

15. Juli 1941

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l

Über die Herstellung von Ölen aus Primärprodukten der
Benzin-Drucksynthese (5. Fortsetzung)

Die unter der obigen Überschrift erstatteten 4 Berichte fassen alle die Versuche des Hauptlaboratoriums zusammen, das aus Wassergas bei erhöhtem Druck in technischen Versuchsofen hergestellte Primärbenzin zwar ohne Cracking, aber doch nach geeigneter Vorbehandlung bzw. Reinigung in Schmieröl überzuführen. Hinsichtlich des bei der Hydrierung des Kohlenoxydes (Benzinsynthese) angewandten Katalysators lassen sich zwei Typen unterscheiden: 1. das über Kobalt- 2. das über Eisenkontakt hergestellte Benzin. -

Während wir in der 4. Fortsetzung unter dem Datum des 24. Juni 1941 von der Produktion des Ofens 10, 10. Füllung berichteten und damit einen Kobalttyp behandelten, erfassen wir nunmehr in der vorliegenden Zusammenstellung unsere bisherigen Beobachtungen über die Verarbeitung von Eisenkontaktbenzinen zu synthetischem Öl. In der Hauptsache handelt es sich um ein unter Nr. XXI registriertes, aus dem Ofen 11, 7. Füllung stammendes Produkt, das in einer längeren Arbeitsperiode gesammelt wurde und als mittleres Durchschnittserzeugnis dieser Füllung angesehen werden kann. Der hier verwandte Spezialkontakt kommt, da überholt, in Zukunft nicht mehr in Frage. -

Der Bericht gliedert sich wie folgt:

- I) Bereits früher mitgeteilt: Verarbeitung von 2 älteren Benzinproben (Anl.1)
- II) Untersuchung des Benzins Nr. XXI als Ausgangsmaterial für neue Versuche (Anl.2)
- III) Vorbehandlung und Polymerisation dieses Fe-Benzins XXI (Anl.3 - 7)

I. Hinweis auf die bisher beschriebenen Versuche mit Eisenkontaktbenzin (Anl. 1)

Charakteristisch für die beiden auf dieser Anlage aufgeführten Benzine ist die hohe OH Zahl in der Größenordnung 50 - 57; Produkt 1 mit einer Schwefel-Phosphorsäurezahl von 78 % liefert nach geeigneter Vorbehandlung - hier mittels Hg-aktiviertem Aluminium - 63 % n-Öl von der VPolhöhe 1,65. Also ein sehr gutes Ergebnis!

Das zweite, an Olefinen ärmere Material, lässt sich durch Abdestillieren über PCl_5 oder Na praktisch vollständig von den alkoholischen Bestandteilen reinigen und ergibt an n-Öl bis 54 %; die Polhöhe erreicht einen mittleren Wert von 1,5 bei einer Siedelage des Ausgangsbenzins von 70 bis 180°C.

Beschränkt sich die Vorbehandlung lediglich auf einen Zusatz von CaCl_2 in der Kälte, so bleibt die OH Zahl unverändert und sinkt die Ölausbeute, 5 % AlCl_3 vorausgesetzt, auf 10 % (Vers. 2995/1).

II. Untersuchung des Ausgangsbenzins für neue Versuche
(Anl.2)

Das für die unter III aufgeführten Versuche dienende Benzin war uns Anfang Februar 41 von Herrn Dr. Landgraf überlassen worden. Über seine Herkunft machten wir in der Einleitung einige Angaben. Es umfasst den bis etwa 180° siedenden Anteil dieser Produktion. Die wesentlichen Untersuchungszahlen sind aus Anl.2 ersichtlich. Vergleicht man dieses Material mit dem Typ, der im Ofen 10, 10.Füllung über einem Kobaltkontakt gebildet wurde, - (vgl. Bericht 24.6.41 Anl.2) - so stellt man fest, dass das Fe-Ktbenzin 1) eine SpZahl von 76 % hat, ein Wert, der in dieser Höhe mit Kobaltkontakt nur in den ersten Tagen der frischen Produktion erreicht wurde. Auch die höheren Siedefractionen haben diesen beträchtlichen Olefingehalt.

2) auch die VZ mit 5,0 wesentlich höher als bei Ofen 10, 10.Füllung liegt. Der durch Feindestillation abgetrennte Siederückstand über 175° hat sogar die aussergewöhnliche Verseifungszahl von 26,3!

3) desgleichen mehr alkoholische Bestandteile enthält. Seine OH Zahl ist 57; beim Kobaltbenzin lag der Wert für die Frischproduktion bei 33, er sank dann allmählich bis etwa 20. Es interessiert ferner ein Vergleich der Dichte und des Brechungsindex bei Eisen- bzw. Kobaltbenzin in Anlehnung an die Zahlen, die wir im Bericht v. 24.6.41 auf S 6 für 3 verschiedene Siedefractionen brachten:

d_{20}	51 - 71°	101 - 130°	151 - 175°
Co-Ktbenzin	0,674 → 672	0,718 → 715	0,742 → 739
Fe-Ktbenzin	0,680	0,729	0,754

n_D^{20}			
Co-Ktbenzin	1,3864 → 3855	1,4062 → 4052	1,4188 → 4160
Fe-Ktbenzin	1,3868	1,4080	1,4214

Bei dem über Kobalt gewonnenen Benzin sind also in allen 3 Fraktionen Dichte und Brechungsindex niedriger als beim Eisenkontaktbenzin.

III. Vorbehandlung des Eisenkontaktbensins Nr. XXI (Anl.3-7)

1) CaCl_2 oder Metalle (Anl.3): Das mit Chlorcalcium behandelte, nicht neutralisierte Benzin ergibt nach der Polymerisation mit erheblichen Mengen = 10 % AlCl_3 , ohne Kontaktölbildung, 32,6 % stark viscoses n-Öl. Wie die Konzentration der Olefine im Restbenzin von 52 % beweist, wird nur ein Teil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe umgesetzt. -

Nach dem Na-Test kann eine Ausbeute von 58 % n-Öl mit einer Polhöhe von etwa 1,63 erreicht werden.

Eine gleichgute Ausbeute wird erzielt, wenn man das Benzin im Autoklaven mit 4 % Magnesiumpulver, das durch kleine Zusätze von AlCl_3 aktiviert wurde, längere Zeit auf 1,75 - 220° erhitzt (3088/1). Durch Isolierung des nunmehr alkoholfreien Benzins macht Schwierigkeiten. Trennt man die Kohlenwasserstoffe von dem voluminösen Rückstand durch Filtration, so verläuft dieser Vorgang sehr langsam und unvollständig; erfolgt diese Abtrennung durch Destillation, so muss unbedingt unter vermindertem Druck gearbeitet werden, damit im Interesse einer guten Polhöhe auch die hochsiedenden Anteile mit übergehen. (3088/5). Im Ganzen scheint das Verfahren trotz guter Ölausbeute und reichlicher Kontaktölbildung für den praktischen Betrieb nicht geeignet zu sein.

Andere Metalle versagten in der chemischen Wirkung.

2) Phosphorsäure, Benzin Gas oder flüssig (Anl.4): Das Benzin wird in Dampfform durch heisse konzentrierte Phosphorsäure gezogen, anschliessend mittels Natronkalkneutralisiert. Bei einer Temperatur von etwa 170° und einem stündlichen Durchsatz von 200 cm^3 Benzin, gerechnet als Flüssigkeit, gelingt es, die OH Zahl praktisch auf Null zu bringen. Wie die Zahlen der Anl.4 zeigen, geht jedoch dieser Effekt bei Senkung der Säuretemperatur bzw. Verstärkung der Durchsatzgeschwindigkeit rasch zurück. Im Versuch 3095/35 wurden die Benzindämpfe bei vergrösserter Strömungsgeschwindigkeit - 800 cm^3/h - zweimal durch die Phosphorsäure geleitet. Hierbei bewährte sich der Einbau eines Glasfritters, durch das der Gas-

strom in kleine Bläschen aufgeteilt wurde. Wenn trotz der niederen OH Zahl von 5 die Ölausbeute nicht befriedigte, so lag dies an einer mangelhaften Neutralisierung des die Apparatur rasch durchströmenden Benzins; Die VZ sank nur auf 2,60. -

Der abschliessende Versuch 3059/36 zeigt, dass man auch in grösseren Mengen mit einer konz. Phosphorsäure $d = 1,82$ bei 170°C ein gut gereinigtes und für die Ölsynthese geeignetes Benzin erhalten kann. Die in einer Synthesereihe durch mehrfach Benützung des gleichen Kontaktöles erhaltenen Öle haben eine mittlere Polhöhe von 1,66. Die Schwankungen in der Ölausbeute erklären sich durch die Zugabe von zu wenig AlCl_3 ; statt 2,5 % hätten 3 % zugesetzt werden müssen, wie die Versuchsreihe 3059/38 Anl.5 bestätigt. So mangelte es an neugebildetem Kontaktöl. Ohne Zweifel erschwert die hohe OH Zahl des vorliegenden Fe-Ktbenzins die Reinigung.

Weitere Versuche mit einem Co-Benzin aus Ofen 10, 11. Füllung lassen erkennen, dass bei einer OH Zahl von nur 20 der wirksame Temperaturbereich stark verbreitert wird. Von 170° bis hinab auf 100°C werden gute Reinigungseffekte erzielt. -

In diesem Zusammenhang sind 2 Versuche interessant, in denen es gelang, das Fe-Ktbenzin bei noch tieferen Temperaturen (20 bis 50°C) als Flüssigkeit mit konz. Phosphorsäure zu reinigen: Im Versuch 3097/1 und 2 wurden 100 Gew.T. Benzin Nr. XXI mit 50 Gew.T. 84 %iger Phosphorsäure 6 Std. lang bei 20° bzw. bzw. 50° kräftig gerührt und anschliessend bei 200° mit Natronkalk neutralisiert. Die OH Zahl geht in beiden Fällen auf etwa 6 zurück. Die Ölsynthese ergab:

n-Öl Ausbeute	H_3PO_4 20°C	H_3PO_4 50°C
"	55, - %	58,4 %
" V ₅₀	18,8°E	14,8°E
VPH	1,63	1,60

Also gutes Ergebnis! Der Arbeitsweg wird an Co-Ktbenzinen weiter verfolgt. -

3) Tonerdehydrat, Gasphase (Anl.5): In dieser Versuchsgruppe diente als Katalysator ein in den Abteilungen Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer und Dr. Petri hergestelltes, leicht geglühtes Tonerdekorn. Über dieses, einen Reaktionsraum von 361 cm^3 füllende Material wurden die Benzindämpfe geleitet; die Behandlung mit Natronkalk erfolgte entweder vor oder nach der Umsetzung mit Tonerde. Der Durchsatz je Stunde betrug bei allen auf der Anl.5 aufgeführten Versuchen 400 cm^3 , gerechnet als Flüssigkeit, d.h. mehr, als der Reaktionsraum fasst. Da bei den Versuchen 33 und 34 die Steigerung der Temperatur von 245° auf 300° das Ergebnis verbesserte, führten wir bei der letzteren Temperatur zwei längere Vergleichsversuche 37 und 38 aus, bei denen das in der 1.Öl-synthese erhaltene Kontaktöl noch 4mal verwandt wurde. Bei 37 erfolgte die Reinigung mit Natronkalk vor, bei Serie 38 nach der Tonerdebehandlung. Der Vergleich ergab:

	<u>Nr. 37</u>	<u>Nr. 38</u>
	vor Tonerde	nach Tonerde
Natronkalkreinigung		
OH Zahl Benzin	0	0
AlCl_3 -Zusatz	2,5 %	3 %
Vorpolymerisate ϕ	36,4 %	18,2 %
n-Öl Ausbeute ϕ	25,- %	52,7 %
" VPH ϕ	2,19	1,79
" V ₅₀ ϕ	8,- ^{°E}	13,- ^{°E}

Demnach ist es vorteilhafter, die Natronkalkbehandlung nachträglich vorzunehmen, da die sauren und verseifbaren Verunreinigungen die Olefine vor starker Isomerisierung schützen. Wir haben unterdessen in zahlreichen Versuchen mit Co-Benzin auf Ofen 10, 11. Füllung festgestellt, dass auch eine geringfügige Isomerisierung, wie sie sich bei 38 äußert (VPH = 1,79) vermieden wird, wenn die Tonerde-Behandlung bei tieferer Temperatur erfolgt. Ob allerdings bei dem Fe-Kbenzin, das statt 20 eine OH Zahl von 57 hat, auch eine Senkung auf 200° möglich ist, erscheint nach dem Ergebnis des Versuches 33 zweifelhaft.

4) Tonscherben, Gasphase (Anl.6): An sich gilt die Aufspaltung von Alkohol in Olefine und Wasser über Tonscherben nach der Literatur als eine gebräuchliche Reaktion. Wir haben sie auch bei den Produkten des Ofens 10, 10.Füllung angewandt und beobachteten jeweils eine mehr oder weniger weitgehende Isomerisierung. Wir verweisen auf die entsprechenden Versuche:

- 1) 3025/2 380° Sillimanitrohr
- 2) 3053/1-5 270 - 380° Eisenrohr

(vgl. Bericht v. 24.6.41). Wir haben nun diese, von einem billigen, stabilen und leicht regenerierbaren Katalysator ausgehenden Arbeitsweise in 3 verschiedenen Ofen- und umfangreichen Variationen studiert, erhielten aber stets entweder Isomerisierung oder schlechte Ausbeuten. Kurz zusammengefasst, ergab sich folgendes:

a) Im Eisenrohr, Reaktionsraum 2032 cm³, wurde bei 270° und 200 cm³/M Durchsatz eine OH Zahl von 3 erreicht, die VPH lag jedoch bei 2,23. Der Werkstoff ist unverwendbar, da bereits durch die Regeneration mit Luft 500° ein starkes Abblättern eintritt (Anl.6 S.1)

b) Im Sicromalrohr drängte uns die unzulängliche Aufspaltung der Alkohole bei 210 - 360° in das für Isomerisation günstige Temperaturgebiet von 380°C (Anl.6 S. 2 und 3)

c) Im Sillimanitrohr wird selbst bei 380° die OH Zahl nur bis 11 gesenkt. (Anl.6 S. 3).

Tonscherben schienen demnach für den vorliegenden Zweck eine erheblich geringere katalytische Wirksamkeit zu haben als schwach geglühtes Tonerdehydrat, das unter besonderen Bedingungen gefällt wurde. -

5) Sonstige Vorbehandlung (Anl.7): Die hier eingeschlagenen 3 Wege waren wirkungslos:

a) Casale Kontakt, gegen Benzindämpfe bei 270 - 480° angewandt, vermag die alkoholischen Anteile nicht anzugreifen.

b) Nach einem neuen Verfahren wird Benzol durch Erhitzen

unter Druck gereinigt. Eine analoge Erhitzung des Fe-Ktbenzins im Autoklaven - 6 Std. auf 220° - bringt keinen Reinigungseffekt.

o) ebenso ist es zwecklos, dem nicht vorbehandelten Benzin bei der Ölsynthese bestimmte Metalle in feiner Verteilung zuzusetzen.

6) Sauerstoffstabilität des aus raffiniertem Fe-Ktbenzin gewonnenen Öles: Diejenigen Öle, die aus einwandfreiem, mittels Natrium, Phosphorsäure und Tonerde gereinigtem Benzin hergestellt waren, wurden vereinigt und 6 Std. bei 140° mittels O₂ gealtert. V₅₀ = 15,4°E. Der Vergleich mit Krackbenzinölen ähnlicher Viscosität ergab:

	<u>Öl aus Fe-Ktbenzin</u>	<u>Öl aus Krackbenzin</u>
+ V ₅₀	44 %	70 - 120 %
NZ—	6,0	9,6 —
VZ	15,6	23
+ DK	0,34	0,48
H ₂ O	2,3 cm ³	6,3 cm ³
Conradson	0,04 → 0,13 %	0,09 → 0,31 %

Zusammenfassung.

Das durch eine hohe OH Zahl charakterisierte Material lässt sich wohl am vorteilhaftesten mittels Tonerdehydrat im Temperaturbereich von etwa 250 - 300° von den die Ölsynthese störenden alkoholischen Anteilen befreien.

Auch die Behandlung der Benzindämpfe mit konz. Phosphorsäure bei 170° führt zum Ziel, wobei der günstige Wirkungsbereich in bezug auf Temperatur und Durchsatz offenbar enger gezogen ist als bei den Kobaltkontaktbenzinen mit niedriger OH Zahl.

Die ergänzende, unerlässliche Reinigung mit Natronkalk erfolgt bevorzugt nach Anwendung der beiden obigen Verfahrenswege. Jedenfalls bietet beim Tonerdehydrat die Anwesenheit der verunreinigenden Beistoffe offenbar einen gewissen Schutz gegen Isomerisation.

Von besonderem Interesse gerade für das Eisenkontaktbenzin ist der günstige Reinigungseffekt, den konzentrierte Phosphorsäure bei $20 - 50^{\circ}\text{C}$ gegenüber dem flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch zeigt. Das Arbeiten bei tiefer Temperatur bedeutet vor allem eine wesentliche Verringerung der Korrosionsschäden.

Sonstige Mittel wie CaCl_2 , durch AlCl_3 aktiviertes Mg, Tonscherben, Casalekontakt, Erhitzen im Autoklaven oder metallische Zusätze zur Ölsynthese versagen mehr oder weniger

A handwritten signature in dark ink is written over a rectangular stamp. The signature is cursive and appears to read 'K. H. ...'. The stamp is mostly illegible but seems to contain some official markings or a date.

Anlagen.

Vorbehandlung von 2 über Kuenkontakt hergestellten Benzinsproben aus Drucksynthese.

Benzintyp	Vers.Nr.	Vorbehandlung des Bz-Anteils bis 200°	n-01 Ausbeute VPH %
1) Ofen 11, 7. Füllung Produkt v. 11/19.9.40 (vgl. unser Ber. v. 31.10.40 Seite 4 und Anl. 4)			
Anteil bis 200° SP Zahl = 78 % OH Zahl = 50	2995/1	mit CaCl ₂ trocknen, Synthese 5 % AlCl ₃	10,3 % 1,75
	2995/2	über akt. Al bis 200° abdestillieren	63,2 % 1,65
	2995/3	über SiCl ₄ bis 200° abdestillieren	54,2 % 1,70
	2995/4	als Gas mit wenig HCl bei 200° über Al	16,1 % 1,72
2) Produkt Roelen Januar 41; Fraktion 70-180° = 56,4% (vgl. Ber. 4.2.41)			
Fraktion 70-180° SP Zahl ca. 68 % OH Zahl = 57 NZ = 0,41 VZ = 4,1	3046/2	über PCl ₅ abdestillieren. Vor Synthese: OH Zahl = 1 NZ = 0,03, VZ = 2,96	45,6 % 1,65
	3046/3	über Natrium abdestillieren. Vor Synthese: OH Zahl = 6 NZ = 0,01, VZ = 0,08	54,1 % 1,56

Untersuchung des Ausgangsbenzins Probe Nr. XXI.

1) Faglerdestillation

siedet ab	45°
5 Vol %	64
10	74
20	92
30	108
40	120
50	130
60	140
70	148
80	157
90	177
95	185

SKZ = 127,-

2) Analysendaten

d ₂₀	= 0,718
NZ	= 0,57
VZ	= 5,
Jodzahl	= 153
SP Zahl	= 76 %
OH Zahl	= 57

3) Atmosphärische Destillation

Destillat bis 60°	= 5,9 %
" 60 - 200°	= 91,9 %
Rstd. 200°	= 2,2 %
	100 %

4) Feindestillation

3059

Fraktion	Vol %	Gew. %	d ₂₀	n _D 20	NZ	VZ	OH Zahl	Jodz.	SP Z.
	%	%							%
Tiefkond.	6,6	5,5	-	-	-	-	-	-	-
25 - 38	9,4	8,4	0,640	1,3690	0,03	2,18	160	255	77
38 - 51	0,3	0,3	659	3793	-	-	-	237	-
51 - 71	9,5	9,-	680	3868	0,46	8,03	38	216	77
71 - 101	12,9	12,7	7,04	3977	0,51	5,18	47	178	74
101 - 130	18,7	19,1	729	4080	0,14	3,95	78	145	75
130 - 151	22,7	23,7	745	4156	0,09	2,86	78	124	77
151 - 175	13,7	14,5	754	4214	0,51	3,34	73	112	75
Rstd. 175°	6,2	6,8	781	4292	0,34	26,3	9	84	67
	100 %	100 %							

Vorbehandlung des Benzins XCl mit CaCl_2 oder Metallen.

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzin	Synthese	n-Öl bei 200° D. Ausbeute %	VPH	
3059/1	mit CaCl_2 trocknen	10 % AlCl_3	32,6	26,3	-
3059/6	3 % Na bis 150° dest.	5 % AlCl_3	57,8	19,1	1,63
3038/4	3 % Na bis Trockne dest.	5 % AlCl_3	56,-	17,4	1,60
3038/6	3 % Mg Pulver + 2 % AlCl_3 bis Trockne destillieren	5 % AlCl_3 , gibt 19 % Ktöl	47,8	23,1	1,62
3088/1	Autoklav 4 % Mg + 0,5 % AlCl_3 220°, abdest. kein Natronkalk, KZ = 123	5 % AlCl_3 , gibt 9 % Ktöl	58,2	14,5	1,72
3088/2	Autoklav 4 % Mg + 0,5 % AlCl_3 175°, abdest. KZ = 106	5 % AlCl_3 , gibt 14,1 % Ktöl	57,3	29,2	1,72
3088/5	Autoklav 4 % Mg + 0,5 % AlCl_3 6 Std. 175°, abdest. einander:	3 Synthesen nach- 5 % AlCl_3	45,8	18,8	1,65
	a) bei Atm. Druck	2) 2,5 " + Ktöl 1	60,9	18,2	1,63
	b) Vakuum	3) 2,5 " + Ktöl 2	50,6	24,-	1,67
3038/5	3 % Ca + 0,5 % AlCl_3 , bis Trockne destillieren	5 % AlCl_3 , gibt kein Ktöl	wenig	-	-
3089	Autoklav 4 % Ca + 0,5 % AlCl_3 , abdest. KZ = 121 VZ = 0,37	5 % AlCl_3 , gibt kein Ktöl	17,4	25,8	1,81
3038/7	3 % Al Pulver + 2 % AlCl_3 bis Trockne destillieren	5 % AlCl_3 , gibt kein Ktöl	wenig	-	-
3038/8	3 % Zn Pulver + 2 % AlCl_3 bis Trockne destillieren	5 % AlCl_3 , gibt kein Ktöl	wenig	-	-

Vorbehandlung des Benzins XXI in der Gasphase mittels
konz. Phosphorsäure.

Die Benzindämpfe wurden mit etwa 150 mm Hg durch die heiße Phosphorsäure δ meist = 1,82 durchgezogen, dann nachfolgend durch Natronlauge bei 200°C neutralisiert. Nur bei 3059/15 betrug δ = 1,61. Wasser im Kreislauf zurückgegeben.

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzin	Synthese	n-Bl bei 200°C Ausbeute V_{50}	VPH
3059/15	t H_3PO_4 150°, 200 cm ³ /h OH Zahl = 20	5 % $AlCl_3$	43,7	13,2 1,69
3059/18	t H_3PO_4 170°, 200 cm ³ /h OH Zahl = 0	5 % $AlCl_3$	52,3	20,9 1,72
3059/20	t H_3PO_4 170°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 27	5 % $AlCl_3$	44,7	18,3 1,68
3059/32	t H_3PO_4 170°, 300 cm ³ /h OH Zahl = 25	5 % $AlCl_3$	42,3	14,3 1,68
3059/35	t H_3PO_4 170°, 800 cm ³ /h 2mal vorbehandeln OH Zahl 1)=20 2)=5 Fritter eingebaut	5 % $AlCl_3$	44,6	8,2 1,68
3059/36	t H_3PO_4 170°, 200 cm ³ /h 5 l durchgesetzt, kein Fritter OH Zahl = 4 NZ = 0,03 WZ = 0,42	5 Synthesen nach- einander: 1) 5 % $AlCl_3$ 2) 2,5% " + Ktöl 1 3) 2,5% " + Ktöl 2 4) 2,5% " + Ktöl 3 5) 2,5% " + Ktöl 4	58m8 50,8 27,4 33,- 49,6	15,9 1,64 14,5 1,66 11,1 1,67 9,5 1,70 12,4 1,64

Vorbehandlung des Benzins XXI in der Gasphase mittels
Tonerdehydrat.

Das Benzin wurde verdampft, dann direkt oder nach vorausgehendem Überleiten über Natronkalk 200°, durch ein vertikales Sillimanitrohr von 20 mm l.W. geführt, das auf 115 cm Länge mit Al(OH)₃-Korn gefüllt war. Reaktionsraum also = 36 cm³, elektrisch beheizt, Temperatur automatisch gesteuert. Bei 37 und 38 Regenerierung des Al(OH)₃ alle 4 Std. mit Luft bei 400°C.

3059

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzin	Synthese	n-OL bei 200° D.	Ansbeute V ₅₀	VPE
3059/33	Anteil bis 180° frischer Kontakt. Na Kalk <u>nach</u> Tonerde. t Kt. 245°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 4	5 % AlCl ₃ , gibt 1,5% Kt81	22,6	21,7	1,71
3059/34	Anteil bis 180° Kontakt nicht regeneriert. NaKalk <u>nach</u> Tonerde t Kt. 300°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 0	5 % AlCl ₃ , gibt 11,9 % Kt81	61,6	14,4	1,64
3059/37	Anteil 60 - 180°, NaKalk vor Tonerde, Durchsatz 4,25 l. t Kt. 300°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 0	5 Synthesen nacheinander: 1) 5% AlCl ₃ 2) 2,5% " + Kt81 3) 2,5% " + " 2 4) 2,5% " + " 3 5) 2,5% " + " 4	18,4 38,8 26,4 20,8 20,8	6,1 4,9 7,9 10,9 10,2	2,14 2,16 2,27 2,19 2,19
3059/38	Anteil 60 - 180°, NaKalk <u>nach</u> Tonerde, Durchsatz 4,55 l t Kt. 300°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 0	5 Synthesen nacheinander: 1) 5 % AlCl ₃ 2) 3 % " + Kt81 3) 3 % " + " 2 4) 3 % " + " 3 5) 3 % " + " 4	46,6 52,6 54,- 56,8 53,6	10,9 14,4 16,4 13,4 9,7	1,81 1,77 1,80 1,78 1,78

Vorbehandlung des Benzins in der Gasphase mittels Tonscherben

Das Benzin XXI wurde in Dampfform über Tonscherben, Körnung 2 - 6 mm, geleitet, die sich in einem vertikalen, elektrisch beheizten Rohr 1) aus Eisen 2) aus Stomalstahl, 3) aus Sillimanitmaterial befanden. Regenerierung erfolgte durch Luft bei 500°. Vorher oder nachher wurden die Dämpfe bei 200° mit Natronkalk behandelt.

3059

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzin	Synthese	n-Öl bei 200°D Ausbeute V ₅₀ VPH		
1) Tonscherben im Eisenrohr Reaktionsraum = 2032 cm ³					
3059/2	vorher und nachher NaKalk. Scherben frisch, t 500 cm ³ /h	5 % AlCl ₃ , gibt kein Ktöl	15,1	15,7	-
3059/4	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert, t 300°, 500 cm ³ /h	5 % AlCl ₃ , gibt kein Ktöl	15,5	14,3	-
3059/5	nachher Na Kalk 265°, Scherben frisch, t 270°, 200 cm ³ /h, OH Z,=4	5 % AlCl ₃ , gibt 10,5 % Ktöl	34,4	4,7	2,37
3059/7	nachher Na Kalk 200°, Scherben frisch, t 270°, 200 cm ³ /h OH Zahl = 3	5 % AlCl ₃ , gibt 9,5 % Ktöl	43,-	4,9	2,23

Vorbehandlung mittels Tonscherben (Fortsetzung)

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzol	Synthese	n=1 bei 200°D	Aurbente $\sqrt{50}$ VPH	
2) Tonscherben im Sicromalrohr Reaktionsraum = 2032 cm ³					
3059/ 8-12	<u>Temperaturserie</u> , Scherben stet: 5 % AlCl ₃ frisch, dann nicht regeneriert, nachher Na Kalk, Durchsatz 200 cm ³ /h:				
	t Kt 210°, OH Z = 59	gibt kein Kt51	wenig	-	-
	" 240° " 55	" "	"	-	-
	" 300° " 33	" "	"	-	-
	" 340° " 6	6,8 %	40,4	11,7	1,90
	" 360° " 3	10,7 %	23,-	8,6	2,17
3059/13	nachher Na Kalk, Scherben regeneriert. t Kt. 380°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 4	5 % AlCl ₃ , gibt 10,5 % Kt51	24,2	8,7	2,28
3059/14	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 380°, 600 cm ³ /h OH Zahl = 7	5 % AlCl ₃ , gibt 9,8 % Kt51	33,-	8,-	2,00
3059/16	nachher Na Kalk, Scherben regeneriert. t Kt. 360°, 200 cm ³ /h OH Zahl = 16	5 % AlCl ₃ , gibt 10,3 % Kt51	35,-	5,8	2,20

Vorbehandlung mittels Tonnscherben (Fortsetzung)

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzol	Synthese	n=1 bei 200°D	Ausbeute V ₅₀ VPH
3059/19	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 350°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 21	5 % AlCl ₃ , gibt kein Kt81	21,8	11,4 1,97
3059/21	nachher Na Kalk, Scherben regeneriert. t Kt. 350°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 11	5 % AlCl ₃ , gibt 5,4 % Kt81	20,2	10,2 2,1
3059/17	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 350°, 600 cm ³ /h OH Zahl = 42	5 % AlCl ₃ , gibt 3,4 % Kt81	14,1	18,- 1,87
3059/22	nachher Na Kalk, Scherben regeneriert t Kt. 350°. 600 cm ³ /h OH Zahl = 16	5 % AlCl ₃ , gibt 8,- % Kt81	33,6	5,9 2,10
3) Tonscherben im Sillimanitrohr, Reaktionsraum = 360 cm ³				
3059/24	nachher Na Kalk, Scherben frisch. t Kt. 350°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 41	5 % AlCl ₃ , gibt kein Kt81	wenig	
3059/25	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 380°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 11	5 % AlCl ₃ , gibt Spuren Kt81	44,-	15,3 1,75

Sonstige Vorbehandlung des Benzins XXI

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzins	Synthese	n-Bl bei 200°D	Ausbeute V ₅₀	VPH
3059/	Temperaturreihe mit dem <u>Casale-Kontakt</u> im Silli- manitrohr, Gasphase kein Natronkalk, 200 cm ³ /h	stets 5 % AlCl ₃			
27	t Kt. 270°, OH Z. = 51	kein Ktöl	wenig	-	-
28	340° = 52	" "	"	-	-
29	380° = 54	" "	"	-	-
30	420° = 52	" "	"	-	-
31	480° Krackung	" "	"	-	-
3083/3	Im Autoklav 6 Std. 220° vom Essd. abdestillieren	5 % AlCl ₃ , gibt kein Ktöl	-	-	-
4	Destillat von 3 mit Na behandeln	5 % AlCl ₃ , gibt 8,8 % Ktöl	61,6	27,6	1,67
3038 /	<u>keine Vorbehandlung,</u> Zusatz von Metallen bei der Synthese:	stets 6 % AlCl ₃			
3		+ 3% Zn Pulver	25,9	25,8	1,67
2		+ 3 % Mg Pulver	21,7	20,2	1,60
1		+ 3 % Al Staub	18,9	26,7	1,71