

W. Hoff
2.5.41

St. 21 CV 200

Oberhausen-Holten, den 1. April 1937

Herrn Professor Martin,
ernst Direktor Albel,
Herrn Direktor Alberts,

se. besonders!

Satz: Entchlora von Benzin.

Im Nachfolgenden sind die Versuche berichtet, die wir in der Zeit von Oktober 1936 bis März 1937 durchführten, um das bei der Schmierölerstellung anfallende, bis etwa 20% unter Atmosphärendruck stehende Acetylenzin von seinem Chlorgehalt zu befreien. Dieses Öl stammt aus dem für die Polymerisation der olefinischen Anteile als Katalysator verwandten Chlorid, es wird so fest gebunden, das eine Auswaschung mit 2/3 der keine Herabsetzungen von Wasser entfernt. Auch die chemische Behandlung, lediglich durch Erwärmen, in Kombination mit alkalisch-wässriger Waschung ist unbefriedigend. Der nachfolgende Bericht zeigt, durch welche Zusätze eine völlige Entchlora endlich möglich wurde.

Eine weitgehende Entchlora ist dann unbedingt notwendig, wenn das Benzin, z.B. beim erneuten Cracken oder bei der Verbrennung im Motor, höheren Temperaturen ausgesetzt wird, denn etwa noch vorhandenes Öl würde in diesen Fällen z.B. als Öl abgespalten und dem Werkstoff, aus dem die Apparatur besteht, korrodieren.

Die letzte Bindung, in der das Chlor im Benzin vorliegt, macht gemäß den obigen Darlegungen eine Bestimmung des Restchlors u.ä. des Entchloraeffektes, durch einfache Titration unmöglich. Vielmehr müssen alle Proben nach geeigneter Abdampfen und Versprühen in elektrisch behafteten Öfen bei Rotglut mit Luft oder Sauerstoff völlig verbrannt werden. Die Methode ist nunmehr soweit durchgearbeitet, daß sie der Versuchs- und Betriebskontrolle dienen kann.

Über die Arbeiten, in analoger Weise die ungetricherte obere Schicht zu untersuchen, wird gesondert berichtet.

Als Einzelergebnisse aus den Benzolversuchen sind aus den hier beigelegten Anlagen 1 bis 4 zu entnehmen.

Anlage 1.

Hier sind einige wenige Versuche aufgeführt, die unter unzulänglichen Bedingungen erfolgten. Der Cl-Gehalt konnte von etwa 3500 mg/l höchstens auf etwa 500 mg/l gesenkt werden.

Beim Erwärmen von Benzol auf 100° wird an zugereinigtes Wasser und CaO_3 -Pulver keine HCl abgesetzt; die Einwirkung ist zu kurz, die Temperatur zu niedrig (Er. 1 und 2).

Auch bei der Destillation im Vakuum ist diese HCl-Abspaltung geringfügig (Er. 4). In die Dampfphase vor der Kondensation eingeschaltete, auf 100° erwärmte Aluminiumfolie nimmt einen Teil des Chlors auf (Er. 6).

Alle weiteren Versuche zielten auf eine Abspaltung bei etwa 180° bis 200° in der Dampfphase. Ob diese Dämpfe nun vorher mit H_2O verdichtet wurden (Er. 12), ob sie allein oder zusammen mit H_2S über aktiviertes oder nicht aktiviertes Aluminium geleitet wurden, stets war der Rückgang des schädlichen Cl-Gehaltes zu gering (Er. 7-11).

Anlage 2.

Nachdem auch die Fällung des Reaktionsurmes mit Zinkgranalien kein befriedigendes Ergebnis zeigte (Er. 177), wurde die Entchloration des Benzins in der Gasphase aufgegeben. Alle weiteren Versuche beziehen sich auf Umsetzungen in der Flüssigphase, d.h., da höhere Temperaturen notwendig sind, in geschlossenen Gefäßen unter Druck. Wesentlich ist für die gute Umsetzung die Bedingung, daß alle Flüssigkeitsteile mit den wirksamen Zinkpulvern in regelmäßiger Berührung kommen. Wir verwendeten demgemäß mit Erfolg zwei Apparatentypen: 1.) Das 20 l Rührwerk mit gewellten Böden, bei dem ein kräftiger Rührer für intensive Durchwirbelung des Gefäßinhaltes sorgte (=R), 2.) einen stehenden 50 l - Apparat, das zeitlich und durch den Boden derart durch

000710
000711
~~000710~~

mit einer Sulzer-Wilzpumpe verbunden war, daß ein geregelter
Ereißlauf der Flüssigkeit zwischen Masael und Pumpe möglich
war (=9). Typ 1 kann als normale Form des zukünftigen Ent-
chlörungsapparates angesehen werden, Typ 2 war ein Behelfsappa-
rat. Die Aufheizung bezwa Kühlung erfolgte bei 1) mittels Mantel
bei 2) mittels Rohrschlinge.

Die Rührwerksversuche der Anlage 2 zeigen nun, daß man
bei hoher Temperatur mit Zinksphänen weitgehend entchlören
kann. Auch Al hat sich befriedigend bewährt. Es besten verwen-
det man die Metalle in Mischung mit Tonsil. Zink ist insofern
den Al überlegen, als man es mehrfach verwenden kann (Nr. 1843),
~~während dagegen gebrauchtes Al überhaupt nicht mehr wirkt~~
(Nr. 1842). Auf die U-Versuche der Anlage 2 kommen wir noch zu-
rück.

Anlage 3.

Als gut wirksames Mittel in den U- und R-Varianten be-
währte sich eine Mischung von feinverteilten technischen ZnO
mit Tonsil. Es gelang, innerhalb 2 Stunden bei 185° mittels

375 g ZnO + 185 g Tonsil je 20 l Benzol

den Chlorgehalt auf 86 mg Cl/l zu reduzieren (Nr. 1839). Mengen
von 200 g ZnO + 200 g Tonsil sind selbst bei $197^{\circ}C$ und 4 Std.
Einwirkung zu wenig. Ein Unterschied in der Wirkung besteht
offenbar nicht, ob die Zusätze gestaffelt oder auf einmal in
das Reagen gegeben werden. Bei den hohen Temperaturen steigt
der Druck in Gefäß bis etwa 7 atü. Eingebaute Siebe haben sich
nicht bewährt. Wir ersetzen sie mit Erfolg durch eine Lochschei-
be mit 5 mm Löchern. Die Filtration durch Mitsch-Filterkerzen
machte keinerlei Schwierigkeiten. Es gelang, 500 l sogar in
einer knappen halben Stunde durch 8 kleine Kerzen zu filtrieren.
Selbst wenn CaO chemisch wirksam wäre, wäre es als Zusatz nicht
in Frage, da es bei seiner schleimigen Struktur das Filter ver-
stopfen würde.

000712

- 4 -

Anlage 4.

Das beste Mittel zur Entchlorung ist offenbar eine Mischung von techn. ZnO mit Fonsil. Es wirkt sicherer als MgO mit Fonsil, läßt sich noch besser durch die Filterkerzen filtrieren und erfordert einen geringeren Einsatz. So wurde der Cl -Gehalt durch $100\text{ g } ZnO + 100\text{ g } \text{Fonsil}$ je 20 l in 2 Std. bei ca. $190^{\circ}C$ auf $47\text{ bis }79\text{ mg/l}$ gesenkt (Nr. 1905 und 1917). Gegenüber MgO bedeutet also die Verwendung von ZnO eine wesentliche Verringerung der Filtrationsverluste an Benzin; enthält doch der Filterkuchen etwa die gleiche Gewichtsmenge an anhaftenden Benzin, wie sie die eingebrachten Feststoffe darstellen.

Die perlepende Wirkung des ZnO äußert sich schon, wenn man es unzureichenden Mengen von MgO als dritte Mischkomponente zusetzt (vergl. Anlage 2, Versuche 1852 und 1893).

Zusammenfassung.

In den vorstehenden Versuchen gelang es, durch feste Zusätze das Benzin in geschlossenen Rührapparaten unter Druck bei etwa $190^{\circ}C$ bis auf einen Restbetrag von etwa $50\text{ mg } Cl/l$ zu entchloren. Am besten bewährt sich ein Gemisch von ZnO mit Fonsil, an zweiter Stelle MgO mit Fonsil.

Blaw

4. Anlagen.

Anlage 1

Entohlung von Benzin. Vorversuche.

Meist wurde Benzin in Dampfform durch einen Turm geleitet, der mittels elektrischer Beheizung auf 200°C gehalten und mit verschiedenen Materialien gefüllt war. Die austretenden Dämpfe kondensierten durch Kühlung.

Nr. 1742/	Versuchsbedingungen	Benzindestillat enthielt Cl/l
2	Benzin eintropfen in Gemisch siedenden Wasser und CaCO_3 , Dämpfe kondensieren	3251 mg/l
1	Benzin aus Gemisch mit Wasser und CaCO_3 durch Erhitzen austreiben	2903 "
4	Benzin bis 200°C im Vakuum destillieren, Dämpfe durch Tiefkühlung kondensieren	2822 "
6	B. bis 200° im Vakuum destillieren, vor Kondensation bei 100° über aktivierte Al-Folie	1366 "
12	Eintropfen von B., zusammen mit Wasserdampf durch Turm mit Glasspiralen 2	2496 "
3	B. bis 200° abdestillieren, Dämpfe durch Turm mit nicht aktiviertem Al-Flech	2621 "
9	$67 \text{ cm}^3/\text{h}$ B. verdampfen, Dämpfe durch Turm mit aktiviertem Al-Flech u. Säulen	1573 "
10	$250 \text{ cm}^3/\text{h}$ B. verdampfen, sonst wie 9	3575 "
11	$250 \text{ cm}^3/\text{h}$ B. verdampfen, Dämpfe zusammen mit BE_2 durch Turm mit aktiviertem Al	2786 "
7	$335 \text{ cm}^3/\text{h}$ B. verdampfen, Dämpfe durch Turm mit aktiviertem Al, dahinter NH_3 zusetzen	521 "
8	$100 \text{ cm}^3/\text{h}$ B. verdampfen, Turm oben mit aktiv. Al, unten mit Natronkalk gefüllt.	834 "

Anlage 2

Entchlören von Benzin mit verschiedenen Zusätzen.

a = 20 l Versuch in Rührkessel

u = 500 l Versuch im Umlaufapparat

f = Laboratoriumversuch in 100° heißen Turm mit Zinkgranulien, dahinter Wasche mit Wasser und Karbor.

Nr.	Apparat	Zusatz je 20 l Benzin	Temperatur	mg Cl je l lt. Verbrennung nach
1777	f	Dämpfe durch Turm mit Zinkgranulien dann Wasserwasche u. CaSO ₄ 0,3 ca ² /Std.	180	1042 mg Cl/l
1876	H	400 g frische Zinkspäne	185	2 Std. 153
			184	4 " 108
			186	6 " 125
1843	E	350 g gebrauchte Zinkspäne u. 350 g Tonpil	195	2 " 341
			198	4 " 172
			196	6 " 45
1842	H	350 g gebrauchte Aluminiumspäne u. 350 g Tonpil	196	2 " 2955
1852	U	300 g H ₂ O und 33 g ZnO u. 167 g Tonpil	185	2 " 108
			195	4 " 93
			195	6 " 93
1890	H	196 g H ₂ O u. 33 g ZnO u. 173 g Tonpil	170	3 " 64

Ergebnisse von Versuchsreihen mit 2 l. Benzol

R = 2 l. Versuche im Rührkessel. U = 500 l. Versuche im Umlauf-
apparat.

Nr.	Apparat	Zusatz je 2 l. Benzin	Temperatur	mg Cl ₂ je 1 lt. Verbrennung nach
1821	U	420 g Benzol + 211 g Tonsil	185 184	2 std. 64 mg 4 " 50 "
1874	U	408 " " "	183	1 " 165 "
1863	U	400 " " "	176 176 176	2 " 93 " 4 " 57 " 6 " 59 "
1875	U	408 " " "	143 155 169	25 " 466 " 5 " 144 " 8 " 90 "
1886	R	200 " " 385 "	183 193 191	2 " 681 " 4 " 427 " 6 " 65 "
1847/2	U	392 " " 196 "	190 190	4 " 185 " 6 " 202 "
1883	U	385 " " 193 "	186	2 " 107 "
1879	U	384 " " 192 "	181 191	2 " 72 " 4 " 61 "
1845	U	375 " " 188 "	180 177	2 " 156 " 5 " 144 "
1888	U	370 " " 185 "	186 186	2 " 96 " 4 " 14 "
1875	R	370 " " 150 "	196 195 200	1 " 366 " 2 " 154 " 4 " 100 "
1882	U	200 " " 200 "	187 188	2 " 277 " 4 " 179 "
1861	U	227 " " 114 "	165 160	4 " 118 " 6 " 72 "
1898	R	200 " " 100 "	198 198 198	2 " 756 " 3 " 348 " 4 " 215 "
1877	R	200 " " Durchschnitt "	198 198	2 " 373 " 4 " 269 "

000716

Kuhchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 4

Antichloran von Benzol mit Invertinil.

R= 20 l. Versuche im Rührkessel

U= 500 l. Versuche im Umlaufapparat

Die Versuche sind nach verminderten Substanzmengen geordnet.

Nr.	Apparat	Dosis je 20 l. Benzol	Temper. am 21 je 1 lt.		
			Verbrennung nach		
1887	U	250 g K_2O +250g Invertinil	160	1 " 10.	57 mg
			160	2 "	137 "
			158	3 "	73 "
1895	U	208 " 208	161	2 "	50 "
			190	4 "	36 "
1889	R	200 " 200	196	1 "	64 "
			117	2 "	64 "
1893	U	192 " 192	186	2 "	29 "
			190	4 "	36 "
1910	U	125 " 125	175 x	2 "	124
1911	U	120 " 120	148 x	2 "	666 "
			165 x	4 "	308 "
1896	U	110 " 110	160 x	2 "	391 "
			153 x	4 "	322 "
1899	U	102 " 102	152	2 "	118 "
			160	4 "	129 "
1917	U	100 " 100	187	2 "	47 "
			195	4 "	25 "
1905	U	100 " 100	189	2 "	79 "
			190	3 "	79 "
1902	U	100 " 100	160	2 "	129 "
			155	3 "	129 "
1922	U	80 " 80	192	2 "	43 "
			194	3 "	57 "
1921	U	80 " 80 (1919)	193	2 "	68 "
			195	4 "	61 "
1916	U	80 " 80 (1911)	184	2 "	97 "
			191	6 "	125 "
1919	U	60 " 60	191	2 "	186 "
			194	4 "	276 "

x = gestörter Umlauf, Siebe verstopft.

Durchschrift