

15.3.41

Herrn 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. S c h u f f
M e g e r

Über die Herstellung von Ölen aus Primärprodukten der
Benzin-Drucksynthese (3. Fortsetzung)

Unsere bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet sind in den Berichten vom 31. Oktober 1940, 26. November 1940 und 10. Januar 1941 zusammengefasst. -

Der vorliegende Bericht beschäftigt sich mit der Verarbeitung der Kreislaufbenzine, die im Ofen 10, 10. Füllung über Co-Kontakt in der Zeit vom 19. November bis 31. Dezember 1940 anfielen. Ausserdem bringen wir noch einige Versuche, die mit dem in den obigen Berichten eingehend diskutierten Gemischen aus Ofen 9 und 10, hergestellt im Herbst vorigen Jahres, durchgeführt wurden. Die besonders interessierenden Analysenwerte dieser verschiedenen, als Ausgangsmaterial dienenden Kreislaufbenzine sind auf Anl. 1 zusammengestellt. Nach diesen Zahlen liegt bei dem Gemisch AK-Benzin + Kondensatöl die NZ bei 0,4 bis 0,7, steigt die VZ bis 1,16, sinkt die OH Zahl im allgemeinen ab bis 16, während die Schwefel-Phosphorsäurezahl den Wert von 54 % nicht überschreitet. - Bei der für die Ölsynthese ausnahmslos in Frage kommenden Benzinfraction bis 200° liegen NZ und VZ etwas tiefer, sinkt die OH Zahl mit der Alterung des Co-Kontaktes von 24 auf 21, während die SP Zahl von 63 auf etwa 56 zurück geht. Verglichen mit dem im frisch angesetzten Ofen 10 erhaltenen, etwa 75 % Olefine liefernden Benzin ist also mit einer wesentlich geringeren Ölausbeute zu rechnen.

Auf den beigelegten Anlagen 2 - 7 sind die optimalen Ergebnisse durch rote Farbe kenntlich gemacht.

I. Mischprodukt aus Ofen 9 und 10, Mdr. und Mdr.

Fass 110, 500 Ltr. (Anl.2)

Die Vorbehandlung der heißen Benzindämpfe mittels stark eingedampfter Phosphorsäure erfolgte bei 160° bzw. 200° in einem vertikalen, unten geschlossenen Glasrohr bei vermindertem Druck (ca. 80 mm absolut). Das lediglich dann mit Natronlauge und Wasser gewaschene, praktisch alkoholfreie Benzin erwies sich als durchaus geeignet für die β -Synthese: bei reichlicher Kontaktölbildung fielen etwa 45 % n-Öl von guter Polhöhe, VPH = 1,64 an. Auffallend ist hier wieder die niedrige Jodzahl, eine Erscheinung, auf die wir im Bericht vom 10.1.41 S.3 bereits aufmerksam machten. Mit der Alterung der Phosphorsäure durch Versuch 3027/1-4 nimmt übrigens die Viskosität V_{50} von 14,4 stetig bis 8,5°E ab. Nach dieser Versuchreihe hatte sich die Säure durch Kohlenstoffabscheidung tiefschwarz gefärbt! Auch war das Glasrohr schuppenförmig korrodiert.

Um das lästige Überschäumen zu beseitigen, wurde für die späteren Versuche ein Rohr von 60 mm l.W. statt 32 mm gewählt, das oben eine kugelförmige Erweiterung trug.

II. Benzin bis 200° Ofen 10. 10-Füllung Mr. Wassermann
Kreislauf 1 + 3. Produkt vom 19. Nov. 1940 (Anl. 3)

Zwecks Vorbehandlung wurde das Benzin entweder nach Verdampfen bei 200° durch Phosphorsäure geleitet oder über Zinkchlorid bzw. aktiviertem Aluminium abdestilliert.

1) Durchleiten der Dämpfe durch Phosphorsäure. Die verbesserte Apparatur bewährte sich. Die das Rohr verlassenden Dämpfe durchstrichen noch einen auf 200° erhitzten Natronkalkturm zwecks Entfernung der Säuren und wurden ^{mit} CaCl₂ getrocknet. Die OH Zahl war auf 1 gesunken. Wenn in der Ölsynthese bei reichlicher Kontaktölbildung und vollständigem Umsatz der Olefine die Ausbeute an n-Öl = Rückstandsöl bei 200° (D.) nicht befriedigte, so erklärt sich dies durch die niedrige Viscosität und die entsprechend tiefe Siedelage der gebildeten Polymerisate; es fielen an:

Vakuumdestillate bis 200° bei 5 mm Hg	= 14,- %
Restöl V ₅₀ = 7,-°E bei 200° " " "	= 37,6 %
Summe	51,6 %

Die Viscositätspolhöhe von 1,82 schien zunächst durch einen schädigenden Einfluss der Phosphorsäure bedingt zu sein. Die weiteren Ergebnisse der Anl. 4 - 7 weisen jedoch darauf hin, dass ohne Zweifel die Benzine mit der fortschreitenden Alterung des Co-Kontaktes unter den gewählten Ofenbedingungen sich als Ausgangsmaterial für die Ölsynthese nicht nur nach der Seite der Ölausbeute, sondern auch der Polhöhe hin verschlechtern. Das Bild: Anfall niederer Polymerisate, Ansteigen der Polhöhe, Verringerung der Ölausbeuten bei geringem Restolefingehalt deutet auf Isomerisierung hin.

2) Abdestillieren des flüssigen Benzins über ZnCl₂ bzw. akt. Al. Während diese beiden Substanzen bei dem Mischprodukt aus Mitteldruck und Niederdruck (Vers. Nr. 3014) gute Erfolge brachten, versagen sie bei dem vorliegenden Benzin vom 19. Nov

1940. Die OH Zahl konnte nur auf 12 bis 21 gesenkt werden, sodass kein Kontaktöl bzw. wenig M-Öl entstand. An leichtsiedenden Vakuumdestillat wurden abgetrennt:

Hr. 3023/2,	5 % $ZnCl_2$	= 11,9 %
" 3023/3,	10 % "	= 12,- %
" 3023/4	8 % aktiv.Al	= 11,8 %

Das gemäss früheren Berichten und Anl.1 eingehend untersuchte Nischprodukt F 110 bot eben nicht solche erheblichen Schwierigkeiten, der Vorbehandlung. Die Rest-OH Zahlen haben hier schädigend gewirkt. Das Bild ist hier gekennzeichnet durch hohe Restolefingehalte.

III. Benzin bis 200° Ofen 10, 10. Füllung Mdr. Wassergas
Kreislauf 1 + 3. Produkt vom 26. Nov. 1940 (Anl.4)

1) Durchleiten der Dämpfe durch Phosphorsäure: Auch hier war die Phosphorsäure, kombiniert mit Natronkalk, von guter Wirkung. Das so vorbereitete Benzin ergab bei völliger Umsetzung der Olefine 36,1 % n-Öl, allerdings von nur geringer Viscosität, $V_{50} = 5,6^{\circ}$. Der hohe Stockpunkt = $-12^{\circ}C$ und die vorzeitige Trübung des Öles bei der Abkühlung weisen auf eingeschlepptes Paraffin hin.

2) Abdestillieren des flüssigen Benzins über $ZnCl_2$ bzw. akt. Al. Während mit $ZnCl_2$ nur ein Teil der störenden Alkohole zerstört werden konnte, wirkte mit $HgCl_2$ aktiviertes Aluminium in Mengen von 10 % recht gut. In Übereinstimmung mit dem Versuch 3024/1 fielen 37,- % n-Öl an.

Alle 3 Versuche ergeben Öle von der Polhöhe 1,74 bis 1,82. Den Grund müssen wir in der Verschlechterung der Kreislaufbenzine suchen.

IV. Gesamtbenzin Ofen 10, 10. Füllung Mdr. Wassergas Kreis-
lauf 1 + 2, Produkt vom 3/4. Dez. 1940 (Anl. 5) 6)

Bei dieser Ofenprobe wurde nicht der bis 200° siedende Anteil, sondern das Gemisch AK-Benzin + Kondensatöl in Dampfform durch Phosphorsäure bzw. über Tonscherben geleitet sodass als Flüssigkeit mit Natronkalk behandelt und bis 200° abdestilliert.

1) Durchleiten der Dämpfe durch Phosphorsäure. Die Vorbehandlung bei 200° ergab ein für die normale Ölsynthese geeignetes, von Alkohol, Säuren und Estern praktisch freies Material. Bei reichlicher Kontaktölbildung betrug die Ausbeute an n-Öl 33 %, VPH = 1,80.

2) Überleiten der Dämpfe über Tonscherben. Die ersten Versuche dieser Art sind auf Anl. 6 unseres Berichtes vom 10. Januar 41 beschrieben; damals erwies sich bei dem Abgreifen der Temperatur das Arbeiten bei 385° als optimal wirksam, ohne dass eine Isomerisation und damit eine Verschlechterung der Polhöhe eintrat. - Es wurde deshalb auch hier bei etwa 380° gearbeitet. Die gewählten Bedingungen zeigten sich als wirksam, denn die OH Zahl sank von 16 auf 0, die VZ von 1,16 auf 0,08. Wir erreichten bei der Ölsynthese eine Ausbeute an n-Öl von 41,3 % bei einer Polhöhe von 1,85.

3) Herabsetzen der NZ und VZ durch variierte alkalische Behandlung. Gemäss Anl. 6 versuchten wir, durch verschiedene alkalische Mittel die störenden Säuren und Ester im Kreislaufbenzin vom 3/4. Dezember 1940 zu beseitigen. In diesem Produkt lag die VZ besonders hoch = 1,16. Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass eine heisse Behandlung mit Natronkalk oder starker Kalilauge den grössten Rückgang der VZ zur Folge hat. Schwächer wirkt CaO, das die VZ in der Hitze nur auf 1/3 reduziert; noch geringer ist der Effekt mit kalter Natronlauge bzw. heisser Sodälösung.

V. Gesamtbenzin Ofen 10, 10-Füllung Nr. Wassergas Kreis-

lauf 1 + 3 Produkt vom 16/17. Dez. 40 (Anl. 7)

Wenn bei dieser Benzinprobe der Zusatz von metallischem Natrium erfolgte, so geschah es deshalb, weil Natrium nach unseren Erfahrungen intensiv wirkt, ohne die Polhöhe des dargestellten Öles zu beeinträchtigen. Diese Gewissheit nahmen wir aus einer umfangreichen Versuchsreihe in der einzelne Kohlenwasserstoffe C_6 bis C_{14} polymerisiert wurden. Wir werden über diese Reihe nach Abschluss gesondert berichten (Vers. 3031).

1) Abdestillieren der Fraktion 60 bis 240° über Na. Durch diese Behandlung des Benzins ging die OH Zahl auf 5 zurück. Die Ölsynthese ergab 39 % n-Öl von der Polhöhe 1,87. Der Versuch erhärtet also die Feststellung, dass infolge Alterung des Co-Kontaktes die im Kreislauf gewonnenen Druckbenzine kein Öl mehr von der anfänglichen Polhöhe 1,64, sondern nur noch von 1,8 - 1,9 liefern.


2) Durchleiten der Dämpfe durch Phosphorsäure. Das so nachbehandelte olefinische Gemisch ergab nach der Polymerisation mit $AlCl_3$ die immer wieder festgestellte Ausbeute an n-Öl von etwa 37 %; VPH = 1,80.

Zusammenfassung.

Die Auswertung der im Ofen 10, 10-Füllung im November und Dezember 1940 anfallenden Kreislaufbenzine zeigt, verglichen mit der Frischproduktion, eine Verminderung des Olefingehaltes und damit ein Absinken der erreichbaren Ausbeute an n-Öl von 55 auf 35 - 40 %. Gleichzeitig verschlechtert sich die Viscositätspolhöhe von 1,64 auf ca. 1,85. Während $ZnCl_2$ und aktiv. Al bei der Vorbehandlung des Benzins un-

zuverlässig wirken, bewährte sich das Durchleiten der Benzindämpfe bei 160 - 200° durch konz. Phosphorsäure bzw. das Überleiten derselben über Tonscherben bei 380°.

Als Testprobe auf Menge und Eigenschaften des aus einem Benzol gewinnbaren Öles eignet sich die Vorbehandlung mit metallischem Natrium.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Blav', is written in dark ink on the right side of the page.

Anlagen.

Angewandte Benzine aus Druckversuchsanlage für Versuche Anl. 2-7

	Mischung Of: n. 10 Anl. 2	Produkt v. 19.11.40 Anl. 3	Produkt v. 26.11.40 Anl. 4	Produkt v. 3.12.40 Anl. 5, 6	Produkt v. 16.12.40 Anl. 7
1) Gemisch AK-Benzin + Kondensatöl					
NZ	-	0,36	0,66	0,31	0,71
VZ	-	0,82	0,97	1,16	0,93
OH Zahl	-	27	22	16	19
SP Zahl	-	52 %	52 %	52 %	54 %
2) Fraktion bis 200° siedend					
Siedebeginn	32°	31°	25°	30°	30°
Anteil bis 70°	25,8 %	34,- %	23,4 %	22,4 %	20,2 %
" 90°	33,- %	35,2 %	27,- %	23,8 %	24,1 %
" 101°	40,6 %	47,3 %	40,6 %	37,6 %	37,8 %
" 101-151°	32,6 %	26,4 %	32,2 %	32,8 %	31,8 %
" 151-200°	26,8 %	26,3 %	27,2 %	29,6 %	30,4 %
NZ	0,13	0,23	0,57	0,53	-
VZ	0,40	0,35	0,75	0,74	-
OH Zahl	34	27	25	21	-
SP Zahl	63 %	58 %	62 %	60 %	56 %

betr. Mischprodukt 500 l aus Ofen 9 und 10. Co-Kontakt.

für und Niederdruck, P 110

Vorbehandlung des Benzins in Gasphase mittels Phosphorsäure.

Durch elektrisch beheiztes, vertikales Glasrohr l.W. = 52 mm, 1 m lang, das s.T. mit sirupöser Phosphorsäure gefüllt war, wurden bei konstanter Temperatur die Benzindämpfe geleitet. Zwei indirekte Kühlstufen (erst Wasser, dann Alkohol + feste CO_2), dahinter AKohle. Apparatur stand unter vermindertem Druck. Säure für die 4 Versuche nicht gewechselt. Ofenprodukt wurde mehrfach mit Natronlauge und Wasser gewaschen.

3027

	1 200°	2 160°	3 160°	4 200°
<u>1) Vorbehandlung des Benzins als Gas mit Phosphorsäure</u>				
Druck im Rohr	80 mm Hg	80 mm Hg	155 mm	155 mm
Durchsatz flüss. Benzin	200 cm ³ /h	200 cm ³ /h	200 cm ³ /h	200 cm ³ /h
t HPO_3	200°	160°	160°	200°
Gewaschenes Benzin nach Vorbehandlung hatte:				
OH Zahl	0,-	0,-	4	1
NZ / VZ	0,01 / 0,24	0,01 / 0,28	0,01 / 0,18	0,02 / 0,28
Olefine	62 %	61 %	61 %	62 %
<u>2) Ölsynthese mit 5 % $AlCl_3$, 10 Std. 95°C</u>				
Ktölbildung	14,8 %	11,4 %	12,6 %	9,- %
" Aussehen	dünfl.	dünfl.	dünfl.	dünfl.
Restolefine	2 %	1 %	1 %	2 %
Restöl-n-öl	44,9 %	44,1 %	42,7 %	45,9 %
" V ₅₀	14,4	12,9	9,9	8,5
" VPH	1,63	1,66	1,64	1,64
" Stockpkt.	-51°	-50°	-52°	-24°
" Jodzahl	20	18	20	36

Betr. Benzol Ofen 10. 10. Prüfung für Wasserstoffkatalysator

1 + 2. Produkt v. 19. Nov. 10. Fraktion 200°

Vorbehandlung des Benzolanteils bis 200° entweder als Gas mittels Phosphorsäure (Nr.1) oder durch Abdestillieren (Nr.2-4).

Nr.1: Durch elektrisch beheiztes, oben kugelförmig ausgeweitetes Glasrohr l.W. = 60 mm, 1 m lang, das m.T. mit sirupöser HPO_3 gefüllt war, wurden bei konstanter Temperatur die Benzoldämpfe geleitet. Dämpfe durchstreichen beheizten Natronkalkturm, dann 4 Kühlstufen. Vor Ölsynthese Trocknung mit $CaCl_2$.

Nr.2-4: Benzolflüssigkeit wurde unter Rühren über dem zugesetzten festen Stoff bis 200° (Dampf) abdestilliert.

3023

	1 HPO_3	2 $ZnCl_2$	3 $ZnCl_2$	4 aktiv.Al
<u>1) Vorbehandlung des Benzols < 200°</u>				
Druck im Rohr	150 mm Hg	-	-	-
Durchsatz Benzol bis 200°, flüssig	200 cm ³ /h	-	-	-
t HPO_3	200°	-	-	-
t Natronkalk	200°	-	-	-
Zusatz s.flüss.Bz. abdestillieren bis	-	5 % $ZnCl_2$ 200°D.	10 % $ZnCl_2$ 200°D.	8 % Al 200°D.
Benzol vor Ölsynthese				
OH Zahl	1	21	12	19
NZ	0,01	-	-	-
VZ	0,24	-	-	-
Olefine	59 %	58 %	57 %	58 %

	1 HPO ₃	2 ZnCl ₂	3 ZnCl ₂	4 aktiv.Al
2) Ölsynthese mit 5 % AlCl₃, 10 Std. 95°				
Ktölbildung	10,5 %	keine	1,1 %	keine
" Aussehen	dünnfl.	Krusten	sähfl.	Krusten
Restolefine	4 %	41 %	33 %	42 %
n-Öl	37,6 %	16,9 %	26,1 %	15,- %
" V50	7,-	5,6	5,3	5,7
" VPH	1,82	-	-	-
" Stockp.	-10°	-	-	-
" Jodzahl	37	-	62	-

Betr. Benzin Ofen 10, 10-Füllung Mit Wasserdampf Kreislauf

1 + 3, Produkt vom 26. November 49, Anteil bis 200°

Vorbehandlung des Benzinsanteils bis 200° entweder als Gas mit
tels Phosphorsäure (Nr.1) oder durch Abdestillieren über
festen Stoffen (Nr.2,3).

Nr. 1: Genau wie 3023/1 Anlage 3.

Nr. 2,3: Benzin wurde über dem zugesetzten festen Stoff
bis 200°, gemessen in Dampf, abdestilliert.

3024

	1 HPO ₃	2 ZnCl ₂	3 aktiv. Al
<u>1) Vorbehandlung des Benzins bis 200°</u>			
Druck im Rohr	150 mm Hg	-	-
Durchsatz BZ < 200°, flüssig	200 cm ³ /h	-	-
t HPO ₃	200°	-	-
t Natronkalkrohr	200°	-	-
Zusatz s. flüss. Benzin abdestillieren bis	-	10 % ZnCl ₂ 200°D.	10 % aktiv. Al 200°D.
Benzin vor Olsynthese			
OH Zahl	3	16	1
BZ / VZ	0,01 / 0,25	-	-
Olefine	58 %	58 %	57 %
<u>2) Olsynthese mit 5 % AlCl₃, 10 Std. 95°C.</u>			
Kontaktöl-Bildung	6,5 %	1,5 %	12,- %
" Aussehen	dünndl.	-	dünndl.
Restolefine	5 %	23 %	5 %
Restdöl- n-Öl	36,1 %	26,7 %	37,- %
" V ₅₀	5,6	4,2	6,8
" VPH	1,77	1,74	1,88
" Stockpkt.	-12° (Paraffin)	-62°	-49°
" Conradson	0,02 %	0,01 %	0,01 %

NR. Benzol Ofen 10. 10. Füllung NR. Wasserzirkulauf
1 + 3. Produkt vom 3/4.12.40. Gesamtbenzin.

Verbehandlung des Gemisches AK Benzol + Kondensationsöl
ohne Paraffingatsch als Gas mit frischer Phosphorsäure (Nr.1)
bzw. gebrauchten Tonscherben (Nr.2)

NR. 1: Apparat wie 3023/1 und 3024/1, frische Phosphorsäure,
kein Natronkalkturn.

NR. 2: Gasbeheizter, mit Tonscherben gefüllter Horizontalofen
Ofenprodukt bei 1 und 2 über 3 % Natronkalk abdestillieren
bis 200°.

		3025	
		1	2
		HPO ₃ , Gas	Tonscherben, Gas
<u>1) Verbehandlung des verdampften Gemisches AK Benzol + Kondensatöl</u>			
Druck im Reaktionsrohr		150 mm	Atmosph. Druck
Durchsatz flüssiges Br-Gemisch		200 cm ³ / h	400 cm ³ / h
Temperatur Katalysator		200°	380°
Ofenprodukt nach Abdestillieren über 3 % Natronkalk bis 200° (D.)	}		
OH Zahl		4	0
— NZ / YZ		0,05 / 0,15	0,01 / 0,08
Olefine		57 %	57 %
<u>2) Olsynthese mit 5 % AlCl₃, 10 Std. 95°</u>			
Kontaktöl-Bildung		12,2 %	10,6 %
" Ansehen		dünnflüssig	dünnflüssig
Rectolefine		3 %	1 %
Mikrostandsöl = n-Öl		33,- %	41,3 %
" d ₂₀		0,840	0,839
" V ₅₀		7,4	7,3
" VPH		1,80	1,85
" Flpkt.		239°	226°
" Stockpkt.		-53°	-44°

Betr. Zerstören der Säuren und Ester durch heisse,
alkalische Behandlung.

Benzingemisch wie Anlage 5.

NZ = 0,31

VZ = 1,16

3026

Behandlung		nachher	
		NZ	VZ
1	Mit Natronkalk 2 Std. Rückflusskühler, 80° Natronkalk rühren, dann in 2 Std. bis 150° abdestillie- 80 - 150° ren, Destillat und Rückstand vereinigen.	0,07	0,18
2	Mit 10 %iger Kalilauge 4 Std. Rückfluss- Kühler 80° rühren, waschen, mit CaCl ₂ 80° trocknen.	0,05	0,23
3	Mit CaO 2 Std. Rückflusskühler 80° rühren, CaO dann in 2 Std. bis 150° abdestillieren. 80 - 150°	0,07	0,37
4	Mit 10 %iger Natronlauge 5mal waschen, Natron- dann mit Wasser 4mal waschen, mit CaCl ₂ lauge, bilt trocken.	0,09	0,50
5	Mit konz. Sodalösung 4 Std. Rückflusskühler Sodalösg. 80° rühren, waschen, mit CaCl ₂ trocknen. 80°	0,09	0,50

Betr. Benzol Ofen 10, 10-Füllung Mdr. Wasserzweck Xydilrohr

1 + 3 Produkt vom 16/17.12.40. Gesamtbenzin.

Nr. 1: Aus Gemisch Ak Benzol + Kondensatöl wurde Fraktion 60 bis 240° abgetrennt = 68,6 Gew.%. Dieser Anteil wurde über 5 % Na bis 200°(D.) abdestilliert.

Nr. 2: Das verdampfte Gemisch wurde in der Apparatur 3023/1 Anlage 3 durch Phosphorsäure und über Natronkalk geleitet, dann bis 200° abdestillieren.

	3057/1	3050
	1	2
	Na, Flüssigk.	HPO ₃ , Gas
<u>1) Vorbehandlung des Benzins</u>		
Zusatz zur Fraktion 60 bis 240° abdestillieren bis	5 % met. Na 200°(D.)	-
Druck in der Apparatur	-	120 mm Hg
Durchsatz AK Benz + Kondensatöl	-	200 cm ³ /h
Temperatur H ₃ PO ₄ -Rohr	-	200°
" Natronkalkrohr	-	200°
<u>Benzin < 200° vor Olsynthese:</u>		
OH Zahl	5	1
KZ / VZ	0,02 / 0,14	0,01 / 0,22
Olefine	58 %	56 %
<u>2) Olsynthese < 200° mit 5 % AlCl₃ 10 Std. 95°</u>		
Kontaktöl-Bildung	11,4 %	5,9 %
" -Aussehen	dünnflüssig	dünnflüssig
Restolefine	2 %	6 %
Restsöl 200° = n-Öl	39,- %	37,4 %
" d ₂₀	0,842	0,839
" V ₅₀	9,-	6,-
" VPH	1,87	1,80