

1. - A N N E H E :

031

136

Herrn Prof. M a r t i n .

Über die Möglichkeiten zur Gewinnung hochwertiger Benzine aus dem Irinärprodukt.

- | | |
|--|-------|
| I. <u>Zusatzpunkt</u> | S. 2 |
| II. <u>Verfahren des Schrifttums über die Ver-</u>
<u>wandlung von Kohlenwasserstoffen.</u> | S. 3 |
| a) durch Wärmebehandlung, | |
| b) durch katalytische Arbeitsweisen. | |
| III. <u>Hinweise auf die bereits vorliegenden Um-</u>
<u>wandlungsversuche mit Kerosin.</u> | S. 11 |
| IV. <u>Vorschläge für die Benzinvverbesserung.</u> | S. 13 |
| a) selektive Aufarbeitung des Olefinanteils, | |
| b) Krackvortbehandlung mit anschließender
Olefinpolymerisation, | |
| c) katalytische Behandlung des Gesamt- | |
| produkts. | |
| V. <u>Hinweise auf das Schrifttum.</u> | S. 17 |

I. Ausgangspunkt.

137

Das Primärprodukt der Benzinsynthese weist gegenüber den ~~Synthesen-~~ Erdölen und technischen Mineralölprodukten in seiner Zusammensetzung wesentliche Unterschiede auf. Es ist ein rein aliphatisches, aus Paraffin- und Olefinen aufgebautes Produkt, wie es in der Technik in dieser Form bisher noch nicht vorgelegen hat. Der Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe ist nach den hierüber vorliegenden Untersuchungen (1) offenbar gering. Er ist jedenfalls nicht ausreichend, um den für die Verwendung im Vergasermotor infrage kommenden Benzinfractionen eine den heutigen Anforderungen genügende Klopfestigkeit zu verleihen. Werden, wie bei Flugerbensin, noch schärfere Bedingungen an das Produkt gestellt, so steht der Verwendung des Primärproduktes ferner im Wege der Olefin-gehalt und in nachgeordneten Maße das niedrige spez. Gewicht, das das Fullgewicht beeinträchtigt. Der Gehalt an ^{gesättigten} Siedefraktionen mit 165° mit 30 Vol.-% annehmen. Das spez. Gewicht liegt bei 0,711 (Gesamtprodukt) bzw. bei 0,685 (Benzinfraction).

Die Klopfestigkeit eines Benzins ist bedingt durch seinen Gehalt an verzweigten Kohlenwasserstoffen und an cyclischen Verbindungen wie Naphthenen und Aromaten. Diese zeichnen sich durch eine höhere thermische Stabilität aus. Für die Umwandlung unseres Primärproduktes, sei es des Gesamtproduktes oder passend herausgeschnittener Fractionen, in ein klopfesteres Erzeugnis ergibt sich demnach die Aufgabe, es durch geeignete Methoden der Isomerisierung und Cyclisierung in ein thermisch stabileres Produkt zu verwandeln.

Für die Gewinnung von Flugerbensin im besonderen, muß eine derartige Umwandlung noch gleichzeitig mit einer Ab-sättigung des Produktes und nach Möglichkeit mit einer Er-höhung des spez. Gewichtes verbunden sein.

II. Verfahren des Schrifttums

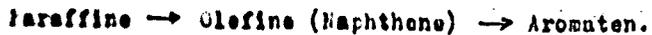
zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen.

Im folgenden wird zunächst ein Überblick über die Verfahren und Methoden gegeben, die im Schrifttum für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen beschrieben sind.

a). Wärmebehandlung

Das Verfahren, Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische auf bestimmte Grenztemperaturen bei Atmosphärendruck oder erhöhten Druck zu erhitzen, ist das allgemeinste Mittel, sie in thermisch-stabile Produkte zu überführen. Es wird in der Technik in Form der Crackverfahren und Reforming-Prozesse in weitestem Umfange angewandt. Auf diese bekannten Tatsachen braucht hier nicht näher eingegangen zu werden. So unübersichtlich auch die bei der Wärmebehandlung eines Kohlenwasserstoffgemisches sich abspielenden Reaktionen auch sein mögen, so läßt sich von dem Wärmeumwandelungsvorgang allgemein doch folgendes einfache Bild gewinnen:

Es gibt für jeden Kohlenwasserstoff eine Temperaturgrenze seiner Stabilität, oberhalb der sich sein Molekülgefüge zu lockern beginnt. Er beginnt dann, sobald er diese Temperaturgrenze erreicht hat, unter Spaltungserscheinungen, (Abspaltung von Wasserstoff oder größeren Molekülbruchstücken) aber auch unter Auftaureaktionen (z.B. der Addition und Polymerisation) sich in ein thermisch-stabileres Produkt umzuwandeln. Diese Verhältnisse können sich mehrfach fortsetzen bis zu der stabilsten Endstufe die bei einem Kohlenwasserstoff aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Es soll an dieser Stelle nicht auf die verschiedenen Theorien über den Reaktionsmechanismus des Wärmezerfalls von Kohlenwasserstoffen eingegangen werden. Im Hinblick auf das gestellte Thema genügt es sich zu vergegenwärtigen, daß, hauptsächlich auf Grund der verschiedenen Wärmebeständigkeit, folgende Umwandlungreihe bei der Wärmebehandlung von Kohlenwasserstoffen verwirklicht werden kann:



Im Zuge der bei der Wärmebehandlung nebeneinander eintretenden Spaltungs-, Dehydrierungs-, Polymerisations- und Cyclisierungsreaktionen kann man auf diese Weise ausgehend von aliphatischen, gesättigten Produkten, je nach der Höhe der Behandlungstemperatur zu einem mehr oder weniger hohen Anteil an gesättigten und ungesättigten gasförmigen Spaltungsprodukten und einem olefin- (naphthen-) und aromatenreichen, flüchtigen Reaktionsprodukten gelangen.

Es ist durch eine Reihe von Einzeluntersuchungen bekannt, bei welchen Temperaturen die niederen Glieder der Paraffinreihe thermisch zu reagieren beginnen und welche Bedingungen einzuhalten sind, um eine möglichst hohe Umwandlung in flüssige Produkte zu erzielen. Für Kohlenwasserstoffe vom Charakter des Methan bis Butan liegen diese Temperaturen bei 1000° - 800°. Bei Kohlenwasserstoffgemischen ist man hinsichtlich der anzuwendenden Temperaturen und Drücke fast stets auf empirisches Arbeiten angewiesen. Für ein Kohlenwasserstoffgemisch, wie es in den Primärprodukten vorliegt, wird man etwa mit unteren Reaktionstemperaturen von 450 - 500° rechnen können.

Die Wärmebehandlung eines etwa aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehenden Gemisches kann in einer Stufe, aber auch in mehreren Stufen durchgeführt werden. Bei den einstufigen Arbeiten, das bei den meisten Crackverfahren angewandt wird, muß die Behandlungstemperatur hoch genug sein, um nicht nur den reaktionsfähigen, ungesättigten Anteil zu wandeln, sondern auch den gesättigten Anteil zu reaktionsfähigen Vorprodukten aufzuspalten. Der Nachteil des einstufigen Arbeitens liegt darin, daß die für gesättigte Kohlenwasserstoffe anzuwendenden Spaltungstemperaturen meist höher liegen, als für die Umwandlung der ungesättigten erforderlich oder günstig ist. Bei einem mehrstufigen Arbeiten besteht die Möglichkeit, zunächst hauptsächlich den reaktionsfähigen Anteil unter günstigen Bedingungen der Temperatur und des Drucks zur Reaktion zu bringen. Hierauf würde in einer zweiten Stufe bei höherer Temperatur eine Aufspaltung des gesättigten Anteils zu ungesättigten erfolgen, die

zunehmend in der anschließend 3. Stufe unter geeigneten Bedingungen zur Reaktion gebracht werden.

Als Beispiel für diese beiden Arbeitsweisen bietet das für die Verarbeitung von Kohlenwasserstoffgasen wie Crackgasen, Stabilisiergasen usw. in Amerika heute technisch durchgeführte Unitary- und Multiple-Coil-Verfahren. Bei dem einstufigen Unitary-Verfahren wird die Umwandlung des Kohlenwasserstoffgases bei Temperaturen von 500° - 600° und 70 bis 200 at vorgenommen. Bei dem dreistufigen Multiple-Coil-Verfahren folgen aufeinander

- 1.) eine Polymerisation bei 480 - 540° unter 42 - 46 at.
- 2.) eine Gasspaltung bei 390 bis 700° .
- 3.) eine sekundäre Polymerisation bei 620 bis rund 700° und 3,5 bis 5,2 at.

Die verschiedenen Möglichkeiten, die sich für die Druckverarbeitung von Kohlenwasserstoffgasen in mehreren Stufen ergeben, sind von Dunstan, Hague und Wheeler³⁾ für den Fall der gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe von Methan bis Hexan untersucht worden. Es geht aus dieser Untersuchung hervor, daß es unter Umständen vorteilhaft sein kann, durch Arbeiten in zwei Stufen die "Spaltungsstufe" von der "Polymerisationsstufe" zu trennen. Wenn gleich diese Untersuchungen ebenso wie das Unitary- und Multiple-Coil-Verfahren Kohlenwasserstoffgasen gelten, so lassen sich die hier entwickelten Grundätze und Erkenntnisse auch auf die Erntebehandlung flüssiger Kohlenwasserstoffgemische wie sie in unseren Primärprodukten vorliegen, anwenden.

b) Umwandlung von Kohlenwasserstoffen durch katalytische Arbeitsweisen.

Bei der reinen Erntebehandlung von Kohlenwasserstoffen ist eine Lenkung des Reaktionsverlaufs nur innerhalb weiterer Grenzen möglich. Die Anwendung von Katalysatoren bietet die Möglichkeit, spezifische Reaktionen einzuleiten oder durchzuführen.

Im Rahmen des vorliegenden Berichts interessieren alle diejenigen Katalysatoren, die eine Verzweigung (Isomerisierung)

oder einen Ringschluß (Cyclisierung) bei Normal-Paraffinen oder Olefinen zu bewirken vermögen. Auch auf die Wirkungsweise von Polymerisationskatalysatoren ist näher einzugehen, da die Bildung cyclischer Verbindungen durch Polymerisationsreaktionen eingeleitet wird.

Man kann die hier infrage kommenden Katalysatoren einteilen in solche, die vorzugsweise nur mit Olefinen reagieren und solche, die gleichzeitig Paraffine anzugreifen vermögen.

O l e f i n - K a t a l y s a t o r e n .

Phosphorsäure.

Eine bedeutendere Rolle als Olefin-Katalysator spielt heute Phosphorsäure. Sie wird von der Universal Oil Products Co. als Polymerkatalysator für die Gewinnung von Polymerbenzin aus Crackgasen großtechnisch angewandt. Die bei der Shell-Raffinerie in East-Chicago errichtete Polymer-Anlage ~~maximal~~ ist für einen Normaldurchsatz von 85 000 cbm/Tag bestimmt. Das Verfahren arbeitet etwa bei 11 - 15 at und 230 - 260°. Ipatieff und seine Mitarbeiter (4) haben die bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Olefine wie Äthylen, bis Butylen eintretenden Reaktionen weitgehend aufgeklärt. Bei niedrigen Temperaturen (ihre Höhe richtet sich nach der Molekülgröße des Kohlenwasserstoffs) wirkt Phosphorsäure in erster Linie polymerisierend, wobei Monoolefine mit gerader, vorzugsweise aber mit verzweigter Kette entstehen. Bei höheren Temperaturen treten verschiedene sekundäre Reaktionen hinzu, nämlich Ringschluß zu Naphtenen, Dehydrierung der Naphtene zu Aromaten und Hydrierungsreaktionen, (durch den abgespaltenen Wasserstoff) die zu Paraffinen führen. Nebenher verlaufen in Gegenwart von Phosphorsäure noch Alkylierungsreaktionen wie z.B. die Alkylierung von Aromaten durch Olefine und ferner ist Phosphorsäure imstande, Ortsisomerisierung wie z.B. die Umwandlung von Buten-1 in Buten-2 zu bewirken. Bei der großen Zahl der durch Phosphorsäure eingeleiteten Reaktionen ist es verständlich, daß die aus den Olefinen bei höheren Temperaturen erhaltenen Reaktionsprodukte ein Gemisch der verschiedenartigsten Verbindungen darstellen.

Sie bestanden s. B. ausgehend von Äthylen aus von 20 - 300° siedenden Produkten, die nach den Angaben von I p a t i e f f in allen Fraktionen Olefine, in den niedrig siedenden Paraffine, in den mittleren Naphthenen und in den höchsten Aromaten enthalten. Gegenüber der nicht-katalytischen Wärmepolymerisation zeichnet sich die Polymerisation in Gegenwart von Phosphorsäure u. a. durch die Bildung von Aromaten aus.

Das komplexe Reaktionsprodukt der Olefine, das in Amerika Polymertensin genannt wird, besitzt bekanntlich einen hohen Siedepunkt, der über seinen Mengenanteil im Gemisch hinausgeht. (~~4-1-0-1-1~~).

(Siehe Brennstoff-Chem. 17, 297 - 1936 -)

Egloff gibt an, das ein Benzol mit einer Oktanzahl von 43,6 durch den Zusatz eines gleichen Vol. Polymerbenzol auf eine Oktanzahl von 70 - 73 gebracht wurde, während Benzol nur eine Steigerung von 66,5 bewirkte.

Phosphorpenoxyd.

M a l i s h e v hat die Verwendung von P_2O_5 als Polymerisationsmittel beschrieben. P_2O_5 ist nach M. wirksamer als Phosphorsäure und soll Aluminiumchlorid ähneln. M. verwendete P_2O_5 für die Polymerisation von Äthylen bei Temperaturen von 250° und einem Druck von 60 at. Das erhaltene Produkt siedete zwischen 20 - 205°, es wies einen Aromatengehalt von 5% auf und hatte eine Oktanzahl von 81,5. In ähnlicher Weise wie mit Phosphorsäure ist auch mit Phosphorpenoxyd eine Cyclisierung von Olefinen zu Naphthenen und eine Alkylierung von Aromaten mit Olefinen möglich (5).

Borfluorid.

Ein ebenfalls häufiger herangezogener Polymerkatalysator ist BF_3 . Es wurde s. B. von O t t o zur Herstellung von Polymerisationskatalysatoren aus Äthylen verwandt. Im Gegensatz zu Aluminiumchlorid wirkt Borfluorid, jedenfalls bei niedriger Temperatur, nicht auf Paraffine ein. Es polymerisiert die höheren Olefine zu monocolefinischen Polymeren, das niedrigste

Olied äthylen aber nur in Gegenwart von Nickel. Bemerkenswert ist, daß in Gegenwart von Borfluorid und Nickel Olefine mit tertiären Isoparaffinen vereinigt werden können, sodaß ja hier die Möglichkeit besteht, verzweigte Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Art aufzubauen (6). Eine Cyclisierung oder Aromatisierung ist in Gegenwart von Borfluorid anscheinend noch nicht nachgewiesen worden.

Aluminium-Silicate.

Die Eignung von Al-Silicaten für die Polymerisation von gasförmigen Olefinen hat in neuerer Zeit F. G a y e r untersucht. Er verwendete zunächst natürliche und künstliche Fluoridsaure. Später entwickelte er einen Aluminium-Kiesel-säure-Katalysator. Mit diesem erhielt er bei der Polymerisation von Propylen bei 350° ein Produkt der Octanzahl 87 - 91 (C.F.R.-Motor). Dieses bestand in den niederen Fraktionen (bis 150°) aus den homologen Olefinen C₅ bis C₉ und enthielt in geringer Menge Paraffine. Die vorherrschende Reaktion scheint bei dem Al-Silicat-Kator unter den angewandten Bedingungen die Polymerisation zu monocolefinischen Produkten zu sein, während über Ringschlußreaktionen und Aromatenbildung anscheinend keine Beobachtungen gemacht wurden. Der von G. entwickelte Kator scheint nur eine verhältnismäßig kurze Lebensdauer zu haben, Wasser, Alkali und Sauerstoff wirken als Kontaktgifte (7).

Mit den hier aufgeführten Katoren sind die wichtigsten der infrage kommenden Polymerisationsmittel genannt. Die umfassende Wirkung besitzt unter diesen Phosphorsäure, in deren Gegenwart unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe in verzweigte und cyclische Produkte überführt werden können. Der Anwendungsbereich der Phosphorsäure sowie auch der übrigen hier genannten Katoren beschränkt sich auf die Olefine und zwar sind, soweit der Literatur zu entnehmen ist, bisher nur die gasförmigen Olefine bis einschließlich der Butylene diesen Katoren unterworfen worden.

Katoren für die Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen.

Bei der Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen in verzweigte oder cyclische Verbindungen muß die erste Stufe offenbar darin bestehen, daß reaktionsträge Paraffin zu einer reaktionsfähigeren Zwischenverbindung aufzuspalten. Es kann sich hierbei um die relativ beständigen Zwischenstufen handeln, wie sie die Olefine darstellen oder um die kurzlebigen Radikale, die bei einer weitgehenden Aufspaltung des Moleküls entstehen. Soweit nun der Literatur bekannt ist, gibt es keine spez. Katoren, die die Dehydrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen zu Olefinen bewirken. Alle diejenigen Katoren, mit denen man eine Dehydrierung ^{von} Hydroaromaten zu Aromaten erzielen kann wie Platin, Palladium und Nickel oder von Alkoholen zu Aldehyden wie Kupfer, bleiben gegenüber Paraffinentweder wirkungslos oder sie beschränken sich auf eine Dehydrierung, sondern bewirken einen weitergehenden Eingriff in das Molekül.

Bei den für die Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen geeigneten Katoren wird es sich demnach in erster Linie um solche handeln, die einen spaltenden Charakter besitzen. Mit dieser Fähigkeit können dann noch weitere Eigenschaften verbunden sein, nämlich die entstandenen Spaltstücke zu neuen Verbindungen zu vereinigen, wie zu polymerisieren und gegebenenfalls zu hydrieren.

Die umfangreiche Patenlliteratur über das "Spalten in bestimmter Art von Katoren" nennt fast alle als Katoren möglichen Elemente, Oxide, Salze und andersartigen Stoffe. Es sind, um eine Auswahl zu geben, für die Spaltung und Wärmebehandlung von Kohlen, Restillaten, usw. s. o. beansprucht worden:

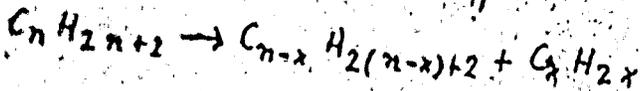
FeO, Co, Ni, Cu, Mg, Al, Si, Sn, J
PbO, CeO, Cr₂O₃, Mn₃O₄, ThO₂
CaO, NaOH, MgCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃
AlCl₃, AlBr₃, CaCl₂, FeCl₂, LiCl
Ni(CO)₄, FeS

Reaktionen des Aluminiumminichlorids mit Paraffinen nach Zratti

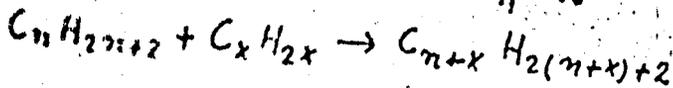
141

145

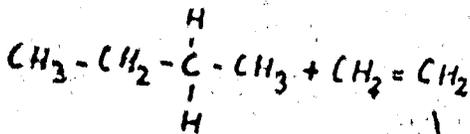
I Spaltung in niederen Paraffin u. Olefin



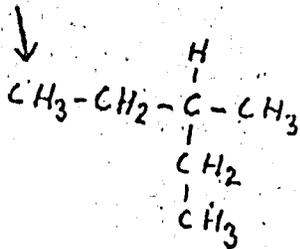
II Öffnen eines höheren Paraffins



III Bildung eines Iso-Paraffins aus Normal-Paraffin und Olefin



n-Butan



i-Hexan

00142

Raseneiseners, Gasreinigungsmasse, Tonsubstrats
Hydroxylate, Koks, Holzkohle, Bimsstein,

Diese Faktoren sind zu einem Teil auf Grund spez. Eigenschaften ausgehht worden, häufig mögen bei der Benennung aber auch nur patentrechtliche Gründe maßgeblich gewesen sein (8).

Aluminiumchlorid.

Eine besondere Rolle spielen unter den genannten Verbindungen die Aluminiumhalogenverbindungen, insbesondere Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, hat die Fähigkeit, eine außerordentliche Reihe von Reaktionen zu katalysieren und praktisch alle Kohlenwasserstoffklassen anzugreifen. Auf die polymerisierende Wirkung des Aluminiumchlorids gegenüber Olefinen, wie sie bei der Herstellung der Kogeschmieröle herangezogen wird, soll hier nicht näher eingegangen werden, sondern lediglich die mit Paraffinen möglichen Reaktionen besprochen werden.

Aluminiumchlorid wirkt gegenüber Paraffinen in erster Linie spaltend (s. Beispiel I des Schemas). Es kommt zu einer Zerschlagung der C-Kette, wobei gesättigte und ungesättigte Bruchstücke mit kleineren Molekül entstehen. Aus n-Heptan bildet sich auf diese Weise zum Beispiel Butan und Pentan. Aus n-Butan entsteht Propan und die niederen Paraffine. Die Reaktionsfähigkeit der Paraffinkohlenwasserstoffe steigt mit wachsenden Molekulargewicht und zunehmender Verzweigung. Um n-Butan anzugreifen, sind Temperaturen von 175° erforderlich, n-Heptan reagiert bei etwa 100° . 1-Butan ließ sich schon bei $25-50^\circ$ zur Reaktion bringen. Eine weitere Eigenschaft des $AlCl_3$ ist es, Alkylierungsreaktionen zu bewirken und Olefine an Paraffinkohlenwasserstoffe (wie auch an Aromaten und Naphthene) anzulagern. Auf diese Weise kann $AlCl_3$ aus niederen Paraffinen höhermolekulare Verbindungen aufbauen (II). Die wichtigste Wirkung, die durch eine derartige Alkylierung erreicht wird, ist der auf diese Weise mögliche Aufbau verzweigter Ketten, der zustande kommt, wenn die Anlagerung des Olefins an ein sekundäres

oder tertiären C-Atomen erfolgt (III). Aluminiumchlorid wirkt auf diese Weise isomerisierend. Es können bei dieser Olefin-Addition an Paraffinbruchstücke eines und desselben Moleküls in neuer Bindungsform miteinander reagieren. Diesen Vorgang hat **P a t i e f f** "autodestruktive Alkylierung" genannt. Auf dem Weg einer autodestruktiven Alkylierung entstanden aus n-Heptan u. a. Dimethylpentane und Methylhexane.

Schließlich wird durch Aluminiumchlorid die Bildung cyclischer Verbindungen aus Paraffinen katalysiert. Sie kommt offenbar auf dem Weg einer intermediären Olefinbildung zustande. Aus n-Heptan wurden auf diese Weise u. a. mono- und bicyclische Kohlenwasserstoffe z. B. 1,3 - Dimethylcyclohexan erhalten. Wie weit in Gegenwart von Aluminiumchlorid eine Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen in Aromaten möglich ist, ist anscheinend noch nicht aufgeklärt worden.

Ähnlich wie Phosphorsäure gegenüber Olefinen so reagiert Aluminiumchlorid mit Paraffinen und ist in der Lage, einheitliche normale Verbindungen in ein komplexes Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe mit weitem Molekulargewichtsbereich zu verwandeln (9). Eine große Zahl von Crackpatenten hat sich die Reaktionsfähigkeit des Aluminiumchlorids zunutze gemacht.

III. Hinweis auf die bereits vorliegenden

Umwandlungsversuche mit Kogasin.

a). Laboratoriumsversuche.

Im **KWI** **Wülhelm** sind mehrfach Versuche angestellt worden, das Kogasin therapeutisch umzuwandeln.

P i o b l e r hat die Umwandlung des Kogasins und von synthetischem Scheröl (250 - 315°) bei Temperaturen von 550 - 1200° in Acetylen und vorwiegend gasförmige Ungesättigte sowie aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht.

F i s c h e r, **P e t e r s** und **V i n s e r** haben synthetisches Öl (220 - 225°) und auch festes Paraffin an

00144

Übersicht zu vorwiegend gasförmigen ungesättigten Produkten aufgespalten.

Eingehend ist von P e t e r s und W i n s e r die Bestimmung von Leichtbenzin aus Kogasin II durch Cracken untersucht worden. Das verwendete Kogasin (spez. Gewicht 0,787) gin, zwischen 200 und 300° zu 50 Vol% über. Unterhalb 440° trat noch keine Aufspaltung des Kogasins ein. Im Temperaturbereich 465 - 545° und bei Drucken bis zu 100 at wurden bis zu etwa 70 % umgesetzt. 50 - 80 % des ungesetzten Öls waren flüssige, der Rest gasförmige Reaktionsprodukte. Darnachhaltene Crackbenzin war stark ungesättigt, die Octanzahl betrug 50 - 64. Durch Hydrierung des Benzins sank die Octanzahl auf 40,5.

b). Amerika-Versuche.

Ein umfangreiches Material über die Verbesserung der Primärprodukte durch Wärmespaltung liegt in dem Bericht Dipl.-Ing. B t o o k vom 18.12.1935 über die T.V.P.-Versuche vor. Es soll, soweit es hier in Zusammenhang interessiert, in kurzen Auszug wiedergegeben werden.

Es gelang, nach dem Bericht bei dem T.V.P.-Verfahren das Gesamtprimärprodukt (49 - 371°) zu 66,6 Vol.% in Fließertenzin (Siedende 165°) umzuwandeln. Die Reaktionskammer-Eintrittstemperatur betrug 600°. Das T.V.P.-Produkt hatte ein Siedebereich von 37 - 164°, eine Dichte von 0,7114 und eine Octanzahl von 73. Etwas günstiger war noch das Ergebnis des Crack-Reforming-Versuchs. Bei diesem wurde das Primärbenzin (18 Vol.%) bis zum Siedepunkt 83° zuvor abgetrennt (Octanzahl 75). Die Naphthafraktion (78 - 182°, 30 Vol.%) wurde einem Reforming bei 600 - 610° unterworfen. Die Ausbeute betrug 60 Vol.%, die Octanzahl wurde von 31 auf 73,3 gebracht. Der Rückstand (163 - 383,42 Vol.%) wurde durch Cracken (Ausbeute 72 Vol.%) auf eine Octanzahl von 75 gebracht. Insgesamt wurde mit einer Ausbeute von 70,94 % ein Produkt erhalten, das einen Siedebereich von 23 - 163°, eine Dichte von 0,6913 und eine Octanzahl von 73 aufwies.

Es bestand zu 25% aus Primärbensin, 32 % Reformingbensin und 43% Crackbensin.

IV. Vorschläge für die Bensinverbesserung.

Nach dem Vorangegangenen ergeben sich für die Bensinverbesserung grundsätzlich zwei Wege, nämlich die Wärmespaltung und die Umwandlung mit Hilfe von Katalysatoren.

Bei den geplanten Versuchen soll von einer Wiederaufnahme von Wärmespaltversuchen zunächst abgesehen werden und zwar aus folgenden Grund:

Die T.V.P.-Versuche haben gezeigt, daß es an sich möglich ist, durch Anwendung eines bekannten Spaltverfahrens die Primärprodukte mit hinlänglicher Ausbeute in Autobensin oder Fliegerbensin zu verwandeln. Bei der Übertragung eines technischen Crackverfahrens, das für die Verarbeitung von Erdöl oder Erdölprodukten entwickelt worden ist, auf die Primärprodukte wird aber, hierauf muß man hinweisen, der Umstand nicht berücksichtigt, daß das synthetische Bensin eine eigentümliche und ganz andere Zusammensetzung hat als die Naturde. Es kann für die Aufarbeitung der aliphatischen Primärprodukte nicht das gleiche Verfahren günstig sein, wie für ein naphthenbasisches Erdöl. Dieser Unterschied in der Stoffklassenzusammensetzung hat es offenbar bedingt, daß bekannte und technisch bewährte Verfahren wie der Dubbs-Prozess und das Gyro-Verfahren nach dem Amerikabericht nicht erfolgreich auf die Primärprodukte angewandt werden konnten.

Ferner haben sowohl die bisherigen Laboratoriumsversuche als auch die T.V.P.-Versuche gezeigt, daß bei der Wärmespaltung unterhalb 450° (bei dem T.V.P.-Verfahren wird sogar eine Temperatur von 555° angegeben) mit einer nennenswerten Umwandlung der Primärprodukte nicht zu rechnen ist. Man müßte also verhältnismäßig hohe Temperaturen anwenden, d.h., unter verhältnismäßig unspezifischen Bedingungen arbeiten, um die Produkte ausreichend umzuformen. Man muß

versuchen, für ein derartig neues Erzeugnis wie die Primär-
produkte neue Arbeitsweisen zu entwickeln. Hierfür bietet
die Anwendung von Kataloren zunächst die meisten Aussichten.

Verarbeitung mit Hilfe von Kataloren:

a). Selektive Aufarbeitung des Olefinanteils.

Man kann zunächst daran denken, die Umwandlung auf den
Olefinanteil zu beschränken, indem man Olefinkataloren anwen-
det, wie sie unter II b) genannt wurden. Am meisten Inter-
esse bietet hier Phosphorsäure. Sie ist, wie erwähnt, von
I p a t e n t und Mitarbeitern bisher anscheinend nur für
die Umwandlung gasförmiger Olefine verwandt worden, sodaß
man noch nicht voraussehen kann, wie sie sich gegenüber den
höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffen verhält. Es
wird weiterhin zweckmäßig sein, die Versuche auch auf die an-
deren genannten Polymerkataloren wie z.B. den Al-Silicatkator
von J a y e r auszudehnen. Man wird auch versuchen müssen,
die Polymerreaktion unter Wasserstoffdruck auszuführen, um
zu einem möglichst abgesättigten Produkt zu gelangen. Bei dem
hohen Molenwert des Polymerbensins sollte sich, sofern die
vollständige Umwandlung des Olefinanteils gelingt, durch die-
se selektive Olefinaufarbeitung bereits ein verbessertes Er-
zeugnis erhalten lassen.

b). ~~Hydroxyverbehandlung mit anschließender Olefinpolymeri-~~
~~zation.~~

Da der Olefingehalt des Primärprodukts nicht über 30
Vol.-% hinausgeht, wird voraussichtlich eine Verarbeitung der
anwesenden Olefine allein nicht genügen, um eine ausreichende
Veresterung zu erzielen. Es besteht an sich die Möglichkeit
den reaktionsfähigen Olefinanteil der Primärprodukte dadurch
zu verahren, daß man das Gesamtprodukt oder zweckmäßiger
wahrscheinlich die olefinärmeren höheren Fraktionen einer
vorherigen gesättigten Katalorenbehandlung unterwirft, um eine
teilweise Aufspaltung zu erzielen. Hieran würde sich dann
die Polymerisationsstufe anschließen. Der Erfolg einer sol-
chen Arbeitsweise ist nicht ohne weiteres vorausssehen. Man
wird zunächst an einem vollständig abgesättigten (hydrierten)

Produkt untersuchen, wie weit es durch eine schonende Wärmebehandlung reaktionsfähiger gemacht werden kann.

Eine zusätzliche Möglichkeit bei der hier erörterten Arbeitsweise bietet sich noch darin, daß bei der Wärmebehandlung entstehende Spaltgas in die Polymerisationsstufe mit einzuführen, um es mit seinen reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffanteilen ebenfalls zu verarbeiten.

c). Katalytische Behandlung des Gesamtprodukts.

Da die unter a) und b) genannten Arbeitsweisen wahrscheinlich nicht ausreichen werden, um die beabsichtigte Vervollständigung zu erzielen, sind solche Methoden heranzuziehen, durch die der reaktionsträgere Paraffinanteil ebenfalls mitangegriffen und umgewandelt wird. Man wird hierbei unter Verwendung von Katalysatoren arbeiten, um den Angriff bei niedrigeren Temperaturen und unter schonenden Bedingungen durchführen zu können. Nach dem unter II a) über die Wärmebehandlung Gesagten ergibt sich, daß man versuchen muß, die Umwandlung an der unteren Temperaturgrenze des beginnenden Molekülzerfalls durchzuführen. Da es sich hierbei um die Behandlung von Kohlenwasserstoffgemischen handelt, wird es vielleicht zweckmäßig sein, die Behandlung stufenweise vorzunehmen, indem man bei niedrigerer Temperatur zunächst die reaktionsfähigeren größeren Moleküle und unter stufenweiser Steigerung der Temperatur danach die thermisch stabilen niedrigmolekularen Produkte umzuwandeln sucht.

Es wird sich auch hier empfehlen, die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten zunächst an einzelnen Kohlenwasserstoffen oder eng herausgeschnittenen Fraktionen nachzuprüfen.

Über die Art der zu verwendenden Katalysatoren kann erst nach Ausführung von Vorversuchen Näheres gesagt werden. Angesichts der großen Reaktionsmöglichkeiten, die Aluminiumchlorid bietet, wird es sich empfehlen, u.a. ständige Versuchsreihen mit Aluminiumchlorid durchzuführen. Interesse bietet

152

Kat. Olfaktorische Untersuchung → Endprodukt

Primärbesatz (bis 120°)
3400% Ringes

Restprodukt (über 120°)

Kat. Olfaktorische Untersuchung

Richtmilde Wärme-
empfindung

Kat. Olfaktorische
Untersuchung

End-
produkt

Primärprodukt
22% Ringes

Primärbesatz (bis 120°)
3400% Octanzahl 67

Restprodukt (über 120°)

Kat. Wärmeempfindung

Staltprodukt

Staltgas

Kat. Wärmeempfindung → Endprodukt

Olfaktorische Untersuchung

End-
produkt

152

Katolytische Untersuchungsmethoden des Primärproduktes

150

*Reichsanzeiger
Chemisches Patentamt*

— 16 —

153
100149

weiterhin die Verwendung von Alkali- und Erdalkali-Hydroxyden und -Carbonaten, denen man gegenüber Paraffin eine spaltende und vielleicht auch hydrierende Wirkung zuschreiben kann. Nach Mitteilung von Hr. Koelen hat er bereits durch Herrn. Diekmann Versuche über die Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen in Gegenwart von Natriumcarbonat als Katalysator anstellen lassen, aus denen sich bereits ergeben hat, daß die Paraffine hierbei eine Umwandlung erleiden, wenn auch noch nicht geklärt ist, in welcher Richtung sich diese Umwandlung vollzieht.

Bei allen im Vorangehenden vorgeschlagenen Behandlungsweisen wird man im Einzelfall nachzuprüfen haben, ob die Behandlung mit dem Gesamtprodukt oder zweckmäßiger mit Teilfraktionen der Primärprodukte durchgeführt wird.

Hr.: Hr. Prof. Martin,
• Dir. Saibel,
• Hr. Koelen.

Bahr

0-150

V. Hinweise auf das Schrifttum.

1.) Verzweigungsgrad des Kogasins.

T r o p s c h und K o c h (Brennstoff-Chem. 10, 337 -1929-) wiesen erstmalig nach, daß das synthetische Benzol (Gasbenzol) sowohl Kettenisomere wie 3-Methyl-octan und 3,3-Dimethyl-penten -(1) als auch Stellungsisomere wie Penten-1 und Penten-2, ferner Hexen-1 und -2 enthält.

S c h a a r e c h m i d t und M a r d e r (Brennstoff-Chem. 11, 412 -1932-) kamen auf Grund qualitativer Versuche von im Übrigen zweifelhafter Beweiskraft zu der Ansicht, daß der gesättigte Anteil des synthetischen Benzols zu etwa 1/3 aus Verbindungen mit tertiären C-Atom bestehe.

K o c h und I b i n g (Brennstoff-Chem. 16, 185 -1935-) untersuchten neuerdings eine von 220 - 350° siedende Kogasin II-Fraktion. Die etwa Dodecan (C₁₂) bis Octadecan (C₁₈) umfassende Fraktion besteht nach den Verfassern zu etwa 1/3 aus Normal-Paraffinen, zu 2/3 aus Iso-Paraffinen mit wenig verzweigter Kette.

Nach einer von Fr. Koelen durchgeführten Untersuchung zeigte eine durchhydrierte zwischen 70 bis 150° siedende Benzolfraktion die Cetanzahl 0, woraus auf eine sehr geringe Verzweigung dieser Fraktion geschlossen werden kann.

Großes Interesse bietet nach natürlich die Frage, ob man durch irgendeine andere Art der Syntheseführung den Anteil an verzweigten Kohlenwasserstoffen in den Primärprodukten erhöhen kann.

2.) Motorisches Verhalten des Primärbenzols.

Nach den von der Universal Oil Produkt Co. (Vgl. den Amerikanericht Dipl. Ing. S t o c k vom 18.12.1935) angeführten motorischen Untersuchungen wiesen die Primärbenzolfraktionen der Indiesiedepunkte 152 bzw. 177° folgende Octanzahl (O.F.N. Motor) auf:

Fraktion	Siedende	Vol. %	O.F.N.
	152°	43,5	57
	177°	56,3	49

155⁴

1.) Verarbeitung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffgasen.

Dunstan, Hague und Wheeler, (Ind. Engng. Chem. 26, 307 -1934-) haben folgende Fälle untersucht:

Die direkte Verneinwandlung der Paraffinkohlenwasserstoffe Methan bis Hexan sind flüssige, aromatenreiche Produkte. Hierfür war eine verhältnismäßig hohe Temperatur erforderlich, die zwischen 1050 (Methan) und 800° (Hexan) lag. Die Ausbeuten an flüssigen Produkten sind mit rund 9 (Methan) bis 34 O. % (Hexan) gering.

Deshalb kann es vorteilhafter sein, die Paraffinkohlenwasserstoffe unter schonenden Bedingungen (kurzer Kontaktzeiten) bei 900° zunächst in die entsprechende Olefine umzuwandeln. Methan konnte etwa zu 67, Propan und Butan zu 58 bis 76 O. % in die entsprechende Olefine überführt werden.

Für die Verarbeitung der entstandenen gasförmigen Olefine ergibt sich als erste Möglichkeit die reine Wärmepolymerisation bei 800° (Äthylen) bis 700 und 750° (Butylen) zu 36 bis 40 O. % flüssigen, aromatenreichen Produkten. Günstiger war die Polymerisation bei 390 bis 400° und 70 bis 100 at, bei der Äthylen und Propylen zu 80 bis 85 O. % in flüssige Produkte überführt wurden. Diese bestanden im Gegensatz zu der Wärmepolymerisation aus Olefinen und Paraffinen.

4.) Arbeiten Ipatieff und Mitarbeiter über Phosphorsäure als Polymerisationskatalysator.

Die Phosphorsäure wurde in Form 85 - 100 %iger flüssiger Phosphorsäure oder, auf Träger aufgebracht, als feste Phosphorsäure angewandt. Die Lebensdauer der Phosphorkatalysatoren soll befriedigend sein und es soll ferner die Möglichkeit bestehen, sie durch Luftbehandlung zu regenerieren.

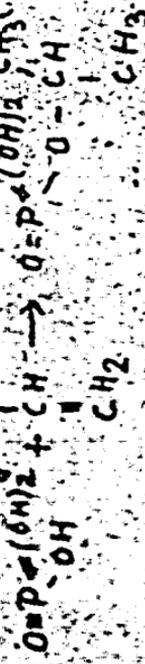
Die Wirkung der Phosphorsäure als Polymerisationskatalysator beruht auf der Zwischenanlagerung des Olefins an einem Phosphorsäure-zug, aus dem sich die Phosphorsäure unter Bildung von dimeren, trimeren usw. Polymerprodukten regeneriert.

Reaktionsweise der Phosphorsäure nach Fischer

166

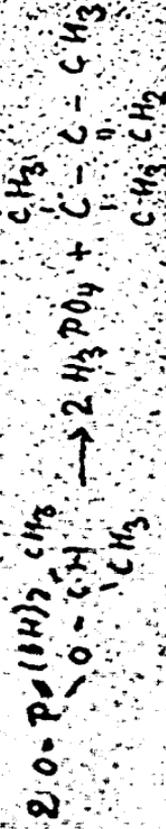
0152

I. Esterbildung



II. Anilbildung der Phosphorsäure

unter Bildung eines Iso-Paraffins



Das folgende Beispiel zeigt, auf welche Weise hierbei verzweigte Verbindungen entstehen. (Nach Ipatieff, Ind. Engng. 21 1067 -1935-) (Siehe anliegendes Schema.)

Die Polymerisation des Äthylens unter Druck beginnt bei etwa 250°, die des Propylens bei 200°, des Normal-Butylens bei 120°. Isobutylen reagiert bereits bei Raumtemperatur. Bei den niederen Gliedern wie Äthylen und Propylen sind für die Polymerisation Drücke bis zu 50 at angewandt worden. Die Butylenen reagieren bereits bei Atmosphärendruck.

Der Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte geht s.B. aus folgendem Vergleich der Siedeanalyse zweier Äthylenpolymerisate bei 250 und 330° hervor. (Nat. Petrol. News 28 Nr. 9 30 -1936-)

Polym.Temp.	250°	330°
unter 110°	37%	46%
110 - 125°	26	14 "
225 - 300°	27	29 "
über 300°	10	11 "

Interessant ist auch die Angabe I p a t i e f f s, daß bei der milden Polymerisation von Isobutylen bei 30° nur zwei Reaktionsprodukte, bei der energischen (120°) 7 Verbindungen entstanden. (Ind. Engng Chem. 21 1067 -1935-)

Einen Vergleich der thermischen und katalytischen Polymerisation in Gegenwart von Phosphorsäure geben I p a t i e f f - P i n e s (Brennstoff-Chem. 17 168 -1931) Die mit und ohne Katalysator erhaltenen Polymerprodukte des Propylens wiesen folgende Zusammensetzung auf:

00154

	ohne Katal	mit Katal
Temp.	375	330
Paraff.	8	15
Olefine	26	63
Cyclopar.	44	10
Cyclo-Ole- fine	22	6
Aromaten	0	6

Über die Alkylierung von Aromaten mit Olefinen in Gegenwart von Phosphorsäure machen I p a t i e f f , P i n e s und K o m a r e w s k y (Ind. Engng. Chem. 28 222 -1936-) folgende Mitteilung:

Äthylen ließ sich bei 300° unter Druck an Benzol anlagern, wobei ein Gemisch von mono- bis tetra-substituierter Benzole entstand. Auch Propylen läßt sich in Gegenwart von Phosphorsäure anlagern (200°), wobei es jedoch zum Teil polymerisiert.

Die Isomerisation der Normal-Butene u.ä. in Gegenwart von Phosphorsäure wird von I p a t i e f f , P i n e s und S c h m a d beschrieben. (I. Amer. chem. Soc. 56 2696 -1934-) Danach gelang es, Buten-1 bei gewöhnlichem Druck und Raumtemperatur rascher bei 8 at und 249° in Buten-2 umzulagern.

Literatur über das Phosphorsäureverfahren.

Beschreibungen des technischen Verfahrens haben gegeben:

- R. H e i n z e , (Chem. Fa. 9 109 -1936-)
- C.R. S a g n e r , (Nat. Petrol. News 28 Nr. 18, 22 -1936-).
- G. E g l o f f (Brennstoff-Chem. 17 297 -1936-).
- V. I p a t i e f f u. G. E g l o f f , (Nat. Petrol. News, 27 24 G. -1934-).

Die katalytische Polymerisation des Äthylens wurde beschrieben:

(Nat. Petrol-News 28 Nr. 9. 30 -1936-).

Ind. Engng. Chem. 27 1364 -1935-).

Die des Propylens und der Butylens:

(Ind. Engng. Chem. 27 1067 -1935-).

Eine zusammenfassende Darstellung der Versuche von I p a t i e f f hat kürzlich D u n e t a n gegeben in dem von der Faraday - Society herausgegebenen Polymerisations-Sammelband (Septbr. 1935, Seite 227 ff.).

5.) Phosphorpentoxyd. M a l i s h e v : Ind. Engng. 28, 190 -1936- . Petrol. 32, Nr.19, 1 (36)

6.) Borfluorid als Polymerkator.

I p a t i e f f und G r o s s e (J. Amer. chem. Soc. 27, 1616 -1935-) haben in Gegenwart von Borfluorid und Nickelpulver bei 10 - 30° folgende Additionen verwirklicht:

i-Butan + Äthylen zu Hexan und Octan

i-Butan + i-Butylen zu Octanen und Dodecanen.

Bei der Addition von i-Pentan und Äthylen (bei 150°) wurden u.a. Kohlenwasserstoffe mit gerader Kette erhalten, ein Vorgang, der nach I p a t i e f f auf eine autodestruktive Alkylierung zurückzuführen ist. Die Anlagerung des Äthylens an i-Octan verlief verhältnismäßig langsam, sodaß hierbei eine teilweise Polymerisation des Äthylens zu hochmolekularen Produkten eintrat. Bemerkenswerterweise waren die bei der Alkylierung erhaltenen Kohlenwasserstoffe frei von Olefinen und Aromaten.

7.) Aluminium-Silicat nach F. G a y e r .

Die Herstellung des Al-Silicat-Kators ist Ind. Engng. Chem. 25, 1123 -1933- beschrieben.

F a t e r m a n , L e e n d e r t s e und D e K o k

(Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 1151 -1934-) haben die Polymerisation von Isobuten in Gegenwart eines derartigen Gayer-Kontakts untersucht. Bereits bei 40° trat lebhaftere Polymerisation ein. Das erhaltene Polymerisationsprodukt bestand aus dimeren und pentameren Produkten, unter denen das Trimer vorherrschte.

Nach den B. F. 316 951 (1930) der I.G.-Farbenindustrie lassen sich mit Hydrosilikaten nicht nur Olefine polymerisieren, sondern auch Olefine an Aromaten anlagern.

8.) Spalten in Gegenwart von Katalysatoren.

Vergl. hierzu E. S e d l a c s e k : Die Crackverfahren unter Anwendung von Druck. S p r i n g e r , Berlin, 1929, Seite 272.

9.) Reaktionen des Aluminiumchlorids mit Paraffinkohlenwasserstoffen.

Reines, vollkommen trockenes und salzsaurefreies Aluminiumchlorid ist nach I p a t i e f f und G r o s s e bei Temperaturen von etwa 150 - 200° nicht reaktionsfähig. Spuren von Wasser und Salzsäure können in einigen Fällen bereits bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung bewirken.

Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf einzelne Paraffinkohlenwasserstoffe liegen folgende Untersuchungen vor:

n-Butan + 50% Aluminiumchlorid wurde bei 175°, 35 at in 3 - 4 Std. größtenteils in Propan, niedriger Homologe und Isobuten umgewandelt.

n-Hexan ging nach I p a t i e f f und G r o s s e mit 10% Aluminiumchlorid bei 69° zu 25% in isomere, niedrigere und höhere Paraffinkohlenwasserstoffe über. Nach W e n n i t s e s o n und D r a g a n bildeten sich beim Kochen von n-Hexan mit Aluminiumchlorid größtenteils (wahrscheinlich) 2- oder 3-Methylpentan. Ferner entstand Pentan und Cyclohexan.

n-Heptan wurde nach I p a t i e f f und G r o s s e bei 98° zu 35 - 40% in Propan, Butan und Hexan verwandelt.

Nach *Montrose* und *Druggan* entstanden aus *n*-Heptan normale und iso-Verbindungen des Propans bis Hexane, ferner cyclische Verbindungen wie 1,3 - Dimethylcyclohexan. Nach *Callingaert* und *Monty* wurde *n*-Heptan beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in folgender Weise umgesetzt: Etwa 65 Gew.-% der Reaktionsprodukte siedeten unter 45° und waren Butan und Pentan. 24 Gew.-% waren ein viscoses nicht flüchtiges Reaktionsprodukt. 11 Gew.-% bestanden aus einem Gemisch der isomeren Hexane und Heptane. Olefine und Aromaten waren nicht entstanden, die Bildung von Naphthenen war unwahrscheinlich.

Über die Reaktion von höheren Paraffinkohlenwasserstoffen mit Aluminiumchlorid liegen Angaben von *Bauer* und *Toma* vor. Danach beginnt bei Zugabe von 25 Gew.-% Aluminiumchlorid $C_{18}H_{38}$ bei 110° zu reagieren, $C_{36}H_{74}$ bei 150° unter Bildung von flüssigen Produkten und schwerem Öl. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid (10 Gew.-%) auf Benzol bei 125° trat nur ein verhältnismäßig geringer Umsatz ein. Es entstand 1,7 % Äthylbenzol und unter 1 % Diphenyl. Nach *Rosse* und *Ipattief* können Aromaten wie Benzol, Toluol und die Xylole in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei Temperaturen von 25 bis 50° durch Paraffine alkyliert werden und zwar auf dem Weg der destruktiven Alkylierung, indem der Paraffinkohlenwasserstoff aufgespalten wird zu Restparaffin und addierendem Olefin. Aus Benzol und *i*-Butan entstand auf diese Weise tertiäres Äthylbenzol und *i*-Butan. Die Reaktion kann auch mit Normalparaffinen wie den Pentanen, Hexanen und Heptanen durchgeführt werden.

In Gegenwart von Aluminiumchlorid können nach *Ipattief*, *Komrowsky* und *Rosse* ferner Naphthene mit Olefinen reagieren. Aus Cyclohexan und Äthylen entstand bei 50 bis 55° Dimethylcyclohexan und Tetramethylcyclohexan.

LITERATUR: *Ipattief* und *Rosse* Ind. Engng. Chem. 28 461 -1936-.

- G r o s s e und I p a t i e f f . J.Amer.chem. Soc. 57, 2415 -1935-.
- I p a t i e f f , K o n a r o w s k y und G r o s s e . J.Amer.chem.Soc. 57, 1722 -1935- .
- K o n i t z e s o u und D r a g a n . Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1892 -1933-.
- G a l i n g a e r t und F l o o d . J.Amer.chem.Soc. 57, 956 -1935-.
- G a l i n g a e r t und P e a t t y . J.Amer. chem. Soc. 58, 51 -1936-.
- B a u e r und T o m a . Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 1135 -1934-.

10.) Kuhlheiser Spaltversuche mit Kogasin.

Die Arbeiten P i o h l e r s gingen in erster Linie auf eine Aufspaltung des Kogasins in ungesättigte Gase vom Charakter des Acetylene und Äthylens hinaus. Er erhielt beim Durchleiten von Kogasin mit Wasserstoff durch ein Porzellanrohr bei Temperaturen von 1200° etwa folgende Umwandlung. Der in Form des Benzins angewandte Kohlenstoff wurde überführt zu:

50 % in Acetylen, 5 % in Äthylen, 18,5 % in Methan + Homologen
19,8 % in Leichtöl (Benzol), 6,3 % in Teer und Kohlenstoff.
(Gen. Abteilg. Kohle 11, 130)

Eine spätere Untersuchung P i o h l e r s zeigte, daß das synthetische Schweröl (250 - 315°, 0,776) im V₂A-Rohr bei 630° Innentemperatur (außen 1000°) aufgespalten wurde: 37 Gew.% zu Äthylen, 13 Gew.% zu Propylen und höheren Ungesättigten, 24 % zu Öl (unter 280° siedend, 0,85). Dieses bestand zu 79 % aus Ungesättigten und Aromaten. (Brennstoff-Chem. 16, 404 -1935-)

F i s c h e r , P e t e r s und W i n s e r spalteten Kogasin (210 - 225°) am Glühdraht auf. Etwa 20% des Angewandten wurde als stark ungesättigtes Leichtbenzin, 80% als Gas erhalten, das zu 70 Vol.% aus Ungesättigten bestand. (Ironstoff-Chem. 16, 421 -1936-)

0159

Eine ähnlich weitgehende Aufspaltung zu gasförmigen Ungesättigten erreichten **P e t e r s** und **W i n s e r** beim Durchleiten von Kogasin II (oberhalb von 200°) durch ein elektrisch erhitztes Pythagorasrohr. Der Versuchsbereich lag zwischen 555 und 740°. Das Schweröl wurde hierbei bis zu 84% zu gasförmigen Produkten aufgespalten, die zu 65% Ungesättigte waren, mit einer C-Zahl zwischen 2 und 3. (Brennstoff-Chem. 17, 301 -1916-)

Bei ihren Versuchen über die Druckwärmenpaltung von Kogasin II haben **P e t e r s** und **G i n s e r** u.a. auch den Versuch gemacht, an das erhaltene Crackbensin in Gegenwart von Phosphorsäure Äthylen anzulagern. Die Versuchstemperatur betrug 330°. Das erhaltene Produkt zeigte eine höhere Siedelage, die auf die Anlagerung von Äthylen zurückgeführt wird, die Cetanzahl hatte sich mit 63,5 im Vergleich zu dem unbehandelten Crackbensin nicht verändert.

Weiterhin haben **P e t e r s** und **W i n s e r** die Einwirkung von Phosphorsäure auf Kogasin II untersucht. Das Eintreten einer Reaktion wurde erst oberhalb 350° beobachtet. Bei 400° und achtstündiger Behandlungsdauer ergab das mit Phosphorsäure behandelte Produkt 30,6 Vol.%, Bensin gegenüber 21 Vol.% ohne Phosphorsäure. Auf Grund ihrer Versuche ergibt sich nach **P e t e r s** und **W i n s e r** für die Aufarbeitung des Kogasins zu hochwertigem Bensin folgende Möglichkeit, in einer ersten Stufe Kogasin II in flüssige und gasförmige Produkte zu spalten und diese in einer zweiten Stufe unter Druck in Gegenwart von Ketonen wie Phosphorsäure zwischen 300 und 400° zur Einwirkung zu bringen. (Brennstoff-Chem. 17, 301 -1916-)