffination mit kalter Zn Cl₂-Lösung bei 40 % Olefinen ein Öl VP = 1,49; V₅₀ = 8,9° E. Gesamtanalyse folgt.

3680, 3686: Analog wurde die nächsthöhere Siedefraktion C₁₄ untersucht und verarbeitet; auch hier fällt ein niedrigviscoses Öl an VP = 1,49 V₅₀ = 8,2° E. Der Olefingehalt betrug im Ausgangsbenzin nur ca 32 %.

Aus der DVA wurden folgende Benzine, Fraktion 60 - 200°, probeweise auf Öl verarbeitet:

Nr.	Typ	vorbehandelt	AlCl ₃	Ölausbeute	V ₅₀	VP
3771	Co	nicht	9 %	38,5 %	16,8	1,68
"	"	ZnCl ₂	4 %	37,3 %	10,7	1,66

An Versuchsölen übernahm der Prüfstand 200 l Destillatöl K 2009, V₅₀ = 6,4°, das aus normalem Betriebsöl von uns herausgeschnitten worden war.

Clav

Oberhausen-Holten, den 10. August 1944
Cl/Se.

Herren Professor Dr. M a r t i n
Direktor Dr. H a g e m a n n

Betrifft: Monatsbericht Juli 1944.

3689: Das Crackbenzin der Ölanlage hatte lt. Untersuchung der
Monatssammelproben

im Juni OH-Zahl = 0,45

im Juli OH-Zahl = 1,34

3677: In 12 Versuchen wurde ein normales Öl $V_{50} = 14,1^{\circ}E$ bei
 160° bzw. 140° mit Sauerstoff 1 bis 24 Std. gealtert. Alle
Analysenwerte haben, wenn auch unregelmäßig, eine mit der
Dauer steigende Tendenz. Bei den Langversuchen macht sich das
Schäumen der Öle störend bemerkbar. Mit der Zeit geht der
Sauerstoffverbrauch deutlich zurück. Die Veränderungen im Öl
sind wie erwartet bei 160° erheblicher als bei 140° . Der Ver-
brauch an O_2 erweist sich als charakteristische Meßzahl, der
Kühlufteinsatz dagegen nicht.

Synthesen mit Crackbenzin

3776: Einen wichtigen Einblick in den Ablauf der Synthese gibt
ihre Aufteilung in 7 Stufen durch Einsatz kleiner $AlCl_3$ -Mengen,
nach jeweiligem Abdestillieren des Benzins vom gebildeten

Polymerisat. An n-Öl wurden, umgerechnet auf 1 % $AlCl_3$, erhal-
ten:

- | | | | |
|----------|----------------|------------------------------|----------------|
| 1. Stufe | 0,2 % $AlCl_3$ | = 4,8 % n-Öl je 1 % $AlCl_3$ | aus 100 Benzin |
| 2. " | 0,4 " | = 5,- | " " |
| 3. " | 0,4 " | = 8,8 | " " |
| 4. " | 0,4 " | = 10,- | " " |
| 5. " | 0,4 " | = 12,8 | " " |
| 6. " | 0,8 " | = 39,- | " " |

Das Öl der 1. Stufe hatte besonders schlechte Zahlen: VP = 2,90
VZ = 3,4, Harzasphalt = 44,5 %. Die V_{50} betrug $107^{\circ}E$! -

Versuche mit Kreislaufbenzin

Die Heißraffination des Benzins wurde nach Fertigstellung eines neuen Ofens, als Ersatz für das bei dem Luftangriff zerstörte Aggregat, fortgesetzt.

3713: Zur Verwendung kam ein Al_2O_3 -Kontakt, der bereits 67 Tage gearbeitet hatte. Das nicht neutralisierte Benzin tropft jedoch jetzt nicht mehr direkt auf die Tonerde, sondern wird gesondert verdampft und zwecks Abscheidung störender Kohle bis 350° überhitzt. Bis jetzt liegen die OH-Zahlen um 0,3.

3822/3823: Zusammen mit 3713 wird in analoger Weise neutralisiertes bzw. nicht neutralisiertes Benzin über frischer Tonerde raffiniert. Zunächst trat Isomerisation ein, die Polhöhe der Öle stieg auf 1,77 bzw. 1,83, sank aber dann wieder auf den normalen Wert um 1,65.

3733: Tonerde, Typ I, bei 700° calciniert, vermag bei einer Belastung $f = 1,5$ und 340° Eisenkontaktbenzin OH-Zahl = 111 nicht mehr vollständig zu raffinieren; die OH-Zahl sank nur bis 10. Nach Drosselung des Durchsatzes auf $f = 0,75$ und Steigerung der Temperatur auf 350° wurden OH-Zahlen von 2 - 3 erreicht. - Kurzzeitige Orientierungsversuche im schräg gestellten, gasbeheizten Kleinofen ergaben (3770, 3780, 3778, 3821):

3770: Die Kohleabscheidungen aus nicht neutralisiertem Co-Kreislaufbenzin auf Glasringen wirken nicht dehydratisierend.

3780: Natronkalk setzt die OH-Zahl von 28,6 nur auf 21 herab.

3778: Der Effekt von A-Kohle läßt bald nach: Die OH-Zahl verschlechtert sich stetig von 3 bis auf 11 und höher.

3821: Die direkte Zuführung des Benzins zur A-Kohle, ohne vorgeschalteten Verdampfer, wirkt sich schädlich aus.

3773: Bei der kalten Raffination des Benzins mittels ZnCl_2 -Lösung wird in einigen Reihen der Einfluß der Konzentration und des HCl-Zusatzes studiert. Es zeigt sich, daß die Zugabe von fester Soda nicht genügt, um restliche Anteile der Alkoholschicht zu entfernen. Die OH-Zahlen fallen niedriger aus, wenn

man das Raffinat außerdem mit getrocknetem Tonsil schüttelt.

3772: Über Tonerde raffiniertes, nicht neutralisiertes Co-Kreislaufbenzin wurde in 6 Parallelversuchen in 2 Stufen polymerisiert. Die Vorsynthese erfolgte mit $n = 0,1$ % oder 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 oder 1 % $AlCl_3$, die Hauptsynthese mit $(4 - n)$ %. Die Öle der I. Stufe zeigen die gleiche Polhöhe und Viskosität der Hauptsynthese, jedoch schlechten Stockpunkt, sehr hohen Harzasphaltgehalt und schlechte VZ.

3774: Ähnliches Bild gibt die analoge Verarbeitung von neutralisiertem Benzin.

3775: Das nicht neutralisierte Co-Benzin wird wie Crackbenzin in Versuch 3776 in 7 Stufen auf Öl verarbeitet. Ergebnis:

1. Stufe	0,2 % $AlCl_3$	=	7,4 % n-Öl	je 1 % $AlCl_3$	aus 100 Benzin
2. "	0,4 "	=	6,9 "	"	"
3. "	0,4 "	=	10,2 "	"	"
4. "	0,4 "	=	16,1 "	"	"
5. "	0,4 "	=	27,7 "	"	"
6. "	0,8 "	=	24,3 "	"	"

3776: Abgetrennte Fraktion C₁₃ = 7,4 % n-Öl

3685: Die aus Co-Benzin abgetrennte Fraktion C_{13} wird durch Feindestillation aufgeteilt, eingehend analysiert und mit $ZnCl_2$ raffiniert; Synthese ist in Arbeit.

Aus der DVA wurden folgende Benzine, Fraktion 60 - 200°, polymerisiert:

Nr.	Typ	vorbehandelt	Ölausbeute	V_{50}	VP
3756/2	Co	$ZnCl_2$	44,- %	9,9	1,67
3757	Fe	"	52,5 %	14,5	1,65
3758	Co	"	42,3 %	10,8	1,64
3759	Fe	"	55,5 %	12,8	1,64
3765	Co	"	42,3 %	9,5	1,65
3766	Fe	"	29,6 %	18,4	1,58
3767	Fe	"	52,2 %	15,4	1,67

Sonstige Versuche

3779: Acht dehydrierte Benzine - Rottig ergaben bei der Polymerisation Öle mit einer Polhöhe zwischen 2,04 und 1,59.

Destillationen in der technischen Apparatur:

- 1) Für Kolling aus 1750 l Dieselöl Vorlauf bis 200° abtrennen.
- 2) Für Rottig aus 1000 l Fe-Kreislaufbenzin Fraktion 60 - 200° herausschneiden.
- 3) Für unsere Raffinationsversuche aus 850 l Co-Kreislaufbenzin Fraktion 60 - 200° herausschneiden.

Blax

Oberhausen-Holten, den 13. Juli 1944
Cl/Se.

Herren Professor Dr. M a r t i n
Direktor Dr. H a g e m a n n

Betrifft: Monatsbericht Juni 1944.

Die Versuchstätigkeit fand durch den Luftangriff vom 16/17.6. eine jähe Unterbrechung. Nicht allein am Gebäude, sondern auch an der Laboratoriumseinrichtung, insbesondere der empfindlichen Apparatur, traten Beschädigungen auf, die bis jetzt noch nicht ganz behoben werden konnten. Da Handwerker nicht zur Verfügung standen, wurden die groben Wiederherstellungsarbeiten - Einsetzen von Fenstern, Scheiben, Türen - mit eigenen Kräften improvisiert.

1) Versuche mit Crackbenzinprodukten

- 3744: Entchlort man Restbenzin in der Gasphase unter 10 atü Druck mit Granosil + Zinkspänen bei 190°, so sinkt der Chlorgehalt von 2500 auf 120 - 150 mg Cl₂/kg. Eine entsprechende Reihe mit Zink allein ist in Vorbereitung.
- 3676: Bei den Vorversuchen für die Herstellung von 50 l Brightstock Polhöhe unter 1,75 ergab sich folgendes Bild:

	<u>VP</u>	<u>V50</u>	<u>Stockp.</u>
Crackbenzin nicht geschnitten	1,70	31,8°	-36°
" ohne C ₆	1,66	32,9°	-38°
" ohne C ₆ + C ₇	1,62	24,7°	-36°

2) Versuche mit Kreislaufbenzin

- 3713: Selbst nach 67 Tagen zeigt Al₂O₃, Typ I, bei 700° kalziniert, ohne Regeneration kein Nachlassen der dehydratisierenden Wirkung: 61. - 67. Tag OH-Zahl = 0,39. Kontakt war braunschwarz; Gesamtleistung 2,5 m³ Benzin je 1 kg Tonerde.

3745/46: Tonerde, bei 400° kalsiniert, wirkte wie folgt:

	Typ I <u>3745</u>	Typ III <u>3746</u>
Produktionstag	20. - 29.	20. - 30.
Temperatur	350°	350°
OH-Zahl ϕ	0,36	0,39
Produktionstag	32. - 35.	33. - 36.
Temperatur	340°	340°
OH-Zahl ϕ	0,66	1,07

3768: Das nicht neutralisierte Benzin tropfte direkt in den nur mit Glasringen gefüllten, auf 340° erhitzten Reaktionsraum; Dauer 108 Std., OH-Zahl als Mittel von 11 Werten = 2. Die auf dem Glas abgeschiedenen C-haltigen Rückstände hatten also katalytisch gewirkt.

3763/64: Zwei Synthesereihen, mit bzw. ohne Phenthiazin, die mit über Tonerde raffiniertem Benzin angesetzt wurden, zeigen, daß der Synthese eine Neutralisation vorausgehen muß.

3760: Durch Destillation wird ein Öl $V_{50} = 14,7^\circ$ auf fünf verschiedene Viskositätsstufen bis $V_{50} = 26,8^\circ$ eingestellt. Alterung 140° folgt.

3699: (Vgl. Bericht Mai 3696, 3698) $AlCl_3$ -nachbehandeltes, aus Co-Kreislaufbenzin, Fraktion 60 - 200°, hergestelltes Öl hatte bei 330° folgende thermische Stabilität:

	1	2	3	4
$AlCl_3$ zur ob. Schicht	0	0,8 %	1,8 %	3 %
" erhitzen	-	3 h 200°	3 h 200°	3 h 200°
thermische Stabilität 330°				
V_{50} geht zurück auf	79 %	92 %	97 %	94 %

Aus der DVA wurden folgende Benzine, Fr. 60 - 200°, polymerisiert:

Versuchsnr.	Typ	vorbehandelt	Ölausbeute	V_{50}	VP
3754	Co	$ZnCl_2$	41,5 %	8,3	1,63
3755	Fe	"	52,8 %	13,-	1,60
3756/1	Co	nein	39,9 %	16,5	1,67
" 2	Co	$ZnCl_2$	44,- %	folgen	
3757	Fe	"	52,5 %	"	
3759	Fe	"	55,5 %	"	

3) Sonstige Versuche.

3665: Planungsgemisch. Setzt man in einer Syntheseriehe zu 100 Benzin noch 3 % Vakuumdestillat II (150 - 200° 5 mm Hg), so verschiebt sich die n-Ölausbeute praktisch nicht = von 55,2 auf 55,6 %, dagegen nehmen Vak II und Kontaktöl zu.

Im halbertechnischen Maßstab wurden 50 l Brightstook hergestellt, sowie 200 l Synthol für die Sauerstoffabfüllung inhibitiert.

elan

Monatsbericht Mai 1944.

3689: Das Frackbenzin der Ölanlage hatte im 2. Durchlauf einen η_{sp}/c von 2,21 und 1,85.

3677: Bietet man eine Ölprobe den normalen Bedingungen unseres Testes bei 160° mit Sauerstoff verschiedener Länge = 1 bis 12 Std., so steigen die verschiedenen Analysenwerte im Ganzen stetig an; diese Punkte sind nicht zu beobachten. Der O₂-Verbrauch ist anfänglich etwas grösser. Die Kühltluftmengen streuen stark. Die umfangreiche Untersuchung soll die Frage klären, ob der 6 Stundenwert die charakteristische Eigenart des Öls richtig angibt.

3702: ~~Wachstum mit Braunkohle, dann Zink allein bei höherer Temperatur den gleichen Entleerungseffekt hat wie Zink + Ton bei etwas tiefer Temperatur, wurde eine entsprechende Patentanmeldung für ein solches Gemisch zum Patentrecht gemacht.~~

3711: Für den 4. Kugelapparat wurden mit verschiedenen H₂O-Zusätzen 24 Öle angesetzt.

Synthesen mit Frackbenzin.

3676: Gemäss Auftrag Hagemann sollen 50 l Brightstock für das PLM hergestellt werden. Voraussetzung war, dass aus normalem Frackbenzin ohne Schwefel eine VI wurde 1,75 herstellbar wird.

3669: (vgl. 3666 Aprilbericht). Die gesamte Fraktion 80-100° mit 88% Olefinen liefert eine Pilzköle VI = 1,81; nach Trennung in die 2. Fr. 74 bis 24

3678: Teilfraktionen 94-95° (Cz) VI = 1,64 η_{50} = 20,4°
bis 80° (Vorlauf) VI = 2,20 η_{50} = 6,3°

3710: (vgl. 3709 Aprilbericht) Für den 1. Versuch eignet sich Feld 3 fast ebensogut wie Al₂O₃; die Hauptdaten des auf beiden Wegen gewonnenen ersten Polymerisates sind:

	<u>3709 Al₂O₃</u>	<u>3710 Feld 3</u>
V ₅₀	171 bis 48°	52 bis 38°
V ₁	3,8 · 2,7	3,5 · 2,8
Zählzeit	230	230
Hartausbeute	34 bis 38%	33 bis 36%

3784 Die kontinuierliche Kaltzersetzung mit abkühlender Aufheizung wird studiert.

Versuche und Ergebnisse mit Kreislaufbenzin.

Das vornehmliche Arbeitsgebiet im Bereichsmonat war die Polymerisationsv. von Co-Kreislaufbenzin mit Tonerde.

3718: auch nach 60 Tagen 20% der Typ. I, bei 700° Kalzinieren, keine Verminderung seiner Viskosität, 0# Zählzeit $\phi = 0,48$ bei 350°C, Umsatz 2,3 m³ Benzol pro 1 kg Katalysator.

3732, 33, 34: Beim gleichen Typ. I 700° wirkt sich die Steigerung der Belastung bei 340° wie folgt aus. (vgl. Aprilbericht § 2 oben):

$\phi = 1$	0# Zählzeit = ϕ	0,51
" = 1,5	"	0,51
" = 2	"	0,95

3745, 46: Die Benzin, die Kalzinierungstemperatur von 700° auf 400° herabsetzt, noch die Aktivität des Katalysators, aber auch anscheinend seine Wirkung zur Kohlenstoffabscheidung:

Typ. I	350°	0# Zählzeit = 0,55 bis 0,21
" III	"	" 0,47 · 0,3

3667, 3668: Das so vorbehandelte Benzin liefert neutralisierendes auch nach 221 Tagen normales Benzin; ohne Neutralisation geht in 10. Tag über die ölansäure auf 45% zuwachs, mit dem Kohlenstoff wird hart.

- 3747: Hll. halbjähr. Zirkulard 1:1 Limit nicht ein der Kalkproportion
des Benzins 3 mal verwenden.
- 3760: (vgl. 3729 Aprilbericht 22) Der Einfluss steigender Vso auf die Alky-
lierungsfestigkeit wird in einer neuen Reihe noch einmal verfolgt.
Das Co-Kreidöl war in der Kalkproportion gewonnen.
- 3696, 3698: Ein Vergleich zeigt: aus Kreislaufbenzin hergestellte Öle sind
thermisch etwas beständiger als solche aus Frackbenzin, lassen sich aber
schwerer mit Alk3 (bei 200°) stabilisieren.
- 3672: Die Siedepunktion C₁₁ aus Kreislaufbenzin ergibt Öl VI = 1,60
- 3675: " " " " " " " " = 1,57

Aus der Druckversuchsanlage wurden folgende Benzine, Fr. 60-200°, po-
lymerisierbar:

N 3740	Fe	Ölans. benke	41,1%	VI = 1,68
3741	"	"	51,7%	= 1,61
3748	"	"	55,7%	= 1,63
3750	"	"	54,3%	= 1,59
3753	"	"	53,8%	= 1,60
3752	Co	"	49,5%	= 1,59

Louise Versuche.

3662, 63, 64: Werden im Petros 201 je 5 Lyntestoren, im Abänderung der
Versuchsbedingungen 3652-56, metallische Zusätze wie Ni, Co, Fe
nicht zur gesonderten Reinigung der Benzine verwendet, sondern di-
rekt der Polymerisationskammer zugeführt, so macht sich die sehr
bemerkenswerte Verbesserung der Ausbeute und Viskosität mehr
mehr geltend. Ausgang war Planungsgemäß. -

3751: 3 Erdölprodukte Raffinierwerk auf Öl verarbeitet.

4)

In der kältetechnischen Anlage wurden 1000 l hochstabilisiertes Öl für den Versand an das AB-14 vorbereitet.

Claw

Oberhausen-Holten, den 11. April 1944
VL-CH OL/Se.

Herren Professor Dr. M a r t i n
Direktor Dr. H a g e m a n n

Betrifft: Monatsbericht März 1944.

3689: 2 Proben Crackbenzin - Ölbetrieb zeigten OH-Zahlen 6,3 und 2,6.

3666: Eine aus Crackbenzin vorgeschchnittene Fraktion 80 - 100° - C₇ wurde in der 2 m-Säule in 1° schmale Streifen aufgeteilt; mehr als 60 % erwiesen sich als 1-Hepten, siedend 94 - 95°. Synthesen folgen.

3579: Von 36 gelagerten, mit Phenthiasin und AlCl₃ inhibitierten Ölproben sind nach 4 Monaten 3 durch Gallerten trübe geworden.

3716, 3719: Nach 5-maliger Benutzung zeigt sich bei der Entschlammung der oberen Schicht ein Gemisch von Tonsil + Zink dem Metall allein gegenüber überlegen.

3703: Wesentlich für die Patentanmeldung ist, daß die Stabilisierung von Ölen durch S bzw. S + AlCl₃ noch verbessert wird, wenn außerdem Diphenylamin zugesetzt wird.

3704, 3705: Der analoge Wertunterschied gilt, wenn man S bzw. S + (C₆H₅)₂NH vor der Synthese zusetzt und die obere Schicht 4 Std. auf 180° erhitzt.

Versuche mit Kreislaufbenzin: Der weitaus größte Teil der Arbeit im Berichtsmonat wurde auf die Heißraffination von Co-Kreislaufbenzin-Fraktion-60--200° mittels Al₂O₃ verwandt; 3 Versuchsreihen ergaben: 1) 3713 - 15 verschiedene Tonerdetypen: Am besten bewährte sich bezgl. Lebensdauer und Wirkung Typ I der Tokaanlage. Er war nach 30 Tagen ohne Regeneration noch vollaktiv. Mit 1 kg Kontakt wurden bis 1. April 870 kg Benzin gut raffiniert. Nach 18 Tagen allerdings mußten die Rohre freigelegt werden, da die Tonerdekörner im 1. Viertel durch gesinterte Ölkohle verstopft waren. 2) 3721 - 23 verschiedene Alkaligehalte: Kontakte mit hohem Na₂O-Gehalt sind zu wenig aktiv. Mit fallendem Na₂O steigt die Ausbeute an n-Öl. Bei 370° setzt Isomerisierung ein. 3) 3726 - 28 verschiedene Kontaktstrecken: Mit fallender Berührungsdauer gehen Ölausbeute und Raffinationseffekt zurück. Typ III der Tokaanlage ist der schwächste. -

3708, 3720: Die eingesetzten Benzine werden untersucht und ohne Vorbehandlung polymerisiert.

3729: Die erhaltenen Öle werden zum Studium der Alterungserscheinungen in 6 Stufen auf verschiedene Viskosität abdestilliert.

3699: Zum Vergleich des Crackbenzinöles mit dem Kreislaufbenzin-51 wurde der letztere Typ in Form der oberen Schicht mit verschiedenen Mengen $AlCl_3$ bei 200° nachbehandelt.

Die Ofenkontrolle der Druckversuchsanlage ergab: Kobalt 3706 VP = 1,68. 3708 VP = 1,63 / Eisen 3707 VP = 1,70 3712 VP = 1,71 3718 VP = 1,75.

Die Synthesen mit schmalen Siedestreifen, C_9 , C_{10} aus Kreislaufbenzin wurden in Reihenform fortgesetzt.

Clar

Oberhausen-Holten, den 8. März 1944
Abt. HL 01/Sa.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hegemann

Betrifft: Monatsbericht Februar 1944.

3689: Bei fünf Proben Crackbenzin aus Ölbetrieb lagen die OM-Zahlen zwischen 0,67 und 1,77.
3694, 3695, 3697, 3702: Diese Versuchsgruppe beschäftigte sich in Verfolg der Patentanmeldung R 679 mit dem Problem, bei der Entchlorung der oberen Schicht im offenen oder geschlossenen Gefäß die Überlegenheit der Mischung Zink + Bleimittel gegenüber der bekannten Verwendung von Zink allein nachzuweisen.
3703: In analoger Weise wurden auf Veranlassung des Patentantes Beispiele für das Verfahren ausgearbeitet, synthetische Öle durch Zugabe von Schwefel und $(C_6H_5)_2NH$ zu stabilisieren. Größere Mengen Oldestillat V₅₀ = 8° E für Getriebeversuche sind nunmehr fertiggestellt.

Synthesen mit Crackbenzin allein: 3693: Ein normales Benzin lieferte in längerer Synthesereihe bei 25° C 61,1 % n-Öl, V₅₀ = 25,4. Wird $ZnCl_2$ der Polymerisation zugesetzt, so sinkt die Viskosität auf ca. 20°. - 3692: Wird das Benzin durch $ZnCl_2$ -Lösung vorbehandelt und außerdem etwas Phentiazin zugefügt, so geht die Ausbeute auf 58 %, die V₅₀ auf 16,4° E zurück.
3698, 3699: Die Auswirkungen des mit $FeCl_3$ oder $AlCl_3$ durchgeführten "1. Stoßes" auf die Hauptsynthese wurden weiter verfolgt.
3696: Die Nachbehandlung einer frischen oberen Schicht mit $AlCl_3$ bei 200° soll zeigen, ob zwischen Crackbenzin und Kreislaufbenzin grundsätzliche Unterschiede hinsichtlich der thermischen Stabilisierung der Öle bestehen.

Synthesen mit Kreislaufbenzin allein: 3698, 3699: Ja eine Probe ~~Fe- bzw. Co-Kreislaufbenzin~~ diente dem gleichen Zweck wie die zuletzt erwähnte Crackbenzinprobe 3696. - 3691: Bei einem Fe-Kreislaufbenzin konnte die obere Siedegrenze von 200° auf 280° gesteigert werden, ohne daß der Stockpunkt des aus den Benzinen gewonnenen n-Öles schlechter wurde. Bei der Fraktion 60 - 320 sank er aber von -43° auf -24° C. - 3652: C₈ gab ein Öl VP = 1,64 (sehr tief!). Die Ofenkontrolle der Druckversuchsanlage ergab:
1) 3700 Eisen VP = 1,80 2) 3701 Kobalt VP = 1,63.
3713 - 3715: Drei verschiedene, von Spiske hergestellte und bei 700° calcinierte Tonerdeproben zeigten bei 340° (Block) bis jetzt ohne Unterschied eine gute Eignung für die Vorreinigung von Benzin (= Entfernung der Alkohole durch Dehydratation). Der Einfluß von restlichem Alkaligehalt im Katalysator wird gleichzeitig studiert. Nur hohe Na₂O-Gehalte scheinen zu stören.

Synthesen aus Planungsgemisch: Der Vergleich der nachfolgenden Reihen A 10 Synthesen zeigt den günstigen Einfluß von großen $AlCl_3$ -Mengen (5 %) und weitgehender Reinigung des Ausgangsbenzins auf die Ölgewinnung:

3708, 3720: Die eingesetzten Benzine werden untersucht und ohne Vorbehandlung polymerisiert.

3729: Die erhaltenen Öle werden zum Studium der Alterungserscheinungen in 6 Stufen auf verschiedene Viskosität abdestilliert.

3699: Zum Vergleich des Crackbenzinöles mit dem Kreislaufbenzinöl wurde der letztere Typ in Form der oberen Schicht mit verschiedenen Mengen $AlCl_3$ bei 200° nachbehandelt.

Die Ofenkontrolle der Druckversuchsanlage ergab: Kobalt 3706 VP = 1,68 3708 VP = 1,63 / Eisen 3707 VP = 1,70 3712 VP = 1,71 3718 VP = 1,75.

Die Synthesen mit schmalen Siedestreifen, O_9 , O_{10} aus Kreislaufbenzin wurden in Reihenform fortgesetzt.

Plan

Oberhausen-Holten, den 8. Februar 1944
Abt. HL Cl/Se.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Tätigkeitsbericht Monat Januar 1944.

Anfang des Monats wurde das Laboratorium in die neue Ölanlage verlegt. - 3689: Weitere 8 Proben Crackbenzin aus Ölbetrieb zeigten OH-Zahlen um 2,-, einmal sogar bis 4,1. - 3559: In einer 3. Reihe bestätigt sich die Beobachtung, daß die Zumischung eines dünnen Rückstandsöles $V_{50} = 4 - 6$ zu einem 60er Frightstock gleicher Polhöhe die VPH überraschenderweise verbessert. - 3579: Bei der Inhibitorierung eines 7^o-Öles mit 0,5 % rohem Phentiazin genügt schon die 1-stündige Erhitzung mit 0,25 % $AlCl_3$ auf 100° C, um das im Glas aufbewahrte Öl für zweieinhalb Monate klar zu halten (36 Proben). - 3644: Als Beispiel für eine Patentanmeldung wird die entchlörende Wirkung von Bleichmittel und Zink mit dem Metall allein in der Gas- und Flüssigphase verglichen. -

Synthesen mit Crackbenzin allein: 3637, 3682: Eine Reinigung des Benzins mit Natrium erhöht die Ausbeute von 57,3 auf 58,3 % und die V_{50} von 19,9^o auf 21,6^o; sonstige analytische Werte werden nicht beeinflusst. - 3615: Das n-Öl von 22,7^oE enthält nur ca. 49 % 50er Brightstock; der gleiche Gehalt wurde in einem Öl $V_{50} = 17,5$ ^oE gefunden. Eine strenge kurvenmäßige Beziehung zwischen V_{50} des n-Öles und dem Brightstockgehalt besteht nicht. - 3642, 3643: Eine längere Synthesereihe, die den Einfluß der Benzinreinigung von alkoholischen Bestandteilen mittels $ZnCl_2$ feststellen soll, ist angesetzt. - 3650: Nach früheren Beobachtungen ist Eisenhaltiges $AlCl_3$ dem chemisch reinen gleichwertig; es bestätigt sich jedoch nicht, daß bei $6 AlCl_3 / 100$ Benzin 75 % dieser Menge durch $FeCl_3$ ersetzt werden können. - 3640, 3688: Eine Reinigung des Benzins mit kleinen Mengen $AlCl_3$ bzw. $FeCl_3$ durch "1. Stoß" zeigt keine Überlegenheit des $FeCl_3$ bezüglich dieses Raffinationseffektes. In beiden Fällen werden Öle mit VPH = 2,6 - 4 (Vorteil) und $V_{50} = 55 - 140$ E (Nachteil für die Hauptsynthese) abgeschieden.

Synthesen mit Kreislaufbenzin: 3641: Vier Synthesen, bei denen die obere Siedegrenze des Ausgangsbenzins zwischen 200° und 320° variiert wurde, sollen klären, ob der Stockpunkt durch die langen Ketten wirklich ungünstig beeinflusst wird. Je höher dieser Endpunkt liegt, umso schlechter lassen sich die Benzine mit $ZnCl_2$ von Alkoholen befreien. - 3572: Das aus C₆ gewonnene Öl wird in verschiedenen Viscositätsstufen analysiert. 3647: Aus C₇, nach Engler 5 % bis 86°, 95 % 125° siedend, SKZ = 100,3, fiel in 10 Synthesen ein n-Öl an mit VPH = 1,78 $V_{50} = 11,1$, Stockpunkt = -49°. Die analytischen Daten entsprechen einem analogen Crackbenzinprodukt.

Synthesen aus Planungsgemisch: 3645: In der Kaltsynthese 20°, bei Vorlage von 70 % Kontaktöl wurden erhalten mit 4 % $AlCl_3$ $V_{50} = 15,7$, mit 5 % 16,9^o, mit 6 % 21,2^oE.

Versandproben für französ. Gesellschaft Alais, Fröges et Camarque: Im halbertechnischen Maßstab wurden aus Eisenkontakt-

benzin hergestellt 1) Motorenrückstandsöl $V_{50} = 11,2^\circ$,
2) Cylinderöl $V_{50} = 35,2^\circ$ 3) Spindelöl $V_{50} = 1,87^\circ$.

Clav