

26.11.40

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  
Dipl.-Ing. v. A s b o t h  
Dr. S c h u f f  
Dr. V e l d e  
Dr. G o e t h e l

Über die Herstellung von Ölen aus Primärprodukten der  
Benzin-Drucksynthese (1. Fortsetzung).

Die erste Zusammenfassung über unsere, in der obigen Richtung durchgeführten Versuche gaben wir am 31. Oktober ds. Js. Aus diesem Bericht ist ersichtlich, dass sich für die Vorbehandlung des durch eine hohe OH Zahl gekennzeichneten Benzins folgende Mittel gut bewähren:

- a)  $\text{NaHSO}_3$ , dann Natrium
- b) Siliciumtetrachlorid,  $\text{SiCl}_4$
- c) Mit  $\text{HgCl}_2$  aktiviertes Aluminium.

Unterdessen sind die Vorbehandlungs- und Synthese-Versuche in der am Schluss des ersten Berichtes skizzierten Richtung weiter fortgesetzt worden. Sie ergaben weitere interessante Möglichkeiten, die OH-Zahlen im Benzin zu senken und praktisch das gesamte olefinische Material in ein Schmieröl von vorzüglicher Polhöhe umzusetzen. Das entsprechende Zahlenmaterial ist in den beigefügten Anlagen 1 bis 5 enthalten.

1.) Ofen 9, 3. Füllung Niederdruck, Wassergas Kreis-  
lauf 1 + 3, 4./5.10.40 (Anl.1)

Das vorliegende Niederdruck-Benzin hat eine überaus tiefe OH-Zahl = 2,5, steht also einem normalen Crackbenzin so nahe, dass es einer intensivierten Vorbehandlung nicht bedarf. In der Tat liefert es auch nach Schütteln mit

Chlorcalcium unter reichlicher Kontaktölbildung eine hohe Oleinabente, die durch Abdestillieren des Benzins über aktivierten Al oder über  $\text{SiCl}_4$  bis  $200^\circ$  nicht weiter gesteigert werden kann. Die Polhöhe der 5 Vergleichsöle liegt um 1,75.

2.) Ofen 10, 10. Füllung Mitteldruck, Wassergas Kreislauf  
1 + 3, 2./3.10.40 (Anl.2.)

Es handelt sich um eine spätere Produktion aus der gleichen Ofenfüllung, über die wir am 31.10.40 unter Punkt 5 und 6 berichteten. Untersucht wurden verschiedene übereinanderliegende Destillationsstreifen, lediglich nach Schütteln mit  $\text{CaCl}_2$ . Lt. Anl. 2 nehmen mit steigender Siedelage die Olefinegehalte ab, die OH Zahlen dagegen zu:

<u>Fraktion</u>	<u>Olefine nach Kettwinkel</u>	<u>OH-Zahlen</u>
bis $150^\circ$	65 %	13
150 - $220^\circ$	50 %	34
220 - $275^\circ$	35 %	36,5

Wie ersichtlich, erfahren diese OH Zahlen durch die Einwirkung des  $\text{CaCl}_2$  nur eine geringfügige Senkung; bei der Synthese bildet sich daher kein Kontaktöl, und die Ausbeute an n-Öl bleibt niedrig. Der Versuch, das Benzin durch Überleiten als Gas über Kupferdrahtnetz bei  $200^\circ$  zu verbessern, brachte keinen Erfolg.

3.) Ofen 10, 10. Füllung Mitteldruck Wassergas Kreislauf  
1 + 3 14./15.10.40 (Anl.3.)

Ein unter gleichen Bedingungen wie 2.) hergestelltes, nur später gewonnenes Benzin gab und Veranlassung, noch einmal die guten Ergebnisse mit  $\text{HgCl}_2$ -aktiviertem Al bzw. mit

$\text{SiCl}_4$  zu bestätigen. Mit beiden Substanzen sinkt die OH Zahl auf Null. Die nachfolgende Synthese ergibt gute Ölausbeuten, liefert reichlich Kontaktöl und erfasst alle Olefine. Bemerkenswert ist, dass die Jodsahlen der Öle eine Senkung erfahren, wenn das Ausgangsbenzin anstelle von  $\text{CaCl}_2$  mit aktiviertem Al oder  $\text{SiCl}_4$  behandelt wurde:

	Report 31.10.	Report 31.10. dieser Bericht	
	<u>Anl. 4</u>	<u>Anl. 5</u>	<u>Anl. 5</u>
$\text{CaCl}_2$	62	37	60
$\text{SiCl}_4$	50	21	34
aktiv. Al	<u>49</u>	15	38

4.) 500 l aus Ofen 9 und 10, Co-Kontakt, Mitteldruck und Niederdruck (Anl. 4 und 5)

Eine umfangreiche, noch nicht abgeschlossene Reihe befasst sich mit der Verarbeitung eines Mischproduktes, das aus den Ofen 9 und 10 stammt. Als Ausgangsmaterial diente stets das bis  $200^\circ$  abdestillierte Benzin. Da es uns in erster Linie wichtig erschien, grundsätzlich die verschiedenen Möglichkeiten einer wirksamen Benzin-Vorbehandlung abzugreifen, haben wir unter Hintansetzung einer für den Betrieb geeigneten Methode zunächst die behandelten Benzine einfach von dem betreffenden Zusatz bis  $200^\circ$  unter Röhren abdestilliert. Es bedeutet dies also, dass die niedrig siedenden Anteile des Benzins verhältnismässig am wenigsten der Einwirkung der Zusätze ausgesetzt waren und dass die Einwirkungsdauer mit steigender Siedelage zunahm.

Anlage 4 bringt die wirksamen, Anlage 5 die unwirksamen bzw. unbefriedigenden Zusätze.

Erfolgreiche Vorbehandlung (Anl. 4) Es bewährten sich ausser dem mit Sublimat aktivierten Aluminium noch

Zinkchlorid  $ZnCl_2$   
Phospherpentachlorid  $PCl_5$   
Zinntetrachlorid  $SnCl_4$

Bei allen diesen Substanzen äusserte sich die eintretende Reaktion durch eine starke Erwärmung des Benzins. In der grossen Linie gesehen, laufen Ölausbeute und Rückgang in der Konzentration der Restolefine miteinander parallel:

Zusatz	Ansbeute n-Öl	Olefine im Restbenzin
aktiv. Al	49,3 %	3 %
Zn $Cl_2$	49,4 %	6 %
$PCl_5$	42,8 %	7 %
$SnCl_4$	42,7 %	15 %

Günstig erscheint, dass bei aktiv. Al das gebildete Kontaktöl sich offenbar wiederholt verwenden lässt. (3014/3).

Nach der Literatur neigt Zinkchlorid besonders leicht zur Verschiebung der Doppelbindung. Bei den gewählten Bedingungen ist dieser Gefahr begegnet; denn das so hergestellte Öl hat eine unverändert günstige Polhöhe von 1,68. - Bei  $PCl_5$  überrascht der hohe Conradsentest von 0,50 %. Die Werte für NZ = 1,35 und VZ = 3,53 weisen auf die Bildung von Phosphorsäureverbindungen im Öl hin. Diese lassen sich jedoch durch eine erhöhte Gabe von Zinkoxyd & Tonsil zerstören. Am wenigsten kommt für die betriebliche Verwendung wohl die Zinnverbindung in Frage; denn erstens ist sie devisenbelastet, zweitens destilliert sie bei dem niederen Siedepunkt des  $SnCl_4$  =  $114^\circ C$  leicht mit über.

Unbefriedigte Vorbehandlung (Anl. 5), Hier sind zu nennen: HCl aktivierte Metalle wie Fe, Cu, Zn, Al, Chloride des Mg, Ca, Fe, auch  $Sr(OH)_2$ , K-Alaun, Na-Acetat. In allen Fällen bildet sich kein Kontaktöl und bleibt die Konzentration der Olefine hoch.

### Zusammenfassung

Nach unserem ersten Bericht vom 31.10.40 führt die Vorbehandlung des unter Druck hergestellten Benzins mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , + Na, aktiviertem Al oder  $\text{SiCl}_4$  zu einer wesentlichen Steigerung der Ölausbeute unter gleichzeitiger Bildung von Kontaktöl. Nach der vorliegenden Arbeit sind fernerhin  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  und  $\text{SnCl}_4$  für die heisse Vorbehandlung des Benzins geeignet. Durch diese Vorbehandlung werden anscheinend Benzinbestandteile von Alkoholcharakter, die die Ölsynthese stören, durch Alkoholatbildung, Aufspaltung in Olefin und Wasser u.dgl. entfernt. Es sind noch eine Reihe Vorbehandlungen des Benzins durchgeführt worden, über deren Ergebnis wir nach Abschluss berichten werden. Auch lag es nahe, eine Aufspaltung der Alkoholate dadurch herbeizuführen, dass man die Produkte der Benzindrucksynthese dampförmig bei geeigneter Temperatur über Silicagel, Tonerdehydrat bzw. Tonscherben leitet. Bei der Benutzung des ersten Kontaktes fiel ein Öl mit einer Polhöhe von 2,49 an. Es war also Verlagerung der Doppelbindung oder Isomerisierung zu verzweigten Ketten eingetreten. Das Überleiten von Benzin über Silicagel lässt sich demnach anscheinend wenn nicht zur Erhöhung der Ölausbeute, so doch für die Verbesserung der Klopffestigkeit von Benzin mittels Isomerisierung verwenden.

### Anlagen.

Ofen 9. 3. Füllung Nieder. Wassergas Kreislauf 1 + 2  
4/3.10.40

		2999			
Vers.-Nr.	Vorbehandlg.	Fraktion Analyse	Synthese AlCl <sub>3</sub> , Ktöl Dauer	Ktölbildg. Restolef.	Restöl Ausbeute Analyse
2999/1	mit 5 % CaCl <sub>2</sub> 10 Std. schüs- keln	bis 200° -66 % Olef. OHZ.=2,7	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 95°	10,3 % Ktöl 1 % Restol.	51,1 % V <sub>50</sub> = 17,6 VPH = 1,74 Jodz = 30
2999/2	10 % HgCl <sub>2</sub> - aktiv, Al bis 200° destillieren	bis 200° 74 % Olef. OHZ.=2,5	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 95°	15,1 % Ktöl 4 % Restoleg.	48,5 % V <sub>50</sub> = 20,6 VPH = 1,77 Jodz = 12
2999/3	5 % Si Cl <sub>4</sub> bis 200° ab- destillieren	bis 200° 67 % Olef. OHZ.=2,5	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 95°	7,4 % Ktöl 1 % Restol.	51,5 % V <sub>50</sub> = 19,7 VPH = 1,73 Jodz = 12

Ofen 10. 10. Füllung Mitteldr. Wassergas. Kreislauf 1 + 3  
2./3.10.49.

2998

Vers.Nr.	Vorbehandlg.	Fraktion Analyse x)	Synthese AlCl <sub>3</sub> , Ktöl Dauer	Ktölbildg. Restolef.	Restdsöl Ausbeute Analyse
2998/1	mit 5 % CaCl <sub>2</sub> 10 Std. schüt- teln	bis 150° 65 % Olef. OHZahl v=13 OHZahl n=9,2gewaschen	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 65° ob.Schicht	0 Ktöl	21,9 % V <sub>50</sub> = 20,6° VPH = 1,77 Jodz.= 51
2998/2	"	150 - 220° 50 % Olef. OHZ v.=34 OHZ n.=18,3	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 95° ob.Schicht gewaschen	0 Ktöl 26 % Resto.	15,1 % V <sub>50</sub> = 12,8° VPH = 1,49 Jodz.= 46
2998/3	"	220 - 275° 35 % Olef. OHZ v.=36,5 OHZ n.=33	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 95° ob.Schicht gewaschen	0 Ktöl 17% Resto.	17,6 % V <sub>50</sub> = 9,-° VPH = 1,40 Jodz.= 43
2998/4	Gasphase über Cu 200°	bis 150° 63 % Olef. OHZ = 27	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 Std. 95°	0 Ktöl 48 % Resto.	21,5 % V <sub>50</sub> = 16,9 Jodz.= 53 Stockp.= -25°

x) v. = vor der Vorbehandlung  
n. = nach der Vorbehandlung

Ofen 10, 10.Füllung Mitteldr. Wassergas Kreislauf 1 + 3  
14./15.10.40.

3013

Vers.-Nr.	Vorbehandlg.	Fraktion Analyse	Synthese AlCl <sub>3</sub> , Ktöl Dader	Ktölbildg. Restolef.	Rstdöl Ausbeute Analyse
3013/1	mit 5 % CaCl <sub>2</sub> bis 200° 10 Std. schüt- teln	62 % Olef. OHZ.= 17	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 Std. 95°	0 Ktöl 48 % Restöl.	17,6 % V <sub>50</sub> = 13,7 VPH = 1,77 Jodz= 60
3013/3	10 % HgCl <sub>2</sub> - aktiv.Al, bis 200° ab- destillieren	bis 200° 65 % Olef. OHZ.=0,-	2,5 % AlCl <sub>3</sub> Ktöl 2999/2 10 Std. 95°	9,1 Ktöl 1 % Restöl.	42,5 % E <sub>50</sub> = 10,4 VPH = 1,76 Jodz= 38
3013/2	4 % SiCl <sub>4</sub> bis 200° ab- destillieren	bis 200° 60 % Olef. OHZ.=0,-	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 Std. 95°	15,8 % Ktöl 2 % Restolef.	36,8 V <sub>50</sub> = 12,6 VPH = 1,73 Jodz= 34

**Erfolgreiche Verbehandlung.**  
**500 l aus Ofen 9 und 10, Co-Kontakt, Mittel- und**  
**Niederdruck.**

Stets Fraktion bis 200°

3014

Vers.Nr.	Vorbehandlg. bis 200° abd.	Bz-Analyse	Synthese AlCl <sub>3</sub> , Ktöl Dader	Ktölbildg. Restolef.	Restöl Ausbeute Analyse
3014/5	Über HgCl <sub>2</sub> - aktiv. Al starke Wärme- tönung	63 % Olef. OHZ = 2	2,5 % AlCl <sub>3</sub> Ktöl 3015/3 10 Std. 95°	5,9 % Ktöl 3 % Restol.	49,3 % V <sub>50</sub> = 8,2° VPH = 1,65 Stpkt = -56° Conrads = 0,02
3014/8	Über 8 % ZnCl <sub>2</sub> starke Wärme- tönung	63 % Olef. OHZ = 6	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 Std. 95°	6,3 % Ktöl 6 % Restol.	49,4 % V <sub>50</sub> = 9,7° VPH = 1,68 Stockp. = -54° Conrads = 0,01
3014/12	Über 10 % PCl <sub>5</sub> starke Wärme- tönung	63 % Olef. OHZ = 4	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 Std. 95°	15,- % Ktöl 7 % Restol.	42,8 % V <sub>50</sub> = 9,4° VPH = 1,67 Stockp. = -47° Conrads = 0,50
3014/14	Über 10 % SnCl <sub>4</sub> starke Wärme- tönung	65 % Olef. OHZ = 10	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 Std. 95°	4,8 % Ktöl 15 % Restol.	42,7 % V <sub>50</sub> = 16,8° VPH = 1,61 Stockp. = -36° Conrads = 0,10

Unbefriedigende Vorbehandlung.

500 l aus Ofen 9 und 10, Co-Kontakt, Mitteldruck und  
Niederdruck

Stets Fraktion bis 200°

						3014
Vers.Nr.	Vorbehandlg.	Bz-Analyse	Synthese AlCl <sub>3</sub> , Ktöl Dauer	Ktölbildg. Restolief.	Restöl Ansbente V <sub>50</sub>	
3014/6	über 10 % HCl- aktiv. Zn bis 200° destill.	66 % Olef. OHZ = 34	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 Std. 95°	0 Ktöl 56 % Restol.	V <sub>50</sub> = 22,8	14,5 %
3014/5	über 10 % HCl- aktiv. Al bis 200° abdest.	64 % Olef. OHZ = 33	" "	0 Ktöl 55 % Restöl.	V <sub>50</sub> = 18,7°	16,9 %
3014/11	mit 10 % Sr (OH) <sub>2</sub> 4 Std. 60°	64 % Olef. OHZ = 34	" "	0 Ktöl 52 % Restol.	V <sub>50</sub> = 21,3°	20,4 %
3014/4	mit 10 % Fe red. bis 200° abdest.	63 % Olef. OHZ = 34	"	0 Ktöl 52 % Restöl.	V <sub>50</sub> = 23,8°	21,3 %
3014/2	keine	63 % Olef. OHZ = 34	" "	0 Ktöl 52 % Restol.	V <sub>50</sub> = 23,1°	22,8 %
3014/16	über 10 % ge- trocknet. K-A- laun bis 200° abdest.	66 % Olef. OHZ = 31	"	0 Ktöl 52 % Restöl.	V <sub>50</sub> = 21,7°	22,8 %
3014/15	über 10 % ge- schmolz. Na- Acetat bis 200° dest.	66 % Olef. OHZ = 30	" "	0 Ktöl 50 % Restol.	V <sub>50</sub> = 23,7°	23,- %

Vers.Nr.	Vorbehandlg.	Hz-Analyse	Synthese AlCl <sub>3</sub> -Ktöl Dader	Ktölbildg. Restolof.	Restöl Ausbeute V <sub>50</sub>
3014/10	über 10 % Sr(OH) <sub>2</sub> bis 200° abdest.	65 % Oief. OHZ = 37	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 Std. 95°	0 Ktöl 50 % Restol.	24,- % V <sub>50</sub> = 20,6°
3014/1	mit 5 % CaCl <sub>2</sub> 8 Std. schüt- teln	62 % Oief. OHZ = 15	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 Std. 95°	0 Ktöl 44 % Restol.	25,9 % V <sub>50</sub> = 24,2°
3014/7	Gasphase 200° über Cu leiten	65 % Oief. OHZ = 34	" "	0 Ktöl 49 % Restol.	27,5 % V <sub>50</sub> = 25,- °
3014/13	über 8 % ge- trocknet MgCl <sub>2</sub> bis 200° dest.	66 % Oief. OHZ = 25	" "	0 Ktöl 45 % Restol.	33,6 % V <sub>50</sub> = 23,1°
3014/9	über 10 % was- serfreiem Fe Cl <sub>3</sub> bis 200° destill.	63 % Oief. OHZ = 12	; "	0 Ktöl 32 % Restol.	37,1 % V <sub>50</sub> = 19,7°