

2. August 1941

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

Stand der Arbeiten über Kreislaufbenzine.

Im Nachfolgenden sei ein kurzer Überblick über die Arbeiten gegeben, die im Versuchslaboratorium, ausgehend von den Kreislaufbenzinen der Druckversuchsanlage, in der letzten Zeit durchgeführt wurden.

1.) Einmal bezog sich diese Tätigkeit auf eine laufende Kontrolle der im Ofen 10 über Kobaltkontakt anfallenden Produkte festgestellt wurden Siedeverhalten, wesentliche analytische Daten und Umsetzung zu Öl nach vorausgegangener Vorbehandlung der Ofenprodukte mit metallischem Natrium. Die so ermittelten, wichtigsten Ergebnisse hinsichtlich der Arbeitsweise der 10. Füllung sind aus Anl. 1 ersichtlich. Über Einzelheiten berichteten wir gesondert am 24. Juni 1941. Im Ganzen gesehen liess die Qualität der Ofenprodukte zu wünschen übrig. Es sanken mit der Alterung des Kontaktes rasch der Olefingehalt und dementsprechend die erreichbare Ausbeute; ersterer von 75 auf etwa 52 %, letztere von 55 auf 31 %, gerechnet als "n-Öl" = Rückstand bei 200° und 5 mm Hg. Die Viskosität V_{50} geht bald auf 8 zurück, die Polhöhe hält sich anfänglich nur ganz kurz auf 1,61 und verschlechtert sich stetig bis zu Werten von über 2,00. Der Ofen wurde Februar 4 abgestellt. Ihm folgte ab Ende Februar die 11. Füllung.

Das Ofenbild, das sich bei dieser 11. Füllung bis jetzt ergibt, macht einen wesentlich günstigeren Eindruck. Nach Anl. 2 halten sich die Olefingehalte, nach einem anfänglichen kurzzeitigen Spitzenwert von 71 %, auf 62 - 65 %. Dementsprechend konnten nach 131 Ofentagen noch Ausbeuten von 45 % erzielt werden, gegen 36 % im gleichen Ofenstadium

der 10. Füllung. Es fallen immer noch hochviscose Öle von $V_{50} = 15^{\circ}R$ und höher an. Eine Ausnahme bildet die Probe vom 6/7. Juli: $V_{50} = 10,1^{\circ}R$. Gleichzeitig fällt diese Ofenprobe durch ihre Polhöhe $VPH = 1,80$ aus dem bisherigen Rahmen heraus. Bisher hielt sich dieser Wert auf 1,65. Auch die nächste Tagesprobe vom 14/15. Juli lag ungünstiger: $VPH = 1,72$. Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der ausstehenden Proben vom 21. und 28. Juli wird zeigen, ob es sich hier um eine durch das Alter des Co-Kontaktes bedingte Qualitätsverschlechterung des Benzins handelt oder nicht.

Bisher wurden in der oben skizzierten Weise 52 Proben aus den Versuchsblöcken der Druckversuchsanlage kontrolliert. Hierzu gehören auch eine Reihe von Kohlenwasserstoffgemischen, die über Eisenkontakt erhalten wurden.

Die Durchführung derartiger Kontrollsynthesen erfordert heute einen größeren Aufwand an Arbeit und Zeit als früher. Obgleich kriegsbedingt der Zahl und Qualität nach weniger Arbeitskräfte zur Verfügung stehen, müssen derartige Synthesen zweimal angesetzt werden. Die 1. dient lediglich der Gewinnung von Kontaktöl, die 2. wird ausgewertet.

2.) Den größeren Raum im Arbeitsprogramm nahmen die Versuche ein, einzelne typische Proben in geeigneter Weise vorzubehandeln und zu ermitteln, auf welchem Wege das, zunächst störende Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Ester enthaltende Ofenprodukt im Interesse einer guten Glasaube gereinigt werden soll. Diese Refinement erfolgte in der Gasphase über Tonerdehydrat, Phosphorsäure oder Tonscherben. Auch erwies es sich als aussichtsreich, das flüssige Benzin bei tieferen Temperaturen, wie $20 - 50^{\circ}C$, mittels Zinkchlorid, Phosphor- oder Schwefelsäure zu reinigen. Anschließen an diese Operation, die sonderlich der Entfernung der Alkohole dient, werden die Kohlenwasserstoffe durch Überleiten über Natronkalk von säuren und verseifbaren Bestandteilen befreit.

Am weitesten vorwärtsgetrieben ist das Verfahren, die Dämpfe mit geringem Unterdruck über Tonerdehydrat zu leiten. Das günstige Temperaturgebiet liegt bei einer OH Zahl von ca. 20 um 200°C, bei OH = 50-60 um 250°C. Noch höhere Temperatur ~~för~~ fördert die Neigung zur Isomerisierung d.h. zur Verschlechterung der Polhöhe, namentlich wenn der $Al(OH)_3$ -Behandlung des Überleitens über Natronkalk vorausging. Man muss also annehmen, dass gewisse Beistoffe einen Schutz gegen Isomerisierung bieten. Die für den Betrieb wichtige Frage, ob die Entfernung der Alkohole auch bei etwa 180° möglich ist, kann erst nach Durchführung eines entsprechenden Dauerversuches zuverlässig beantwortet werden. Wir haben einen derartigen, auch bei Nacht laufenden, 2 1/2 Wochen langen Dauerversuch bei etwa 200° durchgeführt, der in verschiedener Beziehung recht gute Ergebnisse brachte. Als Ausgangsmaterial diente die Fraktion 60 - 200° der Ofenproduktion 16. April - 14. Mai, lt. Na-Fest mit 58,6 % erreichbarer Ausbeute bei einer VPH = 1,63. Der Hauptteil des raffinierten Benzins hatte eine OH Zahl von 2 - 4. Diese guten Anteile ergaben bei der Olsynthese:

Tag der Raffination über $Al(OH)_3$	Ausbeute n=1	VPH
1.	45,4	1,64
2.	56,-	1,66
3.	62,2	1,63
4.	55,4	1,63
5.	53,2	1,63
6.	51,2	1,62
7.	51,8	1,63
8.	52,-	1,65
9.	52,6	1,69
10.	50,8	1,67

Ausbeuten und Polhöhen liegen also recht günstig. Die Regeneration des Kontaktes erfolgte lediglich nach der 1. und 2. Woche. Insgesamt raffinierten 126 g Tonerdehydrat 100 kg Benzin I. Der Stundendurchsatz an flüssigem Benzin betrug 500 cm^3 bei einem Reaktionsraum von 360 cm^3 , also das 1,4 Fache des mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefüllten Ofenraumes. Für die nachfolgende Ölsynthese verwandten wir in der obigen Reihe stets das Kontaktöl der vorausgehenden Probe. Hierbei stellten wir fest, dass ein erhöhter AlCl_3 -Einsatz unvermeidlich ist und dass trotz dieser verstärkten Aufbesserung das Kontaktöl nach etwa 6 Synthesen seine leichte Beweglichkeit zu verlieren beginnt. - Das Tonerverfahren lässt sich anscheinend auch bei dem alkoholreicheren Fe-Kt-Benzin anwenden. (vgl. Bericht v. 15. Juli 1941).

Was die Verwendung von konz. Phosphorsäure in der Gasphase betrifft, so war es bisher noch nicht möglich, über zahlreiche Einzelversuche hinaus das Verfahren im Dauer Versuch zu studieren. Diese Lücke besteht bei allen hier weiter aufgeführten Möglichkeiten. Sie vor der betriebsmässigen Erprobung im Labor zu schliessen, ist umso dringlicher, als, bedingt durch den Krieg, eine halbtechnische Anlage z.Zt. nicht zur Verfügung steht. Die Phosphorsäure wird am besten in einer Konzentration von ca. 84 % angewandt; gute Aufteilung der Benindämpfe in kleine Gasblasen ist wichtig. Kobaltkontaktbenzine lassen sich im Temperaturbereich von $100 - 170^\circ$ sehr gut reinigen. Bei einem Einsatz von 1 Ltr. Säure beträgt die wirksame Strömungsgeschwindigkeit $200 - 400 \text{ cm}^3$ Benzin, gerechnet als Flüssigkeit vor der Verdampfung. Als Beispiel sei eine Versuchsgruppe aus der Reihe Ofen 10, 11. Füllung angeführt:

Erreichbar lt. NaTest: 55 % Ausbeute, VPH = 1,63; wirklich erhalten bei $150 - 170^\circ\text{C}$ und $200 - 400 \text{ cm}^3$ Benzin/h, 53 - 54 % Ausbeute an n-Öl, VPH = 1,63 - 1,69. In dieser Temperaturhöhe müssen geringe C-Abscheidungen mit in Kauf genommen werden. Eisenkontaktbenzin lässt sich trotz hoher OH Zahl = 57 ebenso wirksam reinigen. Indes beschränkt sich der wirkungsvolle Bereich auf 170° und eine genau einge-

steuerte Strömungsgeschwindigkeit. - auch bei Phosphorsäure ist ein stärkerer $AlCl_3$ -Einsatz für die Glykthene erforderlich. Setzen wir den Raffinationseffekt von Formdehydhydrat und Phosphorsäure als gleich an, so sprechen folgende Momente mehr für die Anwendung der $Al(OH)_3$: Ein druckfestes Korn vorausgesetzt, verstopft sich der Ofen weniger leicht; die Regeneration des festen Kontaktes mit Luft ist viel einfacher als das Reinigen der flüssigen Säure in der Hitze; Korrosionen und damit Werkstoffschwierigkeiten sind nicht zu befürchten. Diese Bewertung verschiebt sich allerdings, wenn man die konz. Phosphorsäure in der Kälte gegenüber dem flüssigen Benzin zur Anwendung bringt. Denn dann besteht die Möglichkeit, die Alkohole als wertvolles Nebenprodukt zu gewinnen. Nach den bisherigen Reihenversuchen ist ein guter Reinigungseffekt an eine hohe Konzentration der H_3PO_4 (84 %) gebunden. Bei 20° genügt eine Berührungsdauer von etwa 1/2 Std.; die gleiche Säure kann mehrfach angewandt werden. Bei einer erreichbaren Ausbeute von 58 %, VPH = 1,63 erzielten wir durch Umsetzung in der Kälte 53 %, VPH = 1,65-1,67.

In ähnlich günstiger Weise arbeitet Kälte Schwefelsäure, vornehmlich, wenn sie in einer Konzentration von 61,5 % angewandt wird. Denn dann bildet sich als dritte, flüssige Phase zwischen Säure und Benzin eine Esterschicht, deren Abtrennung die Aufarbeitung erleichtert. -

Bei beiden Säuren sind die Bedingungen der Reinigung so zu wählen, dass die Olefine möglichst nicht angegriffen werden.

Aussichtreich nach den ersten Orientierungsversuchen erscheint auch Zinkchlorid. Das unter H_3PO_4 oben erwähnte Benzin wurde mit konz. $ZnCl_2$ -Lösung bei 30 - 35°C gerührt. Es entstehen ebenfalls 3 Schichten, sodass die Abtrennung der Alkohole vereinfacht ist. An n-Cl fällen als Mittel aus 3 Versuchen 53 % an mit einer VPH von 1,63!

Anlagen.

Ofen 10, 10. Füllung

Benzinprobe		Fraktion bis 200°		Vorpoly-	n-M 200°D.		
Probotag	Ofentag	OH Zahl	Olefine	merisat Gew. %	Ausbeute	V ₅₀	VPH
1. 9.40	10	33	75	7,9	55,3	25,4	1,61
1/11.9.40	∅ 14	23	61	11,7	47,8	15,4	-
2.10.40	41	23	60	-	-	-	-
14/15.10.40	53	27	60	10,9	41,6	12,3	1,73
21/22.10.40	60	-	56	11,5	42,7	14,4	1,69
28/29.10.40	67	-	59	11,3	43,2	14,1	1,70
4/5.11.40	75	-	59	12,2	43,1	15,3	1,70
19.11.40	89	27	58	14,0	37,6	7,-	1,82
26.11.40	96	25	60	15,5	36,6	6,2	1,82
3/4.12.40	103	21	60	15,4	37,2	7,4	1,82
16/17.12.40	116	-	56	17,0	38,2	7,5	1,83
29/31.12.40	131	-	58	16,8	35,6	7,1	1,92
14/15. 1.41	145	22	54	14,8	34,1	9,-	1,93
20/21. 1.41	151	23	53	15,9	34,8	8,4	2,07
29/30. 1.41	160	22	56	14,5	34,1	8,1	2,00
3/15. 2.41	∅ 171	19	53	13,3	33,7	8,6	1,85
16. 2.41	178	-	50	16,5	31,7	8,5	1,96
19/20. 2.41	181	24	52	14,6	30,6	8,-	2,00

Ofen 10, 11. Mullung

Benzinprobe	Fraktion 60 - 200°		Vorpoly-		n=1 200°		
	Ofentag	Oil Zahl	Distine	Gew. %	Ausbeute	V ₅₀	VP II
10/11. 3.41	11	24	70	14,6	55,6	13,0	1,60
12/13. 3.41	13	23	70	13,0	53,4	26,2	1,56
14/15. 3.41	15	20	71	1,4	55,6	22,9	1,53
17/18. 3.41	18	19	71	7,6	54,0	30,7	1,60
21/22. 3.41	22	33	68	14,6	43,4	17,9	1,61
24/25. 3.41	25	26	67	8,4	57,0	22,8	1,58
7/8. 4.41	39	24	66	10,8	52,6	22,4	1,61
14/15. 4.41	45	18	65	9,4	53,4	21,6	1,63
21/22. 4.41	52	21	68	12,4	51,6	22,0	1,66
18-21. 4.41	50	20	67	9,6	55,0	20,1	1,63
28/29. 4.41	59	32	66	6,4	51,6	18,0	1,66
5/6. 5.41	66	27	66	10,4	52,6	19,2	1,59
16.4.-14.5.	46-74	20	67	9,2	58,6	21,2	1,63
21/22. 5.41	82	-	62	11,0	42,4	20,9	1,65
26/27. 5.41	86	-	60	13,2	42,6	16,3	1,65
3/4. 6.41	94	22	61	10,2	53,2	19,6	1,68
11/12. 6.41	100	27	59	10,0	47,4	17,9	1,67
17/18. 6.41	106	-	65	9,6	48,8	15,7	1,56
23/24. 6.41	112	24	64	13,6	47,2	16,3	1,66
30/6.-1.7.	119	23	65	11,8	48,8	14,9	1,64
6/7. 7.41	124	-	62	13,8	44,6	10,1	1,80
14/15. 7.41	131	-	61	13,8	45,4	16,7	1,72