

15. Juli 1941

Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Goethel

Sekretariat Hg.	
Eingang:	18.7.41
Lfd. Nr.:	924
Beantw.:	

Über die Herstellung von Ölen aus Primärprodukten der
Benzin-Drucksynthese (5. Fortsetzung)

Die unter der obigen Überschrift erstatteten 4 Berichte fassen alle die Versuche des Hauptlaboratoriums zusammen, das aus Wassergas bei erhöhtem Druck in technischen Versuchsofen hergestellte Primärbenzin zwar ohne Cracking, aber doch nach geeigneter Vorbehandlung bzw. Reinigung in Schmieröl überzuführen. Hinsichtlich des bei der Hydrierung des Kohlenoxydes (Benzinsynthese) angewandten Katalysators lassen sich zwei Typen unterscheiden: 1. das über Kobalt- 2. das über Eisenkontakt hergestellte Benzin. -

Während wir in der 4. Fortsetzung unter dem Datum des 24. Juni 1941 von der Produktion des Ofens 10, 10. Füllung berichteten und damit einen Kobalttyp behandelten, erfassen wir nunmehr in der vorliegenden Zusammenstellung unsere bisherigen Beobachtungen über die Verarbeitung von Eisenkontaktbensinen zu synthetischem Öl. In der Hauptsache handelt es sich um ein unter Nr. XXI registriertes, aus dem Ofen 11, 7. Füllung stammendes Produkt, das in einer längeren Arbeitsperiode gesammelt wurde und als mittleres Durchschnittserzeugnis dieser Füllung angesehen werden kann. Der hier verwandte Spezialkontakt kommt, da überholt, in Zukunft nicht mehr in Frage. -

Der Bericht gliedert sich wie folgt:

- I) Bereits früher mitgeteilte Verarbeitung von 2 älteren Benzolproben (Anl.1)
- II) Untersuchung des Benzins Nr. XXI als Ausgangsmaterial für neue Versuche (Anl.2)
- III) Vorbehandlung und Polymerisation dieses Fe-Benzins XXI (Anl.3 - 7)

I. Hinweis auf die bisher beschriebenen Versuche mit Eisankontaktbenzin (Anl. 1)

Charakteristisch für die beiden auf dieser Anlage aufgeführten Benzine ist die hohe OH Zahl in der Größenordnung 50 - 57; Produkt 1 mit einer Schwefel-Phosphorsäurezahl von 78 % liefert nach geeigneter Vorbehandlung - hier mittels Hg-aktiviertem Aluminium - 65 % n-Öl von der VPöhhöhe 1,65. Also ein sehr gutes Ergebnis!

Das zweite, an Olefinen ärmere Material, lässt sich durch Abdestillieren über $POCl_3$ oder H_2 praktisch vollständig von den aldehydischen Bestandteilen reinigen und ergibt an n-Öl bis 54 %; die Polhöhe erreicht einen mittleren Wert von 16 bei einer Siedelage des Ausgangsbenzins von 70 bis 180°C.

Beschränkt sich die Vorbehandlung lediglich auf einen Zusatz von $CaCl_2$ in der Kälte, so bleibt die OH Zahl unverändert und sinkt die Ölausbeute, 5 % $AlCl_3$ vorausgesetzt, auf 10 % (Vers. 2995/1).

II. Untersuchung des Ausgangsbenzins für neue Versuche
(Anl.2)

Das für die unter III aufgeführten Versuche dienende Benzin war uns Anfang Februar 41 von Herrn Dr. Landgraf überlassen worden. Über seine Herkunft wußten wir in der Einleitung einige Angaben. Es umfasst den bis etwa 180° siedenden Anteil dieser Produktion. Die wesentlichen Untersuchungsdaten sind aus Anl.2 ersichtlich. Vergleicht man dieses Material mit dem Typ, der im Ofen 10, 10. Füllung über einem Kobaltkontakt gebildet wurde, - (vgl. Bericht 24.6.41 Anl.2) - so stellt man fest, dass das Fe-Ktbensin

- 1) eine SpZahl von 76 % hat, ein Wert, der in dieser Höhe mit Kobaltkontakt nur in den ersten Tagen der frischen Produktion erreicht wurde. Auch die höheren Siedefractionen haben diesen beträchtlichen Olefingehalt.
- 2) auch die VZ mit 5,0 wesentlich höher als bei Ofen 10, 10. Füllung liegt. Der durch Feindestillation abgetrennte Siederückstand über 175° hat sogar die aussergewöhnliche Verseifungszahl von 26,31
- 3) desgleichen mehr alkoholische Bestandteile enthält. Seine OH Zahl ist 57; beim Kobaltbensin lag der Wert für die Frischproduktion bei 33, er sank dann allmählich bis etwa 20. Es interessiert ferner ein Vergleich der Dichte und des Brechungsindex bei Eisen- bzw. Kobaltbensin in Anlehnung an die Zahlen, die wir in Bericht w. 24.6.41 auf S 6 für 3 verschiedene Siedefractionen brachten:

	51 - 71°	101 - 130°	151 - 175°
<u>d₂₀</u>			
Co-Ktbensin	0,674 → 672	0,718 → 715	0,742 → 739
Fe-Ktbensin	0,680	0,729	0,754
<u>n_D20</u>			
Co-Ktbensin	1,3864 - 3855	1,4062 - 4052	1,4188 → 4160
Fe-Ktbensin	1,3868	1,4080	1,4214

Bei den über Kobalt gewonnenen Bensin sind also in allen 3 Fraktionen Dichte und Brechungsindex niedriger als beim Eisenkontaktbensin.

III. Vorbehandlung des Eisenkontaktbensins Nr. XXI (Anl. 3-7)

1) CaCl_2 oder Metalle (Anl. 3): Das mit Chlorcalcium behandelte, nicht neutralisierte Benzin ergibt nach der Polymerisation mit erheblichen Mengen - 10 % AlCl_3 , ohne Kontaktölbildung, 32,6 % stark viscoses n-Öl. Wie die Konzentration der Olefine im Restbenzin von 52 % beweist, wird nur ein Teil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe umgesetzt. -

Nach dem Ha-Test kann eine Ausbeute von 58 % n-Öl mit einer Polhöhe von etwa 1,63 erreicht werden.

Eine gleichgute Ausbeute wird erzielt, wenn man das Benzin in Autoklaven mit 4 % Magnesiumpulver, das durch kleine Zusätze von AlCl_3 aktiviert wurde, längere Zeit auf 1,75 - 220° erhitzt (3088/1). Durch Isolierung des nunmehr alkoholfreien Bensins macht Schwierigkeiten. Trennt man die Kohlenwasserstoffe von dem voluminösen Rückstand durch Filtration, so verläuft dieser Vorgang sehr langsam und unvollständig; erfolgt diese Abtrennung durch Destillation, so muss unbedingt unter vermindertem Druck gearbeitet werden, damit im Interesse einer guten Polhöhe auch die hochsiedenden Anteile mit übergehen. (3088/5). Im Ganzen scheint das Verfahren trotz guter Ölausbeute und reichlicher Kontaktölbildung für den praktischen Betrieb nicht geeignet zu sein. Andere Metalle versagten in der chemischen Wirkung.

2) Phosphorsäure, Benzin Gas oder flüssig (Anl. 4): Das Benzin wird in Dampfform durch heisse konzentrierte Phosphorsäure gezogen, anschliessend mittels Natronkalkneutralisiert. Bei einer Temperatur von etwa 170° und einem stündlichen Durchsatz von 200 cm³ Benzin, gerechnet als Flüssigkeit, gelingt es, die OH Zahl praktisch auf Null zu bringen. Wie die Zahlen der Anl. 4 zeigen, geht jedoch dieser Effekt bei Senkung der Säuretemperatur bzw. Verstärkung der Durchsatzgeschwindigkeit rasch zurück. Im Versuch 3095/35 wurden die Benzindämpfe bei vergrösserter Strömungsgeschwindigkeit - 800 cm³/h - zweimal durch die Phosphorsäure geleitet. Hierbei bewährte sich der Einbau eines Glasfitters, durch das der Gas-

strom in kleine Bläschen aufgeteilt wurde. Wenn trotz der niederen OH Zahl von 5 die Ölausbeute nicht befriedigte, so lag dies an einer mangelhaften Neutralisierung des die Apparatur rasch durchströmenden Benzins; Die VZ sank nur auf 2,60. -

Der abschliessende Versuch 3059/36 zeigt, dass man auch in grösseren Mengen mit einer konz. Phosphorsäure $d = 1,82$ bei 170°C ein gut gereinigtes und für die Ölsynthese geeignetes Benzin erhalten kann. Die in einer Synthesereihe durch mehrfache Benutzung des gleichen Kontaktöles erhaltenen Öle haben eine mittlere Polhöhe von 1,66. Die Schwankungen in der Ölausbeute erklären sich durch die Zugabe von zu wenig AlCl_3 ; statt 2,5 % hätten 3 % zugesetzt werden müssen, wie die Versuchsreihe 3059/38 Anl. 5 bestätigt. So mangelte es an neugebildetem Kontaktöl. Ohne Zweifel erschwert die hohe OH Zahl des vorliegenden Fe-Ktbensins die Reinigung.

Weitere Versuche mit einem Co-Benzin aus Ofen 10, 11. Füllung lassen erkennen, dass bei einer OH Zahl von nur 80 der wirksame Temperaturbereich stark verbreitert wird. Von 170° bis hinab auf 100°C werden gute Reinigungseffekte erzielt. -

In diesem Zusammenhang sind 2 Versuche interessant, in denen es gelang, das Fe-Ktbensin bei noch tieferen Temperaturen (20 bis 50°C) als Flüssigkeit mit konz. Phosphorsäure zu reinigen: Im Versuch 3097/1 und 2 wurden 100 Gew. T. Benzin Nr. XII mit 50 Gew. T. 84 %iger Phosphorsäure 6 Std. lang bei 20° bzw. bzw. 50° kräftig gerührt und anschliessend bei 200° mit Natronkalk neutralisiert. Die OH Zahl geht in beiden Fällen auf etwa 6 zurück. Die Ölsynthese ergab:

n-Öl Ausbeute	H_3PO_4 20°C	H_3PO_4 50°C
"	55, - %	58,4 %
" V ₅₀	18,8°E	14,8°E
VPH	1,63	1,60

Also gutes Ergebnis! Der Arbeitsweg wird an Co-Ktbensinen weiter verfolgt. -

3) Tonerdehydrat, Gasphase (Anl. 5): In dieser Versuchsgruppe diente als Katalysator ein in den Abteilungen Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer und Dr. Petri hergestelltes, leicht geglähtes Tonerdekorn. Über dieses, einen Reaktionsraum von 361 cm^3 füllende Material wurden die Benzindämpfe geleitet; die Behandlung mit Natronkalk erfolgte entweder vor oder nach der Umsetzung mit Tonerde. Der Durchsatz je Stunde betrug bei allen auf der Anl. 5 aufgeführten Versuchen 400 cm^3 , gerechnet als Flüssigkeit, d.h. mehr, als der Reaktionsraum fasst. Da bei den Versuchen 33 und 34 die Steigerung der Temperatur von 245° auf 300° das Ergebnis verbesserte, führten wir bei der letzteren Temperatur zwei längere Vergleichsversuche 37 und 38 aus, bei denen das in der 1. Öl-synthese erhaltene Kontaktöl noch 4mal verwandt wurde. Bei 37 erfolgte die Reinigung mit Natronkalk vor, bei Serie 38 nach der Tonerdebehandlung. Der Vergleich ergab:

	<u>Nr. 37</u> vor Tonerde	<u>Nr. 38</u> nach Tonerde
Natronkalkreinigung		
OH Zahl Bensen	0	0
AlCl_3 -Zusatz	2,5 %	3 %
Vorpolymerisate ϕ	36,4 %	18,2 %
n-Öl Ausbeute ϕ	25,- %	52,7 %
" VPH ϕ	2,19	1,79
" V ₅₀ ϕ	8,- ⁰ B	15,- ⁰ B

Demnach ist es vorteilhafter, die Natronkalkbehandlung nachträglich vorzunehmen, da die sauren und verseifbaren Verunreinigungen die Olefine vor starker Isomerisierung schützen. Wir haben unterdessen in zahlreichen Versuchen mit Co-Bensen auf Ofen 10, 11. Füllung festgestellt, dass auch eine geringfügige Isomerisierung, wie sie sich bei 38 aussert (VPH = 1,79) vermieden wird, wenn die Tonerde-Behandlung bei tieferer Temperatur erfolgt. Ob allerdings bei dem Fe-Ktbenzen, das statt 20 eine OH Zahl von 37 hat, auch eine Senkung auf 200° möglich ist, erscheint nach dem Ergebnis des Versuches 33 zweifelhaft.

- 4) Tonscherben, Gasphase (Anl.6): An sich gilt die Aufspaltung von Alkohol in Olefine und Wasser über Tonscherben nach der Literatur als eine gebräuchliche Reaktion. Wir haben sie auch bei den Produkten des Ofens 10, 10.Füllung angewandt und beobachtet jeweils eine mehr oder weniger weitgehende Isomerisierung. Wir verweisen auf die entsprechenden Versuche:
- 1) 3025/2 380° Sillimanitrohr
 - 2) 3053/1-5 270 - 380° Eisenrohr
(vgl. Bericht v. 24.6.41). Wir haben nun diese, von einem billigen, stabilen und leicht regenerierbaren Katalysator ausgehenden Arbeitsweise in 3 verschiedenen Öfen und umfangreichen Variationen studiert, erhielten aber stets entweder Isomerisierung oder schlechte Ausbeuten. Kurz zusammengefasst, ergab sich folgendes:
 - a) Im Eisenrohr, Reaktionsraum 2032 cm³, wurde bei 270° und 200 cm³/h Durchsatz eine OH Zahl von 3 erreicht, die VPH lag jedoch bei 2,23. Der Werkstoff ist unverwendbar, da bereits durch die Regeneration mit Luft 500° ein starkes Abblättern eintritt (Anl.6 S.1)
 - b) Im Sierowalrohr drängte uns die unzulängliche Aufspaltung der Alkohole bei 210 - 360° in das für Isomerisation günstige Temperaturgebiet von 380°C (Anl.6 S. 2 und 3)
 - c) Im Sillimanitrohr wird selbst bei 380° die OH Zahl nur bis 11 gesenkt. (Anl.6 S. 3).
Tonscherben scheinen demnach für den vorliegenden Zweck eine erheblich geringere katalytische Wirksamkeit zu haben als schwach geglühtes Tonerdehydrat, das unter besonderen Bedingungen gefüllt wurde. -
- 5) Sonstige Vorbehandlung (Anl.7): Die hier eingeschlagenen 3 Wege waren wirkungslos:
 - a) Casale Kontakt, gegen Benzindämpfe bei 270 - 480° angewandt, vermag die alkoholischen Anteile nicht anzugreifen.
 - b) Nach einem neuen Verfahren wird Bensenel durch Erhitzen

unter Druck gereinigt. Eine analoge Erhitzung des Fe-Kitbensins im Autoklaven - 6 Std. auf 220° - bringt keinen Reinigungs-effekt.

c) ebenso ist es zwecklos, dem nicht vorbehandelten Benzol bei der Ölsynthese bestimmte Metalle in feiner Verteilung zuzusetzen.

6) Sauerstoffstabilität des aus raffinierten Fe-Kitbensin gewonnenen Öles: Diejenigen Öle, die aus einwandfreiem, mittels Natrium, Phosphorsäure und Tonerde gereinigtem Benzol hergestellt waren, wurden vereinigt und 6 Std. bei 140° mittels O₂ gealtert. V₅₀ = 15,4°K. Der Vergleich mit Kradbensinölen ähnlicher Viscosität ergab:

	<u>Öl aus Fe-Kitbensin</u>	<u>Öl aus Kradbensin</u>
+ V ₅₀	44 %	70 - 120 %
NZ	6,0	9,6
VZ	15,6	23
+ IK	0,34	0,48
H ₂ O	2,3 cm ³	0,3 cm ³
Conradson	0,04 → 0,13 %	0,09 → 0,31 %

Zusammenfassung.

Das durch eine hohe OH Zahl charakterisierte Material lässt sich wohl am vorteilhaftesten mittels Feuerdehydrat im Temperaturbereich von etwa 250 - 300° von den die Ölsynthese störenden alkoholischen Anteilen befreien.

Auch die Behandlung der Benzindämpfe mit konz. Phosphorsäure bei 170° führt zum Ziel, wobei der günstige Wirkungsbereich in bezug auf Temperatur und Durchsatz offenbar enger gezogen ist als bei den Kobaltkontaktbenzinen mit niedriger OH Zahl.

Die ergänzende, unerlässliche Reinigung mit Natronkalk erfolgt bevorzugt nach Anwendung der beiden obigen Verfahrenswege. Jedenfalls bietet beim Tonerdhydrat die Anwesenheit der verunreinigenden Beistoffe offenbar einen gewissen Schutz gegen Isomerisation.

Von besonderem Interesse gerade für das Eisenkontaktbenzin ist der günstige Reinigungseffekt, den konzentrierte Phosphorsäure bei $20 - 50^{\circ}$ gegenüber dem flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch zeigt. Das Arbeiten bei tiefer Temperatur bedeutet vor allem eine wesentliche Verringerung der Korrosionsschäden.

Sonstige Mittel wie CaCl_2 , durch AlCl_3 aktiviertes Hg , Toncherben, Gasalekontakt, Erhitzen im Autoklaven oder metallische Zusätze zur Glsynthese versagen mehr oder weniger

Anlagen:

Vorbehandlung von 2 über Plattenkontakt hergestellten Benzinsproben aus Drucksynthese.

Benzintyp	Vers.Nr.	Vorbehandlung des Benz-Anteils bis 200°	H-Ol Anteil %	VPH
1) Ofen 11, 7. Füllung Produkt v. 11/19.9.40 (vgl. unser Ber. v. 31.10.40 Seite 4 und Anl. 4)				
Anteil bis 200° BP Zahl = 78 % OH Zahl = 50	2995/1	mit CaCl_2 trocknen, Synthese 5 % AlCl_3	10,3 %	1,75
	2995/2	über akt. Al bis 200° abdestillieren	63,2 %	1,65
	2995/3	über SiCl_4 bis 200° abdestillieren	54,2 %	1,70
	2995/4	als Gas mit wenig HCl bei 200° über Al	16,1 %	1,72
2) Produkt Reolen Januar 41; Fraktion 70-180° = 56,4% (vgl. Ber. 4.2.41)				
Fraktion 70-180° BP Zahl ca. 68 % OH Zahl = 57 NZ = 0,41 VZ = 4,1	3046/2	über PCl_5 abdestillieren. Vor Synthese: OH Zahl = 1 NZ = 0,03, VZ = 2,96	45,6 %	1,65
	3046/3	über Natrium abdestillieren. Vor Synthese: OH Zahl = 6 NZ = 0,01, VZ = 0,08	54,1 %	1,56

Untersuchung des Ausgangsproduktes Probe Nr. XII.

1) Exlerdestillation

siedet ab	45°
5 Vol %	64
10	74
20	92
30	108
40	120
50	130
60	140
70	148
80	157
90	177
95	185

NEZ = 127.-

2) Analysendaten

d ₂₀	= 0,718
NEZ	= 0,57
VZ	= 5,0
Jodzahl	= 155
SP Zahl	= 76 %
OH Zahl	= 57

3) Atmosphärische Destillation

Destillat bis 60°	= 5,9 %
" 60 - 200°	= 91,9 %
Restd. 200°	= 2,2 %
	100 %

4) Feindestillation

3059

Fraktion	Vol %	Gew. %	d ₂₀	n _D 20	NEZ	VZ	OH Zahl	Jods.	SP Z.
	%	%							%
Rückend.	6,6	5,5	-	-	-	-	-	-	-
25 - 38	9,4	8,4	0,640	1,3690	0,03	2,18	160	255	77
38 - 51	0,3	0,3	659	3795	-	-	-	237	-
51 - 71	9,5	9,-	680	3868	0,46	8,03	38	216	77
71 - 101	12,9	12,7	7,04	3977	0,51	5,18	47	178	74
101 - 130	18,7	19,1	729	4080	0,14	3,95	78	145	75
130 - 151	22,7	23,7	745	4156	0,09	2,86	78	124	77
151 - 175	13,7	14,5	754	4214	0,51	3,34	75	112	75
Restd. 175°	6,2	6,8	781	4292	0,34	26,3	9	84	67
	100 %	100 %							

6645

Behandlung des Benzins III mit CaCl_2 oder Metallen.

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzins	Synthese	n-01 bei 200° D.		
			Ausbeute %	V ₅₀	VPH
3059/1	mit CaCl_2 trocknen	10 % AlCl_3	32,6	26,3	-
3059/6	3 % Na bis 150° dest.	5 % AlCl_3	57,0	19,1	1,63
3038/4	3 % Na bis Trockne dest.	5 % AlCl_3	56,-	17,4	1,60
3038/6	3 % MgPulver + 2 % AlCl_3 bis Trockne destillieren	5 % AlCl_3 , gibt 19 % Ktöl	47,8	23,1	1,62
3088/1	Autoklav 4 % Mg + 0,5 % AlCl_3 220°, abdest. kein Natronkalk, KZ = 123	5 % AlCl_3 , gibt 9 % Ktöl	58,2	14,5	1,72
3088/2	Autoklav 4 % Mg + 0,5 % AlCl_3 175°, abdest. KZ = 106	5 % AlCl_3 , gibt 14,1 % Ktöl	57,3	29,2	1,72
3088/5	Autoklav 4 % Mg + 0,5 % AlCl_3 6 Std. 175°, abdest. einander: a) bei Atm. Druck b) Vakuum	3 Synthesen nach: 1) 5 % AlCl_3 2) 2,5 % " + Ktöl 1 3) 2,5 % " + Ktöl 2	45,8 60,9 50,6	18,8 18,2 24,-	1,65 1,63 1,67
3038/5	3 % Ca + 0,5 % AlCl_3 bis Trockne destillieren	5 % AlCl_3 , gibt kein Ktöl	wenig	-	-
3089	Autoklav 4 % Ca + 0,5 % AlCl_3 abdest. KZ = 121 VE = 0,37	5 % AlCl_3 , gibt kein Ktöl	17,4	25,0	1,8
3038/7	3 % Al Pulver + 2 % AlCl_3 bis Trockne destillieren	5 % AlCl_3 , gibt kein Ktöl	wenig	-	-
3038/8	3 % Zn Pulver + 2 % AlCl_3 bis Trockne destillieren	5 % AlCl_3 , gibt kein Ktöl	wenig	-	-

Vorbehandlung des Benzins XXI in der Gasphase mittels
konz. Phosphorsäure.

Die Benzindämpfe wurden mit etwa 150 mm Hg durch die heiße Phosphorsäure ρ meist = 1,82 durchgezogen, dann nacheinander durch Natronkalk bei 200°C neutralisiert. Nur bei 3059/15 betrug $d = 1,51$. Wasser im Kreislauf zurückgegeben.

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzin	Synthese	n-Dl bei 200°C		VPR
			5	50	
3059/15	t H_3PO_4 150°, 200 cm ³ /h OH Zahl = 20	5 % $AlCl_3$	43,7	13,2	1,69
3059/18	t H_3PO_4 170°, 200 cm ³ /h OH Zahl = 0	5 % $AlCl_3$	52,5	20,9	1,72
3059/20	t H_3PO_4 170°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 27	5 % $AlCl_3$	44,7	18,3	1,68
3059/32	t H_3PO_4 170°, 300 cm ³ /h OH Zahl = 25	5 % $AlCl_3$	42,5	14,5	1,68
3059/35	t H_3PO_4 170°, 800 cm ³ /h Zwei vorbehandeln OH Zahl 1)=20 2)=5 Fritter eingehant	5 % $AlCl_3$	44,6	8,2	1,68
3059/36	t H_3PO_4 170°, 200 cm ³ /h 5 l durchgesetzt, kein Fritter OH Zahl = 4 NE = 0,05 NE = 0,42	5 Synthesen nacheinander:			
		1) 5 % $AlCl_3$	58,8	15,9	1,64
		2) 2,5% " + Ktöl 1	50,8	14,5	1,66
		3) 2,5% " + Ktöl 2	27,4	11,1	1,67
		4) 2,5 % " + Ktöl 3	35,-	9,5	1,70
	5) 2,5% " + Ktöl 4	49,6	12,4	1,64	

Verbehandlung des Benzins XXI in der Gasphase mittels
Tonerdehydrat.

Das Benzin wurde verdampft, abdann direkt oder nach vorauf-
gehendem Überleiten über Natronkalk 200°, durch ein verti-
kalen Sillimanrohr von 20 mm I.W. geführt, das auf 115 cm
Länge mit Al(OH)₃-Kern gefüllt war. Reaktionsraum also
= 361cm³, elektrisch beheizt, Temperatur automatisch gesteu-
ert. Bei 37 und 38 Regenerierung des Al(OH)₃ alle 4 Std. mit
Luft bei 400°C.

Vers.Nr.	Verbehandlung Benzin	Synthese	3059		
			n-OL bei 100° K	Ansichte V ₅₀	V ₁₀₀
3059/33	Anteil bis 180° frischer Kontakt. Na Kalk nach Tonerde. t Kt. 245°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 4	5 % AlCl ₃ , gibt 1,5% KtOL	22,6	21,7	1,71
3059/34	Anteil bis 180° Kontakt nicht regeneriert. NaKalk nach Tonerde t Kt. 300°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 0	5 % AlCl ₃ , gibt 11,9 % KtOL	61,6	14,4	1,64
3059/37	Anteil 60 - 180°, NaKalk 10% Tonerde, Durchsatz 4,25 l. t Kt. 300°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 0	5 Synthesen nach- einander: 1) 5% AlCl ₃ 18,4 2) 2,5% " + " 1 30,8 3) 2,5% " + " 2 26,4 4) 2,5% " + " 3 20,8 5) 2,5% " + " 4 20,8	6,2	4,9	2,14 2,16 2,27 2,19
3059/38	Anteil 60 - 180°, NaKalk nach Tonerde, Durchsatz 4,55 l t Kt. 300°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 0	5 Synthesen nach- einander: 1) 5 % AlCl ₃ 46,6 2) 3 % " + KtOL 1 52,6 3) 3 % " + " 2 54,- 4) 3 % " + " 3 56,8 5) 3 % " + " 4 53,6	10,9	14,4	1,81 1,77 1,80 1,78 1,78

6648

Vorbehandlung des Benzins in der Gasphase mittels Tonsherben

Das Benzin XXI wurde in Dampfform über Tonsherben, Körnung 2 - 6 mm, geleitet, die sich in einem vertikalen, elektrisch beheizten Rohr 1) aus Eisen 2) aus Stiermalmstahl, 3) aus Sillimanitmaterial befanden. Regenerierung erfolgte durch Luft bei 500°. Vorher oder nachher wurden die Dämpfe bei 200° mit Natronkalk behandelt.

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzin	Synthese	3059		
			n-Öl bei 200°	V ₉₀	V _{PH}
1) Tonsherben im Eisenrohr Reaktionsraum = 2032 cm ³					
3059/2	vorher und nachher Natkalk. Sherben frisch, t Kt. 500° 500 cm ³ /h	5 % AlCl ₃ , gibt kein Ktöl	15,1	15,7	-
3059/4	nachher Na Kalk, Sherben nicht regeneriert, t Kt. 300°, 500 cm ³ /h	5 % AlCl ₃ , gibt kein Ktöl	15,5	14,3	-
3059/5	nachher Na Kalk 265° _v Sherben frisch, t Kt. 270°, 200 cm ³ /h, OH Z _v =4	5 % AlCl ₃ , gibt 10,5 % Ktöl	34,4	4,7	2,37
3059/7	nachher Na Kalk 200° Sherben frisch, t Kt. 270°, 200 cm ³ /h OH Zahl = 3	5 % AlCl ₃ , gibt 9,5 % Ktöl	43,-	4,9	2,23

Vorbehandlung mittels Tonscherben

(Fortsetzung)

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzin	Synthese	n-01 bei 200°D		
			Ausbeute	V ₅₀	VPH
2) Tonscherben im Sieromalrohr Reaktionsraum = 2032 cm ³					
3059/ 8-12	<p><u>Temperaturserie</u>, Scherben frisch, dann nicht regeneriert, nachher Na Kalk, Durchsatz 200 cm³/h:</p> <p>t Kt 210°, OH Z = 59 " 240° " 55 " 300° " 33 " 340° " 6 " 380° " 3</p>	<p>stets 5 % AlCl₃</p> <p>gibt kein Ktöl</p> <p>" "</p> <p>" "</p> <p>6,8 % 10,7 %</p>	<p>wenig</p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p> <p>40,4 23,-</p>	<p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>11,7 8,8</p>	<p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>1,90 2,17</p>
3059/13	<p>nachher Na Kalk, Scherben regeneriert.</p> <p>t Kt. 380°, 400 cm³/h OH Zahl = 4</p>	<p>5 % AlCl₃, gibt 10,5 % Ktöl</p>	<p>24,2</p>	<p>8,7</p>	<p>2,28</p>
3059/14	<p>nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert.</p> <p>t Kt. 380°, 600 cm³/h OH Zahl = 7</p>	<p>5 % AlCl₃, gibt 9,8 % Ktöl</p>	<p>33,-</p>	<p>8,-</p>	<p>2,00</p>
3059/16	<p>nachher Na Kalk, Scherben regeneriert.</p> <p>t Kt. 360°, 200 cm³/h OH Zahl = 16</p>	<p>5 % AlCl₃, gibt 10,9 % Ktöl</p>	<p>33,-</p>	<p>5,8</p>	<p>2,20</p>

Vorbehandlung mittels Tonscherben (Fortsetzung)

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzol	Synthese	n=01 bei 200°D		
			Ausbeute	V ₅₀	V _{PH}
3059/19	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 350°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 21	5 % AlCl ₃ , gibt kein KtCl	21,8	11,4	1,97
3059/21	nachher Na Kalk, Scherben regeneriert. t Kt. 350°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 11	5 % AlCl ₃ , gibt 5,4 % KtCl	20,2	10,2	2,1
3059/17	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 350°, 600 cm ³ /h OH Zahl = 42	5 % AlCl ₃ , gibt 3,4 % KtCl	14,1	18,-	1,87
3059/22	nachher Na Kalk, Scherben regeneriert t Kt. 350°, 600 cm ³ /h OH Zahl = 16	5 % AlCl ₃ , gibt 8,- % KtCl	33,6	5,9	2,10
3) Tonscherben im Sillimanitrohr, Reaktionsraum = 360 cm ³					
3059/24	nachher Na Kalk, Scherben frisch. t Kt. 350°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 41	5 % AlCl ₃ , gibt kein KtCl	wenig		
3059/25	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 380°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 11	5 % AlCl ₃ , gibt Spuren KtCl	44,-	15,3	1,75

Verbehandlung mittels Tonsherben (Fortsetzung)

Vers.Nr.	Vorbehandlung Bensch	Synthese	n=21 bei 200°D		
			Ausbeute	V ₅₀	V ₇₅
3059/19	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 350°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 21	5 % AlCl ₃ , gibt kein KtCl	21,8	11,4	1,97
3059/21	nachher Na Kalk, Scherben regeneriert. t Kt. 350°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 11	5 % AlCl ₃ , gibt 5,4 % KtCl	20,2	10,2	2,1
3059/17	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 350°, 600 cm ³ /h OH Zahl = 42	5 % AlCl ₃ , gibt 5,4 % KtCl	14,1	18,-	1,87
3059/22	nachher Na Kalk, Scherben regeneriert t Kt. 350°, 600 cm ³ /h OH Zahl = 16	5 % AlCl ₃ , gibt 8,- % KtCl	33,6	5,9	2,10
3) Tonsherben im Siliziumrohr, Reaktionsraum = 360 cm ³					
3059/24	nachher Na Kalk, Scherben frisch. t Kt. 350°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 41	5 % AlCl ₃ , gibt kein KtCl	wenig	•	•
3059/25	nachher Na Kalk, Scherben nicht regeneriert. t Kt. 380°, 400 cm ³ /h OH Zahl = 11	5 % AlCl ₃ , gibt Spuren KtCl	44,-	15,3	1,75

Spezielle Vorbehandlung des Benzins III

Vers.Nr.	Vorbehandlung Benzol	Synthese	n-Öl bei 200°D		
			Anteil %	V ₅₀	VPH
3059 /	Temperaturreihe mit dem <u>Gasole-Kontakt</u> im Silli- manitrohr, Gasphase kein Natronkalk, 200 cm ³ /h t Kt. 270°, OH 2. = 51 340° = 52 380° = 54 420° = 52 480° Erweichung	stets 5 % AlCl ₃			
27		kein Ktöl	wenig	-	-
28		" "	"	-	-
29		" "	"	-	-
30		" "	"	-	-
31		" "	"	-	-
3053/3	Im Autoklav 6 Std. 220° vom Hoch. abdestillieren Destillat von 3 mit Na behandeln	5 % AlCl ₃ , gibt kein Ktöl	-	-	-
4		5 % AlCl ₃ , gibt 8,8 % Ktöl	61,6	27,6	1,67
3038 /	<u>keine Vorbehandlung.</u> Zusatz von Metallen bei der Synthese:	stets 6 % AlCl ₃			
3		+ 3% Zn Pulver	23,9	25,8	1,67
2		+ 3 % Mg Pulver	21,7	20,2	1,60
1		+ 3 % Al Staub	18,9	26,7	1,71

24. Juni 1941

Abt. HL - Gl./Fk.

Herrn Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. S c h u f f
H e g e r

Über die Herstellung von Ölen aus Primärprodukten der
Benzin-Drucksynthese (4. Fortsetzung)

Mit der vorliegenden Zusammenstellung wird die Bericht-
erstattung über unsere Untersuchung der aus dem Ofen 10,
10. Füllung stammenden Primärprodukte abgeschlossen. Unter
Verwendung eines Kobaltkontaktes verarbeitete dieser Ofen
bei Mitteldruck Wassergas im Kreislaufverfahren 1 + 3
und lief vom 23. August 1940 bis 19. Februar 1941. -
Das nachfolgende Schema gibt eine Übersicht über die von uns
untersuchten Proben und bringt Angaben, unter welchem Datum
unsere Berichte über ihre Vorbehandlung bzw. Verarbeitung
auf Öl zu finden sind:

<u>Probe Nr.</u>	<u>Entnahme:</u>	<u>Bericht von:</u>
V	1. 9.40	31.10.40 S.6
VI	1/11. 9.40	" S.7
VIII	2.10.40	26.11.40 S.2
XI	14/15.10.40	" S.2 u. ds. Ber.
Velde	21/22.10.40	dieser Bericht
"	28/29.10. 40	"
"	4/5.11.40	"
XII	19.11.40	15.3.41 S.3
XIII	26.11.40	" S.4
XIV	3/4.12.40	" S.5
XV	16/17.12.40	" S.6
XVII	29/31.12.40	dieser Bericht
XVII	14./15.1.41	"
XVIII	20/21. 1.41	"
XIX	29/30. 1.41	"
XXIII	3/15. 2.41	"
Velde	16. 2.41	"
XXII	19/20. 2.41	"

Die vorliegende 4. Fortsetzung behandelt demnach zwei Fragen; im I. Teil wird für die noch ausstehenden Bensenproben ihre Vorbehandlung und Verarbeitung auf n-Öl beschrieben (Anl. 1). Der II. Teil (Anl. 2 - 7) bringt eine zusammenfassende Darstellung über die Veränderungen, welche in der gesamten Betriebszeit von August 40 bis Februar 41 Bensen und Öl in wichtigen Hauptdaten erfahren. Als Ausgangsmaterial diente zum Teil der Anteil bis 200° oder meist die Siedefraktion 60 - 200°.

I. Teil. Versuche mit Einzelproben (Anl. 1)

Bei der Vorbehandlung der zahlreichen Ofenproben nimmt die Natriummethode einen breiten Raum ein. Richtig angewandt, hat sie den Vorteil, die störenden Sauerstoffhaltigen Beimengungen der Kohlenwasserstoffgemische weitgehend zu beseitigen, sodass bei der Ölsynthese unter reichlicher Kontaktölbildung die ursprünglichen olefinischen Anteile vollständig und ohne Isomerisation erfasst werden. Diese Methode kommt für die Betriebspraxis zwar nicht in Frage, kann aber als brauchbarer Test gelten, der zeigt, welche Ausbeuten und Polhöhen bestenfalls erreicht werden können. Vergleicht man die Ergebnisse der Seite 1 mit denen der Seiten 4 und 5, so wird der starke Rückgang der massgebenden Konstanten klar sichtbar: Im Oktober (S. 1) konnten bei 43 - 44 % Ausbeute n-Öle mit einer Polhöhe von etwa 1,7 erreicht werden; dagegen sanken diese Werte im Dezember auf 34 - 37 %, die entsprechenden Polhöhen aus 1,9, später

sogar bis 2,07. Wir kommen auf diese Verschiebungen im II. Abschnitt zurück. -

Auch die Umsetzung mit metallischem Natrium kann isomerisierend wirken, wenn sie bei zu hohen Temperaturen erfolgt. Vgl. Anl.1 Seite 5 Probe 9:

Behandlung mit Na bei 25°	VPH = 1,84
" " bis 100°	1,86
" " bis 140°	1,88
" " bis 180°	1,95

Einer besonders eingehenden Untersuchung nach verschiedenen Methoden wurde das Produkt XVI vom 29./31. Dezember 40 untersucht (Anl.1 S. 2-4). Nach dem Natriumtest sind 37,3 % n-Öl von $V_{50} = 7, -^{\circ}B$ und einer Polhöhe von 1,88 erreichbar. (Seite 1). Fast die gleichen Werte können durch die Nachbehandlung mit aktiviertem Aluminium bis 200° erzielt werden - 33,8 %, wobei eine leichte Isomerisierung (VPH = 1,95) mit in Kauf genommen werden muss. (Seite 2). Überraschenderweise wird aber auch mit Natronkalk allein ein ähnliches Ergebnis erzielt - bis 37,5 % - wenn man extrem viel, d.h. zur 1. Polymerisation 10 %, bei mehrfacher Benutzung des erhaltenen Kontaktöles weitere 6 % $AlCl_3$ einsetzt (Seite 2). Es handelt sich also um ein verhältnismässig gutartiges Material.

So wirkt sich auch das Durchleiten der Benzindämpfe durch 150 bis 215° heisse, konzentrierte Phosphorsäure mit nachfolgender Neutralisation günstig aus; am vorteilhaftesten setzt man stündlich 200 cm³ Benzol, gemessen als Flüssigkeit durch (Seite 2). Die Ausbeute beträgt günstigenfalls aus dem bis 200° siedenden Anteil 39,2 %, wobei die Viscosität bei 50° 8^oB nicht übersteigt. Eine derartige Reinigung mittels Phosphorsäure in der Gasphase wird am besten mit dem Benzolanteil durchgeführt, der bis 200° siedet. Geht man dagegen von einem Gemisch AK-Benzol + Kondensatöl aus, so stellen sich erhebliche experimentelle Schwierigkeiten ein. Um die Abscheidung von Paraffin in der Phosphorsäure und damit deren Eindickung zu vermeiden, müsste dieses Paraffin

vorher aus dem eingesetztem Benzol abgetrennt werden. Bei der Verwendung von H_3PO_4 muss man aber stets mit einer gewissen Kohlenstoffabscheidung rechnen.

Die Aufspaltung der Verunreinigungen im verdampften Benzol mittels Tonscherben zwischen 380 und 270° brachte keinen Erfolg, da stets Isomerisierung zu beobachten war und bei der letzteren Temperatur Alkoholanteile unzerstört blieben (Seite 3). Wir haben in ähnlicher Weise versucht, in zahlreichen Varianten Eisenkontaktbenzol über Tonscherben zu reinigen. Bisher hat sich eine gangbare technische Lösung mit diesem Katalysator noch nicht gefunden. Die Versuche werden fortgesetzt. -

Eine Sonderstellung nimmt auf Seite 4 die Versuchsgruppe 3044 ein, hier wurde die Benzolfraktion 170 - 280° (46 % Olefine) in der Weise für die Ölsynthese vorbereitet, dass man sie unter normalen Druck bei vorsichtigem Mühren von unten her durch eine hochkonzentrierte Zinkchloridlösung durchleitete. Eine kräftige Durchwirbelung muss vermieden werden, da sich dann schwer trennbare Emulsionen bilden. Die günstigste Temperatur liegt wohl zwischen 160 und 175° hier bildet sich neben reichlichen Mengen Kontaktöl ein n-Öl von der Polhöhe 1,5. Unterhalb dieser Temperaturspanne ist die Aufspaltung der Alkohole ungenügend und geht die Kontaktölbildung zurück; oberhalb derselben setzt Isomerisierung ein. Wir haben das $ZnCl_2$ zum ersten Mal im Versuch 3014/B Oktober 40 angewandt (vgl. Ber. v. 26.11.40 Anl. 4). Die weitere Bearbeitung erfolgt durch das Forschungslaboratorium Dr. Meien. -

Die der Sylvesterprobe XVI folgenden Ofenproben Nr. 6 - 11 wurden meist nur nach dem Natriumtest untersucht. Über die sonstigen Methoden ist folgendes zu sagen:
Probe 8 (XIX) v. 29/30. Januar 41: eine Destillation des Benzins über PCl_5 bis nur 100° führte trotzdem zu einer leichten Isomerisierung, die Polhöhe stieg von 1,93 auf 2,07.

Probe 9 (XXIII) v. 3/15. Februar 1941: Dieses Benzol hat von allen Ofenprodukten den niedrigsten Alkoholgehalt, OH = 18. Es genügt deswegen eine kalte Behandlung mit CaCl_2 , um mit einem Einsatz von 10 % AlCl_3 eine Ölansbeute von bereits 30,9 % zu erreichen (Seite 4). Verdampft man das Benzol und leitet die Dämpfe über Tonerde mit nachfolgender Neutralisierung, so tritt bei einer Vorbehandlungstemperatur von 300° und einem stündlichen Durchsatz von 400 cm^3 Flüssigkeit eine starke Isomerisierung ein. VPH = 2,3 (Seite 5). Die Versuche mussten abgebrochen werden, da kein Material mehr zur Verfügung stand. Die OH- und CO-Zahl waren auf Null gefallen; man wird also bei tieferer Temperatur die Vorbehandlung durchführen müssen.

II. Teil. Antwortung der gesamten Produktion Ofen 10.
10. Füllung (Anlage 2 bis 7)

1) Beurteilung der Benzolproduktion.

Über die Veränderungen der Siedeanteile, ferner der HZ, VZ, OH Zahl und Olefine mit fortschreitender Alterung des Kobaltkontaktes ist aus den Anlagen 2, 3 und 5 Folgendes zu ersehen: Aus der normalen Fraktionierung der Benzolproben im Kg-Massstab (Anl. 2) folgt, dass im Ganzen die Anteile unter 200° etwa $2/3$ der Mischung AK-Benzol - Kondensatöl ausmachen. Ein stetiges Absinken der über 200° siedenden Fraktionen wurde ab Probe XV beobachtet, als wir die Benzole unter Zusatz des anfallenden Paraffingatsches, d.h. also die gesamte Ofenproduktion in der exakten Feindestillationsapparatur des Hauptlaboratoriums sorgfältig aufteilten. Der Anteil $> 200^\circ$ geht lt. Anl. 3 von 118. bis 181. Ofentag

offensichtlich zurück, und zwar von 50,6 auf 28,7 %. In der gleichen Zeit nimmt die C_5 -Fraktion - bis 51° siedend - erheblich zu. Diese Erniedrigung der Siedelage ist aber ohne Einfluss auf die von uns durchgeführten Ölsynthesen, da wir den C_5 -Anteil meistens für die Polymerisation nicht mit einsetzen.

Die NZ bzw. YZ im Anteil < 200° hält sich im allgemeinen unter 1,0; diese Werte liegen also wesentlich tiefer als bei dem Eisenkontaktbrensin, wo die YZ 5,5 erreicht.

Die OH Zahl beträgt über dem frischen Kontakt 55, geht dann aber im weiteren Verlauf auf 21 - 23 zurück. (Anl.2) Bei Eisenkontaktbrensin fanden wir 57, also wesentlich mehr.

Was die Olefins (SP Zahl) betrifft, so ist der rasche Abfall innerhalb der ersten 14 Ofentage, von 75 auf 61 % etwa, beachtenswert. Der Rückgang setzt sich fort; bei der Stilllegung des Ofens nach 181 Arbeitstagen wurden nur noch 50 - 52 % gefunden (Anl.2).

Es würde zu weit führen, alle Konstanten anzuführen, die wir nach Aufteilung durch die exakte Feindestillation in den zahlreichen, engen Fraktionen ermittelten. Wir greifen 3 charakteristische Siedefraktionen heraus und geben die gefundenen Werte für die Dichte (d_{20}) und den Brechungsindex (n_D^{20}):

	51-71° <u>d_6</u>	101-130° <u>d_8</u>	151-175° <u>d_{10}</u>
<u>d_{20}</u>			
Hexan theor. Wert	0,664	Octan 0,703	Decan 0,730
Hexan " "	673	Octan 716	Decan 745
gefunden, Anfang	674	718	742
" Ende	672	715	739
<u>n_D^{20}</u>			
Hexan theor. Wert	1,3751	Octan 1,3976	Decan 1,4120
Hexan " "	3858	Octan 4082	Decan 4259
gefunden, Anfang	3864	4062	4188
" Ende	3855	4052	4160

Das beobachtete Absinken der Werte entspricht also der fortschreitenden Verarmung der KV-stoffgemische an olefinischen Bestandteilen.

2) Beurteilung der erhaltenen Öle.

Auf Anlage 4 sind zur besseren Übersicht die Mittelwerte zusammengestellt, die sich aus den Natriumtesten einerseits und den erfolgreichen sonstigen Vorbehandlungen andererseits in bezug auf Ausbeute, Viskosität und Polhöhe der ermittelten n-Öle errechnen. Diese 3 massgebenden Konstanten sind auf den Kurvenblättern 5, 6, 7 noch einmal graphisch erfasst.

Die Ausbeute (Anl. 5) sinkt in der 2. Produktionswoche rasch von 55,3 auf 47,8 % ab, um sich dann stetig weiter auf 30,6 % zu vermindern. Diese Abwärtsbewegung geht also parallel mit der Verminderung der Schwefel-Phosphorsäurezahl (Olefine) bei den Benzolproben.

Einen ähnlichen Rückgang beobachtet man auch bei der Viskosität der gewinnbaren Endöle (Anl. 6). Sie betrug bei dem frisch angesetzten Ofen $V_{50} = 25,4^{\circ}E$; der gealterte Kobaltkontakt dagegen vermag nur noch ein Polymerisat von $8^{\circ}E$ zu liefern.

Die Viskositätspolhöhe endlich liegt zunächst recht günstig = 1,61 (Anl. 7), verschlechtert sich aber

nach 70 Ofentagen	auf	1,70
" 100	"	1,82
" 160	"	2,00.

III. Zusammenfassung

Nach den vorliegenden Untersuchungen liefert die Kreislaufdrucksynthese über Kobaltkontakt ein Primärbenzin, das sich nach geeigneter Vorbehandlung zu einem vorzüglichen Öl verarbeiten lässt. Seine Verarbeitung macht, wie spätere Versuche zeigen, nicht die Schwierigkeiten, wie sie ein Eisenkontaktbenzin bietet. Für den Betrieb kommt wohl am ehesten das Phosphorsäureverfahren in Frage.

Bei dem vorliegenden ersten Mitteldruck-Ereislaufer-
versuch lassen mit der Alterung des Co-Kontaktes Ausbeute
und Qualität des Öles erheblich nach. Eine Vorbehandlung
der Benzine ist notwendig. Als Methode wird die Phosphor-
säure-Behandlung in der Gasphase, die Behandlung über
Tonerde und die Behandlung mit Zinkchlorid weiter zu ent-
wickeln sein.

gez. *Framm* *Clav*

Anlegen.

6661

Versuche mit Primärbenzinen aus Ofen 10. 10. Füllung über
Kobaltkontakt Mitteldruck Wassergas im Kreislauf 1 + 3.

Versuchs- Nummer	Vorbehandlung des Benzins	Synthese- Kinetik OH Zahl	Ktölbildung Ölausbeute	V ₅₀ V Polhöhe
1) Produkt 3013/4 x)	XI vom 14/15.10.40. 4 % Na bis 160°(Fl.) destillieren	<200° 8	11,5 % 42,6 %	12,8°E 1,72
3062/1 x)	4 % Na bis 200°(D.) destillieren	60-200° 0	14,1 % 44,4 %	13,5°E 1,72
2) Produkt 3062/2 x)	vom 21./22.10.40 (Velde) 4 % Na bis 200°(D.) destillieren	60-200° 4	13,6 % 42,7 %	14,4°E 1,69
3) Produkt 3062/3 x)	vom 28/29.10.40 (Velde) 4 % Na bis 200°(D.) destillieren	60-200° 0	16,4 % 43,2 %	14,1°E 1,70
4) Produkt 3062/4 x)	vom 4/5.11.40 (Velde) 4 % Na bis 200°(D.) destillieren	60-200° 3	15,5 % 43,1 %	15,3°E 1,70
5) Produkt 3057/2 x)	XV Iv. 29/31.12.40 Benzin im Kreislaufgas 5 % Na bis 200°(D.) destillieren	60-200° -	9,4 % 34,3 %	9,2°E 1,98
3042/4 x)	4 % Na bis 160°(Fl.) destillieren	<200° 0	7,7 % 37,3 %	7,-°E 1,88

6662

Fortsetzung

Versuchs- Nummer	Vorbehandlung des Benzins	Synthese- Einsatz OH Zahl	Ktölbildung Ölausbeute	V ₅₀ V Polhö
5) Produkt XVI v.29/31.12.40. Benzin im Kreislauf				
3056 x)	CaCl ₂ , 15 % HgCl ₂ -aktiv. Al bis 200°(D.) destillieren	< 200° 4	8,3 % 33,8 %	6,9°E 1,95
3055/1 x)	über 5 % Natronkalk bis 200°(D.) destillieren 10 % AlCl ₃	< 200° -	4,- % 35,4 %	7,1°E 1,96
3055/2 x)	wie 3055/1 Ktöl 1 + 6 % AlCl ₃	< 200° -	-4,8 % 37,5 %	8,1°E 1,98
3055/3	wie 3055/2 Ktöl 2 + 6 % AlCl ₃	< 200° -	2,8 % 32,1 %	8,5° 1,97
3055/4	wie 3055/3 Ktöl 3 + 6 % AlCl ₃	< 200° -	-1,3 % 31,4 %	7,2° 1,98
3042/1 x)	Benzin + Kondensatöl, Gas H ₃ PO ₄ 200° NaKalk 200° 200 cm ³ /h	< 200° 4	10,8 % 39,2 %	7,3°E 1,94
3042/2	wie 3042/1 Ktöl 1 + 2,5 % AlCl ₃	< 200° 7	2,6 % 29,8 %	5,4° 1,94
3042/3	wie 3042/1 Ktöl 2 + 2,2 % AlCl ₃	< 200° 1	-0,1 % 25,9 %	5,2° 1,89
3049 x)	Benzin + Kondensatöl, Gas H ₃ PO ₄ 215° Na Kalk 190° 600 cm ³ /h	< 200° 6	5,4 % 35,- %	5,7°E 1,86

Fortsetzung

6663

Versuchs- Nummer	Vorbehandlung des Benzins	Synthese- Einsetz- OH Zahl	Küßlbildung Ölausbeute	V ₅₀ V Polhöhe
5) Produkt XVI v.29/31.12.40. Benzin in Kreislauf				
3054/3	Bz < 200°, Gas H ₃ PO ₄ 170°, 400 cm ³ /h Na Kalk 200° 2mal	< 200° 5	- -	6,--°E 1,94
3054/2 x)	Gas H ₃ PO ₄ 175°, 200 cm ³ /h NaKalk 200°, 2 mal	< 200° 4	12,5 % 34,8 %	8,1°E -
3054/1 x)	Gas H ₃ PO ₄ 150°, 200 cm ³ /h NaKalk 200°, 2 mal	< 200° 1	11,4 % 35,2 %	7,1°E 1,87
3053/1	Na Kalk + Tonsil bis 170° destillieren Gas Tonscherben, 380° Ei- senrohr Na Kalk 200°, 500 cm ³ /h	< 200° 1	12,9 % 23,3 %	5,4°E 2,40
3053/2	wie 1 Tonscherben, 355° 500 cm ³ /h	< 200° 0	9,1 % 22,9 %	5,7°E 2,30
3053/3 x)	wie 1 Tonscherben 300° 500 cm ³ /h	< 200° 4	11,3 % 32,4 %	6,8°E 1,96
3053/4	Na Kalk destillieren Gas, Tonscherben 295° Eisenr. Na Kalk 220° 500 cm ³ /h	< 200° 8	10,4 % 30,7 %	6,7°E 2,08
3053/5	wie 4 Tonscherben 270°	< 200° 9	8,-- % 36,2 %	7,5°E 2,04

Fortsetzung

6664

Versuchs- Nummer	Verbehandlung des Benzins	Synthese- Einsatz OH Zahl	Kohlbildung Olausbeute	V ₅₀ V Polhöhe
5) Produkt XVI v. 29/31.12.40. Benzin im Kreislauf				
3044/4	Fraktion 170-280° unbehandelt, 46% Olefine	170-280° 14	3,5 % 29,2 %	8,7°E 1,48
3044/1	Fraktion 170-280° Flüssigphase ZnCl ₂ 300° 500 cm ³ /h	170-280° 0	17,8 % 31,5 %	7,5°E 1,53
3044/2	wie 1 175°	170-280° 0	19,4 % 28,8 %	7,7°E 1,51
3044/3	wie 1 150°	170-280° 7	4,9 % 33,8 %	6,2°E 1,47
6) Produkt XVII v. 14/15.1.41. Bz. im Kreislaufgas, 20 % Überlauf				
3057/3 x)	5 % Bz bis 200°(D.) destillieren	60-200° -	10,3 % 34,1 %	9,-°E 1,93
7) Produkt XVIII v. 20/21.1.41. Bz. im Kreislaufgas, 20 % Überlauf				
3057/4 x)	5 % Bz bis 200°(D.) destillieren	60-200° -	8,7 % 34,8 %	8,4 % 2,07 %
8) Produkt XIX v. 29/30.1.41. Bz. im Kreislaufgas, 20 % Überlauf				
3057/5 x)	5 % Bz bis 200°(D.) destillieren	60-200° -	9,4 % 35,3 %	7,8°E 1,93
3050/1 x)	10 % PCl ₅ bis 100° de- stillieren	< 200° 0	10,4 % 32,8 %	8,5°E 2,07
9) Produkt XXIII v. 3/15.2.41.				
3061/1	Anteil 60-200° SnCl ₂ kalt	60-200° - 10 % AlCl ₃	11,5 % 30,9 %	7,9°E 1,92

6665

Fortsetzung

Versuchs- Nummer	Vorbehandlung des Benzins	Synthese- Einsatz OH Zahl	Ketolbildg. Ölausbeute	V ₅₀ V Polhöhe
9) Produkt XXIII vom 3/15.2.41				
3061/2 x)	Anteil 60 - 200° 4 % Na bis 160° dest.	60 - 200° 4	11,5 % 33,8 %	7,5° 1,84
3065/1 x)	Anteil 60 - 200° 3% Na kalt rühren	60 - 200° -	10,3 % 34,- %	8,9° 1,84
3065/2 x)	wie 1 bis 100° (Fl.)	60 - 200° -	11,8 % 33,4 %	9,3° 1,86
3065/3	wie 1 bis 140° (Fl.)	60 - 200° -	14,- % 33,6 %	9,2° 1,88
3065/4	wie 1 bis 180° (Fl.)	60 - 200° -	12,3 % 34,6 %	8,-° 1,95
3065/5	wie 1 bis 220° (Fl.)	60 - 200° -	10,8 % 33,2 %	8,1° 1,95
3061/3	Anteil 60 - 200° Gas Al(OH) ₃ 300° 400 cm ³ /h, dann Na- Kalk 200°	60 - 200° 2. Synthese	46% 27,4 %	5,4° 2,3
10) Produkt v. 16/17.2.41 (Volde)				
3062/3 x)	60 - 200° 4 % Na bis 200° destillieren	60 - 200° 0	12,3 % 31,7 %	8,5° 1,96
11) Produkt XXII v. 19/20.2.41 Bs. im Kreislaufgas, 20 % Überlast				
3060 x)	4 % Na bis 200° (D.) de- stillieren	< 200° 4	10,5 % 30,6 %	8,-° 2,00

6666

Übersicht über die gesamten Benzolproben des Ofen 10,

10. Füllung

Analysenzahlen beziehen sich auf Siedeanteil bis 200°C.

Probe Nr.	Probetag	Ofentag	Anteil < 200°C V. ges. M.	HZ	VI	OH Zahl	Olefine
V	1.9.40	10	60,6	0,48	0,93	33	75
VI	1/11.9.40	14	69,3	-	-	23	61
VIII	2.10.40	41	59,-	-	-	23	60
XI	14/15.10.40	53	69,1	0,45	0,81	27	46
Valde	21/22.10.40	60	60,8	-	-	-	56
"	28/29.10.40	67	58,9	-	-	-	59
"	4/5.11.40	78	58,4	-	-	-	59
XII	19.11.40	89	59,4	0,23	0,55	27	58
XIII	26.11.40	96	53,9	0,57	0,75	25	60
XIV	3/4.12.40	103	57,1	0,53	0,74	21	60
XV	16/17.12.40	116	61,6	-	-	-	56
XVI	29/31.12.40	131	63,8	0,08 ?	0,83	-	58
XVII	14/15.1.41	145	63,-	0,73	1,91	22	34
XVIII	20/21.1.41	151	62,9	1,08	1,97	23	53
XIX	29/30.1.41	1,60	65,-	0,70	0,98	22	56
XXIII	3/13.2.41	171	64,6	0,64	0,72	19	53
Valde	16.2.41	178	64,-	-	-	-	50
XXII	19/20.2.41	181	69,3	-	-	24	52

Benzin-Siedeanteile gemäss Feindestillation

Die Proben V bis XIV wurden ohne Paraffin, die weiteren Proben XV bis XXIII nach Paraffinzusatz zur Feindestillation angesetzt.

Benzinprobe	Anteil über 200°	Anteil bis 200° = 100 % teilt sich auf:		
		bis 51°	51 - 130°	130 - 200°
V	44,2	18	37	45
VI	51,8	14	47	39
VII	36,4	20	41	39
VIII	40,9	11	45	44
IX	38,3	10	45	45
XV	50,6	7	49	44
XVI	42,6	9	50	41
XVII	40,3	17	47	36
XVIII	39,3	13	47	40
XIX	33,1	16	39	45
XXII	29,3	18	43	39
XXIII	28,7	14	45	41

Übersicht über die gesamten Öle aus dem Benzolproben

Ofen 10, 10. Füllung

Der Ofen lief von 23. August 1940 bis zum 19. Februar 1941.
Für die Durchschnittswerte wurden nur die erfolgreich
vorbehandelten Benzolproben zu Grunde gelegt.

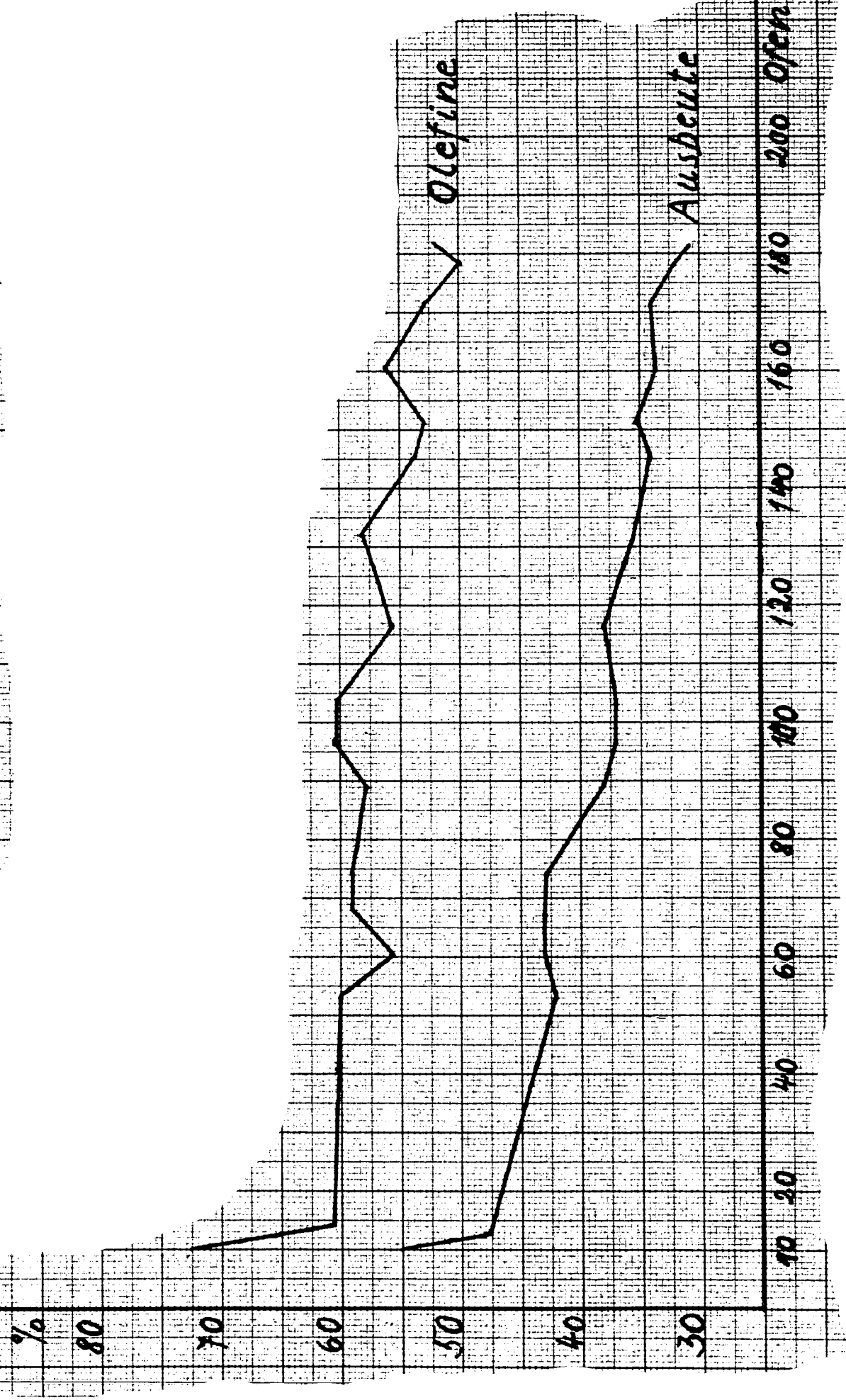
Nr.	Benzolprobe Probetag	Ofentg.	Art der Benzolvorbehandl.	n-Öl bei 200° (D.)		
				Ausbeute %	ν_{50}	VPK
V	1.9.40	10	1) Na 2) akt. Al 3) CaCl_2 + 7 % AlCl_3 4) SiCl_4	55,3 %	25,4°	1,61
VI	1/11.9.40	Ø 14	1) Na 2) akt. Al 3) SiCl_4	47,8 %	15,4°	-
XI	14/15.10.40	53	1) Na 2) akt. Al 3) SiCl_4	41,6 %	12,5°	1,73
Volde	21/22.10.40	60	1) Na	42,7 %	14,4°	1,69
Volde	28/29.10.40	68	1) Na	43,2 %	14,1°	1,70
Volde	4/5.11.40	74	1) Na	43,1 %	15,3°	1,70
XII	19.11.40	89	1) Gas H_3PO_4	37,6 %	7,-°	1,82
XIII	26.11.40	96	1) Gas H_3PO_4 2) akt. Al	36,6 %	6,2°	1,82
XIV	3/4.12.40	103	1) Gas H_3PO_4 2) Gas Tonscherben	37,2 %	7,4°	1,82
XV	16/17.12.40	116	1) Na 2) Gas H_3PO_4	36,2 %	7,5°	1,83
XVI	29/31.12.40	Ø 131	1) Na 2) akt. Al 3) Na- tronkalk + 10 % AlCl_3 4) Gas H_3PO_4 5) Gas Tonscherben	35,6 %	7,1°	1,82
XVII	14/15.1.41	143	1) Na	34,1 %	9,-°	1,93

Fortsetzung

Nr.	Benzinprobe Probetag	Ofentg.	Art der Benzinvorbehandlg.	N-Öl bei 200° (D.)		
				Ausbeute	η_{50}	VPH
XVIII	20/21.1.41	151	1) Na	34,8 %	8,4°	2,07
XIX	29/30.1.41	160	1) Na 2) $POCl_3$	34,1 %	8,1°	2,00
XXIII	3/15.2.41	171	1) Na	33,7 %	8,6°	1,85
Velde	16/17.2.41	176	1) Na	31,7 %	8,5°	1,96
XXI	19/20.2.41	181	1) Na	30,6 %	8,-°	2,00

Verschiebung des Olefingehaltes bzw. der Ausbeute

Sept. 40 - Febr. 41



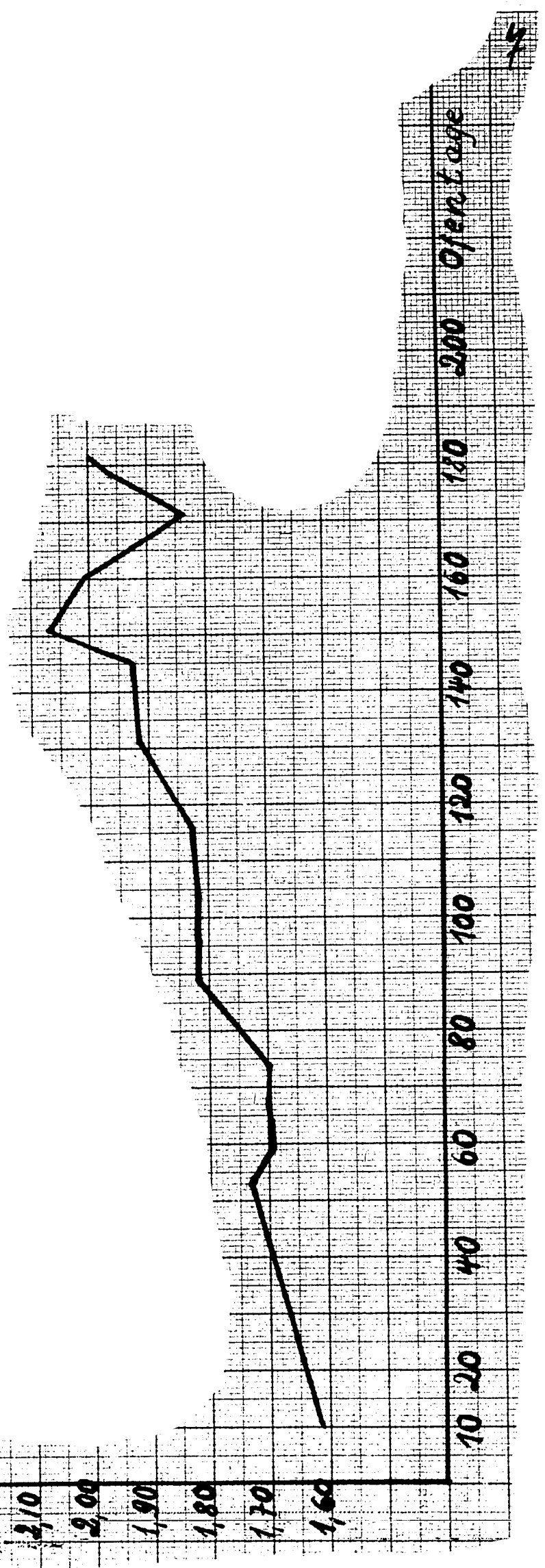
6671

Verschiebung der V50 Sept. 40 - Febr. 41



1072

Verschiebung der Viskositätsprofile Sept. 40 - Febr. 41.



15.3.41

Herrn Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. S c h u f f
H e g e r

Eingang: 18.3.1941	
Lfd. Nr.: 216	
Beantw.: /	

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

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

Der vorliegende Bericht beschäftigt sich mit der Verarbeitung der Kreislaufbenzine, die im Ofen 10, 10. Füllung über Co-Kontakt in der Zeit vom 19. November bis 31. Dezember 1940 anfielen. Ausserdem bringen wir noch einige Versuche, die mit dem in den obigen Berichten eingehend diskutierten Gemischen aus Ofen 9 und 10, hergestellt im Herbst vorigen Jahres, durchgeführt wurden. Die besonders interessierenden Analysenwerte dieser verschiedenen, als Ausgangsmaterial dienenden Kreislaufbenzine sind auf Anl. 1 zusammengestellt. Nach diesen Zahlen liegt bei dem Gemisch AK-Benzin + Kondensatöl die NZ bei 0,4 bis 0,7, steigt die VZ bis 1,16, sinkt die OH Zahl im allgemeinen ab bis 16, während die Schwefel-Phosphorsäurezahl den Wert von 54 % nicht überschreitet. - Bei der für die Ölsynthese ausnahmslos in Frage kommenden Benzinfraction bis 200° liegen NZ und VZ etwas tiefer, sinkt die OH Zahl mit der Alterung des Co-Kontaktes von 34 auf 21, während die SP Zahl von 63 auf etwa 56 zurückgeht. Verglichen mit dem im frisch angesetzten Ofen 10 erhaltenen, etwa 75 % Olefine liefernden Benzin ist also mit einer wesentlich geringeren Olausbeute zu rechnen.

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

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

Fass 110, 500 Ltr. (Anl.2)

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

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

II. Benzin bis 200° Ofen 10, 10. Füllung Ndr. Wassergas
Kreislauf 1 + 3, Produkt vom 19. Nov. 1940 (Anl. 3)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 1) Durchleiten der Dämpfe durch Phosphorsäure. Die Vorbehandlung bei 200° ergab ein für die normale Ölsynthese geeignetes, von Alkohol, Säuren und Estern praktisch freies Material. Bei reichlicher Kontaktölbildung betrug die Ausbeute an n-Öl 33 %, VZ = 1,80.
- 2) Überleiten der Dämpfe über Tonscherben. Die ersten Versuche dieser Art sind auf Anl. 6 unseres Berichtes vom 10. Januar 41 beschrieben; damals erwies sich bei dem Abgreifen der Temperatur das Arbeiten bei 385° als optimal wirksam, ohne dass eine Isomerisation und damit eine Verschlechterung der Polhöhe eintrat. - Es wurde deshalb auch hier bei etwa 380° gearbeitet. Die gewählten Bedingungen zeigten sich als wirksam, denn die H Zahl sank von 16 auf 0, die VZ von 1,16 auf 0,08. Wir erreichten bei der Ölsynthese eine Ausbeute an n-Öl von 41,3 % bei einer Polhöhe von 1,85.
- 3) Herabsetzen der HZ und VZ durch variierte alkalische Behandlung. Gemäss Anl. 6 versuchten wir, durch verschiedene alkalische Mittel die störenden Säuren und Ester im Kreislaufbenzin vom 3/4. Dezember 1940 zu beseitigen. In diesem Produkt lag die VZ besonders hoch = 1,16. Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass eine heisse Behandlung mit Natronkalk oder starker Kalilauge den grössten Rückgang der VZ zur Folge hat. Schwächer wirkt CaO, das die VZ in der Hitze nur auf 7/3 reduziert; noch geringer ist der Effekt mit kalter Natronlauge bzw. heisser Sodalösung.

V. Gesamtbenzin Ofen 10, 10. Füllung Mdr. Wassergas Kreis-
lauf 1 + 3 Produkt vom 16/17. Dez. 40 (Anl. 7)

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

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

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

Zusammenfassung.

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

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

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

Clar

Anlagen.

Ausgangsbenzine aus Druckversuchsanlage für Versuche Anl.2-7

	Mischung Of. 9 u. 10 Anl. 2	Produkt v. 19.11.40 Anl. 3	Produkt v. 26.11.40 Anl. 4	Produkt v. 3.12.40 Anl. 5,6	Produkt v. 16.12.40 Anl. 7
1) Gemisch AK-Benzin + Kondensatöl					
NZ	-	0,36	0,66	0,31	0,71
VZ	-	0,82	0,97	1,16	0,93
OH Zahl	-	27	22	16	19
SP Zahl	-	52 %	52 %	52 %	54 %
2) Fraktion bis 200° siedend					
Siedebeginn	32°	31°	25°	30°	30°
Anteil bis 70°	25,8 %	34,- %	23,4 %	22,4 %	20,2 %
" 90°	33,- %	35,2 %	27,- %	23,8 %	24,1 %
" 101°	40,6 %	47,3 %	40,6 %	37,6 %	37,8 %
" 101 - 151°	32,6 %	26,4 %	32,2 %	32,8 %	31,8 %
" 151 - 200°	26,8 %	26,3 %	27,2 %	29,6 %	30,4 %
NZ	0,13	0,23	0,57	0,53	-
VZ	0,40	0,35	0,75	0,74	-
OH Zahl	34	27	25	21	-
SP Zahl	63 %	58 %	62 %	60 %	56 %

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

Ndr und Niederdruck, P 110

Vorbehandlung des Benzins in Gasphase mittels Phosphorsäure.

Durch elektrisch beheiztes, vertikales Glasrohr i. V. = 32 mm, 1 m lang, das s. T. mit sirupöser Phosphorsäure gefüllt war, wurden bei konstanter Temperatur die Benzindämpfe geleitet. Zwei indirekte Kühlstufen (erst Wasser, dann Alkohol + feste NO_2), dahinter AKohle. Apparat stand unter vermindertem Druck. Säure für die 4 Versuche nicht gewechselt. Gasprodukt wurde mehrfach mit Natronlauge und Wasser gewaschen.

5027

	1 200°	2 160°	3 160°	4 200°
<u>1) Vorbehandlung des Benzins als Gas mit Phosphorsäure</u>				
Druck im Rohr	80 mm Hg	80 mm Hg	155 mm	155 mm
Durchsatz flüss. Benzin	200 cm ³ /h	200 cm ³ /h	200 cm ³ /h	200 cm ³ /h
t HPO_3	200°	160°	160°	200°
Gewaschenes Benzin nach Vorbehandlung hatte:				
OH Zahl	0,-	0,-	4	1
NE / VE	0,01 / 0,24	0,01 / 0,28	0,01 / 0,18	0,02 / 0,28
Olefine	62 %	61 %	61 %	62 %
<u>2) Glykthese mit 5 g AlCl₃, 10 Std. 95° C</u>				
KtÜlbildung	14,8 %	11,4 %	12,6 %	9,- %
" Aussehen	dünfl.	dünfl.	dünfl.	dünfl.
Restolefine	2 %	1 %	1 %	2 %
Restalken-öl	44,9 %	44,1 %	42,7 %	45,9 %
" V ₅₀	14,4	12,9	9,9	8,5
" VPH	1,65	1,66	1,64	1,64
" Siedepkt.	-51°	-50°	-52°	-24°
" Jodzahl	20	18	20	36

betr. Benzol Ofen 10. 10. JULIUS RIR WASSERMAN KREISLAUF

1 + 3. Produkt v. 19. Nov. 40. Fraktion 200°

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

Nr.1: Durch elektrisch beheiztes, oben kugelförmig ausgeweitetes Glasrohr l.W. = 60 mm, 1 m lang, das s.Z. mit sirupdicker HPO₃ gefüllt war, wurden bei konstanter Temperatur die Benzoldämpfe geleitet. Dämpfe durchstreichen beheiztes Natriumkalkurn, dann 4 Kühlstufen. Vor Olsynthese Trocknung mit CaCl₂.

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

	1	2	3	4
	HPO ₃	ZnCl ₂	ZnCl ₂	aktiv. Al
1) Vorbehandlung des Benzols < 200°				
Druck im Rohr	150 mm Hg	-	-	-
Durchsatz Benzol bis 200°, flüssig	200 cm ³ /h	-	-	-
+ HPO ₃	200°	-	-	-
+ Natriumkalk	200°	-	-	-
Zusatz z. flüss. Bz. abdestillieren bis	-	5 % ZnCl ₂ 200° D.	10 % ZnCl ₂ 200° D.	8 % Al 200° D.
Benzol vor Olsynthese				
OH Zahl	1	21	12	19
HZ	0,01	-	-	-
VZ	0,24	-	-	-
Olefine	59 %	58 %	57 %	58 %

	1 HPO ₃	2 ZnCl ₂	3 SnCl ₂	4 aktiv-Al
2) Synthese mit 5 % AlCl₃, 10 Std. 95° C				
Krübelbildung	10,5 %	keine	1,1 %	keine
" Aussehen	dünfl.	Krusten	stkhfl.	Krusten
Restelefine	4 %	41 %	33 %	42 %
n-Öl	37,6 %	16,9 %	26,1 %	15,-- %
" V50	7,--	5,6	5,3	9,7
" VPH	1,82	-	-	-
" Stockp.	-10°	-	-	-
" Jodzahl	37	-	62	-

betr. Benzol Ofen 10, 10. Füllung mit Wasserstoff

1 + 3, Produkt vom 26. November 40, Anteil bis 200°

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

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

Nr. 2, 3: Benzol wurde über dem ungesättigten festen Stoff
bis 200°, gemessen im Dampf, abdestilliert.

3024

	1 HPO ₃	2 ZnCl ₂	3 aktiv. Al
<u>1) Vorbehandlung des Benzols bis 200°</u>			
Druck, im Rohr	150 mm Hg	-	-
Durchsatz BE < 200°, flüssig	200 cm ³ /h	-	-
+ HPO ₃	200°	-	-
+ Natronkalkrohr	200°	-	-
<u>Zusatz n. flüss. Benzol abdestillieren bis</u>			
	-	10 % ZnCl ₂ 200° D.	10 % aktiv. Al 200° D.
<u>Benzol vor Ölsynthese</u>			
OH Zahl	3	16	1
BE / EZ	0,01 / 0,25	-	-
Olefine	58 %	58 %	57 %
<u>2) Ölsynthese mit 5 % AlCl₃, 10 Std., 95° C.</u>			
Kontaktöl-Bildung	6,5 %	1,3 %	12,- %
" Aussehen	dünfl.	-	dünfl.
Restolefine	5 %	23 %	5 %
Restöl n-Öl	36,1 %	26,7 %	37,- %
" V ₅₀	5,6	4,2	6,8
" VPH	1,77	1,74	1,82
" Stockpkt.	-12° (Paraffin)	-62°	-49°
" Conradson	0,02 %	0,01 %	0,01 %

Nr. Benzol Ofen 10. 10. JULIUNG NR. KONDENSAT
1 + 2. Produkt von 3/4.12.40. Gesamtbenzin.

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

Nr. 1: Apparat wie 3023/1 und 3024/1, frische Phosphorsäure,
kein Natronkalkturn.
Nr. 2: Gasbehälter, mit Tonscherben gefüllter Horizontalester
Ofenprodukt bei 1 und 2 über 3 % Natronkalk abdestillieren
bis 200°.

	1 HPO ₃ Gas	2 Tonscherben, Gas
<u>1) Vorbehandlung des verdampften Gemisches AK Benzol + Kondensatöl</u>		
Druck in Reaktionsrohr	150 mm	Atmosph. Druck
Durchsatz flüssiges M-Gemisch	200 cm ³ / h	400 cm ³ / h
Temperatur Katalysator	200°	200°
Ofenprodukt nach Abdestillieren über 3 % Natronkalk bis 200° (D.)		
OH Zahl	4	0
NZ / VZ	0,05 / 0,15	0,01 / 0,02
Olefine	57 %	57 %
<u>2) Oleythene mit 2 % AlCl₃, 10 Std. 95°</u>		
Kontaktöl-Bildung	12,2 %	10,6 %
" Aussehen	dünflüssig	dünflüssig
Restolefine	3 %	1 %
Reststandsöl = n-Öl	33,- %	41,3 %
" d ₂₀	0,840	0,839
" V ₅₀	7,4	7,3
" VPH	1,80	1,85
" Flkpt.	239°	226°
" Stockpt.	-33°	-44°

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

Benzingemisch wie Anlage 5.

NZ = 0,31

VZ = 1,16

3026

	Behandlung	nachher	
		NZ	VZ
1 Natronkalk 80 - 150°	Mit Natronkalk 2 Std. Rückflusskühler, 80° rühren, dann in 2 Std. bis 150° abdestillieren, Destillat und Rückstand vereinigen.	0,07	0,18
2 Kalilauge 80°	Mit 10 %-iger Kalilauge 4 Std. Rückflusskühler 80° rühren, waschen, mit CaCl ₂ trocknen.	0,05	0,25
3 CaO 80 - 150°	Mit CaO 2 Std. Rückflusskühler 80° rühren, dann in 2 Std. bis 150° abdestillieren.	0,07	0,37
4 Natron- lauge, mit	Mit 10 %-iger Natronlauge 5mal waschen, dann mit Wasser 4mal waschen, mit CaCl ₂ trocknen.	0,09	0,50
5 Sodalösung. 80°	Mit konz. Sodalösung 4 Std. Rückflusskühler 80° rühren, waschen, mit CaCl ₂ trocknen.	0,09	0,50

85870.1.41

Sekretariat III	
Eingang:	13.1.1941
Lfd. Nr.:	17
Beantwortet:	

Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann
Dir. Alberts
Dipl. Ing. v. Asboth

Über die Herstellung von Ölen aus Primärprodukten der
Benzin-Drucksynthese. (2. Fortsetzung)

Die bisherigen Versuche, die wir in den Berichten vom 31. Oktober 1940 und 26. November 1940 zusammenfassten, lassen erkennen, dass das durch Drucksynthese gewonnene Benzin unbedingt eine geeignete Vorbehandlung erfahren muss, wenn es unter guter Ausbeute und unter Bildung eines dünnflüssigen Kontaktöles auf Schmieröl verarbeitet werden soll. Diese Vorbehandlung erfolgte zunächst in der Weise, dass das Benzin bei Atmosphärendruck unter Rühren von dem zugesetzten Stoff bis 200° abdestilliert wurde.

Der vorliegende Bericht bringt einmal die noch ausstehenden Versuche dieser Art, die einen umfangreichen Abschnitt unserer Arbeiten darstellen, Nr. 3014/1-34. (Anl. 1-3). Eine grundsätzlich andere Form ist die, das Benzin zu verdampfen und den Dampf bei konstanter Temperatur über einen geeigneten, körnigen Kontakt zu leiten. (Anl. 4-6). Und endlich wird noch berichtet über die Vorbehandlung des flüssigen Benzins mit Zinkchlorid unter Druck. (Anl. 7). Diese letzten Versuche haben mit dem Hochheizen und Abdestillieren gewisse Gruppe 3014 gemeinsam, dass die für eine erfolgreiche Vorbehandlung notwendigen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Berührungsdauer etc.) aus den Ergebnissen der beiden Arbeitsweisen nicht eindeutig und exakt abgeleitet werden können. Wohl gilt dies für die Methode, Benzindämpfe über einen gekörnten Katalysator zu leiten. Hier sind Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit bzw. Berührungsdauer im kontinuierlichen Arbeiten klar festgelegt und damit der Auswertung zugänglich.

Als Ausgangsmaterial für alle Versuche der vorliegenden Arbeit dienten die bereits im Bericht vom 26. November 1940

auf S 3 und 4 besprochenen 500 l Benzol, die in Wasserdampf-Kreislaufversuchen über Kobaltkontakt, teils bei Mittel- und zum Teil auch bei Niederdruck hergestellt waren. Die Hauptdaten dieses Primärbenzols sind:

es siedet 5 Vol % bis 68°C
 50 " " 131°
 90 " " 205°

Olefine nach Kattwinkel = 63 %

OH Zahl = 34

NE = 0,13

VZ = 0,40

Gerade diesen beiden letzten analytischen Daten, der NE und VZ, kommt in der weiteren Entwicklung der Verarbeitungsverfahren eine erhöhte Bedeutung zu.

I. Vorbehandlung des flüssigen Benzols unter Abdestillieren bis 200° . (Anl. 1-3)

In dieser Gruppe wurden - ausser Oxalsäure - anorganische Stoffe in Mengen bis 10 % dem oben beschriebenen Benzolgemisch zugesetzt; nach Abklingen der durch Erwärmen oder Gase gekennzeichneten Reaktion wurde das Benzol unter kräftigem Rühren langsam bis 200° (Dampf) abdestilliert. Anschließend erfolgte die Olsynthese mittels 5 % AlCl₃ 10 Std. bei 95° .

a) gute Olsynthese und Kontaktölbildung (Anl. 1). Die Reihe wirkungsvoller Stoffe wird vermehrt durch folgende vier Substanzen:

1) P_2O_5 : Da es verklebt und sich zusammenballt, wurde es auf Körnern von poröser Diatomeerde verteilt. Die Kontaktölbildung ist besonders reichlich = 12 %, der Olefingehalt im Restbenzol extrem niedrig = 1 %. Der Wert für die Polhöhe = 1,69 zeigt eine beginnende Isomerisierung an; diese ist bei Verwendung von Metaphosphorsäure erhöht. (siehe Anl. 1)

unter den gewählten Bedingungen sehr intensiv. Sinkt doch die VPH bis 2,02! - Die Jodzahl nimmt bei der Vorbehandlung mit P_2O_5 eine Sonderstellung ein, sie liegt bei 26 (Vers. 3014/21), also wesentlich tiefer als die sonstigen Werte der Anl.1. Eine ähnliche Beobachtung bzgl. Jodzahl machten wir schon einmal: vgl. Bericht vom 31. Oktober 1940 Anl.1 letzte Zeile. Bei diesem damaligen Versuch ging unter dem Einfluss der P_2O_5 die Jodzahl von 80 auf 100 zurück; gleichzeitig verschlechterte sich übrigens die Polhöhe von 1,78 auf 1,97! Die Gefahr der Isomerisation liegt also bei Phosphorsäure unter gewissen Bedingungen vor, vielleicht dann, wenn die Temperatur zu hoch gewählt wurde.

2) $PbCl_2$: Schien erst die gute Wirkung durch die Kombination mit gewissen Metallen bedingt zu sein, so zeigte der Versuch 3014/33, dass ein guter Effekt schon mit 1 % Chlorid allein erreicht werden kann.

3) Oxalsäure: Durch ihre Einwirkung sinkt die OH Zahl von 34 auf 3. Das in guter Ausbeute von 46,7 % anfallende Öl hat eine VPH = 1,60.

5) $SbCl_3$: Die Ausbeute und Polhöhe ist einwandfrei, die Kontaktölbildung allerdings relativ am schwächsten. Im Gegensatz hiervon beobachtet man beim Eintragen von $SbCl_3$ heftige Reaktionen, die zur Bildung teeriger Substanzen führen.

Fassen wir aus den bisherigen, in 3 Berichten beschriebenen Arbeiten die für eine Benzolverbehandlung aussichtsreichen Stoffzusammen, so ergibt sich das Zahlenbild der Anl.2. Es zeigt, wie mannigfaltig die Möglichkeiten sind, das an sich für die Ölherstellung ungeeignete Primärprodukt der Benzol-Drucksynthese zu reinigen und die Ölausbeute entscheidend zu verbessern, d.h. von 22,8 % (Vers. 3014/2) auf 43 bis 50 %! Die sich bei dieser Vorbehandlung des Benzols abspielenden Reaktionen sind in ihrem gesamten Umfang noch nicht ^{ex} bekannt. Sicher ist jedoch, dass die durch die anfänglich hohe OH Zahl charakterisierten alkoholischen Anteile verestert, unter Wasserabgabe aufgespalten oder aber als

Alkoholate gebunden werden. Vorbesternnd wirkt die Zugabe verschiedener Chloride wie SnCl_4 , SbCl_3 , PCl_5 ; z.B.



Mit Oxalsäure bilden sich wahrscheinlich auch Ester. - Die Zugabe von ZnCl_2 führt zum Olefin etwa nach folgender Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ZnCl}_2 \longrightarrow [\text{C}_2\text{H}_5\text{OZnCl}_2] \text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + [\text{HOZnCl}_2] \text{H.} - \text{P}_2\text{O}_5$ und Phosphorsäure spalten ebenfalls Wasser ab. Metalle wie Natrium oder aktiviertes Aluminium fällen die Alkohole als Alkoholate, die in der Kälte leicht durch Filtration vom gereinigten Benzol abgetrennt werden können.

Die reinigende Wirkung dieser Vorbehandlung macht sich bemerkenswerter Weise auch dadurch geltend, dass die Öle nicht braun, gefärbt, sondern gelb bis farblos sind. Dies gilt namentlich für P_2O_5 , SbCl_3 oder Phosphorsäure bzw. bei PCl_5 , dem Metalle zugesetzt waren.

b) Schlechte Ausbeute und keine Kontaktölbildung (Anl. 3)

Auf der Anlage sind alle diejenigen Versuche aufgeführt, bei denen jegliche Kontaktölbildung ausblieb und die Ausbeute an n-Öl die 40 %-Grenze nicht erreichte. Man erkennt an der Reihenfolge, dass in dem Masse, wie die Ausbeute nachlässt, die Konzentration der nicht polymerisierten Olefine im Restbenzol naturgemäss zunimmt. Von dem ersten Versuch 3014/26 abgesehen, der den Übergang zur Gruppe a) bildet, hat die OH Zahl durch die unzureichende Vorbehandlung eine nur geringfügige Senkung erfahren. Folgende Substanzen erwiesen sich bei den gewählten Bedingungen als unwirksam: Blei-Natrium, Arnd-Legierung, Jod aktiv.Mg, $\text{HCl} + \text{Mg}$, KOH , CaO , Al(OH)_3 und Ca_2Cl_2 .

II. Vorbehandlung des Benzins in Gasphase über verschie- denen körnigen Katalysatoren. (Anl. 4-6)

Als Ofen diente ein gasbeheiztes Sillimanitrohr von 19 mm I.W. und 1,10 m Länge.

1) Silicagel. (Anl. 4) Die Versuchsreihe lässt erkennen, dass dieser Katalysator ungeeignet ist. Bei 250° beginnt bereits eine die VPolhöhe merklich verschlechternde Isomerisierung einzusetzen; mit steigenden Temperaturen nimmt zwar die Kontaktölbildung sowie der Rückgang der OH Zahl zu; gleichzeitig aber steigt die VPolhöhe; bei 350° erreicht sie sogar den Wert 2,49. In allen 4 Versuchen befriedigte die Ölansbeute keineswegs. Sie lag zwischen 16 und 25 %. Die Versuche können wohl als abgeschlossen gelten.

2) Aluminiumhydroxyd (Anl. 5) Zwar ist auch hier die schädliche, isomerisierende Wirkung des Oxyhydrates unverkennbar - VPH = 1,71 statt 1,6 -, auch geht die Ölansbeute bei mehrfacher Benutzung des gleichen Kontaktöles rasch bis auf 17 % zurück. Indes bilden sich zunächst erhebliche Mengen (12,7%) dünnflüssiges Kontaktöl bei hoher Ausbeute, sodass eher die Möglichkeit besteht, bei Anwendung einer grösseren Strömungsgeschwindigkeit und veränderter Herstellung des Katalysators zu einer einwandfreien Vorbehandlung zu gelangen. Die Versuche sollen mit einem stärker geglühten Hydrat, eventuell unter H₂O Dampfsatz, fortgesetzt werden. Im Gegensatz zu II 1 wäre es verfrüht, schon jetzt diese Arbeitsweise aufzugeben.

3) Tonsoherben (Anl. 6). Verglichen mit II 1 liegen in der Temperaturreihe Nr. 1 bis 4 hier offenbar die Verhältnisse günstiger: mit steigender Temperatur nimmt nicht allein die Menge des gebildeten Kontaktöles bzw. die Herabminderung der OH Zahl, sondern auch die Ausbeute an Öl stark zu, ohne dass die Polhöhe Schaden leidet. Für 385° als höchste Temperatur wurde gefunden:

vorbehandeltes Benzin	OH Zahl	= 2
"	H ₂ O	= 1,3 %
Öleythese	gebild. Ktöl	= 14,- %
"	Ansehen	dünflüssig
"	Restolefine	= 5 %
"	Restöl	= 45 %
"	VPH	= 1,66

Aufgrund dieser günstigen Zahlen haben wir dann bei 300° eine grössere Menge Benzin über den gebrauchten Tonsocherben raffiniert und unter mehrfacher Benutzung desselben Kontaktöles polymerisiert (Nr. 5-7). Das Ergebnis enttäuschte insofern, als eine Neubildung des Ktöles ausblieb und hierdurch die Ausbeute rasch nachliess.

III. Vorbehandlung der Benzinflüssigkeit mit ZnCl₂ im Rührautoklav. (Anl.7)

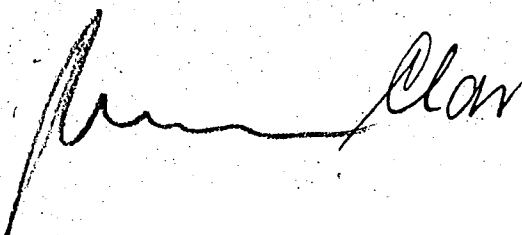
Die Versuche wurden trotz der grundsätzlichen Bedenken, die wir in der Einleitung erörterten, in Chargenform angelegt, da eine für die kontinuierliche Durchführung geeignete Apparatur zwar projektiert, aber noch nicht fertiggestellt war. In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass bei der Aufspaltung von Alkohol gerade ZnCl₂ besonders leicht eine Isomerisierung veranlasst. In der Tat trat diese bei einer Arbeitstemperatur von 210° - Versuch 1 bis 3 - auch ein. Die VPH hatte sich von 1,6 auf 1,8 verschoben. Wir senkten deswegen die Temperatur der Vorbehandlung auf 150°. Hier lag zwar die VPH des Öles wieder günstig, bei 1,67, indes sank die Ausbeute des n-Öles auf ca. 25 % und blieb die Ktölbildung ganz aus. Weitere Versuche zur Auffindung günstiger Bedingungen laufen.

Ausblick

Die zur Zeit angesetztsten Versuche dienen erstens der Klärung des Problems, die Vorbehandlung des Benzins mit konzentrierter Phosphorsäure durchzuführen. Hierbei wird das Benzin entweder in flüssiger Form ~~zu~~ mit der Phosphorsäure umgesetzt oder nach Verdampfung als Gas bei 80 bis 150 mm Hg durch die Säure durchgetrieben. -

Zweitens haben wir die laufende Benzinproduktion der Drucksynthese mit verschiedenen Substanzen wie $ZnCl_2$ oder aktiv. Al vorbehandelt und feststellen müssen, dass die Aufbesserung nachlässt und nicht den Erfolg hat wie die Vorbehandlung des mit 3014 bezeichneten Gemisches aus Mitteldruck - und Niederdrucksynthesen. Wir führen diese Schwierigkeiten auf ein Ansteigen der NZ und VZ, also auf einen erhöhten Gehalt an Säuren und Estern im erzeugten Benzin zurück. Nach früheren Versuchen lieferte ein Benzin keine gesteigerte Ölausbeute, wenn durch Behandeln mit Natronkalk oder BaO lediglich die NZ und VZ bis auf kleine Restgehalte gesenkt waren. (Vgl. Bericht vom 31.10.40 S 6 und Anl.5) Versuch 2991, 9 und 10). Es genügt andererseits aber auch nicht, allein die OH Zahl durch entsprechende Massnahmen zu senken. Vielmehr müssen OH Zahl, NZ und VZ niedere Werte haben, wenn die Ölsynthese erfolgreich sein soll, d.h. ausser der Vorbehandlung wird wohl eine Umsetzung des Benzins mit Natronkalk nicht zu umgehen sein.

Anlagen.



Vorbehandlungen, bei guter Ölansbeute und Kontaktölbildung

Betr. 500 l aus Ofen 9 und 10, Co-Kontakt, ND und NB.
Stets Benzin bis 200°(D), über der betreffenden Substanz
abdestillieren. Ölsynthese mit 5 % $AlCl_3$, ohne Kontaktöl,
Dauer 10 Std. 95°.

3014

Vers.Nr.	Vorbehandlung bis 200° abdest.	Bs-Analyse	Ktölbildg. Restolefine	Restöl Ansbeute, Analyse	Restöl Analyse
3014/21	Über 10 % P_2O_5 auf Diatomenerde verteilt.	OHZ. = 6 Olef. 64%	12,- % Ktöl 1 % Restöl.	46,7 % $V_{50} = 10,7$ $VPH = 1,69$	Stockp. = 42° Jods. = 26 Conradson = 0,01
3014/18	Über 10 % Arnd- legierung + 1% PCl_5	OHZ. = 8 Olef. = 64 %	4,4 % Ktöl 10% Restöl.	45,5 % $V_{50} = 13,6$ $VPH = 1,60$	Stockp. = 48° Jods. = 51 Ephadon = 245°
3014/28	Über 10 % Al Späne + 1 % PCl_5	OHZ. = 10 Olef. = 63 %	3,7 % Ktöl 11 % Restöl.	50,3 % $V_{50} = 15,6$ $VPH = 1,63$	Stockp. = 42 Jods. = 41 Conradson = 0,01
3014/33	Über 1 % PCl_5	OHZ. = 13 Olef. = 65%	2,1 % Ktöl 13,5% Restöl.	46,2 % $V_{50} = 12,2$ $VPH = 1,62$	VZ = 0,18 Jods. = 54 Conradson = 0,03
3014/34	Über 5 % Oxalsäure	OHZ. = 3 Olef. = 65 %	7,2 % Ktöl 13 % Restöl.	46,7 % $V_{50} = 8,7$ $VPH = 1,60$ HZ = 0,01	Stockp. = 53° Jods. = 64 Conradson = 0,02 VZ = 0,03
3014/31	Über 8,3 % $SbCl_3$	OHZ. = 12 Olef. = 62 %	1 % Ktöl 20% Restöl.	45,2 % $V_{50} = 16,2$ $VPH = 1,61$	Stockp. = 42 Jods. = 46 Conradson = 0,03
3014/30	Über 10 % sirupöser Phos- phorsäure	OHZ. = 1 Olef. = 60 %	9,8 % Ktöl 6 % Restöl.	40,8 % $V_{50} = 5,6°$ $VPH = 2,02$	Stockp. = 52 Jods. = 57 Conradson = 0,01

Aussichtsergische Vorbehandlungen

Zusammengefasst aus den 3 Berichten vom 31. Oktober 1940, 26. November 1940 und dem hier vorliegenden. Nach Zugabe der unten aufgeführten Stoffe würde das Resin bis 200°(D.) abdestilliert.

5014

Ru-Vorbehandlung		KOHbildg. %	Restolefine Vol %	Vak. Dest. Gew. %	Kohlensaure	
Stoff	Gew. %				Anteil	VPH
Qualskure	5	7,2	15	9,4	46,7	1,33
Arndlog.	10	4,4	10	7,7	45,5	1,60
POCl ₃	1					
SnCl ₄	10	4,8	15	9,5	42,7	1,61
SbCl ₅	8,5	1,-	20 [?]	12,7	45,2	1,61
POCl ₃	1	2,1	15	12,1	46,2	1,62
Al	10	3,7	11	10,1	50,3	1,63
POCl ₃	1					
aktiv. Al	10	5,9	3	8,9	49,3	1,63
POCl ₃	10	15,-	7	6,4	42,8	1,67
SnCl ₂	8,5	6,3	6	9,3	49,4	1,68
P ₂ O ₅	10	12,-	1	8,3	46,7	1,69
HPO ₃	10	9,8	6	18,7	40,8	2,02

Anlass 3Vorbehandlungen, bei schlechter Ausgangsente und keiner
Kontaktbildung.

Betr. 500 l aus Ofen 9 und 10, Co-Kontakt, MD und ND.
Stets Benzol bis 200°(D.), über der betreffenden Substanz
abdestillieren. Ölsynthese mit 5 % $AlCl_3$, ohne Ktöl, Dauer
10 Std. 95°.

Vers.Nr.	Vorbehandlung bis 200° abdest.	NZ-Analyse	Ktölbildg. Restolefine	Katoble Ausbeute	Analyse
3014/26	Über 5 % Mg- Späne + 1% $POCl_3$	OHZ. = 11 Olef. = 62%	0 Ktöl 28 % Restol.	37,6 %	$V_{50} = 14,6^{\circ}$ Fikt. = 232°
3014/19	Zn mit HCl be- handeln, Mg zu- setzen, destill.	OHZ. = 21 Olef. = 69%	0 Ktöl 27 % Restol.	36,4 %	$V_{50} = 20,2$
3014/20	90 Pb u. 10 Zn legieren, über Legierung dest.	OHZ. = 26 Olef. = 69%	0 Ktöl 35 % Restol.	35,8 %	$V_{50} = 18,2$ Fikt. = 246°
3014/29	Über 8,5 % fester KOH	OHZ. = 24 Olef. = 61%	0 Ktöl 46 % Restol.	29,6 %	$V_{50} = 19,5$
3014/25	Über 10 % Arnd-Legierung	OHZ. = 36 Olef. = 63 %	0 Ktöl 48 % Restol.	24,8 %	$V_{50} = 18,4$
3014/32	Über 10 % Cu_2O	OHZ. = 30 Olef. = 63 %	0 Ktöl 54 % Restol.	31,8 %	$V_{50} = 21,4^{\circ}$
3014/17	Über 10 % Ten- erde Rottig	OHZ. = 31 Olef. = 66%	0 Ktöl 53 % Restol.	21,6 %	$V_{50} = 22,7$
3014/27	Über 10 % ge- glühten CaO	OHZ. = 31 Olef. = 63 %	0 Ktöl 55 % Restol.	16,6 %	$V_{50} = 20,6$
3014/23	Über 10 % nicht geglühten CaO	OHZ. = 29 Olef. = 64%	0 Ktöl 58 % Restol.	15,8 %	$V_{50} = 23,7$
3014/22	Über 5 % Jod- aktiv. Mg	OHZ. = 29 Olef. = 64 %	0 Ktöl 56 % Restol.	15,7 %	$V_{50} = 24,1$

Verbehandlung des Benzins F 110 in Gasphase über Sillimanit

Benzin: F 110 wie für Versuch 3014, über Co-Kontakt ND und ND hergestellt. Benzin bis 200° siedend. OH Zahl = 34 Olefine nach Kattw. = 63 %.

Apparatur: Ein gasbeheiztes Sillimanitrohr 1100 mm lang, Ø 19 mm, die Silicagelfüllung wurde für Versuch 1 - 3 nicht gewechselt, sondern nach dem 1.-2. Versuch mit Luft bei 500° regeneriert. Durchsatz je Std. 800 bzw. 400 cm³ Benzin-flüssigkeit, die verdampft und über den Katalysator geleitet wurde.

3018

	1 Gel frisch	2 Gel regeneriert	3 Gel regeneriert	4 Gel frisch
<u>1.) Benzolverbehandlung in der Gasphase</u>				
t des Ofens	350°	300°	250°	250°
Dauer	2 Std. je 800cm ³	2 Std. je 800cm ³	2 Std. je 800cm ³	4 Std. je 400cm ³
Durchsatz	1,6 l = 1150 g	1,6 l = 1150 g	1,6 l = 1150 g	1,6 l = 1150 g
kondens. H ₂ O	52 g = 4,5 %	30 g = 2,6 %	24, g = 2,1%	22g = 1,9 %
<u>2.) Ölsynthese = 1000 g mit 5 % Al₂O₃, 10 Std. 95°</u>				
OH Zahl/Olefine	2,5 / 63%	13 / 63 %	22 / 63 %	24 / 63 %
Ktülbildung	8,6 %	1,1 %	0	0
" Aussehen	dünflüssig	schlammig	Schlamm	Schlamm
Restolefine ca.	7 %	40 %	53 %	47 %
Gasöl a nöl	22,7 %	24,5 %	19,8 %	24,4 %
" V ₅₀	5,5°	5,6°	12,7°	13,9°
" VPH	2,49	1,78	2,73	1,68
" d ₂₀	0,85	0,841	0,847	0,846
" Stockpunkt	-38°	-40°	-33°	-

Anlage 5

Vorbehandlung des Benzins F 110 in Gasphase über
Al(OH)₃, Katalis

Benzin: F 110 wie für Versuch 3014, über Co-Kontakt ND und ND hergestellt. Benzin bis 200° siedend. OH Zahl = 34, Olefine nach Kattw. = 63 %.

Vorbehandlung: Ein gasbeheiztes Sillimanitrohr wie Versuch 3018, Anl. 3. Als Kontakt diente getrocknetes, gekürrtes Al(OH)₃; es wurde für die 2 Versuche nicht regeneriert und nicht gewechselt. Durchsatz 800 cm³/h Benzin, die verdampft wurden.

3020

	AlO ₃ ¹	AlO ₃ ² + Ktöl	AlO ₃ ³ + Ktöl
<u>1) Vorbehandlung des Benzins in der Gasphase</u>			
t des Ofens	250°	250°	
Dauer	2 Std. je 800 cm ³	5 1/2 Std. je 800 cm ³	
Durchsatz	1,6 l	4,4 l	
<u>2) Ölsynthese = 1000 g Benzin, 10 Std. 95°</u>			
OH Zahl / Olefine	9 / 63 %	30 / 63 %	30 / 63 %
Eingabe AlO ₃	5 %	2,5 %	2,5 %
" Katal. Öl	-	aus 3020/1	aus 3020/2
Ktölbildung	12,7 %	0	0
" Aussehen	dünnflüssig	fast fest	Schlamm
Restolefine ca.	1 %	40 %	55 %
Ktölöl = n-öl	45,7 %	30,1 %	17,5 %
" V ₅₀	10,9°	10,5°	10,5°
" VPH	1,71	-	-
" Siedepkt.	-52°	-	-
" Jodzahl	28	-	-
" Conradson	0,01 %	-	-

Vorbehandlung des Benzins P 110 in Gasphase über Zeolithen

Benzin P 110 wie bei Anl. 1 - 4. OH Zahl = 34, Olefine nach Kettwinkel = 63 %

Vorbehandlung: In gasbeheizten Silimnitrohr dienten unglasierte Messcherben als Kontakt. Für die nachfolgenden Versuche 1 - 7 wurde der Katalysator nicht regeneriert und nicht gewechselt. Der Durchsatz des verdampften Benzins betrug stets 800 cm³/h Flüssigkeit.

1) Benzinvorbehandlung bei wechselnden Temperaturen. Olynsynthese mit AlCl₃.

3022

	1 250°	2 300°	3 350°	4 380°
<u>a) Benzinvorbehandlung mit unverändertem Katalysator</u>				
t des Öfens	250°	300°	350°	380°
Dauer	244Std. je 0,8 l	244Std. je 0,8 l	244Std. je 0,8 l	2 Std. je 0,8 l
Durchsatz	1,8 l = 1500 g	1,8 l = 1500 g	1,8 l = 1500 g	1,6 l = 1350 g
kondens. H ₂ O	2 g = 0,15%	3 g = 0,23%	12g = 0,9%	15 g = 1,3%
<u>b) Olynsynthese = 1000 g mit 5 g AlCl₃, 10 Std. 95°</u>				
OH Zahl / Olefine	31 / 63%	26 / 63%	14 / 64%	2 / 63%
Katylbildung	0	0	1,9%	14,-%
" Aussehen	Schlamm	Schlamm	milchflüssig	dünnflüssig für 3022/3
Restolefine	53%	51%	32%	5%
Restöl = n-Öl	21,-%	19,-%	41,3%	45,-%
" V ₅₀	22,5°	23,9	21,-	22,2
" V ₁₀	-	-	1,61	1,66
" Steoky.	-	-	-134°	-33°
" Jodn.	-	-	53	23
" Conradson	-	-	-	0,02%

2) Benzolverbehandlung bei 380°. Olivynthese unter mehrfacher Benützung des Kontaktöles (3022/5-7)

a) Benzolverbehandlung mit dem ab Versuch 3022/1 unveränderten Kontakt.

Ab Versuch 1 waren die Tonscherben nicht regeneriert. Bei 380° wurden neumeist in 6 Std. $800 \times 6 = 4800 \text{ cm}^3$ Benzin in Dampfform durch den Ofen geleitet. Ausbeute $4750 \text{ cm}^3 = \text{ca. } 3420 \text{ g}$. Wasserabspaltung $30 \text{ g} = 0,9 \%$. Der danach ausgebaute Kontakt zeigte eine dunkelgraue Färbung, also keine wesentliche Kohlenstoffabscheidung.

b) Olivynthese bei mehrfacher Kontaktölbildung, 10 Std. 95°

	3022		
	5	6	7
	$\text{AlCl}_3 + \text{Ktöl}$	$\text{AlCl}_3 + \text{Ktöl}$	$\text{AlCl}_3 + \text{Ktöl}$
Benzin OH Zahl	5	5	5
" Olefine	63 %	63 %	63 %
AlCl_3	2,5 %	2,5 %	2,5 %
Ktölzusatz	aus 3022/4	aus 3022/5	aus 3022/6
Ktölbildung	0, Abnahme	0, Abnahme	0, Abnahme
" Aussehen	dünnflüssig	dickflüssig	fest
Restolefine	12 %	24 %	45 %
Restöl = n-Öl	48,4 %	39,5 %	28,4 %
" V ₅₀	6,4°	9,9°	8,6°
" VPH	1,64	1,61	1,59
" Flpkt.	224°	225°	242°
" Stockpkt.	-34°	-31°	-34°
" Jodzahl	87	77	80
" Conradson	0,03 %	0,03 %	0,03 %

Vorbehandlung des Benzins mit $ZnCl_2$ im Rührautoklav.

Benzin: 500 l über Co Kontakt, MD und HD gemischt, wie für Versuche Anl. 1 - 5. OH Zahl = 34, Olefine nach: Kattw. = 67%.

Vorbehandlung: Das Benzin wurde unter Druck als Flüssigkeit im Rührautoklav chargenweise behandelt. Der Autoklav war mit Ölmantel versehen und elektrisch beheizt. Einsatz 1200 g Bz.

3019

	1 210°	2 210°	3 210°	4 150°
<u>1) Benzinvorbehandlung</u>				
ZnCl ₂	10 % frisch	5 % frisch	1 % frisch. Kt 3019/2	5 % frisch
aufheizen	1/2 Std.	1/2 Std.	1/2 Std.	20 Min.
erhitzen	2 Std. 210°	2 Std. 210°	2 Std. 210°	2 Std. 150°
Druck atf	11	11	11	5,5
Die dunkel gefärbten Benzine wurden 2 mal mit Wasser gewaschen, dann mit CaCl ₂ getrocknet.				
<u>2) Ölsynthese = 1000 g Benzin mit 5 g AlCl₃, 10 Std. 95°</u>				
Benzin OH Zahl	6	6	14	9
" Olefine	58 %	61 %	63 %	63 %
Krübbildung	9,- %	8,5 %	4,5 %	0
" Aussehen	dünflüssig	dünflüssig	Krusten	Behälter
Restolefine	2 %	7 %	39 %	39 %
Restöl = n-Öl	39,5 %	34,8 %	37,9 %	24,8 %
" V ₅₀	5,1°	4,9°	5,9°	5,3°
" VPH	1,83	1,85	1,82	1,87
" Stockpkt.	-21	-21°	-40°	-29°