

40/11/4

26.11.40

903183

Tz.  
V4  
K

Herrn Professor **M a r t i n**  
**Dr. H a g e m a n n**  
**Direktor A l b e r t s**  
**Dipl.-Ing. v. A s b o t h**  
**Dr. S c h u f f**  
**Dr. V e l d e**  
**Dr. G o e t h e l**

Über die Herstellung von Olen aus Frischdruckkoks für  
Benzin-Druckkathode (1. Fortsetzung).

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

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

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

1.) Olen 9. 3. Füllung Niederdruck. Benzolbenzin  
lauf 1 + 2. 4./5.10.40 (Anl.1)

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

- 2 -

00800  
002184

Chlorcalcium unter reichlicher Kontaktwirkung eine hohe Olschwarte, die durch Abdestillieren des Benzins über aktivierten Al oder über  $\text{NiCl}_2$  bis  $200^\circ$  nicht weiter gesteigert werden kann. Die Feinheit der 3 Vergleichswerte liegt um 2,7%.

2.) Ofen 10. 10. Filtern Mittelfruck. Versuchs Kristall  
1 + 2. 2./3. 10. 40 (Anl. 2.)

Es handelt sich um eine spätere Produktion aus der gleichen Ofenfüllung, über die wir am 31. 10. 40 unter Punkt 5 und 6 berichteten. Untersucht wurden verschiedene übereinanderliegende Destillationsstreifen, lediglich nach Schütteln mit  $\text{CaCl}_2$ . Lt. Anl. 2 nehmen mit steigender Siedelage die Oleringehalte ab, die OH Zahlen dagegen zu:

<u>Fraktion</u>	<u>Oleringehalte nach</u> <u>Kalkschmelze</u>	<u>OH-Zahlen</u>
bis $150^\circ$	63 %	15
150 - $220^\circ$	50 %	34
220 - $275^\circ$	33 %	38,5

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

3.) Ofen 10. 10. Filtern Mittelfruck. Versuchs Kristall  
1 + 2. 14./15. 10. 40 (Anl. 3.)

Ein unter gleichen Bedingungen wie 2.) hergestelltes, nur später geschmolzenes Benzol gab nach Verunreinigung, noch einmal die guten Ergebnisse mit  $\text{NiCl}_2$ -aktiviertem Al bzw. mit

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

	Bericht II.10. Anl. 4	Bericht II.10. dieses Monats Anl. 3	Anl. 3
$\text{SnCl}_2$	62	37	60
$\text{SiCl}_4$	50	21	34
aktiv. Al	49	15	28

4.) 500 l aus Ofen 9 und 10. O<sub>2</sub>-Zusatz. Mitteldruck und Niederdruck (Anl. 4 und 5)

Eine umfangreiche, noch nicht abgeschlossene Reihe befasst sich mit der Verarbeitung eines Mischproduktes, das aus den Öfen 9 und 10 stammt. Als Ausgangsmaterial diente stets das bis  $200^\circ$  abdestillierte Produkt. In es um in erster Linie wichtig erschien, grundsätzlich die verschiedenen Möglichkeiten einer wirksamen Produkt-Verbehandlung abzugreifen, haben wir unter Hinzunahme einer für den Betrieb geeigneten Methode zunächst die behandelten Produkte einfach von dem betreffenden Punkt bis  $200^\circ$  unter Normaldruck abdestilliert. Es bedeutet dies also, dass die niedrig siedenden Anteile des Produktes verhältnismäßig zu wenig von der Wirkung der Destille ausgeht waren und dass die Auswirkung mit steigender Siedehöhe zunimmt. Anlage 4 bringt die wirksamen, Anlage 5 die unwirksamen bzw. unbedeutenden Destille.

Ergebnisse Verbehandlung (Anl. 4) Es befassten sich unsererseits mit Sublimat aktiviertem Aluminium nach

992186  
00398

Zinkchlorid  $ZnCl_2$   
Phosphorpentachlorid  $PCl_5$   
Zinntetrachlorid  $SnCl_4$

Bei allen diesen Substanzen überwiegt sich die einwirkende Reaktion durch eine starke Erhitzung des Reagens. In der grossen Linie gesehen, laufen Ölansätze und Mischung in der Konzentration der Katalysatoren miteinander parallel:

Katalys.	Ausbeute n-Cl	Gleitsch im Kontaktschl.
aktiv. Al	49,3 %	3 %
Zn $Cl_2$	49,4 %	6 %
$PCl_5$	42,8 %	7 %
$SnCl_4$	42,7 %	15 %

Günstig erscheint, dass bei aktiv. Al das gebildete Kontakt-Cl sich offenbar wiederholt verwenden lässt. (3014/5). Nach der Literatur neigt Zinkchlorid besonders leicht zur Verschiebung der Doppelbindung. Bei den gewählten Bedingungen ist dieser Gefahr begegnet; denn das so hergestellte Cl hat eine unverändert günstige Polhöhe von 1,02. - Bei  $PCl_5$  überwiegt der hohe Grenzdruck von 0,90 %. Die Werte für  $RI = 1,33$  und  $VE = 3,33$  weisen auf die Bildung von Phosphorsäureverbindungen in Cl hin. Diese lassen sich jedoch durch eine erhöhte Gabe von Zinkoxyd & Zinnchlorid vermeiden. Am wenigsten kommt für die betriebliche Verwendung wohl die Zinnverbindung in Frage; denn ausserdem ist sie dämpfend, und zudem destilliert sie bei dem niedrigen Siedepunkt des  $SnCl_4$  =  $114^\circ C$  leicht mit über.

Einfluss des Katalysators (Anl. 5). Hier sind zu nennen nur aktivierende Metalle wie Fe, Cu, Zn, Al, Oxide des Mg, Cu, Fe, auch  $Zr(OH)_2$ , N-Alum., Mo-terat. In allen Fällen bildet sich kein Kontakt-Cl und bleibt die Konzentration der Olefine hoch.

Zusammenfassung

Nach unserem ersten Bericht vom 21.10.49 führt die Verbehandlung des unter Druck hergestellten Benzins mit  $\text{NH}_3$  +  $\text{H}_2$  Aktivkohle  $\text{Al}$  oder  $\text{Ni}$ , zu einer wesentlichen Steigerung der Glanzwerte unter gleichzeitiger Bildung von Korkstein. Nach der vorliegenden Arbeit sind fernerhin  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}$  und  $\text{Ni}$  für die weitere Verbehandlung des Benzins geeignet. Durch diese Verbehandlung werden anscheinend Benzinstoffanteile von Alkohalarbeitern, die die Glanzwerte stören, durch Alkohalarbeitern, Anlagerung in Glanz und Wasser u.dgl. entfernt. Es sind noch eine Reihe Verbehandlungen des Benzins durchgeführt worden, über deren Ergebnis wir nach Abschluss berichten werden. Auch lag es nahe, eine Anlagerung der Alkohalarbeitern herbeizuführen, dass man die Produkte der Benzinstoffanteile vollständig bei geeigneter Temperatur über Silicagel, Sauerstoff bzw. Zinnchlorid leitet. Bei der Umsetzung des ersten Kontaktes fiel ein Öl mit einer Viskosität von 2,49 mm. Es war also Verlagerung der Korkbildung oder Isomerisierung zu verbleibenden Korken eingetreten. Das Verhalten von Benzins über Silicagel lässt sich demnach anscheinend wenn nicht zur Erhöhung der Glanzwerte, so doch für die Verbesserung der Korkfestigkeit von Benzins mittels Isomerisierung verwenden.

*Paul Klau*

**Antonia**

400900  
002188

Chem. u. pharm. Werke, Hermann-Fischer-Str. 1, 2  
4/1-10-49

Vers.-Nr.	Vorbearbeitg.	Funktion Analyse	Synthese AlCl <sub>3</sub> , KCl Basis	KWZbilag. Katalof.	Substanz Analyse
2999/1	mit 5 % HCl <sub>2</sub> 10 Std. schmelzen	bis 200° 66 % Oief. OHZ=2,7	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 99°	10,5 % KCl 1 % Katal.	31,1 % V <sub>99</sub> = 17,6 V <sub>70</sub> = 1,74 Jahre 30
2999/2	10 % HCl <sub>2</sub> - aktiviert bis 200° destillieren	bis 200° 74 % Oief. OHZ=2,5	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 99°	15,1 % KCl 4 % Katal.	42,5 % V <sub>99</sub> = 20,6 V <sub>70</sub> = 1,77 Jahre 12
2999/3	5 % HCl <sub>2</sub> bis 200° ab- destillieren	bis 200° 67 % Oief. OHZ=2,5	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 99°	7,4 % KCl 1 % Katal.	31,5 % V <sub>99</sub> = 19,7 V <sub>70</sub> = 1,73 Jahre 12

~~Stoff 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~~

~~2. 2. 1968~~

1968

Vorst.Nr.	Vorbereitung	Reaktion Analyse 2)	Reaktion Analyse 2)	Reaktion Analyse 2)	Reaktion Analyse 2)
1998/1	mit 5 g $\text{CaCl}_2$ 10 Stk. Metall- blei	120 - 130° 65 g $\text{CaCl}_2$ GHE v=13 GHE 2=0,3	5 g $\text{AlCl}_3$ 11 Stk. 30° ab. Metall- blei	0 KHE	120 g $V_{20} = 2,5$ $V_{30} = 1,97$ Faktor 0,7
1998/2	"	150 - 200° 50 g $\text{CaCl}_2$ GHE v=34 GHE 2=0,3	5 g $\text{AlCl}_3$ 11 Stk. 30° ab. Metall- blei	0 KHE 26 g Metall	120 g $V_{20} = 2,5$ $V_{30} = 1,97$ Faktor 0,7
1998/3	"	220 - 270° 75 g $\text{CaCl}_2$ GHE v=04,3 GHE 2=0,3	5 g $\text{AlCl}_3$ 11 Stk. 30° ab. Metall- blei	0 KHE 375 Metall	120 g $V_{20} = 2,5$ $V_{30} = 1,97$ Faktor 0,7
1998/4	Styrol über 200°	120 - 130° 65 g $\text{CaCl}_2$ GHE = 27	5 g $\text{AlCl}_3$ 11 Stk. 30°	0 KHE 40 g Metall	120 g $V_{20} = 2,5$ $V_{30} = 1,97$ Faktor 0,7

2) v. = vor der Vorbereitung  
2. = nach der Vorbereitung

Arbeits  
100902

2790

Chem. 18. 18. 1913  
14. 12. 1913

Vers.-Nr.	Vorbereitung	Fraktion Analyse	Schwere Asche Kahl Kahl	Kohlstoff Kohlstoff	Wasser Wasser
3013/1	mit 5 % $\text{CaCl}_2$ 10 Std. schüt- tein	bis $200^\circ$ 62 % Oief. OHL = 17	5 % $\text{AlCl}_3$ 10 Std. $95^\circ$	0 Kahl 40 % Kahl	17,6 % W = 17,6 OHL = 1,77 Kahl = 40
3013/3	10 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ - schüt- bis $200^\circ$ ab- destillieren	bis $200^\circ$ 65 % Oief. OHL = 0,-	2,5 % $\text{AlCl}_3$ Kahl 8977/2 10 Std. $95^\circ$	0,1 Kahl 1 % Kahl	10,4 % W = 10,4 OHL = 1,77 Kahl = 30
3013/2	4 % $\text{HCl}$ bis $200^\circ$ ab- destillieren	bis $200^\circ$ 60 % Oief. OHL = 0,-	5 % $\text{AlCl}_3$ 10 Std. $95^\circ$	15,5 % Kahl 2 % Kahl	10,4 % W = 10,4 OHL = 1,77 Kahl = 30

**Teilgenussliche Verbindlichkeiten**  
**zum 31. Dezember 1952**

Stichtag: 31.12.1952

Vers.-Nr.	Verbindlichkeit bis zum 31.12.1952	Bezeichnung	Stichtag 31.12.1952	Stichtag 31.12.1951	Stichtag 31.12.1950
1011/3	Über 200,- aktive Bilanz Stichtag 31.12.1952	200,- \$ Gläub. Kont. 1011/3	200,- \$ Akt. Kont. 1011/3 10.12.1952	200,- \$ Akt. 3.12.1951	200,- \$ Akt. 3.12.1950
1011/8	Über 5 \$ Akt. Stichtag 31.12.1952	5 \$ Gläub. Kont. 1011/8	5 \$ Akt. 10.12.1952	5 \$ Akt. 6.12.1951	5 \$ Akt. 6.12.1950
1011/12	Über 10 \$ Akt. Stichtag 31.12.1952	10 \$ Gläub. Kont. 1011/12	10 \$ Akt. 10.12.1952	10 \$ Akt. 7.12.1951	10 \$ Akt. 7.12.1950
1011/14	Über 10 \$ Akt. Stichtag 31.12.1952	10 \$ Gläub. Kont. 1011/14	10 \$ Akt. 10.12.1952	10 \$ Akt. 12.12.1951	10 \$ Akt. 12.12.1950



Handwritten: 1953  
10905  
2192

Form-Nr.	Probenmenge	Re-Analyse	Wärme- Wert [unintelligible]	Wärme- wert [unintelligible]	[unintelligible]
3014/10	Über 10 g in $\text{CaCl}_2$ bis 200° abdest.	0,5 g Gluc. GHE = 37	5 g $\text{CaCl}_2$ 10 $\text{CaCl}_2$	0 $\text{CaCl}_2$ 20 g $\text{CaCl}_2$	[unintelligible]
3014/11	mit 5 g $\text{CaCl}_2$ 0 $\text{CaCl}_2$ wasser- frei	0,5 g Gluc. GHE = 15	5 g $\text{CaCl}_2$ 10 $\text{CaCl}_2$	0 $\text{CaCl}_2$ 40 g $\text{CaCl}_2$	[unintelligible]
3014/12	unbekannt 200° Über 10 g in $\text{CaCl}_2$	0,5 g Gluc. GHE = 14	" "	0 $\text{CaCl}_2$ 40 g $\text{CaCl}_2$	[unintelligible]
3014/13	Über 5 g in freies $\text{CaCl}_2$ bis 200° abdest.	0,5 g Gluc. GHE = 15	" "	0 $\text{CaCl}_2$ 40 g $\text{CaCl}_2$	[unintelligible]
3014/14	Über 10 g in freies $\text{CaCl}_2$ bis 200° abdest.	0,5 g Gluc. GHE = 12	" "	0 $\text{CaCl}_2$ 20 g $\text{CaCl}_2$	[unintelligible]