

10.1.41

Herren Professor M a r t i n  
Dr. H a g e m a n n  
Dir. A l b e r t s  
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 Ansbeute 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 grundsätzliche 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 gemäss 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



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 109 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.

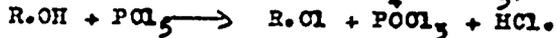
2)  $PCL_5$ : Schien erst die gute Wirkung durch die Kombination mit gewissen Metallen bedingt zu sein, so zeigte der Versuch 3014/33, dass ein guter Effekt schon mit 1 % Chlorid allein erreicht werden kann.

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)  $SbCl_5$ : Die Ausbeute und Polhöhe ist einwandfrei, die Kontaktölbildung allerdings relativ am schwächsten. Im Gegensatz hiervon beobachtet man beim Eintragen von  $SbCl_5$  heftige Reaktionen, die zur Bildung teeriger Substanzen führen.

Fassen wir aus den bisherigen, in 3 Berichten beschriebenen Arbeiten die für eine Benzinvorbehandlung aussichtsreichen Stoffenzusammen, so ergibt sich das Zahlenbild der Anl.2. Es zeigt, wie mannigfach die Möglichkeiten sind, das an sich für die Überstellung ungeeignete Primärprodukt der Benzin-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 Benzins abspielenden Reaktionen sind in ihrem gesamten Umfang noch nicht 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. Veresternd wirkt die Zugabe verschiedener Chloride wie  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ; s.B.



Mit Oxalsäure bilden sich wahrscheinlich auch Ester. - Die Zugabe von  $\text{ZnCl}_2$  führt zum Olefin etwa nach folgender Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ZnCl}_2 \longrightarrow [\text{C}_2\text{H}_5\text{OZnCl}_2] \text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + [\text{HOZnCl}_2]$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$  oder Phosphorsäure bzw. bei  $\text{POCl}_5$ , dem Metalle zugesetzt waren.

b) Schlechte Ölansbeute und keine Kontaktölbildung (Anl. 3)  
Auf der Anlage sind alle diejenigen Versuche aufgeführt, bei denen jegliche Kontaktölbildung ausblieb und die Ansbeute an n-Öl die 40 %-Grenze nicht erreichte. Man erkennt an der Reihenfolge, dass in dem Masse, wie die Ansbeute 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,  $\text{HCl} + \text{Mg}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

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 Ölausbeute 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 Ölausbeute 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 H<sub>2</sub>O Dampfzusatz, fortgesetzt werden, im Gegensatz zu II 1 wäre es verfrüht, schon jetzt diese Arbeitsweise aufzugeben.

3) Tonscherben (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 <sub>2</sub> O	= 1,3 %
Ölsynthese	gebild. Ktöl	= 14,- %
"	Aussehen	dünnflüssig
"	Restolefine	= 5 %
"	Restöl	= 45 %
"	VPH	= 1,66

Aufgrund dieser günstigen Zahlen haben wir dann bei 380° eine grössere Menge Benzin über den gebrauchten Tonscherben 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 ZnCl<sub>2</sub> im Rührautoklav. (Anl.7)

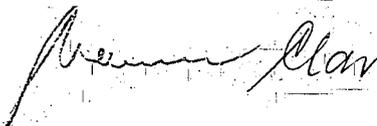
Die Versuche wurden trotz der grundsätzlichen Bedenken, die wir in der Einleitung erörterten, in Chargenform angelegt, da eine für die kontinuierliche Durchführung geeignete Apparatur zwar projektiert, aber noch nicht fertiggestellt war. In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass bei der Aufspaltung von Alkohol gerade ZnCl<sub>2</sub> 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 günstigster 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 im 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 Mittel- 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 keine 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 Ölausbeute und Kontaktölbildung

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 % AlO<sub>3</sub>, ohne Kontaktöl,  
Dauer 10 Std. 95°.

3014

Vers.Nr.	Vorbehandlung bis 200°abdest.	Bs-Analyse	Ktölbildg.	Restölsäule	Restolefine Ausbeute , analyse
3014/21	über 10 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf Diatomeener- de verteilt.	OHZ = 6 Olef. 64%	12,- % Ktöl 1 % Restol.	46,7 % V <sub>50</sub> = 10,7 VPH = 1,69	Stockp. = -42° Jodz. = 26 Conrads = 0,01
3014/18	über 10 % Arnd- legierung + 1% POl <sub>5</sub>	OHZ. = 8 Olef. = 64 %	4,4 % Ktöl 10% Restol.	45,5 % V <sub>50</sub> = 13,6 VPH = 1,60	Stockp. = -49° Jodz. = 51 Conrads = 245°
3014/28	über 10 % Al Späne + 1 % POl <sub>5</sub>	OHZ. = 10 Olef. = 63 %	3,7 % Ktöl 11 % Restol.	50,3 % V <sub>50</sub> = 15,6 VPH = 1,63	Stockp. = -42 Jodz. = 41 Conrads. = 0,01
3014/33	über 1 % POl <sub>5</sub>	OHZ. = 13 Olef. = 65%	2,1 % Ktöl 13,5% Restol.	46,2 % V <sub>50</sub> = 12,2 VPH = 1,62	VZ = 0,18 Jodz. = 54 Conrads = 0,03
3014/34	über 5 % Oxalsäure	OHZ. = 3 Olef. = 65 %	7,2 % Ktöl 13 % Restol.	46,7 % V <sub>50</sub> = 8,7 VPH = 1,60 NZ = 0,01	Stockp. = -53° Jodz. = 64 Conrads = 0,02 VZ = 0,09
3014/31	über 8,3 % SbCl <sub>3</sub>	OHZ. = 12 Olef. = 62 %	1 % Ktöl 20% Restol.	45,2 % V <sub>50</sub> = 16,2 VPH = 1,61	Stockp. = -42 Jodz. = 46 Conrads = 0,03
3014/30	über 10 % sirupöser Phos- phorsäure	OHZ. = 1 Olef. = 60 %	9,8 % Ktöl 6 % Restol.	40,8 % V <sub>50</sub> = 5,6° VPH = 2,02	Stockp. = -52 Jodz. = 57 Conrads = 0,01

Aussichtsreiche Vorbehandlungen

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

Bz-Vorbehandlung		Ktölbildg.	Restolefine	Vak.' Dest.	Schmieröl Ausbeute	3014 VPH
Stoff	Gew. %	%	Vol %	Gew. %	Gew. %	
Osalsäure	5	7,2	13	9,4	46,7	1,59
Arndleg.	10	4,4	10	7,7	45,5	1,60
PCl <sub>5</sub>	1					
SnCl <sub>4</sub>	10	4,8	15	9,5	42,7	1,61
SbCl <sub>3</sub>	8,3	1,-	20	12,7	45,2	1,61
PCl <sub>5</sub>	1	2,1	13	12,1	46,2	1,62
Al	10	3,7	11	10,1	50,3	1,63
PCl <sub>5</sub>	1					
aktiv. Al	10	5,9	3	8,9	49,3	1,65
PCl <sub>5</sub>	10	15,-	7	6,4	42,8	1,67
ZnCl <sub>2</sub>	8,3	6,3	6	9,3	49,4	1,68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	12,-	1	8,3	46,7	1,69
HPO <sub>3</sub>	10	9,8	6	18,7	40,8	2,02

Anlage 3

Vorbehandlungen, bei schlechter Ausbeute und keiner  
Kontaktölbildung.

Betr. 500 l aus Ofen 9 und 10, Co-Kontakt, MD und ED.  
Stets Bensin bis 200°(D.), über der betreffenden Substanz  
abdestillieren. Ölsynthese mit 5 % AlCl<sub>3</sub>, ohne Ktöl, Dauer  
10 Std. 95°.

3014

Vers.Nr.	Vorbehandlung bis 200°abdest.	BZ-Analyse	Ktölbildg. Restolefine	Rstdsöle Ausbeute	Analyse
3014/26	über 5 % Mg- Späne + 1% POCl <sub>5</sub>	OHZ. = 11 Olef. = 62%	0 Ktöl 28 % Restol.	37,6 %	V <sub>50</sub> = 14,6° Flpkt. = 252°
3014/19	Bz mit HCl be- handeln, Mg zu- setzen, destill.	OHZ. = 21 Olef. = 65%	0 Ktöl 27 % Restol.	36,4 %	V <sub>50</sub> = 20,2
3014/20	90 Pb u. 10 Na legieren, über Legierung dest.	OHZ. = 26 Olef. = 65%	0 Ktöl 35 % Restol.	35,8 %	V <sub>50</sub> = 18,2 Flpkt. = 246°
3014/29	über 8,3 % fester KOH	OHZ. = 24 Olef. = 61%	0 Ktöl 46 % Restol.	29,6 %	V <sub>50</sub> = 19,3
3014/25	über 10 % Arnd-Legierung	OHZ. = 36 Olef. = 63%	0 Ktöl 48 % Restol.	24,8 %	V <sub>50</sub> = 18,4
3014/32	über 10 % Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	OHZ. = 30 Olef. = 63%	0 Ktöl 54 % Restol.	21,8 %	V <sub>50</sub> = 21,4°
3014/17	über 10 % Ton- erde Rottig	OHZ. = 31 Olef. = 66%	0 Ktöl 53 % Restol.	21,6 %	V <sub>50</sub> = 22,7
3014/27	über 10 % ge- glühtem CaO	OHZ. = 31 Olef. = 63%	0 Ktöl 55 % Restol.	16,6 %	V <sub>50</sub> = 20,6
3014/23	über 10 % nicht geglühtem CaO	OHZ. = 29 Olef. = 64%	0 Ktöl 58 % Restol.	15,8 %	V <sub>50</sub> = 23,7
3014/22	über 5 % Jod- aktiv. Mg	OHZ. = 29 Olef. = 64%	0 Ktöl 56 % Restol.	15,7 %	V <sub>50</sub> = 24,1

Vorbehandlung des Benzins P 110 in Gasphase über Silicagel

Benzin: P 110 wie für Versuch 3014, über Co-Kontakt MD 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 cm<sup>3</sup> Benzin-flüssigkeit, die verdampft und über den Katalysator geleitet wurde.

3018

	1	2	3	4
	Gel frisch	Gel regeneriert	Gel regeneriert	Gel frisch
<u>1.) Benzinvorbehandlung in der Gasphase</u>				
t des Ofens	350°	300°	250°	250°
Dauer	2 Std. je 800cm <sup>3</sup>	2 Std. je 800cm <sup>3</sup>	2 Std. je 800cm <sup>3</sup>	4 Std. je 400cm <sup>3</sup>
Durchsatz	1,6 l = 1150 g	1,6 l = 1150g	1,6 l = 1150g	1,6 l = 1150 g
kondens. H <sub>2</sub> O	52 g = 4,5 %	30 g = 2,6 %	24, g = 2,1%	22g = 1,9 %
<u>2.) Ölsynthese = 1000 g mit 5 % AlCl<sub>3</sub>, 10 Std. 95°C</u>				
OH Zahl/Olefine	2,5 / 63%	13 / 63 %	22 / 63 %	24 / 63 %
Ktölbildung	8,6 %	1,1 %	0	0
" Aussehen	dünflüssig	zähflüssig	Schlamm	Schlamm
Restolefine oa.	7 %	40 %	53 %	47 %
Restöl a nöl	22,7 %	24,5 %	15,8 %	24,4 %
" V <sub>50</sub>	5,3°	5,6°	12,7°	13,9°
" VPH	2,49	1,78	1,73	1,68
" d <sub>20</sub>	0,83	0,841	0,847	0,846
Stockpunkt	-38°	-40°	-33°	-

Vorbehandlung des Benzins F 110 in Gasphase über  
 $Al(OH)_3$  Rottig

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

Vorbehandlung: Ein gasbeheiztes Sillimanitrohr wie Versuch 3018, Anl. 3. Als Kontakt diente getrocknetes, gekörntes  $Al(OH)_3$ ; es wurde für die 2 Versuche nicht regeneriert und nicht gewechselt. Durchsatz  $800 \text{ cm}^3/\text{h}$  Benzin, die verdampft wurden.

3020

	1	2	3
	$AlCl_3$	$AlCl_3 + Ktöl$	$AlCl_3 + Ktöl$

1) Vorbehandlung des Benzins in der Gasphase

t des Ofens	$250^\circ$	$250^\circ$
Dauer	2 Std. je $800 \text{ cm}^3$	$5\frac{1}{2}$ Std. je $800 \text{ cm}^3$
Durchsatz	1,6 l	4,4 l

2) Ölsynthese = 1000 g Benzin, 10 Std.  $95^\circ$

	9 / 63 %	30 / 63 %	30 / 63 %
OH Zahl / Olefine	9 / 63 %	30 / 63 %	30 / 63 %
Zugabe $AlCl_3$	5 %	2,5 %	2,5 %
" Kont.Öl	-	aus 3020/1	aus 3020/2
Ktölbildung	12,7 %	0	0
" Aussehen	dünnflüssig	fast fest	Schlamm
Restolefine ca.	1 %	40 %	55 %
Rstdsöl = n-öl	45,7 %	30,1 %	17,- %
" V50	$10,9^\circ$	$10,5^\circ$	$10,5^\circ$
" VPH	1,71	-	-
" Stockpkt.	$-52^\circ$	-	-
" Jodzahl	28	-	-
" Conradson	0,01 %	-	-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Vorbehandlung des Benzins F 110 in Gasphase über Tonscherben

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

Vorbehandlung: Im gasbeheizten Sillimanitrohr dienten unglasierte Tonscherben als Kontakt. Für die nachfolgenden Versuche 1 - 7 wurde der Katalysator nicht regeneriert und nicht gewechselt. Der Durchsatz des verdampften Benzins betrug stets 800 cm<sup>3</sup>/h Flüssigkeit.

1) Benzinvorbehandlung bei wechselnden Temperaturen, Ölsynthese mit AlCl<sub>3</sub>.

3022

	1 250°	2 300°	3 350°	4 385°
<u>a) Benzinvorbehandlung mit unverändertem Katalysator</u>				
t des Ofens	250°	300°	350°	385°
Dauer	2 1/4 Std. je 0,8 l	2 1/4 Std. je 0,8 l	2 1/4 Std. je 0,8 l	2 Std. je 0,8 l
Durchsatz	1,8 l = 1300	1,8 l = 1300 g	1,8 l = 1300 g	1,6 l = 1150 g
kondens. H <sub>2</sub> O	2 g = 0,15%	3 g = 0,23 %	12g = 0,9 %	15 g = 1,3 %
<u>b) Ölsynthese = 1000 g mit 5 % AlCl<sub>3</sub>, 10 Std. 95°</u>				
OH Zahl / Olefine	31 / 63 %	26 / 63 %	14 / 64 %	2 / 63%
Ktölbildung	0	0	1,9 %	14,- %
" Aussehen	Schlamm	Schlamm	zähflüssig	dünnflüssig für 3022/5-
Restolefine	53 %	51 %	32 %	5 %
Restöl = n-Öl	21,- %	19,- %	41,3 %	45,- %
" V <sub>50</sub>	22,3°	13,9	11,-	12,2
" VPH	-	-	1,6l	1,66
" Stockp.	-	-	-33°	-33°
" Jodz.	-	-	53	25
" Conradson	-	-	-	0,02 %

2) Benzinvorbehandlung bei 380°, Ölsynthese unter mehrfacher  
Benützung des Kontaktöles (3022/5-7)

a) Benzinvorbehandlung mit dem ab Versuch 3022/1 unveränder-  
ten Kontakt.

Ab Versuch 1 waren die Tonscherben nicht regeneriert. Bei 380° wurden nennmehr 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) Ölsynthese 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 %
$\text{AlCl}_3$	2,5 %	2,5 %	2,5 %
Ktölzusatz	aus 3022/4	aus 3022/5	aus 3022/6
Ktölbildung	0, Abnahme	0, Abnahme	0, Abnahme
" Aussehen	dünflüssig	dickflüssig	fest
Restolefine	12 %	24 %	45 %
Restdsöl = n-Öl	48,4 %	39,5 %	28,4 %
" V <sub>50</sub>	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 ND gemischt, wie für Versuche Anl. 1 - 5. OH Zahl = 34, Olefine nach Kattw. = 65%.  
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	2	3	4
	210°	210°	210°	150°
<u>1) Benzinvorbehandlung</u>				
ZnCl <sub>2</sub>	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 atü	11	11	11	5,3
Die dunkel gefärbten Benzine wurden 2 mal mit Wasser gewaschen, dann mit CaCl <sub>2</sub> getrocknet.				
<u>2) Öleythese = 1000 g Benzin mit 5 % AlCl<sub>3</sub> 10 Std. 95°</u>				
Benzin OH Zahl	6	6	14	9
" Olefine	58 %	61 %	63 %	63 %
Ktölbildung	9,- %	8,5 %	4,5 %	0
" Aussehen	dünnflüssig	dünnflüssig	Krusten	Schlamm
Restolefine	2 %	7 %	39 %	39 %
Rstdsöl = n-Öl	39,5 %	34,8 %	37,9 %	24,8 %
" V <sub>50</sub>	5,1°	4,9°	5,9°	5,3°
" VPH	1,83	1,83	1,82	1,67
" Stockpkt.	-21	-21°	-40°	-29°