

1. Juni 1942

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - OL/Yk.

Herren Professor Martin
Dr. Hasemann
Direktor Alberts
Dr. Goethel

Über die Herstellung von Ölen aus Primärprodukten der
Benzindrucksynthese. (6. Fortsetzung)

Der vorliegende Bericht betrifft die Reinigung des Primär-
benzins von alkoholischen Bestandteilen durch Überleiten
der Dämpfe über Tonerde und anschliessend die Herstellung
von Ölen.

Nachdem wir die letzten Angaben über diese Arbeitsrichtung
in unsern Berichten vom 15. Juli 41, S.6 und 2. August 1941,
S.3fg. machten, lassen wir nunmehr hier die neuen, seit
dem Sommer v. Js. durchgeführten Versuche über die Nachbehand-
lung des DWA-Benzins mit Tonerde abschliessend zusammen.

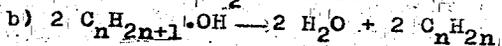
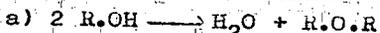
Aufgrund der günstigen Zahlenwerte kann das Problem als
gelöst angesehen werden; der Durchführung einer derartigen
Vorbehandlung im betriebstechnischen MaBstab steht also
grundsätzlich nichts mehr im Wege. -

Die Aufspaltung von Alkoholen mittels Tonerde ist an sich
bekannt und des öfteren in der Literatur beschrieben.

Eine gute Einführung findet sich in folgenden Werken:

- 1.) Horst Brückner, katalytische Reaktionen, technische
Fortschrittsberichte Bd. XXIII, S. 142 fg.
- 2.) Fr. Krczil, technische Adsorptionsstoffe in der Kontakt-
analyse, S.33 fg., 567 fg.

Die günstige Wirkung der Tonerde wurde zuerst von Gregoriev
(1901) erkannt und dann von Sabatier, Ipatiew u. And. weiter
studiert. Demnach führt die Wasserabspaltung (Dehydratation)
der Alkohole bei tieferen Temperaturen zu Atherbildung (a)
bei höheren zu Olefinen (b).



Stets geht die Stufe a) der Reaktion b) intermediär voraus.
In der Literatur werden im allgemeinen die Bedingungen er-
mittelt, die notwendig sind, um einen bestimmten Alkohol
als reinen Stoff, z.B. Athanol, zu dehydratisieren. Beim
Kreislaufbenzin handelt es sich jedoch um die Aufgabe, eine
mehr oder weniger grosse Anzahl verschiedener derartiger
Körper, die bei der Ölsynthese stören würden, aufzuspalten.
Die Wahl einer hohen Temperatur, bei der reaktionsträge
Alkohole erfasst werden, kann zur Folge haben, dass andere,
leichter reagierende Typen dieser Körperklasse isomerisiert
werden. Dieser Aufgabe, die Temperaturen so zu wählen, dass
die OH-Zahl im Benzin möglichst weitgehend gesenkt und dabei
Isomerisierung, also eine schlechte Polhöhe des Öles, vermie-
den wird, ist der Hauptteil der vorliegenden Arbeit gewidmet.
Demgegenüber tritt die Variierung in der Ofenkonstruktion ode
Belastung bzw. in den Bedingungen, unter denen das Tonerde-

Durchschrif

hydrat gefüllt und getrocknet wurde, ganz zurück. -

Alle Versuche, die in den beigegeführten Anlagen 1 - 6 und im Text beschrieben sind, wurden in einem vertikalen, elektrisch beheizten Sillimanitrohr von etwa 1 m Länge und 2 mm l.w. durchgeführt. Es erwies sich als sehr vorteilhaft, zur genauen Einstellung der gewünschten Temperatur die Wickelung des Ofens seiner Länge nach in 3 gleiche Abschnitte zu unterteilen und die Temperatur mit 3 entsprechenden Thermometern automatisch einzusteuern. Diese Feineinstellung, auch im Grossen, ist umso wichtiger, als es sich um den Typ eines ganz besonders empfindlichen Katalysators handelt, dessen Wirksamkeit mit der Temperatur, seinen Herstellungsbedingungen und seinem Alter wechselt.

Als Ausgangsmaterial diente bei den ersten Versuchen mit einem über Eisenkontakt hergestellten Benzin (Anlage 2) die Fraktion bis 180° bzw. 60 bis 180°, bei den systematischen Vorbehandlungen des Kobaltkreislaufbenzins (Anl. 3 bis 6) die Fraktion 60 bis 200°. Die wesentlichsten Daten dieser Fraktionen sind aus der Anlage 1 zu entnehmen. Nach diesen Zahlen ist der Fe-Typ erheblich reicher sowohl an Olefinen als auch an alkoholischen Bestandteilen, verglichen mit dem Co-Typ.

Auf die Herstellung und Trocknung des $Al(OH)_3$ kommen wir weiter unten, in einem besonderen Abschnitt, noch zurück. 120 - 150 g des körnigen Hydrates wurden in das Rohr eingefüllt; der Reaktionsraum betrug 300 - 330 ccm. Der ermüdete Kontakt konnte durch Erhitzen im Luftstrom, selbstverständlich nach sorgfältiger Entfernung restlicher Benzindämpfe mittels Stickstoff, leicht und weitgehend regeneriert werden.

1. Orientierungsversuche mit Eisenkontaktbenzin. (Anlage 2)

Die auf dieser Anlage beschriebenen Versuche lassen gut erkennen, welche Faktoren das Ergebnis der Vorbehandlung beeinflussen können; es sind dies Temperatur, Alter des Kontaktes oder die vorausgegangene Neutralisierung des Benzins. 245° erweist sich auch bei frischem Kontakt als etwas zu niedrige Temperatur (Nr. 33), demgegenüber erhält man bei 300° mit einer Tonerde, deren hohe Aktivität durch den Gebrauch zurückgedrängt wurde, einmal ausgezeichnete Ergebnisse (Nr. 34). Entfernt man vorher die sauren und verseifbaren Verunreinigungen durch Überleiten der Benzindämpfe über Natronkalk, so setzt auch bei 250° bereits eine starke Isomerisierung ein: VPH = 2,30 (Nr. 39). Rasches Überleiten kompensiert nicht

Die Ammoniak- und einer hohen Temperatur (Nr. 40). Nach dem Vergleich Nr. 36 gegen 37 empfiehlt es sich, die sauren und verseifbaren Verunreinigungen erst nachher durch Natronkalk zu entfernen, da sie bei der Vorbehandlung über Tonerde einen gewissen Schutz gegen Isomerisierung bilden. Hier erscheint 300° etwas zu hoch, da auch bei Nr. 38 eine Verschlackung der Folhöhe auf 1,79 zu beobachten ist. Nach Abschluss der beiden Versuchsreihen hatte das ungeräumte Benzin bei 36 die Tonerde tiefbraun gefärbt, ihre Überempfindlichkeit also anscheinend stark gedämpft, während bei 37 der Kontakt unter der mildereren Einwirkung des neutralisierten Benzins nur eine graue Farbe angenommen hatte. Dass sich diese Dämpfung der Aktivität bei 38 günstig auf die Alkyne-Auswirkung zeigen der geringe Anfall an Vak. Destillat, die gute Blasboute, die hohe Viscosität sowie die bessere Folhöhe.

Als Mittel aus 5 Synthesen nacheinander erhielten wir:

	Nr. 38	Nr. 37
Ausbeute Vak. Destillat	18,2 %	36,4 %
" n-1	52,7 %	25,0 %
V ₅₀	13,-	8,-
V ₁₀₀	1,79	2,19

2. Vorbehandlung von Kobaltkontaktbenzin.
(Anlage 3 - 5)

Die Versuche wurden im Bereich 180 bis 315° C durchgeführt; Grundsatz war, die gewählte Temperatur möglichst genau einzustellen und konstant auf der gleichen Höhe zu halten. Diese Temperatur durfte nicht zu tief gewählt werden, sonst blieb die Wasserabspaltung unvollständig, und nicht zu hoch, sonst störte die Isomerisation. Aus Anlage 3, auf der die Versuche nach steigender Arbeitstemperatur geordnet sind, geht hervor, dass 180°, die im Betriebe leicht einzustellen waren, keinesfalls für die Vorbehandlung genügen. Je höher die Temperaturen sind, umso niedriger fallen die restlichen OH Zahlen aus. Bei 250° (letzter Versuch 3199) wird schon eine mittlere OH Zahl von 3,4 erreicht. Wir gingen deshalb in den Bereich von etwa 265° C.

Gemäss Anlage 4a und 4b prüften wir in einer mehrtägigen Vergleichsreihe, welchen Einfluss die Neutralisierung, also Vorreinigung des Benzins, auf die Alkoholspaltung bei 250-265° hat. Diese beiden Versuche tragen auch der Erkenntnis Rechnung, dass erst eine längere Vorbehandlung, die mindestens mehrere Tage lang durchgeführt wird, zur Bildung eines abschliessenden Urteils berechtigt. Ebenso lässt sich erst eine längere Synthesereihe bei der das anfallende Kontaktöl

mehrfach, bis zu 10 oder 15 mal wieder verwandt wurde, die Brauchbarkeit eines vorbehandelten Benzins erkennen. Die Einzelanalyse mit frischem Aluminiumchlorid erlaubt nur einen Schluss auf die Polhöhe. Der Vergleich auf Anl. 4 ergibt: bei nicht neutralisiertem Benzin (4a) sinkt die OH Zahl auf 1,2 - 2,0; die Synthesereihe gibt zwar Öle von guter Polhöhe (1,07), aber bei der 9,- 11. Synthese setzt die Neubildung von Kontaköl aus; auch sind die Öle zu dünn. Die Vorrreinigung des Benzins (4b) durch Überleiten über Metronkalk fördert zwar die Alkoholspaltung (H Zahl = 0,3 - 1,1), indes tritt bereits Isomerisation ein (VPH = 1,91). In diesem Zusammenhang verweisen wir auf den Versuch 3163: Vorbehandlung des neutralisierten Benzins 39 bei 225°, 400 ~~cm³~~ also $r = \frac{400}{225} = 1,78$; selbst hier wurde das Benzin isomerisiert, denn das Öl hatte eine VPH von 1,83.-

Verfolgen wir den Einfluss weiterer Temperatursteigerung, so ist im Bereich 260 und 270° der Versuch 3257 zu erwähnen; hier wurde im direkten Einsatz ein nicht neutralisiertes Benzin in 9-tägiger Folge mässig gut von Alkohol gereinigt; OH Zahl im allgemeinen 0,6 - 3,3 einzelne Werte 0,2. Ein ähnliches Gemisch sehr guter und unbefriedigender OH Zahlen geben die Versuche 3261, 3262, 3265 im Temperaturgebiet 240 - 290°. Ein Teil dieser Proben wurde für die Ölsynthesen der Anl. 6, auf die wir später noch zurückkommen, verwandt. Hier war eine Isomerisation nicht eingetreten; dagegen störte sie sehr bei dem Versuch 3061/3, wo ein nicht neutralisiertes Benzin bei 300° über einen frisch eingebauten Kontakt geleitet wurde. Ausbeute an n-Öl nur 27,4 % bei einer Polhöhe von 2,3!

Bei diesen unzureichenden Ergebnissen konnte es nicht als eine wirtschaftliche Lösung des Problems angesehen werden, die Alkohole durch 2maliges Überleiten über Tonerde zu entfernen. Bis geschah im Versuch 3197 1) bei 190° 2) bei 250° und führte zu dauernd guten OH Zahlen $r = 0,52!$ VPH = 1,67. Entscheidend wurde vielmehr die Fahrweise des Versuches 3265/7:

Beginnend mit etwa 250°, steigert man die Ofentemperatur stetig innerhalb 8 - 12 Std. bis etwa 300° und lässt in Anfahrperiode den hochempfindlichen Kontakt bis zur normalen Aktivität sich abreaktieren. Er kann nunmehr auf längere Zeit bei konstant 300°C mit gutem Dauererfolg verwandt werden. Bei dem wichtigen Versuch 3265/7 wurden stündlich 320 ~~cm³~~ nicht neutralisiertes Benzin 68 c Fr. 60-200 über Tonerde geleitet, deren Temperatur von 250° in 11 Std. allmählich auf 290° erhöht worden war, um dann konstant auf dieser Höhe zu bleiben. So hergestellte 8 Liter Bz. hatten eine H Zahl von nur 0,44 und ergaben nach der Trocknung ein Öl von VPH = 1,67.

Es wurde nunmehr nach diesem Prinzip ein 50-tägiger Dauer Versuch in 3 Schichten gefahren, der genau Anlage 5 bei der Alkoholspaltung und den anschliessenden Ölsynthesen sehr gute Ergebnisse brachte. Die OH Zahlen der Tagesdurchschnitte lagen meist unter 0,5; bei einem Verhältnis

$$\frac{\text{Benzindurchsatz 10 Std.} - r = 320}{\text{Reaktionsraum} \quad 300} = 1,07$$

wurden über 147 g Tonerde in diesen 50 Tagen in Dampfform 315,68 l Benzinflüssigkeit geleitet, also mit 1 kg Tonerde-Kontakt 2140 Liter Benzin vorbehandelt. Nach Einfahren des frischen b.w. regenerierten Kontaktes erwiesen sich 300-320° als brauchbare Temperaturen; 290° war vielleicht etwas zu niedrig. Die Regeneration erfolgte einmal erst nach 19 Tagen; diese Zeitspanne müsste wohl auf die Hälfte verkürzt werden.

Die dem Dauer Versuch angeschlossenen Ölsynthesen 3280 Anl. 5 ergeben auch ein sehr günstiges Bild; das erhaltene n-Öl zeigte als Mittel von 28 Synthesen folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Ausbeute} &= 52,5\% \\ V_{50} &= 11,5^{\circ} \\ \text{VPH} &= 1,61 \end{aligned}$$

Wenn das immer wieder vollständig verwandte Kontaktöl nach 15 Synthesen versagte, so muss diese Erscheinung nicht auf mangelhafte Vorbehandlung des Benzins zurückgeführt werden. Auch bei der normalen Polymerisation des Crackbenzins treten im Laboratorium etwa nach 15maliger Benutzung Störungen im Kontaktöl auf. Voraussetzung hierfür ist, dass bei diesen Synthesen im Versuchslaboratorium in einer Weise gearbeitet wird, die allerdings von der Methode des Betriebes grundsätzlich abweicht: Während dieser nämlich laufend und stetig eine gewisse Menge des Kontaktölbestandes abtrennt und anschaltet, haben wir bei diesen Versuchen im Kg-Massstab das gesamte Kontaktöl dauernd wieder in die neue Synthese eingesetzt, bis es schliesslich das gleiche Gewicht erreichte wie die erhaltene obere Schicht. -

Ferner war das vorbehandelte Benzin vor dem Einsatz in die Ölsynthese nicht neutralisiert. Wir haben deswegen ab Probe 103 das Produkt aus dem Tonerdeofen dampfförmig über Natronkalk geleitet. Wir kommen auf die Frage einer derartigen Neutralisierung später noch zurück. -

Damit dürfte das technische Problem, aus Kreislaufbenzin im Interesse einer guten Ölausbeute mittels Tonerde die alkoholischen Anteile zu entfernen, grundsätzlich als gelöst anzusehen sein. - Eine andere, naheliegende Arbeitsweise hat sich bislang nicht bewährt, nämlich die 3 Abschnitte des Ofens auf verschiedene, in der Strömungsrichtung steigende Temperaturen einzustellen. Wir wählten verschiedene Kombinationen, hatten aber keinen vollen Erfolg:

Nr. 3225:	190, 230, 265°C	OH Zahl = 3,2	VON des Öles = 1,65
Nr. 3227:	210, 240, 280°C	" = 1,6	VPH " " = 1,69
Nr. 3228:	220, 255, 295°C	" = 1,2	VPH " " = 1,74

3. Herstellung und Regeneration des Tonerdekontaktes.

Die aktive Tonerde, wie sie gleichzeitig auch als Katalysator bei der Aromatisierung zur Anwendung kommt, wird durch Abt. Stuhlpfarrer in folgender Weise hergestellt: Man löst 1 Mol reinstes Aluminium unter Anwendung eines Alkaliüberschusses in 1,8 Molon Na.H oder KOH in Form einer 10 %igen Lauge. Geht man von sogen. "hohtonerde" ($80\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ u. $16\% \text{ SO}_3$) aus, so muss erst die dem SO_3 äquivalente Lauge Hydroxyd zugesetzt werden. Die Alumindlauge wird filtriert, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und als nunmehr 5 %ige Lösung bei $25-35^\circ$ mit Kohlensäure gefällt. Nach beendeter Fällung wird aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ kurz aufgehelt und unter mehrfacher Annäherung und Aufrühren solange mit Wasser $\text{pH} = 6,5 - 6,8$ gewaschen, bis es vollständig frei von den letzten Resten Alkali ist. Für die vorliegenden Ben.versuche wird das feinpulvrige Hydrat auf einen bestimmten Plastizitätsgrad mit Wasser angeteigt und durch einen Wolf gedreht. Die entstandenen Würstchen setzt man nach mehrstufiger vorsichtiger Vortrocknung 2 Std. einer Temperatur von 700° aus, zerkleinert sie vorsichtig und verwendet als Kontakt die Körner 1-6 mm.

Bis her fehlten Arbeitskräfte, um Vergleichsversuche zur Beantwortung der Frage durchzuführen, bei welcher "Calcinierungstemperatur" der spezifisch wirksamste und dauerhafteste Kontakt erhalten wird. Ohne Zweifel wurde bei 700° ein Kontakt gewonnen, der sich besonders in dem entscheidenden Dauerversuch 3280 der Anlage 5 ausgezeichnet bewährte. Indes muss diese Temperatur als hoch bezeichnet werden; in der oben angeführten einschlägigen Literatur ist von 190 bis 350° die Rede. Oberhalb 400° soll die katalytische Wirkung der Tonerde für Dehydrationsverfahren leiden. Die Literatur betont, wie verschieden beim $\text{Al}(\text{OH})_3$ die Aktivität je nach den Herstellungsbedingungen sein kann; und bei dem komplizierten Zustandsdiagramm dieses Körpers wird es unbedingt notwendig sein, jeweils für die Zwecke der Alkoholspaltung wie der Aromatisierung die optimale Calcinierungstemperatur abzugreifen.

Auch die Formung bedarf noch einiger Studien. Das nur in engen Grenzen wichtige Einstellen des Plastizitätsgrades ist schwer. - Der im Vers. 3160-probierte Zusatz von Chromverbindungen ergibt zwar ein sehr hartes, stabiles Korn, aber die pH Zahl blieb bei 250° praktisch unverändert.

Was die Regeneration des Tonerdekontaktes betrifft, so bietet sie bei der Durchführung keinerlei Schwierigkeiten. Sie erfolgte im Verlauf des Dauerversuches 3280 in der Weise, dass die einen Raum von 300 cm^3 einnehmenden $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Körnchen - 147g. - nach Aufheizung auf 300°C solange mit 1,5 l Luft je Min. behandelt wurden, bis die CO_2 -Entwicklung ganz abgeklungen war. Dieser Punkt war nach 2 - 2 1/2 Std. erreicht. - Zu Anfang stieg die Temperatur

von 300°

im Abschnitt I auf 480°
" II " 490°
" III " 500°.

An CO₂ wurden 27 - 31 g erhalten = 7,4 - 8,5 g C, bezogen auf die 147 g Kontakt also 5,0 - 5,8 %. Durch längeren Gebrauch bzw. mehrfache Regeneration tritt eine gewisse Schrumpfung der Tonerde ein, z. B. bei Dauer-versuch Anlage 5 von 300 auf 275 °C.

4. Einfluss der restlichen OH Zahl auf die Ölsynthese

Wie aus den Ausführungen in diesem Bericht zu entnehmen ist, gelingt es vorläufig noch nicht, die alkoholischen Anteile im Kreislaufbenzin quantitativ zu entfernen, d.h. bei der Vorbehandlung über Tonerde die OH Zahl dauernd auf 0,- zu senken. Je höher der restliche Alkoholgehalt und damit die OH Zahl des für die Ölherstellung eingesetzten Benzins ist, umso mehr wird der Ablauf der Synthese störend beeinflusst. Wir bringen aus dem umfangreichen Versuchsmaterial einige markante Beobachtungen, geordnet nach fallender OH Zahl:

- 1) OH Zahl = 9. Bei Synthese III dickflüssiges Kontaktöl, keine Neubildung mehr trotz 3,5 % AlCl₃-Zusatz. (3155)
- 2) OH Zahl = 7-8. Bei Synthese III und IV dickflüssiges, dann hartes Kontaktöl, erheblicher Rückgang der n-Öl-Ausbeute (3147)
- 3) OH Zahl = 3-7. Bei Synthese III-VII keine Neubildung von Ktöl, ab VIII stets dickfl. trotz 4 % AlCl₃ Ausbeute bleibt in 10 Synthesen nacheinander über 50 %. (3115)
- 4) OH Zahl = 5,8 Bei Synthese II-V trotz 3,5 % AlCl₃ keine Ktöl neu gebildet, n-Öl-Ausbeute sinkt von 52,6 % → 32,- % (3156)
- 5) OH Zahl = 2-4 in 6 Synthesen nur bei I und IV Ktöl gebildet. Ausbeute n-Öl Ø = 48,8 % (3145)
- 6) OH Zahl = 1,74 vgl. Anlage 4a. Nach 9 Synthesen hört Ktöl bildung auf. n-Öle dünn (3218)
- 7) OH Zahl = 0,8 vgl. Anl. 5. Bei 2 % AlCl₃-Zugabe bleibt das Ktöl bis Synthese XIV dünnflüssig. Ausbeute Ø 52,5 % (3280)
- 8) OH Zahl = 0,52 14 Synthesen, meist 2 % AlCl₃, stets dünn flüssiges Ktöl; Ausbeute Ø 52,8 % (3197)

Wir schliessen aus der Zusammenstellung, dass die OH Zahl unter 1,- gesenkt werden muss, wenn die Ölsynthese sich ungestört vollziehen soll. In diesem Fall erweist sich auch die Zugabe von 2 % AlCl₃ als vollauf genügend, während bei überhöhter OH Zahl grössere Zusätze notwendig sind. Zu be-

Durchschrift

achten ist hierbei, dass der Bedarf für die Laboratoriumsversuche an AlCl_3 rund 25 % höher liegt, als der Grossbetrieb erfahrungsgemäss benötigt. Die im Kleinen hier notwendigen 2,- % AlCl_3 entsprechen also etwa 1,5 % im Grossen.

5. Ist vor der Ölsynthese eine Neutralisierung des Benzins notwendig? (Anl. 6)

Durch die Vorbehandlung des Benzins über $\text{Al}(\text{OH})_3$ erfährt der Sauergehalt des Kohlenwasserstoffgemisches keine Verminderung; bei der amphoteren Natur dieses Hydroxyds ist ein solcher Reinigungseffekt nicht zu erwarten. Die Entfernung bzw. Herabminderung der vorhandenen Anteile an organischen Säuren und Estern muss vielmehr gesondert, vor oder nach der Raffination über Tonerde, erfolgen. Es erhebt sich die Frage, ob überhaupt diese Beimengungen den Verlauf der Ölsynthese so stören, dass eine Neutralisierung in irgend einer geeigneten Form notwendig ist. - Wir haben deshalb im Versuch 3271 einen Vergleich durchgeführt, wie sich Benzin bei einer Reihe von je 12 Ölsynthesen verhält, wenn es vorher

- 1) nur getrocknet, nicht neutralisiert oder
- 2) kalt mit festem Kaliumhydroxyd geschüttelt oder
- 3) dampfförmig bei 200° über Natronkalk geleitet wurde.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Anlage 6 zu entnehmen. Hiernach ist eine Neutralisierung nicht erforderlich. Der Anfall an n-Öl bzw. Restbenzin ist der gleiche; nur die Werte für "Kontaktöl neu", die bei dem nur getrockneten Benzin (1) tiefer liegen, weisen darauf hin, dass man allerdings durch die Neutralisierung wohl AlCl_3 einsparen kann. -

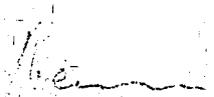
Wir haben einen ähnlichen, breit angelegten Vergleichsversuch mit dem Kreislaufbenzin 68 c durchgeführt, das durch Extraktion mittels ZnCl_2 von dem störenden Alkohol befreit worden war. Bei den anschliessenden Reihen à 12 Synthesen wirkt sich deutlicher die Neutralisierung ~~als~~ über Natronkalk günstig aus:

	3289	3291
	<u>nur getrocknet über Na Kalk neutral.</u>	
AlCl_3 -Zusatz	2,3 %	2,3 %
Ktöl neu	2,1 %	6,9 %
Restbenzin	34,9 %	30,7 %
n-Öl Ausbeute	50,4 %	52,1 %

Alles in Allem möchten wir doch vorschlagen, bei der betriebstechnischen Apparatur die Neutralisierung über Natronkalk mit vorzusehen.

Zusammenfassung

Aus dem Zeitraum von einem Jahr werden abschliessend unsere Versuche besprochen, vornehmlich bei dem über Kobalt hergestellten Kreislaufbenzin LVA die alkoholischen Anteile mittels Dehydratation über Tonerdehydrat zu entfernen. Dies geschieht am besten in der Weise, dass ausgehend von etwa 230°, die Abspaltung in 8 - 12 Std. allmählich auf ca. 300° verlegt wird. Die Oberfläche des Kontaktes beschlägt sich mit Kohlenstoff und verliert so ihre zur Isomerisation neigende Überempfindlichkeit bei 300°. Im Dauerversuch konnten mit 1 kg Tonerde ca. 2140 Liter Benzin mit Erfolg vorbehandelt werden. Die OH Zahl muss, wenn die Ölsynthese sich ungestört vollziehen soll, unter 1,- gesenkt werden. Eine nachträgliche Neutralisierung des Benzins ist nicht unbedingt erforderlich, aber wünschenswert. Herstellung und Wiederbelebung des Kontaktes werden besprochen.

 gez. Clar

Anlagen.

Durchschrift

Analyse der zu den Versuchen verwandten Fraktionen der
Kreislaufbenzine DVA

	Nr. 21	Nr. 39	Nr. 68 c	Nr. 90
hergestellt über	Eisen	Kobalt	Kobalt	Kobalt
Probe vom	Jan. 41	16.4.-14.5.41	Nov. Dez. 41	frischen Ofen
Fraktion	bis 180°	60-200°	60-200°	60-200°
d ₂₀	0,718	0,716	0,723	0,712
NZ	0,57	0,28	0,36	0,10
VZ	5,3	0,94	0,67	0,27
SP Zahl	76 %	67 %	64 %	65 %
OH Zahl	57	20	27	24
GO Zahl	-	8	4	-

Durchschrift

Anlage 2

Versuche mit über Eisenkontakt hergestellten Benzol.

Fr. 21. Fraktion 60 - 180°

Erreichbar nach Reinigung mit Natrium 57,8 % Ausbeute an n-Öl,
VPH = 1,63. Sillimanitrohr von 20 mm l.w. auf 115 cm mit $Al(OH)_3$ -
Korn gefüllt; Reaktionsraum = 345 cm³.

f = Benzindurchsatz/h : Reaktionsraum in cm³.

3059

Vers. Nr. 3059	Vorbehandlung mit $Al(OH)_3$	Ölsynthese	erhaltenes Öl
33	Fr. bis 180°, frischer Kontakt, f=1,16, 245°C, nachher Natronkalk	OH Zahl = 4,5 % A $AlCl_3$ 10 Std. 95°, Ktöl dickflüssig, 1 Synthese	22,5% Vak.Dest. 22,6% n-Öl VPH = 1,71
39	Fr. 60-180°, vor Ton- erde Natronkalk, Kt. regeneriert, f=1,16 250°	OH Zahl = 0,5 % $AlCl_3$ 10 Std. 95°, 1 Synthese	35,-% Vak.Dest. 21,6 % n-Öl VPH = 2,30
34	Fr. bis 180°, gebrauch- ter Kontakt, f=1,16 300° nachh. Natronkalk	OH Zahl = 0,5 % $AlCl_3$ 10 Std. 95° 1 Synthese	6,2 % Vak.Dest. 61,6 % n-Öl VPH = 1,64
40	Fr. 60-180°, vor Ton- erde Natronkalk, ge- brauchter Kontakt, f=2,3 300°	OH Zahl = 0,5 % $AlCl_3$ 10 Std. 95°, 1 Synthese	39,8 % Vak.Dest. 12,8 % n-Öl VPH = 2,10
38	Fr. 60-180°, frischer Kontakt, alle 4 Std. regeneriert. f=1,16 300°C, nachher Natron- kalk	OH Zahl = 0,5 Syn- thesen nacheinander ab II mit 3 % $AlCl_3$ 10 Std. 95°	Mittel: 18,2 % Vak.Dest. 52,7 % n-Öl $V_{50} = 13,-°$ VPH = 1,79
37	Fr. 60-180°, vor Ton- erde Natronkalk, fri- scher Kontakt, alle 4 Std. regeneriert. f = 1,16, 300°C	OH Zahl = 0,5 Syn- thesen nacheinander, ab II mit 2,5 % $AlCl_3$, 10 Std. 95°	Mittel: 36,4 % Vak.Dest. 25,- % n-Öl $V_{50} = 8,-°$ VPH = 2,19

Anlage 3

* Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Behandlung der Fr. 60 - 200° Benzin 79 über Al(OH)₃ im Temperaturbereich 180 bis 230°.

Unzureichende Aufspaltung. Für die Versuche verschiedene Kontakte, aber das gleiche Benzin. "R" = regenerierte Tonerde.

Vers. Nr.	Benzin vorher	Versuchsbedingungen	Durchsatz Benzin	nachher OH Zahl
3150/1	nicht neutral.	180°; bei 500 u. 300 cm ³ /h Bz. bei 100 cm ³ /h Bz. frische Tonerde	19,55 l	4 bis 16
3150/2	neutralisiert	180°; 500, 300 u. 100 cm ³ /h Bz. R.	29,6 l	500=10-12 300= 9-10 100= 5-6
3102/8	nicht neutral.	200°; 600 u. 500 cm ³ /h R; täglich 13 Std., 4 Tage	28,8 l	morgens beim Anfahren 8-11 abds. 2-4
3102/9	nicht neutral.	200°; 600 u. 500 cm ³ Bz. je Std.; 126 g neuer Kontakt, jede Woche 1mal regeneriert. Dauer des Vers. 18 Tage, je 3 Schichten	151 l	im allgemeinen 4 - 6. Einzelne Proben unter 2.
3158	nicht neutral.	210°; meist 500, dann 300 cm ³ /h Benzin. 122 g frischer Kontakt, mehrfach R.	48,4 l	erst 3, dann bald 4 - 8.
3199	nicht neutral.	230°; 250 u. 100 cm ³ /h Benzin, 140 g frische Tonerde	8 l	1 - 5 Ø 3,4

Durchschrift

Anlage 4 a

Behandlung des vorher nicht neutralisierten Benzins mit $Al(OH)_3$ bei $250 - 260^\circ$.

Fr. 60 - 200° des Benzins 39 wurde direkt über regeneriertes $Al(OH)_3$ geleitet, Durchsatz 320 cm³/h, also $f = 1,07$

1) Behandlung über Tonerde

3212

Datum	Temperatur	$Al(OH)_3$ regeneriert	Durchsatz Benzin	OH Zahl nachher
18. Nov. 41	250°	R	2,24 l	1,2
19. "	250°	R	2,40 l	2,0
20. "	260°	R 30	3,20 l	1,7
22. "	260°	-	<u>3,04 l</u> 10,88 l	1,4

2) Ölsynthese. Benzin aus 1) wurde über Natronkalk neutralisiert, getrocknet und mit 0,1 % Rohschmelze versetzt. OH Zahl = 1,74, VZ = 0,15. 11 Synthesen nacheinander gefahren.

ca. 62% Abf. in

3218

Nr.	$AlCl_3$	Kt.öl neu	Vak. Dest.	μ -Öl	V ₅₀	VPH
1	5 %	14,2 %	13,4 %	44 %	12,1	1,67
2	2,5	4,2	11,4	49,8	9,7	1,67
3	2,5	3,4	13,2	50,8	8,2	1,68
4	2,5	4,-	15,5	50,5	7,6	-
5	2,5	2,8	15,8	48,8	9,3	-
6	2	1,8	12,3	52,3	7,6	-
7	2	0,5	11,-	49,5	5,9	1,67
8	2	1,3	13,3	49,-	5,3	-
9	2	Aufnahme	16,-	48,3	5,9	1,68
10	2	"	17,5	53,-	6,8	-
11	2	"	17,3	48,5	6,3	1,65
		<i>in Abf.</i>		49,5%	5,5	1,67

Behandlung des vorher über Natronkalk neutralisierten Benzins mit
 $Al(OH)_3$ bei $260 - 265^\circ$.

Fr. 60 - 200° des Benzins Fr. 39 wurde zunächst als Gas bei 200° über Natronkalk neutralisiert, dann über regeneriertes $Al(OH)_3$ geleitet. Durchsatz $500 \text{ cm}^3/\text{h}$, also $f = 1,66$.

1) Behandlung über Tonor. e

3205

Datum	Temperatur	$Al(OH)_3$ regeneriert	Durchsatz Benzin	OH Zahl nachher
5. Nov. 41	250°	-	1,50 l	0,8
6. "	250°	R	5,- l	1,1
7. "	265°	R	3,25 l	0,3
8. "	265°	R	5,03 l	0,9
11. "	260°	R	3,- l	0,6
12. "	260°	-	3,- l	0,3
			21,58 l	

2. Synthese mit Teilen aus 1) + $5 \text{ g } AlCl_3$, 9 Std. 95°

Anteil, OH = 0,95 Anteil OH = 0,7

StkI gebildet	11,7 %	11,2 %
" Aussehen	dünneflüssig	dünneflüssig
Ver. Destillat	16,5 %	16,2 %
n-Hl Ausbeute	42,3 %	42,8 %
" V_{50}	3,5°	6,4°
" V_{75}	1,90	1,92

Also Isomerisation!

Durchschrift

50-facher Isenvermisch mit Fraktion 60-300° über Al(OH)₃, 220-320° C.

Ausgangsbrenn 68 c (Olefine = 64 %, OH Zahl = 27) und 70 (Olefine = 65 %, OH Zahl = 24). Kontakt bei 700° oxidiert, 147 g in 300 cm³.

Am elektrisch beheizten Sillimanitrohr, 1 m lang, 20 g/n Z, 3 automatisch gesteuerte Temperaturregler. Durchsatz 320 cm³ Benzin/h;

$f = \frac{320}{300} = 1,07$. Benzin war nicht vorher über Natriumkalk neutralisiert.

3276 u. 3280

Datum	Temperatur	Kontakt regeneriert	Durchsatz Brenn	vorbehandelte Proben	
				Nr.	OH Zahl
				<u>3276</u>	
19. Febr.	220°, 7 Std. → 290°	A	2,56	1	1,54
20. "	300°	B	1,92	2-3	0,38
	230°, 13 Std. → 315°	-	2,88	4	0,32
21. "	320°, 300°	A	2,72	5-6	0,32
	220°, 9 Std. → 290°	B	2,88	7	0,95
23. "	220°, 10 Std. → 320°	-	4,32	8-9	0,28
24. "	320°	-	7,68	10-12	0,33
25. "	320°	A	5,12	13-14	0,73
				<u>3280</u>	
2. März	320°, 5 Std. → 260°	-	1,44	1	0,88
3. "	260°, 10 Std. → 315°	-	7,68	2-4	0,77
4. "	320°	-	7,68	5-7	0,68
5. "	"	-	7,68	8-10	0,52
6. "	"	-	7,68	11-13	0,27
7. "	"	-	7,68	14-16	0,44
8. "	"	A	2,56	17	0,32
9. "	220°, 8 Std. → 290°	-	1,64	18	0,49
10. "	230°, 14. Std. → 315°	-	6,24	19-21	0,38
11. "	315°	-	4,64	22-24	0,46
12. "	315°	-	7,68	25-27	0,63
13. "	320°	-	<u>7,68</u>	28-30	0,15
14. "	320°	-	6,72	31-33	0,51
15. "	320°	A	2,56	34	0,35
16/17. 3.	220°, 19 Std. → 310°	-	7,36	35-37	0,35
18. "	315°	-	7,68	38-40	0,35
19. "	"	-	7,68	41-43	0,33
20. "	"	-	7,68	44-46	0,35
21. "	"	-	<u>7,68</u>	47-49	0,7
		Übertrag	146,72		

Datum	Temperatur	Kontakt regeneriert	Durchsatz Benzin	vorbeh. Nr.	Proben Ø OHZahl
		Übertrag	146,72	3280	
22. März	315°	-	7,36	50-51	0,54
23. "	"	-	7,68	52-54	0,54
24. "	315 → 300°	-	7,68	55-57	0,19
25. "	300°	-	7,68	58-60	0,30
26. "	"	-	2,56	62	1,74
27. "	"	-	7,04	63-65	0,33
28. "	290°	-	7,68	66-68	0,36
29. "	"	-	7,68	69-71	1,03
30. "	"	-	7,36	72-74	1,20
31. "	" (4 Alarme)	-	3,92	75-77	0,78
1. April	290 → 300°	-	7,44	78-80	1,02
2. "	300°	-	7,68	81-83	0,41
3. "	"	-	2,56	84	0,91
7. "	"	R	1,60	85	0,75
8. "	220,16 Std. → 300°	-	7,68	86-88	1,59
9. "	300°	-	7,68	89-91	0,47
10. "	"	-	7,68	92-94	0,55
11. "	"	-	6,40	95-97	0,66
12. "	"	-	7,68	98-99	0,42
13. "	"	-	6,88	100-102	0,77
14. "	"	-	7,68	103-105	1,29
15. "	"	-	6,40	106-108	1,49
16. "	310°	-	7,04	109-111	0,69
17. "	"	-	7,68	112-114	1,07
18. "	"	-	7,68	115-117	1,01
19. "	"	-	2,56	118	0,96

Gesamtsumme 315,68 Liter

Also wurden mit 1 kg Kontakt 2140 Liter Benzin vorbehandelt.

Durchschrift

Synthese mit Proben aus 50tägigen Dauerversuch 220 - 320°
 400 g 9 Std. 95°. In den ersten 15 Synthesen wurde das gebildete Kontaktöl wieder vollständig in die nächste Umsetzung eingebracht.
 Ab Nr. 86 (16. Synthese) frisches $AlCl_3$ und neue Reihe bis Ende.

2.30

Nr.	vorbehandeltes Benzol		$AlCl_3$	Kontaktöl	erhaltenes n-Öl		
	OH Zahl	mit NaKalk neutralis.			Ansbeute	V ₅₀	VPH
38	0,25	nein	5 %	dünnfl.	47,3 %	13,4	1,67
41	0,40	"	2,5	"	49,2	16,3	1,67
44	0,25	"	2,5	"	50,2	14,2	1,65
47	0,80	"	2	"	55,5	13,7	1,57
51	0,41	"	2	"	57,-	17,3	1,66
54	0,49	"	2	"	52,5	15,4	1,64
58	0,32	"	2	"	54,8	12,5	1,62
62	1,74	"	2	"	59,7	7,4	1,58
65	0,33	"	2	"	52,5	12,-	1,63
69	0,50	"	2	"	59,7	10,6	1,60
72	0,50	"	2	"	53,2	8,8	1,59
75	0,33	"	2	"	54,5	8,1	1,56
78	1,42	"	2	"	48,-	8,9	1,61
81	0,25	"	2	"	63,2	8,7	1,60
84	0,91	"	2	nicht zu trennen ^{x)}	-	-	-
86	2,81	"	5	dünnfl.	42,7	11,6	1,60
89	0,50	"	2	"	53,-	6,8	1,58
92	0,33	"	2	"	42,7	7,1	1,54
94	0,75	"	3	dickfl.	55,5	11,3	1,58
97	0,66	"	3	"	54,7	13,4	1,67
100	1,07	"	3	dünnfl.	54,5	13,7	1,63
103	0,91	ja	2,5	"	54,5	13,1	1,64
105	1,52	"	2	"	46,3	9,5	1,60
108	1,28	"	2	"	53,5	11,2	1,63
111	0,80	"	2	"	50,5	9,4	1,57
114	0,96	"	2,5	"	55,7	11,6	1,60
117	0,96	"	2,5	"	53,2	12,5	1,62
118	0,96	"	2,5	"	44,5	10,8	1,64
ber.	0,80	-	-	-	52,5 %	11,5°	1,61
Mittelw.							

x) Das sehr voluminöse Kontaktöl - fast 400 g - setzte sich nicht mehr ab. Es wurde daher die nächste Synthese 86 mit frischem 5 % $AlCl_3$ angesetzt.

Anlage 6

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Einfluss der Neutralisierung des vorbehandelten Benzins auf die Ölsynthese

In den Versuchen 3257, 3261, 3262, 3265 war die Fr. 60-200° des Kohlenbensins Nr. 68e im Temperaturgebiet 240 - 290° über Al(OH)₃ vorbehandelt worden. Ein Gemisch ausgesuchter Proben mit guter OHZahl ($\phi = 0,50$) wurde zu 1/3 nur mit CaOL₂ getrocknet (=3271/1), zu 1/3 mit festem KOH 3 Std. kalt geschüttelt (=3271/2), zu 1/3 bei 200° als Gas über Natronkalk neutralisiert (=3271/3). Die Ölsynthese, 12 mal gefahren, ergab:

*38e Fr. 60-200° 64% aufkamm, 64% aufkamm, 64% aufkamm
Tendenz wurde 91, 92% aufkamm*

	1 nicht neutralisiert	2 KOH kalt	3 Na Kalk, Gas 200°
<u>3271</u>			
<u>Analyse des Benzins vor Ölsynthesen</u>			
Öliefins	59 %	59 %	58 %
OH Zahl	0,48	0,50	0,32
VZ	0,16	0,22	0,09
GO Zahl	2	2	1
<u>Ölsynthesen. S I mit 5 % AlCl₃. S II bis S XII mit 2 % AlCl₃. 9 Std. 95°</u>			
Die Auswertung ergab im Mittel aus 12 Synthesen:			
Kontaktöl neu	3,4 %	4,4 %	4,4 %
Menge Restbenzin	26,7 %	26,2 %	27,3 %
" Vak. Destillat	13,4 %	11,8 %	12,3 %
n-Öl Ausbeute	54,4 %	54,8 %	54,1 %
" V ₅₀	9,2°	11,6°	11,4°
" VPH	1,68	1,68	1,68

Das neu gebildete Kontaktöl bleibt bei allen 36 Synthesen dünnflüssig.

Dr. E. H. ...

Durchschrift