

Form PB-3

START
OF
REEL
Roll

23 K

Form PB-4

Name of Target: RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Type of Organisation: Fabrikation von Chemikalien

Land: Rheinland (Ruhrgebiet)

Kreis: Oberhausen

City: Oberhausen Holten

Street: Erlichstrasse

Roll Number: 23 K

Team: K

Date: June 28th 1946

SCREENERS

NAME

M. SHERWOOD

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL.-Rg/Schf.
38/10/7

den 14. Oktober 1938.

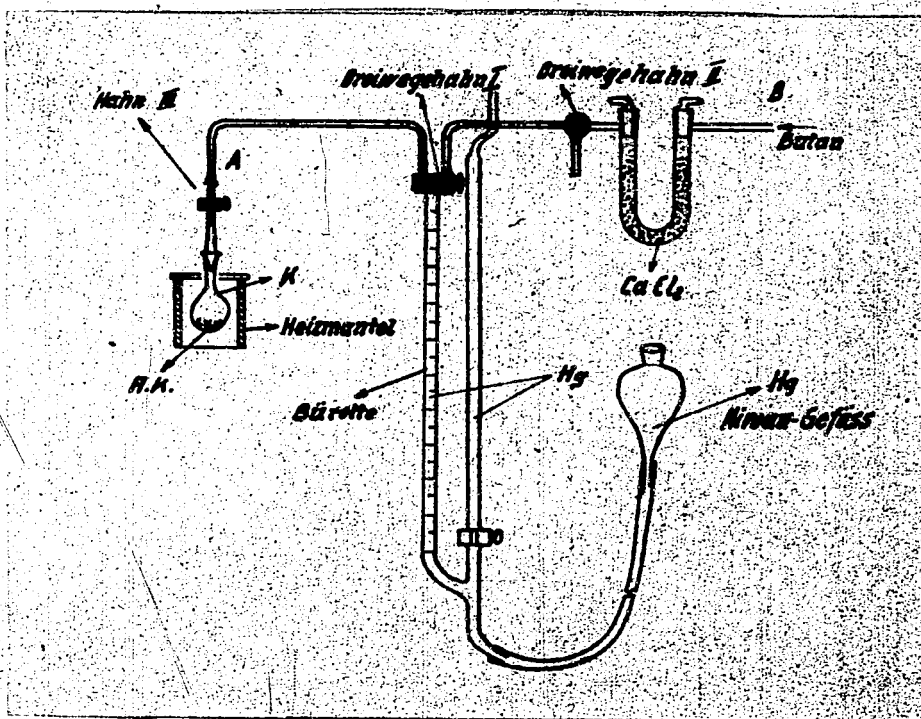
Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Hagemann.

700583

001858

Betr.: Bericht über die Adsorptionsmessungen von Butan an A-Kohle, Silikagel, Chromoxyd und Aromatisierungskontakten bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

Im Verlauf der Aromatisierung von paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen ergab sich noch die Notwendigkeit, die Größe der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an den verschiedenen Trägersubstanzen zu ermitteln. Als Standardkohlenwasserstoff wurde Butan gewählt, das bei Zimmertemperatur gasförmig ist, wodurch die Messapparatur sehr vereinfacht werden kann. Ausserdem ist es in genügend grossem Reinheitsgrad herzustellen. Das für die vorliegenden Messungen verwendete Butan stammte von der I.G. und besass einen Reinheitsgrad von 99,8%. Untenstehende schematische Skizze zeigt das Wesentliche der Messapparatur.



A/5 50000 VII. 33

Durchschrift

Das Reaktionskolben K (Volumen ca. 33 ccm), in das eine bestimmte Menge A-Kohle, Kieselgur etc. vor Beginn der Messung eingewogen worden war, wurde bei 200° im Ölbad mittels Kapselpumpe weitgehend luftfrei gepumpt. Durch Heben und Senken des Niveau-Gefäßes und Herauslassen der jeweils in der Bürette befindlichen Luftmenge über Hahn 1 bei Hahn 2 wurde das Verbindungsstück von A bis zum Hahn 1 ebenfalls evakuiert. Dann wurde von B aus durch das Chlorkalziumrohr eine bestimmte Menge Butan in die Bürette eingesogen. Durch Heben bzw. Senken des Niveau-Gefäßes wurde in der Bürette und im kommunizierenden Rohr Niveaugleichheit hergestellt, nachdem vorher Hahn 1 geschlossen worden war. Nachdem so die in der Bürette vorhandene Menge Butan ermittelt worden war, wurde die Verbindung zu dem Kolben K durch Öffnen der Hähne I und III hergestellt. Das Einstellen des Gleichgewichtes erfordert einige Zeit, wobei ein geringer Überdruck im kommunizierenden Rohr die Einstellung beschleunigte. Danach wurde wieder erneut Niveaugleichheit gebracht. Die noch in der Bürette befindliche Menge Butan wurde so festgestellt. Die in Kolben K befindliche Menge Butan war bekannt, da das Kolbenvolumen durch Anmessen mit Quecksilber ermittelt worden war. Die Differenz zu der ursprünglich vorhandenen Menge Butan ergab die adsorbierte Menge. Die Messung wurde bei gleicher Temperatur bei verschiedenen Unterdrücken (selten auch Überdrücken) wiederholt. Die erhaltenen Werte wurden stets auf Normal- ccm Butan pro 1 g Substanz (A-Kohle, Kieselgur, Chromoxyd) umgerechnet, bei frischen bzw. gebrauchten Kontakten wurde ebenfalls auf 1 g A-Kohle umgerechnet. Zur besseren Übersicht wurden die in Tabellen erhaltenen Werte später auf doppelt logarithmischem Papier aufgetragen, und zwar horizontal die adsorbierten Normal - ccm Butan pro 1 g Substanz und vertikal die Drücke in mm Hg die Messpunkte lagen somit auf einer Geraden (für jeweils die gleiche Temperatur) Durch Verlängern der Geraden über 760 mm hinaus war es möglich, die Adsorption auch bei höheren Drücken zu extrapolieren. Tafel I, II und III.

Entnimmt man aus dem erhaltenen Diagramm für bestimmte p-Werte (Hg-Druck) die entsprechende Menge adsorbierten Butan bei den einzelnen Temperaturen und trägt die erhaltenen Werte so auf wie sie Tabelle 5 zeigt, so bekommt man eine Kurvenschar, die die Abhängigkeit der adsorbierten Butanmenge von der Temperatur bei konstantem Druck zeigt. (In Gegensatz zu oben, wo die Temperatur konstant war). Aus Tabelle 4 lässt sich beispielsweise ab-

nehmen, dass die Adsorption von Butan an A-Kohle bei 354° und 760 mm gleich Null ist, ebenso bei 315° und 76 mm. Die Werte für Tafel IV sind aus Tafel I entnommen.

Aus Tafel I ist ferner ersichtlich, dass A-Kohle am stärksten Butan adsorbiert, bei 300° und 760 mm beträgt die Adsorption noch 8 ccm pro Gramm. Dagegenüber ist die Adsorption an anderen Trägersubstanzen, beispielsweise Kieselgur oder auch Chromoxyd verschwindend gering, insbesondere ist bei erhöhten Temperaturen keine Adsorption mehr vorhanden. Am besten adsorbiert von den anorganischen Stoffen Substanzen noch Silikagel, doch ist auch hier schon bei 200° praktisch keine Adsorption mehr vorhanden. Interessant ist, dass die Adsorption von A-Kohle gekörnt und pulverisiert erhebliche Unterschiede aufweist, beträgt sie doch im ersten Falle 12 ccm, im zweiten Falle nur 7,2 ccm Butan pro g A-Kohle bei 760 mm Druck.

Aus Tafel II ist die Adsorption von A-Kohle und A-Kohle + Kontaktsabstanz (ZnO, Cr₂O₃), entsprechend das Gleiche bei Silikagel, zu entnehmen. Die Adsorption ist also bei Partig-Kontakten geringer als bei den reinen Trägersubstanzen. Während aber die Adsorption bei A-Kohle hierbei nur um ca. 26% sank, ging bei Silikagel die Adsorption von 27 ccm Butan auf 12,5 ccm Butan pro Gramm Silikagel bei 760 mm, also um ca. 54% zurück. Sie ist also geringer als diejenige von ungebrauchten A-Kohle-Kontakten nach längerer (ca. 40 Std.) Reaktionszeit. (ca. 19 ccm pro Gramm A-Kohle.). Dies dürfte zum grossen Teil die geringe Wirksamkeit dieser A-Kohlefrischen-Kontakte erklären.

Tafel III zeigt kurz die Adsorption von Butan am selben Kontakt, einmal sofort nach der Reaktion von Versuchsbeginn, ein zweites Mal nach 40 Std. Reaktion. Die Adsorption wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Der gebrauchte Kontakt zeigte im Gegensatz zum frischen Kontakt bei 300° keine Adsorption mehr.

Anschliessend sei in einer Tabelle noch kurz das Wesentliche über die Regenerierung von A-Kohle-Kontakten mit CO₂ bei höheren Temperaturen wiedergegeben. Es gelang, bezüglich der Adsorption von Butan, die angebrachten Kontakte wieder auf den ursprünglichen Adsorptionwert zu bringen, ja sogar diesen teilweise noch zu verbessern. Trotzdem fiel die

Aktivität der Kontakte allmählich ab. Es muss dies auf Rekrystallisation der aktiven Substanz (Cr_2O_3) zurückgeführt werden, die bereits bei 600° beginnt. Die Regenerierung wurde bei $800^\circ - 850^\circ$ durchgeführt. Allerdings muss die sinkende Aktivität der Kontakte auch zum Teil darauf zurückgeführt werden, dass beim Regenerieren sich ein Teil der aktiven Substanz vom Träger (A-Kohle) abfiel. Daher musste dieser Weg der Regenerierung von A-K.-Kontakten aufgegeben werden.

Tabelle I.

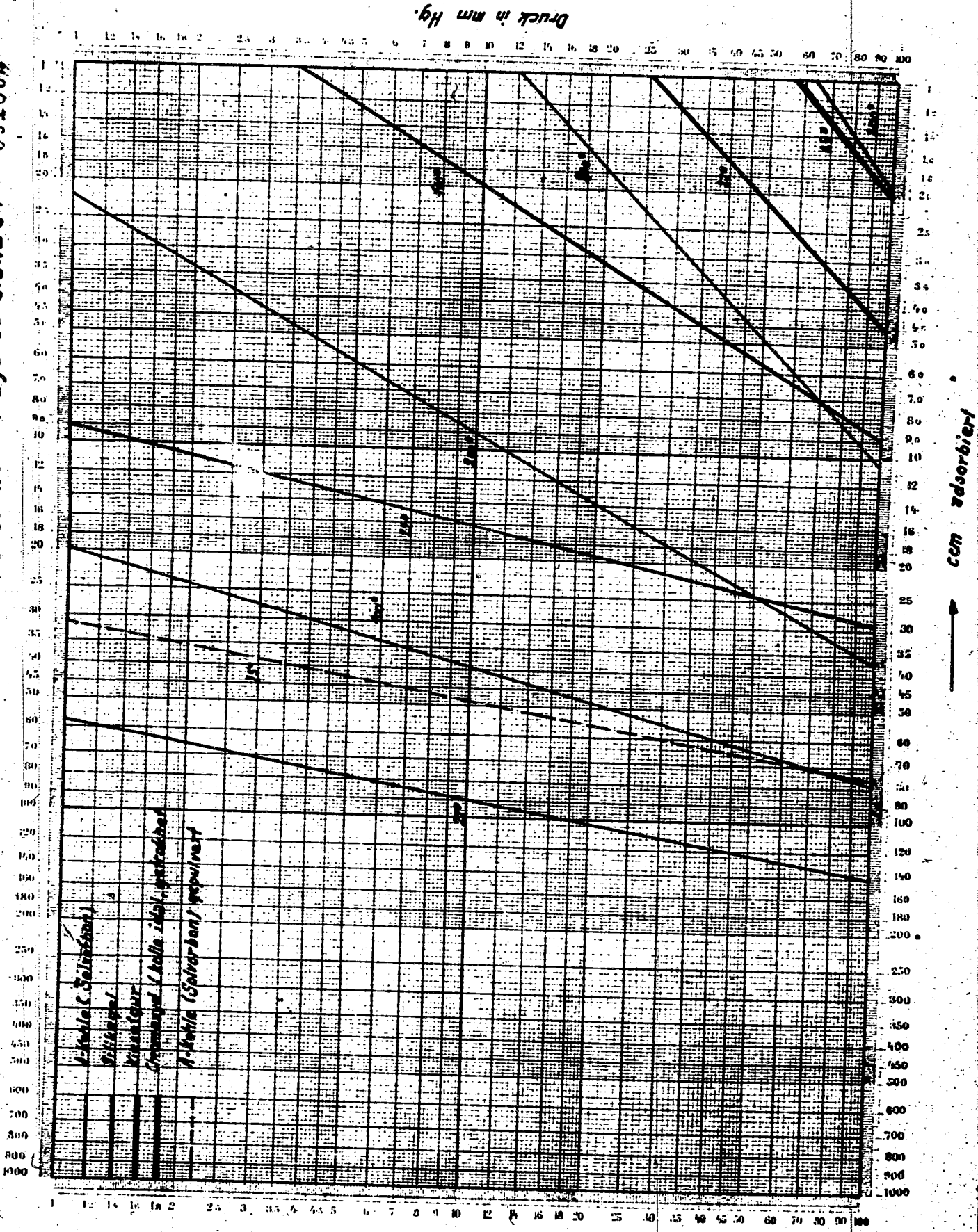
Kontakt für alle untenstehenden Versuche: A-Kohle + ZnO ; Cr_2O_3 (K_7)	cm ³ Butan absorbiert bei 760 mm
K_7 von Versuch H_{27} (gebraucht)	30,0
K_7 (H_{77}) 1. Hälfte regeneriert mit CO_2 3,5 Std. 850° 20 l/h	82,0
K_7 (H_{77}) 2. Hälfte regeneriert mit CO_2 4 Std. 800° 30 l/h	126,0
K_7 von Versuch H_{81} (nach 320 Std. Reakt.)	31,6
K_7 von H_{81} regeneriert mit CO_2 4 Std. 850° 20 l/Std.	70,4
Voranstehender regenerierter Kontakt K_7 nach weiteren 120 Std. Reaktion	24,0
Abnormale regenerierte 4 Std. 850° 5 l CO_2 / Std.	41,0
Dieser regenerierte Kontakt K_7 nach weite- ren 50 Std. Reaktion	20,5

Die Messergebnisse beziehen sich jeweils auf 1 g A-Kohle (Solvorbon).

Zusammenfassend ist also zu sagen, dass die günstige Wirkung der A-Kohle als Kontakträger sicher zum Teil auf ihre gute Adsorptionsfähigkeit bezüglich Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist. Zweifellos ist daneben noch der Aktivator von erheblicher Bedeutung. Falls die A-Kohle-Kontakte regenerierbar wären könnte man sie als "Idealkontakte" bezeichnen. Aus bereits geschilderten Gründen mussten sie jedoch für unsere Versuche (Aromatisierung) aufgegeben werden.

M. Riedel

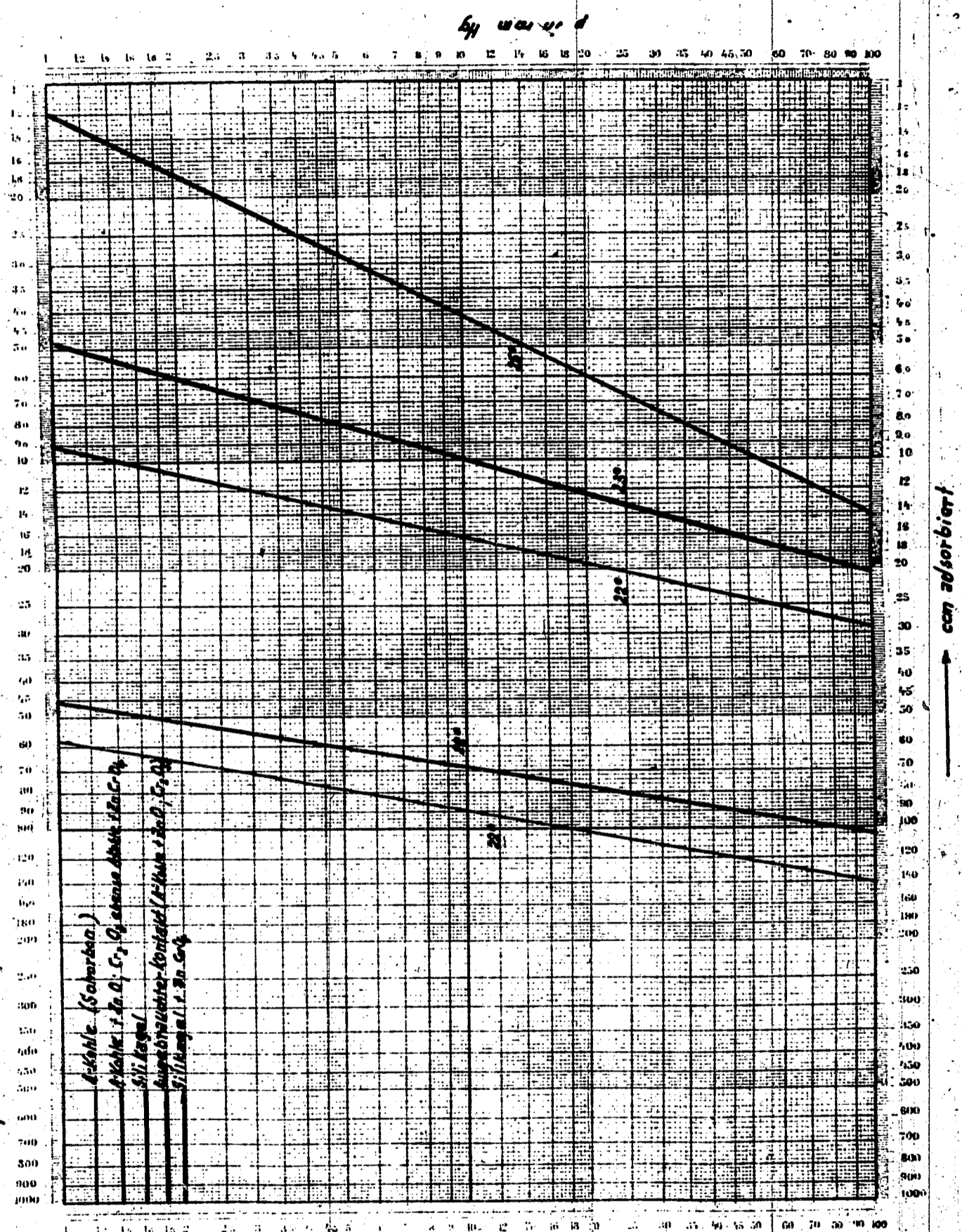
Tafel I. Adsorption von Butan an verschiedene Träger-substanzen 001862



Carl Schleicher & Schüll, Düren, Rhld.

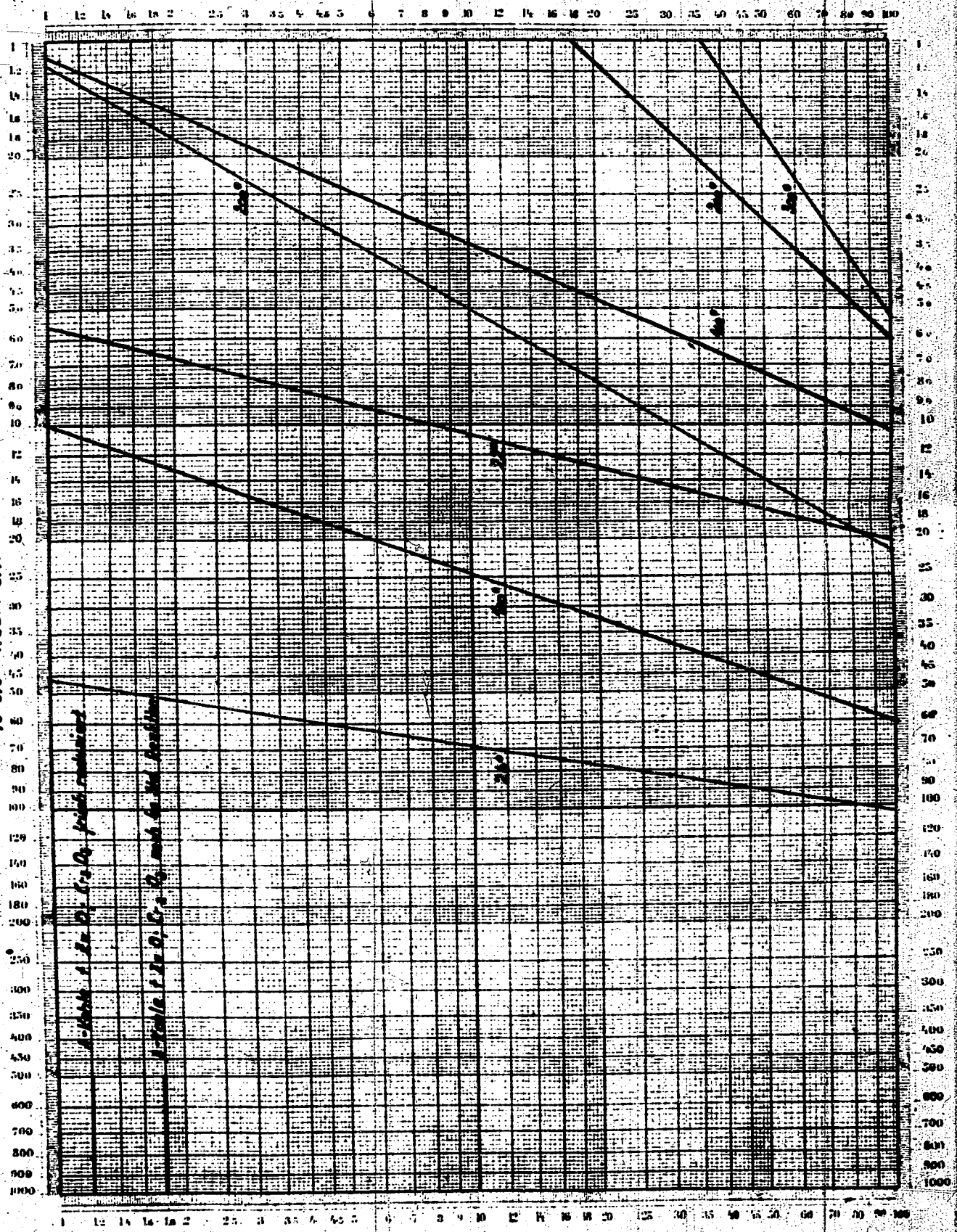
Patent geschützt. Nr. 365. Log. Teilung doppelt 1:100 und 1:1000. Maßstab 100 mm

1863
 Tafel II. Adsorption von Butan an A-Kohle, Silikagel und die entsprechenden Vergleichstoffe



Gul Schleicher & Schüll Düren F. R. G. Patentschutz N. 365 / Log. Teilung doppelt 1:100 und 1:1000. Abt. 100 mm.

Tafel I. Adsorption von Butan an dem gleichen Kontakt sofort nach der Reduktion und nach 40 Std. Resttion.

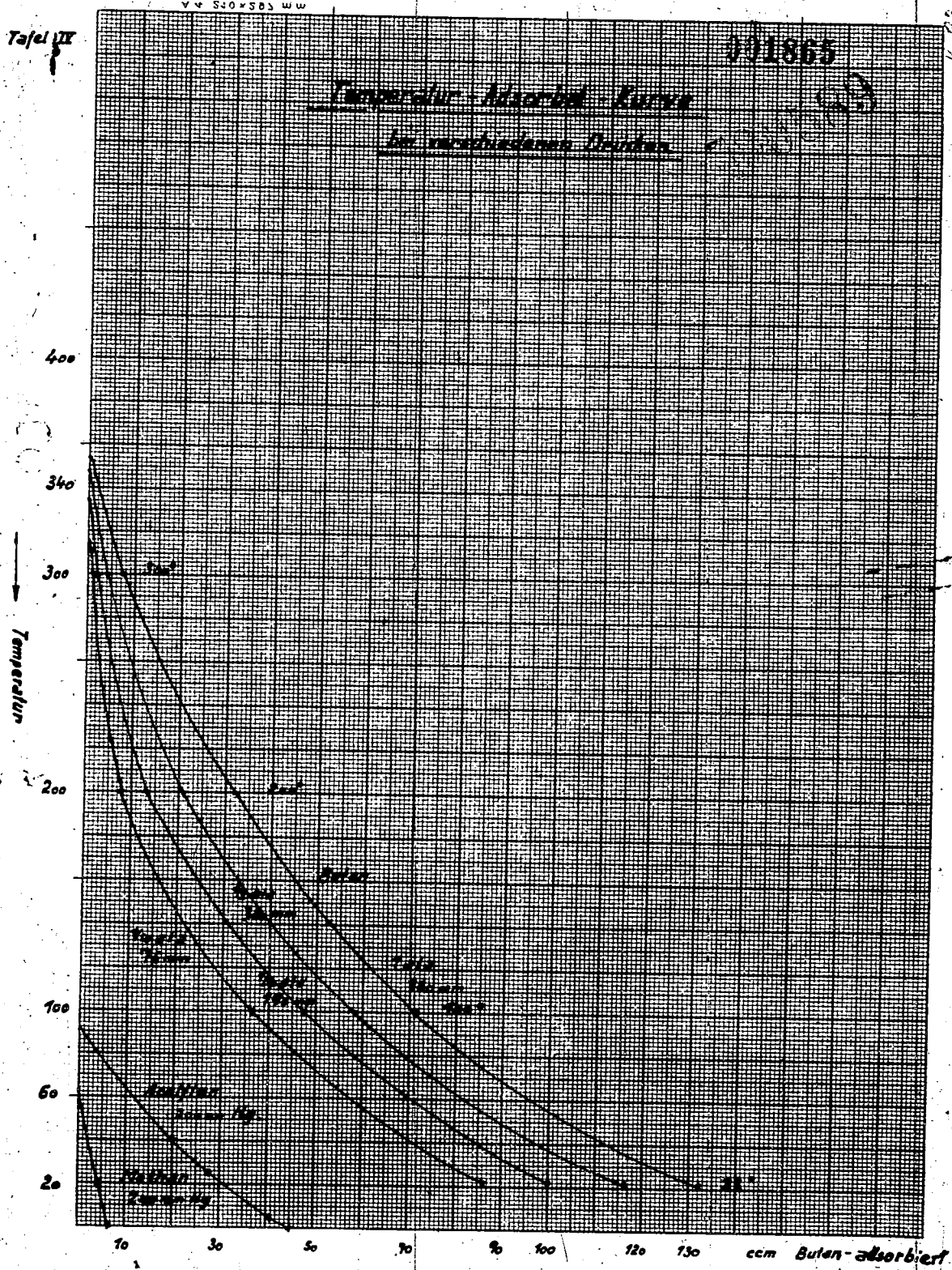


Carl Schleicher & Schüll, Düren, Rhld. Gesellsch. für chem. u. phys. Apparatebau, Nr. 3652, Log. Teilung doppelt 1:100, 1:1000, 1:10000, 1:100000

Tafel IX

091865

Temperatur-Adsorptionskurven
für verschiedene Buten



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL.-Sehrl/Sehl.

den 13. September 1938.

38/9/3

Herrn Dr. H a g e m e n n

001866

Betr.: Heptan-Isheptan-Umwandlung. Vers. 13 (mit AlBr₃ bei Zimmer-
temperatur).

Man erhält sowohl höher als auch niedriger siedende Stoffe.
Die beiden Fraktionen von 50 - 91,5° wurden noch einmal in der
Heiszwasserkolonne fraktioniert (s. Diagramm 144).

Die Produkte, die über 100° siedend, sind aller Wahr-
scheinlichkeit nach Iso-Octane, Iso-Nonane und Iso-Decane, ob noch höhere
Homologe entstehen, lässt sich nicht mehr beurteilen, ist aber sehr
möglich. Aus den obigen Messungen lässt sich ersehen, dass keine An-
zeichen für das Entstehen von n-Octan und n-Nonan vorhanden sind.
Bei den Isomeren des Octans handelt es sich vermutlich um das 2-3-
Dimethylhexan und um das 2-Methylheptan.

Angewandt = 250 com.		$D_{20}^{20} = 0,6800$	$n_{D,20} = 1,3868$	n-Heptan $D_{20}^{20} = 0,6807$	$n_{D,20} = 1,3877$
50 - 86°	10,6%	10,6%	$n_{D,20} = 1,3725$		
86 - 91,5°	6,2%	16,8%	$n_{D,20} = 1,3861$		
91,5 - 93,5°	5,7%	22,1%	$n_{D,20} = 1,3878$		$n_{D,20} = 0,6837$
93,5 - 96,5°	1,4%	23,9%	$n_{D,20} = 1,3880$		
96,5 - 98,5	67,5%	91,0%	$n_{D,20} = 1,3878$		
100 - 106	0,9%	91,9%	$n_{D,20} = 1,3900$		$n_{D,20} = 0,6868$
106 - 123	1,9%	93,8%	$n_{D,20} = 1,3935$		$n_{D,20} = 0,6939$
123 - 129	0,6%	94,4%	$n_{D,20} = 1,4007$		$n_{D,20} = 0,7002$
129 - 152	1,7%	96,1%	$n_{D,20} = 1,4070$		
152 - 173	1,1%	97,2%	$n_{D,20} = 1,4152$		
173 - 183	0,5%	97,7%	$n_{D,20} = 1,4185$		
183	2,7%	100,0%			

zum Vergleich n-Heptan $D_{20}^{20} = 1,3880$ $n_{D,20} = 1,3877$

Fraktionierung der 50 - 91,5° Fraktionen von Versuch 13
(in der Heiszwasserkolonne)

Aus den vorliegenden Messungen und aus dem Diagramm lässt sich
folgendes entnehmen: Die erste Fraktion kann aus Isopentan bestehen,
sie unterhalb 51 - 52° übergang, während um 55° das Stickgas aus-
tritt.

70059 101867

n-Pentans, verschwindend geringe Mengen überdestillierten. Die um 66° übergehende Fraktion ist 2-Methyl-pentan (theoretisch: S.P. = 60,2° $D_{20} = 0,6536$, $n_D^{20} = 1,3717$; gefunden wurde S.P. = 59 - 60°, $D_{20} = 0,6538$, $n_D = 1,3718$.) Die gleich darauf folgende Fraktion bis 61,5 - 62° mit $D_{20} = 0,6587$ und $n_D^{20} = 1,3732$ kann nichts anderes als ein Gemisch von 2-Methyl-pentan und 3-Methyl-pentan sein. Zwischen 63 und 73°, besonders aber bei 68,7° dem Siedepunkt des n-Hexans konnte fast gar kein Destillat beobachtet werden. Zwischen 79 und 81° erhält man nun das 2,2-Dimethylpentan bzw. das 2,4-Dimethyl-pentan, vermutlich ein Gemisch der beiden (2,2-Dimethyl-pentan, theoretisch: S.P. = 79,1°, $D_{20} = 0,6757$, $n_D = 1,3823$; 2,4-Dimethyl-pentan S.P. = 80,6°, $D_{20} = 0,6745$, $n_D = 1,3823$; gefunden wurde S.P. = 78 - 82° $D_{20} = 0,6750$, $n_D = 1,3832$). - Die bei 90° siedende Hauptmenge der letzten Fraktion von 85 - 95° erscheint auf den ersten Blick 2-Methyl-hexan (S.P. = 90°, $D_{20} = 0,6709$, $n_D^{20} = 1,3851$) zu sein. Die gefundenen Konstanten dieser 90°-Fraktion sind jedoch $D_{20} = 0,6830$, $n_D = 1,3870$, kommen also den Werten für n-Heptan sehr nahe. Deshalb wurde der Siedepunkt dieser Fraktion zwischen 89 u. 91° nochmals in einem kleinen Destillierkolben überprüft, indem die Flüssigkeit sehr schnell überdestilliert wurde. Fast die ganze Substanz ging jedoch zwischen 89,5 und 90° über, ohne den Punkt 90° zu überschreiten. Es bleibt deshalb keine andere Möglichkeit, als annehmen, dass hier zwischen 90 und 92° ein nicht trennbares Gemisch von 2-Methyl-hexan und 3-Methyl-hexan (S.P. = 91,8° $D_{20} = 6870$, $n_D^{20} = 1,3887$) vorliegt. Nach 91,8° hin vergrößern sich die Konstanten jedoch nicht, was unbedingt der Fall sein müsste, wahrscheinlich liegen die beiden Siedepunkte noch näher zusammen, als sie in der Litteratur angegeben sind. Es ist deshalb auch sehr schwer die Grenze zwischen diesen beiden Isoheptanen einerseits und dem n-Heptan andererseits zu ziehen, bzw. eine Bilanz der Vorgänge zwischen 93 und 96° vorzunehmen, zumal 10% des n-Heptans, dass zu den Versuchen angewandt wurde, einen um 1,5 - 2° tieferen Siedepunkt als den Litterwert von 98,4° anzeigte. Als Grenzschmelztemperatur seien deshalb willkürlich 95° gewählt.

Angewandt = 38,5 ccm

°C	ccm	n_D^{20}	D_{20}
59	2,3	1,3718	0,6538
60	0,8	1,3718	0,6538
61	2,0	1,3732	0,6587
62	5,4	1,3732	0,6587
63	0,8	1,3732	0,6587
64	0,15	1,3732	0,6587

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001868

- 3 -

Temp. (°C)	Weight (g)	Volume (cc)	Density (g/cc)	Refractive Index (n _D ²⁰)	Distillation Range (°C)	Weight (g)	Volume (cc)
73	0,55	0,55	1,00	1,47	73-76	1,5796	1,5796
78	1,30	1,30	1,00	1,47	76-80,5	1,5852	1,5852
80,5	2,6	2,6	1,00	1,47	80,5-81		
81	0,2	0,2	1,00	1,47	81-82		
82	0,3	0,3	1,00	1,47	82-85	1,5852	1,5852
85	2,7	2,7	1,00	1,47	85-88		
88	1,1	1,1	1,00	1,47	88-89,5	1,5874	1,5874
89,5	4,2	4,2	1,00	1,47	89,5-90,5		
90,5	1,5	1,5	1,00	1,47	90,5-91,5	1,5874	1,5874
91,5	1,1	1,1	1,00	1,47	91,5-92,0	1,5875	1,5875
92,0	4,5	4,5	1,00	1,47	92,0-92,0		

Zusammenfassung: Das Endprodukt des Versuches 13 setzt sich folgendermaßen zusammen:

Iso-Pentan - 5 Vol%	Iso-Octane - 3,1 Vol%	} n-Heptan - 69,5 Vol%	
Iso-Hexane - 5,5 "	Iso-Nonane - 2,2 "		Iso-Verbind. - 3,5 "
Iso-Heptane - 13,0 "	Iso-Decane - 3,7 "		
+hö.h. Homologe			

P. Scheibe

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL.-Schei/Schf.

den 15. September 1938.

001869

Herrn Dr. H a g e m a n n .

100593

Betr.: Heptan-Isheptan-Umwandlung. Vers. 13 (mit AlBr₃ bei Zimmer-
temperatur).

Man erhält sowohl höher als auch niedriger siedende Stoffe.
Die beiden Fraktionen von 50 - 91,5° wurden noch einmal in der
Heisswasserkolonne fraktioniert (s. Diagramm 144).

Die Produkte, die über 100° sieden, sind aller Wahr-
scheinlichkeit nach Iso-Octane, Iso-Nonane und Iso-Decane, ob noch höhere
Homologe entstehen, lässt sich nicht mehr beurteilen, ist aber sehr
möglich. Aus den obigen Messungen lässt sich ersehen, dass keine An-
zeichen für das Entstehen von n-Octan und n-Nonan vorhanden sind.
Bei den Isomeren des Octans handelt es sich vermutlich um das 2-2-
Dimethylhexan und um das 2-Methylheptan.

Angewandt = 250 ccm. $D_{20} = 0,6800$ n-Heptan $D_{20} = 0,6827$
 $n_D^{20} = 1,3868$ " $n_D^{20} = 1,3877$

50	- 86°	- 10,6%	10,6%	$n_D^{20} = 1,3723$	$D_{20} =$
86	- 91,5°	6,2%	16,8%	" = 1,3861	" =
91,5	- 93,5°	5,7%	22,1%	" = 1,3878	" = 0,6837
93,5	- 96,5°	1,4%	23,5%	" = 1,3880	" =
96,5	- 98,5	67,5%	91,0%	" = 1,3878	" =
100	- 106	0,9%	91,9%	" = 1,3900	" = 0,6866
106	- 123	1,9%	93,8%	" = 1,3993	" = 0,6999
123	- 129	0,6%	94,4%	" = 1,4007	" = 0,7082
129	- 152	1,7%	96,1%	" = 1,4070	
152	- 173	1,1%	97,2%	" = 1,4132	
173	- 183	0,5%	97,7%	" = 1,4185	
183		2,7%	100,0%		

zum Vergleich n-Heptan $n_D = 1,3880$ $D_{20} = 0,6835$.

Fraktionierung der 50 - 91,5° Fraktionen von Versuch 13
(in der Heisswasserkolonne)

Aus den vorliegenden Messungen und aus dem Diagramm lässt sich
folgendes entnehmen: Die erste Fraktion kann nur Isoheptan sein, da
sie unterhalb 31 - 32° überging, während um 36°, den Siedepunkt des

n-Pentans, verschwindend geringe Mengen überdestillierten. Die um 60° übergehende Fraktion ist 2-Methyl-pentan (theoretisch: S.P. = 60,2° $D_{20} = 0,6536$, $n_D^{20} = 1,3717$; gefunden wurde S.P. = 59 - 60°, $D_{20} = 0,6538$, $n_D^{20} = 1,3718$.) Die gleich darauf folgende Fraktion bis 61,5 - 62° mit $D_{20} = 0,6587$ und $n_D^{20} = 1,3732$ kann nichts anderes als ein Gemisch von 2-Methyl-pentan und 3-Methyl-pentan sein. Zwischen 63 und 75°, besonders aber bei 68,7° dem Siedepunkt des n-Hexans konnte fast gar kein Destillat beobachtet werden. Zwischen 79 und 81° erhält man nun das 2,2-Dimethylpentan bzw. das 2,4-Dimethyl-pentan, vermutlich ein Gemisch der beiden (2,2-Dimethyl-pentan, theoretisch: S.P. = 79,1°, $D_{20} = 0,6737$, $n_D^{20} = 1,3823$; 2,4-Dimethyl-pentan S.P. = 80,8°, $D_{20} = 0,6745$, $n_D^{20} = 1,3823$; gefunden wurde S.P. = 78 - 82° $D_{20} = 0,6750$, $n_D^{20} = 1,3832$). - Die bei 90° siedende Hauptmenge der letzten Fraktion von 85 - 95° erscheint auf den ersten Blick 2-Methyl-hexan (S.P. = 90°, $D_{20} = 0,6789$, $n_D^{20} = 1,3851$) zu sein. Die gefundenen Konstanten dieser 90°-Fraktion sind jedoch $D_{20} = 0,6830$, $n_D^{20} = 1,3876$, kommen also den Werten für n-Heptan sehr nahe. Deshalb wurde der Siedepunkt dieser Fraktion zwischen 89 u. 91° nochmals in einem kleinen Destillierkolben überprüft, indem die Flüssigkeit sehr schnell überdestilliert wurde. Fast die ganze Substanz ging jedoch zwischen 89,5 und 90° über, ohne den Punkt 90° zu überschreiten. Es bleibt deshalb keine andere Möglichkeit, als annehmen, dass hier zwischen 90 und 92° ein nicht trennbares Gemisch von 2-Methyl-hexan und 3-Methyl-hexan (S.P. = 91,6° $D_{20} = 0,6876$, $n_D^{20} = 1,3887$) vorliegt. Nach 91,6° hin vergrößern sich die Konstanten jedoch nicht, was unbedingt der Fall sein müsste, wahrscheinlich liegen die beiden Siedepunkte noch näher zusammen, als sie in der Litteratur angegeben sind. Es ist deshalb auch sehr schwer die Grenze zwischen diesen beiden Isheptanen einerseits und dem n-Heptan andererseits zu ziehen, bzw. eine Bilanz der Vorgänge zwischen 93 und 98° vorzunehmen, zumal 10% des n-Heptans, das zu den Versuchen angewandt wurden, einen um 1,5 - 2° tieferen Siedepunkt als den Litterwert von 98,4° anzeigte. Als Grenz-siedetemperatur seien deshalb willkürlich 95° gewählt.

Angewandt = 38,5 ccm

Temperaturbereich	Menge	D_{20}	n_D^{20}	D_{20}	n_D^{20}
57 - 57°	2,3 ccm	0,6	1,3717		
57 - 60°	2,0 "	0,6	1,3718		
60 - 61,5°	5,4 "	0,6587	1,3732		
61,5 - 68°	0,8 "	0,6587	1,3732		
68 - 75°	0,15 "	0,6587	1,3732		

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001821
700593

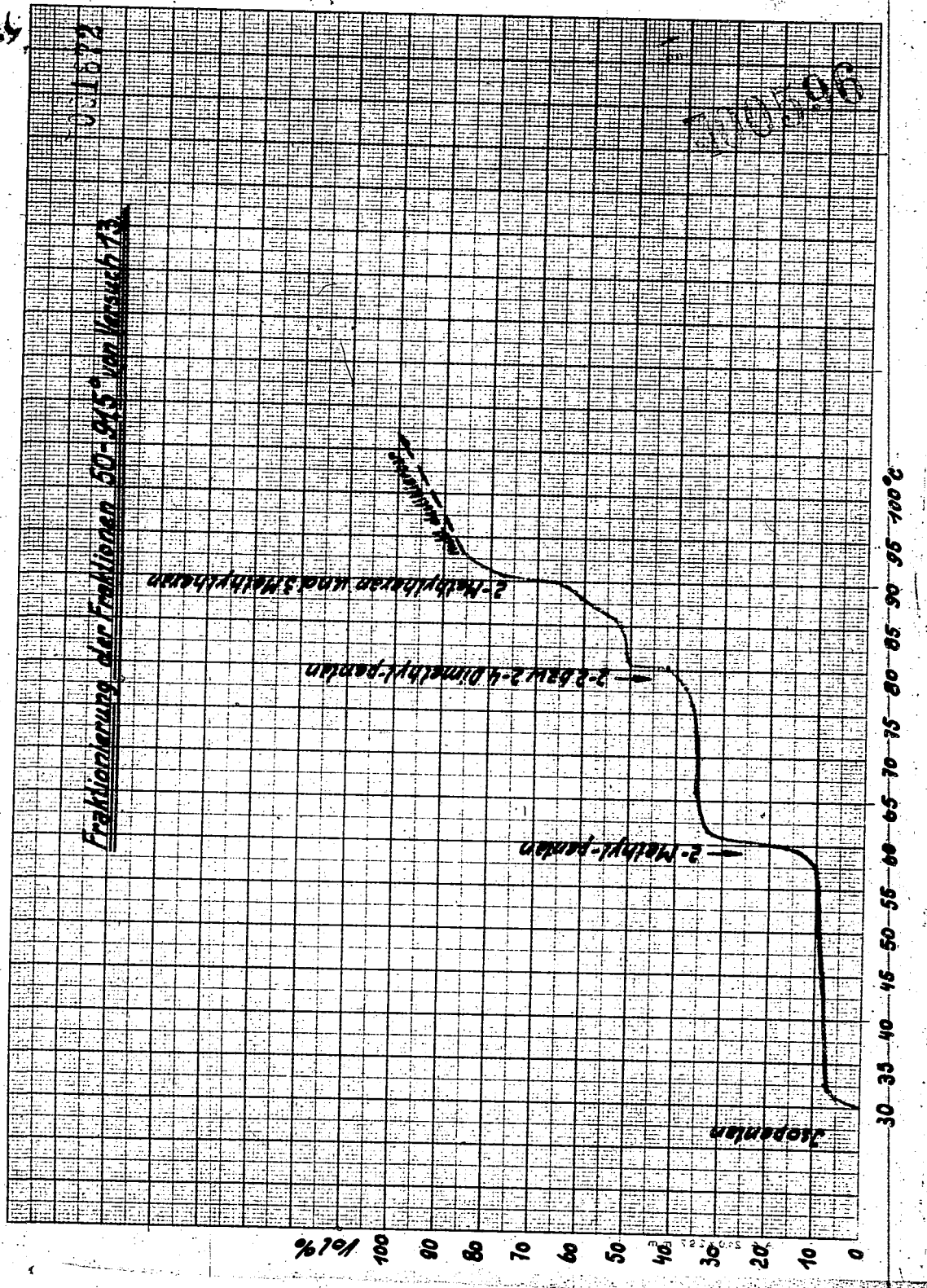
75	-	76	0,55	0,00	1,3736	=	---
78	-	80	1,10	0,00	1,3832	=	0,0750
81	-	82	2,20	0,00	1,3852	=	0,0002
82	-	83	0,3	0,00	1,3871	=	0,0000
83	-	84	2,7	0,00	1,3874	=	0,0003
85	-	86	1,1	0,00	1,3875	=	0,0000
85,7	-	86,5	4,2	0,00			
90,7	-	91,5	1,5	0,00			
91,7	-	92,5	1,1	0,00			
92,8	-	93,5	4,5	0,00			
					14,3		

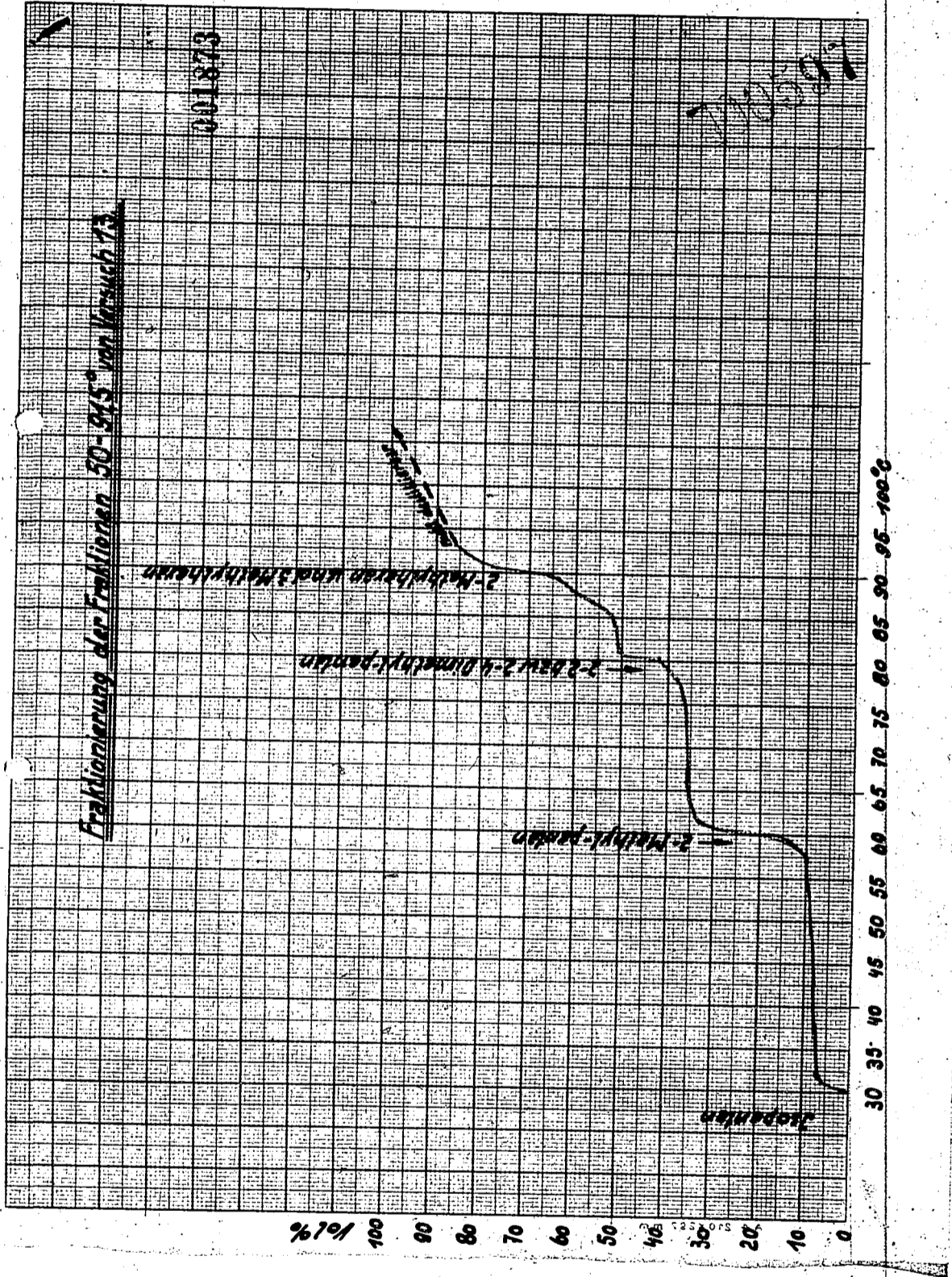
Zusammenfassung: Das Endprodukt des Versuches 15 setzt sich folgendermaßen zusammen:

Iso-Pentan - 3 Vol%	Iso-Octane - 3,1 Vol%	} Kohlenwasserstoffe - 69,5 Vol%	
Iso-Hexane - 5,5 "	Iso-Nonane - 2,2 "		Iso-Verbind. - 30,5 "
Iso-Heptane - 13,0 "	Iso-Decane - 3,7 "		

+hö.h. Homologe

P. Scheibe





Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. H.L.-Schei/Schf.

38/9/2

den 8. September 1938.

001874 V12

1 Durchsicht
am 7/12/38 am Tischler

Herrn Dr. Stuhlpfarrer.

700598

Beiz.: Übersetzung aus dem Russischen.

Journal der allgemeinen Chemie, Ausgabe 12, Seiten 1791-1797.

Die Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe und die Isomerisierung des
n-Hexans und n-Oktans unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid.

B.L. Moldawski, M.W. Kobilskaia und G.E. Ljuschis, Staatl. Institut für
Hochdruck.

Von einer Reihe von Autoren ist gezeigt worden, dass bei der
Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Kohlenwasserstoffe neben den
Reaktionen des Crackens und der Polymerisation auch die Isomerisie-
rung der Kohlenwasserstoffe vor sich gehen kann.

Dieser Prozess geht sowohl bei den Aromaten und Naphthenen als
auch bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen vor-statten. Die iso-
merisierende Eigenschaft des Aluminiumchlorids drückt sich bei den
aromatischen Kohlenwasserstoffen im Platzwechsel der Seitenketten
aus der ortho- oder para-Stellung in die meta-Stellung aus, aber auch
in der Umgruppierung der Kohlenwasserstoff-Radikale der Seitenkette
in den Kern unter Bildung methylierter Benzole.

Analog den aromatischen Kohlenwasserstoffen geht die Isomeri-
sierung bei den Naphthenen vor sich. Besonders sorgfältig haben
letzteres Gregnard und Stratfort (1) untersucht.

Diese Autoren untersuchten die Einwirkung von $AlCl_3$ auf eini-
ge Homologe des Cyclohexans und auf Kohlenwasserstoffe der Fettrai-
he. Sie fanden, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid ortho-
und para-Dimethylcyclohexan, ebenso auch Äthylcyclohexan fast quan-
titativ in meta-Dimethylcyclohexan übergehen; Normales und Isopropyl-
cyclohexan ergeben überwiegend 1,3,5-Trimethylcyclohexan; das nor-
male Butylcyclohexan sowie das zweiwertige und dreiwertige Isobutyl-
cyclohexan ergeben Tetramethylcyclohexan; Amyl und Isocetyl-cyclohexan
ergeben Mono-, Tetra- und Pentamethylcyclohexan.

Gleichzeitig damit, besonders bei den Naphthenen mit langen
Seitenketten, vollzieht sich eine Crackung unter Bildung von gerin-
gen Kohlenwasserstoffen auf Kosten der Seitenketten, besonders

entsteht n-Butan. Alle Versuche wurden bei 100 - 160° ausgeführt.

Was die normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffe anbelangt, so haben die Autoren beim Octan, Dekan und Heptadecan die Bildung von normal Butan und eines an das $AlCl_3$ gebundenen ungesättigten Restes beobachtet, im Falle des Di-isobutyle und Di-iso-amyle wurde ausser Butan die Bildung von niedriger und höher siedenden gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet.

Menitzesou und Jonescu (2) und darauf Unger (3), Hopff (4), N. Selinsky und E. Tarasowa (5) haben gezeigt, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclohexan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben der Friedel-Craftschen Reaktion die Isomerisierung des Sechseringes in einen Fünfering unter Bildung (der Homologen) des Methylcyclopentans vor sich geht. Eine ähnliche Isomerisierung ist schon früher von Aschan (6) bei der unmittelbaren Einwirkung der Halogensalze des Aluminiums auf Cyclohexan beobachtet worden, in der Folge ist dieses, trotzdem einige Autoren (1)(2) negative Ergebnisse erhielten, von neuem durch N. Selinsky u. M. Furrowoi-Poliak (7) bekräftigt worden, ebenso durch Menitzesou und Cantuniar (8) ^{ieselben} festgelegt, dass die Isomerisierung des Cyclohexans zu Methylcyclopentan nur in Gegenwart von Aluminiumchlorid, das eine kleine Menge Wasser enthält, verläuft, und dass die Meinungsverschiedenheiten unter den verschiedenen Autoren in dieser Frage durch die Eigenschaft (Grad der Feuchtigkeit) der verwendeten $AlCl_3$ -Präparate bedingt ^{sind} ist. Obige Autoren haben beobachtet, dass beim Kochen des Methylcyclopentans als auch des Cyclohexans mit feuchtem $AlCl_3$ sich folgende Gleichgewichts-Mischung bildet:

67% Cyclohexan und 23% Methylcyclopentan. (Zahlenangaben wie angegeben.)

Unter den anderen Arbeiten über die Isomerisierung in den Naphten-Reihen muss man endlich die Arbeit von N. Selinsky und M. Furrowoi-Poliak über die cis und trans-Isomerisierung des Dekalins (9) und Hydriindans (10) unter dem Einfluss von Aluminiumbromid hervorheben. Menitzesou und Dragan (11) untersuchten die Einwirkung von $AlCl_3$ auf n-Hexan und n-Heptan und fanden, dass dabei neben den Reaktionen des Crackens die Reaktionen der Isomerisierung des Ausgangsstoffes und der erhaltenen tiefsiedenden Produkte vor sich gehen. Die Isomerisierung verlief dabei sowohl mit feuchtem als auch mit trockenem $AlCl_3$. Aus Hexan erhielten die Autoren in bedeutender Menge tiefsiedende Isomere, vermutlich das 2 oder 3 Methylpentan, aber aus dem Heptan wurden Isoheptane und tiefer-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001876
107599

siedende Kohlenwasserstoffe der Isostruktur erhalten. Die Autoren fanden, dass die Reaktion durch Zusätze von Alkylhalogeniden oder Acetylchlorid stark beschleunigt wird. Trotzdem zu diesen Versuchen eine grosse Menge der normalen Kohlenwasserstoffe (21) angewandt wurden, haben Henitzescu und Dragan angesichts des Fehlens einer diesbezüglichen Methode keine gewichtsmässigen Bestimmungen der Isoverbindungen vorgenommen, alle Schlussfolgerungen in betreff der Isomerisierung führen sie auf Grund der Angaben über die bei der fraktionierten Destillation der Reaktionsprodukte erhaltenen Stoffe sowie der Bestimmung der Dichten und der Brechungsexponenten der einzelnen Fraktionen.

Die von uns ausgearbeitete Methode der Analyse kleiner Mengen an Gemischen von n-Hexan und n-Octan mit ihren isomeren Verbindungen (12) erlaubte den Prozess der Isomerisierung der normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss von $AlCl_3$ aufs eingehendste zu erforschen. Da die von uns ausgearbeitete Methode die Menge der Isoverbindungen lediglich summarisch zu bestimmen erlaubt, so haben wir uns hauptsächlich für den Einfluss verschiedener Faktoren auf die isomerisierende Wirkung des $AlCl_3$ interessiert, wobei wir uns nicht in den Aufbau der erhaltenen Isoverbindungen vertieften.

Die Versuche wurden mit n-Hexan und n-Octan ausgeführt. Letztere waren aus Propylbromid und n-Butylbromid nach der Würtzschen Reaktion synthetisch hergestellt worden. Die erhaltenen normalen Kohlenwasserstoffe wurden mit $SbCl_5$ zwecks Entfernung von möglichen Beimengen an Isoverbindungen bearbeitet, mit Schwefelsäure und $NaOH$ gewaschen und über metallisches Natrium überdestilliert. Für die Versuche wurde frisch destilliertes Aluminiumchlorid genommen, es enthielt Spuren von Eisenchlorid, da es durch Destillation eines technischen Produkts erhalten worden war.

Die Versuche der Isomerisierung von n-Hexan.

Die Arbeitsmethode war folgender: In Reagenzgläser wurde eine abgewogene Menge sorgfältig gepulverten Aluminiumchlorids eingefüllt und 5 bis 10 ccm Hexan zugegossen, worauf die Gläser zugeschmolzen wurden. Die Gläser wurden in horizontaler Lage an das Ende eines metallischen Halters befestigt, welcher mit seinem anderen Ende an eine Schüttelvorrichtung angebracht war. Der Halter mit den Gläsern wurde in eine grosse elektrisch geheizte Wasserwanne gesenkt, worauf die Gläser mit Hilfe ~~der~~ der Schüt-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001877

telvorrichtung den ganzen Versuch über geschüttelt wurden.

Der Inhalt der Reagensgläser wurde nach dem Versuch in ein kleines Messgefäß gegossen, wo es mit conc. H_2SO_4 u. darauf mit Sodälösung gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet wurde. Nach Destillation aus einem kleinen mit einem Dephlegmator versehenen Kolben wurde im Destillat die Menge der Isoverbindungen nach der früher von uns beschriebenen Methode bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 gebracht.

Die ersten zwei Versuche, vorgenommen bei $77 - 80^\circ$, ergaben eine intensive Isomerisierung des Hexans; die nächsten Versuche indessen, welche unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wurden, konnten obiges nicht bestätigen.

Wie aus den Versuchen 4 - 6 zu ersehen ist, wurde während der ersten Stunde eine Induktionsperiode beobachtet, darauf erfolgt eine intensive Isomerisierung, worauf der Katalysator rasch seine Aktivität verliert. Dabei behält der Katalysator in der ersten Stunde sein pulverförmiges Aussehen, worauf er aber fortschreitend in eine leicht bewegliche butterartige Masse übergeht, welche in weiteren ihre Beweglichkeit verliert.

Die geringe Aktivität des Katalysators in der ersten Stunde könnte dadurch erklärt werden, dass das $AlCl_3$ erst in dem Masse aktiv wird, in dem es sich in einen Komplex (butterartige Schmelze) mit den Produkten der Hexanzerlegung unwandelt, welcher darauf bei der weiteren Beschwerung des Moleküls (bei der weiteren Berührung mit Hexan) seine Aktivität wiederum verliert. Die Erhöhung der Aktivität des $AlCl_3$ kann durch den Einfluss von HCl erklärt werden, deren Bildung stets in der Zeit der Komplexbildung beobachtet wird. Davon ausgehend machten wir die Annahme, dass in den Versuchen No. 1 und 2, welche mit einem Hexan einer anderen Herstellungsart ausgeführt wurden, nach der Synthese Spuren von Propylbromid zurückgeblieben sein könnten, ~~es sich~~ ~~um~~ ~~ein~~ ~~solches~~ ~~Produkt~~ ~~handelt~~ ~~welches~~ ~~den~~ ~~Effekt~~ ~~der~~ ~~Isomerisierung~~ ~~begünstigen~~ ~~könnte~~, ~~sehr~~ ~~wohl~~ ~~durch~~ ~~die~~ ~~Abspaltung~~ ~~von~~ ~~HBr~~ ~~als~~ ~~auch~~ ~~durch~~ ~~Bindung~~ ~~des~~ ~~$AlCl_3$~~ ~~in~~ ~~einem~~ ~~Komplex~~ ~~mit~~ ~~dem~~ ~~dabei~~ ~~entstehenden~~ ~~Propylen~~. Die Versuche Nr. 7 - 10, welche mit Zusätzen von Propylbromid ausgeführt wurden, bekräftigten völlig die ausgesagte Annahme; dabei ging die Isomerisierung ohne eine vorherige Induktionsperiode vor sich und sogar bei einiger niedriger Temperatur.

Tabelle 1.

Die Isomerisierung des n-Hexans.

No. der Versuchs	Angew. AlCl ₃ in g	Dauer d. Versuchs in Std.	Temp. °C	Menge d. gebildeten Isoverbindungen	Bemerkungen
1	3	15	77-80	24	Bei den Versuchen 7-10 wurden dem Hexan vorher 9% 1-Chlorpropan zugegeben. Versuch 11 wurde mit n-Octan + 4% 1-Chlorpropan ausgeführt.
2	3	15	77-80	29	
3	3	15	80	2	
4	3	15	90	4	
5	4	2	90	20	
6	4	3	90	25	
7	4	1	90	25	
8	4	2	90	28	
9	4	1	45	25	
10	4	3	45	25	
11	8	1	20	15	

Der Versuch Nr. 11 wurde zum Vergleich mit n-Octan ausgeführt. Es wurde bei Gegenwart von Propylchlorid und bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die Isomerisierungsversuche an n-Octan.

Wie beim Vergleich der Versuche Nr. 7 und 8 und ebenso von Nr. 9 und 10 (Tabelle 1) zu ersehen ist, fällt die Aktivität des AlCl₃ bei Gegenwart von C₃H₇Cl sehr rasch; deshalb entschlossen wir uns den Einfluss verschiedener anderer Zusätze auf die Aktivität des AlCl₃ zu studieren. Diese Versuche wurden mit n-Octan ausgeführt.

Die Versuche wurden in einem Glasgefäß ausgeführt, welches auf der Zeichnung 1) abgebildet ist. In das vorher getrocknete



Gefäß wurde gepulvertes, frisch destilliertes AlCl₃ geschüttet, worauf das Octan zugegossen wurde. Das Gefäß wurde in horizontaler Lage an eine Schüttelmaschine befestigt und bei Zimmertemperatur

Zeichnung 1).

3,5 Stunden lang geschüttelt, darauf wurde es in horizontaler Lage in Ruhe gelassen. Nach Beendigung des Versuches wurde das Produkt analysiert. Vorher ausgeführte Versuche zeigten, dass die mit einer Pipette aus der Lösung ohne vorhergehende Bearbeitung mit H₂SO₄ entnommenen Proben unmittelbar auf Isoverbindungen untersucht werden können, da alle ungesättigten Verbindungen, welche sich während der Reaktionszeit bilden könnten, mit dem AlCl₃ verbunden bleiben und demnach die Durchführung der Analyse nicht stören.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 2 wieder-
gegeben. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Der erste Versuch ist mit reinem $AlCl_3$ ausgeführt worden.
Bei den Versuchen Nr. 13 - 15 wurde das Octan vorher im Glas-
gefäß innerhalb einiger Minuten mit HCl , SO_2 oder mit H_2S ge-
sättigt. Bekanntlich geben SO_2 und H_2S mit $AlCl_3$ Komplexverbin-
dungen (13 und 14), deren Aktivität gemäß unseren Überlegun-
gen sich als höher erweisen könnte wie bei reinem $AlCl_3$; diese
Annahmen wurden jedoch nicht bestätigt. Der Versuch Nr. 16 wur-
de mit einem Komplex des $AlCl_3$ mit Toluol, hergestellt nach Gu-
stafsson (15), ausgeführt. Dieser Komplex erwies sich ebenso wie
die oben genannten als nicht aktiv, ebenso erwies sich der Kom-
plex $AlCl_3$ mit $ZnCl_2$ (1:1,5), erhalten durch Zusammenschmelzen
der beiden Komponenten (14), als nicht aktiv. Da der Zusatz von
 HCl sich als der einzige effektvolle erwies (Versuch Nr. 17) be-
strebten wir danach, letztere durch Stoffe zu ersetzen, welche
lose gebundene HCl enthalten. Zu diesem Zwecke benutzten wir
Stoffe, welche bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff-
gas auf wasserfreies $PbSO_4$ und $CuSO_4$ (16) erhalten werden. Die er-
haltenen Produkte stellen feste Stoffe dar, welche beim Erhitzen
leicht in ihre Komponenten zerfallen. $PbSO_4 \cdot 2 HCl$ verliert 1,5
Mole HCl bei 32° , $CuSO_4 \cdot 2 HCl$ hingegen verliert dieselbe Menge
 HCl bei 83° .

Tabelle 2.

Die Isomerisierung von n-Octan.

Nr. der Versuche	Katalysator	Dauer i. Std.	Menge d. erhal- tenen Isoverbin- dungen in Gew. %	Bemerkungen
12	5% $AlCl_3$	24	keine	b. Anwesenh. v. H_2S " " " SO_2 " " " H_2S
13		22	24	
14		24	keine	
15		24	"	
16		48	"	
17	10% $AlCl_3 + 60\% H_2CH_3$	24	"	
18	10% $AlCl_3 + 10\% PbSO_4$	22	17,5	
19	10% $AlCl_3 + 10\% CuSO_4$	22	24,3	
20	10% $CuSO_4 \cdot 2HCl$	22	keine	

Wie aus den Versuchen Nr. 18 und 19 zu ersehen ist, erwie-
sen sich diese Komplexe als aktiv, allerdings zeigten sie gegen-

über HCl gar keine Vorteile. Trotzdem $PbSO_4 \cdot 2 HCl$ leichter als $CuSO_4 \cdot 2 HCl$ zerfällt, ergab es dennoch einen geringeren Grad der Isomerisierung, augenscheinlich weil es sich beim vorübergehenden Zusammenschmelzen mit $AlCl_3$ im Mörser teilweise zerlegen konnte. Die durchgeführte Kontrolle der Einwirkung von reinem $CuSO_4 \cdot 2 HCl$ (ohne $AlCl_3$) zeigte, wie aus dem Versuch Nr. 20 zu ersehen ist, keine Aktivität bei Zimmertemperatur.

Bei allen obigen angeführten Versuchen, bei denen eine Isomerisierung des Octans stattfand, wurde ein stetiger Übergang des Katalysators aus dem festen Zustande in eine butterartige Schmiere beobachtet, wie auch bei den Versuchen mit Zusätzen von Propylchlorid.

Spezielle Versuche zeigten, dass die dabei erhaltene butterartige Schmiere ebenso wie reines $AlCl_3$ nicht in der Lage ist Octan zu isomerisieren, wenn letzteres nicht mit HCl gesättigt worden ist. Wie aus obigen ersichtlich erweist sich also HCl als bester Aktivator für das $AlCl_3$ bei der Reaktion der Isomerisierung. Dieses stimmt ganz mit den Beobachtungen von G. Gustavson (17) über die aktivierenden Eigenschaften der Halogenwasserstoffe auf $AlCl_3$ und $AlEt_3$ bei deren Zusammenwirkung auf Kohlenwasserstoffe überein. In dieser Hinsicht erweist sich die Arbeit von A. Petrow, Meschtscherjakowa und Andrejewna (18) als richtungweisend, welche beim Erhitzen von n-Octan mit 5% $AlCl_3$ bei $405 - 410^\circ$ innerhalb von 3 Stunden und 70 at Anfangsdruck des Wasserstoffs eine Bildung von 27% an Kohlenwasserstoffen der Isostruktur beobachteten, während in derselben Zeit die Reaktion bei Gegenwart von HCl mit genügender Geschwindigkeit bereits bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck vor sich geht.

Nicht ausgeschlossen ist die Möglichkeit, dass der von Henitzescu und Cantunari (8) beobachtete Einfluss des Wassers auf die Fähigkeit des $AlCl_3$, das Cyclohexan und Methylcyclopentan zu isomerisieren, im erhöhten Grade durch die sich dabei bildenden Chlorwasserstoffe bedingt ist. Zwecks Feststellung der Dauer der Fähigkeit des $AlCl_3$ bei Anwesenheit von HCl wurden besondere Versuche ausgeführt. Diese Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt:

15 ccm n-Octan und 10% fein zerriebenes $AlCl_3$ wurden in das oben beschriebene Glasgefäß hineingegeben, durch das letztere wurde innerhalb einiger Minuten ein Strom von HCl durchgelassen, worauf die Glasvorrichtung durch einen Stopfen geschlossen und durch eine Schüttelvorrichtung geschüttelt wurde. Nach

001881

700604

Stündigem Schütteln wurde sie 4 Tage lang in Ruhe gelassen. Der ganze Versuch wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben zur Analyse entnommen (0,2 - 0,5 ccm), wonach das Octan von neuem mit HCl gesättigt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3, Versuch Nr. 21 wiedergegeben. Da sich die Konzentration des $AlCl_3$ im Masse der Probenentnahme im Verhältnis zur Lösung vergrößerte und man andererseits nicht mit einer konzentrierten Lösung von Isoverbindungen arbeiten wollte, wurde die nach 96 Stunden zurückbleibende Lösung mit neuem Octan verdünnt, von neuem mit HCl gesättigt und der Versuch fortgesetzt. (Versuch Nr. 22).

Tabelle 3.

Nr. der Versuche	Die Zeit d. Probenentnahme in Std.	Gehalt d. Probe an Isoverbindungen in %	Bemerkungen.
21	1,5	5	→ Frisches Octan zum Versuch Nr. 21 zugegeben
	4	15	
	6	19	
	8	24	
	24	35	
	96	61	
22	4,5	36,3	
	8	36,5	
	24	41	
	96	43	
23	8	14	
	24	19	

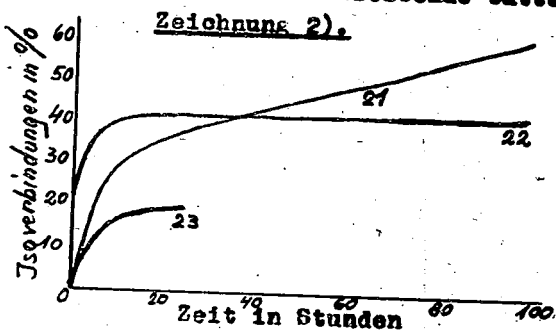
Wie aus der Tabelle und ebenso aus den Kurven dieser Versuche (Zeichnung 2) zu ersehen ist, verlor der Katalysator ziemlich rasch nach der Verdünnung seine Aktivität. Um den Einfluss des Durcheinandermischens auf die Isomerisierung aufzuklären, wurde der Versuch Nr. 23 vorgenommen. Bei diesem Versuch waren die Bedingungen dieselben wie beim Versuch Nr. 21, der Versuch Nr. 23 wurde lediglich in einem engen Glasgefäß vorgenommen, welches nach 15 minutenlangem Umschwenken vertikal aufgestellt wurde, um die Oberfläche der Berührung zwischen dem $AlCl_3$ und dem Octan zu verringern.

Wie aus den erhaltenen Ergebnissen zu ersehen ist, verringerte sich die Geschwindigkeit der Isomerisierung stark.

Alle von uns erhaltenen Ergebnisse der Isomerisierung sind für jeden Versuch, wie schon früher angegeben, summarische, d. h.

sie geben die Summe der erhaltenen Kohlenwasserstoffe der Isostruktur an, deshalb war es von Interesse festzustellen, in welchem Masse bei unseren Arbeitsbedingungen eine Krackung der Kohlenwasserstoffe stattfindet, wie sich die Isoverbindungen auf die Fraktionen verteilen und wie die Bilanz des Versuches beschaffen ist.

Zu diesem Zweck wurde ein Versuch unter den Bedingungen des Versuches Nr. 21 vorgenommen. 15 ccm Octan + 1,5 g $AlCl_3$ wurden mit HCl gesättigt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach 3 tägigem Stehen wurde das Gefäß geöffnet, ein merklicher Druck war darin nicht vorhanden. Es wurden 14 ccm Octan abgegossen. Die zurückbleibende butterartige Schmiere mit dem Resten



des Octans wogen 2,25 g. Die Schmiere wurde mit verdünnter Salzsäure zerlegt, um das $AlCl_3$ zu entfernen, mit Chloroform extrahiert, worauf letzteres nach dem Trocknen abgedampft wurde. Es wurden 0,5 g einer recht ungesättigten, an der Luft sich fortwährend oxydierenden Schmiere erhalten. Das

Gewicht des $AlCl_3$ mit der Schmiere betrug also 1,8 g, die restlichen 0,45 g (aus den 2,25 g Schmiere) mussten ersichtlich Octan sein (0,6 ccm). Die Verluste an Octan während des Versuches betragen infolgedessen etwa 2,4%.

Die Fraktionierung des erhaltenen Produktes und der Prozentgehalt an Isoverbindungen sowohl in den einzelnen Fraktionen, als auch im ganzen Produkt sind auf der Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

No.	Siedepunkt °C	Menge d. Fraktionen Vol%	Menge d. gebildeten Isoverbindg. in d. einzelnen Frakt.	Menge der Isoverbindg. im ganzen in %
1	bis 100°	16,2	22	45
2	100-120°	17,2	34	
3	120-130°	56,0	34	
4	über 130°	10,7	nicht bestimmt	

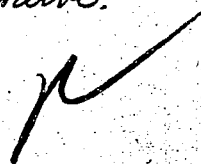
Aus den erhaltenen Ergebnissen ist also zu ersehen, dass neben einer Isomerisierung des Octans die Bildung tiefer siedender Stoffe vor sich geht, welche hauptsächlich aus Isoverbindungen bestehen.

Durchschrift

Schlussfolgerungen.

- 1.) Auf Grund einer ausgearbeiteten Analysemethode gelang es die Isomerisierung von n-Hexan und n-Octan unter dem Einfluss von $AlCl_3$ zu untersuchen. Die Arbeit wurde mit kleineren Mengen derselben vorgenommen.
- 2.) Die Isomerisierung mit Hilfe von $AlCl_3$ wird stark durch Chlorwasserstoff oder Stoffen, die letzteres abspalten, wie z.B. Halogenalkylen, Verbindungen von HCl mit den wasserfreien Sulfaten der schweren Metalle u.s., aktiviert, so dass die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur mit beträchtlicher Geschwindigkeit verläuft.
- 3.) Bei Abwesenheit von HCl oder anderen Aktivatoren des $AlCl_3$ verläuft die Isomerisierung mit merklicher Geschwindigkeit nur bei erhöhter Temperatur, wobei anfangs eine Induktionsperiode beobachtet wird.
- 4.) Die Vergrößerung der Oberfläche des $AlCl_3$ und eine Durchmischung beschleunigen lebhafte die Isomerisierung.

R. Scheibe.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001884

300607

Literatur.

1. V. Grignard et R. Stratford C.r. 178, 2148 (1924);
Ann. Comb. liq. 4, 85 (1929); dasselbe siehe auch eine Literatur-
übersicht über die Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe mit
Hilfe von $AlCl_3$.
2. C. Henitzesou und G. Jonesou, Lieb. Ann. 491, 189 (1931).
3. F. Unger, Ber. 65, 467 (1932).
4. H. Hopff, Ber. 65, 682 (1932).
5. Ber. 65, 1249 (1932).
6. O. Aschan, Lieb. Ann. 524, 1 (1902)
7. *Ж.О.Х.* (Jurnal d. allgem. Chemie) 2, 666 (1932.)
8. C. Henitzesou u. J. Cantunari, Ber. 66, 1097 (1933).
9. Ber. 58, 1292 (1925); *Ж. прикл. Х.* (Jurnal d. angew. (?) Chemie) 7, 755 (34)
10. Ber. 62, 1658 (1929)
11. C. Henitzesou u. A. Dragan, Ber. 66, 1892 (1933)
12. *Д. А. Х.* 1, 507 (1935); *Ж.О.Х.* 3, 422 (1935).
13. Andrejewski *Ж. Р. Ф. Х. О.* (Jurn. d. russischen physikal. chem.
Gesellschaft) 11, 116 (1879)
14. E. Band, Ann. Chem. et phys. (8), 1, 8 (1906)
15. *Ж. Р. Х. О.* (Jurnal d. russischen chem. Gesellschaft) 10, 390 (1878)
16. Ephraim, Ber. 58, 2263 (1925).-
17. *Ж. Р. Х. О.* 10, 390 (1878) 15, 149 (1881) 16, 95, 124 (1884) u. a.
18. Ber. 68, 1 (1935).

In der Redaktion erschienen am 28. Mai 1935.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. EL/RS/Beh.

38/8/8

Oberhausen-Holten, den 30. Aug. 1938.

Fig
K

700608 001885

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Hagemann,
Patentstelle,

zu beschreiben.

Betr.: Bericht über die bisher zur Aromatisierung herge-
stellten Kontakte K₁ - K₂₇.

Die bei der Aromatisierung von Kohlenwasserstof-
fen bisher angewandten Kontakte zerfallen in 3 Haupt-
gruppen:

- 1.) Kontaktträger A-Kohle (Soverton, Carboton,
geküht oder gemahlen),
- 2.) A-Kohle (gepulvert) gemischt mit anorga-
nischen Trägersubstanzen (Kieselsäure, Sten-
hamel etc.),
- 3.) A-Kohle freie Kontakte, als Träger dicker
Minerale, Granat, Silicagel, Mag-
nesit etc.

Die Kontakte sollen in chronologischer Reihenfolge
später kurz beschrieben werden. Einige "Standardkontakte"
die für die jeweilige Hauptgruppe charakteristisch sind
und mit denen jeweils der größte Teil der Versuche aus-
gestellt wurde, um die optimalen Bedingungen zu finden,
sollen vorher etwas ausführlicher beschrieben werden.

STAND I: K₁ A-Kohle geküht (Soverton) mit
SiO₂.

STAND II: K₂ A-Kohle gepulvert (Soverton)
gemischt mit Kieselsäure, Gesamtge-
halt SiO₂.

STAND III: K₃ Minerale gemischt mit A-Kohle
gemischt mit Kieselsäure.
K₄ Magnesit bestreut und geküht
gemischt mit A-Kohle.

- 2 -

Beschreibung obiger Kontakte:

K₇ 25 g CrO₃ wurden in 100 ccm H₂O gelöst, dazu langsam 31 g ZnCO₃ (gepulvert). Das ausgefallene ZnCrO₄ wurde mittels 100 ccm konzentriertem Ammoniak wieder in Lösung gebracht. Die Lösung wurde auf 80-90° erhitzt, filtriert und 125 g A-Kohle gekörnt (Solvorbon) hinzugegeben. Dann wurde unter öfterem Umrühren auf dem H₂O-Bade eingedampft und im Trockenschrank bei 110-120° getrocknet.

Mit diesem Kontakt wurde zunächst einmal durch Variieren der Versuchsbedingungen in weiten Grenzen (Anwendung von Vakuum, Temperaturen von 400-520°, durchgesetzte Menge 28-100 ccm/Std., Substanzen Heptan, Heptan, Oktan, Oktan, Nonan, Nonan etc.) die Grundlage geschaffen, auf denen später weiter aufgebaut werden konnte. Schliesslich wurde mit diesem Kontakt noch versucht, das Problem der Regenerierung von A-K-Kontakten zu lösen, sowohl mit CO₂ bei 8-900°, als auch mit Luft im Vakuum bei 400°. Teils wurde hierzu allerdings auch der Kontakt K₃₅ herangezogen. Die Regenerierung erwies sich aber als unmöglich, da die Kohle nach und nach verbrannte. Dies war der Hauptgrund, weshalb die A-K-Kontakte aufgegeben wurden. Ihre Eigenschaften waren im allgemeinen recht gut, gelang es doch mit K₇ bei ca. 40° und Heptan fast reines Toluol (D₂₀ = 0,860) zu machen. Mit Heptan, Oktan und Nonan wurden so hohe Dichten allerdings nicht erreicht, besonders beim Oktan und Nonan gingen die Ausbeuten an Aromaten erheblich zurück.

K₅₄ 400 g Cr(NO₃)₃ + 9 ccm H₂O wurden in 750 ccm H₂O gelöst und das Ganze zum Sieden erhitzt. Dann wurden 50 g nicht vorbehandelte Kieselgur und 10 g A-Kohle (gepulvert, Solvorbon) hinzugegeben und mit 215 g K₂CO₃ gelöst in 500 ccm H₂O (100° heiss!!) gefällt unter Rühren, sofort heiss abgessigt und mit heissem H₂O mehrmals ausgewaschen. Dann wurde auf Glasplatten gestrichen, an der Luft getrocknet und zerklüftet. Daran schloss sich eine Wasserstoff-Vorbehandlung an: 2 Std. 450° 10 l H₂/Std. Auf der Suche nach Ersts

für die A-Kohle als Träger wurden auch einige Mischkontakte (A-Kohle-Kieselgur, A-Kohle-Sterchamol) hergestellt, von denen der oben beschriebene $K_{3,4}$ der wichtigste war. Schon vorher war versucht worden reine, anorganische Trägermaterialien wie Silikagel, Sterchamol, Tonscherben etc. zu verwenden, aber alle so hergestellten Kontakte erwiesen sich als unbrauchbar. Bei den Mischkontakten hofften wir, dass sich unter Beibehaltung der günstigen Eigenschaften der A-Kohle-Kontakte eine Regenerierung mit Luft würde durchführen lassen. Tatsächlich ^{z.B.} der $K_{3,4}$ beispielsweise recht brauchbare Resultate (mit Heptan Dichten von 0,81%), die fast ebenso gut wie die erreichten Dichten mit K_7 waren. Leider gelang es nicht, eine Regenerierung mit Luft durchzuführen, wie es nach ca. 15 Betriebsstunden genau wie bei den A-K-Kontakten erforderlich gewesen wäre. Wahrscheinlich verbrannte die gepulverte A-Kohle trotz aller Vorsicht nach und nach, und die Kieselgur-Chromoxyd-Kontakte zeigten - wie schon früher gefunden - für sich nur geringe Aktivität. $400 \text{ g Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{ ccm H}_2\text{O}$ wurden in eigenen Kristallwasser geschmolzen (auf dem H_2O -Bade). Dazu kamen 200 g Bismutstein, der längere Zeit (ca. 1 Woche) mit HNO_3 20%ig vorbehandelt worden war. Das Ganze wurde auf dem Sandbade bis zum Beginn der Zersetzung des Chromnitrats eingedampft. Anschliessend wurde im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) bei langsam steigenden Temperaturen bis 450° innerhalb ca. 6 Stunden zersetzt.

Durch Abfallen des Cr_2O_3 vom Bismutstein treten hierbei erhebliche Verluste an Kontaksubstanz ein, die im Maximum bis zu 50% Cr_2O_3 betragen. Meistens lagen sie bei 40%. Die Versuche zur Herstellung A.K. freier Kontakte gehen bis zum Beginn der Aromatisierung zurück, sind doch beispielsweise K_3 und K_4 Bismutstein-Kontakte mit Ammoniummolybdat bzw. Chromoxyd als aktive Substanz. Jedoch wurde die Herstellung dieser Kontakte zunächst aufgegeben, da die geringe Aktivität und die längere Herstellungsdauer einerseits und die grosse Aktivität der A.K.-Kontakte bzw. deren einfache Herstellungsweise andererseits dieses als zwecklos erscheinen liessen. Erst durch die

+ Durchschnitt 1-10:Std.

Misserfolge mit den A.-K.- bzw. Mischkontakten bekam dieses Problem einen Auftrieb. Auch wurde in der Herstellung nunmehr andere Verfahren (Zersetzung) als ursprünglich (Fällung). Nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten (Anfahrbedingungen) gelang es mit K_3 recht gute Ergebnisse zu erzielen, insbesondere bei Heptan, aber auch mit Octan und Nonan waren die Resultate noch brauchbar. Leider versagte der Kontakt beinahe völlig in Gegenwart von Olefinen, die Aktivität sank rapide, dafür trat starke Polymerisationsneigung auf. Diese Schwierigkeiten konnten auch durch Variieren der Versuchsbedingungen behoben werden.

K₈₇ 350 g Magnesit (kalsiniert bei 800° ca. 6 Std.) wurden mit einer Lösung von 300 g Ammoniumchromat in 1000 ccm H_2O im Vakuum getränkt, bis alles aufgenommen war, wozu die Tränkung mehrere Male wiederholt werden musste. Dann wurde bei steigenden Temperaturen (bis 450 bzw. 350°) im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) innerhalb 6-8 Stunden zersetzt.

Mit diesem Kontakt scheinen die grössten Schwierigkeiten nunmehr behoben zu sein. Der Kontakt gibt mit Olefinen und mit Paraffinen gute Resultate. Auch spielt es nur eine geringe Rolle, ob die Siedelage bei 60-70° (also Hexan-Hexen) liegt, oder bei 135-145° (Nonan - Nonen). Immerhin müssen die optimalen Bedingungen dieser neuen Kontakte noch gefunden werden, auch in der Herstellungsweise soll noch weiter variiert werden. Versuche dazu sind teils im Gange, teils vorbereitet.

Anschliessend erfolgt eine Beschreibung der übrigen, bisher hergestellten Kontakte, wieder in der Reihenfolge:
A.-K.-Kontakte, Mischkontakte, A.-K.-freie Kontakte.

Gruppe I. A.-K.-Kontakte.

K₁ Von einer Lösung: in 28 g Dicyandiamid, 24,5 g H_2PO_4 (67%ig), 43,5 g H_2O und 100 g Staubsucker (Flammenschutzmittel) wurden 25 ccm mit 2,5 g Chromnitrat, wasserfrei versetzt und das Ganze verkohlt. Voluminöses Produkt.

K₂ 200 g A-Kohle (Solvorbon) in eine Lösung von 57 g Kaliumdichromat in 270 ccm H_2O gegeben, auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenschrank bei 130° getrocknet.

K₃ In 20 ccm Lösung (s.K₁) 2,4 g Chromnitrat, wasserfrei gelöst.

das ganze durch Erhitzen verkohlt und die anfallende Kohle mit einer Lösung von 12 g Chromnitrat in 500 ccm H_2O getränkt. Die überschüssige Lösung wurde abgesehen und das Chromhydroxyd mit 100 ccm 10%igem Ammoniak gefällt. Kohle gewaschen und bei 120° getrocknet. Beim Füllen von Chromhydroxyd auf der Kohle wurden ca. 0,4 g Chromhydroxyd zurückgehalten.

K₆ 25 g Natriumwolframat in 200 ccm Wasser lösen und unter Umrühren mit 120 g A-Kohle (Solvorbon) auf dem Wasserbade eindampfen. Trocknen bei 120° im Trockenschrank.

K₇ Bereits beschrieben.

K₁₁ 50 g Kupferacetat und 6,5 g Bariumchlorid in 120 g 5%igem Ammoniak unter Erwärmen gelöst. Dazu 125 g A-Kohle (Solvorbon) dann auf dem Wasserbade eingedampft. Trocknen im Trockenschrank. Nach dem Abkühlen dazu eine Lösung von 275g Chromsäure in 150 ccm Wasser. Abermals eingedampft und getrocknet.

K₁₂ 71 g Cadmiumacetat in 150 ccm Wasser gelöst unter schwachem Erwärmen. Dazu noch 25 g Chromsäure und nach dem Lösen 100 g A-Kohle (Solvorbon). Auf dem Wasserbade eindampfen und Trocknen im Trockenschrank.

K₁₄ 25 g Chromsäure werden in 125 ccm Wasser gelöst und auf 80° erwärmt. Hierzu kommen 44,5 g $ZrOCl_2$ und 125 g A-Kohle (Solvorbon). Das ganze wird auf dem Wasserbade eingedampft und bei 120° im Trockenschrank getrocknet.

K₁₅ 8 g Chromsäure werden in 10 ccm Wasser gelöst und auf 80° erwärmt. Dazu gibt man 80 g $TiCl_3$ -Lösung (15 %ig) und 40 g A-Kohle (S.) auf dem Wasserbade eingedampft und bei 120° im Trockenschrank getrocknet.

K₂₁ 19 g Chromnitrat, wasserfrei und 33,8 g Gernitrat in 50 ccm Wasser gelöst. Eingedampft und bei 120° im Trockenschrank getrocknet. Die Hydroxyde wurden mittels 100 ccm verdünntem Ammoniak (ca. 7 %ig) gefällt und mehrmals mit 5 %igem Ammoniak ausgewaschen. Dann wurde noch wiederholt mit Wasser zur Entfernung von Ammoniumnitrat ausgewaschen und anschließend im Trockenschrank getrocknet.

K₂₂ Eine Lösung von Vanadinchlorid (entsprechend 15,2 g V_2O_5) wurde mit 19 g Chromnitrat (wasserfrei) versetzt, dazu kamen 40 g A-Kohle (S.) eingedampft und im Trockenschrank getrocknet. Dann wurde mit 100 ccm Ammoniak (7 %ig) gefällt, mit 5 %igem Ammoniak und Wasser wiederholt ausgewaschen. Schliesslich im

K₂₉ 8 g Chromsäure in wenig Wasser lösen, dazu 10 g $ZnSO_4$, Niederschlag mit 35 ccm konzentrierten Ammoniak wieder in Lösung bringen, dazu 2,5 g Kupferacetat und 40 g A-Kohle (S.). Auf dem Wasserbade eindampfen. Trocknen in Trockenschrank.
K₃₀ Genauso wie K₂₉, nur wurde statt Solvorten A-Kohle Carbotex angewandt.

K₃₁ 19 g Chromnitrat, wasserfrei und 44 g Thoriumnitrat in 75 ccm Wasser lösen, dazu 40 g A-Kohle (S.). Auf dem Wasserbade eindampfen, und in Trockenschrank trocknen. Dann mit einem Gemisch von 50 ccm konzentrierten Ammoniak und 50 ccm Wasser füllen, mit 5 %igen Ammoniak und dann mit Wasser mehrmals auswaschen. In Trockenschrank trocknen.

K₃₂ 19 g Chromnitrat, wasserfrei und 17 g Zinkacetat in 50 ccm Wasser lösen. Dazu 40 g A-Kohle (S.) eindampfen und in Trockenschrank trocknen. Dazu eine Lösung von 50 g Ammoniumbicarbonat in 100 ccm Wasser portionsweise in der Kälte. Filtrieren, nochmals mit 10 g Ammoniumbicarbonat in 50 ccm Wasser behandeln, dann mit Wasser waschen. Trocknen in Trockenschrank.

K₃₃ 19 g Chromnitrat, wasserfrei in 40 ccm Wasser lösen, dazu 40 g A-Kohle (S.) eindampfen auf dem Wasserbade, trocknen in Trockenschrank bei 120° . Dann füllen mit 30 ccm konzentrierten Ammoniak in 70 ccm Wasser, zweimal mit 10 ccm Ammoniak in 40 ccm Wasser nachwaschen, darnach mit Wasser allein. Trocknen in Trockenschrank.

K₃₆ 10,8 g $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ in 50 ccm Wasser gelöst, dazu 40 g A-Kohle (S.). Eingedampft, dazu eine Lösung von 8 g Chromsäure, 10 g Zinkcarbonat und 35 ccm konzentrierten Ammoniak in 15 ccm Wasser. Auf dem Wasserbade eingedampft und in Trockenschrank getrocknet. Zur Entfernung von Ammoniumchlorid mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und wieder getrocknet.

K₃₇ Berylliumcarbonat in verdünnter Salzsäure (37,5 ccm HCl konz. und 50 ccm H_2O) lösen, dazu 32 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ entsprechen 19 g $Cr(NO_3)_3 \cdot H_2O$ frei. Darauf 40 g A-Kohle (S.) und eindampfen auf dem Wasserbade. Dann kalt füllen mit verdünntem Ammoniak (30 ccm konz. Ammoniak und 70 ccm H_2O). Filtrieren, zweimal mit 5 %igen Ammoniak (50 ccm) nachwaschen, zuletzt mehrmals mit H_2O . Trocknen in Trockenschrank.

K₃₉ 6,5 g $Cr(NO_3)_3$ und 3 ccm H_2O in H_2O gelöst und mit H_2SO_4 gefällt. Filtriert, ausgewaschen und in NH_4HCO_3 heiß gelöst.
A/5 20000 2/g I. 27,5 g CrO_3 + 31 g H_2SO_4 gelöst, gefällt und mit 100 ccm

konzentriertem Ammoniak wieder gelöst unter Erwärmen. Das Lösung I und 125 g A-Kohle (S.). Trocknen auf dem H_2O -Bade, abschliessend im Trockenschrank.

K₄₂ 21,5 g $FeCl_3$ + 6 H_2O in 60 ccm H_2O lösen, dazu 40 g A-Kohle (S.) eindampfen und Trocknen im Trockenschrank. (120° 3 Std.) Dann füllen mit 50 ccm NH_3 kons. und 50 ccm H_2O , mit 5 %igen NH_3 nachwaschen (zweimal), dann zweimal mit H_2O . Trocknen im Trockenschrank.

K₄₃ 400 g $Cr(NO_3)_3$ + 9 H_2O bei 50° in 200 ccm H_2O lösen, dazu 37,5 g $Al(NO_3)_3$ + 9 H_2O . In die Lösung werden 125 g A-Kohle (S.) gegeben und das Ganze zur Trocknung gedampft. Dann fällt man kalt mit 350 ccm 25%igen NH_3 , dazu noch 150 ccm H_2O . Das Ganze befand sich in einer Packflasche und erwärzte sich stark. Es wurde dann abgeseigt, mit 10%igen NH_3 nachgewaschen, hierauf mit H_2O . Anschliessend trocknet man bei 110° im Trockenschrank.

K₄₄ 186 g Chromacetat in 250 ccm H_2O gelöst, dazu 125 g A-Kohle (S.) und das Ganze zur Trocknung gedampft. Im Trockenschrank bei 120° 3 Std. getrocknet.

K₄₅ 400 gr $Cr(NO_3)_3$ + 9 H_2O mit Ammoniak gefällt. Niederschlag gut ausgewaschen mit heissem Wasser. Dann gelöst in 250 ccm 85%igen Ammoniak unter Zugabe von 500 ccm Wasser. Dazu 125 g A-Kohle (S.) und das Ganze zur Trocknung gedampft.

K₅₀ 400 g $Cr(NO_3)_3$ + 9 H_2O in 200 ccm H_2O gelöst, heiss gefällt mit NH_3 im Überschuss, abgeseigt, bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, dann in 500 ccm H_2O und 190 gr Oxalure gelöst unter schwachem Erwärmen, etwas eingedampft, dann 125 gr A-Kohle (S.) hinzugegeben und bei 120° im Trockenschrank getrocknet. Verlust 39 gr beim Abseihen entsprechend 21 %.

K₅₇ 150 gr gepulverte A-Kohle werden verdichtet in eine heisse Lösung von 400 gr $Cr(NO_3)_3$ + 9 H_2O in 500 ccm H_2O eingewirft, dann fällt man mit einer heissen Lösung von 215 g K_2CO_3 in 500 ccm H_2O , seigt sofort ab, wäscht heiss aus bis zur neutralen Reaktion, trocknet an der Luft und verkleinert.

K₆₄ 62,5 gr A-Kohle (S) bei 200° 1/2 Stunde evaluiert, abkühlen lassen und mit einer kalten Lösung von 38 g $Cr(NO_3)_3$ H_2O frei in 100 ccm H_2O gelöst, getränkt. Maximale H_2O -Anzahl ca. 70 ccm für obige Menge, also auf 62,5 gr A-Kohle (S) ca. 26,5 gr $Cr(NO_3)_3$ H_2O frei. Dann mit 45 ccm kons. NH_3 und 45 ccm H_2O gefällt in der Kälte. Zweimal mit 50 ccm 10%igen NH_3 ausgewaschen, anschliessend mit 50 ccm H_2O . Getrocknet im Trockenschrank.

Schrank.

Gruppe II. Nischkontakte:

K_{4a} 12,5 g A-Kohle (S) wurden pulverisiert und in einer Lösung von 2,5 gr CrO₃ und 3,1 g NaCO₃ in 10 ccm H₂O und 10 ccm NH₃ konz. gegeben. Dann wurde auf dem H₂O-Bad eingedampft und im Trockenschrank getrocknet. Die mit Kontakt beladene A-Kohle wurde alsdann in einer Lösung von 1,5 gr Gelatine in 75 ccm H₂O suspendiert, dazu kamen 25 gr Stereohol. Das Ganze wurde auf dem H₂O-Bad eingedampft und im Trockenschrank getrocknet.
K_{4b} wie **K_{4a}**, nur wurde das Pulverisieren der A-Kohle unter Tolual vorgenommen.

K_{5a} bereits beschrieben.

K₆₁ 60 gr ungereinigte Kieselgur und 60 gr gepulverte A-Kohle in eine heiße Lösung von 400 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in 750 ccm H₂O einrühren, mit 210 gr K₂CO₃ heiß gelöst in 500 ccm H₂O unter Rühren füllen, rasch absegnen, gut mit heißem Wasser auswaschen. Trocknen an der Luft, sortieren.

K₆₅ 80 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in 200 ccm H₂O lösen, auf 100° erhitzen, 10 gr ungereinigte Kieselgur und 1 gr gepulverte A-Kohle (S) einrühren, mit 42 gr K₂CO₃ in 100 ccm H₂O heiß füllen, heiß absegnen, auswaschen, trocknen, sortieren.

K₆₉ 100 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in eigenem Kristallwasser geschmelzen, dazu wurden 20 ccm vom Ansatz Flammschutzkohle (siehe **K₁**) gegeben und 50 gr Bismut. Auf dem Sandbad zur Trockne gedampft. Starke Entwicklung nitrosen Gase. Rückstand grünes Chromoxyd, es fiel größtenteils wieder vom Bismut ab.

K₇₀ genau wie **K₆₉**, nur anstatt 50 gr Bismut wurden 5 gr Kieselgur angewandt. Zerfiel gleichfalls beim Erhitzen zu Staub.

K₇₁ Ansatz von **K_{4a}**. Fertiggestellt bis zur Trocknung. Dann 20 ccm vom Ansatz Flammchutzkohle (**K₁**) + 30 ccm H₂O eingerührt. Trocknen und sortieren.

Gruppe III. A-Kohle-freie Kontakte:

K₁ 100 gr Bismut mit 2 ccm norm. HNO₃ 15 Min. gekocht, gut mit H₂O ausgewaschen, dann eine Lösung von 20 gr Ammoniumchlorid in wenig Wasser. Trocknen auf dem H₂O-Bad, dann im Trockenschrank.

K₂ 360 g Bismut (nicht verbehandelt) mit 20 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in 200 ccm H₂O gelöst, im Vakuum getränkt und eingedampft.

Mit 5%igen NH_3 gefüllt (2 mal 100 ccm), gewaschen und in Trockenschrank getrocknet.

K_8 190 gr von K_4 mit einer Lösung von 75 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ H_2O -frei in 100 ccm H_2O eingedampft. Dann 15 Min. mit einer Lösung von 75 ccm NH_3 konz. in 75 ccm H_2O digeriert, filtriert, mit 100 ccm 5%igen NH_3 nachgewaschen, dann mit H_2O und in Trockenschrank getrocknet.

K_9 25 gr in 100 ccm H_2O gelöst, dann langsam 31 gr ZnCO_3 . Niederschlag mit 100 ccm konz. NH_3 gelöst unter Kratzen. Filtriert zu dem Filtrat kamen 125 gr Bismutstein, der vorher mit 2%iger HNO_3 gut ausgekocht worden war. Auf dem H_2O -Bade eindampfen, Trocknen in Trockenschrank.

K_{10} 26,7 gr CrO_3 in 80 ccm konz. NH_3 1:1 mit H_2O verdünnt gelöst, noch 25 ccm H_2O hinzugeben, dann 120 gr Bismutstein, der mit HNO_3 vorgereinigt worden war. Eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert bei 80° , dann dazu eine Lösung von 47,5 gr Cu -Nitrat und 6,5 gr BaCl_2 in 200 ccm H_2O . Auf dem Wasserbade eindampfen und in Trockenschrank trocknen. Durchglühen in Tiegel (Vorsicht NH_4NO_3).

K_{16} 54,4 gr $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 164 ccm H_2O gelöst und auf 250 gr Silicagel gegossen. Eingedampft (Wasserbad) und in Trockenschrank bei 120° getrocknet.

K_{17} 25 gr CrO_3 in 100 ccm H_2O gelöst, dann allmählich 31 gr ZnCO_3 . Niederschlag durch 100 ccm NH_3 konz. wieder in Lösung gebracht, filtriert und in die Lösung 250 gr Silicagel gegeben. Eindampfen auf dem Wasserbade, Trocknen in Trockenschrank.

K_{18} 25 gr CrO_3 , 31 gr ZnCO_3 wie bei K_{17} mit 100 ccm NH_3 konz. gelöst, filtriert, dann 191 gr Tenscherben, die mit konz. HNO_3 ausgekocht worden war. Eindampfen, Trocknen.

K_{19} 59,6 gr Storchmel 1-2 Stunden mit konz. HNO_3 behandelt, ausgewaschen und getrocknet. Dazu eine Lösung von 33 gr CrO_3 , 42 gr ZnCO_3 und 130 ccm NH_3 konz. (siehe K_{17}). Eindampfen, Trocknen.

K_{20} 38,2 gr Kieselgur 2 Stunden mit konz. HNO_3 behandelt, gut ausgewaschen und getrocknet. Dazu Ansatz bestehend aus:

12 gr CrO_3 , 15 gr ZnCO_3 und 50 ccm NH_3 konz. (siehe K_{17}). Eindampfen, Trocknen in Trockenschrank.

K_{21} 130 gr Granocell ca. 6 Stunden bei 200° mit H_2S -Gas aktiviert. Dies aktivierte Granocell kam dann zu einem Ansatz bestehend aus 18,75 gr CrO_3 , 23 gr ZnCO_3 und 75 ccm NH_3 konz.

(siehe K₁₇). Eindampfen, Trocknen.

K₂₅ 150 gr Granosil 4 Wochen lang in der Wärme mit verdünnter Salzsäure unter häufigem Säurewechsel digeriert. Getrocknet, dazu Ansatz aus 37,5 gr CrO₃, 46 gr ZnCO₃ und 150 ccm NH₃ konz. bestehend (siehe K₁₇). Eindampft, Trocknen im Trockenschrank.

K₂₆ 71 gr Kieselgur mit konz. HNO₃ behandelt. Dazu Ansatz aus 37,5 gr CrO₃, 46 ZnCO₃ und 150 ccm NH₃ konz. bestehend. (siehe K₁₇). Es wurde zur sahen Konsistenz eingedampft und durch eine Handpresse mit 3 mm Düse gegeben. Trocknen im Trockenschrank, zerbröckeln und vom Staub abreiben.

K₂₈ 80 gr CrO₃ dazu 62 gr ZnCO₃, Niederschlag mit 200 ccm NH₃ konz. lösen (siehe K₁₇), zu der Lösung 60 gr Asbest (für Gocch-Fiegel) geben. Eindampfen, Trocknen.

K₃₈ 5,8 gr Cu-Acetat in 25 ccm H₂O gelöst und mit Na₂CO₃ gefällt. Niederschlag abgeseigt, mit Na₂CO₃-haltigem Wasser auswaschen und in 50 ccm H₂O unter Zugabe der hinreichenden Menge NH₄HCO₃ wieder gelöst. (Leg. I)

16 gr CrO₃ in wenig H₂O lösen, dazu 16,6 gr ZnCO₃, Niederschlag mit 70 ccm NH₃ konz. wieder lösen, dann Leg. I dazu und 350 gr Silicagel. Auf dem H₂O-Bade eindampfen, im Trockenschrank bei 120° trocknen.

K₄₆ 200 gr Bimsstein in einer Lösung von 400 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in 300 ccm H₂O suspendiert und das Ganze zum Trocknen gedampft. Hierbei teilweise Zersetzung des Chromnitrats. Dann in Pythagorasrohr bei 250-300° im Vakuum (20 mm) zersetzt. Verlust beim Abreiben an CrO₃ (Staub): ca. 4%.

K₄₇ Ansatz wie K₄₆. Nach dem Eindampfen mit 1%igem NH₃ gefällt und die Mutterlauge schnell abgeseigt. An der Luft getrocknet. Ebenfalls erhebliche Verluste durch Abfallen von CrO₃.

K₄₈ 400 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in 200 ccm H₂O gelöst, dazu 50 gr nicht vorbehandelte Kieselgur. Zum Sieden erhitzt, mit 220 gr K₂CO₃ in 250 ccm H₂O heiss gefällt, abgeseigt, ausgewaschen und luftgetrocknet. Dann zerteilt. Bei 450° im H₂-Strom 5-8 l/h reduziert.

K₄₉ 400 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O und 75 gr Al(NO₃)₃ + 9 H₂O in 200 ccm H₂O lösen, 60 gr Kieselgur ungerührt einrühren und heiss mit 240 gr K₂CO₃ in 500 ccm H₂O füllen. Sofort heiss

abzugen, heiß anwaschen, an der Luft trocknen, verteilen.

K₅₁ 238 gr Cr(NO₃)₃ H₂O-frei zusammen mit 24,2 gr (Cu(NO₃)₂)₂ + 3 H₂O in 150 ccm H₂O lösen, dazu 200 gr Bismutstein ungerührt und auf dem Sandbade eindampfen. In Vakuum bei 250° versetzen.

K₅₂ 400 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in 50 ccm H₂O lösen, dazu 250 gr feuchten Bismutstein, der mit 20%igem HNO₃ 24 Stunden gereinigt worden war, nur auf dem Sandbade zur Trockene gedampft. In Vakuum (15 mm) bei 350° 1 Stunde versetzt.

K₅₃ schon beschrieben.

K₅₅ 400 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in eigenem Kristallwasser geschmolzen. Dazu 24 gr Cu(NO₃)₂ + 3 H₂O und 150 gr trockenen gereinigten (siehe K₅₂) Bismutstein. Eingedampft, in Vakuum versetzt bei 350° 1,5 Std. Verlust an aktiver Substanz (Satz) 47,5 %.

K₅₆ Genau wie K₅₅ nur anstatt 24 gr Cu-Nitrat werden 42 gr Cu(NO₃)₂ + 6 H₂O zugegeben.

K₅₈ 150 gr gereinigtes Granatöl (4 Wochen mit warmer HCl unter häufigem Säurewechsel) + 400 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O (in eigenem Kristallwasser geschmolzen) auf dem Sandbade eingedampft. Versetzt bei steigender Temperatur bis 400°. Verlust ca. 20%.

K₅₉ 25 gr Cr(NO₃)₃ + 6 H₂O in 150 ccm H₂O lösen, dazu 200 gr gereinigten (siehe K₅₂) Bismutstein. Auf dem Sandbad eindampfen, in Vakuum (15 mm) langsam bei steigenden Temperaturen versetzt. (bis 350°).

K₆₀ Genau wie K₅₉, anstatt 25 gr Co-Nitrat 100 gr Th(NO₃)₄ + 4 H₂O angewandt.

K₆₁ 60 gr Kieselgur (ungerührt) und Chromnitrat (auf 60 gr Cr₂O₃ berechnet) in wenig H₂O gelöst zusammen eingedampft. Die silbe Paste liess sich besser schlecht formen und wurde schliesslich als Ganzes im Pythagorasrohr versetzt. (Vakuum 15 mm, Temperatur bis 400°). Perle Masse, verteilt und abgerieben. Wenig Verluste.

K₆₂ 200 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in eigenem Kristallwasser geschmolzen, dazu 150 gr Zn(NO₃)₂ + 6 H₂O, erhitzen bis zur Lösung. 175 gr gereinigten Bismutstein hinzugegeben, auf dem Sandbade eindampfen, in Vakuum (15 mm) bis 400° innerhalb 5 Stunden versetzen. Keine Verluste.

K₆₆ 80 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in 200 ccm H₂O lösen, auf 100° erhitzen, 30 gr Bleisäure SO 140 einrühren, mit 42 gr K₂SO₄ in 100 ccm H₂O (100°) füllen, sofort abzugen, heiß

abzugen, heiß auswachen, an der Luft trocknen, verteilen.

K₅₁ 238 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ H_2O -frei zusammen mit 24,2 gr $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O})$ in 150 ccm H_2O lösen, dazu 200 gr Bimsstein ungeriebigt und auf dem Sandbade eindampfen. Im Vakuum bei 250° zersetzen.

K₅₂ 400 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm H_2O lösen, dazu 250 gr feuchten Bimsstein, der mit 20%igen HNO_3 24 Stunden gereinigt worden war, nur auf dem Sandbade zur Trockene gedampft. Im Vakuum (15 mm) bei 350° 1 Stunde zersetzt.

K₅₃ schon beschrieben.

K₅₅ 400 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in eigenem Kristallwasser geschmolzen. Dazu 24 gr $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ und 150 gr trockenen gereinigten (siehe **K₅₂**) Bimsstein. Eindampft, im Vakuum zersetzt bei 350° 1,5 Std. Verlust an aktiver Substanz (Satab) 47,5 %.

K₅₆ Genau wie **K₅₅** nur anstatt 24 gr Cu-Nitrat wurden 42 gr $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ zugegeben.

K₅₈ 150 gr gereinigtes Granosil (4 Wochen mit warmer HCl unter häufigem Säurewechsel) + 400 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ (in eigenem Kristallwasser geschmolzen) auf dem Sandbade eindampft. Zersetzt bei steigender Temperatur bis 400°. Verlust ca. 20%.

K₅₉ 25 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in 150 ccm H_2O lösen, dazu 200 gr gereinigten (siehe **K₅₂**) Bimsstein. Auf dem Sandbad eindampfen, im Vakuum (15 mm) langsam bei steigenden Temperaturen zersetzt. (bis 350°).

K₆₀ Genau wie **K₅₉**, anstatt 25 gr Co-Nitrat 100 gr $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ angewandt.

K₆₁ 60 gr Kieselgur (ungeriebigt) und Chromnitrat (auf 60 gr Cr_2O_3 berechnet) in wenig H_2O gelöst zusammen eindampft. Die schie Paste liess sich besser schlecht formen und wurde schliesslich als Gaze in Pythagorasrohr zersetzt. (Vakuum 15 mm, Temperatur bis 400°). Fertige Masse, verteilt und abgeseiht. Wenig Verluste.

K₆₂ 200 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in eigenem Kristallwasser geschmolzen, dazu 150 gr $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, erhitzen bis zur Lösung. 175 gr gereinigten Bimsstein hinzugegeben, auf dem Sandbade eindampfen, im Vakuum (15 mm) bis 400° innerhalb 5 Stunden zersetzen. Keine Verluste.

K₆₄ 80 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in 200 ccm H_2O lösen, auf 100° erhitzen, 30 gr Eissherde RO 140 einrühren, mit 42 gr K_2SO_4 in 100 ccm H_2O (100° heiß) füllen, sofort abzugen, heiß

nachwaschen, trocknen, sortieren.

K₆₇ Genau wie **K₆₆**, anstatt Bleicherde NO 140 wurde Bleicherde HB 16 angewandt.

K₆₈ 330 gr Bauzit (Korngröße 1-4 mm) ungereinigt zu 400 gr in eigenem Kristallwasser geschmolzenem $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ hinzugeben, auf dem Sandbade eingedampft und im Vakuum (15 mm) bei steigenden Temperaturen bis 350° innerhalb 3 Stunden sersetzt.

K₇₂ 75 gr Bentonit in 80 gr geschmolzenes $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ccm H_2O gelöst eingetragen und mit 42 gr K_2CO_3 in 100 mm H_2O (100° heiss!) gefällt. Weiter wie **K₆₆**.

K₇₃ Genau wie **K₃₃**; an Stelle von 200 gr Bimsstein wurden 350 gr Bauzit (kals. bei 750°) angewandt. Verlust an aktiver Substanz (Staub): 31 %.

K₇₄ Wie **K₃₃**; an Stelle von 200 gr Bimsstein wurden 350 gr Bauzit (kals. bei 850°) angewandt. Verlust an aktiver Substanz (Staub): 32 %.

K₇₅ 50 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ geschmolzen, dazu 4,5 gr Ammoniumolybdat und 50 gr K_2O . Auf dem Sandbade eingedampft, im Vakuum 3 Stunden sersetzt. Erhebliche Verluste an aktiver Substanz (Staub): ca. 70 %.

K₇₆ wie **K₇₃**; nur wurde der Bauzit nach dem Kalkinieren mehrere Tage mit verd. HNO_3 behandelt unter öfterem Scharwechsel.

K₇₇ wie **K₃₃**; nur wurde der Bimsstein vorher bei 850° kalsiniert. Sersetzung: 5,5 Stunden bis 450° . Verlust an Cr_2O_3 (Staub): 34 %.

K₇₈ wie **K₇₇**; Bimsstein kalsiniert bei 720° . (Verlust blieb gleich).

K₇₉ 375 gr Bauzit bei 850° kalsiniert (innerhalb 6,5 Std.) Korngröße ca. 2 mm mit 400 gr $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ (geschmolzen) auf dem Sandbade eingedampft. Anschliessend im Vakuum (15 mm) innerhalb 6,5 Std. sersetzt bis 450° . Verlust auf Cr_2O_3 berechnet: 28 %.

K₈₀ 50 gr Bimsstein (nicht kalsiniert), dazu 100 gr geschmolzenes Chromnitrat und 1,8 gr Mangannitrat ($+ 6 \text{H}_2\text{O}$). Auf dem ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$) Sandbade eingedampft und im Vakuum (15 mm) bis 450° sersetzt. Verlust bezogen auf Cr_2O_3 (Staub): 40 %.

K₈₁ wie **K₈₀** anstatt 1,8 gr Mangannitrat wurden 2,2 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ angewandt. Verlust wie bei **K₈₀**.

K₂₂ 67 gr Ammoniumchromat (entspr. 19 gr Cr₂O₃) in 30 ccm H₂O lösen, dazu 50 gr Bimsstein (nicht kalsiniert). Auf dem Sandbade eingedampft, dabei zerfällt sich das Ammoniumchromat unter Feuererscheinung. Nach vollständigen Zersetzen und Erkalten vom Staub abgeseiht. Verlust an Cr₂O₃ (Säure) ca. 50%.
K₂₃ wurde nicht hergestellt.

K₂₄ 400 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O geschmolzen zu 350 gr Magnesit (kalsiniert bei 800°) gegeben. Auf dem Sandbade eingedampft. Der Magnesit hatte dabei eine Temperatur von 100°, damit die durch Hydrolyse freiwerdende HNO₃ schnell verdampfte. Zusammenballen der ganzen Masse, sodass nicht alles H₂O benetzt wurde. Anschliessend im Vakuum zersetzt. (Siehe K₂₅)

K₂₅ 67 gr Ammoniumchromat in 100 ccm H₂O lösen, dazu 50 gr kalsin. Magnesit. Auf dem Sandbade eindampfen und bei höherer Temperatur zersetzen.

K₂₆ 390 gr kalsin. Magnesit portionsweise im Vakuum mit einer Lösung von 400 gr Cr(NO₃)₃ + 9 H₂O in 200 ccm H₂O getränkt. Eiskühlung erforderlich!, da heftige Reaktion stattfindet. Der Magnesit war vor dem Tränken 45 Minuten bei 200° an der Ölpumpe evakuiert worden und wurde dann gleichfalls mit Eis gekühlt. Auf dem Sandbade getrocknet und im Vakuum bis 450° innerhalb 6-7 Stunden zersetzt.

K₂₇ schon beschrieben.

Zuletzt seien noch einige früher Kontakte beschrieben, deren Aktivität aber in allen Fällen sehr gering war. Deshalb wurde diese Gruppe von Kontakten auch nicht weiter untersucht.

K₁₂ 75 gr Chromitrat (H₂O-frei) gelöst, mit NH₃ gefällt (Milch) und gut mit H₂O ausgewaschen. Mittels CrCl₃ in wenig Wasser wurde der Niederschlag wieder kolloidal gelöst und dazu 200 gr Al₂O₃ gegläht (aus Al(OH)₃) gegeben. Das Ganze wurde zur Trockene gedampft. Das Chromoxyd blieb leider nicht, wie beabsichtigt, auf dem Al₂O₃ haften, sondern fiel beinahe völlig wieder ab, sodass im Wesentlichen ein Gemisch von Al₂O₃ und Cr₂O₃ vorlag. Dieser Kontakt gehört eigentlich noch zur Gruppe III. In Anbetracht der oben geschilderten Umstände soll er aber hier aufgeführt werden.

K₂₁ Eine Paste aus 200 gr CrO₃, wenig H₂O und 248 gr SnO₂ wird auf dem H₂O-Bade bis zur krümeligen Konsistenz einge-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

700619
001898¹⁴

dampft und durch eine Presse (Düse 2-3 mm) gegeben. Trocknen, zertrübeln und vom Staub absieben.

K₂₇ Chromchromat mit wenig H₂O zu einer Paste angerührt und durch dieselbe Presse (K₂₄) gegeben. Trocknen, zertrübeln und vom Staub absieben.

K₃₃ + 34 600 gr Chromacetat in 2000 ccm H₂O gelöst und heiss mit NH₃ in Überschuss gefällt. Aufgekocht, absetzen lassen, filtrieren (Gallerte!), dann noch mehrmals mit H₂O aufgekocht und filtriert. Ein Teil hiervon wurde mit CrCl₃ kolloidal in Lösung gebracht und langsam in einer Schale zur Trockene gedampft. Dann wurde zertrübelt und vom Staub abgesiebt. (K₃₃). Ein zweiter Teil wurde vertrocknet und durch die Presse (K₂₄) gegeben. In Trockenschrank getrocknet, zertrübelt und vom Staub abgesiebt. (K₃₄).

*Rölling-
han*

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Abt. Hl. - Schenker, Holfen
38/8/4

den 11. August 1938.

001899

Herrn Dr. Hagemann,
Herrn Dr. Kolling,

100620

Betr.: Untersuchung von aromatisierten Nonanen. (H. - 131)

Eine Probe von 450 ccm des aromatisierten Nonans (Produkt No. H. - 131) wurde zunächst einer sorgfältigen fraktionierten Destillation in der 2,5 m hohen Kettenkolonne unterworfen. Aus der beiliegenden Zeichnung ist zu ersehen, dass die Trennung in die einzelnen Bestandteile eine sehr mangelhafte ist. Deshalb wurden die Fraktionen 92 - 118°, 118 - 134°, 134 - 140°, 140 - 150°, 150 - 160°, 160 - 170° weiteren Fraktionierungen für sich allein unterzogen. An den kritischen Punkten 118° (S.P. des Toluols) und 136 - 140° (S.P. des Äthylbensols und des m und p-Xylols) wurden nach jedesmaliger Fraktionierung Steigerungen der Dichte und des Brechungsindex festgestellt, die jedoch die Konstanten der reinen Stoffe nicht erreichten, da hier aller Wahrscheinlichkeit nach azeotrope Gemische von Toluol-Octan-Octen bzw. (Äthylbenzol und Xylole) -Nonan-Nonen vorliegen dürften. Nach mehrfacher Fraktionierung der Toluolfraction stieg der Brechungsindex für die Fraktion 109 - 111° von $n_D = 1,4434$ nach der 2ten Fraktionierung auf $n_D = 1,4701$ (Kettenkolonne) " " 3 " " " " " = 1,4770 (Mikroölkolonne) " " 4 " " " " " = 1,4816 (Glycerinkolonne). Der Olefingehalt betrug nach der 4ten Fraktionierung 92%. - Bei den Äthylbenzol-Xylol-Fractionen wurde als höchster Brechungsindex der Wert $n_D = 1,4585$ bei 136° erhalten. Zwischen 137 und 141° betragen die Werte nach der 3. Fraktionierung:

137°	$n_D = 1,4359$	$n_{20} = 0,7812$
137 - 138,5°	" = 1,4380	" = 0,7812
138,5 - 141°	" = 1,4396	" = 0,7805.

Wie zu ersehen ist, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob hier ein Gemisch von Nonan (und Nonen) mit Äthylbenzol oder Xylol bzw. ein Gemisch von Nonan (und Nonen) mit Äthylbenzol und Xylol vorliegt, da die Siedepunkte zu nahe beieinander liegen:

S.P. Äthylbenzol	135,5 - 136°
" o-Xylol	142,5 - 144°
" m- "	139 - 139,5°
" p- "	136 - 138°

Von 141 - 142° an sinkt der Brechungsindex noch bis 1,410, um sich auch beim Siedepunkt des Nonans von 149,5 - 150° auf 1,400 hartnäckig zu halten. Hier ergibt die Olefinbestimmung noch 13% Olefine, der Rest (Nonan) hat folgende Konstanten: $D_{20} = 0,718$ - $0,719$ und $n_D = 1,4059$ (Nonan: $D_{20} = 0,7178$ $n_D = 1,4054$). Die berechneten Konstanten des verschwundenen Stoffes betragen

$$D_{20} = 0,758 \text{ und } n_D = 1,4299.$$

Es kann dies nur Nonan sein (Nonan: $D_{20} = 0,7552$ $n_D = 1,4286$).

Von 151 - 152° an steigt der Brechungsindex rasch auf 1,464 bei 158°, bei 162° dürfte nach dem Brechungsindex und der Dichte zu urteilen kein Nonan mehr vorhanden sein, sondern nur Gemische von Propylbenzol (S.P. = 159,2 $D_{20} = 0,8621$ $n_D = 1,492$ und o-Äthyl-Toluol (" = 164,9 " = 0,8626 " = 1,504 m- " " (" = 160,0 " = 0,8690 " = 1,497 p- " " (" = 162,4 " = 0,8619 " = 1,494

Es kommen auch noch die 3 Trimethylbenzole in Frage (164°, 168,5° 175°).

Hier konnte lediglich mit einiger Sicherheit festgestellt werden, dass das am tiefsten bei 152,5° siedende Isopropylbenzol bestimmt nicht vorhanden ist.

Um nun festzustellen, ob Äthylbenzol oder Xylole (nach den vorliegenden Messungen am ehesten das p und m Xylol) bzw. Gemische der obigen Stoffe, ferner ob Propylbenzol oder Äthyltoluole, bzw. Gemische derselben bei der Aromatisierung von Nonan entstehen, wurden die betreffenden Fraktionen mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die Oxydationen wurden mit MnO_4 sowohl in alkalischer, ausgehend neutraler, schwach essigsaurer sowie schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Die Angabe einer russischen Arbeit (Journal der allgemeinen Chemie VII Moldawski) konnten in betreff der erhaltenen Ausbeuten in keiner Weise bestätigt werden. Abgesehen davon, dass von den eingesetzten Fraktionen überhaupt nur etwa 20% mit dem $KMnO_4$ in Reaktion traten, waren die erhaltenen Säuren, die Benzoesäure und die 3 Phthalsäuren, in so geringer Menge (etwa 1 - 4% der möglichen Ausbeute) gewonnen worden, dass aus diesem Befund keine Rückschlüsse auf die anfangs vorhandenen aromatischen KW-stoffe gezogen werden können. Die Benzoesäure wurde durch ihre Löslichkeit in Chloroform von den Phthalsäuren abgetrennt, letztere

re wiederum durch ihre verschiedenen Löslichkeiten in Wasser voneinander getrennt. Die *o*-Phthalsäure ergab sofort die Fluoreszenzreaktion. Beim Titrieren der Phthalsäuren mit $n/10$ NaOH und Phenolphthalein wurde fast der theoretische Wert erhalten. Die Mengen der 3 Phthalsäuren untereinander waren stets fast gleich, während die erhaltene Benzoesäure höchstens den 10 ten Teil der gesamten Phthalsäureausmachte. Danach zu urteilen dürfte nur wenig Äthylbenzol bzw. Propylbenzol entstanden sein, was beim Äthylbenzol jedenfalls in einem Widerspruch mit den Ergebnissen der Fraktionierung steht, wonach bei $136 - 140^\circ$ größtenteils Äthylbenzol bei der Aromatisierung entstanden sein dürfte. Da jedoch die mannigfaltigen Nebenreaktionen bei der $KMnO_4$ Oxydation als solche, sowie die weiteren Reaktionen an den zuerst gebildeten Benzoe- bzw. Phthalsäuren in ihrer Stärke bei den einzelnen obigen Säuren unbekannt sind, kann danach, wie schon erwähnt, nichts Näheres über die Mengenverteilung der erhaltenen Aromaten untereinander ausgesagt werden.-

Die absoluten Mengen der aromatischen Verbindungen lassen sich aus den gefundenen Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen berechnen, wenn man als Begrenzungswerte den Wert für ein Oktan-Okten-Gemisch mit 15% Okten bzw. den Wert für ein Nonan-Nonan-Gemisch mit 15% Nonan sowie die Werte der reinen KW-Stoffe zu Grunde legt.

Zusammenfassung:

Die vorliegende Probe des aromatisierten Nonans dürfte etwa folgende Zusammensetzung haben:

An aromatischen Verbindungen

3,5 Vol%	Phenol
5,0 "	Äthylbenzol und Xylole
23,0 "	Propylbenzol und Äthyl-Phenole und
11,5 "	Trimethylbenzole, sowie höhere Homologe des Nonan
bzw. anderen Verbindungen	
etwa 5,0 Vol%	unbekannter Vorlauf
5,0 "	Okten-Okten (mit etwa 15% Okten)
57,3 "	Nonan-Nonan (" " Nonan)
1,2 "	schwerer Teer
82,2 "	

R. Scheibe

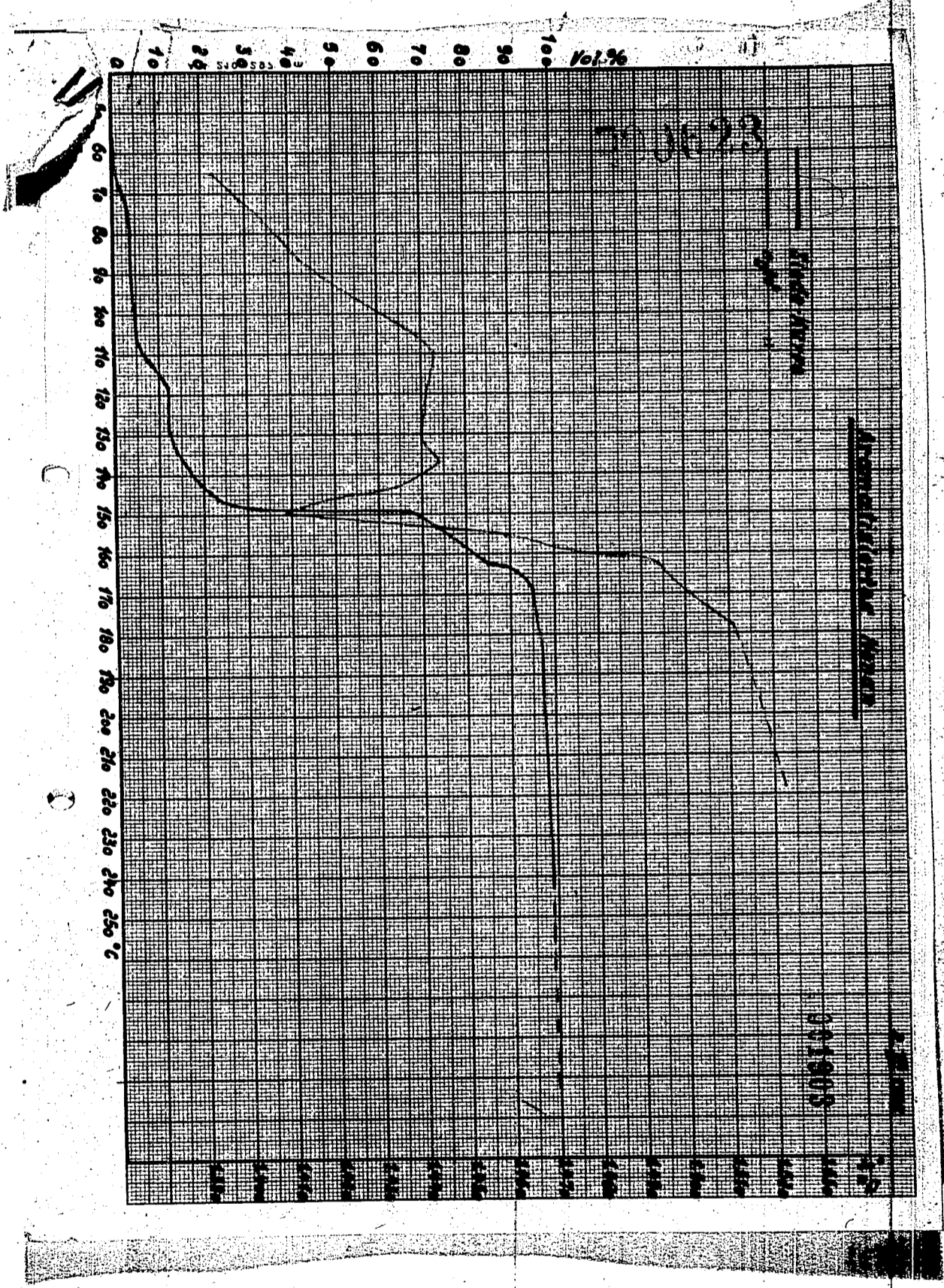
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001902

700622

Es wurden erhalten:

53 - 69°	- 7,9	cm	- 1,8	Vol% (1,8 Vol%)	= 1,3947
69 - 74°	- 6,5	"	- 1,4	"	= 1,3994
74 - 92°	- 4,2	"	- 0,9	"	= 1,4127
92 - 111°	- 15,2	"	- 3,4	"	= 1,4434
111 - 118°	- 20,5	"	- 4,6	"	= 1,4464
118 - 134°	- 7,9	"	- 1,8	"	= 1,4464
134 - 139°	- 15,2	"	- 3,4	"	= 1,4434
139 - 142°	- 9,0	"	- 2,1	"	= 1,4391
142 - 144°	- 8,3	"	- 1,8	"	= 1,4348
144 - 146°	- 10,2	"	- 2,2	"	= 1,4305
146 - 148°	- 31,8	"	- 7,1	"	= 1,4189
148 - 148,5°	- 12,7	"	- 2,8	"	= 1,4136
148,5 - 148,7°	- 31,6	"	- 7,2	"	= 1,4106
148,7 - 149°	- 23,3	"	- 5,2	"	= 1,4111
149 - 149,1°	- 28,0	"	- 6,2	"	= 1,4080
149,1 - 149,7°	- 66,9	"	- 13,0	"	= 1,4100
149,7 - 153°	- 20,2	"	- 6,3	"	= 1,4227
153 - 158°	- 20,3	"	- 6,4	"	= 1,4394
158 - 162°	- 25,2	"	- 5,6	"	= 1,4704
162 - 162,6°	- 15,7	"	- 3,3	"	= 1,4882
162,6 - 163,3°	- 18,6	"	- 4,2	"	= 1,4944
163,3 - 169,4°	- 11,2	"	- 2,3	"	= 1,4973
169,4 - 189°	- 10,8	"	- 2,4	"	= 1,5100
189 - 220°	- 4,3	"	- 1,0	"	= 1,5228
> 220°	- 5,5	"	- 1,2	"	= 1,5356
		447,2	cm		



Deutsche Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - OL/Schf.
38/7/1

den 6. Juli 1938. 001904

B

VERTRAULICH

700624

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Hagemann,
Herrn Dir. Alberts.

Vorläufiger Bericht über die Nachbehandlung des synthetischen
Öles mit Crumseil.

I. Einleitung.

b Bei unseren Arbeiten über die Nachbehandlung der synthetischen Öle hat sich zunächst $AlCl_3$ als ein geeignetes Mittel ergeben, die thermische Stabilität und Zersetzungseigenschaft unserer Produkte in dem erforderlichen Ausmass zu verbessern. Diese Verbesserung kann entweder dadurch erreicht werden, dass man direkt anschließend an die normale Synthese deren Temperatur bis etwa 100° steigert, oder dadurch, dass man das in üblicher Weise bei mittleren Temperaturen hergestellte Öl verhältnismässig viskosität nachträglich mit $AlCl_3$ beim nachbehandelt. Durch diese Fortführung der Polymerisation verbessern sich ausser den obigen Faktoren Polhöhe und Flammpunkt, auch die Schmelzpunkt kann je nach den gewählten Bedingungen durch einen leichten Eingriff in die Substanz mehr oder weniger von 100 bis etwa 5 gesenkt werden. Die Methode hat also eine sehr weitgehende Wirkungsbreite, bringt aber grosse Verluste mit sich, sodass auch andere Mittel gesucht werden mussten.

Als ein solches Mittel erwies sich bei der Prüfung sehr reicher Substanzen das Crumseil.

Der nachfolgende Bericht bringt eine Zusammenfassung der in dieser Richtung durchgeführten Versuche. Er soll nur ein Bild über den derzeitigen Stand der Arbeiten geben. Nach Abschluss der Arbeit wird ein definitiver Vergleich über die Wirkung der beiden Substanzen, $AlCl_3$ und Crumseil, folgen.

Während früher die Bewertung der erhaltenen Produkte nur durch die Bestimmung der thermischen Stabilität nach der

- 2 -

Blockmethode (3 stündiges Erhitzen im Al Block auf 130°C) erfolgte dient uns neuerdings der Sauerstoffbest 140° als Maßstab. Diese Methode entwickelten wir aus der Wirkung der Erwärmung, die auftritt, wenn man ein Öl mit some. Schwefelsäure vermischt; sie bietet den Vorteil, sehr empfindlich zu sein und bessere Rückschlüsse auf das Verhalten des Öles im praktischen Motorenbetrieb zu ermöglichen als die Blockmethode. In einem besonderen Bericht werden wir demnächst die Einzelheiten dieses Testes darlegen.

Die Prüfung erfolgt in der Weise, dass die Erwärmung beobachtet wird, die auftritt, wenn man das 140° heisse Öl mit 15 l/h heissem Sauerstoff behandelt. Es ergeben sich dann charakteristische Temperaturkurven, deren Form an dem beigefügten Kurvenblatt 1) zu ersehen ist. Während unsere Betrieböle mit dem Sauerstoff stark reagieren und sich in der Aufwärmung übersteigern, sind einige typische Mineralöle gegen O_2 reaktionsträger; die Temperaturerhöhung erfolgt hier langsam und in etwa gleichmäßiger. Wie Anlage 2) erkennen lässt, verhalten sich, sogar, im Gegensatz zu den synthetischen Ölen, dieser Anstieg z.B. bei Shell 2 x und Valvoline von Stunde zu Stunde. An sich ist dieser stündliche Betrag nicht unerheblich - etwa 5° Anstieg auf $2,5^{\circ}\text{C}$. Es ist uns in den letzten Tagen durch eine Sonderbehandlung mittels AlCl_3 und Luft gelungen, den stündlichen Anstieg auf $0,4^{\circ}\text{C}$ zu verringern.

II. Versuche mit verschiedenen Substanzen.

Die auf ihre Eignung untersuchten Substanzen verschiedener artigster Stoffklasse sind, nach dem Sauerstofftest geordnet, auf Anlage 3) zusammengestellt. In der zunächst festgehaltenen Annahme, dass der Einfluss des Luftsaurestoffes während der Nachbehandlung sorgfältig ferngehalten werden müsse, wurde das Reaktionsgefäß stets unter Stickstoffschutz gestellt. Nach den neuesten Beobachtungen bedarf es dieses Schutzes nicht; vielmehr gibt anscheinend der Sauerstoff unter gewissen Bedingungen sogar eine nützliche Wirkung. Überraschenderweise sind entsprechende Polymerisationskatalysatoren wie der Isotierkatalysator ganz wirkungslos.

Interesse verdient lediglich die somit im Betriebe zur Aufhellung der Öle verwendete Gruppe der Bleicherden: Sennell, Ferrana und Granosil. Diese auf Anlage 3) zuletzt aufgeführten Substanzen sind insofern, den Zeitpunkt, an dem bei dem Test die schnelle Erhitzung des Öles in steiler Temperaturkurve einsetzt, auf 40 - 57 Minuten hinaus zu verschieben.

Übrigens leidet in gewisser Hinsicht der Charakter des Öles; so sinkt z.B. bei Anilin (Versuch 2347) die Filmdruckfestigkeit von 270 auf 180 kg/cm².

Die günstigsten Zusätze Ferrana und Sennell sind auf Anlage 4) mit den wirkungslosen Stoffen, Silicagel und Floridin, noch einmal analytisch verglichen. Der Vergleich zeigt den Einfluss auf Jodzahl, O₂ Test und Blockzahl, wenn ein bestimmtes Öl von $V_{40} = 8^{\circ}$ mit 1% der obigen 4 Substanzen 4 Std. lang auf 235°C erhitzt wurde. Die Jodzahl sinkt von etwa 100 auf etwa 45, der O₂ Test steigt bis 50 Min. Induktionszeit, die thermische Stabilität bei 330°C auf den verbesserten, mittleren Betrag von 75%, bezogen auf die anfängliche Viskosität.

III. Versuche mit Granosil betr. v. Kesselwasser.

Die weiteren Versuche bezweckten, die Wirkung des verbesserten Granosils nach den verschiedensten Richtungen hin zu untersuchen. Diese Arbeiten sind noch nicht ganz abgeschlossen; sie lassen aber erkennen, dass auf diesem Wege der Nachbehandlung unsere Öle erheblich verbessert werden. Es werden gute, in den Spitzen sogar vorzügliche, dem AlCl₃ zugekehrte Wirkungen erzielt, denen jedoch bis jetzt eine gewisse Unsicherheit in der Reproduzierbarkeit anhaftet.

Anlage 5) enthält die Reihenversuche, die sich auf den Einfluss von Temperatur, Granosilmenge und Dauer der Behandlung beziehen.

Was die Temperatur betrifft, so kommt der Bereich etwa von 210 bis 260° in Frage. Unter 210° ist die Wirkung zu gering, über 260° nimmt sie nicht mehr zu.

Mit steigender Granosilmenge bessert sich der O₂ Test. Dem Ablauf der Temperaturkurven zeigt das Diagramm Anlage 6); man erkennt, dass die Beziehung zur Granosilmenge in dieser

Versuchsreihe Nr. 2343 nicht streng linear ist. Auch andere Messgrößen erfahren in dieser Reihe eine Verbesserung: Gemäss Anlage 7) steigt die bei 330° an dem Abfall der Viskosität gemessene thermische Stabilität von etwa 50 auf 77 - 80%; ferner sinkt die Jodzahl von etwa 100 bis 43 und geht die Eröhrnung des Oles beim Vermischen mit 95%iger Schwefelsäure auf mittlere Beträge zurück.

Den Versuchen der Anlage 5) über den Einfluss der Zeitdauer mangelt ebenfalls die streng systematische Abhängigkeit und Regelmässigkeit; denn der O₂ Test nach 3 Std. liegt erheblich besser als der nach 4 Std. Aus der Gesamtheit der bisherigen umfangreichen Versuche lässt sich doch entnehmen, dass mit der Dauer der Behandlung die Induktionszeit beim O₂ Test sich im Ganzen verbessert. Wir kommen auf diese Frage in der Auswertung des Betriebsversuchs N° 17, als Zeitkurve, später zurück. - Die im Versuch 2349 Anlage 5) gewählte Temperaturstaffelung brachte keinen Sondereffekt. -

Auch ein Zier Flugöl lässt sich auf 95 Min. Induktionszeit bringen, wenn man es 7 Std. lang bei 235° mit 10% Granatöl unter Röhren erhitzt. (letzte Zeile Anlage 5).

Der Versuch 2331 veranlasste uns, die durch Aufspaltung entstandenen, 15 - 18% des Oles betragenden, äusseren Vakuumdestillate näher zu untersuchen. Wir fanden bei der Aufteilung unter 3 mm Hg:

Öltemperatur	Anteil Gew. %	γ_{50}	Flucht.
bis 100°	14,8 %	1,51 ⁰	47°
100 - 180°	48,8 %	1,06 - 1,34	81 - 141°
180 - 230°	29,8 %	1,52 - 2,02	172 - 188°
über 230°	6,6 %	3,3	229

Zusammenfassend lässt sich sagen: Durch die heisse Nachbehandlung unserer technischen Betriebsöle mit 5 - 10 % Granatöl bei etwa 240° treten Veränderungen und Verbesserungen ein: Unter Schwarzfärbung des Granatöls bilden sich, überwiegend in den ersten Stunden ölige Krackprodukte, die grösstenteils als Verlust zu werten sind. Die Sauerstoffbeständigkeit nimmt, gemessen durch den O₂ Test 140°, erheblich zu. Bei dem besten Öl der Anlage 5) stieg, nach 10 stündiger Behandlung (2331/10), die Induktionszeit auf 180 Minuten. Wahrscheinlich wird eine Aufbesserung auf etwa 100 Minuten schon für die Praxis genügen. Denn diese Zeit gibt für das AlCl₃ - Nachbehandelte Öl 1196, das sich bei langer Laufzeit in einem Getriebe der RB ganz ausgezeichnet bewährte.

Außer dem O_2 Test verbessert sich auch die thermische Stabilität. Die Jodzahl sinkt etwa auf die Hälfte, so hatte das Nischprodukt der guten Granosilversuche 33,6.

Im Gegensatz zum $AlCl_3$ wird die Polymerisation nicht verbessert.

IV. Sonstige Versuche mit Granosil.

In diesem Abschnitt sind weitere Versuche beschrieben, die bezwecken, durch verschiedene Massnahmen die Wirkung des Granosils zu vertiefen, zu beschleunigen oder sicherer zu gestalten. Ein Teil dieser Überlegungen reicht in die Arbeiten hinein, die noch im Gange sind und bis jetzt nicht zum Abschluss kamen.

1) Zuschlag (Anl. 8) Angewandt wurden Stoffe wie der bekannte Ipatieffkontakt, P_2O_5 , Salzsäure und $AlCl_3$ in geringer Dosisierung. Unter den bisher angewandten Bedingungen brachte keiner dieser Zuschläge einen Fortschritt in der Wirkung des Granosils. Bei dem $AlCl_3$ stürzte offenbar der bis zu 10% ansteigende Gehalt an aus der Bleicherde schwer zu entfernender Feuchtigkeit.

2) Trocknung (Anl. 8) Nach den hier aufgeführten ersten Festversuchen schien der Wassergehalt ohne Einfluss zu sein. Vorerfahrung spielt aber doch dieser Faktor eine gewisse Rolle; denn steigert man die Trocknung bis zum Glühen, so erhält man Ole von hervorragender Sauerstoffbeständigkeit. Ein solches Öl erweist sich im O_2 Test 140° innerhalb 180 Minuten um nur 3,3% O. Es ist nicht ausgeschlossen, dass gerade der wechselnde Wassergehalt des Granosils die starke Streuung der Ergebnisse bei der Nachbehandlung erklärt.

3) Reinigung (Anl. 8) Kleine Mengen Eisen können die Polymerisationsaufnahme begünstigen. Es erscheint deswegen wünschenswert, diese Verunreinigung mittels Salzsäureextraktion aus der Bleicherde zu entfernen. Im ersten Versuch 2339/5 blieb die Verbesserung deswegen aus, weil durch die heißere Behandlung die Oberfläche des Silikates eine schädliche Veränderung erfahren hatte. Bei Verwendung von kalter Säure tritt eine gute Wirkung auf, die noch studiert wird.

4) Staffelung (Anl. 6) Es lehnt sich anscheinend nicht, das Granoil in kleineren Mengen allmählich in das Öl einzutragen. Laut Versuch 2338/7 kann ein nur schwächer aufgearbeitetes Öl durch erneute Granoilbehandlung weiter stabilisiert werden. Andererseits weisen die neuesten Beobachtungen daraufhin, dass das gleiche Granoil mehrfach mit gutem Erfolg zur Raffination verwendet werden kann. (2349).

5) Bedeutungsbekanntheit des Stickstoffgehaltes (Anl. 6). Dieser Abschnitt der Arbeit brachte die überraschende Erkenntnis, dass das Fernhalten der Luft durchaus nicht die notwendige Voraussetzung für das Gelingen der Nachbehandlung ist. Wie der Vergleich der beiden unter Nr. 2338 aufgeführten Versuche darlegt, ergibt die Granoilbehandlung mit und ohne N_2 -Schutz gleiche Verluste und gleiche Aufbesserung des Öles.

Die weiter hier aufgeführte Reihe 2349 nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als sich in kurzer Zeit Produkte mit Spitzeneigenschaften herstellen liessen, d.h. schon nach $2 \frac{1}{2}$ stündiger Raffination stieg die Induktionszeit beim 0_2 -Wert auf etwa 100 Minuten, ein Wert, der später reproduziert werden konnte, ohne dass bis jetzt eine präzise Begründung für den hohen Effekt möglich wäre. Derartige Spitzenwerte sind grundsätzlich mit grösseren Krackverlusten verbunden.

6) Versuche in der halbtrockenchemischen Schmierölanalyse. In Anlehnung an die Ergebnisse des Laboratoriums wurden eine Reihe von Nachbehandlungen im grösseren Massstab durchgeführt, die im Wesentlichen die Erkenntnisse der Kleinversuche bestätigen. Auch hier beginnt die gute Wirkung bei etwa 210° . Im Anfang entsteht das meiste Öldestillat; mit der Dauer nimmt der Effekt ab. Als Beispiel geben wir einige Daten des Versuches N 7, in dem ein 8-er Öl 20 Stunden lang mit 10% Granoil mittels Sauerstoffstrom auf $220 - 230^\circ$ erhitzt wurde. Wie das Kurvenblatt Anl. 6 zeigt, bessert sich gerade zwischen 10 und 20 Std. die Sauerstoffbeständigkeit, bis zu einer Induktionszeit von 140 Minuten.

Die Ausbeute an 7,3er Öl beträgt etwa 87%. Die übrigen aus dem dünnen Öldestillat zeigen eine Kettenzahl von 14,54.

7) Filmschmelzfestigkeit. Das Öl N 7 gab Gelegenheit, die Verluste zu messen, die dieser Wert in Abhängigkeit von der Dauer der Nachbehandlung erfährt. Zwar nimmt die Filmschmelzfestigkeit in dieser Zusammenhang ab, doch kann sie durch Zugabe von

Trikresylphosphat wieder aufgebessert werden
N 7 700629

Reiner der Granosilbehandlung

1/2 Std.

10 "

15 "

20 "

Filmschichtdicke

360 kg/cm²

210 "

150 "

120 "

N 7 20 Std. Vertikal

ohne Trikresylphosphat

+ 0,05 % "

+ 0,01 % "

+ 0,02 % "

Filmschichtdicke

120 kg/cm²

250 "

300 "

400 "

8) Lagerbeständigkeit. Ein Gemisch der mit gutem Ergebnis nachbehandelten, in einem Blechkanister aufbewahrten Öle untersuchte insofern, als der O₂ Test nicht den Erwartungen entsprach. Es sich der Verdacht erhob, dass das nachbehandelte Öl unter Umständen nicht lagerfest sei, wurde eine Reihe von Lagerungsversuchen in der Wärme, im Licht, in Berührung mit Eisen, Zinn, Zink unternommen, über die wir nach Abschluss berichten werden.

9) Einfluss des Sauerstoffs. Bekanntlich ist die Alterung des Öles in erster Linie auf den an sich schädlichen Einfluss des Sauerstoffs zurückzuführen. Es entstehen hierbei neben O₂ und H₂O Säuren und versäufbare Bestandteile, d.h. gekrümmte und schlechte Öle haben hohe Neutralisations- und Versäufungszahlen. Es ist ebenso bekannt, dass in geringen Umfang derartige schädliche Zahlen durch eine ein- oder mehrmalige Behandlung mit Granosil unter normalen Bedingungen (60 - 120°C) in geringem Umfang gedrückt werden können. Wir haben nun in unseren Versuchen festgestellt mit Luft oder Sauerstoff oxydiert = künstlich gealtert und finden hierbei folgendes: Der an sich erhebliche Anstieg der VI und VI₁ ist bei 150° wesentlich steiler als bei 140°, die Werte bleiben bei gleichzeitiger Anwesenheit von Granosil beträchtlich tiefer. Nach einer solchen künstlichen Alterung verhalten sich die O₂ Test (sicherlich, da die nun im Öl vorhandenen Sauerstoffbindungen als Sauerstoffüberträger wirken. Dieser Wirkung des Testes gilt sowohl für ein normales technisches Öl wie für ein durch Granosil nachbehandeltes Produkt. Bei beiden Typen wird die Aufnahme von Sauerstoff, wenn auch graduell vermindert, so

doch grundsätzlich schädlich. Beide Sauerstoffvermehrungen können überraschenderweise wieder auf einen guten Zustand gebracht werden, wenn man sie mit Gramsil bei 240°, also bei hoher Temperatur unter gleichzeitiger Krackung, längere Zeit nachbehandelt. Das Karvenblatt Anl. 10 zeigt die Verschiebungen für das Öl N 10.

- Aus diesen Beobachtungen ziehen wir folgende Schlüsse:
- 1) Auch ein Öl mit hoher NE und VE eignet sich zur Nachbehandlung.
 - 2) Anscheinend handelt es sich bei der Gramsilnachbehandlung nicht um eine Strukturveränderung, etwa Isomerisation, sondern um eine Raffinationsumkehrung.
 - 3) Vielleicht bildet ein durch die Sauerstoffung des ursprünglichen Benzins bedingtes, von vornherein vorhandenes Sauerstoffgehalt dem Anlass zu der niedrigen chemischen Stabilität dieser techn. Öle.
 - 4) Es erscheint aussichtsreich, benutzt das Öl, um der Gramsilwirkung oder gleichzeitig mit ihr, der Reinigung des Sauerstoffs auszusetzen. Selektiv werden dann vielleicht die instabilen O₂ haltigen Verbindungen zerstört, wertvolle, beständige Stoffe dieser Art erhalten. (vgl. letzte Seite mit 10). Dieses Öl zeichnete sich durch eine gute Filtrierbarkeit aus = 130. Übrigens nehmen synthetische Öle, die mit AlCl₃ Luft nachbehandelt werden, ganz das Aussehen der Mineralöle an.

V. Ausblick

In dem letzten Versuche gelang es, durch ein drittes Mittel, nämlich durch den Einsatz von Schwefel in Form von Schwefelkohlenstoff, die Polymerisationsneigung des technischen Öls zu vermindern. Damit haben sich zu heute schon gesicherten Versuchen drei Gruppen der Nachbehandlung heraus, die kurz wie folgt charakterisiert werden können:

I. AlCl₃: Die Öle haben einen verbesserten Flashpoint, sind teils eine niedrigere Polhöhe, große Sauerstoffkonzentration ohne Induktionszeit, eine Rückzahl zwischen 0,5 und 1,0, eine bis 5 sinkende Sediment.

II. Gramsil: Hier werden der Flashpoint wenig, die Polhöhe gar nicht geändert, die Sauerstoffkonzentration zwischen den Werten von I, ohne dass die Induktionszeit ganz verschwindet.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 9 -

700631 001912

die Elektrizität liegt bei 70 - 80%, die Jodzahl bei 15 - 20.
III. Behandlung: Durch diese Massnahme wird nur noch der α_2 -
Test gehoben, aber beträchtlich mehr als durch die Zugabe von
Faktis; thermische Beständigkeit und Jodzahl erfahren keine Ver-
änderung.

Eine beachtliche Skala ergibt die Einwirkung nach der
Temperatur der Behandlung:

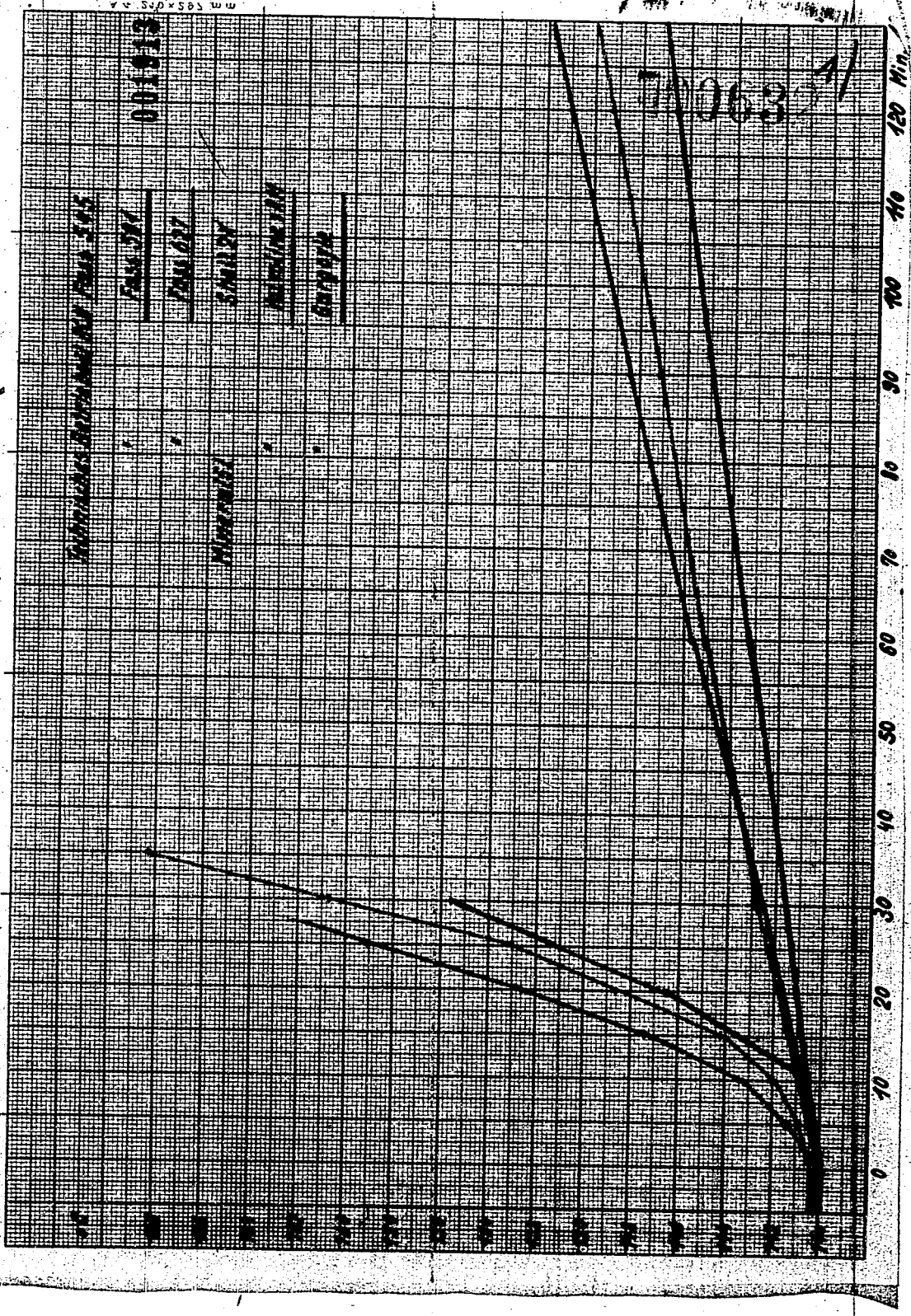
- a) über 120°C ohne Katalysator Krackung unter Verschlechterung
des restlichen Oles,
- b) 240°C + Gramocil = 15% Crackprodukte; mässige Verbesserung des
Oles,
- c) 120°C + $AlCl_3$ = 25% Crackprodukte, Verbesserung und mässige
Einwirkung,
- d) 140°C + Schwefel: keine Krackung mehr. Inhibitorwirkung.

Clav

Alaska

A/B 1111

Durchschrift



Kalchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Herten

001914

700633

~~Chemische Analyse~~

Die Anfangstemperatur im Reagenzglas betrug 14°C .

	Skala 2 I	Skala 2 II	Skala 2 III
Erstwert in der 1. Std.	3,6° C	3,6° C	3,6° C
2. "	3,5	4,2	3,5
3. "	3,1	3,5	4,0
4. "	2,7	2,9	4,6
5. "	2,5	2,4	5,4
01 war am Schluss	unvollständig die ganze Reagenzglas.	unvollständig, Reagenzglas	unvollständig

Durchsicht

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001915 Anlage 2

700634

Materialien

Stets erfolgte die Nachbestellung im Stückwert.

Vorrat- Nummer	Anlage- Nr.	Bezeichnung	Einheit	Stückzahl	Preis	Wert
2332/1	F 545	10 g Zinn	g	5.000	200	1000
2332/14	"	5 g Fluorid	g	1	200	200
2332/4	"	10 g Zinn	g	5	200	1000
2342/1	F 501	10 g Zinn mit Zinn	g	2	200	400
2332/2	F 545	10 g Zinn	g	5	200	1000
2332/1	"	5 g Zinn	g	4	200	800
2332/3	"	10 g Al(OH) ₃	g	5	200	1000
2342/4	F 501	5 g "	g	2	200	400
2332/4	F 545	10 g Zinn	g	4	200	800
2332/3	"	10 g Zinn	g	6	200	1200
2342/2	F 501	10 g " mit Zinn	g	2	200	400
2332/2	F 545	10 g Zinn	g	4	200	800
2332/5	"	10 g A - Zinn	g	4	200	800
2342/6	"	5 g Zinn	g	1	200	200
2342/15	"	5 g Zinn	g	1	200	200
2342/3	F 501	10 g Zinn	g	2	200	400
2332/6	F 545	10 g Zinn	g	4	200	800
2347	F 501	5 g Zinn	g	3	200	600

Stückzahl

4/8

Durchsicht

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Helten

Verkaufsstelle

300633

001916

Vorwerk- Nummer	Anzahl	Substanz	Bezeichnung	Netto- Gewicht	Brutto- Gewicht
2336/13	7 545	5 % Tennel	1 500. 240	23,5	23,5
2334/3	"	10 % Tennel 3 Ser-4	" 235	24	24
2336/9	"	5 % Tennel Special 1"	235	24	24
2336/8	"	5 % " Superior	1 500. 235	24	24
2336/7	"	5 % Tennel Extra 1	" 235	24	24
2334/1	"	10 % Tennel	4 " 235	24	24
2336/1	7 627	5 % Tennel	1/4 " 235	24,5	24,5

n) Kleinstmaß 130^g = 73 %

A/B 1000 2 22

Durchsicht

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höfen

700636 Anlage 4
001917

Analysewerte von verschiedenen nachbehandelten Ölen.

Das Öl F 545 wurde mit verschiedenen Stoffen im Mengen von
10 g & 4 Std. lang bei 235° C unter Rühren nachbehandelt.

	Silicagel	Floridin	Zeolith	Stahl
Anzahl S am Öl	100 %	93 %	84 %	85 %
V_{50}	70°	6,3°	8,2°	7,3°
Flammpkt.	221°	235°	237°	227°
Jedzahl	102	94	47	64
O_2 Test 140°	14	18	40	26
Kloekzahl 3 Std. 130°				
Kloektemperatur	373—396°	374°	370°	370°
V_{50} nicht auf	61 %	66 %	74 %	77 %
Flammpkt. nicht	103° C	87°	21°	27°
W				

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Seite 3

Synthesilverversuch I. Teil.

001918

700637

betr. Temperatur, Menge, Sättigung.

Alle Versuche erfolgten unter Stickstoffschutz, nach Messung des feuchten Gewichts.

Faktor	Vers.-Nr.	Temp. °C	Behandlung Menge Dauer	Stoffzahl	Stoffzahl	Stoffzahl
Temperatur	2326/2	8	5% 2 Std.	160	100	5
	3	"	5% 2 "	180	99	10
	4	"	5% 2 "	200	98	15
	5	"	5% 1 "	275	96	40
	2330/6	"	10% 6 "	200	97,7	20
	2	"	10% 6 "	240	96,5	100
	3	"	10% 6 "	260	96,2	120
	4	"	10% 6 "	275	97,5	170
Gesamtl.-Menge	2343/1	"	3% 6 "	235	94,2	25
	2	"	6% 6 "	235	94,7	50
	3	"	9% 6 "	235	94,9	75
	4	"	12% 6 "	235	94,9	100
	2334/8	"	20% 5 "	235	92,2	20

Fortf. Seite 2

A/S mm. 20

Durchschrif

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

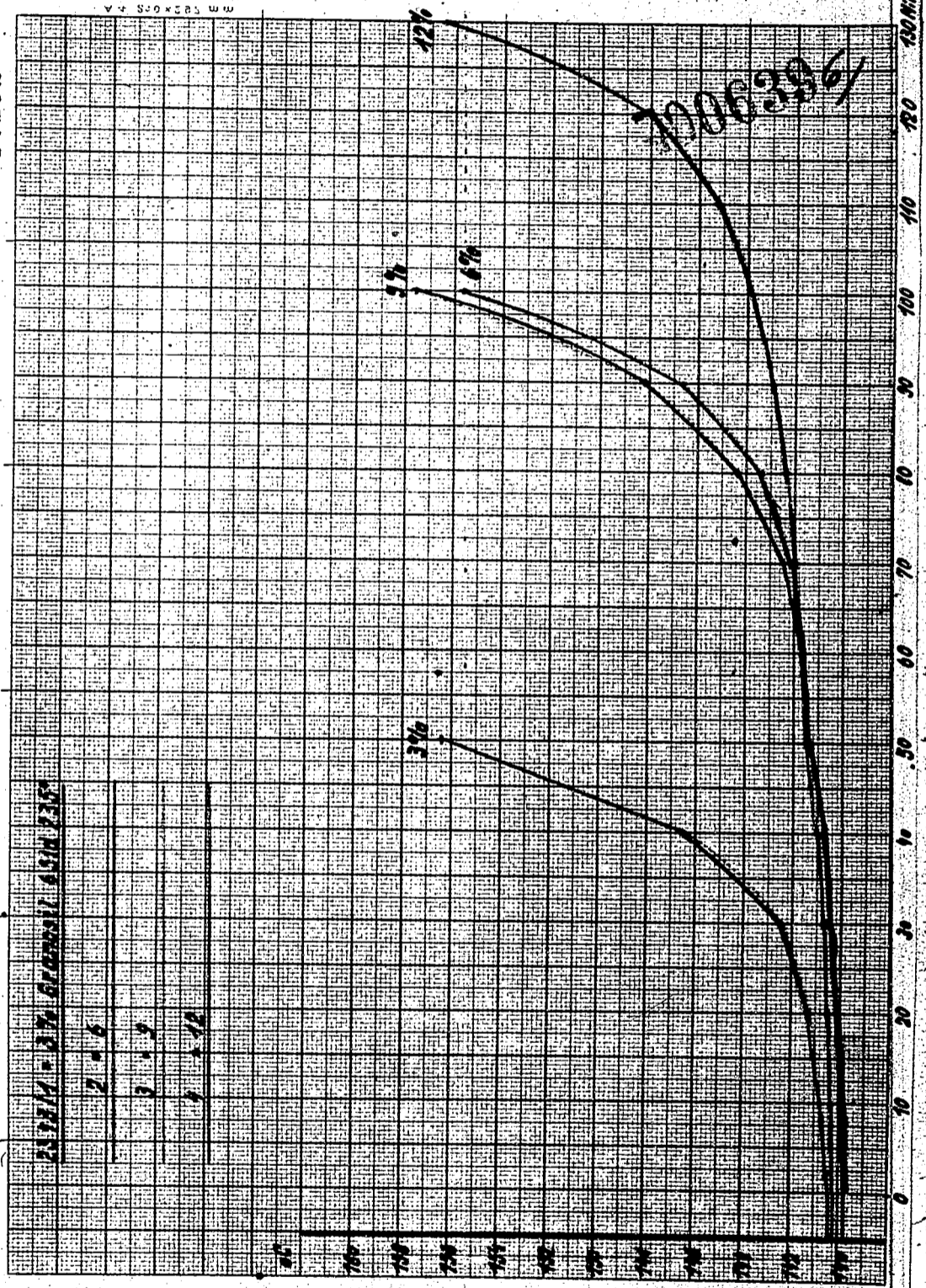
Vertr. Anlage 9

001919
700638

Faktor	Vers.Nr.	Angg. St. V ₃₀	Behandlung Ränge	Stamm	3	Gezeiten	3
Kohlemauer	2332/2	6	10%	3 Stg.	235	63,7	63
	2331/4	"	10%	3 "	235	63,7	63
	6	"	10%	4 "	235	63,7	63
	7	"	10%	5 "	235	63,7	63
	10	"	10%	10 "	235	63,7	63
-	2349/1	"	3%	7 "	235	63,7	63
	2	"	10%	7 "	235	63,7	63
Flugel	2342/1	30°	10%	7 "	235	63,7	63

n) Jedzahl = 63,6

001920



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 7

001921

Behandlung mit verschiedenen Granzsilmenen.

Das techn. Öl Pass 545 $V_{50} = 8^\circ E$ wurde mit verschiedenen Granzsilmenen 6 Std. bei $255^\circ C$ unter Stickstoffschutz geführt.

Vers. Nr. 2343

	3 %	6 %	9 %	12 %
Öleinsatz	900 g	900 g	900 g	900 g
Gewichtsverlust	0,8 %	1,8 %	2,7 %	2,9 %
Vak. Destillat	5, - %	11,5 %	10,8 %	15,1 %
" Verlust	0, - %	0, - %	0,7 %	0,2 %
" Restöl $225^\circ Fl.$	94,2 %	86,7 %	85,8 %	81,8 %
" V_{50}	$6,8^\circ E$	$7,4^\circ$	$6,9^\circ$	$7,5^\circ$
Flpkt.	$225^\circ C$	228°	224°	232°
O_2 Test hält	35 Min.	89 Min.	80 Min.	115 Min.
Blockzahl $330^\circ V_{50}$	78 %	80 %	78 %	77 %
Jodzahl	84	69	51	49
Öl erwärmt sich mit conc. H_2SO_4	$9,1^\circ C$	6,7	6,0	?

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 8

001922

Grünsilbererz II. Teil.

Erhitzen, Trocknung, Reinigung, Luft.

100641

Faktor	Vers.Nr.	Anng.Nr. V ₅₀	Nachbehandlung Grünsilber	Stk.	t	Ums. Takt	2. Post Min.
Erhitzen mit Grünsilber	2336/17	8	5% + 5% Ipatioffk.	1	235	-	20
	2336/2	"	10% + 5% P ₂ O ₅	6	200	91,5	11
	2336/10	"	5% + 2% "	1	240	96,5	40
	2336/15	"	10% + General HCl	1	240	89,-	35
	2336/4	"	10% + 0,2% Al ₂ O ₃	4	200	88,-	20
	2336/11	"	5% + 0,1% "	1	240	96,-	40
	2336/12	"	5% + 0,3% "	1	240	98,9	44
	Trocknung	2336/7	"	10% getrocknet	5	235	89,7
2336/6		"	10% + 0,1% Wasser	5	235	88,6	30
Reinigung	2339/5	"	10% 10 x heiss mit HCl extrahiert	6	235	87,9	65
Staffelung	2338/5	"	10% = 3 x 5% H ₂	6	240	88,4	68
	2338/7	"	K1455 10% bereits Grün- behand.	6	235	90,3	115

Forto. Anl. 8

A/5 1000 II 28

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Forts. Anlage 8

001923

Faktor	Vers.Nr.	Ausz. Bl. V ₅₀	Nachbehandlung Granosil	Std. t	Olan- fall %	O ₂ Test Min.
ohne N ₂	2338/2	8	10 % mit N ₂ Schutz	6 240	83,5	100
	2338/1	"	10 % ohne"	6 240	85,5	100
	2329/1	"	10 % ohne N ₂ jede Stunde eine Probe entnommen	1/2 235	83	15
	2	"		1 1/2 235	78	35
	3	"		2 1/2 235	59	300
	4	"		3 1/2 235	83	300
	5	"		4 1/2 235	76	190
	6	"		5 1/2 235	58	300
Luft	2348/1	"	10 % gleichzeitig Luft	7 235	82,2	115

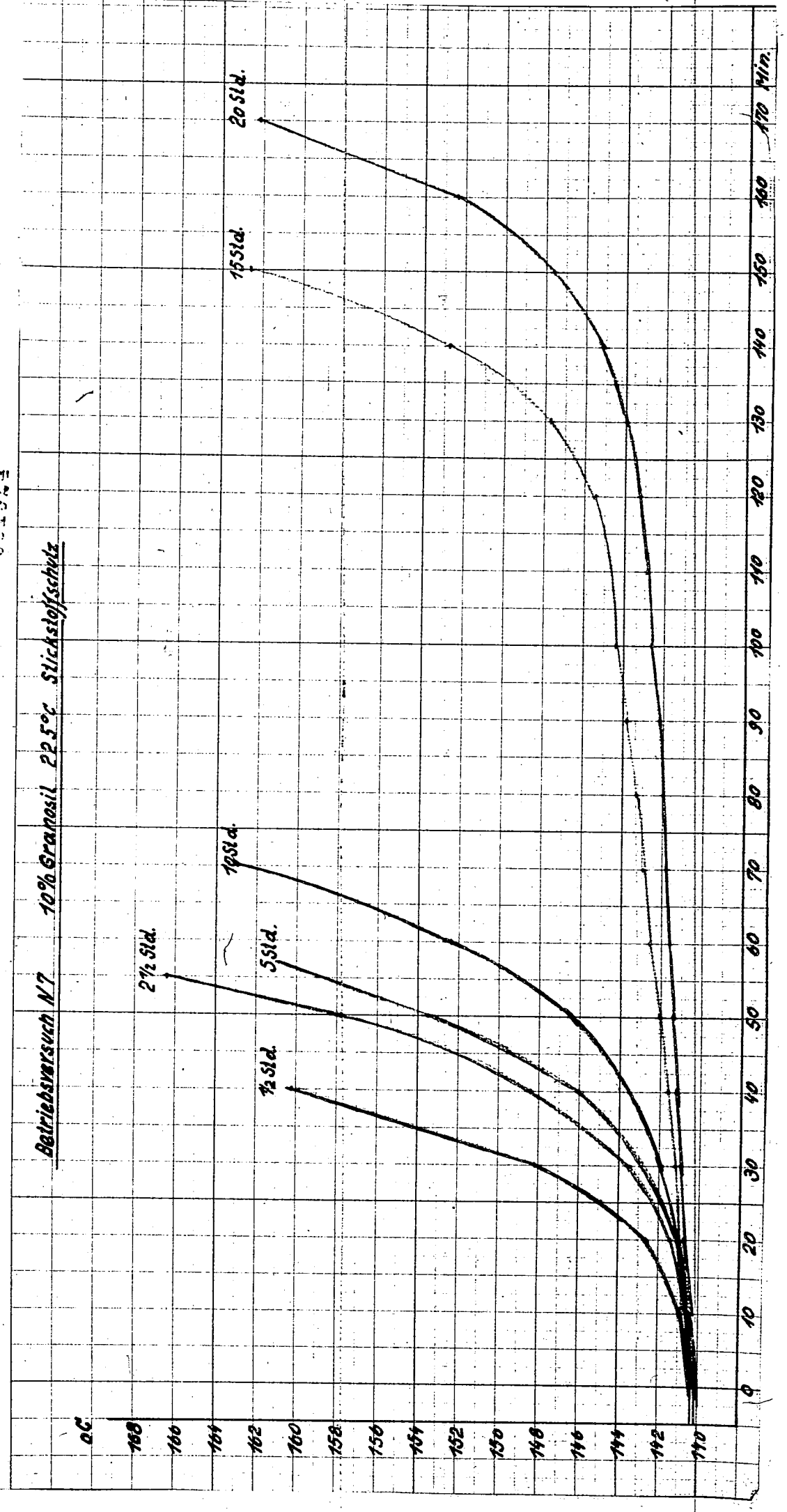
x) Blocktest 330° = 75 %

A/5 5000 II 58

Durchschrift

001924

Betriebsversuch N.7 10% Granosil 22.5°C Stickstoffschicht



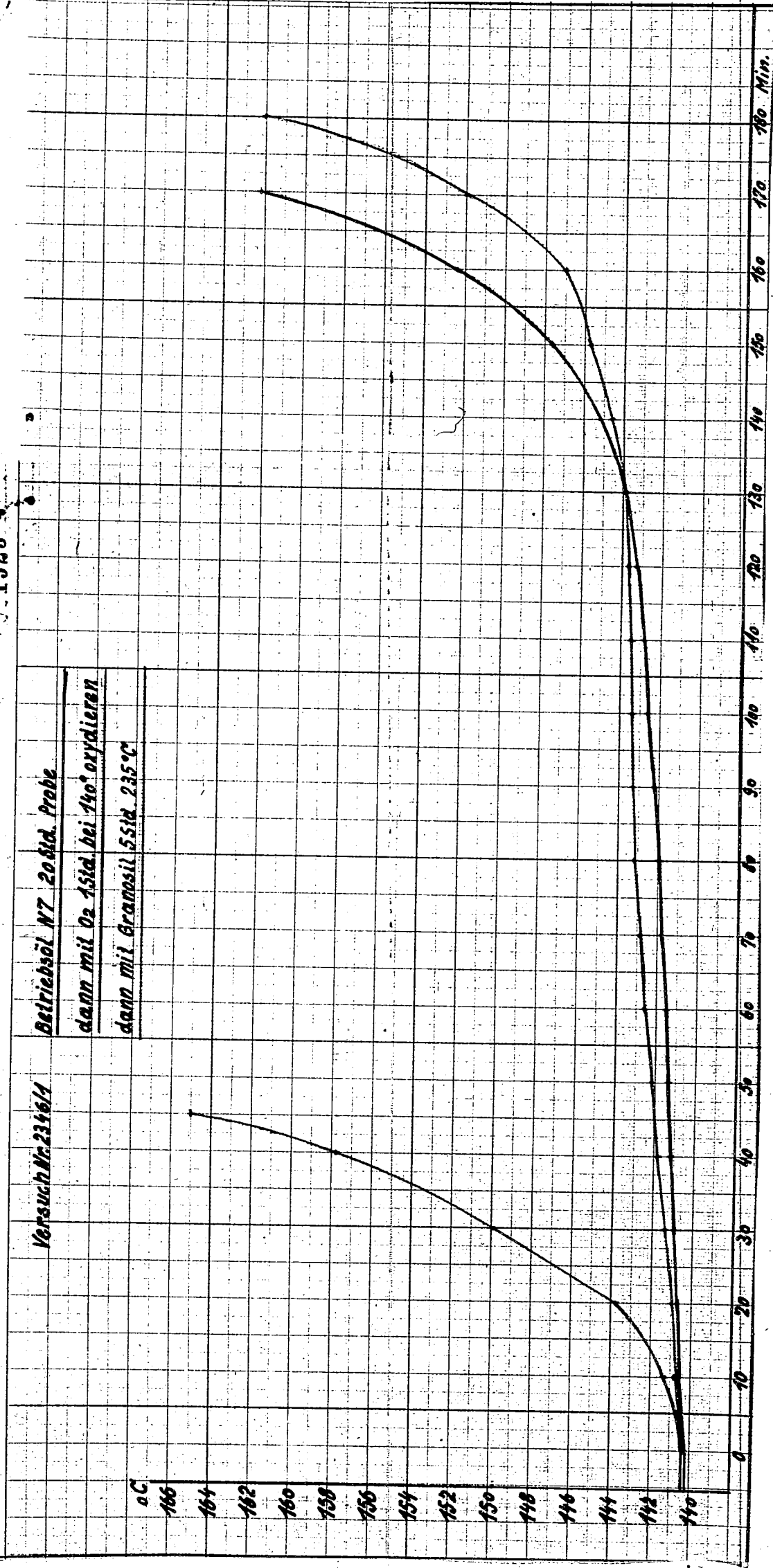
001925

Versuch Nr. 2346/1

Betriebsöl Nr. 2061d. Probe

dann mit O₂ 1Std. bei 140° oxydieren

dann mit Gramosil 5Std. 235°C



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
31.7.38.

Oberhausen-Holten, den 25. Juni 1938

38/6/12

001926

B

Herrn Dr. Hagemann.

Betr.: Gewinnung eines stabilen Öles durch Verwendung hoher
Temperaturen in der Synthese.

Durch Nachbehandlung unserer technisch gewonnenen, synthetischen Öle mittels $AlCl_3$ bei Temperaturen von etwa 160 bis 200° C ergeben sich Öle, die in ihrer thermischen Stabilität, Sauerstoffbeständigkeit, in der Lage des Flammpunktes u. dgl. eine Verbesserung erfahren haben.

Sobald dieser Weg erkannt war, erhob sich die Frage, ob es nicht möglich sei, direkt in der Synthese derartige, stabilisierte Öle zu erhalten (vgl. mein an Herrn Dr. Tramm gerichtetes Schreiben vom 8. Juli 37). Die auf beifolgenden Anlagen 1 und 2 aufgeführten Syntheseversuche zeigen, dass dieses Ziel erreicht werden kann. Wie im Bericht v. 9.2.38. ausgeführt, sinkt mit steigender Synthesetemperatur einmal die Viscosität der erhaltenen Rückstandsöle, sowie das Verhältnis dieser Produkte zu den anfallenden Öldestillaten und ebenfalls die Gesamtausbeute; andererseits steigt, genau wie durch eine nachfolgende, getrennte $AlCl_3$ -Nachbehandlung, die thermische Stabilität und ebenso auch der Flammpunkt. Das gleiche gilt für die Beständigkeit gegen Sauerstoff: Je nach dem Einsatz an $AlCl_3$ gelingt es, Öle herzustellen, die, bei 140° gemessen, ihre Induktionszeit von 10 - 20 Min. auf 1 - 2 Std. zu verlängern imstande sind.

Auf beiden Wegen, direkte Gewinnung in der Synthese und gesonderte Nachbehandlung, sind gewisse Verluste in Kauf zu nehmen, die, hervorgerufen durch Krackung, etwa die gleiche Größenordnung haben. Exakte Vergleichsversuche sind angesetzt.

Eine derartige bis etwa 180° durchgeführte Synthese ist wahrscheinlich der sicherste Weg, zu dünnen Rückstandsölen zu kommen. Er bietet den Vorteil, daß das gebildete Kontaktöl weitgehend bis auf asphaltähnliche, geringe Rückstände ausgenutzt wird. Diese Ausnutzung könnte durch Anwendung eines 3 oder 4 fachen gestaffelten Gegenstromes weiter getrieben werden.

In beiden Fällen handelt es sich um ein Verbesserungsverfahren, das sich auf das Engste an die bisherige Herstellungsweise anschließt

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

- 2 -

001927

ja als Fortführung der Polymerisation und Kondensation mit dem gleichen Katalysator aufzufassen ist. Neue Stoffe werden nicht eingeführt. Der allerdings überraschende und neue Effekt wird lediglich durch die Anwendung einer höheren Arbeitstemperatur erreicht.

Blaw

Anlagen:

Dr. Herrn Dr. Tramm
" " Dr. Kalk

A/5 1000 11 20

Durchschrif

hrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1

Versuchsprotokoll v. 27.12.37.

001928

Synthesen mit Krackbensin bei verschiedenen Temperaturen.
Anfangsmaterial : bis 175° destilliert, Oligengehalt 88 %.
Katalysator : 5 % AlCl₃

	60°	70°	117°	150°	180°
Versuchsnummer	2203/1	2199/8	2199/5	2199/9	2199/6
Einsatz Bensin -100%	1500 g	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g
Apparat	Rfl. Khl- ler	Autoklav	Autoklav	Autoklav	Autoklav
Synthese	11Std. 60°	5Std. 70°	5Std. 117°	5Std. 150°	5Std. 180°
<u>Produkte der Synthese</u>					
a) Schmieröl 200° D.	56,0 %	53,1 %	56,5 %	46,5 %	41,5 %
b) Vakuumdestillate	9,0 %	11,9 %	16,6 %	22,0 %	20,2 %
Verhältnis a : b	6,2	4,5	3,4	2,1	2,05
c) neues Kontaktöl	13,6 %	18,5 %	10,6 %	7,0 %	12,4 %
Summe a+b+c	78,6 %	83,5 %	83,7 %	75,5 %	74,1 %
d) Restbensin	19,0 %	11,0 %	12,3 %	19,7 %	20,2 %
<u>Schmieröl - a)</u>					
Flamm	18,3	16,8	14,0	11,7	11,3
Flammpkt.	237	256	295	245	248
V. PolhShe	1,79	1,80	1,84	1,80	1,81
therm. Blockzahl 325°	51 %	84 %	91 %	97 %	90 %
" Fipkt. sinkt 95°C	95°C	20	24	2	12
Rausbottom	?	0,08	0,07	0,08	0,07

Synthese im Autoklav.

1500 g Krockbenzin mit 75 % Ungesättigten wurden mit 2,5 g $AlCl_3$ innerhalb 7 Std. bis $180^\circ C$ aufgeheizt. Der Druck stieg hierbei, als nach 6 Std. 180° erreicht waren, auf 5,5 atü und nahm bei dieser Temperatur stetig bis 6,8 atü zu. (Kracken!)

Die Aufarbeitung ergab:

neugebildetes Kontaktöl (plastisch)	3,7 g
Restbenzin	28,5 g
Destillationsverluste	0,4 g
Öldestillate (a)	17,9 g
Rückstandsöl bei 275° (b)	49,5 g
Verhältnis b : a	2,8

Rückstandsöl

V_{50}	12,8
Flammpkt.	255°
V Polhöhe	1,8
Thermische Stabilität $325^\circ V_{50}$ sinkt auf	91 g
" " Flpkt. sinkt um	$25^\circ C$

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Ol. / Tm.
38/6/4

Oberhausen-Holten, den 22. Juni 1938

001930

Herrn Professor Martin,

Herrn Dr. Hagemann,

is besonders.

Über den Einfluss des Kontaktöles auf die Herstellung von
Schmieröl mit maximaler Viskosität.

Bei den im Bericht vom 28.5.1938 beschriebenen Syntheser-
suchen zur Gewinnung von höchstviscosen Öl benutzten wir als Ka-
talyseur lediglich frisches $AlCl_3$, und liessen die Frage offen,
ob und inwiefern gebrauchtes Kontaktöl stören d.h. die sonst er-
reichbare Höchstviskosität drücken könnte.

In Nachfolgenden sind nun gemäss Anlage 1 - 3 einige Syntheser-
reihen geschildert, aus denen hervorgeht, dass ein normales, in
Versuchsbetrieb laufend verwendetes Kontaktöl durch seine Anwesen-
heit grundsätzlich nicht schadet. Es entsteht unverändert der
Substanz nach das gleiche Öl, das auf Grund der Synthesebedingun-
gen mit reinem $AlCl_3$ erhalten wird.

Die Reihen wurden

I bei $15^\circ C$ (Anl.1)

II bei $60^\circ C$ (Anl.2,3)

durchgeführt.

I. Synthesen bei $15^\circ C$.

Vergleicht man die 6 Versuche der Anl. 1 miteinander, so tritt
der Einfluss der $AlCl_3$ -Menge, gleich ob diese als frisches Chlorid
oder als gebrauchte Halverbindung eingebracht wird, auf die Viscos-
ität (V_{50}) des erhaltenen n-Öles klar hervor. Mit 2,5 bis 3,5 %
reinem $AlCl_3$ entsteht ein Öl von 26° bis $27^\circ E$; mit 6 % $AlCl_3$ ein
solches von $34^\circ E$. Synthesen mit Kontaktöl fügen sich in diese
Skala ein, wenn man einen bestimmten Wirkungsfaktor zu Grunde legt.
Hier z.B. wirken 10 % Kontaktöl etwa in gleicher Weise wie 2% $AlCl_3$.
Die selben Betrachtungen gelten auch für die Ausbeuten der anfal-
lenden n-Öle. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der gewählten
tiefen Temperatur von $15^\circ C$ gering sind, steigen die Ausbeuten bei

100647

001931

16 stündiger Reaktionsdauer in Richtung vermehrter Katalysatormengen. In guter Übereinstimmung geben Versuche 2 und 3 die gleiche Ausbeute von 30 %, Versuche 5 und 6 etwa 45 % Kstöl.

II. Synthesen bei 60° C.

Erhöht man die Arbeitstemperatur von 15 auf 60°, so geht bekanntlich die erreichbare Zähigkeit der Öle zurück. Aber auch hier stellen wir fest, dass ein Zusatz von Kontaktöl diesen Viscositäts Grenzwert nicht grundsätzlich stört, sondern nur den mengenmäßigen Bedarf an Kontakt beeinflusst. Lt. Anl. 2 liefern Nr. 4 und 6 ein 19er, 5 und 7 ein 22er Öl. Gemäss der hohen Ausbeute sind diese 4 Versuche als Vollsynthesen anzusprechen. Die Polhöhe liegt bei 1,7.-

Dagegen sind die Versuche der Anl. 3, bei denen Kontaktöl allein oder mit kleinen $AlCl_3$ -Zuschlägen verwendet wurde, als unvollständige Synthesen gesondert zu betrachten. Geringe Ausbeute und grosse Polhöhe (2,19 - 2,65) zeigen, dass nur bestimmte Olefine ~~mit~~ Reaktion getreten sind. Es ergibt sich ein Zahlenbild, das man auch bei Anwendung kleiner $AlCl_3$ -Mengen erhält und das nicht als eine spezifische Eigentümlichkeit des Kontaktöles ausgewertet werden braucht.

Ergebnis.

Die Anwendung von Kontaktöl neben $AlCl_3$ stört nicht grundsätzlich die Gewinnung maximal viscoser Öle.

Plan

Anlagen.

A/5 2000 II 28

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1

Synthesen mit und ohne Kontaktöl bei 15° C.

001932
700648

Ausgangsmaterial war normales Kreckbenzin.

Synthesebedingungen: stets 16 Std. 15° C

	1 AlCl ₃	2 AlCl ₃	3 Ktöl	4 Ktöl	5 Ktöl	6 AlCl ₃
Zugabe Kontaktöl	-	-	1%	1%	1%	-
" AlCl ₃	2,5%	3,5%	1,5%	2,5%	3,5%	6,4
Kontaktöl neu gebildet	6,1%	8,2%	16,7%	17,5%	22,2%	8,4
Restbenzin	54,5%	46,4%	41,4%	38,4%	21,4%	30,2
Gesamtverluste	0,6%	0,8%	0,7%	0,3%	1,4%	0,2
Öldestillate	14,7%	13,8%	11,1%	8,1%	11,9%	16,2
Rückstandsöl 200°D.Vak.	24,1%	30,8%	30,1%	35,7%	45,1%	43,2
" V ₅₀	26,6°	26,0°	26,7°	27,8°	32,8°	34,5
" V Polhöhe	1,98	1,92	1,87	1,80	1,75	1,7
" Flpkt.	246°	246°	246°	-	257°	278°

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 2

001933

Synthesen mit und ohne Kontaktöl.

Schema II - Vollsynthese 60° C

	Kontaktöl + AlCl ₃	AlCl ₃ allein	Kontaktöl + AlCl ₃	AlCl ₃ allein
Versuchsnummer	2322/4	2322/6	2322/5	2322/7
Zugabe Kontaktöl	10,-%	-	10,-%	-
" AlCl ₃	2,5 %	2,5 %	4,- %	5,- %
Synthese	118td.60°	118td.60°	118td.60°	118td.60°
Kontaktöl neugebildet	9,5 %	8,5 %	15,8 %	17,- %
Restbenzin	24,6 %	24,2 %	18,1 %	15,5 %
Gesamtverluste	2,9 %	0,8 %	2,- %	0,6 %
Öldestillate	9,4 %	18,1 %	11,2 %	15,5 %
Rückstandsöl 200°D Vak.	53,6%	48,4 %	52,9 %	53,4 %
" V ₅₀	19,9°	18,9°	22,-°	22,1°
" V Polhöhe	1,79	1,75	1,75	1,70

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 3

001934

Viskosität von Ölen, die mit und ohne Kontaktöl synthetisch
erhalten wurden.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese diente ein normales Krock-
benzin. Der Katalysator wurde bei Zimmertemperatur zugegeben.
Schema II = unvollständige Synthese 60°

Nr. 2322

	Kontaktöl allein	Ktöl + 0,5 % AlO ₃	Ktöl + 1 % AlO ₃
Zugabe Kontaktöl	10 %	10 %	10 %
" AlO ₃	-	0,5 %	1 %
Synthese	11Std. 60°	11Std. 60°	11Std. 60°
Kontaktöl-Veränderung	-5,0 %	-3,0 %	+1,0 %
Restbenzin	87,-%	77,5%	64,0%
Gesamtverluste	3,5%	2,5%	2,9%
Öldestillate	7,7%	11,7%	12,-%
Rückstandsöl 200°D Vak.	6,8%	11,5%	19,7%
" d ₂₀	0,896	0,883	0,874
" V ₅₀	37,5° E	21,-°	11,-°
" V Polhöhe	2,63	2,39	2,19

Lehrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Tr/Schf.

38/5/3

den 5. Mai 1938.

001935

Herrn Dr. H a g e m a n n .

Betr.: Herstellung von 1. Propyl und sec. Butylalkohol aus Gasolin
im halbtechnischen Verfahren.

Im Anschluss an die Laborversuche von Herrn Dipl. Ing. Spiske zur Herstellung von 1. Propyl und sec. Butylalkohol, wurde eine halbtechn. Anlage, wie aus der schem. Zeichnung I ersichtlich, gebaut. Im Gegensatz zu den Laborversuchen, die in einem Autoklaven durchgeführt wurden, soll in der halbtechnischen Apparatur versucht werden die Absorption der Olefine in flüss. Phase nach dem Gegenstromprinzip zu erreichen.

Die bei den Autoklavenversuchen ermittelten Reakt. Bedingungen, wurden sinngemäss auch für die halbtechn. Anlage in Anwendung gebracht.

Reakt. Bedingungen:

1. Verwendung einer 75%igen Schwefelsäure,
2. Einsatz von Säure zu Gasol im Verhältnis 1:1,
3. Temperatur = 40 - 50°C,
4. Druck = 10 atü.

Nach der Reaktionsgleichung:

$C_nH_{2n} + H_2SO_4 = C_nH_{2n} + O SO_3H$
werden zur Bildung von 1 Mol. Alkohol 1 Mol. H_2SO_4 gebraucht.
Bei Anwendung einer 75%igen Säure müssten demnach für 1 kg Gasol mit ca. 40% Olefinen ~ 1 kg 75%ige Säure eingesetzt werden.

Beschreibung der Apparatur: (s. Schema I).

Die Apparatur besteht aus einer Waschsäule (1) von

26 mm 1 Ø

3500 " Länge

~ 1,86 Ltr Inhalt.

An dieser Waschsäule schliesst sich ein Beruhigungsraum (2) bestehend aus drei Rohrstücken von

100 mm 1 Ø

3200 " Länge

~ 1,25 Ltr Inhalt

an. An dem Beruhigungsraum sind Wasserstandsgläser (3 u. 4) ange-

bracht. Ausserdem sind eine Säurezuleitung (5), Gasabflussleitung (6 u.7) und Manometer (8) angeschlossen. Zur Kontrolle der in der Säule (1 u.2) herrschenden Temp.sind die Widerstandsthermometer (9,10,11 u.12) eingebaut. Durch einen Vierfarbenschreiber werden die Temp. fortlaufend registriert. An dem T-Stück (13) der Waschsäule schliesst sich ein Rohrstück (14) von

100 mm 1 ϕ
1500 " Länge
11,8 Ltr Inhalt

Aufenthaltsdauer bei einem Durchsatz von 4 l/h = 20 Min.

an und ist gleichfalls als Beruhigungsraum für die abfliessende Säure gedacht.

Die Gasoldüsen (15) sind an dem T-Stück (16) so angeordnet, dass die Gasverteilung oberhalb der Düsen durch ein Schauglas (17) beobachtet werden kann. Die Anordnung der Düsen ist aus Abb.I ersichtlich. Die Düsen haben eine Länge von 20 mm und einen 1 ϕ von ca. 0,01 - 0,02 mm. Bei einem Gasoldurchsatz von 1 l/h pro Düse beträgt die Austrittsgeschwindigkeit bei Anwendung einer Düse von 0,01 mm 1 ϕ

$$= \frac{4000}{3600} = \frac{1,1 \text{ cm/sec.}}{0,0000078 \text{ cm}^2} = 35000 \text{ m/sec. bzw. } 800 \text{ m/sec.}$$

Diese hohe Geschwindigkeit bewirkt eine emulsionsartige Verteilung. Alle mit der Schwefelsäure in Berührung kommenden Teile der Apparatur sind verbleit.

Die Zuleitung der Säure bzw. des Gasols erfolgt auf dem in Schema I rot bzw. blau gezeichnetem Wege. Als Vorratsflasche für die Schwefelsäure dient die Druckflasche (18) und für das Gasol die Flasche (19). Das Gewicht der Flaschen wird fortwährend durch die Waage (20) bzw. (21) kontrolliert. Als weitere Kontrolle der Durchflussgeschwindigkeit sind die Rotamesser (22) und (23) angeschlossen. (22 vorgesehen, aber noch nicht eingebaut). Durch die Stickstoffflasche (24) wird die Gas bzw. Säureflasche unter Druck gesetzt. Die abfliessende Säure ist durch Ventil (25) zu regulieren und in einem Entspannungsbehälter (26) von ca. 50 Ltr Inhalt aufzufangen. Der Behälter (26) steht auf einer Waage (27), sodass die Säuremenge fortlaufend bestimmt werden kann.

Die in Behälter (26) aus der Säure freiwerdenden Gase gehen durch die Abgasleitung (28) und der Gasuhr (29) ins Freie.

bracht. Ausserdem sind eine Säurezuleitung (5), Gaslab-
flussleitung (6 u.7) und Manometer (8) angeschlossen. Zur
Kontrolle der in der Säule (1 u.2) herrschenden Temp.sind
die Widerstandsthermometer (9,10,11 u.12) eingebaut. Durch
einen Vierfarbenschreiber werden die Temp. fortlaufend re-
gistriert. An dem T-Stück (13) der Waschsäule schliesst sich
ein Rohrstück (14) von

100 mm 1 ϕ	} Aufenthaltsdauer bei einem Durch- satz von 4 l/h = 20 Min.
1500 " Länge	
11,8 Ltr Inhalt	

an und ist gleichfalls als Beruhigungsraum für die abfliessen-
de Säure gedacht.

Die Gasoldüsen (15) sind an dem T-Stück (16) so ange-
ordnet, dass die Gasölverteilung oberhalb der Düsen durch
ein Schauglas (17) beobachtet werden kann. Die Anordnung
der Düsen ist aus Abb.I ersichtlich. Die Düsen haben eine
Länge von 20 mm und einen 1 ϕ von ca. 0,01 - 0,02 mm. Bei
einem Gasoldurchsatz von 1 l/h pro Düse beträgt die Aus-
trittsgeschwindigkeit bei Anwendung einer Düse von 0,01 mm
1 ϕ

$$= \frac{4000}{3600} = \frac{1,1 \text{ cm/sec.}}{0,0000078 \text{ cm}^2} = 35000 \text{ m/sec. bzw. } 800 \text{ m/sec.}$$

Diese hohe Geschwindigkeit bewirkt eine emulsionsar-
tige Verteilung. Alle mit der Schwefelsäure in Berührung
kommenden Teile der Apparatur sind verbleit.

Die Zuleitung der Säure bzw. des Gasöls erfolgt auf
dem in Schema I rot bzw. blau gezeichnetem Wege. Als Vorrats-
flasche für die Schwefelsäure dient die Druckflasche (18)
und für das Gasöl die Flasche (19). Das Gewicht der Flaschen
wird fortwährend durch die Waage (20) bzw. (21) kontrolliert.
Als weitere Kontrolle der Durchflussgeschwindigkeit sind die
Rotamesser (22) und (23) angeschlossen. (22 vorgesehen, aber
noch nicht eingebaut). Durch die Stickstoffflasche (24)
wird die Gas bzw. Säureflasche unter Druck gesetzt. Die ab-
fliessende Säure ist durch Ventil (25) zu regulieren und in
einem Entspannungsbehälter (26) von ca. 50 Ltr Inhalt aufge-
fangen. Der Behälter (26) steht auf einer Waage (27), sodass
die Säuremenge fortlaufend bestimmt werden kann.

Die in Behälter (26) aus der Säure freiwerdenden Gase
gehen durch die Abgasleitung (28) und der Gasuhr (29) ins
Freie.

Das Olefinarme Gasol kann in halber Höhe der Säule (2) durch die Leitung (6) und aus dem oberen Teil durch die Leitung (7) in die Gasolf Flasche (30) abgezogen werden. An dem Ventil (31) ist ein Orsat-Apparat angeschlossen zur ständigen Kontrolle des Olefingehaltes des gewaschenen Gasols. Die Gasolf Flasche (30) ist mit einer Ammoniakkühlschlange umgeben und steht in einem Kühlmantel der mit einer Glycerin-Wassermischung gefüllt ist. Es kann also durch Tiefkühlung nach Bedarf der Druck in der Flasche erniedrigt werden. Die aufgefangene Gasolmenge kann nun insgesamt durch das Ventil (32) in eine Gasolf Flasche abgezogen werden oder das Gasol wird durch das Ventil (33) entgast und durch die Gasuhr gemessen (29). Der nicht vergasbare Anteil kann dann durch das Ventil (32) abgezogen und gewogen werden. Der Druck in der Flasche (30) wird durch das Manometer (34) angezeigt.

Die ersten Versuche die mit der halbtechn. Anlage gemacht wurden, führten zu keinem Ergebnis. Es zeigte sich, dass die eingebaute Gasoldüse von ca 1 mm ϕ zu gross war. Ein Versuch mit einer kleineren Düse von ca 0,3 mm ϕ zeigte keine Besserung in der Adsorption.

Es galt also zunächst durch die Auswahl einer geeigneten Düse eine feinste Verteilung des Gasols in der Säure zu erzielen.

Um die Wirksamkeit einer Düse zu beobachten, wurde die in Schema II dargestellte Apparatur verwendet. Diese besteht im wesentlichen aus einem Hochdruckwasserstandsrohr, dass in entsprechenden Armaturen eingedichtet ist, an denen die Gasol und Säureleitungen angeschlossen sind. Als Gasoldüse wurde eine Glaskapillare von 40 mm Länge und ca. 0,01 mm ϕ verwendet. Mit dieser Kapillare wurde eine emulsionsartige Vermischung von Gasol mit Säure erreicht. In einem zweistündigen Versuch konnte unter folgenden Bedingungen eine 60-65 %ige Adsorption gehalten werden.

Gasoldurchsatz	=	0,75 kg/h
Säure	=	0,40 "
Druck	=	10,0 atü
Temp.	=	17°C (in Wassermantel gemessen)

Analysen vom Endgasol.

	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	Abnahme d. Olefine %
Ausgangsgasol	1,7	35,0	4,8	
nach Absorption	15,3	18,9	8,0	52 }
" "	15,3	20,0		50 }
" "	15,5	12,0	8,0	65,8 - C ₃ H ₆ Abs.

Es wurde beobachtet, dass die Trennung von Gasol und Säure in kürzester Zeit ohne Bildung einer grösseren Emulsionsschicht erfolgte.

Bei Druckschwankungen in dem Absorptions-Rohr zeigten sich grössere Gasblasen, die wahrscheinlich durch die Entspannung des bei höheren Druck gelösten Gases gebildet wurden.

Nach diesen Ergebnissen in der kleinen Apparatur wurde eine Düse mit den gleichen Abmessungen in der techn. Apparatur eingebaut.

In einem Orientierungsversuch konnte erst nach 5 Stunden eine Absorption festgestellt werden.

Gasoldurchs. = 0,5 kg/h
Säure " = 1,5 "
Druck = 10 atü
Temp. = (Registrierung zur Reparatur)
Absorption = 50% der C₃ + C₄ Olef.

Die bisherigen Versuche in der techn. Apparatur wurden ohne Schauglas ausgeführt, sodass eine Beobachtung der Düsenwirkung nicht möglich war. Der Einbau eines Schauglases in der in Schema I gezeichneten Form war insofern verfehlt, als eine Beobachtung infolge der zu grossen Schichtdicke der an sich dunklen Säure nicht möglich war. An Stelle des Schauglaskreuzstückes (17) wird jetzt ein verkürztes Wasserstandsrohr in der in Schema II gezeigten Form eingebaut.

Ein Versuch mit mehreren Düsen und grösserem Durchsatz hatte nur geringen Erfolg.

Versuch vom 22.4.1938.

I. Düse eingeschaltet (10 mm Länge u. 0,01 Ø)
Gasoldurchsatz = 1,8 kg/h } -keine Absorpt.
Säure = 1,5 " }

Wohrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Hofen

100653

001939

Wahrscheinlich durch Undichtigkeit der Düsenabdichtung keine Gasverteilung. Die Düse wurde darauf abgeschaltet.

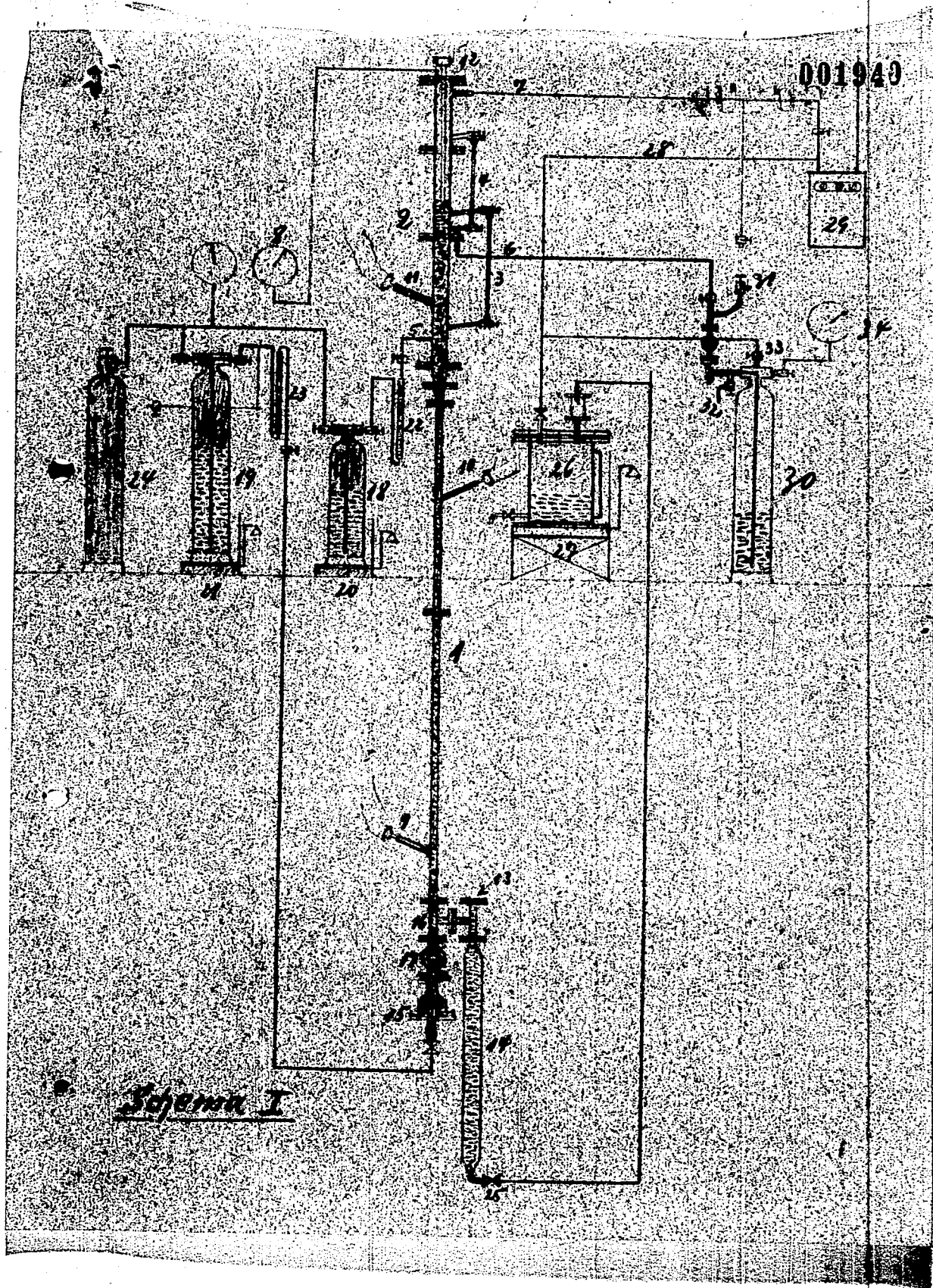
Nach Einschalten von Düse 2 + 3 (je 20 mm 1 + 0,01 Ø)

Gasdurchsatz = 1,2 kg/h
Säure " = 4,5 "
Temp. = 22°C
Druck = 10 atü

CO ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	Abnahme der Olefine
1,4	33,6	3,4	4 %
0,9	35,0	---	0 %
1,4	33,0	4,0	5,7%
1,3	33,4	4,1	5,1%
1,3	32,7	4,1	6,5%
1,4	31,6	5,1	9,4%
1,4	30,8	4,2	12,0%

Aus welchem Grunde unter obigen Bedingungen keine Absorption erfolgte, wird sich erst nach Einbau eines Wasserstandsrohres, das eine Beobachtung der Düsenwirkung gestattet, feststellen lassen.

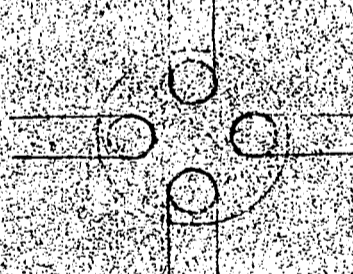
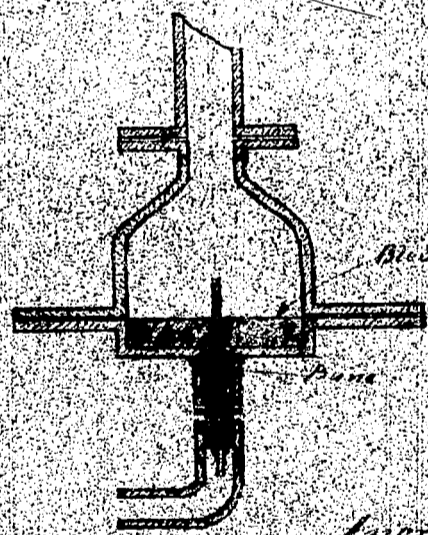
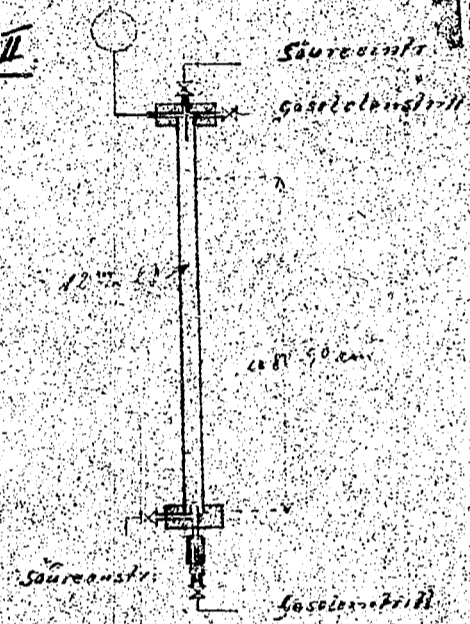
Blumby



Schema II

700657

001941



Anordnung der Düsen

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 13. April 1938.

Abt. HL/Cl/Bch.
38/4/3

100658

001942

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Nagemann,
Herrn Dir. Alberts,

in Hamburg.

Betr.: Versuche über die Erhöhung der Viskosität von
Olefinpolymeren.

Beim Kochen fallen bei der Polymerisation von olefinhaltigen Benzinen, Krosseninen und dergleichen mittels $AlCl_3$ Ole an, deren Siedepunkt im Vakuum stetig von etwa $60^\circ C$ bis weit über 300° , das Gebiet höchster Kerretzung, ansteigt. Gleichzeitig nimmt die Viskosität allmählich und ununterbrochen von niedrigen Werten bis zur Siraphenzistenz zu.

In nachfolgenden sind die bis 200° (im Dampf gemessen) übergehenden Anteile als "Oleostillate", die zurückbleibenden Anteile als "Nichtstillate" bezeichnet.

Vom auch für die dünnen, niedrigviskosen Oleostillate ein Verwendungszweck besteht, so erscheint es doch aus praktischen und theoretischen Erwägungen angebracht, zu untersuchen, ob durch eine sorgfältige Behandlung mit $AlCl_3$, d.h. durch Hochpolymerisation die Viskosität der Oleostillate und damit die Ausbeute an Nichtstillaten ausbleibt. Der einfachste Weg besteht darin, die in einer Synthese gebildeten Ole ganz oder teilweise der nächsten Synthese zuzusetzen.

Der auf Anlage 1 beschriebene Versuch schien erfolgversprechend, denn nach Zugabe von 9 T. Oleostillat zu 100 T. Krossenin gelang die Ausbeute an Nichtstillat ($200^\circ D.$) von 57,8 auf 62,4 %. Auf Grund der weiteren Versuche (Anlage 2 und 3) muss man jedoch annehmen, dass die Ausbeute der ohne Übergabe durchgeführten Synthese

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001943
700659-2-

Nr. 2242/1 normalerweise höher einzusetzen ist. Aus dem Vergleich der beiden Synthesen Anlage 1 ist jedenfalls zu entnehmen, dass die Zugabe von ätheren Ölen die thermische Belastung nicht grundsätzlich ändert, weder im guten noch im schlechten Sinn. Das gleiche gilt für Flammpunkt und Viskositätsverhältnisse.

Gemüse Anlage 2 ergibt der jeweils steigender Menge Öldestillate keine vermehrte Ausbeute an Rückstandstill, auch die Viskosität derselben bleibt in der gleichen Größenordnung. Dagegen steigt der Anfall an Vahmdestillat immer mehr an, von 7,1 auf 10,7 auf 12,3 %. Also ein Teil der ätheren Öle bleibt unverändert, ein anderer Teil wandelt sich auf, denn das atm. Destillat steigt von 17,3 auf 19 auf 23,1 %! Was also bei der Nachbehandlung der Öle mit $AlCl_3$ bei 100° in erheblichem Umfang zu beobachten ist, tritt hier bei $60^\circ C$ in geringerer Ausdehnung ein, nämlich ein Abbau der hochmolekularen Substanz.

Bei der Reihe der Anlage 3 wurden konstante Mengen der Synthese zugefügt. Auch hier tritt eine Neubildung der Destillate zu höher viskosen Ölen nicht ein.

Fazit: Nach dem bisherigen Laboratoriumsergebnis erscheint es nicht lohnend, die anfallenden ätheren, im Vakuum leicht destillierbaren Öle als Rückstände der weiteren Synthese zuzusetzen.

Anlage

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001944 **70066** Anlage 1

Rechnung von Chloräthyläther zur Synthese

Das Kratkbenzin wurde nicht erneut destilliert.

Vom. 2242.

	1 Synthese ohne Reagenzien mittel aus 2 Vor- stufen	2 Reagenzien aus Destil- laten aus 1
Reagenzien % AlCl ₃	3,5 %	3,0 %
Reagenzien Chloräthyläther	-	2,1 % von 2.1
Synthesekontakt	11 204. 55-60°	11 204. 60°
Kontaktöl neu	11,8 %	12,7 %
atmosph. Destillat	16,4 %	16,1 %
Vakuumdestillat	2,5 %	12,3 %
" Verwendung	für Synthese Nr. 2	-
Gesamtverluste	4,5 %	2,1 %
Rektifikat 200° D.	57,8 %	62,4 %
" D ₂₀	0,853	0,854
" V ₂₀	16,3	20,6
" V ₁₀₀	1,76	1,76
" Flkt.	235°	247°
<u>Technische Klarschl</u>		
" 0 01	230°	130°
" V ₂₀ sinkt auf	40 %	40 %
" Flkt. sinkt auf	109°	130°

A/S 1944 11 11

Durchschrift

Kuhchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

091945

0066

Bezug von stickstoffhaltigen Chloriddestillaten.
Das Erzeugnis wurde nicht erneut destilliert.

Vom. 2005

	1 ohne Zugabe	2 Zugabe von Destillat aus 1	3 Zugabe von Destillat aus 2
Bezug % $AlCl_3$	3,5 %	3,75 %	3,8 %
Zugabe Chloriddestillat	-	2,6 % aus 1	0,6 % aus 2
Syntheseverlust	11 304,55g 20	11 304,75g 20	11 304,75g 20
Kontaktöl neu	10,6%	12,7%	9,7%
atmosph. Destillat	17,3%	19,4%	23,7%
Vakuumdestillat	7,1%	10,7%	12,3%
" Verwendung	für Synthe- se 2	für Synthe- se 3	für Synthese anlage 3
Gesamtverluste	3,7%	1,7%	1,2%
Rückstandöl 200°D.	61,3%	61,9%	61,7%
" D_{20}	0,895	0,894	0,884
" V_{20}	22,4°	20,5°	23,0°
" Vrel- hies	1,72	1,75	1,79
" Vicht.	240°	239°	233°

A/S. 111 11

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001946

10000

Ergebnis der Knochensäure-Nachbehandlung

In jeder Synthese wurden 6 % Ethylalkohol
destilliertes Knochensaure, angegeben.

Vers. 1934

	1 Destillat aus 225/3	2 Destillat aus 225/1	3 Destillat aus 225/2
Reste < AlCl ₃	3,7%	3,7%	3,7%
Eigene Ethylalkohol	6% aus 225/3	6% aus 2.1	6% aus 2.2
Syntheseverlust	11 Std. 57- 60	11 Std. 57- 60	11 Std. 57-60
Kontaktzeit aus	11,2%	13,7%	10,2%
atmosph. Destillat	12,6%	14,9%	21,2%
Vakuumdestillat	13,4%	14,1%	9,7%
" Verwendung	für Synthe- aus 2	für Synthe- aus 3	-
Gesamtverluste	2,8%	1,2%	2,4%
Kochverlust 200° D.	68,2%	68,4%	67,8%
" 2 ₂₀	0,88%	0,88%	0,88%
" 3 ₂₀	23,6%	19,3%	21,3%
" Vakuum- destillat	1,77%	1,74%	1,74%
" Flucht.	26,8%	27,8%	26,8%

A/S 1934

Durchschrift

Aktiengesellschaft
Hess-Holten
Hl - Kg/Rth.

den 2. April 1928

B

001947

Aufteilung der bei der Schmierölsynthese anfallenden
Produkte bei der Cracking von Dieselöl als Ausgangs-
produkt.

Aus 100 Gew.-% Dieselölfraction (Siedegrenzen ca. 220°-320°)
fallen an:

- 78 Gew.-% Gesamtbenzin mit 71 Gew.-% stabilem Benzin und
7 " Kondensatbenzin
- 20 Gew.-% Crackgas mit etwa 11 Gew.-% Gasol und
9 " Gas ohne Gasolbestandteile
- 1 Gew.-% Asphaltückstand
- 1 Gew.-% Verluste

$\frac{28}{110} = 25.45\%$
 $\frac{44}{110} = 40.00\%$
 $\frac{28}{110} = 25.45\%$
 $\frac{113}{88} = 128.41\%$
 $\frac{125}{36} = 3.47\%$
 $\frac{179}{110} = 162.73\%$

Das stabile Benzin hat einen Siedebeginn von 30° bis
100° sieden ca. 35 Vol.-%, der 95%-Siedepunkt liegt bei ca. 60°
Von Kondensatbenzin sieden bis 20° etwa 40 Gew.-%, bis 80° etwa
80 Gew.-%, der 95%-Siedepunkt liegt bei ca. 80°. Das Kondensat-
benzin enthält etwa

- 5 - 10 Gew.-% C₃-Kohlenwasserstoffe,
- 30 - 35 " C₄-Kohlenwasserstoffe und
- 30 - 35 " C₅-Kohlenwasserstoffe,
- Rest: höhere Kohlenwasserstoffe.

100 Gew.-% Crackgas geben etwa 43 Gew.-% Gas ohne Gasolbestandteile
57 " Gasol.

Die Gasanalysen und Litergewichte dieser 3 Gase sind folgende:

I.) Crackgas nach Abscheiden des Kondensatbenzins
Litergewicht 1.55

N ₂	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄
1.0	1.0	0.2	0.5	12.0	20.0	10.0	2.3	22.0	22.0

II.) Gasol
Litergewicht 1.95

N ₂	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

001947-7 5.1 9.7 30.0

Ruhrchemie
Oberhausen
Aktiengesellschaft
Luisen-Holten

664

Gas nach Abscheiden des Gasols.

001948

Litergewicht 1.22

H ₂	2	O ₂	0.4	CO	0.9	CH ₄	21.9	C ₂ H ₆	29.3	C ₃ H ₈	3.7	C ₄ H ₁₀	0.0	C ₂ H ₄	32.2	C ₃ H ₆	0.0	n-C ₄ H ₁₀	0.0
1-C ₄ H ₈																			
e.o.																			

Aus 78 Gew.-% Gesamtbrennstoff können gewonnen werden (bezogen auf den Einsatz an Dieselöl):

- 2 Gew.-% Gasöl
- 5 Gew.-% Benzin I, bis 150° siedend, Örtanzahl 35 - 40, Olefine 15 Vol.-%
- 14 Gew.-% Benzin II, 150 - 200° siedend
- 6 Gew.-% Dieselöl, 200 - 350° siedend
- 48 Gew.-% Schmieröl
- 3 Gew.-% Verluste.

Aus 100 Gew.-% Dieselölfraction werden also als Endprodukte erhalten:

- 9 Gew.-% Gas ohne Gasölbestandteile
- 13 " Gasöl
- 5 " Benzin I
- 14 " Benzin II
- 6 " Dieselöl
- 48 " Schmieröl
- 1 " Asphaltückstand
- 4 " Verluste.

32 27 000
2,490 000
800 000

Durchsicht

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. Chem. - Res./Schf.

38/3/4

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Nagmann,
Herrn Dr. Kelling,

den 11. März 1938.

00665
001949

in Kopie

Bericht über die Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Nachdem die Versuche zur Aromatisierung von Fraktionsebenen der Benzinsynthese bei hohen Drucken und Temperaturen nicht zu befriedigenden Resultaten geführt haben, wurde versucht diese Umwandlung in der Dampfphase bei Atmosph. Druck durchzuführen. Auf Grund einer früheren Arbeit (S. 1937) wurden besonders Chromkatalysatoren auf ihre Bruchbarkeit untersucht. Die Versuche wurden in homogenen und heterogenen Systemen durchgeführt, die in einem Silberteufel beheizt wurden. Der Kontaktzeitraum betrug bei den folgenden Versuchen von 100 bis 1000 Sekunden. Ausgangsprodukt diente zuerst n-Heptan. Da dieses nicht in genügenden Mengen preiswert zu beschaffen war, wurden die Versuche später mit A-Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Wie in späteren Versuchen gezeigt wird ist dieser Hinsicht nicht besonders geeignet, da sich die Kohlenwasserstoffe mit S-Kohlenstoff bei diesen Versuchsbedingungen nicht aromatisieren lassen. Die Versuchsergebnisse sind daher nur im Vergleich untereinander zu bewerten. Die Bruchbarkeit eines Katalysators wurde nach dem abgespaltenen Gemenge, dem Gehalt an Wasserstoff im Reaktor, der Erhöhung des spez. Gewichtes, der Ertragsleistung und der Bruchbarkeit bewertet. Es wurden zuerst Kontakte auf A-Kohlenwasserstoffen untersucht. (Tabelle 1, 2 und 3.) In die Richtung des Kontaktes durch Anstreuen mit Luft durchströmen zu werden wurden später unverbrauchbare Folgebatterien benutzt. (Tabelle 4, 5, 6, 7 und 8.) Es stellte sich heraus, dass Chromkatalysatoren auf A-Kohle gefällt eine zu geringe Lebensdauer aufwiesen. Zusatz von Thorsin, Selenin, Selen konnte die Lebensdauer verbessern. Auch durch Zusatz von Molybdän hat sich die Reaktionsfähigkeit und die Lebensdauer der Kontakte erhöhen lassen. Ni und Co, besonders wenn sie in reduzierten Kontakten verwendet werden, führen zur Zersetzung

K.V. unter Verlegung in Kohlenstoff und Wasserstoff. Durch geeignete Wahl der Zusammensetzung können verhältnismäßig gute Katalysatoren erhalten werden. Besonders günstig erweisen sich Eisen-Silberkontakte, auf unverbrannt. Träger können diese Katalysatoren durch Anbrennen mit Luft immer wieder auf nahezu gleiche Aktivität gebracht werden.

An unverbräunlichen Trägern eignen sich besonders:

Silicagel,

Crumöl,

Mineralein.

Es konnte ein Fe.-Cr.-Kontakt, der durch Verleihen des Eisens auf Mineralein hergestellt war, 30 Stunden, bei ständlicher Regeneration mit Luft, benutzt werden ohne in der Wirksamkeit zurückzugehen.

Mit diesem Eisen-Silberkontakt wurden eine Reihe von Versuchen durchgeführt zur Ermittlung der günstigsten Betriebsbedingungen, wie Temperatur, Verweilzeit, Siedebereich des Ausgangsproduktes. n-Kohlenbenzin wurde in Fraktionen von 20° Siedebereich unterteilt, diese Einzelaktionen wurden bei 3 verschiedenen Temperaturen über den Kontakt geleitet. (Tabelle 9, 10, 11) Es stellte sich heraus, dass für diesen Kontakt die günstigste Temperatur bei ~440° liegt, unterhalb dieser Temperatur ist die Umsetzung zu gering, bei höherer Temperatur tritt Spaltung ein. Ferner wurde festgestellt, dass die unterhalb 60° Siedenden Anteile des A.K. Benzins zur Aromatisierung unter diesen Bedingungen nicht geeignet sind. Die Fraktionen 60-80, bzw. jedoch 80-100 und 100-120, eignen sich gut, auch die höher siedenden Anteile des A.K. Benzins, so z.B. eine Fraktion 140-160° siedend, kann mit Erfolg umgesetzt werden. Die Lebensdauer des Katalysators wird jedoch durch dieses hochsiedende Produkt ungünstig beeinflusst.

Durch Variation der Verweilzeit wurde festgestellt, dass sich ein Gleichgewicht schon nach kurzer Zeit einstellt. (Tabelle 12), so z.B. bei einer Versuchstemperatur von 445° schon nach 2". Durch Heranziehung des Wasserstoffs aus dem Gleichgewicht, kann dieses wieder zur Ansatzseite verschoben werden. Entsprechend der Konzentration an Ansatzstoff nimmt bei gleicher Verweilzeit die Umsetzung ab (siehe Abb. 12/13). Es ist in diesem Zusammenhang die Aromaten durch Destillation abzutrennen, so dass

Lehrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 3 - 001951 UUUUU

wurde z.B. eine A.K. Benzol Fraktion 100 - 120° bei 6 mm
über dem Eisenrohrkontakt geleitet. Die Kettenlänge
(Olefine + Aromaten) stieg von 38 auf 47, gleichzeitig sank
die Jodzahl (Olefine) von 87 auf 11. Durch genaue Destillation
Destillation wurden neben kleineren Mengen Benzol ca 30 Gewt
Toluol und ca 18 Gewt Xylole aufgefunden. Der Siedepunkt
über 160° siedend betrug unter 1%.
Zur Kontrolle dieses Versuches wurde noch Naphthalen über demselben
Kontakt geführt. Durch fraktion. Destillation wurden ca 1%
Toluol abgetrennt, neben geringen Mengen Naphthalen wurde nur
unveränd. Naphthalen festgestellt, hochsiedende oder harartige Pro-
dukte wurden in diesem Fall nicht festgestellt.

Kontakte des von Folger aus geladener A-Zelle besteht oder deren A-Zelle beigemengt wurde.

Kontakt	Mixtur	Temperatur	Versail. Zeit	Wichte	Wichte nach	Spann- ung (V/2)	Synthesm. d. Ladegases s. S. 14	Kathod. in Volt. h.	Regulator- wert	Anoden- wert	O.S. Wert
Stromkreislauf mit H ₂ aus Gesamtkreislauf auf A-Z. gef. 250 cr.	n. Naphthalin	450°C	5"	0,683	0,725	50 - 32	57	272	nicht vers.	—	—
Gleich. Kontakt	n. Naphthalin	500°C	4"	0,683	0,726	55 - 44	46	172	"	—	—
Gleich. Kontakt	n. Naphthalin	540°C	4"	0,683	0,725	64 - 47	40	1	"	—	—
Stromkreislauf - 250 cr. u. in H ₂ - 25 aus Stromkreislauf mit A-Zelle gef.	n. Naphthalin	450°C	5"	0,683	0,690	16 - 4	66	272	nicht reg.	—	—
Stromkreislauf auf A-Z. gefüllt 250 Volt 0,10 cr. 211	A.Z. Benzol	440 - 460°C	5"	0,673	0,685	16 - 4	71-66	7	nicht vers.	506	—
Stromkreislauf 1 2 } 25 cr auf H ₂ auf A-Zelle gef.	A.Z. Benzol	450°C	5"	0,673	0,686	16 - 7	78	5	"	506	Abrech. Wert
Wie oben 1 2 cr	A.Z. Benzol	450/60°C	5"	0,673	0,685	14 - 6	70	5	"	506	Wert
Stromkreislauf auf A-Zelle gef. 250 cr.	A.Z. Benzol	450 - 490°C	5"	0,673	0,697	34 - 22	75	2	—	—	Wert abrech.

Rührchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 2.

001953

Kontakte deren Träger aus gehärteter A-Kohle best. oder A-Kohle beigemischt ist.

Zusatz	Messwert	Temperatur	Vorvoll-zeit	Dichte	Qualität	s. F.	Weges	Betriebed.	Regenerat	Anschende	O. S. Man
2 Nickel + 1 Chrom 25% als Hydrazid aus Nitro- mit H ₂ auf A-Kohle gef. 1 Nickel + 1 Chrom ges. 25% Met. wie oben	A. K. M.	440	5"	0,673	0,606	78	10	2	G. A. bech	90%	vers
3 Fern-n.-gl. Kontakt	A. K. M.	444/50	5"	0,673	0,678	81	8	2 3/4	—	90%	—
2 Nickel - 3 Chrom ges. 25% Met. wie oben	A. K. M.	450/50	5"	0,673	0,603	77	11	1 1/2	—	90%	—
Nickel 2 Chrom ges. 25% Met. wie oben	A. K. M.	500-505	5-4"	0,673	0,691	83	7	1 1/2	G. A. bech	80%	vers
bezgl.	A. K. M.	450	5"	0,673	0,608	75	11	2	"	"	"
Nickelhydrazid aus Nitro- mit H ₂ auf A-Kohle gef. 25% H ₂	A. K. M.	450/60	5"	0,673	0,606	68	14	2 1/2	regul G	93%	"
Nickelhydrazid + 25% Cr(OH) ₃ wie oben auf A-Kohle gef. Met	A. K. M.	480/500	5"	0,673	0,606	70	13	2 1/4	G. A. bech	93%	"
	A. K. M.	450/425	5"	0,673	0,681	70	~ 25	1	"	40%	"
	A. K. M.	420	5"	0,673	0,681	43	~ 35	1	"	87%	"

Durchschiff

Reaktion des Kupfer aus gelbem A-Kohle besteht oder deren A-Kohle Mangan
zusammensetzt.

Reaktion	Minerals	Temperatur	Verallg. Mitt.	Yield	Reaktion	Gruppen- Nr.	Reaktion	Reaktion	Reaktion	Reaktion	Reaktion
Reaktion auf A-Kohle	A.K.M. 75 140-200	450 - 510	5-4"	0,740	0,745	20 - 12	73	~ 10	2	-	~ 996
gleicher Zustand wie oben	A.K.M. - 100 Grad.	450 - 510	5-4"	0,696	0,671	34 - 22	62	~ 20	2	-	~ 906
Reaktion auf A-Kohle	A.K.M.	450 - 500	5-4"	0,673	0,663	15 - 5	67	~ 15	3	-	~ 936
Reaktion auf A-Kohle	n-Hepton	450 - 495	5"	0,663	0,660	25 - 16	65	15	2	-	~ 826
Reaktion auf A-Kohle	A.K.M.	450 - 500	5-4"	0,673	0,665	20 - 16	72	-	2	-	-
Reaktion auf A-Kohle	A.K.M.	450 - 510	5"	0,673	0,679	10 - 7	49	~ 25	174	-	~ 906
Reaktion auf A-Kohle	A.K.M.	450 - 510	5"	0,673	0,697	22 - 9	72	~ 12	272	-	~ 936
Reaktion auf A-Kohle	n-Hepton	450 - 650	5-3"	0,603	-	20 - 12	60	20	2	Reaktion auf A-Kohle	-
A-Kohle ohne Kat.	"	490 - 500	5-4"	0,603	0,693	34 - 16	57	45	1	-	-
Reaktion	n-Hepton	520	4"	0,603	0,693	20 - 25	46	-	-	-	-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Trägerlose Kontakte

Zusatz	Menge	Temp.	Vorwärmzeit	Nichte vor	Schmelztemp.	§ 2,2	Belastung pro cm ²	Beziehungszeit	Ergebnisfilm	Anmerkung	G.L. Nr.
Chloroform, Dest. Vol. 100	n-Heptan	500°	4"	0,685	0,674	48 - 0		3/4	nicht regist.	--	--
Chloroform, Dest. Vol. 100	n-Heptan	450 - 500	4-5"	0,685	0,690	17,2 - 0,1		1/11			
Chloroform, Dest. Vol. 100	n-Heptan	450	5"	0,685	0,686	26 - 20	63	1	Vasordampf	~ 0,9	602
Chloroform, Dest. Vol. 100	n-Heptan	500°	4"	0,685	0,685	12 - 0	50/55	1	"		
Chloroform, Dest. Vol. 100	n-Heptan	520°	4"	0,685	0,685	12 - 0	40	1	"		
Chloroform, Dest. Vol. 100	n-Heptan	520°	4"	0,685	0,675	3 - 1		1/2	200		
Chloroform, Dest. Vol. 100	A.E.M.	460	5"	0,675	0,677	2,2-0,1					
Chloroform, Dest. Vol. 100	A.E.M.	450 - 510	5-4"	0,675	0,677	7,2-0,4	67,2	2	nicht regist.	~ 0,9	

001955

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Durchschnitt

Abzelle-Größe Kontaktbe.

001856

Bezeichnung	Minuten	Temperatur	Vorr. St.	Wichte	Werte	Weges	Weges	Weges	Weges	Weges	Weges	Weges	Weges
Wasser + Graphit 1 : 1 auf Ammoniumchlorid	A.I. 21	450 - 510	5-6	0,673	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—
Zollid-Graphit auf Störk- steinen	A.I. 21	450 - 500	5-4	0,673	4,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Graphit auf Störk- steinen	A.I. 21	450 - 510	5"	0,673	16 - 7	68	—	—	—	—	—	—	—
Graphit aus Nitro. mit H ₂ auf Kieselgur gef.	n. Kopten	490	5B	0,603	14 - 3	67	—	—	—	—	—	—	—
degl.	n. Kopten	530	4"	0,603	11 - 8	75	—	—	—	—	—	—	—
degl.	n. Kopten	550	4"	0,603	12 - 3	69	—	—	—	—	—	—	—
2 Zelle ohne 2 Nickel Hydroxyd gef. mit H ₂ auf Zinn	A.I. 21	450 - 505	5"	0,673	8 - 2	—	—	—	—	—	—	—	—
degl. gef. an Störkstein	A.I. 21	440 - 510	5"	0,673	0 - 3	0	—	—	—	—	—	—	—
n. Kopten 2 Zelle gef. als Hydroxyd mit H ₂ auf Zinn mit gepr. A-Zelle	A.I. 20	440 - 470	5"	0,673	3,2 - 0	44	—	—	—	—	—	—	—
degl. mit H ₂ bei 350° wof.	A.I. 21	450 - 490	5"	0,673	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—

Burdach

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 6

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

87000

001957

A-Kohlefreie Kontakte.

Kontakt	Einheits	Temperatur	Vorweil-	Dichte	Gasabp.	$\% H_2$	Badgas	Betriebsd.	Regenera-	Ausbeute	O. Z.	km
			zeit	g/cm ³	g/h		% Ges. KV		tion			
2 Teile Graphit 1 T. Graphit als Hydroxyd mit H_2 aus Nitrat gef. auf	A.K. B1	460°	5"	0,673	18 - 11	70	18	3 + 1/2	Luft.	96%		
1) Silicagel	A.K. B1	460°	5"	0,673	6,4	—	—	1/2	—	—		
2) Kieselgur	A.K. B1	460°	5"	0,673	20 - 9	82	11	2+1+2	Luft.	95%	62 (56)	
3) Graphit	A.K. B1	460°	5"	0,673	20 - 9	82	11	2+1+2	Luft.	95%	62 (56)	
Chromoxyd + Thoriumoxyd als Hydroxyd gef. auf Graphit	A.K. B1	460°	5"	0,673	28 - 9	75	17	3	—	95%	67 (56)	
Chromoxyd + ZnO , Nitrate auf Graphit	A.K. B1	460°	5"	0,660	29 - 10	60	30	5	Luft. 1 x	85%	57 (56)	
Nickelhydroxyd aus Nitr. mit H_2 auf Graphit gef.	A.K. B1	460°	5"	0,673	29 - 7	60	18-20	5	3 x Luft	85%	61 (56)	0. Ab.
Graphit. gef. auf Soda o. Graphit	A.K. B1	430 - 500	5"	0,660	5 - 0	30	—	2	—	—		
Graphit mit H_2 bei 350° im H_2 Strom red. o. Graphit	A.K. B1	460°	5"	0,660	10 - 13	53	30	5	2 x Luft	~ 87%	58 (56)	
Mischmetall auf Graphit vergl. mit H_2 red 350°	A.K. B1	460°	5"	0,660	24 - 10	60	22 - 20	5 1/2	2 x Luft	~ 85%		

Durchschiff

Durchschiff

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 7. Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001958

A-Zehle-freie Kontakte

Kontakt	Minuten	Temperatur	Vorstell- maß	Dichte VDF	Uebersp. Stz/A	§ Hg	Kadgen g 600.KV	Betriebs- zeit	Regenerati- on	Ausbeute	O.Z. Rn
Mischkontakt mit am. Flort. 440, 445 und mit H ₂ bei 200 und 250 Stz/A	A. L. M. A. L. M. Fr. 100-120	445° 445° 445°	5" 4" 5"	0,673 0,700 0,673	8 - 7 10 - 7 9 - 5	60%	20%	5	3 x Luft	85%	61 (56)
gl. Kontakt wie oben	A. L. M.	445°	5"	0,673	11 - 8	76-78	13-16	3	3 x Luft	~ 90%	-
wie oben jedoch auf Bill- mangel umgekehrt	A. L. M.	445°	5"	0,673	9 - 5	70	16	2	1 x Luft	~ 92%	-
wie oben jedoch auf Kiesel- ger umgekehrt.	A. L. M.	445°	5"	0,660	11 - 8	65	~ 20	1	noch Reg. mit Luft um- Drehen.	~ 80%	-
wie oben jedoch auf Min- erale umgekehrt.	A. L. M.	445°	5"	0,660	32 - 23	79	14	2	Luft	~ 87%	-
Querschnitt Quarzhydra- t 21) auf mit H ₂ um ge- kehrt auf Billmangel.	A. L. M.	445°	4 1/2"	0,673	14 - 20	70 - 75	~ 15	6 1/2	6 x Luft	~ 95	58 (56)
wie vorst. jedoch auf am- merale umg.	A. L. M.	445°	4 1/2"	0,673	20 - 8	~ 80	~ 10	4	2 x Luft	~ 95	58 (56)
Mischkontakt auf Minuten- kontakt	A. L. M. Fr. 100-120	445°	5"	0,700	6 - 3	-	-	1	nicht reg.	-	-
wie vorst. jedoch mit H ₂ bei 200 Stz/A	Fr. 100-120	445°	5"	0,700	11 - 3	63	22	1 1/2	noch. reg.	-	-
Mischkontakt auf Minuten- kontakt	Fr. 100-120	445°	5"	0,700	7 - 4	72	18	2 1/2	" "	~ 89	-

Durchschnitt

Durchschnitt

1959
1959

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

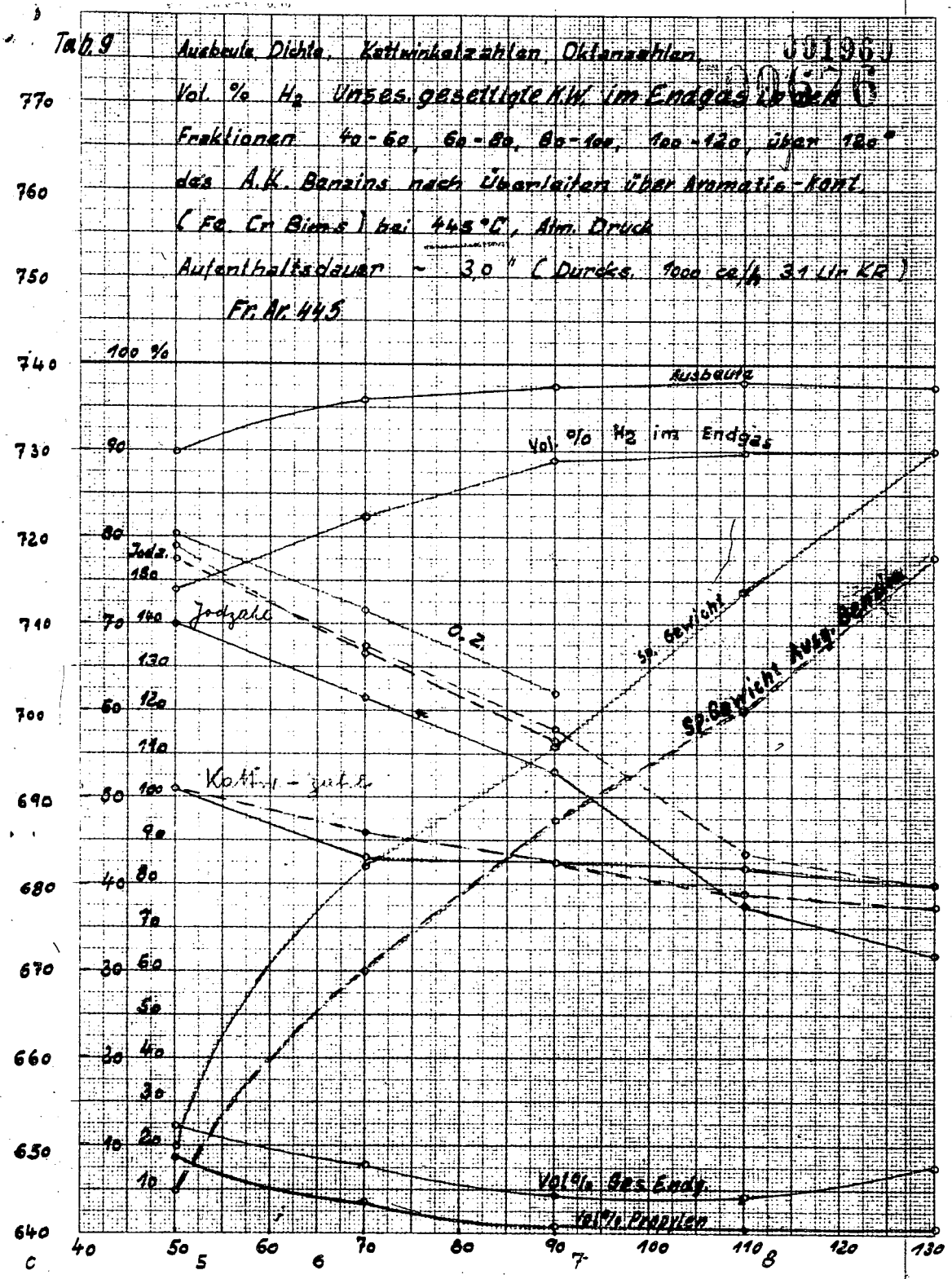
Zab.0

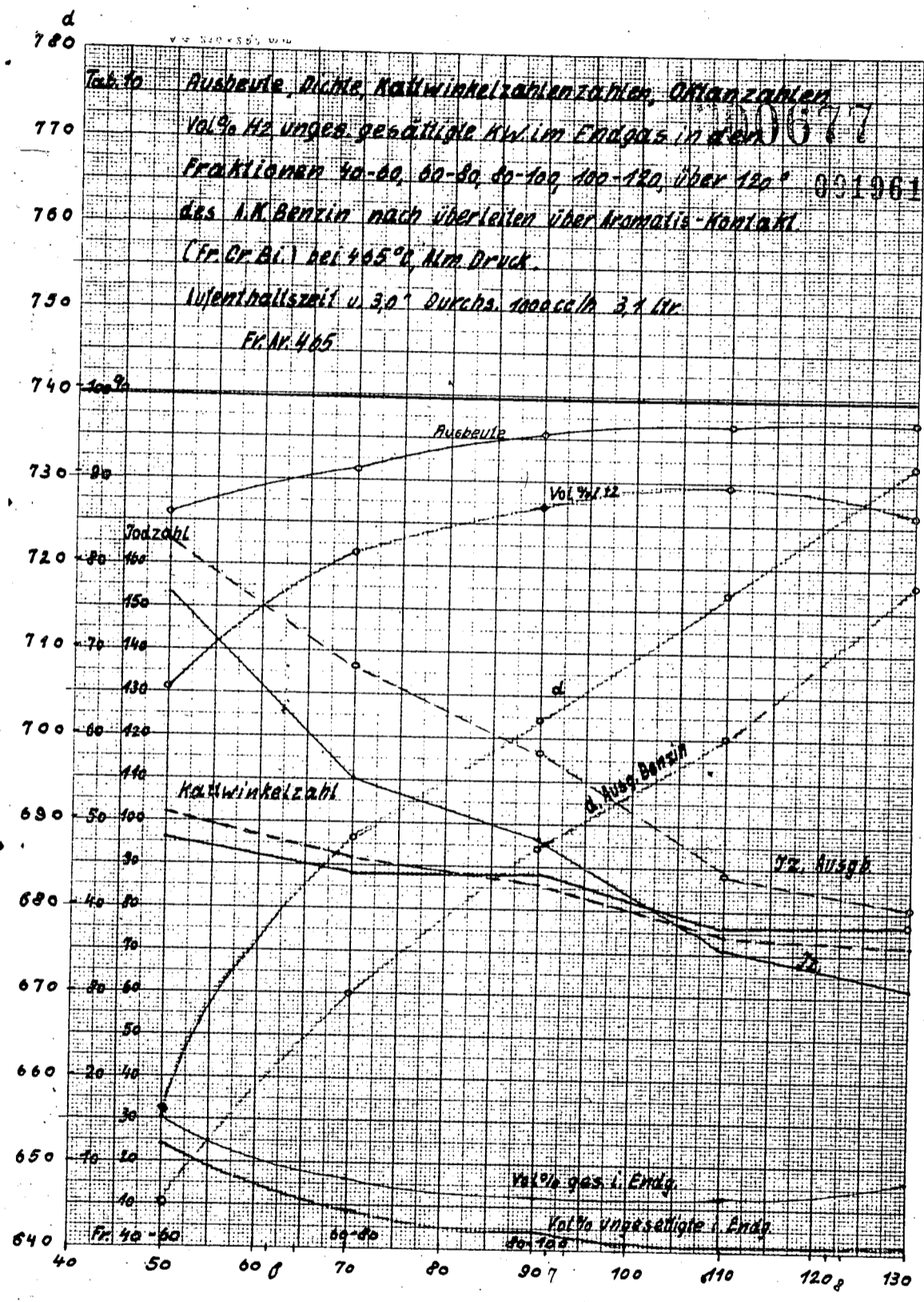
A-Zahl-Preis Kontakte

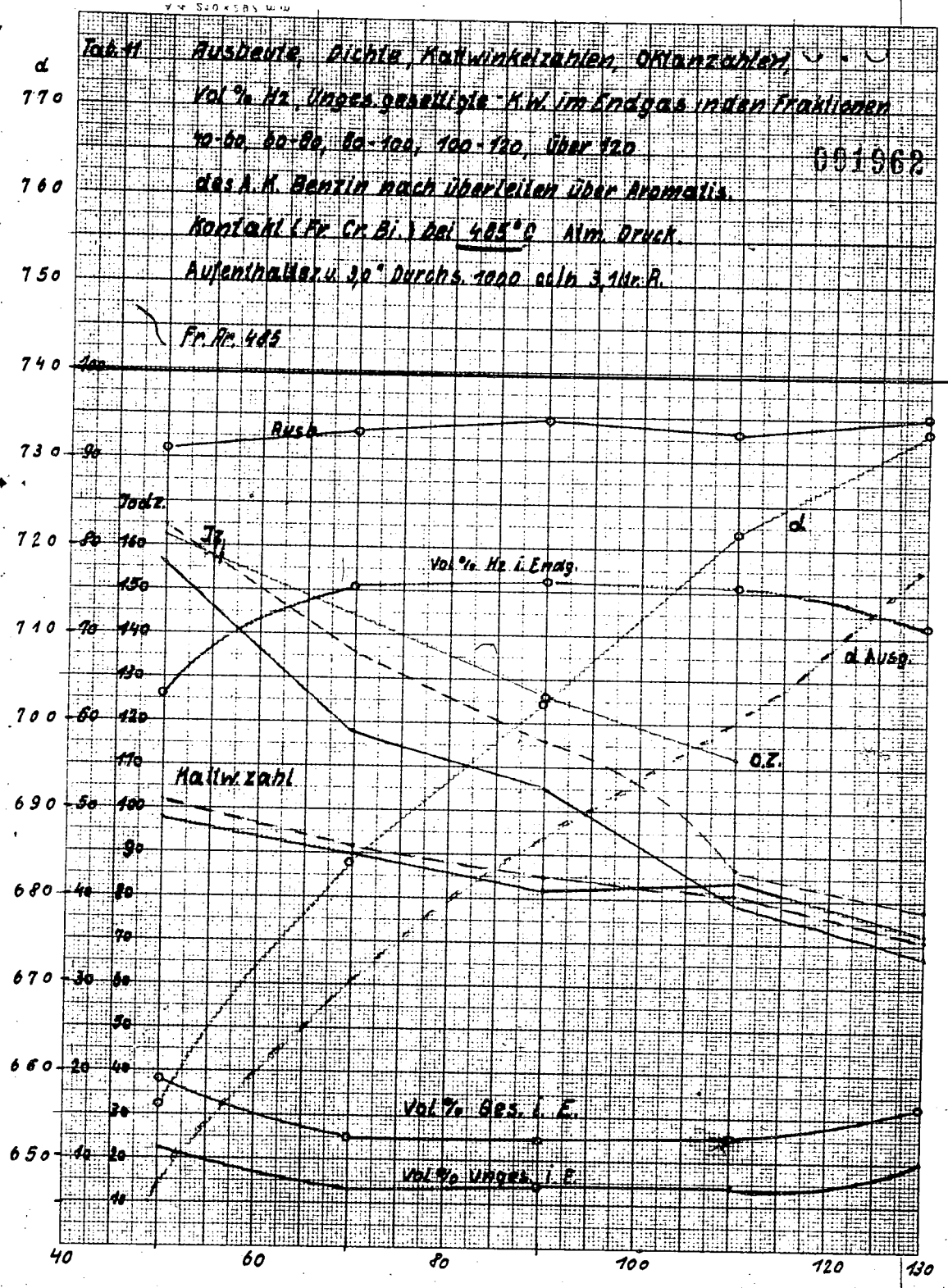
Zusatz	Minuten	Temperatur	Vervoll- zeit	YPR	Dichte nach	Gasabg. l/min	Stg	Wagen z. son. IV	Betriebs- zeit	Reagenzien- summe	Ausbeute	o. B. Bm
Messwert + Chromatogramm auf Grammol. verglichen mit Ref. verd. N ₂	A.E.M. 700 - 120	445	5"	0,700	0,720	20-18	90	7,7	12	6 x Luft	~ 95%	--
Messwert - Chromatogramm wie oben auf Minutenscala vergl. 300	A.E.M. 700 - 120	445	5"	0,700	0,719	22	80	8	20	stimm. Luft	97%	--
Verord. Folger u. boh. Zer- täter												
1) Minutenscala	A.E.M.	460 - 500	5"	0,660	0,665	2 - 04	1,8		1 1/2		~ 100	
2) Grammol.	A.E.M.	300	10"	0,673	0,660	kein Gas	--		6 1/2		~ 100	
"	A.E.M.	300	8"	0,673	0,674	" "	beg. bei 300		5		~ 95	(96)
"	A.E.M.	460	5"	0,673	0,673	12	6	40 wagere.	4		~ 92	
3) Milligramm	A.E.M.	460	5"	0,673	0,672	1-2	2,1	35 - 40	2		~ 89	
4) Störsubstanz	A.E.M.	450 - 510	5-1"	0,673	0,660	4,2 - 10	3	45	2		~ 89	
Zählmaschine	A.E.M.	450 - 510	5"	0,673	0,660	4 - 0	--		1			
Feinverdringungs- Gerät Kontakt	A.E.M.	450 - 500	5"	0,673	0,673	1,8	18	~ 45	1			
	A.E.M.	460 - 500	5-1"	0,673	0,673	5 -	1		1 1/4			

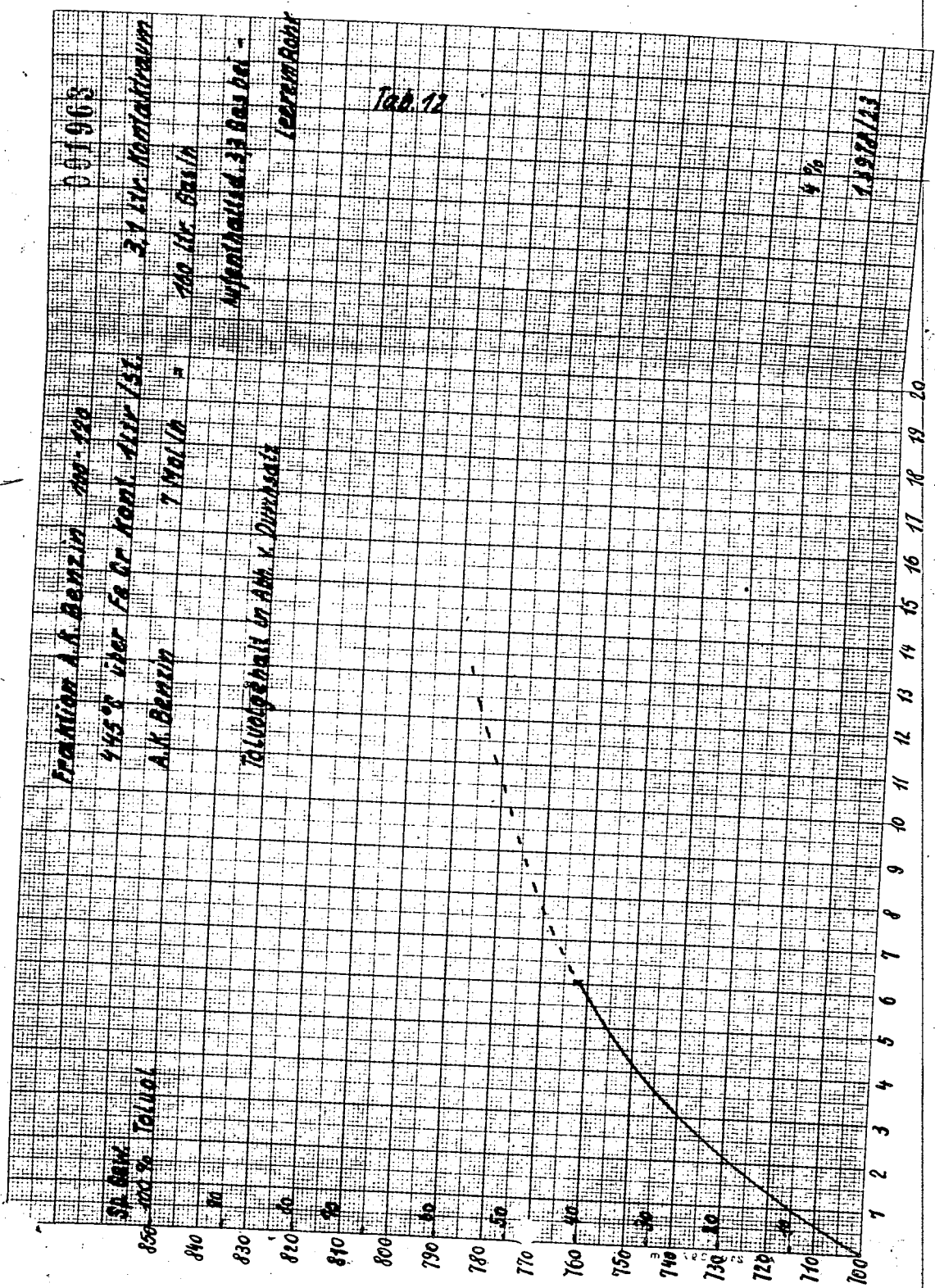
Durchschnitt

14. März 1959









Fraktion A.K. Benzin 400-490

445 g über Fa. Dr. Kahl - Altr / St.

A.K. Benzin

7 Mal / h

Luftgehalt 3.3 Gew. %

Leertank

Luftgehalt in Abh. v. Durchsatz

Tab. 12

Durchsatz

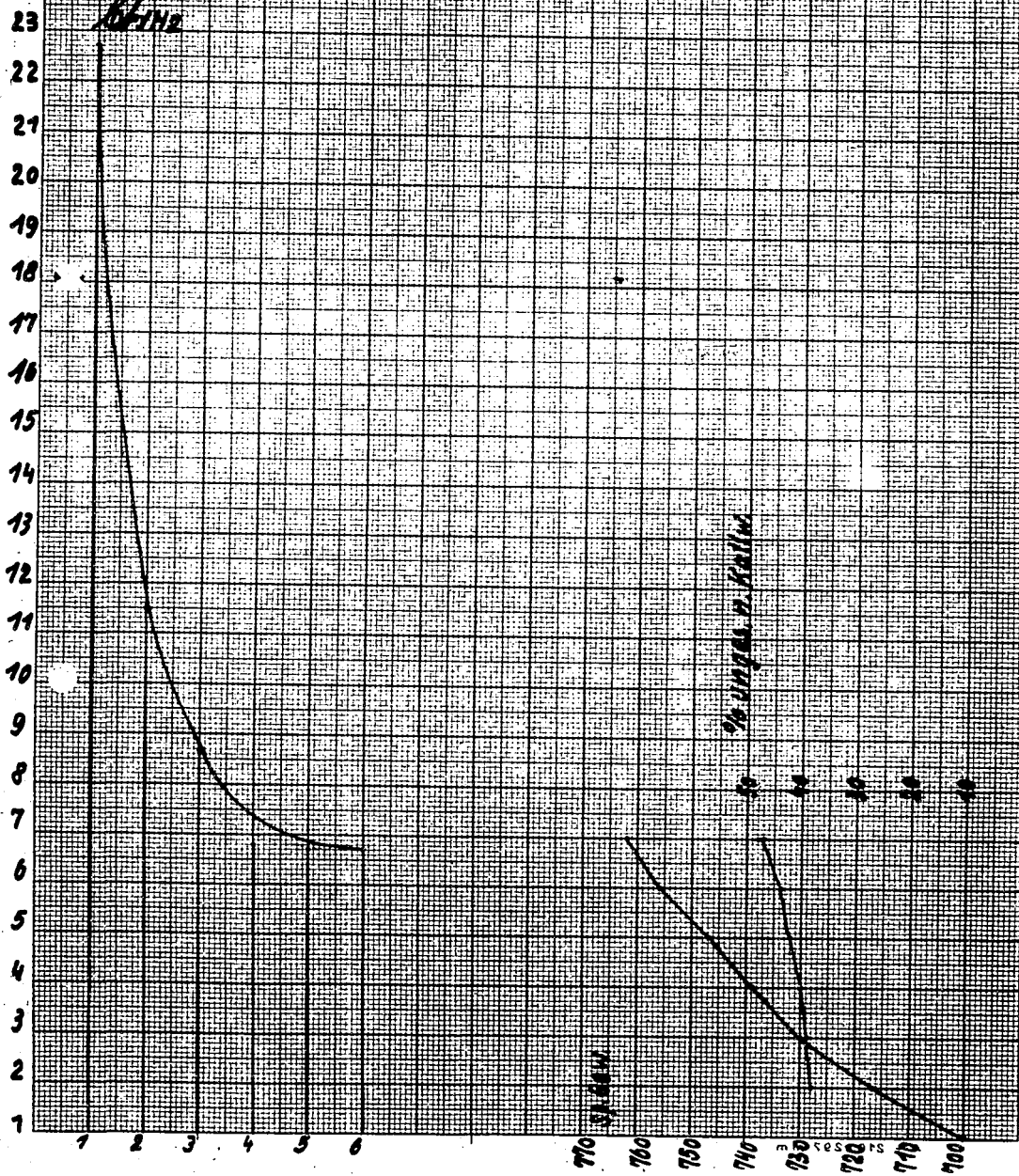
4%

1.978/23

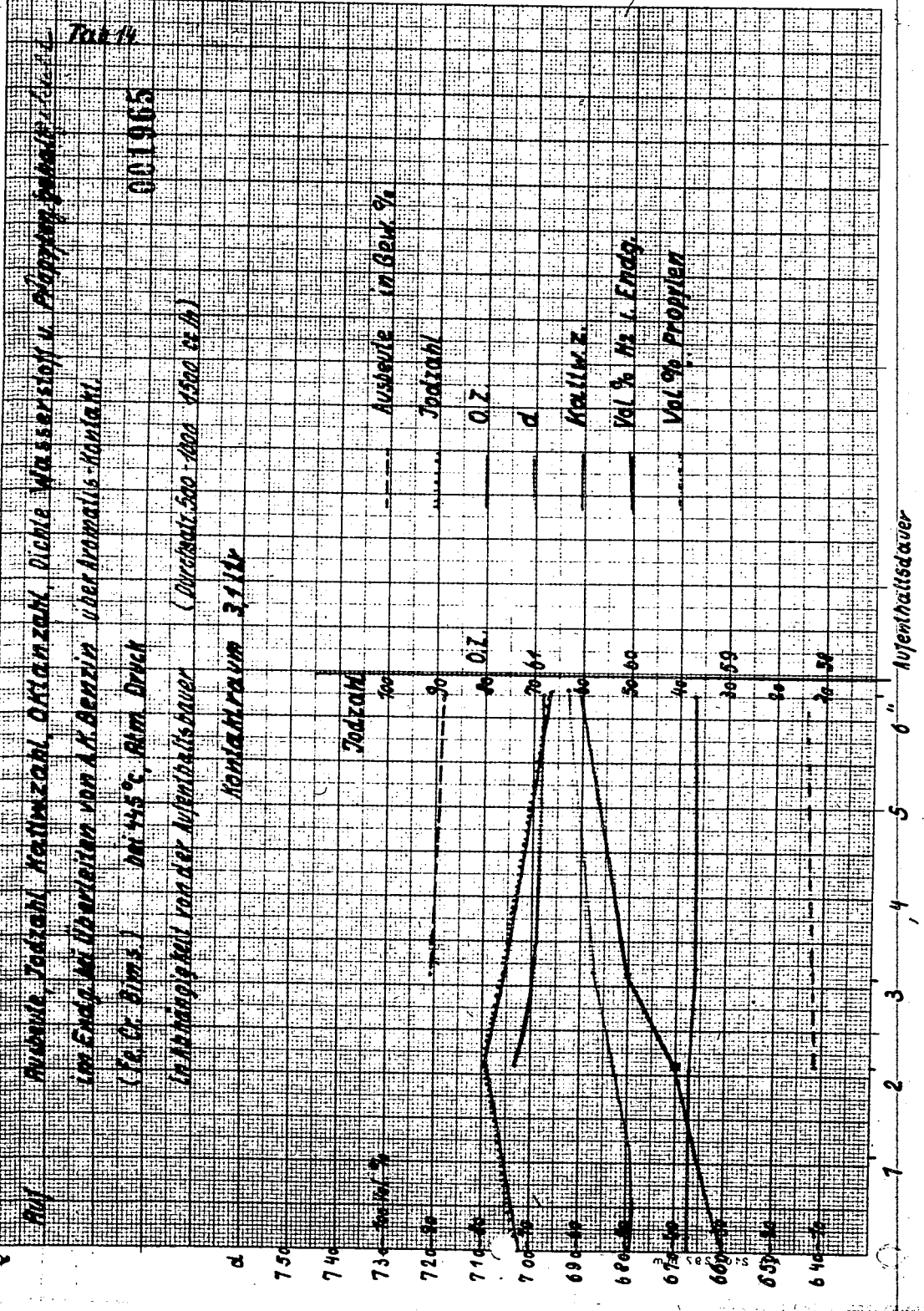
FF-100-120
Tab. 13

00680

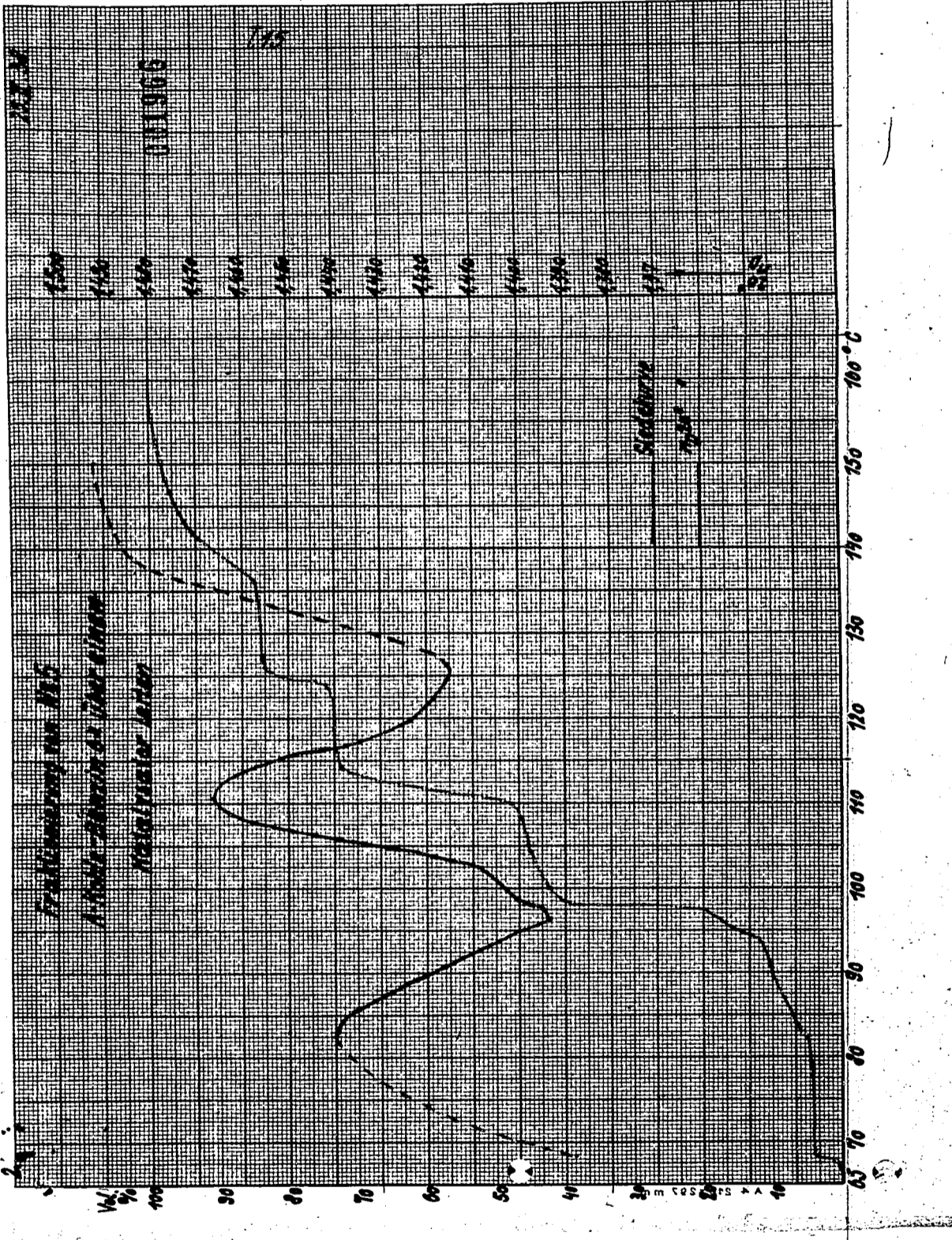
001964



1 2 3 4 5 6 Durchs.



D-111

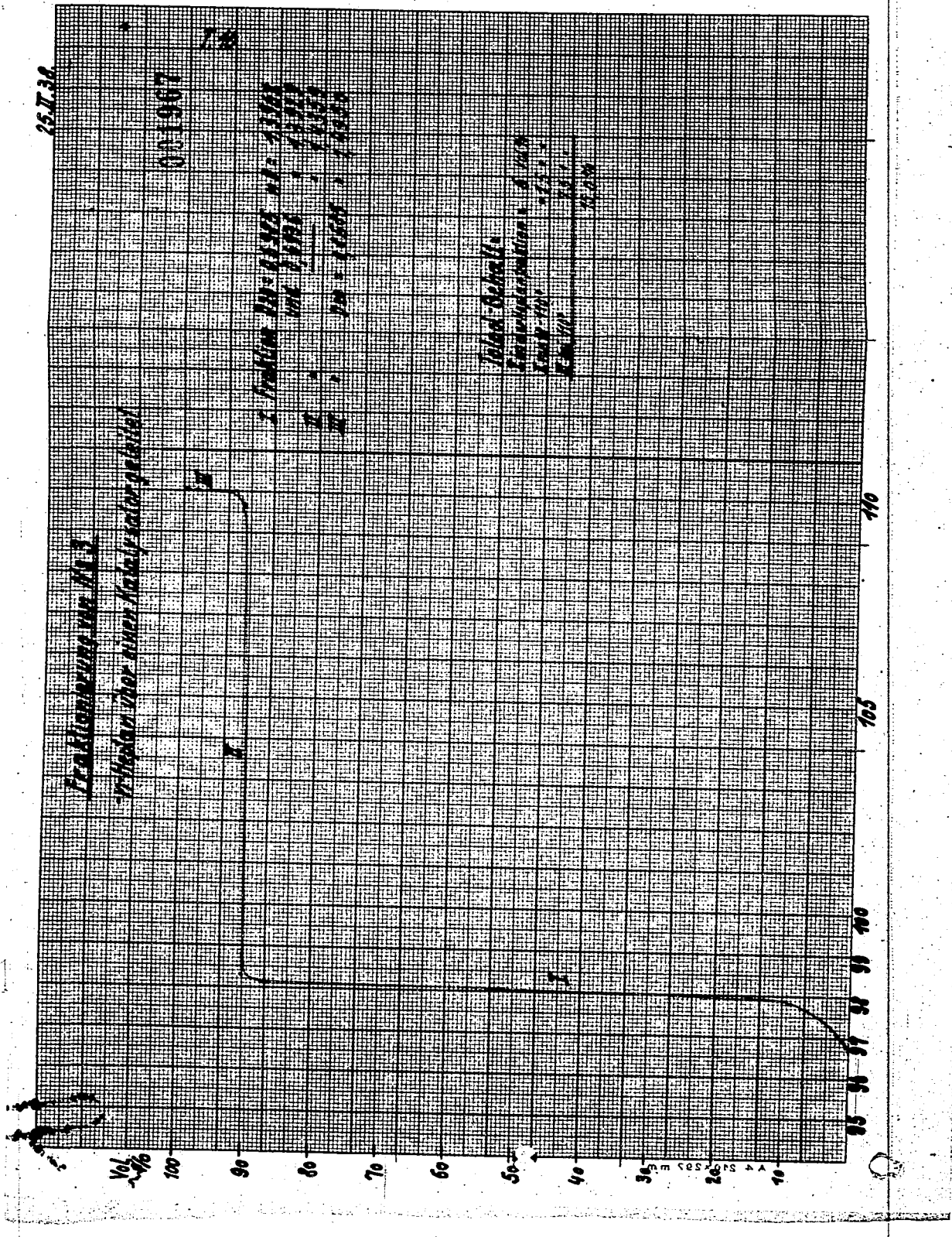


Wavelength in μ m

Absorbance (at 2 mm thickness)

Normalized to 1.000

Spectrometer
Model T



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abb. 25/26/27

001968

B

Oberhausen-Holten, den 15. November 1937

000684

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Alberts,
Herrn Dr. Volke,
Herrn Ing. Fille

Joachim Dr. Holling

Zahl. 1. Sachlage und Zusammenfassung

zu berichten

2,0012 - 0,5 x 0,50 / 500
2,1122 - 0,3600 / 500

= 150 cm
gehester Valu
x 2 = 300 cm

In folgenden sind einige Versuche beschrieben, die zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen der Aufspaltung des Fenestrols und der Bildung von Fenestrol führen, dass möglichst wenig Gas und Wasserstoff anfallen und möglichst viel Methylalkohol (Methanol) entsteht.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Aus einer geschlossenen Stahlflasche (mit einem Volumen von 16,5 cm³ Methanol) wurde ein Gemisch aus Methanol und Wasserstoff (Methanol-Wasserstoff-Gemisch) in einer Länge von 15 cm in einem geschlossenen Metallgefäß (Methanol-Wasserstoff-Gemisch) abgemessen. Bei dieser Gelegenheit wurde das Gas durch einen Wasserstoffabsorber geleitet. Bei dieser Gelegenheit wurde das Gas durch einen Wasserstoffabsorber geleitet. Bei dieser Gelegenheit wurde das Gas durch einen Wasserstoffabsorber geleitet.

Die in Tabelle 1 zusammengefassten Ergebnisse sind unter Leitung von Dr. Spitzmann durchgeführt. Die Versuche für diese Zusammenfassung dienen zur Aufklärung der Zusammenhänge der Z.B., die in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Tabellen der Tabelle 1 zeigen, dass bei der Aufspaltung...

Die Hauptmenge der Knochensubstanz nicht, wie bisher, aus dem Fettbestand, sondern aus einem erheblich grösseren Anteil des Paraffins zu Gas und Benzol aufgespalten wurde. Dies ist die Folge einer zu grossen Aufspaltung bei einseitigen Erwärmen. In hinsichtlich der bestehenden Knochensubstanz betrug dieser Anteilsgewinn etwa 10 - 20 %, hier liegen die Werte bei 20-25% Wasser bei der Erwärmen, dass zu mindestens ein Teil der bereits im Ausgangsprodukt enthaltenen Benzolmengen sich in Gas und Benzol aufspalten, dass also die ungebildeten Benzol- und Gasanteile nicht nur bei der Spaltung des eigentlichen Paraffins hervorgehen.

Die wesentliche Abhängigkeit von Druck ist mit dem Ergebnis der Tabelle 1 nicht zu entnehmen. Dies ist auch nicht verwunderlich, da bei allen angewendeten Drucken eine Krackung in der Knochensubstanz stattfindet.

In den Ergebnissen der Tabelle 1 ist noch hervorzuheben, dass die erhaltenen Benzol bei einem Siedepunkt von 140° eine Dichte von 0,86 (Benzol) hatte.

Die Versuche 11-21 (vgl. Tabelle 2) unterscheiden sich nur von den bisherigen Versuchen dadurch, dass die Knochensubstanz vor der Krackung durch Destillation getrennt wurde.

Für die Spaltversuche 13-17 und 19-21 wurde die Knochensubstanz durch Destillation bei Normaldruck in einem Destillationsapparat abgetrennt. Der Destillationsdruck betrug nicht mehr 2 1/2 der Fraktion 200 - 250° (vgl. Abb. 2).

Als Ausgangsprodukt für den Spaltversuch 13 wurde ein sehr reines paraffinreiches Produkt, bei einem Druck von 21 mm Hg. aus dem Knochensubstanz zu 25 Gew.-% abdestilliert. Dieses Produkt destilliert und von Normaldruck sind in Abb. 2 dargestellt. Das Produkt enthält also nur noch 1 Gew.-% der Fraktion 200 - 250°.

Die Analysen dieser sehr viel Paraffin-reichen Knochensubstanz wurden bei einem Druck von 21 mm Hg durchgeführt. Die Bestimmung der Stickstoffmenge von Valenz auf Normaldruck ist Grund von Literaturangaben für Benzol- und Paraffinmengen.

Die Versuche 15-21 wurden bei 20 mm Hg und bei 10 mm Hg. Diese beiden Versuche wurden durchgeführt, um die Abhängigkeit des Druckes von der Stickstoffmenge zu untersuchen. Die Stickstoffmenge wurde bei 20 mm Hg. und bei 10 mm Hg. bestimmt. Die Stickstoffmenge wurde bei 20 mm Hg. und bei 10 mm Hg. bestimmt. Die Stickstoffmenge wurde bei 20 mm Hg. und bei 10 mm Hg. bestimmt.

001970

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 3 -

100686

Zur Berechnung der Zahlen „Anfangwert“, „Endwert“ usw. siehe auch hier die im Ausgangsprotokoll enthaltenen Nachrechnungen hinsichtlich.

In die Versuche ebenfalls nur mit gleichzeitiger Messung des Fraktionens durch die Krackstube durchgeführt wurde, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob die in Tabelle 3 angegebenen Zahlen auch für die Krackung im industriellen Maßstab gelten können, da es ungewiss ist, ob sich das oben schon durch die Apparatur geführte, aber noch ungenügende Material bei der späteren Krackung genau so wie das erste Ausgangsprodukt verhält. Es ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass der wesentliche Unterschied besteht. Vergleichen mit z. B. die Kurven von Ausgangspotential und Heizwert von Versuch 19-77 und 19-78, es scheint nun, dass das letztere Fraktionensverhalten in der Anlage ein von dem gewünschten Verhalten etwas abweichendes Verhalten des Versuches 19 darstellt. Es muss aber die Krackung des Ausgangsproduktes von Versuch 19 genau so verlaufen sein wie die der übrigen Versuche, so besteht obige Ansicht mit im Recht.

Besüglich des Fraktionens am schließlichen Destillat. Es sind keine Angaben enthalten. Die Stickpunkte der Fraktionen liegen nun etwa bei +1° bis +4°. Dieser schließliche Stickpunkt ist wahrscheinlich bedingt durch schließliche Fraktionen der Destillation. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, entsprechen aber die für die schließlichen Fraktionen gegebenen Zahlen dem Verlauf, die bei der Destillation von normalem Naphtha erhalten werden.

Werte des durch Vakuumdestillation abgetrennte Destillat (200-250°) einer zweiten Vakuumdestillation unterworfen, so liegen die Stickpunkte des Destillates

bei 70 Grad, Destillat bei - 1° 2
bei 90 " " " " " " " "

Diese Reihe von Bestimmungen der schließlichen Destillate in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Krackstube enthält nun eine Menge (teilweise bis zu 70%) des Naphtha, die die Krackung bewirkt, das Ausgangsprodukt oder Destillat. Es ist zu erwarten und die Erfahrungen für den Destillatensatz sind berechtigt, dass bei dem ersten Versuch die Krackung bei dem übrigen Versuch die Krackung von 2 bis 3% beträgt.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001971

700687

- 4 -

Vergleichen nun die Ergebnisse der Versuche 11-12 mit den Zahlen der Versuche 1-10 (Seite 1). Es scheint hauptsächlich durch Erhöhung des Aufheiztemperaturbereichs $20-30^\circ\text{C}$ die Ausbeute der Hauptprodukte ein wenig zu sinken hat. Der Hauptbestandteil besteht aus C_2H_4 und C_2H_2 (entsprechend etwa 10 bis 15 %).
Bei einem Druck von 100 atm hat eine Temperatur von $200-250^\circ\text{C}$ ein Erzeugnis von $200-300\text{g}/\text{h}$ (entsprechend etwa 10 bis 15 %).
Der Anteil an C_2H_4 ist in der Nachanalyse zu erwarten.
Arbeitet man bei einem Druck von 100 atm und einer Temperatur von $200-250^\circ\text{C}$ und ein Erzeugnis von $200-300\text{g}/\text{h}$ (entsprechend etwa 10 bis 15 %).
Bei einem Druck von 100 atm und einer Temperatur von $200-250^\circ\text{C}$ ist ein Erzeugnis von $200-300\text{g}/\text{h}$ (entsprechend etwa 10 bis 15 %).
Bei 10 atm und 270°C ist ein Teil des Erzeugnisses als Gas vorhanden, während bei 100 atm und 270°C der Rest als Flüssigkeit abfließt.

Anlage

Mr. Dr. Spitzmann

M. Müller

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

100688

001972

Tabelle 1
(Versuche von Dr. Spitzmann)

Vers.-Nr.	Temp. °C	Durchsatz cm ³ /h	$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{p_0}$
1	80	450	300	44,9	31,5	40,7	30,0
2	100	450	300	44,7	32,5	41,3	30,0
3	120	450	300	44,8	32,6	41,3	30,0
4	120	450	250	37,1	31,3	39,2	27,0
5	120	450	300	44,8	32,4	41,2	30,0
6	100	450	300	44,9	31,5	40,7	30,0
7	80	450	300	37,1	32,5	41,3	27,0
8	80	450	300	36,3	31,1	40,5	27,0
9	120	450	300	37,4	31,8	40,8	27,0
10	100	450	300	37,2	31,6	40,6	27,0
11	80	450	300	36,6	31,2	40,2	27,0
12	70	450	300	36,9	31,7	40,7	27,0

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

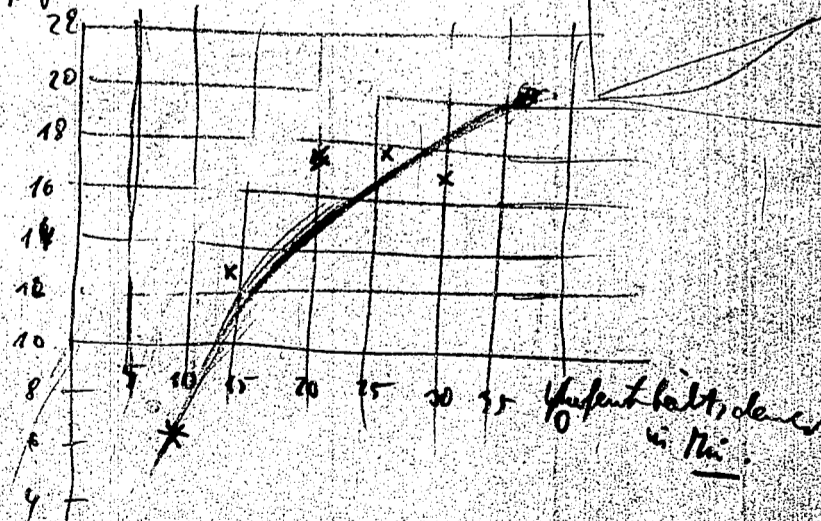
001973

000689

Tabelle 2

Vers. Nr.	Chem. Analyse des Aggregats prozent	Wasser %	Temperatur °C	Wasserdruck MPa	Wärmeleistung kW	Wärmeleistung kWh	Wärmeleistung GJ
13	0	100	40	0,5	11,6	0,4	0,4
14	0	100	40	0,5	11,6	0,4	0,4
15	0	100	40	0,5	11,6	0,4	0,4
16	0	100	40	0,5	11,6	0,4	0,4
17	0	100	40	0,5	11,6	0,4	0,4
18	1	100	40	0,5	11,6	0,4	0,4
19	0	100	40	0,5	11,6	0,4	0,4
20	0	10	40	0,5	11,6	0,4	0,4
21	0	10	40	0,5	11,6	0,4	0,4

% Kupfergehalt



Durchsicht

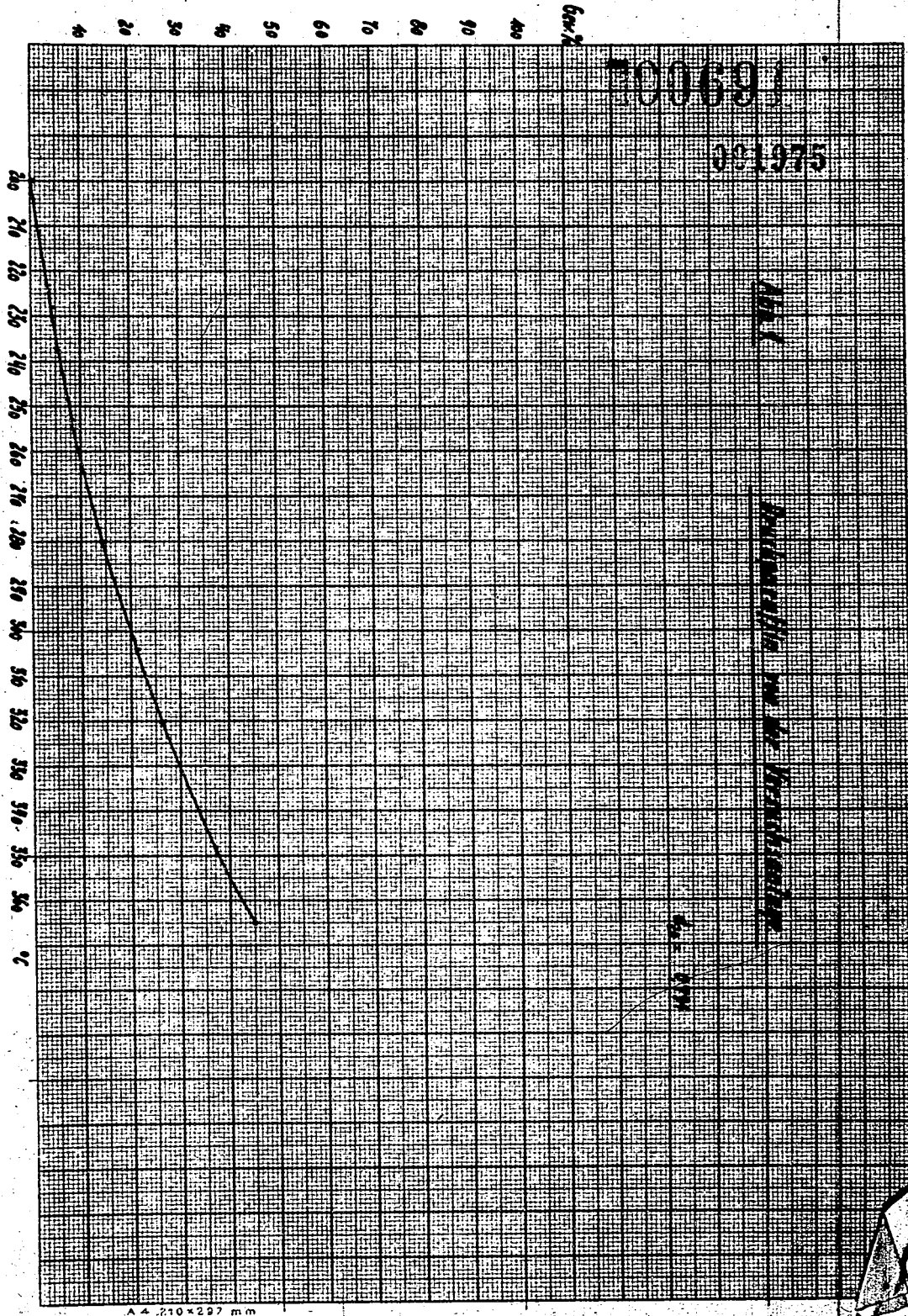
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

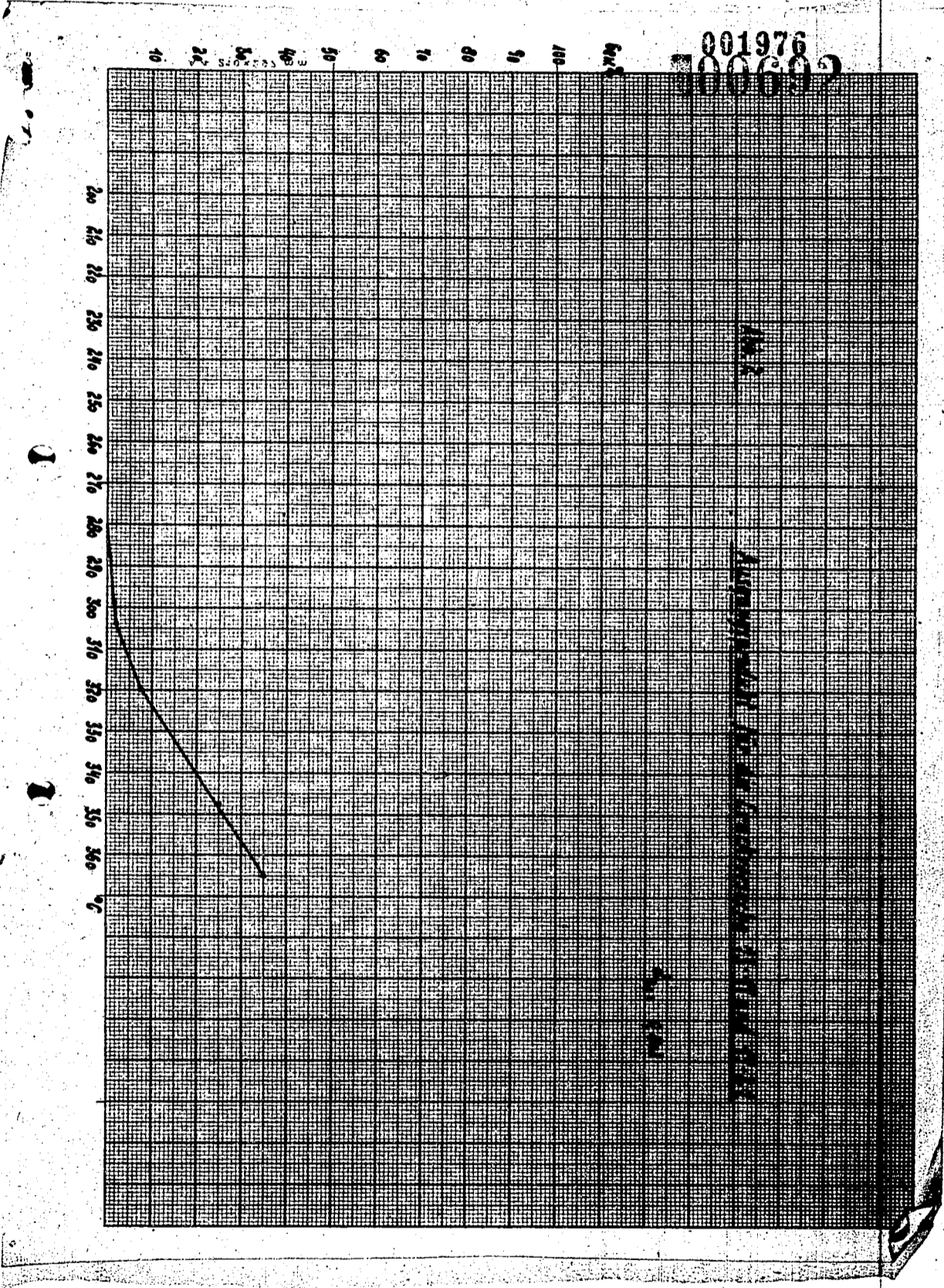
001974

000690

Tabelle 3

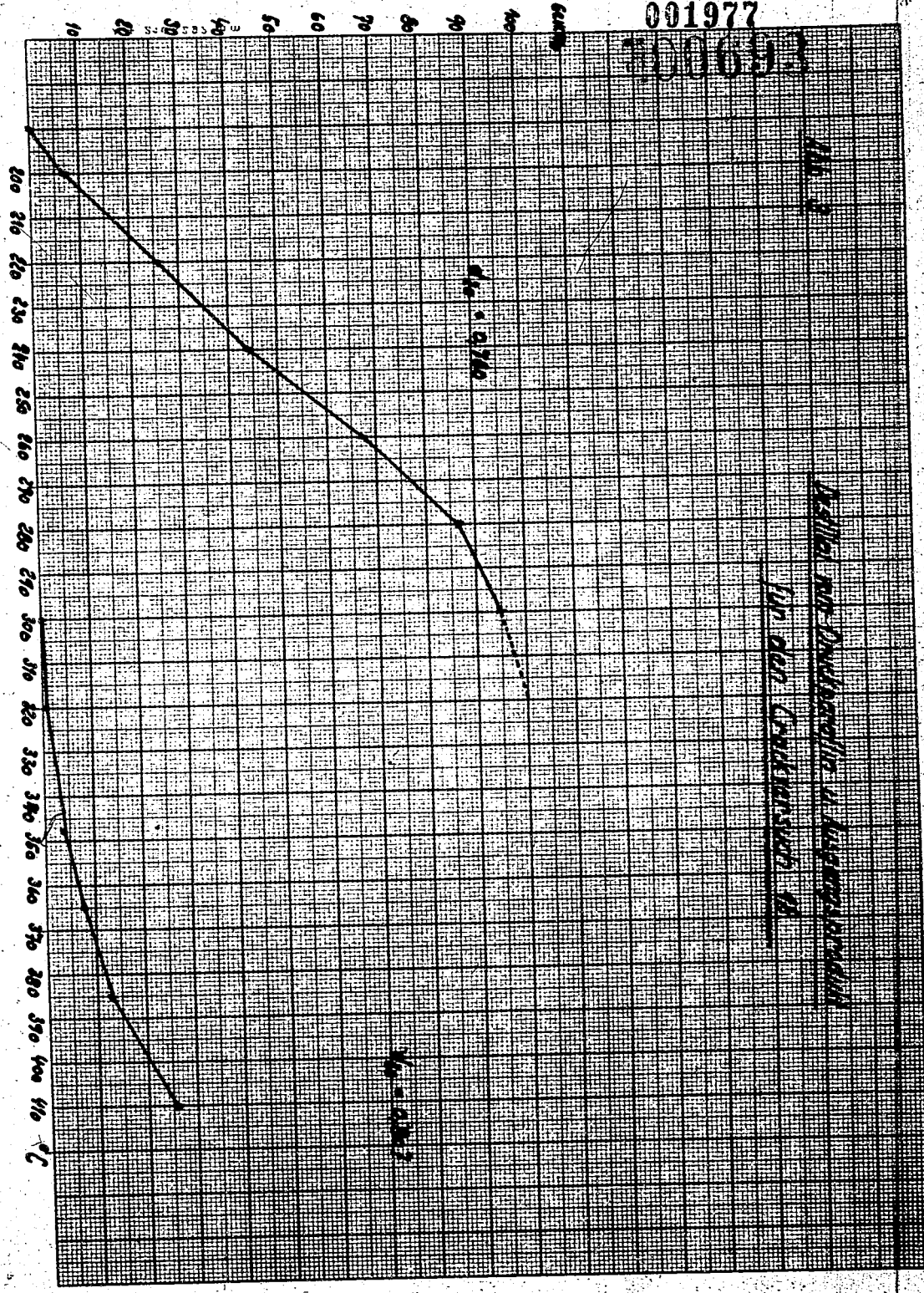
Von- bis	17	18	19	20	21	22	23
0	2,7	1,4	2,7	1,3	1,2	1,1	1,1
1	1,4	0,2	0,5	0,4	0,3	0,2	0,2
2	4,3	3,2	4,1	3,2	3,3	3,2	3,1
3	2,0	2,0	2,3	2,0	2,0	2,1	2,1
4	7,0	3,2	2,0	2,5	2,5	2,0	2,0
5	3,0	1,0	2,1	2,3	2,2	2,3	2,3
6	11,1	10,0	10,0	10,0	10,0	10,1	10,0
7	27,6	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0
8	2,20	2,20	2,21	2,20	2,20	2,20	2,20





001977

300693



RESEARCH AND DEVELOPMENT DIVISION
GENERAL ELECTRIC COMPANY

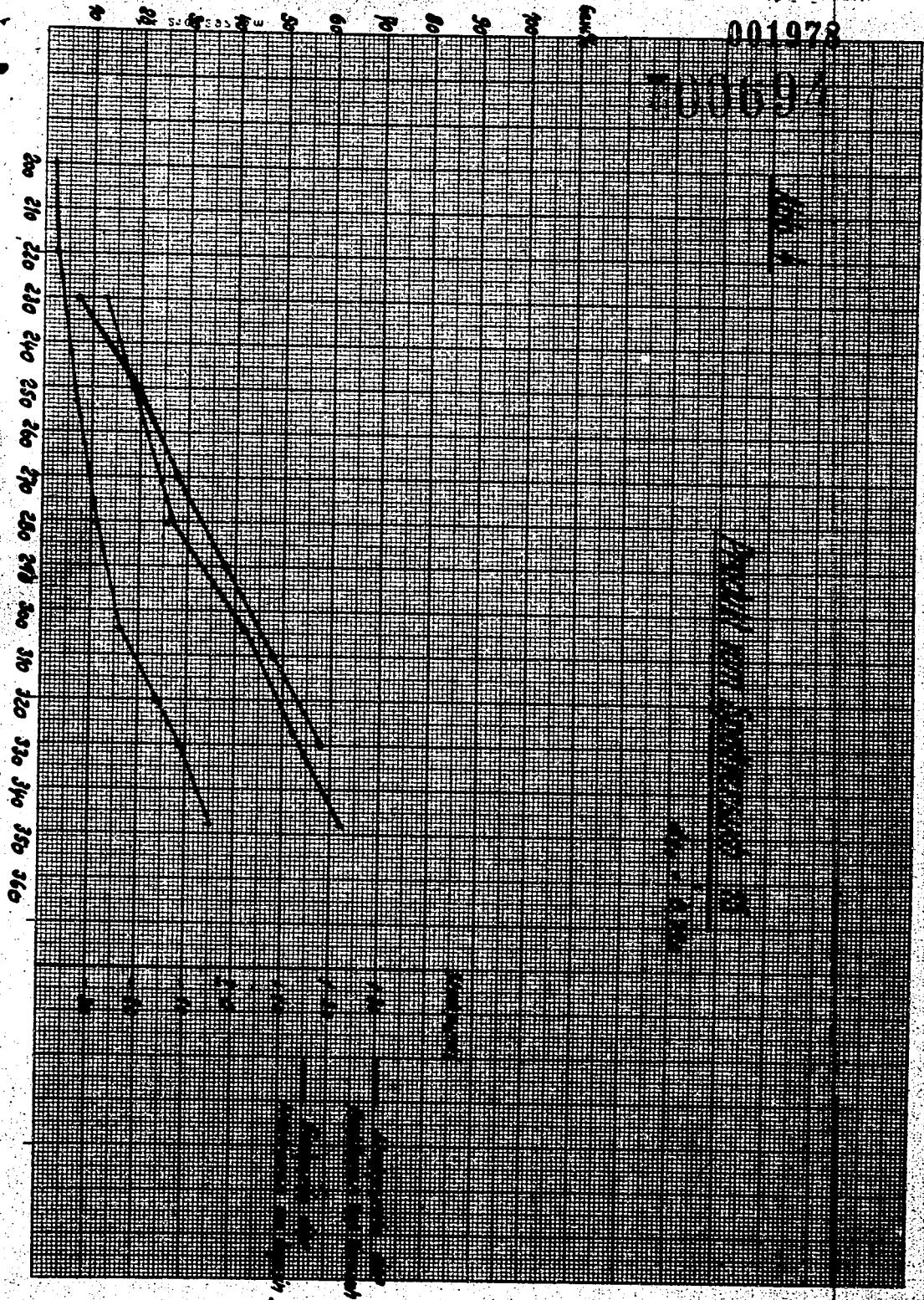
$K = 1.07T$

$K = 0.07T$

01

001978

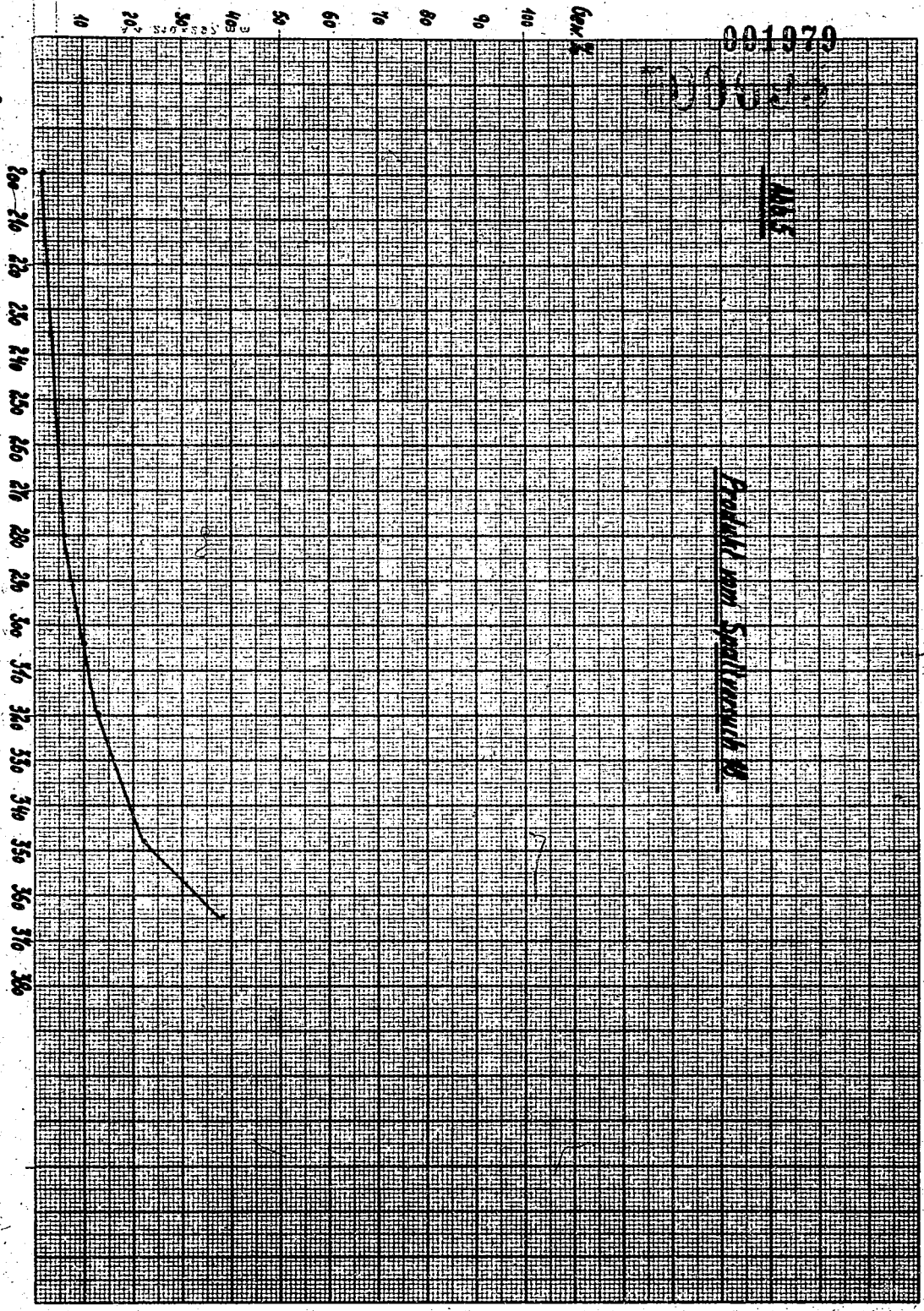
700694



200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360

PHOTO COPY OF ORIGINAL

1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100



001979

AAE

FORNELL AND SPILLERMAN

Luhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Kolten
Abt. Nr. 01/Sch.

37/10/9

001980 B
100693
Oberhausen-Kolten, den 9. Oktober 1937.

Strom verträglich.

Betr.: Bestimmung der thermischen Beständigkeit nach der
Blockmethode.

Nach der Methode der DVL wird die thermische Stabilität von Flugölen dadurch bestimmt, dass man 200 g in einem beheizten, mit Rückflusskühler versehenen Glaskolben 3 Stunden lang auf einer konstanten Temperatur hält. Als Wärmequelle dient eine Gasflamme, als Wärmeüberträger ein Aluminiumblock. Um die oxydierende Wirkung der Luft auszuschalten, wird während der Bestimmung ein langsamer H_2 -Strom über das Öl geleitet.

Die Einzelheiten der von uns angewandten Apparatur sind aus der beigelegten Schnittzeichnung bzw. Photographie zu ersehen. Unser Block ist gegenüber dem von der DVL benutzten höher und massiver, hat eine flachere Ausbuchtung für den Glaskolben, eine schräge, nicht senkrechte, Bohrung für die Temperaturmessung und besteht aus Reinaluminium. Um eine gleichmäßige Wärmeverteilung zu fördern, ist der Block durch Asbest-Schnur und -Papier gut isoliert. -

Nach der Dauerhitze werden Viscosität (V_{30}), Flammpunkt und Gewichtsverlust gemessen.

Die mit vier Vergleichsölen erhaltenen Zahlen sind aus der beigelegten Anlage zu ersehen. Sie zeigen, dass bei einer Genauigkeit von $\pm 2^\circ C$, gemessen in O_2 , die Mutviscositäten nur wenig schwanken, d.h. bei

Nr. 1	von 95 bis 96 %
" 2	" 88 " 92 "
" 3	" 92 " 93 "
" 4	" 68 " 69 "

Voraussetzung ist, dass stets derselbe Block und derselbe Glaskolben gemessen werden. Kommt dagegen ein anderer Glaskolben in Benutzung und ergibt sich infolge unvollkommener Berührung hierbei die Notwendigkeit der Anwendung einer

Kulturchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. Öl/ÖL/Beh.

37/10/9

001980 B
100696
Oberhausen-Holten, den 9. Oktober 1937.

Streng vertraulich.

Betr.: Bestimmung der thermischen Beständigkeit nach der
Blaschmethode.

Nach der Methode der DVL wird die thermische Stabilität von Flugölen dadurch bestimmt, dass man 200 g in einem beheizten, mit Rückflusskühler versehenen Glaskolben 3 Stunden lang auf einer konstanten Temperatur hält. Als Wärmequelle dient eine Gasflamme, als Wärmeträger ein Aluminiumblock. Um die oxydierende Wirkung der Luft auszuschalten, wird während der Bestimmung ein langsamer H_2 -Strom über das Öl geleitet.

Die Einzelheiten der von uns angewandten Apparatur sind aus der beigefügten Schnittzeichnung bzw. Photographie zu ersehen. Unser Block ist gegenüber dem von der DVL benutzten höher und massiver, hat eine flachere Ausbuchtung für den Glaskolben, eine schräge, nicht senkrechte, Bohrung für die Temperaturmessung und besteht aus Reinaluminium. Um eine gleichmäßige Wärmeverteilung zu fördern, ist der Block durch Asbest-Schmir und -Papier gut isoliert. -

Nach der Dauerhitze werden Viskosität (v_{30}), Flammpunkt und Gewichtsverlust gemessen.

Die mit vier Vergleichsölen erhaltenen Zahlen sind aus der beigefügten Anlage zu ersehen. Sie zeigen, dass bei einer Genauigkeit von $\pm 2^\circ C$, gemessen in Öl, die Viskositäten nur wenig schwanken, d.h. bei

Nr. 1	von	95	bis	96	°
" 2	"	88	"	92	"
" 3	"	92	"	95	"
" 4	"	68	"	69	"

Voraussetzung ist, dass stets derselbe Block und derselbe Glaskolben gemessen werden. Kommt dagegen ein anderer Glaskolben in Benutzung und ergibt sich infolge unvollkommener Berührung hierbei die Notwendigkeit der Anwendung einer

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

00697

001981 - 2 -

höheren Riecktemperatur, bei gleicher Öltemperatur, so liegt die Stabilität, wahrscheinlich infolge lokaler Überhitzung, tiefer. Wir beobachten diesen Einfluss der Riecktemperatur sehr häufig. (Siehe Öl 4, Versuch 3).
Gegenüber den Ergebnissen aus unserer Apparatur liegen die Zahlenwerte des DVL-Rieckes bald tiefer, bald höher.

Wir haben ferner unseren Rieck elektrisch, mit automatischer Regelung, beheizt und die 200 g Ölprobe gedreht, um gleichmäßigeren Wärmeübergang zu erreichen. Überraschenderweise ist die Streuung bei den ersten Versuchen in dieser Richtung nicht geringer, z.B. lag bei Öl Nr. 1 ν_{50} zwischen 96 und 100 %, aber in ganzen etwas höher.

Anlagen

Hannu Klar

Jhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001982

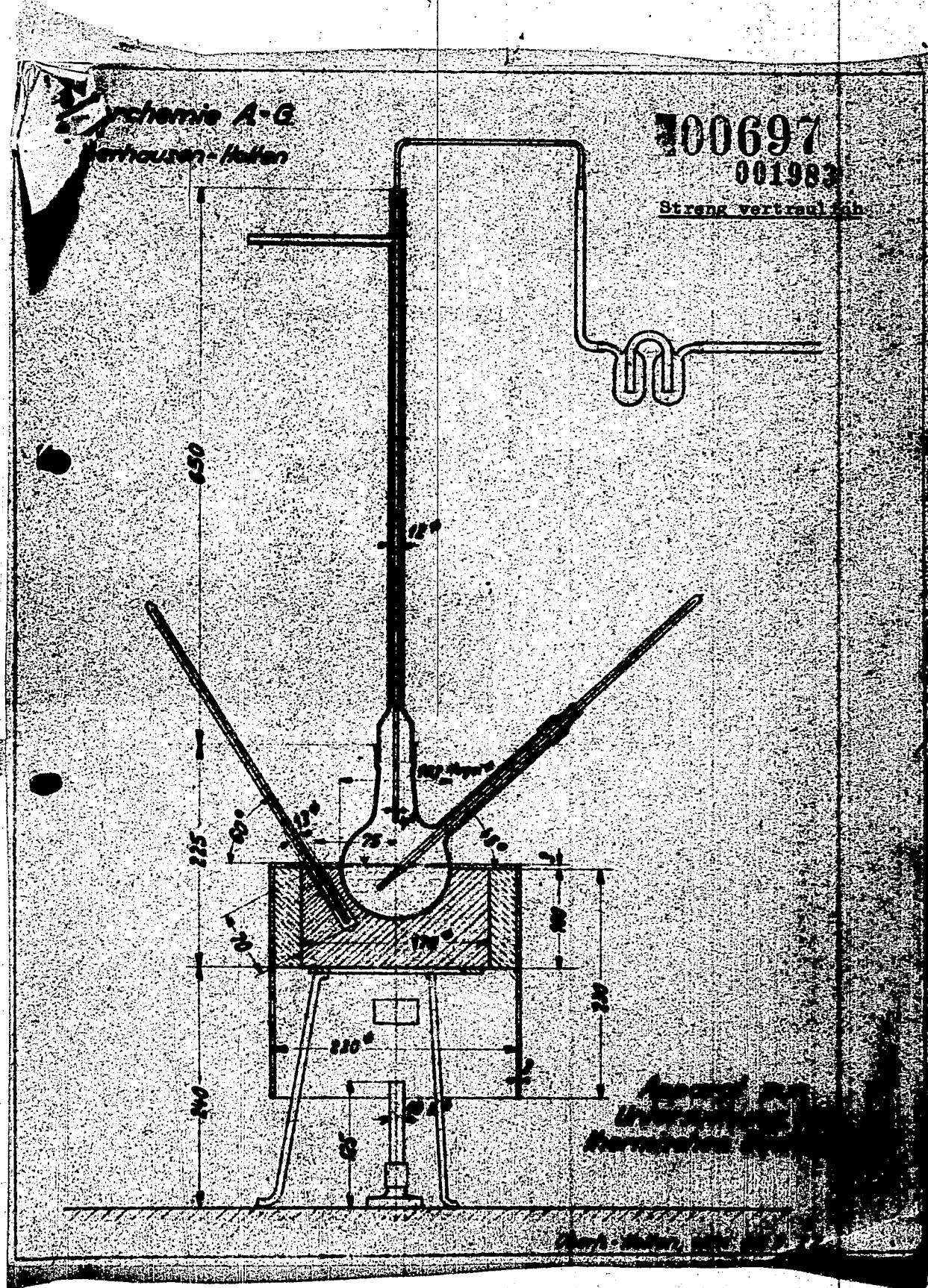
Anlage

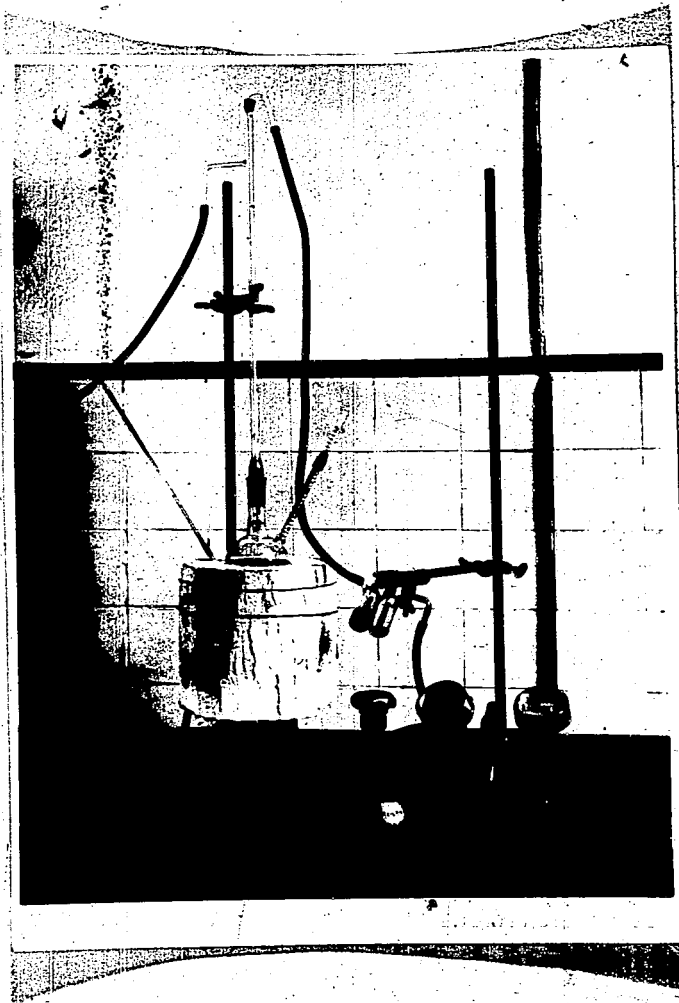
Messungen der thermischen Beständigkeit in Aluminiumblech.

Die Bestimmungen erfolgten unter möglichst genauer Regulierung der Gasflamme so, dass die Temperatur im Öl konstant $325^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$ betrug. Es war kein automatischer Regler oder Thermoreiber eingebaut. Einwaage 200 g. Dauer der Erhitzung 3 Std., Aufheizen bis 325° nicht gerechnet. Es wurden bestimmt:

- 1) die Viskosität V_{50} , ausgedrückt in % des Anfangswertes
- 2) der Flammpunkt
- 3) Gewichtsverlust (nicht aufgeführt)

Nr.	Öl		Erhitzung 3 Std.		Öl nach Blecherhitzung	
	V_{50}	Flpkt.	in Blech	auf t°	V_{50}	Flammpunkt
1	23,4	280°	III	350°	22,45 = 96	275°
			III	350°	22,4 = 96	275°
			III	350°	22,3 = 95	275°
			Elektr. Rührer	350°	23,4 = 100	275°
			"	350°	23,05 = 98	275°
			DVL	340°	22,45 = 96	275°
2	23,5	274°	III	350°	21,7 = 92	265°
			III	350°	21,4 = 91	265°
			III	350°	20,75 = 88	265°
			DVL	345°	20,9 = 89	265°
3	17,-	242°	III	350°	15,8 = 93	270°
			III	350°	15,7 = 92	270°
			III	350°	15,7 = 92	270°
			DVL	345°	16,1 = 95	270°
4	21,9	252°	III	350°	15,2 = 89	270°
			III	350°	15,- = 88	270°
			III neuer Kolben	365°	15,8 = 93	270°
			DVL	345°	16,4 = 75	270°





Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. III/Öl/Beh.

37/10/8

100698 B
Oberhausen-Holten, den 18. Oktober 1937.

001984

Sitzung Protokoll

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Siemann,

in besonderer

Betr.: Über die Verbesserung der synthetischen Öle in
bezug auf ihre thermische Beständigkeit.

I. Einleitung

Das Schmieröl, wie es in technischen Betrieb aus
Crackbenzin mittels $AlCl_3$ als Ergebnis gewisser Polymeri-
sationen und Kondensationen gewonnen wird, erbt guten
Kinetikern die Erzeugung an thermischer Stabilität ent-
sprechend. Vergleichswerte sind aus dem eingehenden Be-
richt von 17. April 1937 und 4. September 1937 zu ent-
nehmen. Es erhebt sich die Aufgabe, unser Öl, wenn
es für Flugmotoren Verwendung finden soll, diesen Regeln
zu folgen, ohne dass gleichzeitig etwa andere gute Eigen-
schaften des synthetischen Öles beeinträchtigt werden.
Ausgehend von der Vorstellung, dass nur ein Teil der Öl-
produktion zu einem Sonderzweck in einer bestimmten Eigen-
schaft aufbewahrt werden soll, haben wir unsere Versuche
des normalen Öl zu Grunde gelegt, das auf Grund unse-
rer heutigen betrieblichen Erfahrungen als technisches
Produkt in der Versuchsanlage erfüllt.

Die schließlichen Versuche, durch Zusatz in der
Kälte, Umsetzungen mit und ohne Katalysatoren in der Wär-
me, Reinigung der Halbfabrikate oder durch Zusatzstoffe
bei der Synthese eine höhere Wärmebeständigkeit des End-
produktes zu erreichen, führten zu keinem Erfolg. Wir
werden diese Versuche noch einmal am Ende des Berichtes
kurz schildern. (Anl.Nr. 10).

- 2 -

II. Fortsetzung eines thematisch vorhergehenden Flugs.

Der Erfolg wurde durch Fortschreiten auf frühere Versuche erreicht. Im Jahr 35 behandelten wir Schmieröle oder Fraktionen bei 20° bis höchstens 60° noch einmal mit $AlCl_3$, um genetische Zusammenhänge zu klären. Auch bei den Arbeiten, die Mitte 36 zur Verbesserung des air ministry-Testes (ähnliche Beständigkeit) durchgeführt wurden, kam $AlCl_3$ im Temperaturgebiet von 25-110° zur Anwendung; es traten Kontaktbildung, Veränderung einiger Konstanten und eine geringe Verminderung der Oxidationsneigung ein. (Versuch Nr. 1697).

Vir behandelten das weitere Oktober 36 auch bei 70° mit $AlCl_3$, um "den restlich olefinischen Charakter des Öles zu beseitigen und das Gefüge des Polymerisates zu stabilisieren" (Vers.Nr. 1733).

Von diesen Beobachtungen ausgehend, erreichten wir durch Nachbehandlung des Öles mit $AlCl_3$ in der Mitte eines wesentlichen Fortschritts in der thematischen Reihenfolge unseres Öles. Zum Beispiel erhält man gute Ergebnisse, wenn man das Öl mit 1 % $AlCl_3$ 4 Std. lang bei 100° wärmt. Der Ablauf der Umsetzung ist aus Anlage 1 zu ersehen. Hier wurden in der Glassäppler durch mehrere Kleinversuche 25 kg eines verbesserten Flugöles gewonnen. Unter der selbständigen Wirkung des Katalysators werden Kontaktöl, Gase und tiefer siedende Strome Öle gebildet, die Viskosität und Flammpunkt erheblich herabzusetzen nach erneuter Destillation führt mit etwa 6% Anreicherung ein Flugöl an, dessen Eigenschaften eine Erhöhung erfahren hat. Die Rechenmethode zeigt, dass die chemische Zusammensetzung des Polymerisates von 80% auf 90% über den Wert 100% Anhebung wurde. Diese Verbesserung ist aber nicht als eine einfache Fortsetzung der Kondensation, sondern als eine Kombination von Kondensation und Umlagerung anzusehen, die mit Verlusten an hochviskosen Ölanteilen bzw. Umwandlung in äthere Öle verbunden ist.

Dass das nachbehandelte Öl in seinen sonstigen Konstanten nicht gelitten hat, zeigen die Analysenergebnisse der M.L. Die Verdampfbarkeit und der air ministry-Test fallen sogar, d.h. liegen günstiger. Die Dichte hat etwas zugenommen, die

Druckfestigkeit des Ölfilms ist vielleicht etwas besser, jedenfalls nicht schlechter geworden. Das Öl zeigt eine kräftig grüne Fluoreszenz, die das synthetische Material Mineralölen wie Öhring ausserlich ähnlich macht. Die unter Atmosphärendruck abdestillierbaren flüchtigen Spektrenstücke übrigens sind ähnlich gefärbt und gleichen Petroleum. Die Vakuumdestillate können als leichte Schmieröle Verwendung finden.

Zur Vorbereitung von Motorversuchen wurden derartige Öle auch in geschlossenen eisernen Apparaten mit 1-2 % techn. AlCl₃ in 20- und 300 kg - Maßstab mit Erfolg hergestellt. Wie weit die Verwendung eines Antiklopfens die Ausbeute beeinflusst, lässt sich noch nicht übersehen.

Somit erfolgte in den vorangegangenen Laboratoriumsversuchen die Nachbehandlung in offenen Gefäßen, an Hochdruckbehältern. Aus den zahlreichen Versuchen sind auf der Anl. 3 die mit gutem Ergebnis zusammengetragen. Zunächst galten, bei der Blockmethode 315°C, mit der Steigerung der Ansprüche später 325°C als Prüftemperatur für die Beständigkeit.

III. Einfluss der Behandlungstemperatur.

Eine gute Wirkung wird etwa ab 140°C erreicht und bleibt bis 240°C. Mit der Nachbehandlungstemperatur nimmt die Umsatzgeschwindigkeit derart zu, dass der gewünschte Effekt bei 240°C bereits in wenigen Minuten erreicht werden kann. (Anl. 3, Abschnitt I, besonders Nr. 2042). Wie Anl. 4 zeigt, geht bei sonst gleichen Bedingungen - 2,5 % AlCl₃, 1 Std. - mit der Temperatur die thermische Aufbesserung, aber auch gleichzeitig der Verlust durch Gase und niedrig siedende Spektrenstücke herauf.

In dieser Reihe war die Einwirkungsdauer verhältnismäßig kurz. Wählt man die Reaktionszeit dagegen sehr lang, so ergibt sich s.B. (Vers. 2050) folgendes Bild: 15 Std., 2,5 % AlCl₃ bei

	140°	160°	180°
Überschuss	84,0%	72,3%	67,1%
Beständigkeit bei 315°C, 30"	93 %	94 %	94 %

Durchschnitt

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

000701

001987 - 4 -

d.h. bei den geübten Bedingungen ergibt die Anwendung von 140°C bereits einen gewissen Erfolg; steigert man die Temperatur, so nehmen die Verluste beträchtlich zu, während die erreichte Stabilität des Öles trotz erhöhter Verluste sich nicht entsprechend weiter verbessern lässt.

IV. Einfluss der Zeit.

Eine ähnliche gegenläufige Bewegung zwischen theoretischer Aufbesserung einerseits und Ausbeute andererseits wie unter Umständen bei dem Faktor "Temperatur" beobachten wir bei der "Zeit". Die Anl. 5 ergibt das Zahlenbild für die Bedingungen 2 % AlCl_3 , 170° , 1 oder 2 Std. sind zu kurz, erst nach 5 Std. ist eine gute Stabilität (92 % bei 325°C) erreicht. Mit der Reaktorwärme wird das nun gebildete Kontaktöl wieder aufgenommen, sodass zum Schluss eine harte, asphaltähnliche, ausgebrannte Masse zurückbleibt.

V. Sonstige Faktoren.

Wichtig ist für das Fortschreiten der Reaktionen, bei der geringen Menge des immer wieder verwendeten Kontaktes, eine kräftige Durchwirbelung der ganzen Masse. Was für Temperatur und Reaktor gilt, gilt auch für die Menge des zugesetzten AlCl_3 . Ein Überschuß des Kontaktes ist daher auch bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen zu vermeiden, da er der Wirtschaftlichkeit hinderlich läuft. Wie Anl. 5, II zeigt, sind 5 % AlCl_3 auch bei 160° trotz gut erreichter Stabilität nicht angelegig, da sie erhebliche Verluste mit sich bringen.

Der Ausbau des Verfahrens hat also zum Ziel, durch Nachbehandlung bei einer geeigneten Temperatur und mit dem geringsten Aufwand an Kontaktmenge und Reaktorwärme d.h. mit den kleinsten Verlusten die größte Aufbesserung der Wirksamkeit zu erzielen. Es bleibt der weiteren Entwicklung der Versuche vorbehalten, festzustellen, wo diese günstigsten Bedingungen in ihrer Gesamtheit liegen, ob überhaupt Spitzen vorliegen, die dem synthetischen Öl gleich-

den Eigenschaften wie Oxidring geben oder ob ein mittlerer Grad thermische Aufbesserung nicht überschritten werden kann.

Wie wir oben schon ausführten, kann anstelle des chemisch reinen $AlCl_3$, auch das technische, einseitige Salz gewonnen werden, während reines $FeCl_3$ vollkommen wirksam ist. Um die eine Apparatur vor der Einwirkung der freisetzen Salzsäure zu schützen, wäre ein Zusatz von Al-Oxide zu überlegen. Jedenfalls leidet die thermische Aufbesserung des Öles durch diese Zugabe nicht. (Versuch Nr. 2097).

Nach den bisherigen Beobachtungen kann als Kontakt auch die gebrauchte Holzverbindung ("Kontaktöl") dienen, wahrscheinlich sogar ohne jeden Zusatz von kleinen Mengen $AlCl_3$. (vgl. Nr. 2096, 2097, 2061). Hierdurch werden wohl keine Stoffe eingeschleppt, die der Stabilität des Flugöls schaden. Wenn man nun Kontaktöl für sich mit Wasser versetzt, die obere Schicht mit $AlCl_3$ behandelt, so resultiert ein thermisch ganz besonders gutes Öl (Nr. 2086). Die Entwicklung ist auch hier nicht abgeschlossen.

Zur Zeit versuchen wir, das $AlCl_3$ nicht fertig zusetzen, sondern es während der Nachbehandlung aus Metall und Salzsäure zu bilden. Die Ergebnisse sind erfolgversprechend. Das Metall, das nur in Oxidform, nicht als Staub angewandt werden darf, wird durch Salze wie $HgCl_2$ oder Cu_2Cl_2 nicht aktiviert (Nr. 2091). Die wesentlichste Voraussetzung für die Salzbildung ist eine kräftige Durchwirbelung, auch ein Zusatz von etwas Kontaktöl empfiehlt sich, ist aber unbedingt nicht notwendig. (Nr. 2075, 2080).

Wie hochviscoses Öl ($v_{20} = 25^{\circ}E$ und darüber), so lässt sich in gleicher Weise dünnes Shell von $6^{\circ}E$ mit Erfolg thermisch aufbessern. (Nr. 2068, 2070). Auch Holzabfälle wie die obere Schicht sollen der Nachbehandlung unterworfen werden. Die weitere Entwicklung muss zeigen, an welcher Stelle diese Umsetzung mit $AlCl_3$ am wirtschaftlichsten ist.

Übrigens können auch Mineralöle durch eine derartige Nachbehandlung thermisch verbessert werden. Stenoze oder Shell schwer (gefettet), mit 1 % $AlCl_3$, 4 Std. auf 100° erhitzt, spaltet Gase, Destillat und Kontaktöl ab und behält sich in seiner Viskosität. Oxidring wird ebenfalls angegriffen und behält seine guten thermischen Eigenschaften.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

700702

0019896 -

tem (Nr. 2069), eine weitere Verbesserung tritt aber nicht ein.

VI. Bewertung der Stabilität.

Die thermische Stabilität wurde zunächst ausschließlich nach der Kochmethode gemessen. Diese Methode will nicht indirekt aus anderen Zahlengrößen, wie Gewinnen z.B. Schlüsse ziehen, sondern direkt durch Erhitzen im Hoch feststellen, wie sich das Öl bei Temperaturen ab 300° verhält, d.h. wann und in welchem Umfang der Zerfall des Öles einsetzt. Die Spitzen unserer verbesserten Öle behalten nach 3 stündigen Erhitzen auf 332°C um 90-95% ihre ursprüngliche Viscosität (Anl. 5, II). Die Genauigkeit der von der DVL angegebenen Methode müsste verbessert werden. Wir stehen z.Zt. mit dieser Behörde in Gefährdungsmessung.

Unabhängig von der noch nicht genau fixierten Al-Apparatur haben wir vergleichsweise eine größere Menge Öl im Rührkolben aus Glas mittels Gasflamme auf genau 325° erhitzt und stündlich eine Probe auf Viscosität und Flammpunkt untersucht. (vgl. Anl. 6) und Kurvenblatt 7). Erhitzung als Vergleichsbasis wird eine unter den gewählten Bedingungen schon angegriffen. Nach 6 Std. ist die Viscosität auf 86,5% des Anfangswertes, der Flammpunkt um ca. 25° gesunken. In kurzem Abstand folgt das nachbehandelte Öl der Anl. 1 und 2, in weitem das unbehandelte Ausgangsmaterial aus unserer techn. Versuchsanlage.

In einer ganz ähnlichen Bewertung der erhaltenen Festschritte kommt man, wenn bei 340° die Menge der innerhalb 9 Std. abgespaltenen Destillate, sowie die Konstanten des Nachstundensüßes bestimmt werden (Anl. 8 und Kurvenblatt 9). Auch hier liegen nachbehandeltes Öl und Erhitzung näher zusammen. Denn ersteres gibt, verglichen mit Erhitzung, die doppelte Menge Destillat, dagegen das unbehandelte die 7 fache Menge ab.

Nach beiden Versuchsreihen erreicht also das thermisch aufgearbeitete Öl bis jetzt das Erhitzung nicht, kommt ihm

aber ziemlich nahe.-

Für die Bewertung wesentlich war die Feststellung, dass die thermische Stabilität als stoffliche Eigenschaft eines bestimmten Öles unabhängig von der Viscosität ist. Wir bestimmten bei 4 Ölproben von etwa 12° die Grenzbeständigkeit, erhöhten durch Abdestillieren V_{50} auf etwa 17° und fanden praktisch die gleichen thermischen Werte (Nr. 2054).-

Interessant für die Angriffsrichtung des $AlCl_3$ ist folgender Versuch: Destilliert man ein unbehandeltes Rohöl bis zu bestimmten Temperaturpunkten ab und bestimmt die Viscosität der so entstandenen Rückstandsöle, so liegt diese höher, als wenn das gleiche Rohöl vorher eine Nachbehandlung mit $AlCl_3$ erfahren hat: (Nr. 2107):

	Destillation bis 194°	241°	275°
V_{50} unbehandeltes Rohöl	8,9	19,5	36,-
" nachbehandeltes "	8,5	16,4	30,2

d.h. es werden offenbar die hochviscosen, schwersten Anteile der Ölsubstanz angegriffen, sodass die Viscosität im ganzen sinkt. Nach den neuesten Analysenergebnissen scheinen auch andere Konstanten wie wir min., Conradson, Verdampfbarkeit in günstigem Sinne beeinflusst zu werden. Annahme, die zunächst nur für Flüssigkeiten bedeutungsvoll sind, dass die $AlCl_3$ -Nachbehandlung ein auch für andere Öle ein nützliches Mittel zur Verbesserung und chemischen Stabilisierung.

VII. Sonstige Versuche zur thermischen Verfestigung.

Wie wir zu Anfang des Berichtes ausführten, ist an anderen Mitteln und Wegen, die Grenzbeständigkeitsbestanden zu heben, der Erfolg versagt geblieben. Wir beschränken uns daher darauf, diese Versuche auf Anl. 10 nur kurz anzuführen. Die mannigfachen Institute in der Mitte und in der Nähe unserer Gruppe I - V können wohl als abgeschlossen gelten. Zugewandt sind auf dem Gebiet der Extraktion (VI) erst wenig Versuche angestellt. Auch das Gebiet der Synthese (X) muss, beginnend von der Verfestigung des Roh-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

700703

- 3 -

001991

brenns und seiner Aufteilung in Siedestreifen, noch abgegriffen werden. Ergänzend ist noch zu bemerken, dass durch längeres Erhitzen ohne Zusätze bzw. durch mehr oder weniger weitgehendes Hydrieren unser Öl thermisch nicht verbessert werden konnte.

Blaw

Anlagen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

700706
001992 Anlage 1

Gewinnung von 23 kg stabilen Öl.

In Einzelversuchen wurde techn. RCH Öl Pass 263 mit
1 Gew.% $AlCl_3$ (geliefert von der Fa. Morak) 4 Std. lang bei
180° am Rückflusskühler geführt.

Ausgangsöl hatte V_{50} = 23,2°E
Flpht = 234°C

Gesamter Öleinatz	22,80 kg	=	100 Gew.-%
Gewichtsverlust = Gasbildung			1,7 %
neu gebildete Kontaktschicht			2,4 %
" " Aussehen			fest, glasig
Öl vor der Destillation	V_{50}		12,5°E
" " "	Flampht		142°C
<u>Atmosphärische Destillation</u> <u>in H₂-Strom</u>			
Destillat bis 250°C (Öl)			0
<u>Vakuumdestillation 2-3 mm Hg</u>			
Destillat bis 250°C (Öl)			3,9 %
Verlust = Gase			0,3 %
Ölrückstand bei 250°C (Öl)			25,7 %
" " "	V_{50}	22,5°E	21,0°E
" " "	Flampht	237°C	251°C
<u>Untersuchung im Block.</u>			
Temperatur Block und Öl 3 Std.			
nachher V_{50}		III 350/325°	II 350/325°
Rückgang " auf		20,5°E	20,5°E
nachher Flampht		93 %	93 %
Rückgang " um		247°C	239°C
		10°C	26°C

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

100707

Analyse des stabilen Öles (23 kg) 001993

Kartothek Nr. 1149.

Nr. 2651

n_{20}^D	1,4797
Dichte 20°C	0,863
V_0	905,- ^{mm}
V_{20}	144,5 ^{mm}
V_{100F}	43,- ^{mm}
V_{50}	21,65 ^{mm}
V_{210F}	3,28 ^{mm}
Visc. Polhöhe	1,89
Viscositäts-Index	98,3
Stockpunkt	- 23°C
Flammpunkt	+ 261°C
Verdampfbarkeit	6,6 %
Asche	0,0 %
Neutralisationszahl	0,0
Versifungszahl	0,067
Ramsbottom	0,144
Conradson test	0,248
Emulgierbarkeit	negativ
Cl Gehalt lt. Verbrennung	262 mg/kg
Air min. fest.	
Gew. Verlust	7,2 %
Visc. 100°F	102,8 ^{mm} entspr. + 139 %
Ramsbottom	0,76 " + 426 %
Teersahl	0,866
<u>Lurgi-Vak. destillation</u>	
Destillat bis 350°C	58,3 Gew. % $V_{50} = 8,77^{\text{mm}}$
Rückstand bei 350°C	36,- " $V_{50} = 95^{\text{mm}}$
Verlust	5,7 "
	100 Gew. %

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

100702
001994

Nachbehandlung.

Zusammenstellung der analytischen Versuche.

I. Öltemperatur etwa 315°C

Nachbehandlung % Katalysator	t	Std.	Aus- beute %	Therm. Wert. in Nixol		Schw. %	Versetz. %
				t Öl °C	vorher %		
2 % AlCl ₃) 2 % FeasCl ₃)	140	8	93,4	315	23,7	90	2046/3
2,5 % AlCl ₃	"	15	84,8	315	22,-	93	" 2050/1
1 " "	160	2	-	316	20,-	93	" 2050/1
2,5 " "	"	15	72,3	315	19,4	94	" 2050/2
5 " "	"	2	-	315	23,3	95	" 2050/3
5 " "	"	72	67,2	316	18,1	94	" 2051/1
5 " "	"	2	56,8	314	16,4	94	" 2051/2
2,5 " "	180	15	67,1	315	19,-	94	" 2050/3
7,7 % Kant. (Cl) 1 % AlCl ₃	"	3	90,4	315	17,-	90	" 2051/3
5 % AlCl ₃	200	2	-	315	10,8	93	" 2051/2
2,5 % "	210	1 Std.	73,6	315	12,8	96	" 2051/1
2,5 % "	220	10 Min.	77,9	315	12,7	93	" 2051/2
2,5 % "	240	2 Min.	73,3	314	12,7	96	" 2051/3

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

100709,
001995 Seite 2

IX. Öltemperatur etwa 325°C

Zusatzbestandteile % Katalysator	t	Std.	Aus- beute %	Sumpffeststoff in Klapp-		Gef.- temp.	Verfärbung
				% Öl	V ₂₀		
1 % AlCl ₃	160	5	82,2	325	22,-	91	263 201/1,5
" "	"	1	73,7	332	12,6	92	" 201/2
" "	"	2	76,9	332	22,9	90	" 201/3
" "	"	3	81,5	332	13,2	93	" 201/4
" "	"	4	85,1	328	14,1	93	" 201/5
" "	170	5	86,9	325	22,8	94	" 201/6
" "	"	5	83,8	325	22,7	92	" 201/7
" "	"	10	78,2	325	20,6	92	" 201/8
2,5 % "	"	1	83,5	328	23,6	93	" 201/9
1 % "	180	4	85,7	325	21,65	93	" 201/10
2 % "	"	4	-	325	19,7	97	" 201/11
5 % "	"	2	-	325	18,9	91	" 201/12
7,7 % Kont. Öl } 1 % AlCl ₃ }	"	2	80,8	327	14,6	93	263 201/13
8gl. "	"	4	76,-	328	14,2	94	" 201/14
" "	"	4	76,7	325	20,8	93	" 201/15
4,5 % AlCl ₃	200	1	74,1	327	16,6	97	" 201/16
9,2 % Kont. Öl	"	4	81,7	325	19,4	92	" 201/17

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 4

001998

Nachbehandlung, Einfluss der Temperatur.

Das techn. RCH Öl Pass 263 wurde in Mengen von 1,3 kg bei verschiedenen Temperaturen mit 2,5 % AlCl₃ 1 Stunde lang gerührt.

Nr. 2041

	150°C	170°C	200°C
Gewichtsverlust = Gase	0,5 %	0,6 %	1,9 %
neu gebildete Kontaktschicht	5,- %	5,2 %	4,9 %
Öl vor Destillation V ₅₀	20,9°E	11,4°	4,8°
" " Flpkt	171°C	134°	96°
<u>Vakuumdestillation</u>			
Destillat bis 250° (Öl)	2,6 %	10,5 %	18,3 %
Verlust = Gase	0,- %	0,2 %	0,8 %
ungebleichtes Öl (bis)	(250°) 91,9 %	(250°) 83,5 %	(280°) 72,1 %
" " V ₅₀	27,3°E	23,6°E	16,6°E
" " Flpkt	258°C	260°	262°
<u>Untersuchung im Block</u>			
Temperatur Block und Öl	III 360/326°	III 360/328°	III 360/327°
nachher V ₅₀	23,7°	21,9°	16,1°
Rückgang " auf	87 %	93 %	97 %
nachher Flampkt	249°C	238°	253°
Rückgang " um	9°C	22°	9°

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 5

001997

Nachbehandlung: Einfluss der Zeit.

Das techn. RCH Öl Fass 263 wurde in Mengen von 1,3 kg verschieden lange mit 2 % AlCl₃ bei 170° gerührt. Aufheizzeit betrug 30 Min.

Nr. 2059

	1 Std.	2 Std.	5 Std.	10 Std.
Gewichtsverlust = Gase	0,1 %	1,0 %	2,2 %	2,4 %
neugebildete Kontaktschicht	5,2 %	4,8 %	3,4 %	3,0 %
" " Aussehen	flüssig	dickflüssig	sähe	fest
Öl vor Destillation	15,-°E	10,6°E	11,4°E ?	6,-°E
" " V ₅₀	132°C	113°C	110°C	91°C
<u>Atmosphärische Destillation</u>				
Destillat bis 250° (Öl)	0,- %	0,4 %	1,2 %	2,1 %
Verluste = Gase	0,- %	0,- %	0,1 %	0,1 %
<u>Vakuumdestillation</u>				
Destillat bis 225° (Öl)	4,7 %	8,4 %	9,1 %	13,8 %
Verlust = Gase	0,1 %	0,5 %	0,2 %	0,4 %
ungebleichtes Öl 225°	89,9 %	84,9 %	83,8 %	78,2 %
" " V ₅₀	22,3°E	22,7°E	22,7°E	20,6°E
" " Flpkt	254°C	256°C	259°C	267°C
<u>Untersuchung im Block</u>				
Temperatur Block und Öl	II 373/325°	III 360/325°	III 356/325°	IV 370/325°
nachher V ₅₀	17,1°	19,3°	20,9°	18,9°
Rückgang " auf	77 %	85 %	92 %	92 %
nachher Flampkt	196°C	230°C	250°C	267°C
Rückgang " auf	58°C	26°	9°	± 0°

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 6

001993

Erhitzen von Olen im Rührkolben auf 325°C.
Veränderung von Viscosität und Flammpunkt mit der Zeit.

Je 1900 g Öl wurden im Glaskolben mit Rührwerk und Rückflussekühler mittels Gasflamme auf konstant 325°C erhitzt. Ein H₂-Strom hielt die Luft fern. Jede Stunde wurde eine Ölprobe entnommen und untersucht. Die Zahlen sind das Mittel von 2 Versuchen.

	RCH unbehandelt Pass 263	RCH nachbehandelt Fr. 2063	Grünring
<u>Viscosität V₅₀</u>			
anfangs	23,2° = 100 %	21,65 = 100 %	23,6 = 100 %
nach 1 Std.	18,4 = 79	20,8 = 96	23,15 = 98
2	15,9 = 69	20,- = 92	22,5 = 95,5
3	15,5 = 67	19,- = 88	22,3 = 94,5
4	13,6 = 59	18,3 = 85	22,1 = 93,5
5	13,2 = 57	18,- = 83	21,5 = 91,-
6	12,5 = 54	17,5 = 81	20,4 = 86,5
<u>Flammpunkt</u>			
anfangs	254°	261°	284°
nach 1 Std.	204 = - 50°C	243 = - 18°C	276 = - 8°C
2	169 = - 85	239 = - 22	274 = - 10
3	165 = - 89	227 = - 34	272 = - 12
4	156 = - 98	217 = - 44	270 = - 14
5	161 = - 93	212 = - 49	268 = - 16
6	158 = - 96	207 = - 54	255 = - 29

vgl. Kurvenblatt.

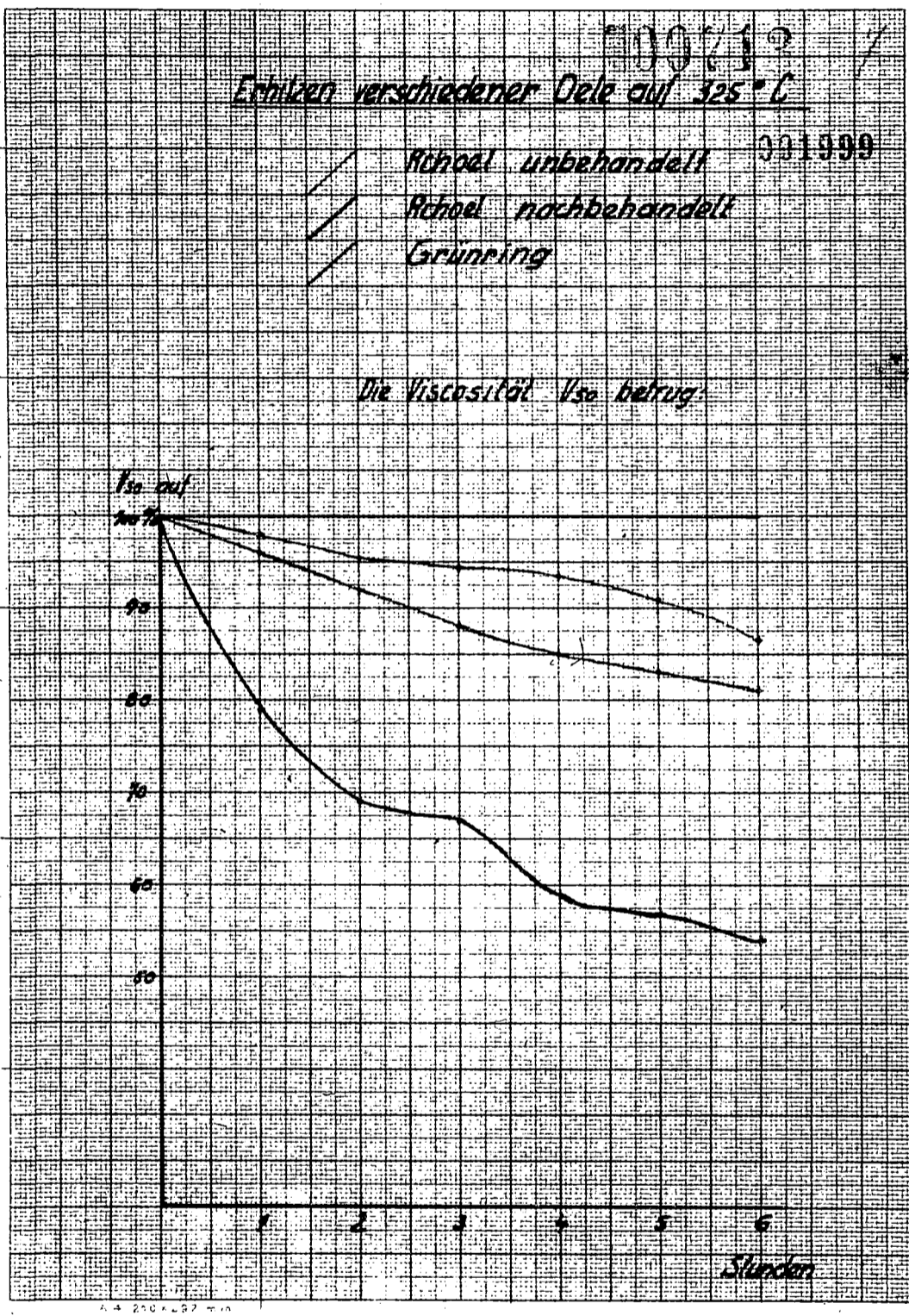
A/5a 5000 VI 27

Durchsicht

1000/10
 Erhitzen verschiedener Teile auf 325 °C

- Reibel unbehandelt 301999
- Reibel nachbehandelt
- Grünping

Die Viscosität η_{sp} betrug



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

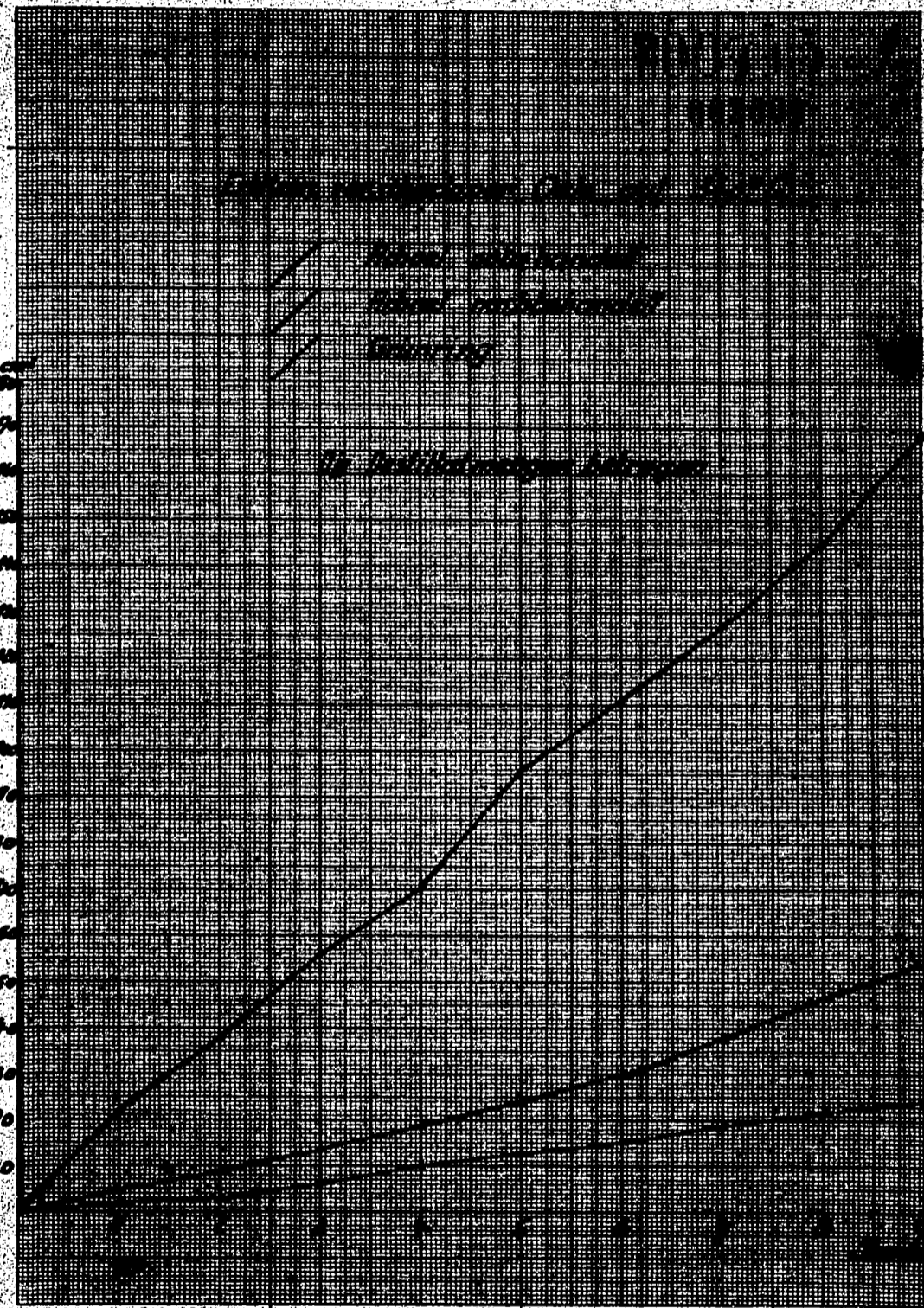
700717
002000 Anlage 2

Erhitzen von Öl in Rührkolben auf 340°C
Bestimmung der Spaltprodukte.

Dauererhitzung von je 1900 g Öl in einem bestimmten Rührkolben aus Glas mit Gasflamme. Absteigender Kühler führt die Dämpfe in H₂-Strom durch a) eingekühlte Vorlage b) A-Kohle Form.
Die Zahlen sind das Mittel aus 2 Versuchen.

	RCH unbehandelt Fass 263	RCH nachbehandelt Nr. 2063	Grütring
cm³ Destillat			
nach 1 Std.	22 cm ³	5 cm ³	2 cm ³
2	38	9	3
3	56	14	6
4	70	19	10
5	96	24	13
6	111	30	15
7	127	38	19
8	145	47	22
9	169	54	24
Endprodukte			
Destillat Gew%	6,7%	2,8%	1,0%
in A-Kohle "	1,-	0,7	0,6
Gas "	1,-	0,5	0,2
Rückstandsöl Gew%	<u>91,3</u>	<u>96,0</u>	<u>98,2</u>
	100,-%	100,-%	100,-%
Rückstandsöl V ₅₀	9,6°C	13,6°C	17,6°C
"	Flkt. 165°C	197°C	234°C

vgl. Kurvenblatt



A 4 310x287 mm

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

700716
002002 Anlage 10
(Seite 1)

Versuche zur chemischen Verbesserung
des Öls.

Gruppe	Anzahl Versuche	Art der Versuche
I Zusätze zum kaltem Öl	3	0,05 bis 0,5 % Stearinsäure
	2	0,1 bis 0,2 % Phenol
	6	0,05 bis 0,5 % Opansol
	5	0,5 bis 2 % Hartparaffin
	9	0,1 bis 6 % Paraffin
	5	0,05 bis 0,5 % Triäthylphosphat
	1	10 Std. mit H_2 behandeln
	1	5 % Zn Pulver einsetzen
II Erhitzen mit Metallen	12	mit Eisenkontakt (und H_2) ver- schieden lange, obere Schicht oder Öl auf 200-240° erhitzen
	10	mit Zn Pulver (und H_2) auf 200- 225°
	2	norm. oder aktiviertes Mg 200°
	5	norm. oder aktiv. Al 120-200°
	1	5 % Zn 3 Std. 200°
III Erhitzen mit Katalysatoren ausser $AlCl_3$	3	5 % $FeCl_3$ 4 Std. 180 bis 240°
	1	5 % $KaCl_2$ 2 Std. 170°
	1	5 % $BiCl_3$ 4 Std. 180°
	4	mit Cyanverbindg. 220 bis 200°
	2	P_2O_5 + NaOH bei 60 bis 120°
IV Umsetzungen in Gegenwart von $AlCl_3$	3	mit Benzol 50 bis 70° Viscosität steigt
	2	mit Gasöl 70 bis 80°

- 2 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

700717
002003 (Seite 2)

Gruppe	Anzahl Versuche	Art der Versuche
V Einbau von Schwefel	1	5 in CS_2 gelöst 2 Std. 40° , destil- liert (H_2S) ⁷
VI Extraktion	1 1	Diem 1:1 viermal kalt Chlorox 1:1 viermal kalt
VII Refination	2 1 2	nach Verdünnung mit 95 %iger Schwefel- säure zweimal mit 5 % Essenz 80° 2 bis 5 % Essenz 140 bis 160°
VIII Zugabe stahl- ler Fremde	2 3	5 und 10 % Stenave 5 und 10 % Götterring
IX Verschieden- artiges Aufar- beiten der un- geklärten ober- en Schicht	1 1 1 5	<u>Destillieren</u> unmittelbar nach Wasser, beide Sorten nach Essenz Sortierung in Gegenwart von Kupfer etwa 5%, In, akt. Cu, akt. Hg.
X Führung der Synthese	2 5 1 1 1	Entfernung des oberen, hochpolymeren Polymerisates durch Destillieren in Gegenwart von Essenz, gelbes Ausbeute in Gegenwart von Essenz in Gegenwart von Hg Grundstein aus Kupfer $140-160^\circ$ Grundstein in Pythagoras-Säure gelöst

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Cl/Pk.
39/12/1

Holten, den 14.12.39

002004

70 5120

Alten
B
V
R

Herrn Professor **M a r t i n**
Herrn Dr. **M a g e m a n n**
Herrn Direktor **A l b e r t s**
Herrn Dr. **G e t h e l**

Erhöhung der Lagerfestigkeit von nachbehandelten
Ölen durch Zugabe von β -Naphthylamin.

Bekanntlich geht die Sauerstoffbeständigkeit unserer Öle, die mit Al Cl 3 in der Hitze nachbehandelt wurden, mehr oder weniger schnell zurück, wenn sie in Glasflaschen am Tageslicht Wochen oder Monate lang gelagert werden.

Andererseits wiesen wir in unseren früheren Berichten auf die stabilisierende Wirkung des β -Naphthylamins hin.

Im nachfolgenden Bericht wird das Verhalten eines solchen nachbehandelten Öles auf eine besonders lange Zeit hin - fünfviertel Jahre - verfolgt. Gleichzeitig wird der Einfluss diskutiert, den eine Zugabe von Luft bei der Nachbehandlung auf die Eigenschaften des Öles ausübt.

I. Nachbehandlung eines Öles mit und ohne Luftzugabe.

Laut Anlage 1 wurde bereits Anfang Juli 1939 ein in der technischen Apparatur des Hauptlaboratoriums hergestelltes Nektanöl 790 - 8° auf zweierlei Weise stabilisiert:

- 1) durch Erhitzen mit 2 % Al Cl₃ 4 Std. 180° bzw.
- 2) 3 % Al Cl₃ 4 Std. 180° unter gleichzeitigen Durchleiten von 10 l Luft je kg und Std.

Wie die Zahlen der Anl. 1 beweisen, stimmen überraschenderweise die Analysenwerte der beiden Öle, so z.B. die HZ, VZ, Sauerstoff und thermischen Werte weitgehend überein. Diese Feststellung ist sehr bemerkenswert. Sie zeigt, dass nicht jede Einwirkung von Sauerstoff grundsätzlich die Alterung des Öles zur Folge haben muss. Ist Al Cl₃

002005

sugehen und fehlen die Metalle, so werden offenbar die schädlichen Produkte, die durch die Reaktion des Sauerstoffes in Öl entstehen, gestört bzw. an ihrer Bildung gehindert.

II. Lagerung der beiden Öle.

Gemäss Anlage 2 bleibt die gute Alterungsbeständigkeit, bewertet nach dem üblichen "O₂-Test 140°", bei längerer Lagerung in Glasflaschen an Licht nicht bestehen. Bis Januar 1939, also innerhalb eines halben Jahres, war der Rückgang der beiden Öle erheblich. Vgl. auch Kurvenblätter Anl. 3 und 4. Das mit Luft behandelte Öl erwies sich hierbei als etwas empfindlicher. Während dieser Zeit stieg übrigens die Verseifungszahl bei 2585/4 (ohne Luft) auf 0,15 bei 2585/5 (mit Luft) auf 0,20.

III. Verhalten der mit Inhibitor versetzten Öle.

Um die so zurückgegangenen Lagerproben wieder alterungsstabil zu machen, wurden am 21. Januar 39 je 0,5% β -Naphthylamin zugesetzt. In der Tat stieg der O₂ Test 140° massiver wieder auf einen guten Wert an. Während der weiteren Lagerung bis zum Herbst 39 gingen gewisse Veränderungen der Öle vor sich, die als eine langsam verlaufende Reinigung der Ölsubstanz aufgefasst werden müssen. Aus der tiefroten, dann violettgefärbten Flüssigkeit schieden sich allmählich wachsende Kristallaggregate an der Glaswandung ab; auf dem Boden sammelte sich ein feiner, grauer Schlamm. Gleichzeitig wurde der O₂ Test 140° immer besser:

Öl ohne Luft:	27. Januar 1939	180 Min. = 14,6°
	1. April 1939	180 " = 9,9°
	1. November 1939	180 " = 4,4°

Angesichts der kleinen Restmengen wurden am 1. November die beiden Ölproben vereinigt. Ihre gemeinsame Untersuchung ist aus Anlage 5 ersichtlich. Sie zeigt, dass die unansehnliche violette Färbung des Öles durch Bleichen in der Hitze zu braunrot verbessert werden kann, ohne dass die hohe Stabilität des Öles darunter leidet.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

-3-

700722

Cl/Vk.

002006

Zusammenfassung.

Al Cl3 nachbehandelte Öle können, wenn sie bei der Lagerung zurückgegangen sind, durch β -Naphthylamin wieder stabilisiert werden. Es entstehen Öle mit hoher Lagerfestigkeit. Anscheldungen weisen auf Reinigungs Vorgänge hin. Gemäss H. Meyer, Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen S 455 wird das obige Amin zur Trennung von Aldehyden und Ketonen benutzt.

Heinrich Klars

Anlagen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

100723

Anlage 1 002007

AlCl₃ - Nachbehandlung für sich oder in Gegenwart von Luft.

Anfangsmaterial bildete ein unbehandeltes, in der techn. Anlage des Hauptlaboratoriums hergestelltes Rückstandsöl, $V_{50} = 8^{\circ}$.
"Grenstemperatur" = 113° d.h. mit O_2 gealtert, stieg die Temperatur ab 113° in 3 Stunden um $20^{\circ}C$. / O_2 Test $140^{\circ} = 31$ Min. + $20^{\circ}C$.
Nachbehandlung erfolgte mit oder ohne gleichzeitige Luftzugabe 4 Std. bei 180° . Versuche aus Anfang Juli 1938.

	2383/4 AlCl ₃	2383/3 AlCl ₃ + Luft
<u>Nachbehandlung</u>		
AlCl ₃	2 g	3 g
Luft	-	1 Ltr. Luft/h u. 100g Öl
Rühren	4 Std. 180°	4 Std. 180°
<u>Vak. Destillation</u>		
Destillat bis $220^{\circ}Fl.$	15,8 %	15,8 %
Rückst. 220°	77,8 %	75,3 %
<u>Analysen</u>		
d 20	0,856	0,854
V_{50}	7,8	9,1
V Polhöhe	1,9	2,0
Flpkt.	225	230
NE	0,01	0,01
VE	0,04	0,08
Jodsahl	14	22
Ramsbetten	0,14	0,18
Grenstemperatur	$143^{\circ}C$	$143^{\circ}C$
3 Std. 15 Ltr. O_2/h	NE = 0,10 / VE = 0,70	NE = 0,12 / VE = 0,83
140° konstant	$V_{50} = 8,6\%$	$V_{50} = 7,9\%$
Therm. Stabilität 330°	Flpkt. fällt 38°	Flpkt. fällt 50°
Kupfer Test $120^{\circ}C$	0	0

100724
002008
Anlage 2

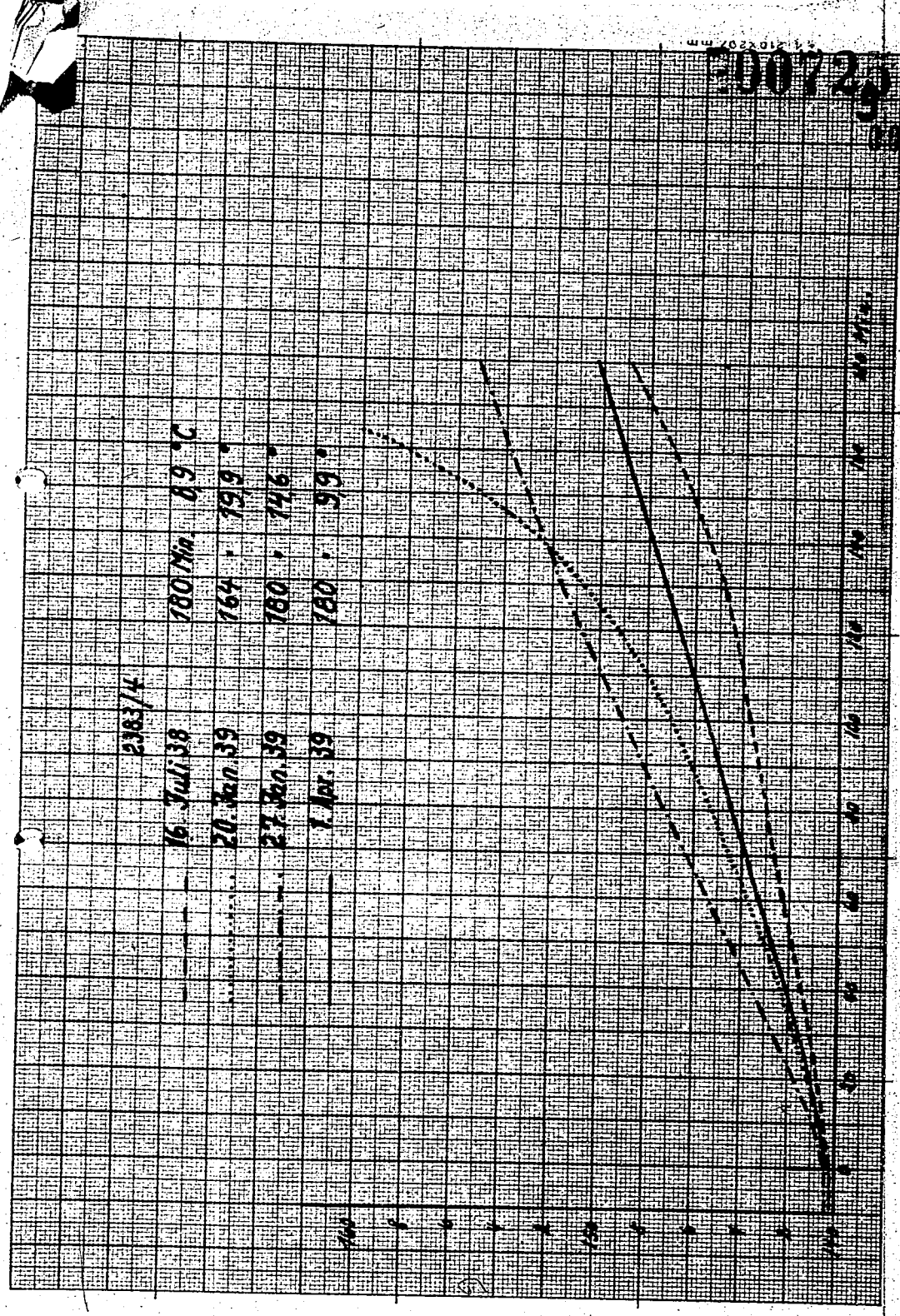
Veränderung des O₂ Testes 140° beim Lagern. Zugabe eines Inhibitors.

Methoda: 150 g Öl werden auf 140° erhitzt und mit 15 l O₂/h gesättigt. Beobachtet wird der Ablauf der Temperaturerhöhung etwa bis 160°C.

Die Ölproben wurden am Tageslicht, in Glasflaschen, gelagert.

Öl 2585/4 AlCl ₃			Öl 2585/3 AlCl ₃ + Luft		
Datum	O ₂ Test	Ind. Z.	Datum	O ₂ Test	Ind. Z.
-	-	-	10. Juli 38	180 N. + 2,7° HE = 0,09 VE = 0,70	> 180 N.
16. Juli 38	180 N. + 8,9° HE = 0,10 VE = 0,73	> 180 N.	16. Juli 38	180 N. + 6,6° HE = 0,42 VE = 0,30	> 180 N.
20. Jan. 39	164 N. + 19,9	> 110 N.	20. Jan. 39	112 N. + 20,1°	60 N.
Die beiden zurückgegangenen Öle wurden am 21. Januar 1939 mit 0,3 g <u>β-Naphthylamin</u> versetzt und weiter gelagert.					
27. Jan. 39	180 N. + 14,6°	-	26. Jan. 39	180 N. + 16,6°	> 180 N.
1. Apr. 39	180 N. + 9,9°	> 180 N.	1. Apr. 39	180 N. + 14,7°	> 180 N.

Die Untersuchung der vereinigten Öle am 1. November 1939 ergab noch bessere Werte. (vgl. Anl. 3).

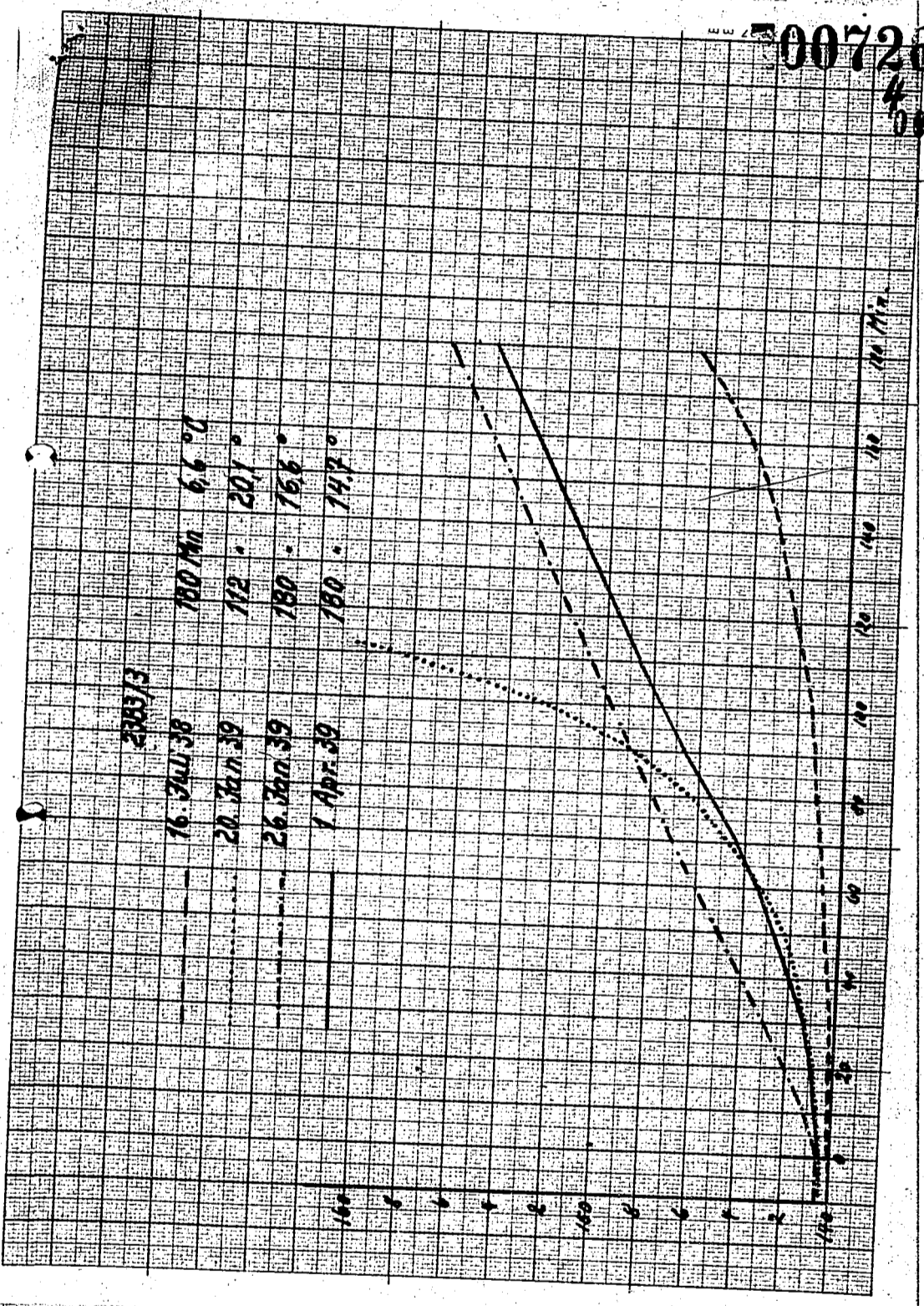


200723

2009

00726

002010



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

100727

Anlage 5

092011

Filtern und Bleichen der 5/4 Jahr gelagerten Öle.

Angesichts der zur Verfügung stehenden kleinen Restmengen wurden die beiden Öle am 1. November 1939 vereinigt und alsdann wie folgt verarbeitet:

2842

	1 nicht filtrieren	2 filtrieren	3 bei 100° bleichen	4 bei 180° bleichen
Öleinsatz	150 g	350 g	350 g	350 g
Behandlung	Keine. Bodensatz war dabei	filtrieren	mit 10% Fossil 10 Min. bei 100° bleichen.	mit 10% Fossil 10 Min. bei 180° bleichen.
Farbe des Öles	violettrot	violettrot	braunrot gute Farbe	braunrot gute Farbe
O ₂ Test 140° 1. Nov.	180 M. + 3,9°	180 M. + 3,3°	180 M. + 3,5°	180 M. + 3,6°
" Ind. Zeit	> 180 M.	> 180 M.	> 180 M.	> 180 M.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

700723

17. November 1939.

EL - Tr/Ma.

39/11/2

002012

Katalytisches Cracken.

Vorläufiger zusammenfassender Bericht.

Die bei der U.O.P.G. durchgeführten Versuche, Bericht vom 23.6.39, in Übersetzung vom 17. Oktober 39 überreicht, haben als Ergebnisse einer vollkommenen Naphthalin-spaltung der über 220° siedenden Kognakanteile 65,4 Gew.-% Benzol, 2,8 Gew.-% Pentan aus dem Gas, 20,5 Gew.-% pentan-freies Gas, 11,3 Gew.-% Kohlenstoff ergeben. Die U.O.P. hat durch Schneiden des Produktes bis 165° nach Hydrieren und Zusatz von 0,9 cem Kiesel ein Fliegerbenzol mit 86 Oktan erhalten, und zwar in einer Ausbeute von ca. 35 Gew.-% bezogen auf den Einsatz in die katalytische Spaltung und ca. 6 % Iso-Oktan, gleichfalls bezogen auf den Einsatz. Das Fliegerbenzol hat dabei aber noch einen zu hohen Dampfdruck von 0,75 atü, während es nur 0,5 haben darf.

Die von uns durchgeführten Arbeiten sollten bewusst eine höhere Ausbeute an gut polymerisierbaren, möglichst isomeren, leichten Bestandteilen wie C₃, C₄ und C₅-Faktionen ergeben, da auf diesem Wege durch nachträgliche Polymerisation sehr hochwertige Benzine, Oktanzahl zwischen 90 und 100, in größeren Ausbeuten erhalten werden können. Auf Grund von Laboratoriumversuchen wurden im Oktober 1939 für die Berechnung der für England durchzuführenden Projekte folgende Ausbeutenzahlen der katalytischen Spaltung zugrunde gelegt: 40 % Benzol, 16 % C₄, 6,5 % C₄₊, 18,5 % C₃ und 4 % C₃₊. Es sei jetzt ein ganz kurzer Überblick über die bisher bei der Ruhrchemie durchgeführten Spaltversuche gegeben.

Die Spaltversuche wurden aufgenommen Ende November 1938, und zwar wurde einmal in Laboratoriumsmaßstab eine kurze Orientierung versucht lediglich um festzustellen, ob

- 2 -

die aktivierten deutschen Kleicherden ähnliche Spalteigenschaften haben wie die aktivierten amerikanischen Erden. Parallel damit wurde auf Anregung Direktor Alberts eine Spaltapparatur in halbttechnischen Maßstab gebaut, bei der eine Kreislaufführung aller Spaltprodukte vorgesehen war. Die Spaltprodukte sollten hierbei als Wärmelieferant für die Spaltungsreaktion dienen. Voraussetzung für die Überlegungen war, daß das bei der Spaltung gebildete Benzol nicht weiter aufgespalten wurde. Es zeigte sich aber, daß bei dieser Arbeitsweise auch eine Spaltung des Benzins, und zwar leider nur Seite der gesättigten Wasserstoffe hin, erfolgte. In einer Reihe von weiteren Versuchen wurden dann erste Orientierungen über die Benzinquantitäten zu gewinnen versucht und dabei festgestellt, daß in etwa die U.O.P.-Resultate erreicht wurden. Die Hauptversuchsreihen wurden dann abgebrochen, da die Aromatisierungsarbeiten vorrangig wurden. In Labormaßstab wurde der Einfluß von Temperatur, Wasserdampf und Kontaktvariationen weiter geprüft, wobei die Arbeitsrichtung dahin gehen sollte, möglichst viele C_2 und C_3 -Ungesättigte zu erzeugen. Dabei wurden sowohl aktivierte Kleicherden als auch nicht aktivierte Kleicherden, ferner Kleicherden mit Phosphorsäure-Beryllphosphat und Kobaltzusatzung untersucht. Weiter wurde untersucht Aluminiumgel, Silikagel, Mischungen beider, ferner Permatit-Katalysatoren, synthetische Permatite, in denen ein Teil des Siliciums durch Titan ersetzt war, Chromsäure usw. Weiter wurde untersucht der Einfluß der Rohrwindung. Hierbei wurde die interessante Feststellung gemacht, daß Eisenrohre, V2A-Rohre, Sickerrohr, sämtlich ausgesprochen spaltend wirken, und zwar s.F. so stark, daß bei den durchgeführten Versuchen der Einfluß der Rohrwindung auf die Spaltung stärker war als der Einfluß des eigentlichen Spaltkontaktes. Nicht spaltend wirken Aluminium und Kupfer. Kupfer aber wirkt langsam auf den Kontakt ein und gibt, sobald es einmal auf den Kontakt gelangt ist, sehr unangenehme Erscheinungen wie Kohlenstoffabscheidung, Ithylenbildung und Wasserstoffbildung. Ob es möglich ist, die Ithylenbildung als wertvollen Vorgang schärfer hervorzuheben, haben wir uns

Seitmangel noch nicht weiter untersucht. Weiter wurde untersucht der Einfluss verschiedener Wasserdampfgehalte, der Einfluss verschiedener starker Aufspaltung, der Einfluss von Vakuum bei der Spaltung, der Einfluss der Anstromung, die Beeinflussbarkeit der Anstromung durch Sulfide bei den Kontakten. Als besonders wesentlich wurde die Spaltung verschiedener Fraktionen der Fischerprodukte geprüft und ganz besonders die Naphthalenspaltung studiert, da aus den amerikanischen Veröffentlichungen bekannt ist und was auch in Amerika immer wieder mitgeteilt wurde, das der Restteil wesentlich schwerer aufspaltbar ist, als das Primärprodukt.

Auf Grund all dieser Erfahrungen wurde Anfang Oktober mit größter Beschleunigung eine halbttechnische Anlage in Bau genommen. Die wesentliche Aufgabe dieser Anlage war die folgende:

Bei den Laboratoriumsversuchen tritt die besonders experimentelle Schwierigkeit der katalytischen Spaltung hervor. Im Gegensatz zu der katalytisch leicht überblickbaren Aromatisierung ist es sehr schwer, die katalytische Spaltung zu übersehen. Die Reineinheit kann leider nur durch Klüpfversuche festgestellt werden, die mindestens 1 - 2 l Reineinheit erfordern. Es ist daher immer notwendig, wenn man die Reineinheit übersehen will, mit verhältnismäßig großen Mengen zu arbeiten, während bei der Aromatisierung ein Laboratoriumsversuch einen vollkommenen Bild über Spaltung und Reineinheit gibt. Aber auch die Gaseigenschaften muß sorgfältig studiert werden, ^{besonders bei} ~~weil~~ bei unseren Versuchen noch mehr als bei der amerikanischen Entwicklung Wert auf die polymerisierbaren Iso-Verbindungen im Gase gelegt wird. Es war aus dem Grunde nötig, eine Feindestillation zu entwickeln, die heute in 2 Exemplaren außerordentlich befriedigend läuft und was Aufschluß über den Gehalt der Gase an Propan, Propylen, Iso-Butan, Normal-Butan, 1-Butylen, 2-Butylen, Iso-Butylen, Pentan, Pentylen und Iso-Pentylen gibt. Die Methode wird ergänzt durch eine neue gasanalytische Apparatur zur Bestimmung der iso-Kohlenwasserstoffe durch Anlagerung von trockenen Salzsäuregas in flüssiger Phase bei tiefen Temperaturen.

Die oben erwähnte, im Oktober in Bau genommene größere Apparatur sollte, nachdem die Hauptfragen geklärt erschienen, dazu dienen, über die Benzinquälitäten Ausbrüche zu geben und ferner was die Möglich geben, so viel C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoff herzustellen, das wir deren Polymerisationsseigenschaften und die motorischen Eigenschaften der Polymerbenzine einwandfrei studieren könnten. Die Apparatur sei in nachfolgendem kurz anhand der beigefügten Skizze beschrieben.

Aus dem Einsatzbehälter 1 wird Dieselöl bzw. Crackeinsatz durch das gehobene Filter 2 in das Hochgefäß 3 gedrückt. Von hier geht es durch Luftdruck gefördert über den Verdampfer 4 in die Reaktionskammer 5. Aus der Reaktionskammer gehen die Spaltprodukte über den Kühler 6 in dem mit Ammoniak-Rückfluskkühler 7 versehenen Abscheider 8. Hier wird das während der Reaktion zugesetzte Wasser vom Öl abgeschieden und außerdem werden die nicht kondensierbaren Gase über den Nachkühler 7 in die Aktivkohle 9 abgesaugt. Der Benzanteil geht über die Sammelgefäße 10 in das Unterteil der Kolonne 11, die mit Kühler 12 und Rückflusgefäß 13 versehen ist. Hier wird die Kopftemperatur so eingestellt, daß alle unterhalb des Siedebeginns des Crackeinsatzes niederen Anteile abgetrennt werden. Der Rückstand geht durch den Kühler 14 wieder in das Einsatzgefäß 1 zurück. Die abgetrennten Benzine gehen über das Zwischengefäß 15 und die Pumpe 16 in die Kolonne 17, die als Stabilisator läuft. Das stabile Benzin verläßt diese Kolonne durch den Kühler 18. Das Gasöl aus der Kolonne 11 und aus der Kolonne 17 geht durch eine Sammelleitung gleichfalls in die Aktivkohle 9. Das abgetriebene Gasöl aus der Aktivkohle wird über den Kühler 19 in den Gasometer 20 gegeben; aus dem Gasometer wird es mit einem Hültinger-2-Stufen-Kompressor angesaugt, der auf der Skizze nicht mit angegeben ist, und kann auf Flaschen gegeben und weiter zur Polymerisation gegeben werden. Da die Reaktionskammer etwa alle 1/2 Stunde ausgebrannt werden muß, ist eine Möglichkeit vorgesehen, im Ölfilter 21 gereinigte Luft durch den Verdampfer 22 in die Reaktionskammer zu leiten. Der während der Reaktion und a.F.

00732

002016

auch während der Regenerierung zugegebene Dampf wird im Vorwärmer 23 besonders vorgewärmt. Die Reaktionskammer besteht aus einem Eisenmantel, der mit Siliciumit ausgekleidet ist. Er faßt ungefähr 40 l Kontakt. Bei 10 % Kontaktbelastung können also ca. 4 l Einsatz pro Stunde gegeben werden, da nur eine Reaktionskammer vorhanden ist und die Reaktionszeit ca. 1/2 Stunde, die Regenerierungszeit gleichfalls 1/2 Stunde beträgt, so ist der Einsatz ca. 2 l. Rechnet man mit 40 % Aufspaltung, so können in dieser Anlage 0,8 l pro Stunde aufgespalten werden, d.h., täglich ca. 20 l. Bei unseren jetzigen Versuchen sind die Benzinsubstanzen nur ca. 30 - 40 %, so daß mit einem Anfall von etwa 6 l Benzin pro Tag bei durchgehendem Betrieb gerechnet werden kann. Diese Anlage ist gerade groß genug, um Benzinstudien zu machen. Sie ist leider aber schon wieder zu groß, um Kontaktvariationen in ihr vornehmen zu können. Jedenfalls würde eine Kontaktvariation, bei der man immer 40 l Kontakt ersetzen müßte, bei der Schwierigkeit der Herstellung der Kontakte, nur sehr selten möglich sein. Wir haben deshalb eine zweite Anlage in Bau, die etwa 4 - 5 l Kontaktraum hat. Hier werden wir auch gerade 1 l Benzin pro Tag bekommen können, so daß wir aus dieser Anlage Schlüsse auf das Benzin ziehen können, allerdings wird uns die Anlage nicht die Möglichkeit geben, das Gasöl gleichzeitig zu studieren, da wir als Einsatz für die Polymerisationsversuche immer 20 - 40 kg Material gebrauchen.

Der Verlauf der Versuche in der vorherbeschriebenen Großanlage war erwartungsgemäß, d.h., wir haben in der Anlage praktisch die Resultate bekommen, die aus den Laboratoriumversuchen zu erwarten waren. Nicht studiert war in Laboratorium bisher die Frage des Radzules. Wir haben in der Anlage aber jetzt seit Wochen mit Radzule gearbeitet. Von technischem Standpunkt ist zu sagen, daß wir mit einer Kontaktbelastung von 8 - 10 % gearbeitet haben, d.h., mit ca. 0,1 l Benzin pro 1 l Kontakt pro Reaktionsstunde. 80 - 100 % des ^{Benzin} Benzin- gewichts wurde an Wasserdampf zugegeben. Die Temperaturen lagen bei 485°, Druck war Normaldruck, Reaktionszeit 1/2 Std., Regenerierung 1/2 Std. Regeneriert wurde mit Luft-Wasserdampf-Mischung. Es wurde hier genau so viel Wasserdampf in der

Zeiteinheit gegeben wie bei der Reaktion. Die Wasserdampfzugabe bei der Regenerierung dürfte notwendig sein, da sonst der Kontakt während der Regenerierung zu trocken wird und während der Reaktion im ersten Augenblick sich hydratisiert unter starker Wärmetönung. Dadurch werden die Temperaturen während der Reaktion durcheinander geworfen. Unschön ist bei den Versuchen bisher die Tatsache, daß es nicht gelungen ist, die unkontrollierten Verluste vollkommen zu vermeiden. Wir arbeiten noch immer mit bestenfalls 15 % aber bis herauf zu 25 % Verlusten. Es dürfte sich hier um Leckagen und Verdunstungsverluste handeln, die aber die Klarheit des Bildes noch etwas trüben. Immerhin ist diese Trübung nicht besonders tragisch zu nehmen, da in Analogieschluß zu den Laborversuchen eine recht genaue Auswertung der Versuche möglich ist. Eine zweite wesentliche Beobachtung ist die, daß bei den Großversuchen eine wesentlich höhere Kohlenstoffabscheidung vorhanden ist, als bei den Laborversuchen. Wir kennen diese Erscheinung auch von der Aromatisierung und glauben, heute mit Bestimmtheit sagen zu können, daß diese hohen Kohlenstoffverluste auf Eiseneinwanderung zurückgehen. Diese Eiseneinwanderung scheint, wie die gerade laufenden Versuche zeigen, darauf zurückzuführen zu sein, daß in den Vorwärmer und in denjenigen Teilen der Apparatur, die abwechselnd mit oxydierender und reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen in Berührung kommen, eine Art feine Zerfällung des Eisens auftritt. Es scheint möglich zu sein, daß Eisen durch Chamottefilter ferngehalten. Für die Großanlagen würde sich die Möglichkeit ergeben, die Vorwärmerapparaturen nicht wie bei uns regenerativ, in Metall, sondern regenerativ in Steinmaterial auszubilden. So ernst diese Kohlenstoffabscheidung auch erscheint, so haben wir doch aus den Aromatisierungsversuchen Anhaltspunkte genug, daß es durchaus möglich ist, sie zu vermeiden. Die bisher durchgeführten Versuche wurden in Anlehnung an das Massenprojekt mit einer Primärfraktion durchgeführt, die bei 150° anfang zu sieden. Siedepunkt lag bei 350°.

Auf der Basis des genannten Ausgangsmaterial wurden folgende Resultate erhalten:

002618

Bezogen auf den Crackeinsatz wurden im Reaktor bei 40 % Umwandlung, d.h., bei Gesamteinsatz = 2,5 mal Frischeinsatz, folgende Zahlen erhalten:

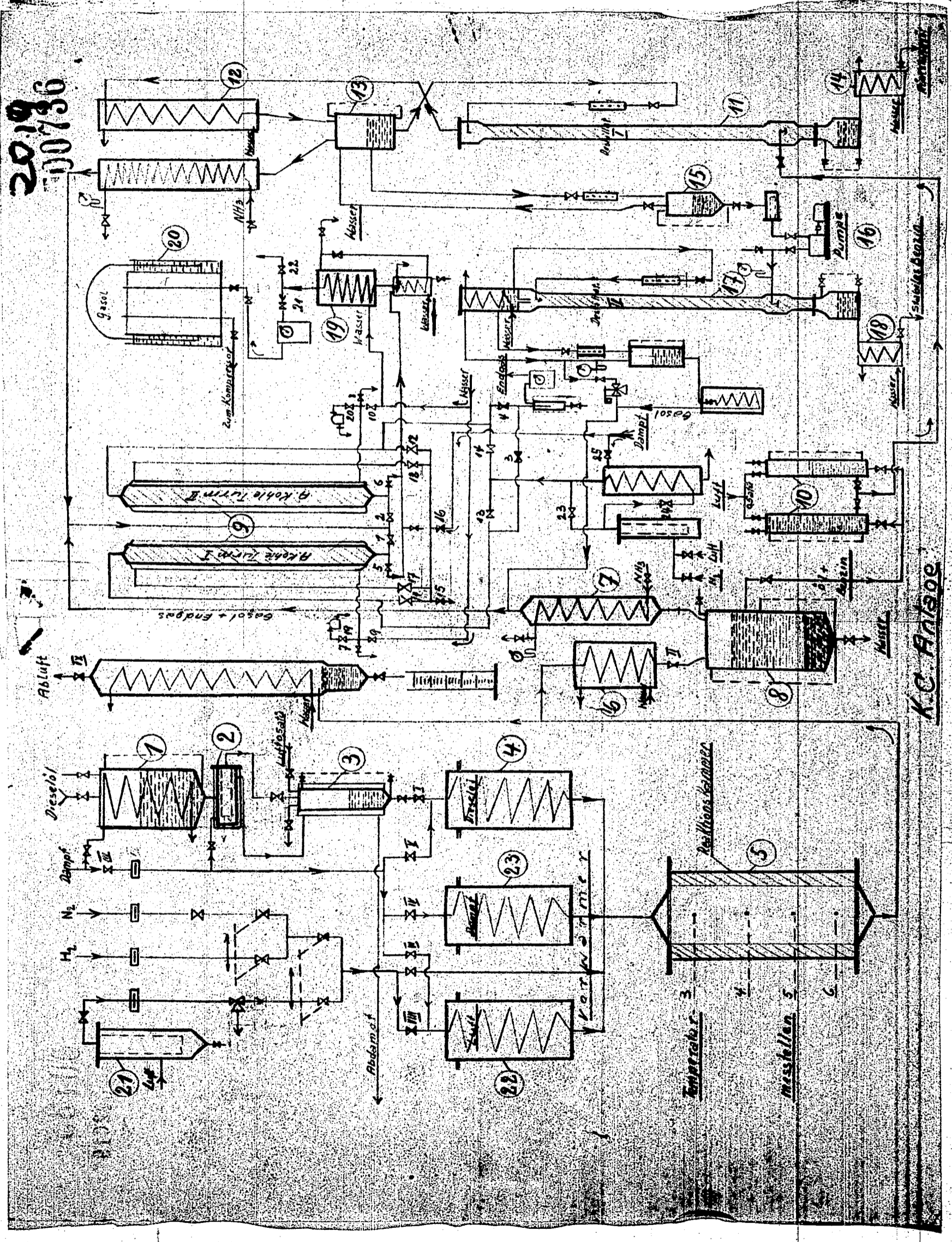
C ₃	gibt 25 %, davon 90 - 95 % Ungesättigte,
C ₄	" 22 %, " ca. 90 % "
C ₅	" 20 %, " " 90 % "
über C ₅	" 14 %, "
C ₆	" 12 %, "
Ketone	" 3 %, "
H ₂	" 1 %, "
Alkan	" 3 %, "
+ Äthylen	3 %.

Die Polymerisationsversuche haben ergeben, daß aus C₄ und C₅ mit ca. 60 - 70 % Ausbeute ein Fliegerbenzin hergestellt ist mit Endpunkt 165°, das hydriert und mit 0,9 H₂ versetzt eine Oktanzahl von 100 erreicht. Das C₃ gibt mit hoher Ausbeute von ca. 90 - 95 ein Polymerisat üblicher Qualität. Das über C₅ siedende Benzin mit den über 165° siedenden aus C₄ und C₅ Polymerisationsanteilen zersetzt, ergibt gleichfalls hohe Oktanzahlen. Wir sind s.St. noch damit beschäftigt, die Blendwerte gegenüber Aromaten festzustellen, ferner die Oktanzahlen der einzelnen Fraktionen und die Klempflichtigkeit. Alle Zahlen aber deuten darauf hin, daß die s.St. für Rußland gegebenen Daten erreicht werden können.

Der vorliegende Bericht soll nur einen ersten, kurzen Überblick geben. Ein ausführlicher Bericht mit dem gesamten Zahlenmaterial ist in Vorbereitung.

Kämer

2019
100736



K.C. Anisoe

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

HL - Tr/Es.

39/11/1

den 8. November 1939.

B

002020

Herrn Dr. Hagemann

Vertraulich!

Betrifft: Fettsäuresynthese.

- 1.) In einem telefonischen Gespräch mit Herrn Dr. Grimme, Rheinpreussen, hörte ich heute, daß Dr. Grimme eine, wie er sagte, außerordentlich elegante Fettsäuresynthese entwickelt hat, die nicht mit direkter Oxydation verläuft, sondern auf eine andere, wie Grimme sich ausdrückte, definierte Weise Fettsäuren herzustellen, erlaubt ist. Die Ausbeuten sollen sehr gut sein. Ausgangsprodukte sind auch hier Fischer-Produkte. Es wäre möglich, daß hier ein ähnlicher Weg gewählt worden ist, wie er bei Roelen beschritten wird.
- 2.) Dr. Grimme teilte mit, daß Dr. Beyerl von der Essig katalytische Spaltversuche durchführte, die Rheinpreussen durchgeführt werden sollen. Grimme wußte, daß die Ausbeuten 85 % betragen. Anscheinend ist die Anlage nicht ganz genug, um die Qualität der Produkte festzustellen. Die Ausgangsprodukte kennt Dr. Grimme auch nicht. Er hat mir aber zugesagt, mir kurz über diese Cracking Bericht zu geben, wenn er die Anlage in Berlin besichtigt hat.
- 3.) In der Zeitung "National Petroleum News" August 1939 ist ein ausführlicher Aufsatz über die "Houdry katalytische Spaltanlage", den ich z.St. übersetze.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Tr/Mm.

39/9/2

den 19. September 1936.

100737

B

002021

Neuam: Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dipl.-Ing. v. Asbeth
Dipl.-Ing. Tapp
Dipl.-Ing. Spicke

Betrifft: Herstellung von Phosphorolypolymerisationskatal.

In Ergänzung zu unserem Bericht vom 6. September 1936 wurden noch eine Reihe von Erfahrungen bei der Herstellung des Phosphorolypolymerisationskatalysators gemacht, die nachfolgend kurz zusammengefaßt sein sollen:

- 1.) Bei der ursprünglichen Herstellungsweise, wie sie im vorliegenden Bericht beschrieben ist, war davon getrachtet worden, in dieser verhältnismäßig kurzzeitig Kieselgur, Phosphorolypolymerisationskatalysator und Staub zu mischen. Es hat sich herausgestellt, daß hier sehr sorgfältig verfahren werden muß. Bei der Mischung von Kieselgur und Phosphorolypolymerisationskatalysator entsteht ein verhältnismäßig trocken aussehendes Pulver, das beim weiteren Mischvorgang feuchter und feuchter wird und schließlich zu einem vollkommen leimartigen Klump anläuft, der praktisch nicht feuchter ist. Die Zugabe von Staub verbesserte anfänglich diese Verhältnisse nicht, bis wir den Versuch machten, durch sehr lange Mischen und durch Zugabe verhältnismäßig großer Staubmengen hin, durch Hinsetzen von Staub in die ursprüngliche Masse, bessere Früchte zu bekommen. Es zeigte sich, daß es möglich ist, bei richtiger Mischung des Staubanteiles einseitig und des Wassergehaltes der Phosphorolypolymerisationskatalysator, bei Anteilen von etwa 7/8 bis 1/8, Massen zu bekommen, die hervorragend plastisch sind und sich ähnlich wie Glasur oder Plastilin verhalten, die sich leicht durch Lehnen zischen lassen und in jeder Hinsicht ausgezeichnete Qualitäten sind. Gegenüber dem nur unvollkommen durchgemischten Masse haben diese Formlinge die Eigenschaft, daß sie ohne weiteres auf Trockentemperaturen von 250 bis 270° getrocknet werden

- 2 -

lassen. Die Trocknung bei dieser Temperatur erfordert allerdings eine Zeit von ca. 24 Stunden.

2.) Es wurde weiterhin der Versuch gemacht, von dem sehr groben Staubungen, die für den oben geschilderten Vorgang erforderlich sind - es handelt sich hierbei um Staubungen etwa im Verhältnis 5 Teile Staub zu 1 Teil Frischkontakt - heruntorzukommen. Das wurde dadurch erreicht, daß die Phosphorsäure, die als solche wegen ihrer außerordentlich korrosiven Eigenschaften schwer einzuropfen ist, zuerst mit Kieselsäure vermischt wurde und in dieser Mischung bei ungefähr 170 bis 180° getrocknet wurde. Die ursprüngliche Masse wurde für diesen Zweck auf 100% ausgetrieben, was außerordentlich leicht geht, und für etwa 12 bis 15 Stunden bei 170° in dem Trockenschrank getrocknet. Nach dieser Vortrocknung sind nur noch wesentlich kleinere Staubungen für die Plastifizierung der Massen notwendig, und man kommt nun mit Mengen von 1:1 bis 1:2 vollkommen aus. Es ergibt sich so die Möglichkeit, die Masse so weit vortrocknen, daß man mit dem natürlich beim Brechen der Stängel anfallenden Staub auskommt, um die Plastifizierung zu erreichen.

3.) Es stehen Versuche aus, von vornherein mit höher konzentrierten, ca. 100%igen Phosphorsäuren zu arbeiten. Diese Phosphorsäuren werden von de Haan geliefert. Der Arbeitsgang stellt sich nach diesen Beobachtungen zumeist folgendermaßen dar:

Phosphorsäure und Kieselsäure werden vermischt und in einem besonderen, auf 170° gehaltenen Trockenschrank vortrocknet. In demselben Schrank wird dann die vortrocknete Phosphorsäure-Kieselsäuremischung mit Staub zusammen plastifiziert und geht schon durch eine Stampfmaschine. Die Stängel von der Stampfmaschine lassen in einem 2-Trockenschrank, der auf 270° gehalten wird, 24 Std. vortrocknen. Sie werden dann getrocknet und abgerieben. Der Staub wird fein gemahlen und geht in die Plastifizierung zurück. Da man mit Mischungen von ca. 1 Teil zu rechnen hat, empfiehlt sich die Wahl eines Mischers von

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 3 -

700739

002023

ca. 100 l Größe. Alle anderen Apparate und Abmessungen
bleiben gegenüber dem vorigen Vorschlag unverändert.

1900 VL 29

Durdschrift

Ihrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Rg/Mn.

39/9/4

002024
den 7. September 1939.

IX an Kelling

8/16
K

00740

Geheim!

Besenden: Prof. Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Hipl.-Ing. Wilke

Bericht

Über „verdichtete“ Kontakte in Rahmen der
Armatisierung von I. - Wasserstoffen.

Bei den Armatierungsversuchen in der halbkugelförmigen
Anlage wird die bei der Reaktion entstehende Katalysatormenge
während der Regenerierung verbrannt. Die dabei entstehende
Wärme wird durch zwischen dem Reaktionsraum, die aus Messing-
blech bestehen, befindliche Millimetermessung abgezogen und
während der nachfolgenden Reaktion, die ja ebenfalls verläuft,
wieder abgegeben. Bei einem Verhältnis Millimetermessung + In-
sulationsschicht : Kontaktschicht ungefähr 65 : 35 Vol. % des Gesamt-
kontaktraumes wird praktisch die gesamte, bei der Regenerierung
des Kontaktes entstehende Wärme gespeichert, ohne daß eine
schädliche Beschädigung des Kontaktes eintritt. Es ist zu erwarten,
daß man der Schmelze, Versuche anzustellen, ob angestrichelte Kontakte
auch erreicht werden könnte, wenn die gesamte Millimetermessung
verkleinert und von gleichem Durchmesser wie der Kontakt
des Katalysators mechanisch beigelegt würde.

Versuchsaufbau wurde durchgeführt: Millimetermessung ge-
braucht wurde auf 1 - 3 mm verkleinert, abgesetzt und durch von
sichtigen Schichten den Kontakt (K_{100/1}) beigelegt. Zusammen-
setzung: 40 Vol. % Kontakt, 60 Vol. % Millimetermessung. Anodenraum
als Inertatmosphäre nach Regeneriert bei 600° kalibriert ange-
bracht. Korngröße ebenfalls 1 - 3 mm, Zusammensetzung 40 Vol. %
Kontakt (K_{100/2}), 60 Vol. % Mg. Es wurde wieder durch verkleinerte
Schichten geübt, so daß eine völlig gleichmäßige

- 2 -

00741
002025

Verteilung zwischen Magnosit und Kontakt erreicht wurde. Die Versuche wurden in Labormaßstab durchgeführt - Kontaktpaare 3 -. Die Kontakte selbst waren vorher für sich allein geprüft worden und zeigten eine normale Durchschmittaktivität, d.h., bei 450° und 10 Vol.-% Belastung wurden 41% Aromaten erhalten. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I (Millimeter) und Tab. II (250) enthalten.

Tabelle I.

Kontakt- paar- belastung	wahre Kontakt- belastg.	Reak- tions- temp.	Reak- tions- temp. dabei	Vol.-% H ₂ im Ar-	Vol.-% Ar-	Gew.-% Flüssig- schwefel	Gew.-% CS ₂ - Schwefel
9 %	22 %	490°	60°	67,5	60	66	17,3
18 %	44 %	495°	60°	69,1	60,5	60,2	7,7
22,5 %	55 %	490°	60°	90	50	62,5	6,7

Tabelle II.

15 %	37 %	475°	60°	89	36,5	63	7,2
22,5 %	55 %	495°	60°	89	53,5	60	—

Beim letzten Versuch war das Reaktionsrohr defekt, so daß die unangewiesenen Verluste bedeutend höher als gewöhnlich waren. Sämtliche Werte sind ohne unangewiesene Verluste gerechnet.

Als wahre Kontaktbelastung ist das Verhältnis von Einsatz/Std. : tatsächlich vorhandene Kontaktmenge, also abzüglich des Inertmaterials, zu verstehen. S.B. errechnet sich bei 9 % Kontaktbelastung die wahre Kontaktbelastung folgendermaßen:

Gesamtkontaktmenge 670 cm.

40 % davon sind K_{150/1} = 100 "

Einrichtmenge bei 8% B-Belastung = 24 "

Wahre Kontaktbe-
lastung also = $\frac{24}{100} = 24\%$

Das überraschendste Ergebnis obiger Versuche war die Tatsache, daß durch Zugabe des Inertmaterials während der Aromatisierung festgestellt werden konnte, sondern im Gegenteil, noch ein geringer Anstieg zu verzeichnen war.

100742
002026

Eigentlich hätte man annehmen können, daß bei einer hohen Kontaktbelastung von 55 % die Aromatisierungstemperatur weit höher liegen würde. Bei früheren Versuchen ging Menge von Inertmaterial war festgestellt worden, daß bei 40 % wahrer Kontaktbelastung die Aromatisierungstemperatur für 40 Vol.-% Aromaten ungefähr bei 510° lag. Bei diesem Versuch war aber die Zusammensetzung des Ladegases nicht gut gewesen es wurden nur SiH_4 in Ladegase gefunden gegenüber 89 - 90 % bei den "verdünnten" Kontakten.

Ein Gemisch von 40 % Kontakt und 60 % Inertmaterial ergibt in Laborversuchen bei sonst völlig gleichen Bedingungen also mindestens den gleichen Vol.-% Gehalt an Aromaten wie der Kontakt ohne Verdünnungsmittel.

Über die Haltbarkeit so hoch belasteter Kontakte kann in Moment noch nichts gesagt werden. Manne soll die Prüfung anderer Mischverhältnisse zu einer späteren Zeit geschehen.

feh. Rotherj
Rauw

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

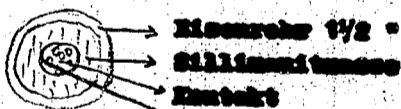
000743

002027

Fachtrag.

Veranstehende Versuche waren aus dem Grunde ausgeführt worden, um festzustellen, ob der Sillimanitmasse besondere kochende oder zerstörende Eigenschaften zukommen, da Sillimanit als Auskleidungsmaterial für die Kontaktkammern bei der Arsentisierung vorgesehen war. Die überraschend guten Resultate der geschilderten Versuche und die schlechten Ergebnisse mit der ungetrockneten Sillimanitmasse in der halotechnischen Anlage gaben Veranlassung, nach der Ursache dieser Verhältnisse zu suchen. Es wurden also in Folgenden die Eigenschaften der ungetrockneten Sillimanitmasse bei Arsentisierungsversuchen überprüft. Gleichzeitig sollte auch festgestellt werden, ob Vanadium, das zum Verkitten in Mischung mit Asbest verwendet werden war, besondere kochende bzw. zerstörende Eigenschaften besitzt. Folgende Versuche wurden noch durchgeführt:

- 1.) 400 g Sillimanitmasse, ungetrocknet und getrocknet mit 4 g H_2 , H_2O überzogen auf kochende und zerstörende Eigenschaften geprüft.
- 2.) Sillimanitmasse, ungetrocknet und getrocknet (1 - 3 mm) als Verfüllungsmittel zum Kontakt K 120a eingesetzt. (Als Parallelversuch zur Al_2O_3 Sillimanitmasse.)
- 3.) Eisenrohr mit Sillimanitmasse ringförmig ausgekleidet, getrocknet, mit Kontakt (K 120a) gefüllt und auf Erweichungs- und Kohlenstoffbildung untersucht.



Querschnitt Durchmesser des Kontaktrohrs 22 - 23 mm.
Versuch 1 und 2 wurden in dicken Glasröhren von ca. 17 - 18 mm Durchmesser ausgeführt, Kontaktvolumen 200 ccm.
Kontaktvolumen bei Versuch 3: 560 ccm.

- 2 -

000744

002028

Versuch 1 zeigte, daß H_2 , SiO_2 - wenigstens in diesen geringen Mengen - keinmal kackende und zerströmende Eigenschaften besitzt. Die Michte blieb unverändert, die Flüssigkeitsanteile betrug 98,0 %. An H_2 wurden 1,7% Kohlenwasserstoffe + H_2 erhalten, Gesamtzusammensetzung 22% H_2 , 5% $C_{12}H_{26}$, 3% $C_{14}H_{30}$, Rest H_2 ; davon dürfte aber noch ein Teil Flüssigprodukt sein. Die ungewissenen Verluste beliefen sich auf 0,3%. Im Gegensatz zu dem großen Nachteil, die bei geringen Mengen Alkali in dem Kontakt auftrat, scheint Alkali auf Inertmaterial keinerlei schädlichen Einfluß auf L-Wasserstoffe zu besitzen.

Versuch 2 sollte der Feststellung etwa vorhandener Unterschiede zwischen gebranntem und ungebranntem Sillimanitmasse dienen. Es konnte angenommen werden, daß mit dem gebrannten Material die Aromatisierung schlechter verlaufen würde. Eine vergrößerte Krackung in den Hohlräumen der ungebrannten Sillimanitmasse war von vornherein wahrscheinlich, eine stärkere C- Abscheidung immerhin möglich. Das beides zutraf, zeigt Tab. I, die ja 2 Versuche mit gebranntem und ungebranntem Sillimanitmasse bringt. Der Kontakt war der gleiche, das Verhältnis Kontakte zu Inertmaterial stets 40 : 60 Vol.-%.

Tabelle I.

Kontakt- raum- belastg.	wahre Kontakt- belastg.	Reak- tions- temp.	Reak- tions- dauer	Vol.-% H_2 im Eingang	Vol.-% in Aus- gang	Gew.-% Flüssig- subst.	Gew.-% C ₁₂ - C ₁₄
a (10%)	44%	495°	60'	89,1	60,5	80,2	1,7
(22,5%)	55%	>490°	60'	90	50	82,5	5,7
b (10%)	44%	495°	60'	85	25	83,5	5,2
(22,5%)	55%	500°	60'	85	27,5	82	5,2

a bedeutet die Ergebnisse mit gebranntem, b mit ungebranntem Sillimanitmasse. Unter gebrannt ist längeres (ca. 24 Std.) Erhitzen auf ungefähr 1900° zu verstehen, während das ungebrannte Material nur geformt, getrocknet und 1 Std. auf 900° erhitzt wurde.

Aus Tab. I ist klar zu ersehen, daß der gebrannte Sillimanitmasse unabhängig der Versuch zu geben ist. Unter sonst gleichen Bedingungen sind die Aromatengehalte ähnlich zu sein.

- 3 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 3 -

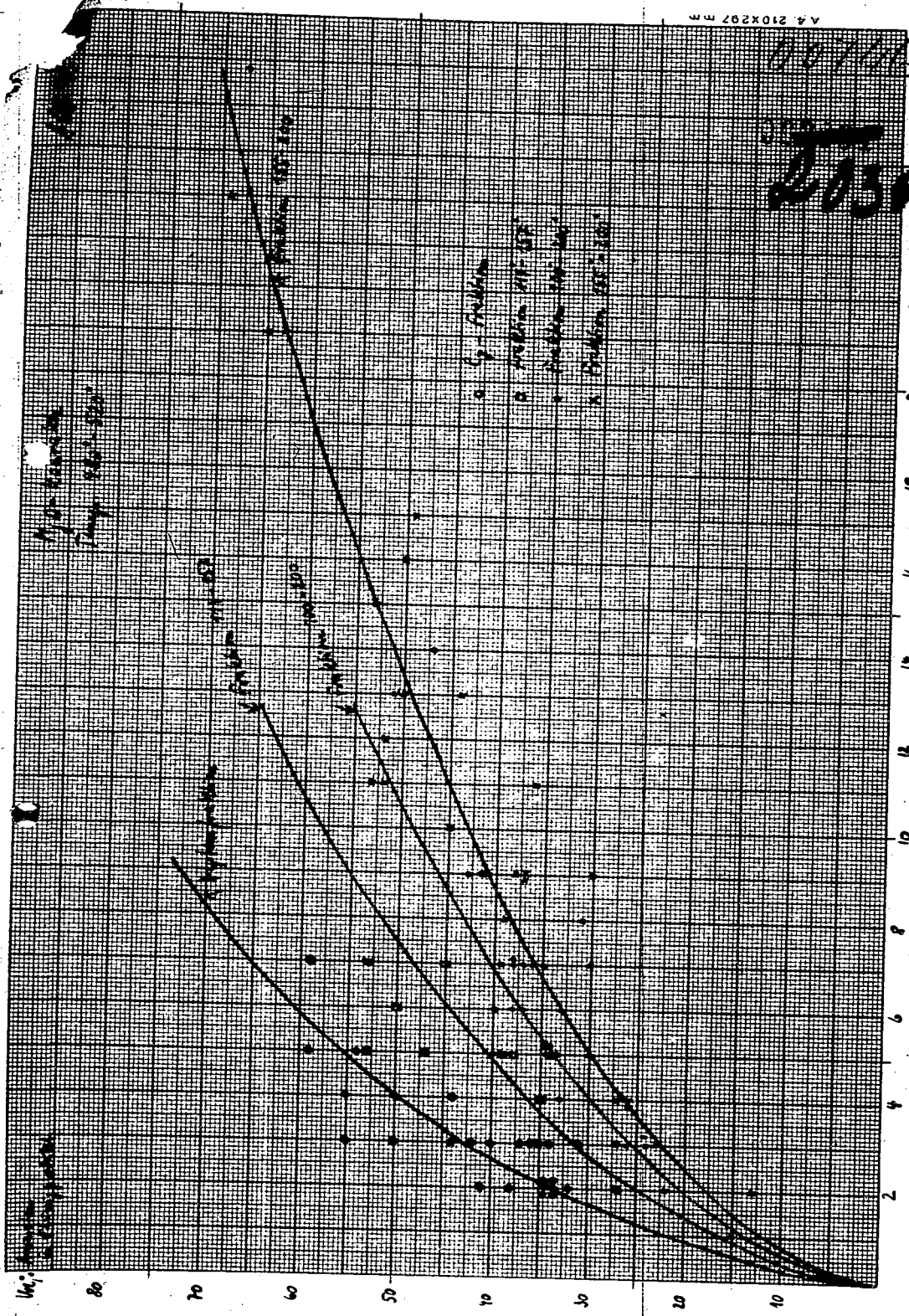
700745
092329

wie bei dem ungebrannten Material. Trotzdem sind die ange-
wiesenen Verluste praktisch die gleichen. Auch die Flüssigkeits-
besten unterscheiden sich nicht wesentlich.

Damit ist die Frage, ob gebrannte oder ungebrannte
Sillimanitmasse, eindeutig zu Gunsten der ersteren entschieden.

Versuch 3 bestätigte im wesentlichen die Erfahrungen,
die schon bei Versuch 2 mit der ungebrannten Sillimanitmasse
gemacht werden waren. Auch hier war die Aromatisierung gering
(bei 480° 24,5 Vol.% Aromaten) bei einer Kontaktbelastung von
20%. Im Endgas betrug der H₂-Gehalt nur 82%. Auch die ange-
wiesenen Verluste waren mit 8,4% sehr hoch und daher die
Flüssigkeitsbesten mit 82% bei nur 24,5% Aromaten im Verhältnis
zu gebrannter Sillimanitmasse viel zu gering. Die Reaktions-
dauer betrug bei diesem Versuch nur 45 Min. Die Versuche über
die Anwendbarkeit von gebrannter Sillimanitmasse oder anderen
keramischen Stoffe als Auskleidungsmaterial für Kontaktkam-
mern und als Inertmaterial in gekörnter Form für Kontakte
werden weiter fortgeführt.

gez. Rottig.



60700
 2030
 24
 22
 20
 18
 16
 14
 12
 10
 8
 6
 4
 2

①

24

22

20

18

16

14

12

10

8

6

4

2

0

0

0

0

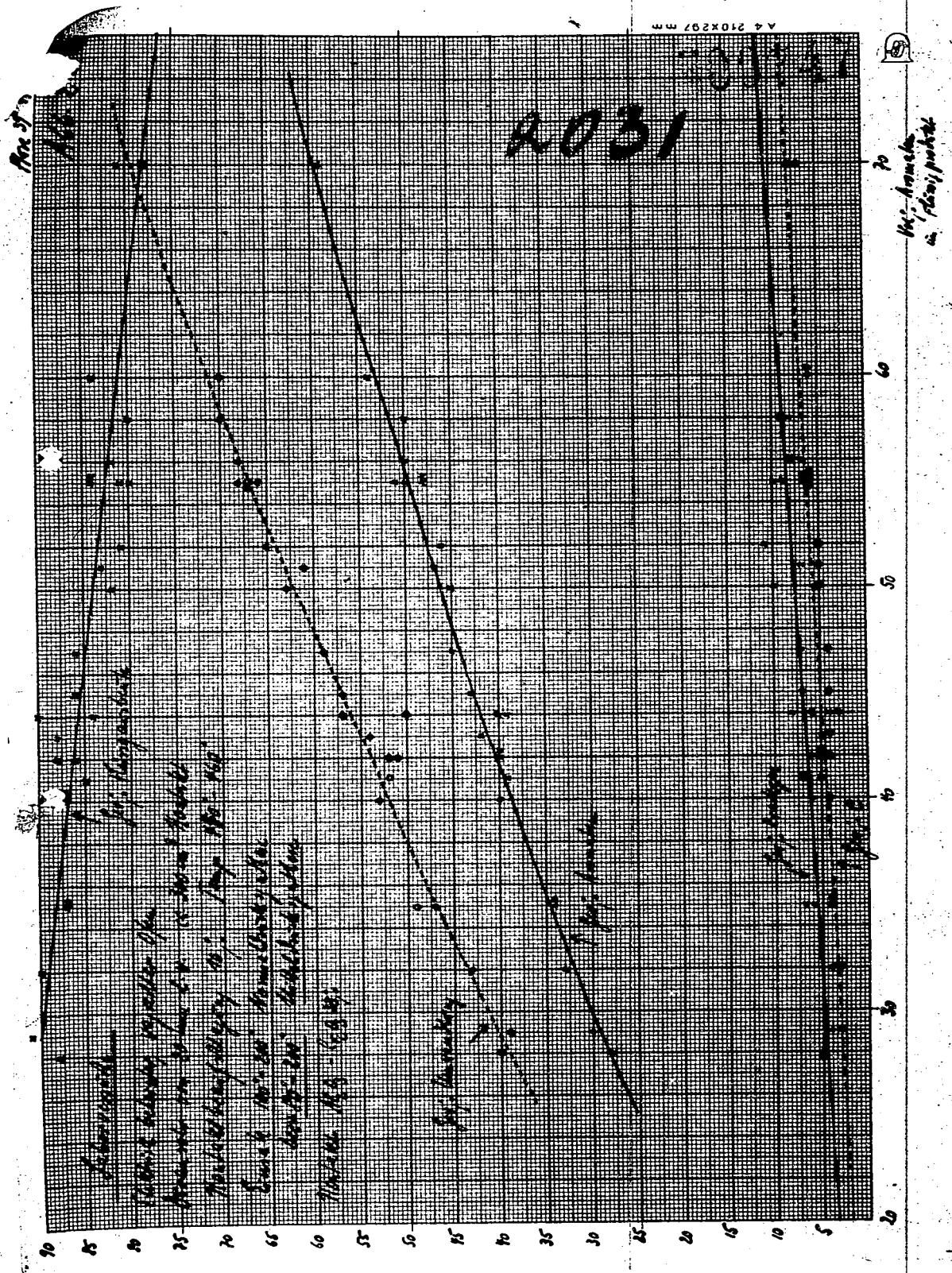
0

0

0

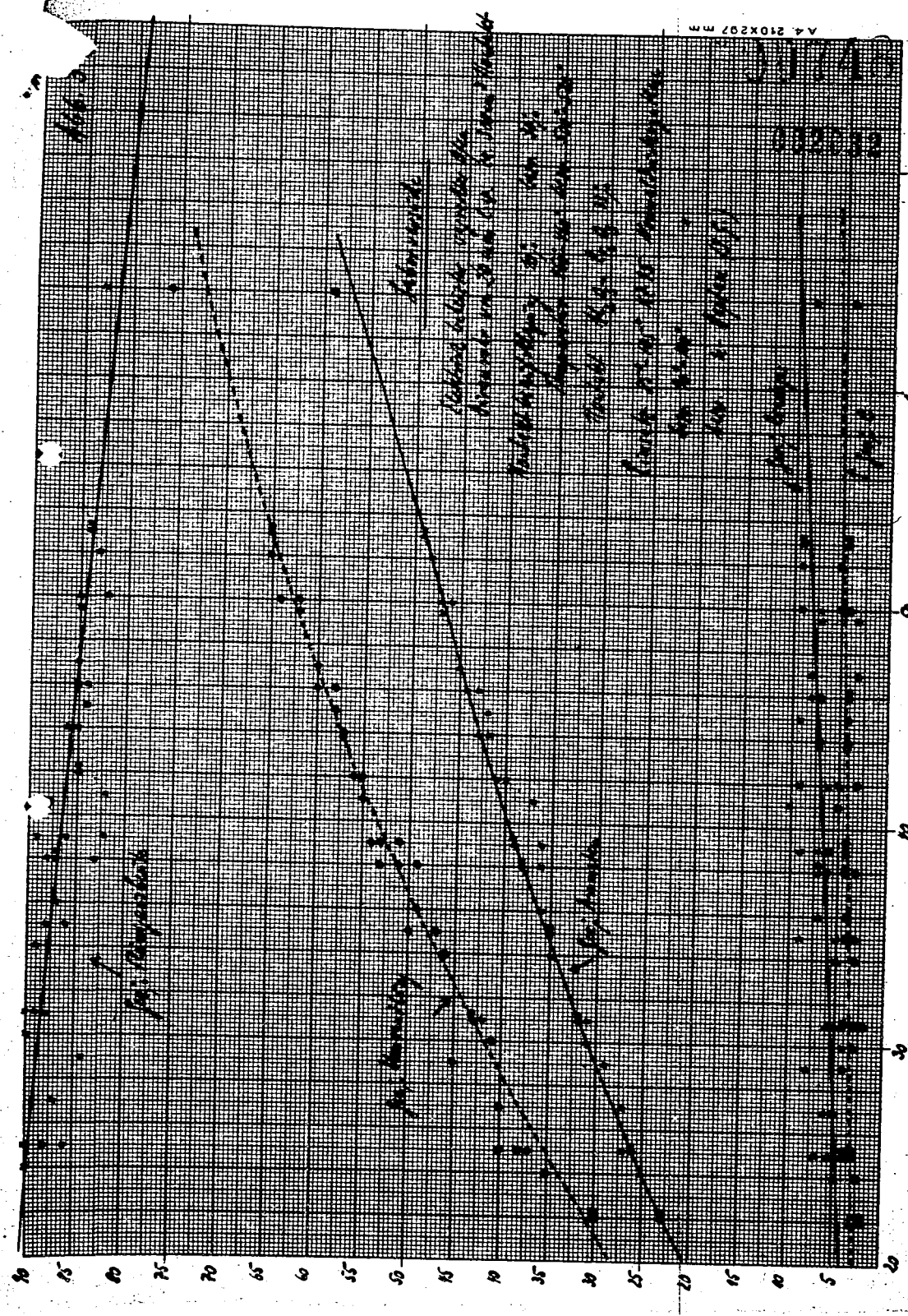
0

0



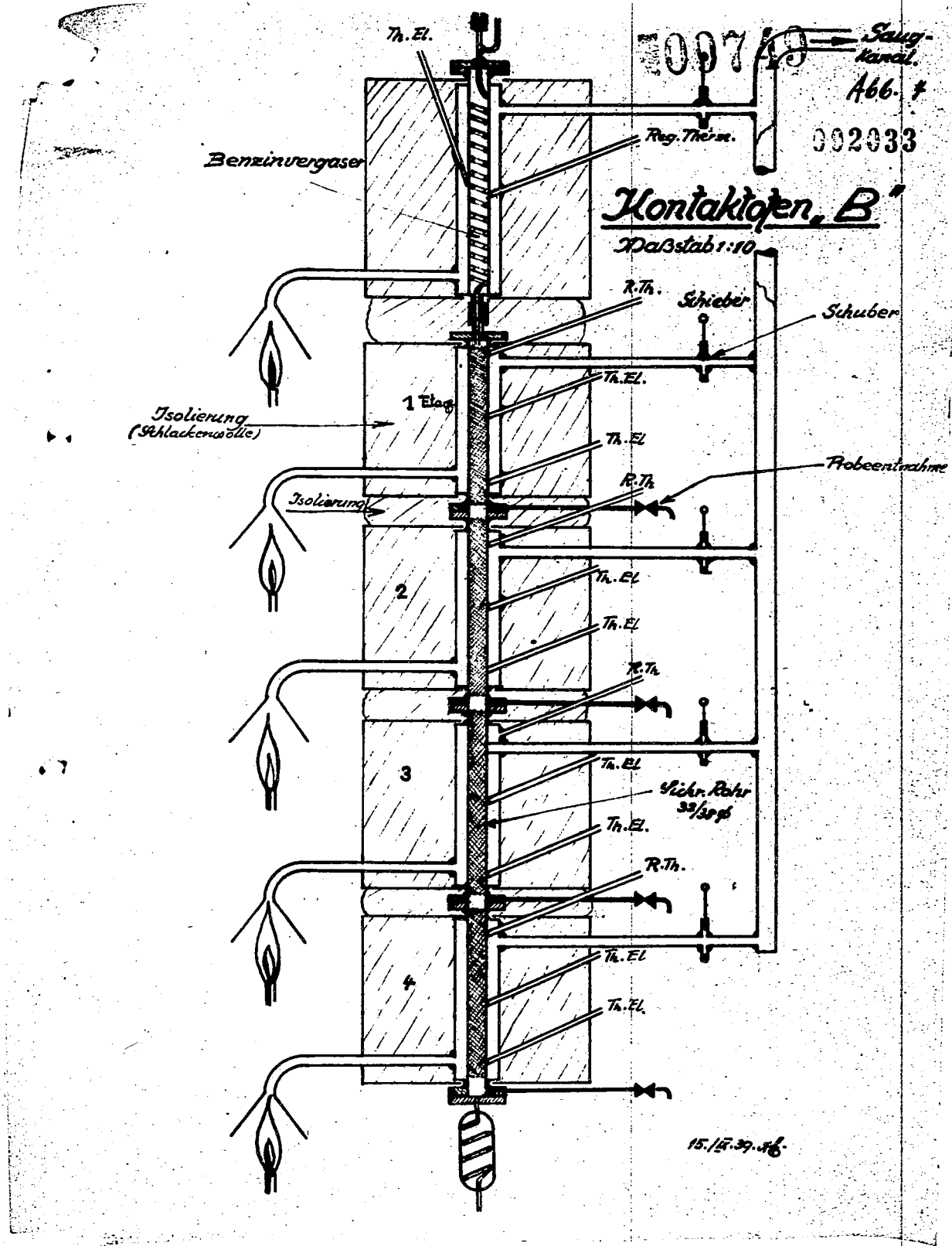
20
 60
 50
 40
 30
 20
 10
 5

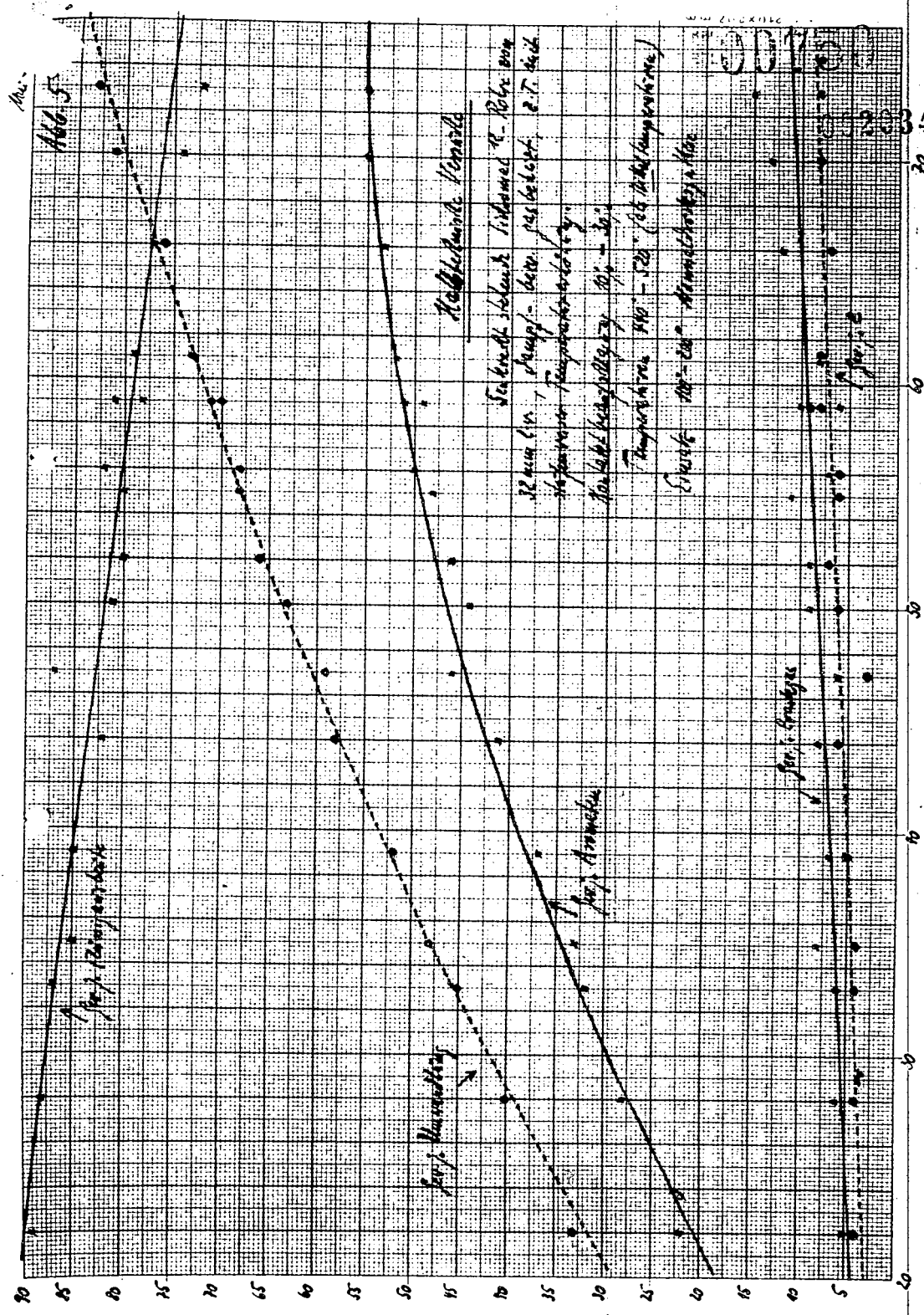
40



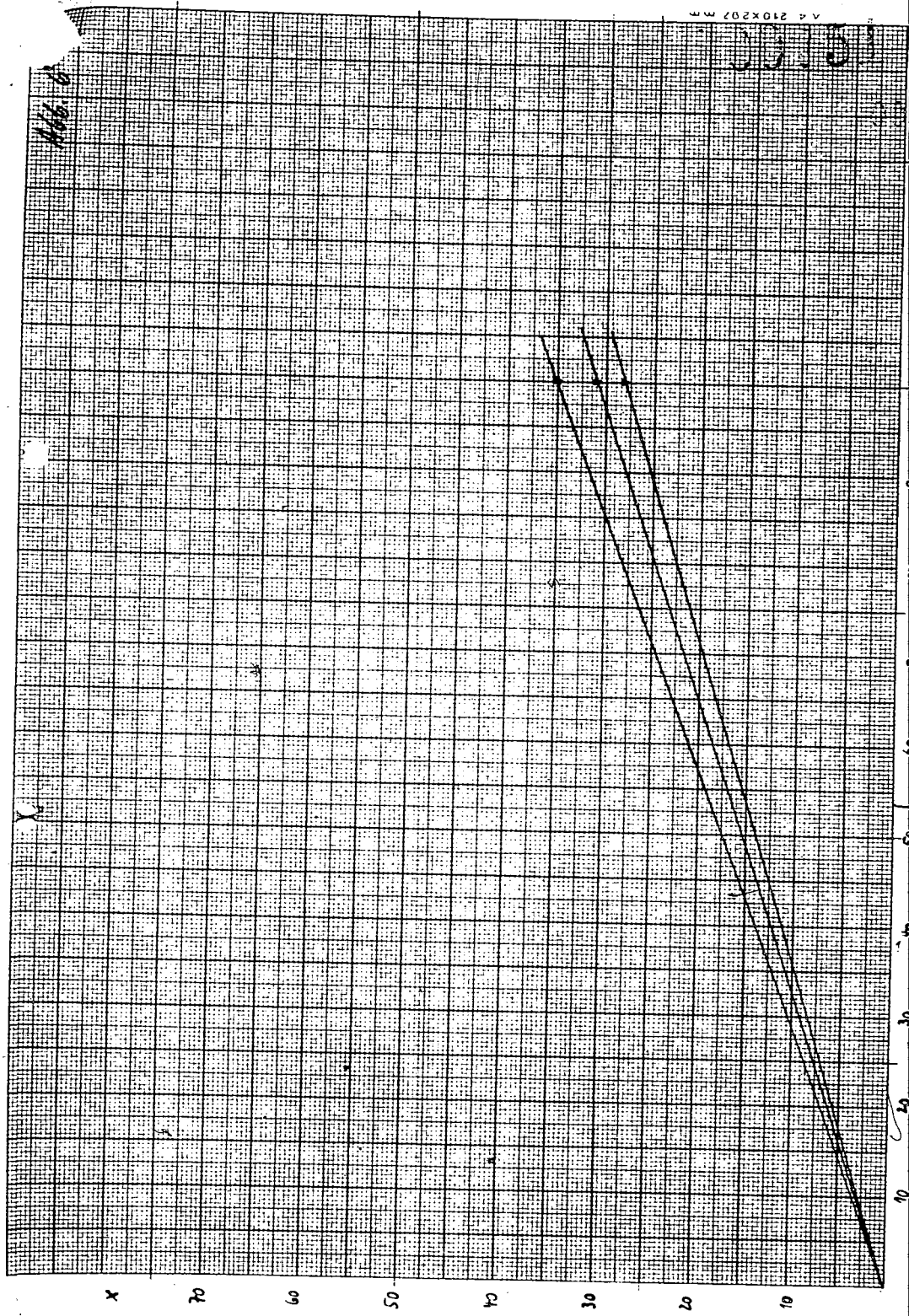
A 4 210x297 mm

70
 Bei Annahme von
 Schmelzpunkt





h; h₀ in Pa
h₀ = h₀ + h₀

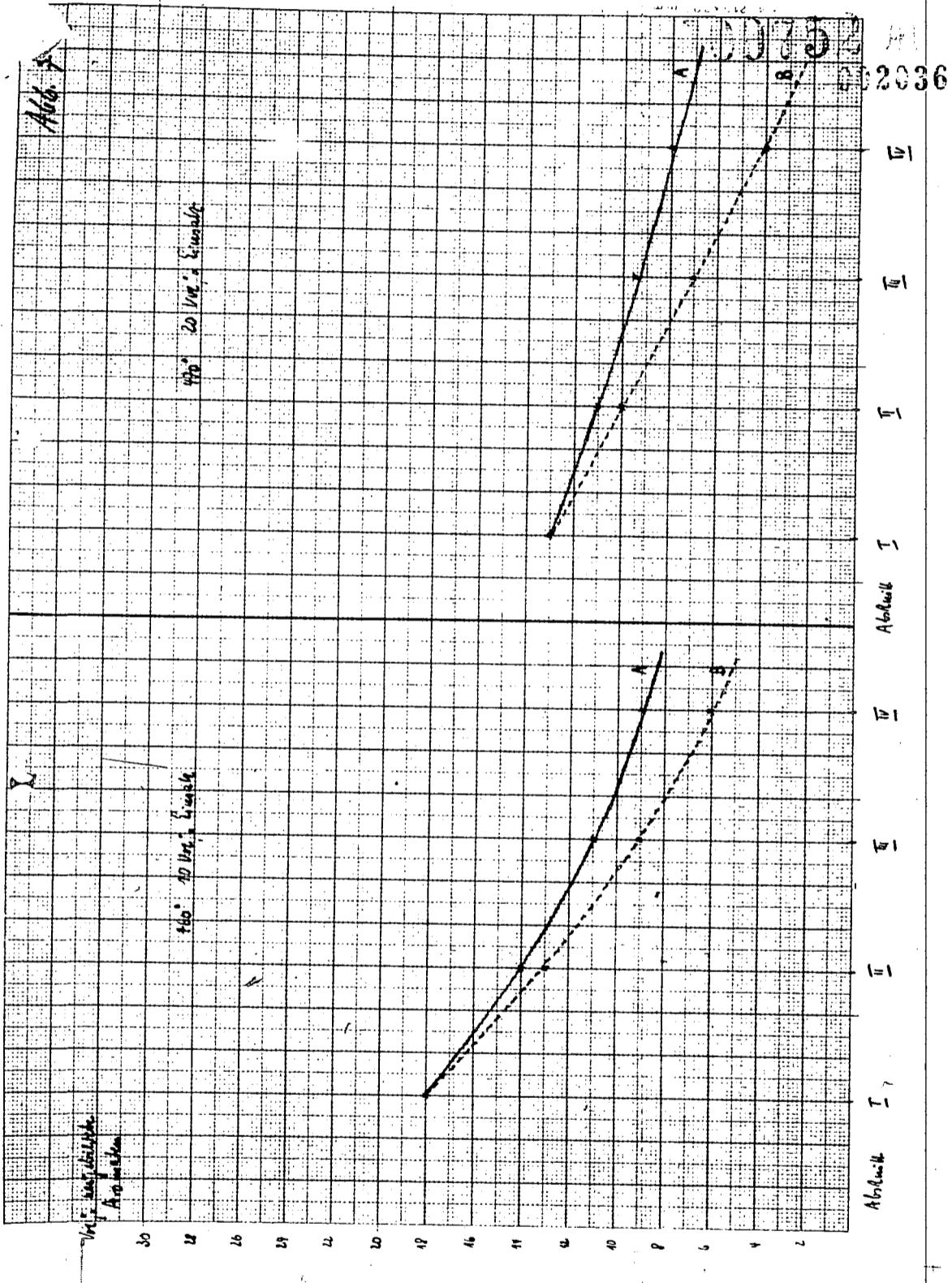


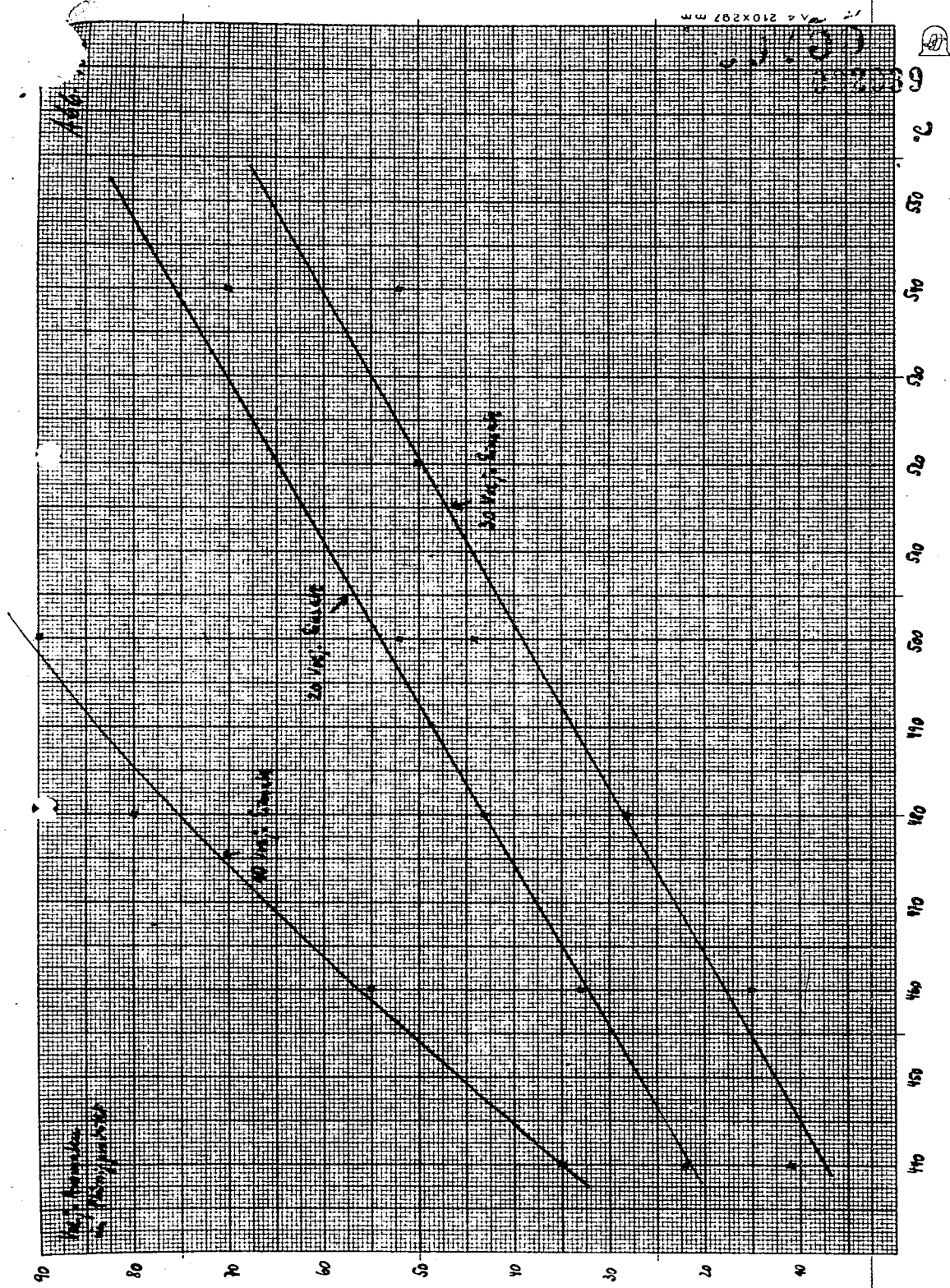
2935

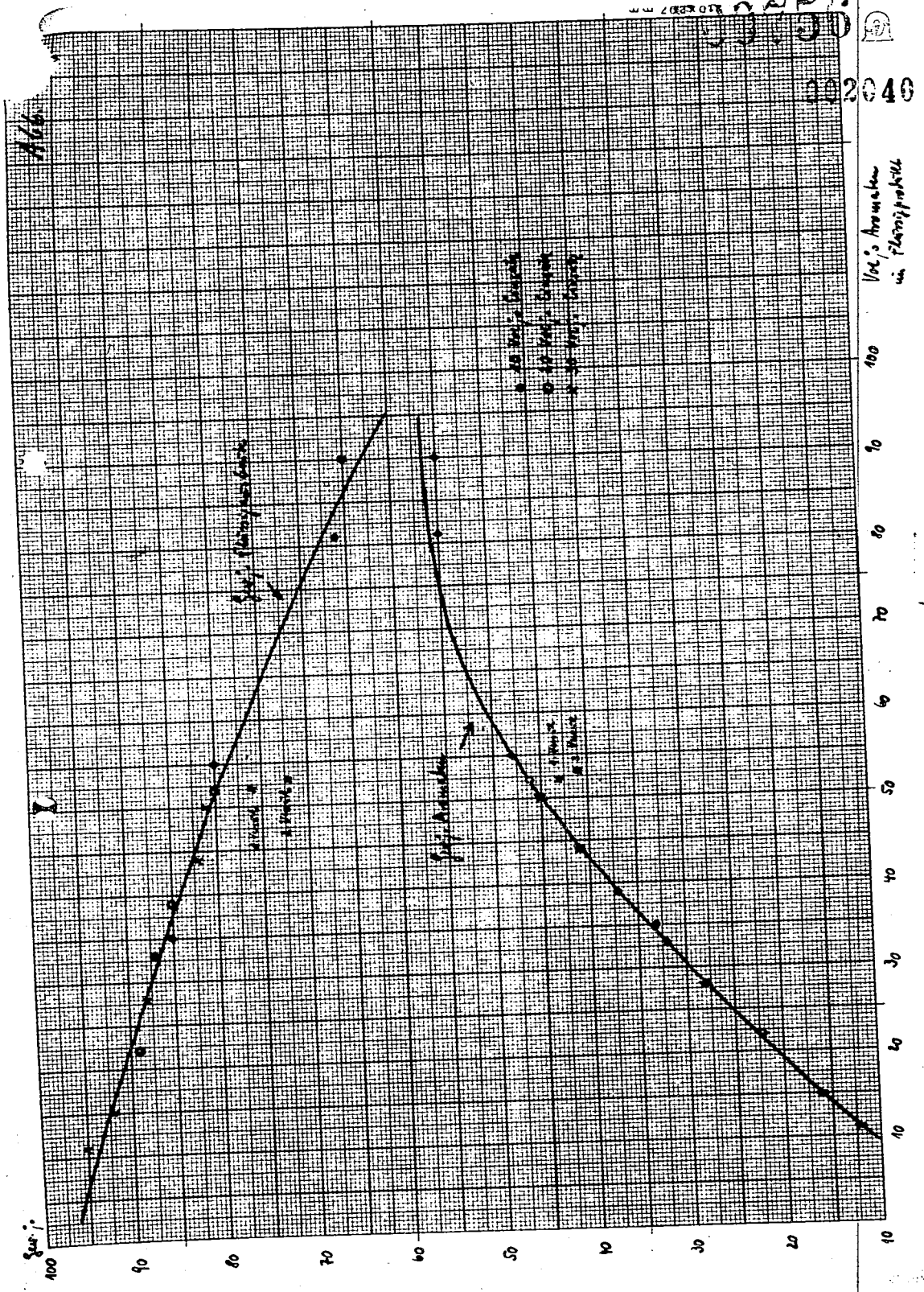
a

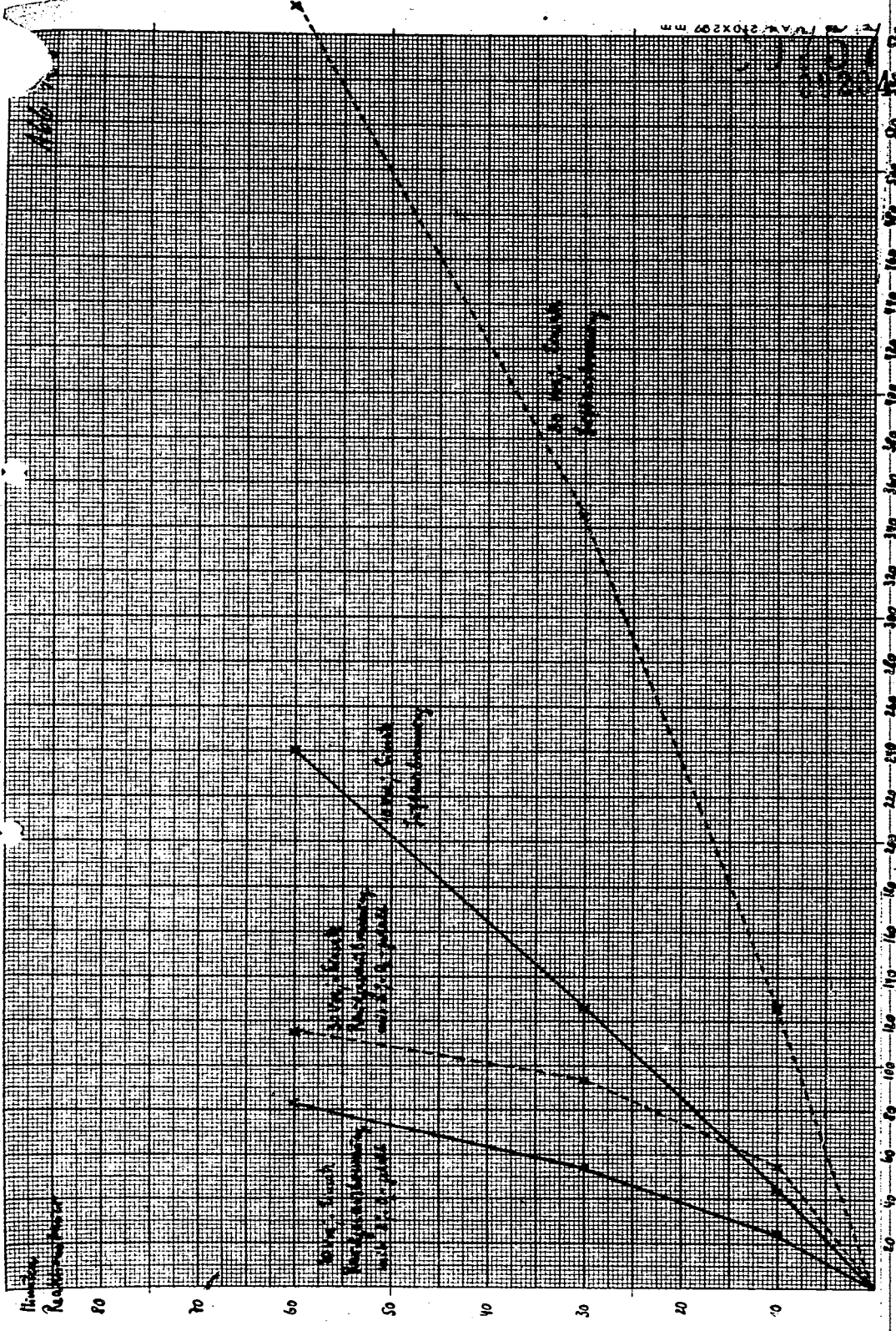
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

X 70 60 50 40 30 20 10



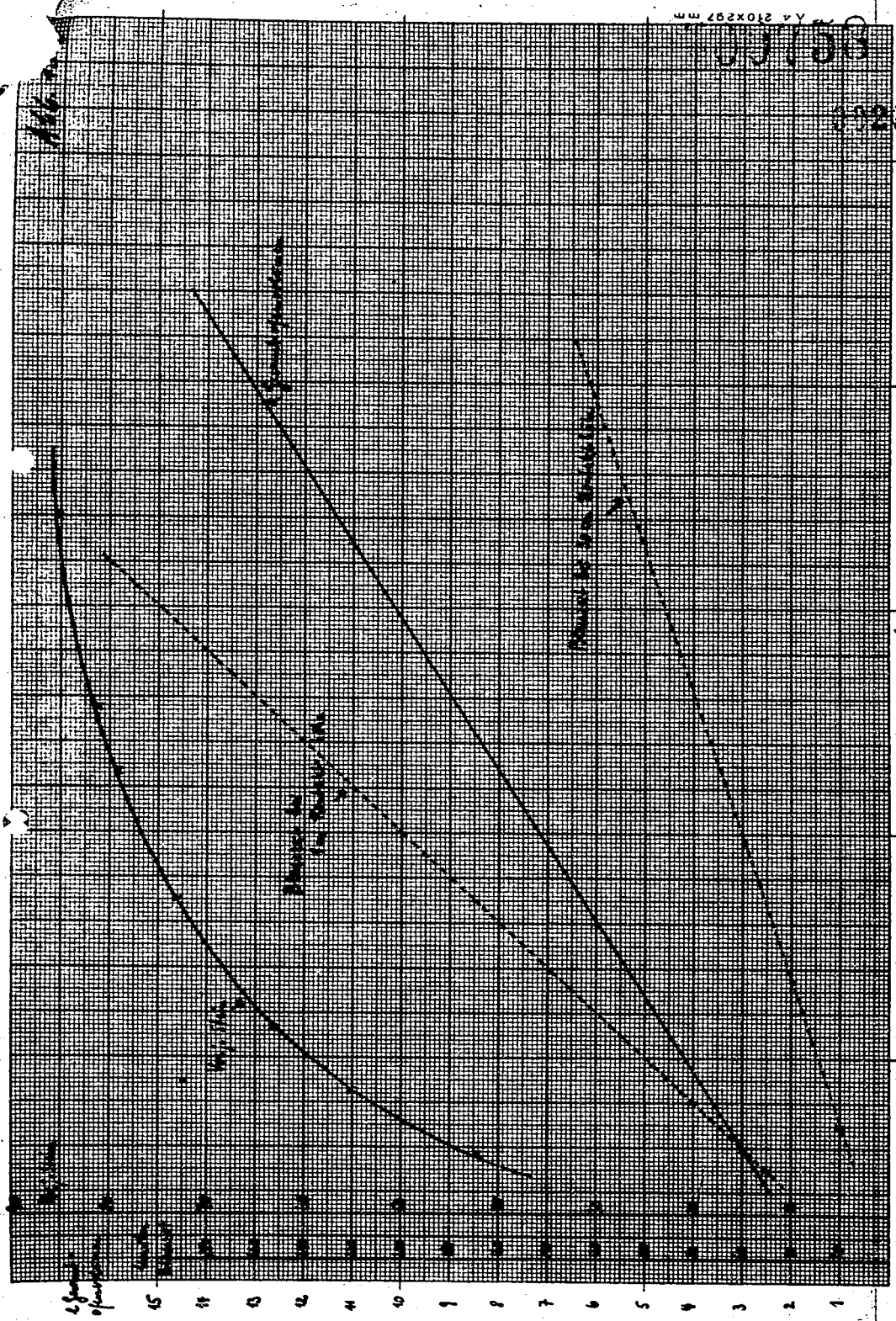






⑤ 2. Temperaturabhängigkeit

+



42

in 2 units
for 1 kg = 176 Newtons

20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360

logarithm

15

14

13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

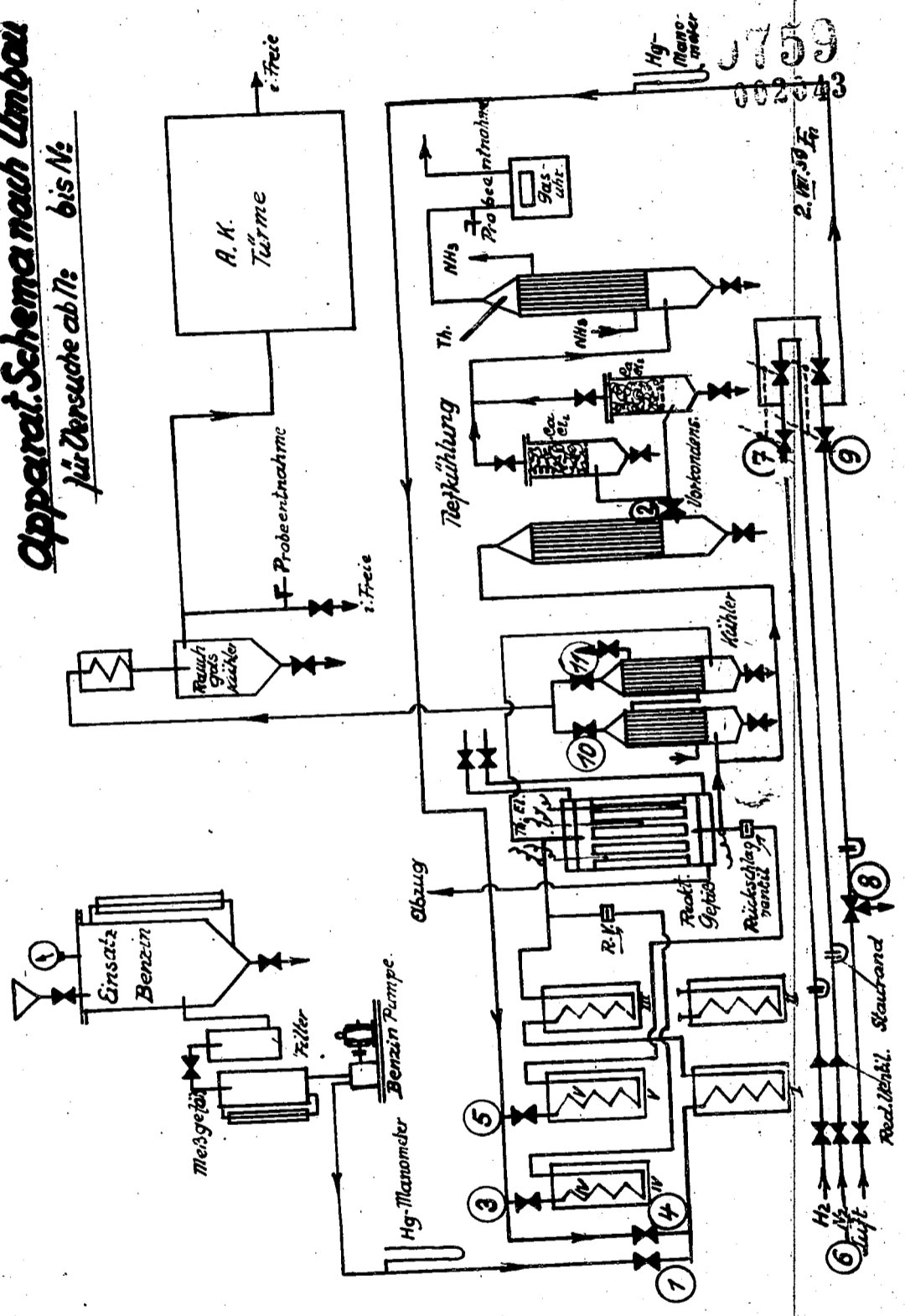
3

2

1

106

Apparat. Schema nach Umbau für Versuche ab 17: bis 18:



Hg-Manometer

A. K. Turme

F. Probeentnahme

i. Freie

Einsatz Benzol

Filter

Messglas

Hg-Manometer

Benzol-Pumpe

Abzug

Tropfkühlung

Gas-Uhr

Probeentnahme

NH₃

Th.

NH₃

Überkondens.

Rührer

Rezi.

Staufwand

Rückschlagventil

H₂ Luft

Rezi. (Nhl.)

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

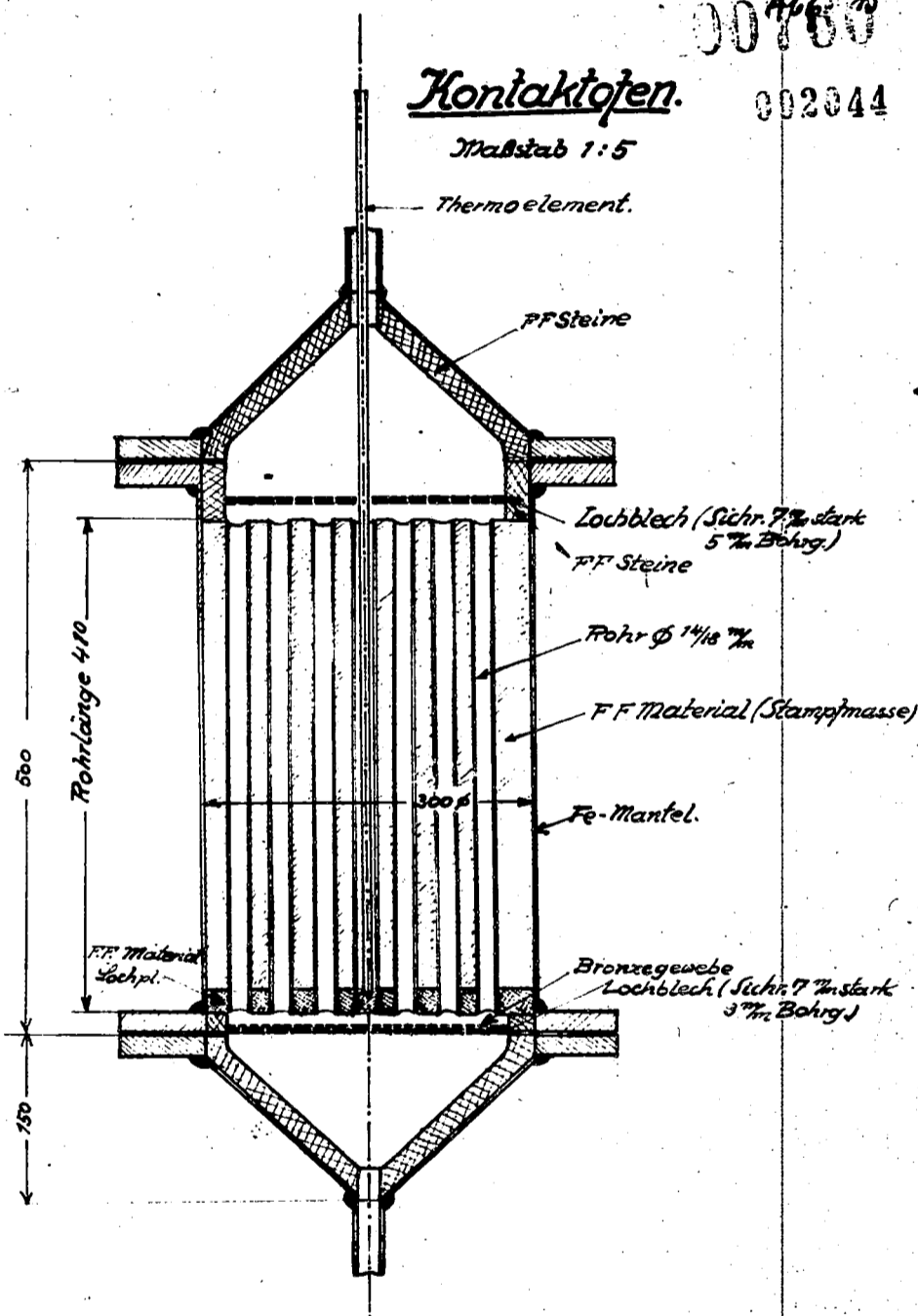
98

99

100

00160
002044
Kontaktlojen.

Maßstab 1:5



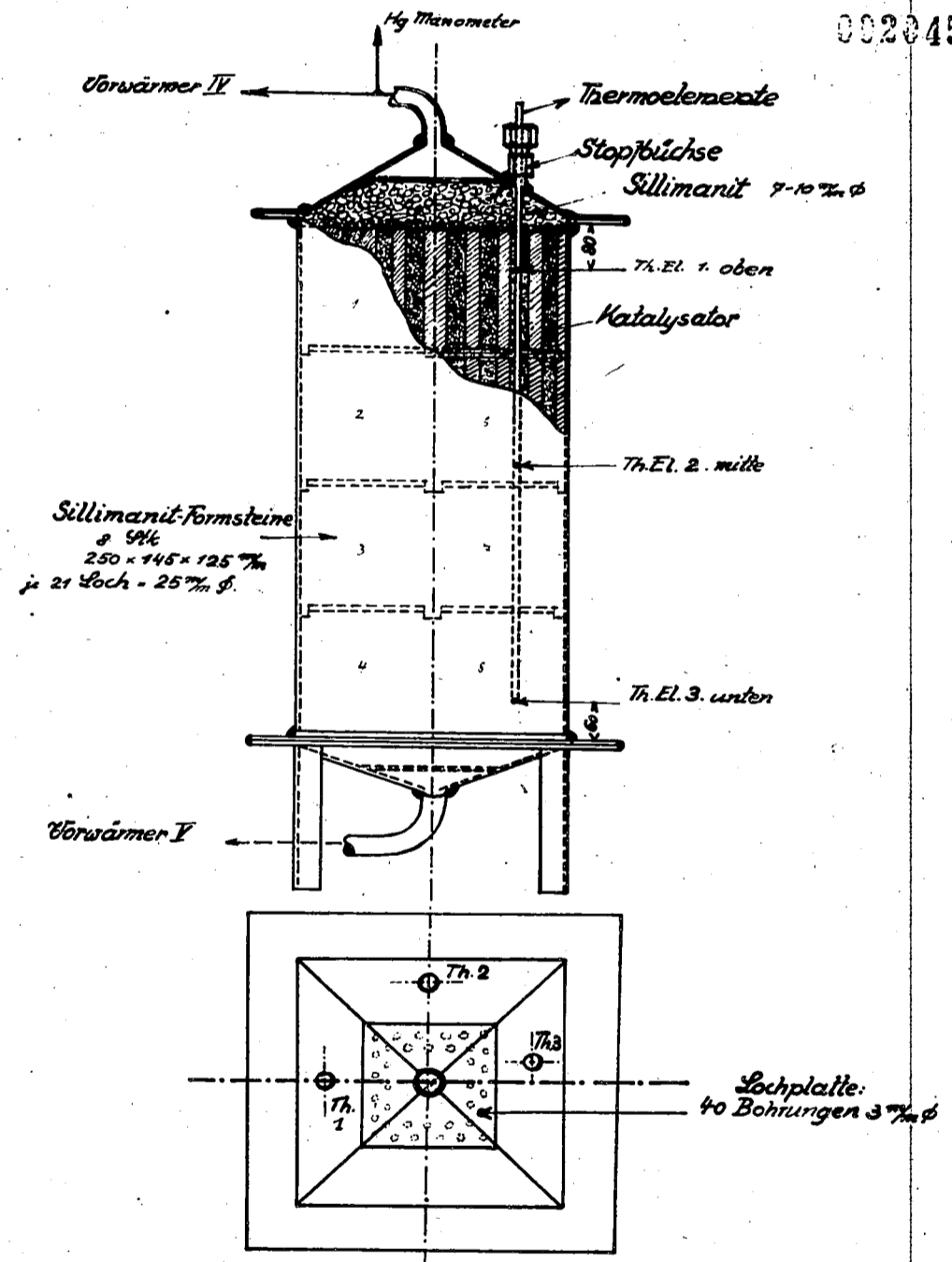
14/12.30 P6

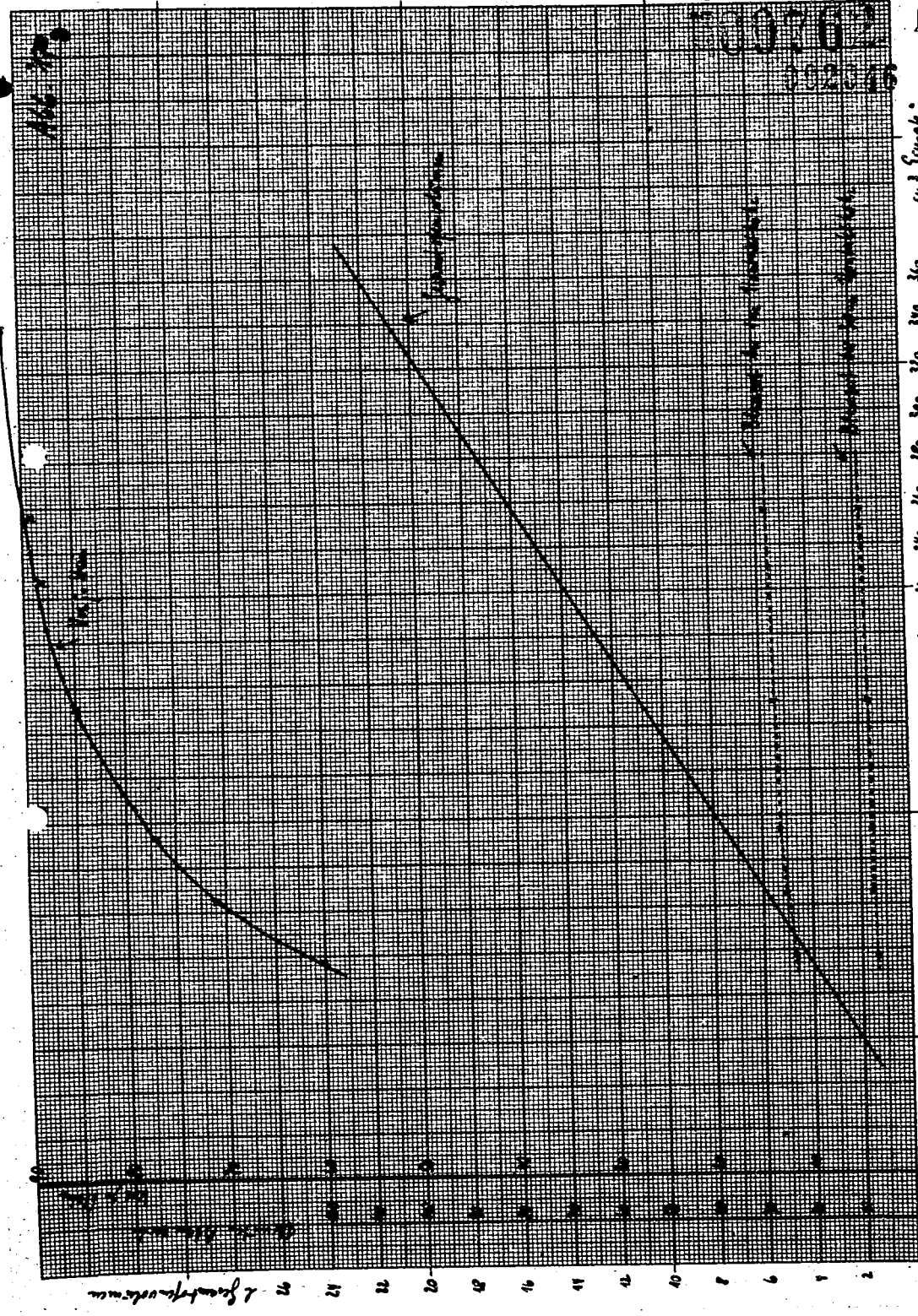
Kontaktöfen.


Maßstab 1:5

Abb. 16

002045





100762
 002048
 " am 3. Straß" 
 der 1. by M. K. H. = 172. 11. 1948

Lichtausbreitung

