Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002835

Anlage 9

I/1346

Zweimalige Nachbehandlung von 10°Ratiöl bei 200°

Durchführung wie Anl. 1 t = 200°C.

2855

	2 x 0,25 %	2 x 0,5 %	2 x 0,75 %	2 x 1 %
Einsatz Vak. Destill.	97,1 %	95,1 %	94,2 %	91,9 %
Vak. Destillat	43,8 %	48,2 %	51,6 %	57,8 %
Rückstand	55,2 %	46,7 %	42,5 %	33,9 %
d_{20}	0,863	0,861	0,861	0,858
V_{50}	19,9	19,1	20	19,7
V Polhöhe	1,80	1,78	1,74	1,75
Flpkt.	304°	311°	310°	311°
Conradson %	0,38	0,33	0,32	0,22
Harzasphalt %	1,60	1,63	1,65	1,24
O_2 Test 140°	175 M.19,5°	180 M. 19,1°	180 M.5,5°	180 M. 4,7°
= Ind.Zeit	140 Min.	ca. 20 Min.	>180 M.	>180 M.
Alterung 6 Std.150°				
O_2 Aufnahme	2,9 %	1,3 %	2,2 %	2,1 %
Kühlluft	685 l	690 l	1300 l	-
Eindickung + V_{50}	18 %	1 %	15 %	3 %
NZ	2,2	0,2	2,6	0,4
VZ	8,8	0,5	10,2	2,3
EK	2,16 → 2,28	2,15 → 2,16	2,14 → 2,26	2,16 → 2,17
∆ EK	0,12	0,01	0,12	0,01
Wasser abgeschieden	0,7 cm³	0,1 cm³	0,6 cm³	0,1 cm³
Thermostabilit.250°				
V_{50} sinkt auf	90 %	96 %	92 %	98 %
Flpkt. = um	29°C	18°C	6°C	19°

A/5 200 600 VI. 59

Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Tr/Hm.
40/4/4

002836

Prof. Martin
Dr. Hagemann

1347 B

27. April 1940.

Bericht.

Herr Prof. Bucken berichtet über verschiedene Anwendungen der Wärmepumpe. Für Raumheizungen kommt die Wärmepumpe in wasserreichen, kohlearmen Ländern infrage, so sind beispielsweise in Zürich das Rathaus und andere große Gebäude mittels Wärmepumpe beheizt. Der Wirkungsgrad wird umso besser, je kleiner die durch die Pumpe aufzubringenden Temperaturdifferenzen sind, das bedeutet für Heizungen, bei denen die Wärme dem Kühlwasser der Maschinen entnommen werden muß, daß man große Heizflächen in den Räumen zur Anwendung bringen muß. Es werden daher für diese Wärmepumpenheizung Deckenheizungen empfohlen. In der Technik hat die Wärmepumpe eine gewisse Bedeutung bei der Eindampfung von Lösungen. Konstruktiv kann man sich über die Möglichkeiten bei Brown Bovery orientieren. Theoretisch und praktisch ist die Wärmepumpe in schweizerischen und amerikanischen Arbeiten besonders behandelt worden. Prof. Bucken gibt noch einen Vergleich der Wirtschaftlichkeit. Die Anlagekosten der Wärmepumpe, besonders in den neuesten Ausführungen, bei denen Kühlluft in einer besonderen Zellenradanordnung gewählt wird, sind wesentlich höher als die Anlagekosten anderer Heizungen. Trotzdem würde sich nach Auffassung von Bucken auch für deutsche Verhältnisse noch in vielen Fällen bei nicht allzu hohem Strom- und nicht allzu niedrigen Kohlenpreisen eine Wirtschaftlichkeit erzielen lassen.

Vortrag Dr.Dohse.

Dr. Dohse berichtet über ein neues Verfahren zur Herstellung von Ammonnitrat aus Zechenammoniakwasser. Beobachtungen über die Zersetzung saurer Ammonnitratlaugen unter Einfluß von Schwefelwasserstoff zeigten eine klare Abhängigkeit des Stickstoffverlustes von 1.) der Höhe der Temperatur,

- 2 -

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

-002837 J/1348

2.) der Azidität. Außerdem wurde ein starker, beschleunigender Einfluß von Eisensalzen gefunden. Es wurde nach Inhibitoren für die Stickstoffzersetzung gesucht und im Ammonphosphat ein sehr brauchbarer Inhibitor gefunden. Bei Zusatz von ca. 20 g Diamonphosphat zur Ammonnitratlösung und Einsteuerung einer ganz bestimmten, niedrigen Azidität mit Hilfe einer automatischen PH-Kontrolle gelang es, bei den Einleitungstemperaturen von ca. 107° jede Zersetzung zu vermeiden. Das Ammonphosphat wirkt gleichzeitig komplexbildend auf die Eisenionen und puffernd auf die Säure. Von Dr. Dohse gezeigte Bilanzen in einem auf Kaiserstuhl durchgeführten halbtechnischen Versuch ergaben günstige Ergebnisse. Mit diesem Verfahren ist es möglich, direkt ausgehend von verdünntem Ammoniakwasser Ammonnitrat herzustellen. Nach Angaben von Dr. Dohse ist es auch durch Einhaltung der Azidität gelungen, in der Mutterlauge der Ammonnitratkristallisation das Phosphat restlos wiederzugewinnen. Das Verfahren muß nach den gemachten Mitteilungen als durchaus günstig beurteilt werden.

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

FILM
SAFETY

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002838

I/1349/2
K

Abt.EL - Sohn/Hn.

10/4/3

18. April 1940.

Herren Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. V o l d e
Dr. G e e t h a l

Betrifft: Untersuchung der Spaltprodukte der Spaltanlage EL.
Betrieb: Dr.Geethal.

Probenahme:

Die am 30.3.40 12^{00} vorgesehene Probenahme der Spaltprodukte konnte nicht durchgeführt werden, weil die Zuführungskapillare für die Probeflasche verstopft war. Wir beschränkten uns daher auf die Probenahme des Endgases.

Das Endgas wurde in zwei mit flüss. Luft gekühlten Kondensationsgefäßen aufgefangen. Von dem flüss. Produkt wurden ca. 7,2 g in die Isooctandestillation eingesetzt und analysiert.

Die Probenahme des Spaltbenzins und Kühlbenzins erfolgte am 1.4.40, 11 - 12^{00}. Das Spaltbenzin wurde in einer auf 0^0 gekühlten Flasche aufgefangen. Probestelle am 3. Receiver (Temperatur 20^0, 2,5 at).

Zur Probenahme des Kühlbenzins verwendeten wir eine 2 l Stahlflasche mit Tauchrohr. Die Probe wurde aus der Kühlbenzinvorlage in die auf -80^0 gekühlte Stahlflasche gesaugt.

Analyse:

Von dem Spaltbenzin wurden 2000 cm^3 vom ca. 0° in einer Feinschnittkolonne destilliert. Das anfallende Destillat wurde gemessen und zur weiteren Analysierung in die Isooctandestillation eingesetzt.

Die Analyse des Kühlbenzins führten wir auf folgende Weise aus:

- 2 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002839

1350

Die in die 2 l Stahlflasche bei -80° aufgefangene Kühlbenzinprobe wurde bis auf Zimmertemperatur aufgetaut. Die hierbei in Gasform abgetrennten Anteile wurden in drei hintereinander geschalteten Kondensationsgefäßen aufgefangen, wobei Gefäß 1 u.2 auf -70° und Gefäß 3 mit Eis. Isopropanol waren.

Die Kondensatmenge wurde gewichtsmäßig bestimmt und in der Gasfeindestillations-Apparatur analysiert.

Der noch in der Stahlflasche verbleibende Rest wurde in der Feinschnittkolonne destilliert. Das entstehende Tiefsiedekondensat wurde gleichfalls in der Gasfeindestillation untersucht.

Zusammenstellung der Analysenwerte:

1.) Spaltbenzin: Einsatz = 2000 cm³

Fraktion	Vol.%	D_{20}	J.Z.	% Olef.	Bemerkungen
25 - 40°	4,0	0,6497	264,9	73,2	
40 - 79°	12,0	0,6834	269,9	96,0	
79 -100°	11,5	0,7084	251,6	93,5	
100 -130°	12,5	0,7264	224,6	99,3	
130 -153°	10,0	0,7383	184,3	91,7	
153 - 177°	14,5	0,7435	134,3	94,2	
177 - 192°	17,0	0,7512	86,2	92,2	
Blakerand	6,0	0,7712	58,3	38,6	
Tiefsiedens.	12,5				

-3-

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002840 I/1351

2.) Siedeanalyse von Spaltbenzin:

Menge = 144 g = 250 cm³ (D_{20} 0,58 i.Mittel)
= 12,5 Vol.%.

Analyse:	Gew.%	Vol.% Fläss.	Vol.% v.Einsatz
C_2H_6	0,2	0,2	0,0
C_2H_4	0,4	0,2	0,1
C_3H_8	4,5	3,0	0,4
C_3H_6	7,5	8,3	1,0
i-C_4H_{10}	4,5	4,6	0,6
1-C_4H_8	21,0	21,3	2,7
i-C_4H_8	1,5	1,5	0,2
C_5H_{10} / C_5H_{12}	57,6	56,5	7,1
	99,9	99,9	12,5

Zusammensetzung des Spaltbenzins

	$C_n H_{2n}$		$C_n H_{2n+2}$		Gesamt	
	Vol.%	Gew.%	Vol.%	Gew.%	Vol.%	Gew.%
C_2	0,1	0,07	0,0		0,1	0,1
C_3	1,0	0,8	0,6	0,5	1,6	1,3
C_4	2,9	2,4	0,8	0,6	3,7	3,0
C_5	8,1	7,4	3,0	2,6	11,1	9,6
C_6	10,5	10,0	0,5	0,5	12,0	11,2
C_7	11,7	11,5	0,8	0,8	12,5	12,4
C_8	12,4	12,6	0,1	0,1	12,5	12,6
C_9	10,1	10,5	0,9	0,9	11,0	11,4
C_{10}	10,0	10,4	3,5	3,6	13,5	14,1
C_{11}	8,9	9,4	8,1	8,5	17,0	18,1
Rückst.	2,3	2,5	3,7	4,0	6,0	6,6
	78,0	77,6	22,0	22,1	100,0	99,8

- 4 -

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

11352

002841

3.) Kühlbenzin Einsatz = 1864 cm³

Tiefkondensats = 54,3 Vol.%
Destillat = 41,2 "
Rückstand = 4,5 "

a) Tiefkondensat:

	x Destillat-Kondensat = 52,2 g		x Destillat-Kondensat = 127,5 g		xx Entgasungs-Kondensat 179,9 g		xx Entgasungs-Kondensat 177,5 g		gesamt g	ges. Mol.	Mol.-Gew. errech.	
	Gew.%	g	Gew.%	g	Gew.%	g	Gew.%	g				
C_5							1,3	1,5	1,5	2,0	0,8	0,5
C_6	2,8	2,4	2,2	3,0	6,5	10,0	12,4	14,5	29,5	0,8	2,3	0,5
C_7	4,6	4,5	8,0	10,5	2,4	4,7	6,0	8,0	45,5	77,5	0,5	0,5
C_8	2,2	2,9	2,4	3,3	2,0	3,7	2,5	4,5	22,5	25,5	0,5	0,5
C_9	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,2	1,0	1,2	2,4	4,0	0,5	0,5
C_{10}	2,7	3,5	2,0	7,0	22,4	32,1	17,0	23,5	85,0	110,0	0,5	0,5
C_{11}	20,0	25,0	24,0	82,0	23,0	37,3	24,1	33,5	102,5	102,0	1,1	0,5
C_{12}	2,5	3,2	2,4	8,2	1,0	2,4	2,5	4,2	12,0	12,5	1,2	
C_{13}	1,5	1,3	2,0	7,0	2,1	2,5	1,0	2,2	13,1	21,0	1,2	0,5
C_{14}	33,3	42,5	44,0	150,2	34,0	57,3	34,1	59,0	338,0	354,0	34,3	4,5
	100,0	97,4	89,0	305,2	100,0	172,0	88,0	177,2	338,0	1000,0	89,0	

b) Destillat:

	Fraktion	Vol.%	Dgo	J.Z.	% Olefine
C_5	28 - 37°	8,6	-	333	91,9
C_6	49 - 70,5°	21,7	0,6769	305	100,0
C_7	70,5 - 100,5	11,0	0,7115	282	100,0
$>C_7$	Rückst.	4,5	0,7374	180,8	79,8

x Tiefkondensat des Kühlbenzins nach der Entgasung und nachfolgender Destillation.

xx Tiefkondensat der Kühlbenzinentgasung.

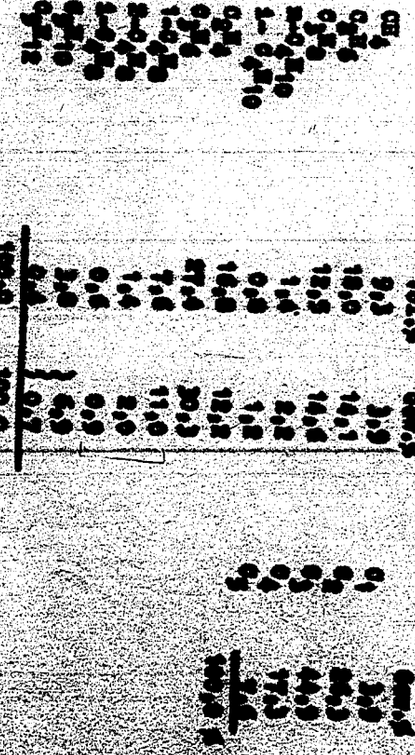
A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

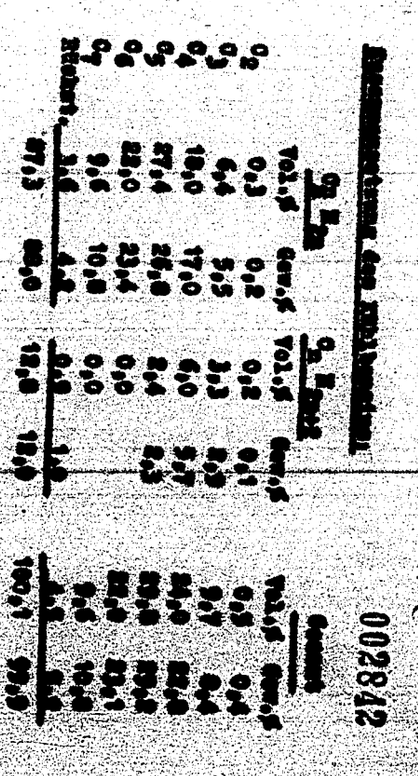
EASTMAN

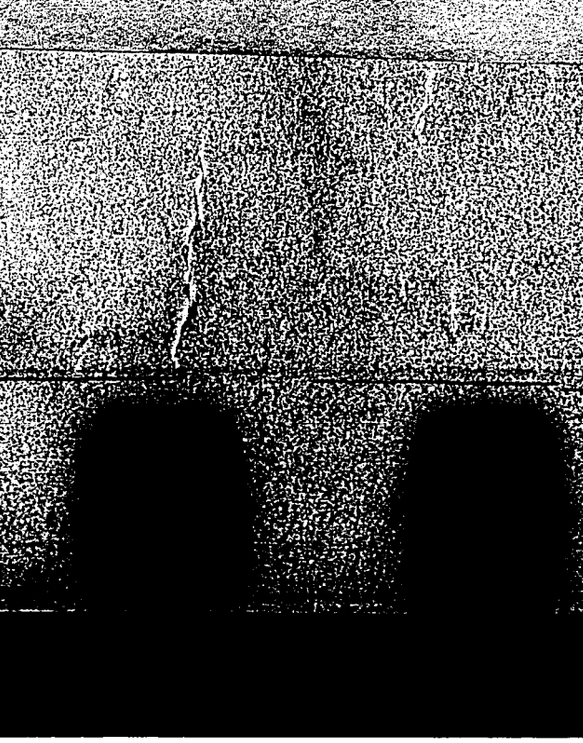
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

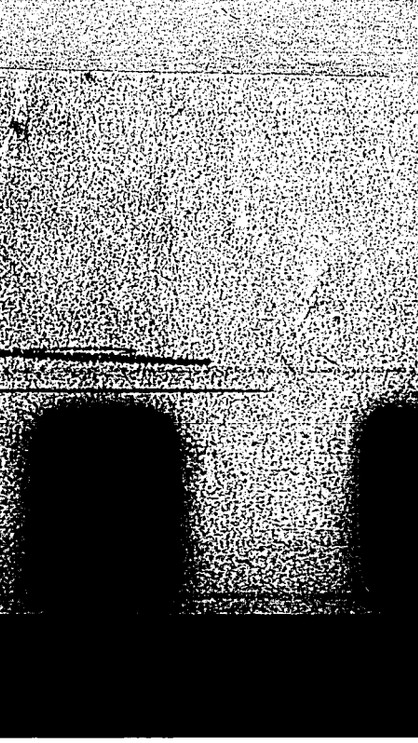
A/B 200 000 VI. 59

Durchschrift









71353
002812

A/B 200 000 VI. 59

Durchschrift

A/B 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 6 -

71354

002843

Destillation - Engler Analyse vom 1.6.60 vom Br.Teiler
D_{20} = 0,773.

Siedebeginn					
200°	=	2,5 %	300°	=	75,0 %
210	=	5,0	310	=	83,0
220	=	10,0	320	=	87,0
230	=	20,0	330	=	90,5
240	=	30,0	340	=	93,0
250	=	40,5	350	=	95,0
260	=	48,0	360	=	97,0
270	=	58,0	Rückst.	=	1,5
280	=	66,0	Rückst.	=	+ 1,5
290	=	74,0	Bl.P.	=	+ 4 %

Bilanz der Spaltanlage am 1.4.1960.

Spaltgasmenge in Stundenmittel	3930 kg	
Summe der Produkte	3970 kg	
Verlust:	40 kg	
Spaltbenzin	1730 kg	43,6 %
Rückbenzin	490 kg	12,2 %
Spaltgas	1750 kg	44,0 %
Spaltverlustrest	7 kg	

Aufteilung der Produkte nach dem Analysenergebnis

1.) Spaltbenzin = 1 730 kg
Aufteilung der Produkte nach den Analysenergebnissen
[illegible] = [illegible] = gefunden.

A/B 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

71355
002844

	+	−	+	−
C_2	0,0	0,1 Gew.%	0,0 kg	1,7 kg
C_3	0,5	0,8	8,7	13,9
C_4	0,6	2,4	10,4	41,8
C_5	2,6	7,4	45,0	128,0
C_6	0,5	10,0	8,7	173,9
C_7	0,8	11,5	13,9	199,0
C_8	0,1	12,6	1,7	218,0
C_9	0,9	10,5	15,6	181,6
C_{10}	3,6	10,4	62,2	180,0
C_{11}	8,5	9,4	147,0	162,6
C_{12}	4,0	3,6	69,2	61,1
	22,1	77,6	382,4	1342,6

2.) Kühlsumpf = 380 kg

	+	−	+	−
C_2	0,1	0,2 Gew.%	0,4 kg	0,8 kg
C_3	2,9	5,5	11,0	20,9
C_4	5,7	17,0	20,8	62,0
C_5	2,3	26,8	8,8	102,0
C_6	0,0	23,4	0,0	89,0
C_7	0,0	10,8	0,0	41,0
C_8	1,0	4,2	3,8	16,0
	12,0	87,9	44,8	334,3
	99,9		379,1	

3.) Kaltgas = 400 kg

	+	−	+	−
C_1	3,9	0,0 Gew.%	33,5 kg	0,0 kg
C_2	14,1	12,2	121,3	105,0
C_3	14,6	30,3	125,5	260,5
C_4	3,4	13,9	29,2	119,5
C_5	0,7	6,9	6,0	59,3
	36,7	63,3	315,5	544,3
	100 %		859,8	

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

1/1356.

002845

Gesamtmenge in Stundenmittel an:

	+	−		+	−	
C_1	34,0	0,0 kg	=	~~2,1~~ 1,5	0,0 Gew.%	
C_2	122,0	108,0		4,1	3,6	
C_3	143,0	294,0		4,9	9,9 = 67%	
C_4	61,0	227,0		2,0	7,7 = 30%	
C_5	60,0	290,0		2,0	9,8	
C_6	9,0	262,0		0,3	8,8	
C_7	14,0	240,0		0,5	8,1	
C_8	6,0	234,0		0,2	7,9	
C_9	16,0	182,0		0,6	6,1	6,7
C_{10}	62,0	180,0		2,1	6,1	8,2
C_{11}	147,0	163,0		5,0	5,5	10,5
C_{12}	69,0	44,0		2,3	1,5	3,8
	743,0	2224,0		25,1	75,0	29,2
	2969 kg			100,1 %		

110 440

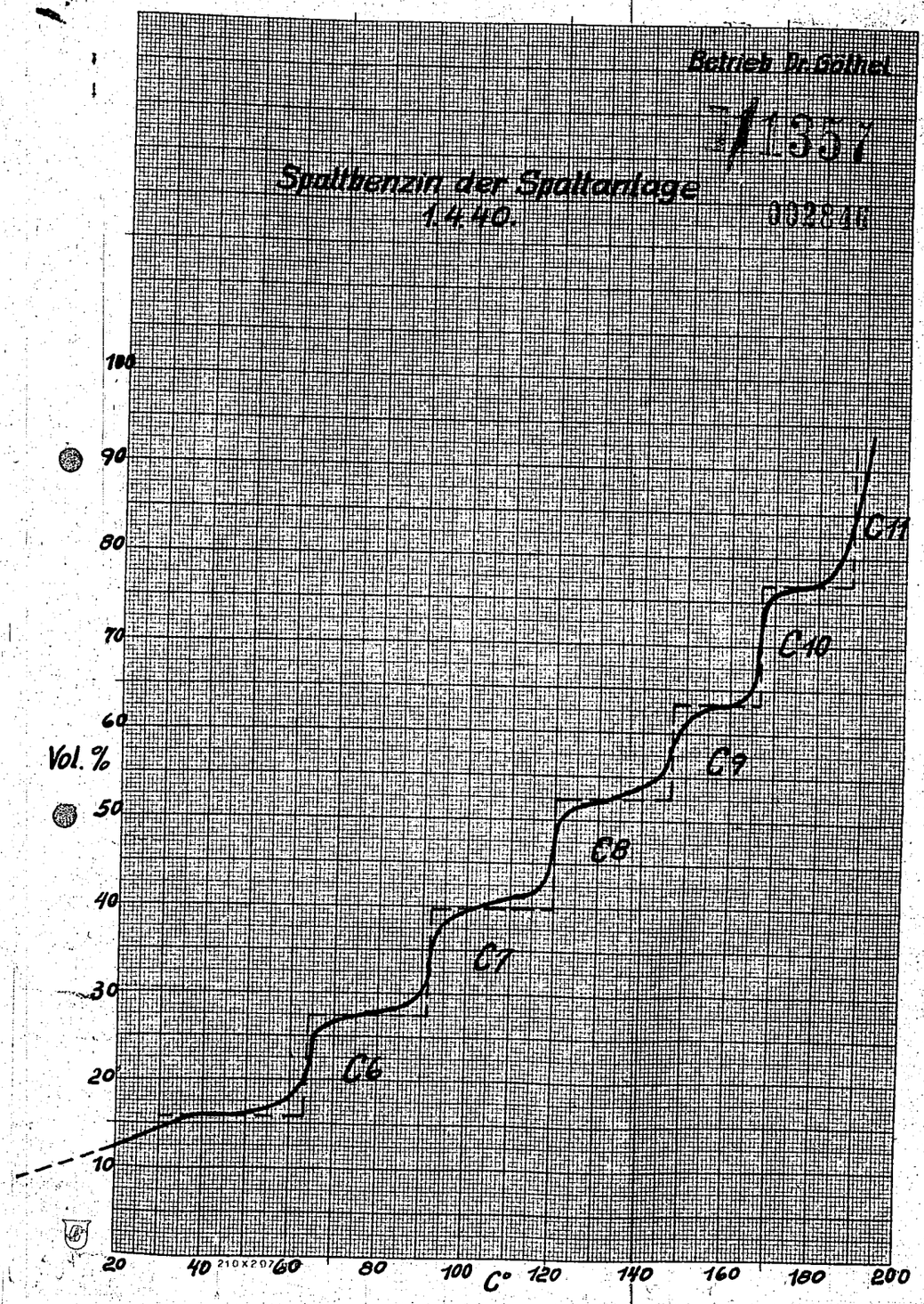
Lemmer Lemmer

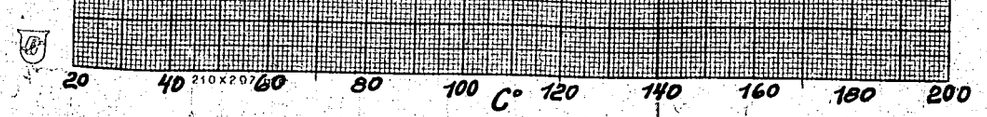
A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Betrieb Dr. Sothel

1357

Spaltbenzin der Spaltanlage
1440. 002846



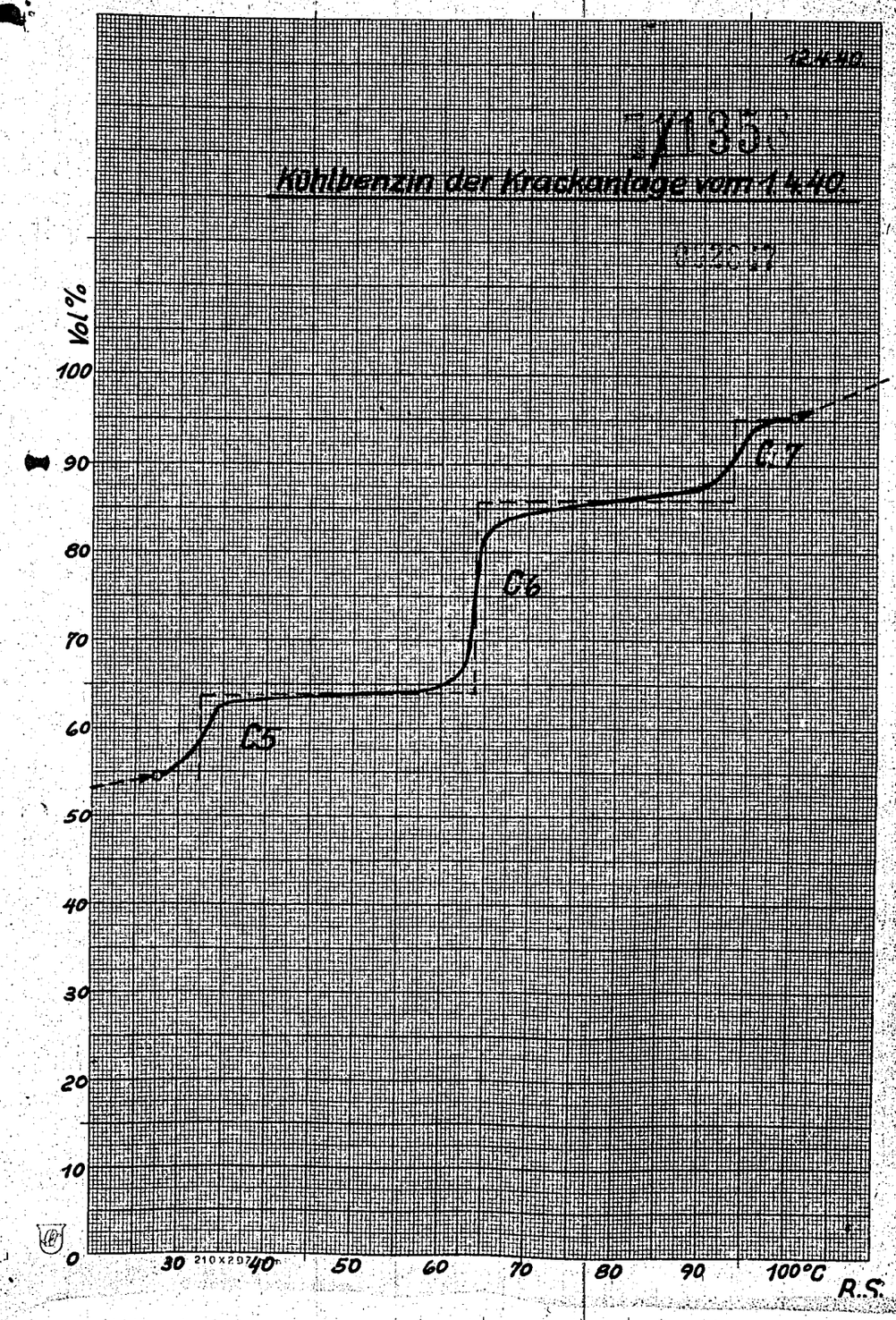


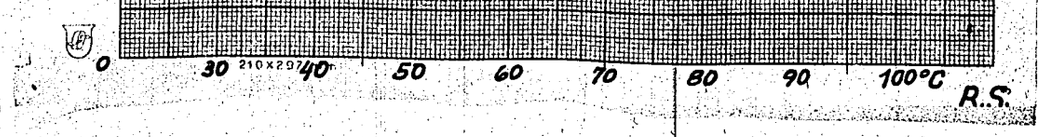
12 Kilo

7135

Kohlbenzin der Krackanlage vom 1.4.40.

2.32.27





hrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Schb/Mn.
40/4/1

9. April 1940.

I/1359 B

002848

Über Methanolsynthese bzw. Herstellung höherer Alkohole, Aldehyde usw.

(Literatur bzw. Patentschriften.)

G. 1932 I. 898.

Die bei der Methanolsynthese erzielten Ausbeuten an CH_3OH fallen mit steigender Temperatur und steigendem Gasdurchsatz, steigen aber auch mit wachsendem Druck. Bei konst. Druck und konst. Temperatur existiert ein Temperaturoptimum, unterhalb dessen trotz günstiger Gleichgewichtslage schlechte Ausbeuten erzielt werden. Die Lage des Temperaturoptimums ist vom Kontakt abhängig. Temperaturkonstanz im Kontakt ist von grösster Wichtigkeit. Sie wurde erreicht durch Aufteilung der Kontaktmasse in sehr kleine Aggregate. Die wichtigste Nebenreaktion ist: $2\,CO + 2\,H_2 = CO_2 + CH_4$. Das Verhältnis der CH_3OH-Bildung zur CO_2 und CH_4-Bildung ist stark vom Katalysator und seiner Herstellungsweise abhängig. Mit steigender Temperatur wächst die CH_4-Bildung stark, wird aber durch Änderung des Durchsatzes nicht beeinflußt. Als weitere Nebenreaktion sind die Bildung von höhermolekularen Verbindungen sowie CH_4 und H_2O noch; $CH_3OH = CH_4 + H_2O$ sowie ein Umsatz nach: $CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + H_2O$ zu nennen. Die Reduktion des CH_3OH zu CH_4 wird durch längere Verweilzeit auf dem Kontakt begünstigt, so daß für jede Temperatur und jeden Druck ein Optimum des Durchsatzes besteht, das mit steigender Temperatur grössere Durch-

Hasenmaier
Filly
Traumann
Rotting
Schneider

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

M1360

002849

sätze gestattet. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen wird empfohlen: 1.) CO : H_2 >2, etwa 2 - 5, 2.) Zusatz von Inertgasen, 3.) Begrenzung des Umsatzes auf etwa 20 % des CO bei einmaligem Überleiten, 4.) Temperaturkonstanz, 5.) sorgsamste Kontaktherstellung. Die Wirksamkeit und Lebensdauer der Katalysatoren wird durch Spuren von Alkali beeinträchtigt, da dadurch Kohlenstoff und feste Verbindungen auf dem Kontakt niedergeschlagen werden. Zwei Beispiele zeigen einen Abfall der Ausbeute um 90 % und 67 % in 30 Std. Ähnlich wirkt eine hohe CO-Konzentration. Ein Gemisch CO : H_2 lieferte anfänglich 645 g CH_3OH/Std., nach 23 Std. nur 70 g, während bei gleichem Arbeitsverhältnis mit CO : 5 H_2 während 23 Std. unverändert 800 g Alkohol/Std. erhalten wurde. Alle Kontakte sind gegen Überhitzungen empfindlich. Hierbei wird das Ausbeutemaximum erniedrigt und zugleich nach höheren Temperaturen verschoben. Katalytisch wirken als Einstoffkontakte Cu und ZnO, dieses ist nur durch Cr_2O_3 stabilisierbar, während bei den Cu-haltigen Kontakten zahlreiche Elemente als Aktivatoren und Stabilisatoren verwendet werden können. Man hält Cu-Kontakte für vorteilhafter, da sie bereits bei 275 - 300°C und Drucken <100 at eine Produktion von 1,5 - 20 kg CH_3OH/Std. und /l Kontakt ermöglichen. Der Anfall von CH_4 und CO_2 ist geringer als bei Cu-freien Kontakten. ZnO-Kontakte erfordern ca. 400° und ca. 400 at. Kupferkontakte erfordern weitgehende Entschwefelung des Gases, die etwa 0,6 Pfg. pro cbm kostet. Für die Herstellung kommt nur der nasse Weg in Betracht. Beste Fällungstemperatur 100° aus kons.Lösung mit einem Alkaliüberschuß, der

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

temperatur 100° aus kons.Lösung mit einem Alkaliüberschuß, der

11361

002850

für jede Kontaktzusammensetzung ermittelt werden muß. Parallel mit bester Aktivität geht geringes Ausmaß der Nebenreaktionen.

C. 1932 II. 923 (F.P. 722 850) 12/93.

Gestaltung von sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen. Oxyde des Kohlenstoffs werden im Gemisch mit H_2 bei 200 - 400°, insbesondere 300 - 400°C und Drucken zwischen 50 - 200 at über Zn und Cr_2O_3 enthaltende Katalysatoren, deren Cr-Gehalt zwischen 35 - 48 % liegt, vorzugsweise zwischen 42 %, geführt. Gute und gleichmäßige Wirkung. Sie können z.B. zur Synthese von CH_3OH sowie höheren aliphatischen Alkoholen aus obigen Ausgangsstoffen dienen. Ihre Herstellung erfolgt zweckmäßig durch gleichzeitiges Fällen von Carbonaten des Zn und Cr aus wässrigen Lösungen geeigneter Salze derselben, z.B. versetzt man eine wässrige Lösung von 11 Teilen $Zn(NO_3)_2$ und 5 Teilen Cr-Nitrat (wasserfreie Salze) in 200 Teilen Wasser mit einem Überschuß (50 %) einer 4%igen Lösung von Na_2CO_3 unter Umrühren. Der Niederschlag wird gewaschen, filtriert, gepreßt, geformt und an der Luft bei 20°C getrocknet. Der so hergestellte Kontakt kann nach Behandlung mit H_2 bei hohen Temperaturen benutzt werden.

C. 1932 I. 896/897/ vgl. 1930/II.3881.

Ein CuO-ZnO-Kontakt (Herstellung C. 1928 u1285) wurde bei verschiedenen Temperaturen (140 - 300°C) reduziert und durch Verwendung bei der Methanolzersetzung auf Aktivität geprüft. Oberhalb 260°C als Reduktionstemperatur fällt die Aktivität infolge Oberflächenveränderung. Bei höheren Temperaturen sowie kürzeren Reduktionszeiten wird die Aktivität besser.

kürzeren Reduktionszeiten wird die Aktivität besser.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift - 4 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

11362
002851

D.R.P. 636 682, 1936.

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger org. Verbindungen, insbesondere CH_3OH.

Beispiel: 3 Teile reinen H_2, 1 Teil CO bei ca. 500°C und 500 atü über Körner von Aluminium oder Chrommetall, die mit 5 % KOH versehen sind, leiten.

Anspruch: Gekennzeichnet, daß bei der Einwirkung eines Überschusses an H_2 und bzw. oder Kohlenwasserstoff auf Oxyde des Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen und Drucken Kontakte verwendet werden, deren Gemische aus K, Ru oder CH Verbd. mit schwer reduzierbaren, Oxyde bildenden Metallen oder Metalloiden oder deren Legierungen bestehen.

D.R.P. 628 557 1923 (Hauptpatent ist 544 665
ferner 625 757)

Gemäß Patent 625 757 werden alkalihaltige Kontakte verwendet zur Herstellung hauptsächlich höherer Alkohole aus $CO + H_2$.

Aber man kann auch mit alkalifreien Kontakten erhebliche Mengen höher molekularer Verbindungen erhalten, wenn man Kontakte verwendet, die hydrierende und hydratisierende bzw. dehydratisierende Bestandteile enthalten und unter Bedingungen arbeitet, bei denen die hydratisierende Wirkung die hydrierende übersteigt. Als hydrierende Bestandteile können sowohl Metalle wie Cu, Ag, Au, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, CO, N als auch Oxyde wie z.B. die Oxyde obiger Metalle dienen. Als hydratisierende Bestandteile dienen: Oxyde des Ti, Zi, Th, Va, Niob, Mn, Cer, La, Ta, Cr, Mo, Wo, U, Beryllium, Al. Im

- 5 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I/1363
002852

allgemeinen steigt die hydratisierende Wirkung, wenn man die Bestandteile der Kontaktmassen in solchen Verhältnissen wählt, daß beide, auf Oxyde berechnet, auf je ein Mol. der hydrierenden, mehr als ein Mol. der hydratisierenden Bestandteile entfällt. Wenn dieses Verhältnis nicht vorhanden ist, kann trotzdem höhere Alkoholbildung eintreten, wenn die Temperatur höher als die jeweils zur Methanolbildung erforderliche gehalten wird.

Beispiel: Cu-Chromat (bei 350°C - 200 atü) 1 Teil CO: 3 Te. H_2 das unter diesen Bedingungen fast ausschließlich CH_3OH liefern würde, gibt bei 420° und dem gleichen Gasgemisch oder bei 350°und einem aus 3 Teilen CO + 2 Teile H_2 bestehenden Gasgemisch erhebliche Mengen höherer Alkohole, Ketone, Ester uns Säuren. Annähernd die gleichen Produkte erhält man bei 350° mit einem wasserstoffreichen Gemisch, wenn man dem CO-Chromat weitere hydratisierende Bestandteile, z.B. 50 % MnO zusatzt. An Stelle von Cd-Chromat kann man auch Cu-Vanadat Zn-Manganat, Bleimolybdat, Wismutzirkonat, Silberaluminat oder Gemische der entsprechenden Oxyde nehmen oder Oxyde Kontakte aus 3 Teilen ZnO und 2 Teilen WO_3, 2 Tl. Thalliumoxyd - 1 Tl. Uranoxyd oder 2 Tl. ZnO, 1 Tl. CuO, 1 Teil CrO_3, 1 Tl. MnO

Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß

1.) Kontaktmassen verwendet werden, die hydrierend und hydratisierend wirken (Die Hydratisierende Wirkung übersteigt die hydrierende).

2.) die Mengenverhältnisse der hydrierenden und hydratisierenden sind so, daß beide als Oxyde berechnet auf 1 Mol der hydrierenden mehr als 1 Mol der hydratisierenden enthalten müssen.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

11364
002853

3.) Wenn auf 1 Mol der hydrierenden nicht mehr als 1 Mol der hydratisierenden entfällt, dann werden Temperaturen gewählt, die höher sind als die, bei denen fast ausschließlich CH_3OH anfällt.

D.R.P. 628 427.

Herstellung insbesondere niedriger Alkohole aus Oxyden des Kohlenstoffs, hauptsächlich CH_3OH. Es wurde bereits festgestellt, daß, wenn man ein Gasgemisch, das die Oxyde des Kohlenstoffs und Überschuß an H_2 oder Kohlenwasserstoff, insbesondere H_2-reiche wie z.B. CH_4, für sich oder zusammen, bei hohen Temperaturen und Drucken über Kontaktmassen leitet, die neben reduzierbaren Metalloxyden (einschl. deren Verbindungen, oder deren Reduktionsprodukte, einschl. der freien Metalle) erhebliche Mengen an K, Ru, Cä enthalten, reichliche Mengen von CH_3OH entstehen. Als leicht reduzierbare Verbindungen unter den gegebenen Bedingungen fallen: CuO, Ag_2O, Au, Sn, Pb, Se, Bi, Co, Th und Metalle der Platingruppe. Die Kontaktmassen können neben den leicht reduzierbaren Metalloxyden auch schwer reduzierbare Oxyde und sonstige Stoffe enthalten. Kontaktmassen, die Gemische von freiem Eisen, Ni oder Co in überwiegenden Mengen mit Ru oder Cä-Verbindungen enthalten, werden im vorliegenden Falle nicht verwendet. Sie liefern verschiedene Gemische und häufig plötzlich CH_4-Bildung (die mit gefährlicher, großer Wärmeentwicklung verbunden ist, wodurch eine gleichmäßige, gefahrlose Betriebsführung erschwert wird).

Beispiel: CO + 2 H_2 (bei hohen Temp., hohem Druck) wird über aus mit KOH getränktem Silberasbest bei 200 - 500 atü und Temp.

- 7 -

von 400 - 500°C geleitet. Es scheiden sich mit A reichliche Mengen CH_3OH ab. Die Kontaktmasse kann in Bezug auf ihre Zusammensetzung und das Mischungsverhältnis vielfach geändert werden. z.B. Silberwolle + K_2CO_3; Cu_2O + KOH, Bi + KOH, SnO + Rubidiumcarbonat. Die genannten Gemische geben durchweg höhere Ausbeuten an CH_3OH als solche ohne KOH oder Rubidium.

Ansprüche gekennzeichnet dadurch, daß als Kontaktmassen Gemische der Verbindungen von K, Ru, Cs mit leicht reduzierbaren Metalloxyden oder deren Verbindungen oder Reduktionsprodukte einschl. der freien Metalle verwendet werden.

Patent 622 395 1933 (Hauptpatent 1923).

Zinkspat wird calciniert und danach durch Behandeln mit HCl weitgehend von Fe befreit. Darauf wird die Masse mit CrO_3 getränkt.

Bei 200 atü, 400°C, 1 Teil CO + 3 Tl.H_2; das flüssige Produkt besteht zu 95 % aus CH_3OH.

Kontaktmasse aus gleichen Teilen MgO, Al_2O_3, Cr_2O_3; Gasgemisch 25 % CO, 70 % H_2, 5 % N_2 oder CO_2. Bei 380°C und 200 atü werden reichliche Mengen CH_3OH neben geringen Mengen anderer Stoffe gebildet. Ebenso wirken z.B. Kontaktkombinationen.

ZnO - Cr_2O_3 oder Mn - CeO oder KOH - MgO - TiO_2 oder ZnO-Zinkoxyd oder NaOH - CaO - M_2O_3 oder ZnO - MnO - Cr_2O_3 oder MnO - V_2O_5 oder WoO_3 - Mo_3. Eine gute Kontaktmasse erhält man z.B., wenn man Chromit ($Fe(Cr\ O_2)_2$) durch Behandlung mit CO von Eisen befreit und dann mit $Zn(NO_3)_2$ tränkt; Darauf wird bis zur Entfernung der HNO_3 erhitzt.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

11366
002855

D.R.P. 612 267 1935 (ab 1928 Italien).

Verwendung von Mineralien als Katalysator für die Methanolsynthese. Smithonit (Zinkspat) hauptsächlich $ZnCO_3$ enthält auch Fe, Mn, CO, Cd, Mg, Cu, SiO_2 - Karbonate. Es kann nach der Zerstückelung gleich in den Kontaktraum eingeführt werden. Es wird auf 400° vorgewärmt. Das so kalcinierte Produkt ist fertig zur Katalyse. Smithonit kann nicht mit künstlich hergestelltem $ZnCO_3$ verwechselt werden. Calciniertes $ZnCO_3$ (künstlich verliert schnell an Porösität, während kalciniertes Smithonit seine Porösität beibehält. Aus einer Gasmischung, 30 % CO, 7 % CO_2 60 % H_2 wird bei 260 bis 300 atü und ca. 400° bei Geschwindigkeiten von ca. 15 cbm stündlich für jedes Liter Bruttoraum des Kontaktes bei jedem Umlauf eine mehr als 20%ige Ausbeute an CH_3OH erhalten. Die Ausbeute bleibt ziemlich hoch, auch wenn die Temp. 400° übersteigt oder niedriger bleibt. Sie ist bereits zufriedenstellend bei 340 - 350°C und etwas über 100 at.

Versuch: Verwendet CO + 2 H_2, Geschwindigkeit 6000 l/Lit.Kontakt und Stunde.

H = Dauer des Versuchs in Stunden. P = Druck, T = Temp.

Q = Menge des Produktes gemessen in ccm für jedes cbm Gas, das durch den Katalysator gegangen ist.

V = Geschwindigkeit des Gases in Liter pro 1 Kontakt und Std.

St	P	T	Q	V
10	275	400	65	8000
40	325	440	82	9000
60	300	440	76	8000
100	320	440	76	9000

Versuch mit weißem, krist. Smithonit von Laurin, mit Cd-Gehalt.

P S Q

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

11367
002856

P	T	Q	V
250	430	82	4500
275	385	88	6000
300	395	121	6000

Versuch mit reinem ZnO (Kahlbaum)

H	P	T	Q	V
1	300	410	50	4500
2	300	405	40	5800
3	300	405	37	5000
5	300	410	35	5300

Das bas. Carbonat (Zn) zeigt während seiner Verwendung eine stete Abnahme der kat. Wirkung.

Beispiel: $ZnOO_3$ (bas. Karbonat (Kahlbaum)

St	P	T	Q	V
2	250	390	87	1150
5	250	405	58	1650
14	250	400	46	650

Das bas. Zinkkarbonat als Niederschlag aus Lösungen der Zinksalze von alkal. Bicarbonaten (bei 300° calciniert) ergibt sehr verringerte Ausbeuten, selbst bei Beginn des Prozesses und bei hohen Gasgeschwindigkeiten (CO + H_2).

H	P	Q	V
3	390	16	11000
5	390	12	18000

In Gegensatz dazu steht der Smithonit, der dauernd auch bei großen Gasgeschwindigkeiten gute Resultate gibt.

Beispiel: Kupferhaltiger Smithonit (New Mexiko)

P	T	Q	V
280	380	53	12000
300	403	59	10000
300	402	52	12000

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

MANUSKRIPT

I/1368
002857

Smithonit kann bis zu 400 - 500°C vorgewärmt werden. Wenn das Gas sehr langsam einläuft, können außer CH_3OH auch andere sehr wertvolle organ. sauerstoffhaltige Produkte gewonnen werden.

D.R.P. 612 229 1935.

Es wurde gefunden, daß bei hohen Temp. (350 - 500°) eine Eisencarbonylbildung nicht eintritt, wohl aber bei mittleren Temperaturen 180 - 200°C. Zur Erhöhung der Betriebssicherheit ist es zweckmäßig, insbesondere bei hohen CO-Partialdrucken, den Temperaturbereich, in den kein Carbonylbildendes Eisen vorhanden sein darf, z.B. mit 150 - 250°C zu wählen. Also soll zum Anheizen und Abkühlen H_2, auf keinen Fall aber CO benutzt werden.

Wärmeaustauscher aus Mangankupfer, alle anderen Teile aus Eisen (auch das Reaktionsrohr).

D.R.P. 608 361 1935.

CO : H_2 = 1 : 3. Neben oder anstelle von Chrom können dem Chrom nahestehende Elemente der 6.Gruppe des periodischen Systems oder Bor oder Vanadium oder Mn oder deren Verbindungen, Titan oder diesem nahestehende Elemente der 4.Gruppe, wie Cer und Thor oder mehrere Elemente beigemischt werden.

Beispiel: $Cu(NO_3)_2$ entsprechend 21,8 Tl.Kupfer, 10,0 Tl. Thornitrat werden in Wasser gelöst und 50 Tl.Asbest eingetragen. Dann wird zum Sieden erhitzt und mit überschüssigem KOH gefällt, gewaschen, getrocknet und der Asbest zerfasert. Der Katalysator wird bei etwa 200°C im Wasserstoffstrom reduziert

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

M1369
002858

Leitet man über diesen Kontakt ein trockenes Gemisch von CO : H_2 = 1 + 7 bei 220° und etwa 100 atü ein, so wird CH_3OH in beträchtlichen Mengen erhalten.

D.R.P. 600 677.

CO : H_2 = 10 : 90. Temp. 220°C - etwa 100 atü. Kontakt: Asbestwolle, auf der ein inniges Gemisch von 50 Tl. MnO_2, 30 Tl. CuO, 15 Tl. CoO und 5 Tl. AgO aufgetragen ist.

Beispiel: 17,2 g Cd CO_3 im Wasser unter Zufügung von HNO_3 lösen. Dann wird eine Lösung von 59,4 Gew.Tl. $Zn(NO_3)_2$ und 28,7 Gew.Tl. $Mn(NO_3)_2$ zugesetzt und in der Siedehitze mit K_2CO_3-Lösung gefällt. Die abfiltrierte Fällung wird mit H_2O gewaschen und auf 250 Vol.Teile eines Trägers wie Ton, Bimsstein durch Mischen und Trocknen aufgetragen.

Kontakt bei 250 - 300°C im H_2-Strom reduzieren.

D.R.P. 614 975 1935.

Über ein durch Zusammenschmelzen von ZnO + Cu-Bichromat erhaltenen Kontakt wird bei 390 - 400°C und 200 atü ein Gemisch von 30 % CO + 70 % H_2 geleitet. Man erhält ein Gemisch höherer Alkohole. Aber es entstehen auch hochmolekulare Verbindungen, die den Kontakt langsam vernichten. Wenn man aber während des Gasdurchganges durch den Kontakt diesem ständig mit einem im Kreislauf befindlichen, unter den Arbeitsbedingungen nicht spaltbaren, möglichst asphaltfreiem Öl, z.B. Anthracenöl, berieselt, so werden die bei der Reaktion entstehenden hochmolekularen Stoffe im Spülöl gelöst gehalten, so daß sie sich nicht auf dem Kontakt niederschlagen können.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I/1370
002859

D.R.P. 565 459 1932.

Hochdruckrohr mit Manganbronze ausgekleidet (5 % Mn).

Kontakt: 8 Tl. ZnO
125 Tl. $(NH_4)_2 Cr_2O_7$
14,0 Tl. K_2CO_3

Temp. 450 - 500°C, - 180 atü.

$CO + H_2$ (50 - 60 % CO)

Stundengeschwindigkeit 2,4 cbm/kg Kontakt. Das sich sammelnde Öl enthält ca. 60 % wasserunlösliche Verbindungen, die vorzugsweise aus höheren Alkoholen bestehen.

D.R.P. 565 309.

Im druckfesten, mit Cu ausgekleideten Kontaktrohr (450°C heiß) befinden sich aus gleichen molek. Teilen Cr_2O_3 + MnO bestehende Kontaktmassen. (Bei 200 at und einem Gasgemisch von 20 Tl. CO, 80 Tl. H_2 scheiden sich reichliche Mengen CH_3OH ab.

Bei veränderten Versuchsbedingungen, z.B. Zufügung von Kali zum Kontakt und langsamem Gasstrom oder bei hohem CO-Gehalt, entstehen auch höhere Alkohole wie Propyl, Butyl und Amylalkohol, deren Mengenverhältnisse unter anderem mit der Temperatur veränderlich sind. Abwesenheit von jeglichem Eisen.

D.R.P. 534 551, 1931 franz.Prior.

Verfahren zur Herstellung von CH_3OH bei hohem Druck und hoher Temperatur aus $CO + H_2$ dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren die ameisensauren Salze des Zinks oder Chroms allein oder in beliebigen Mengenverhältnissen gemischt

- 13 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I/1371
002860

und zugleich Holzkohle oder aktive Kohle als Träger anwendet.

Beispiel: 1,16 kg ameisensaures, mit 2 Mol. H_2O krist. Zink und 1,16 kg ameisensaures Chrom werden in 16 l kochendem Wasser aufgelöst. 1,9 kg akt. Kohle wird in geschlossenem Tiegel rotglühend gemacht, dann abgekühlt und in die Lösung gebracht. Die Lösung wird in einem Siliciumtiegel zur Trockne verdampft. Die Kohlekörner haben eine olivgrüne Farbe. Der Katalysator, der ca. 4 kg wiegt, wird in ein Reaktionsrohr gebracht. Dann wird bei 300 - 400°C und einem Druck von 750 at 600 cbm Gas/Std. Gas, das 38,6 % CO, 54,8 % H_2 und andere für die Reaktion belanglose Gase wie Stickstoff enthält, über den Kontakt geleitet. Nach mehreren Stunden erhält man im Mittel 100 l fast reinen 99 % CH_3OH in der Stunde, also 25 l/kg Kat. u. Std. (ca. 28 Gew.% v. CO-Einsatz).

Literatur Ullmann.

Für die Methanolsynthese: Basische Chromate, Walframate, Vanadate, Manganate usw. des Zinks können verwendet werden.

Kupfer aus komplexen $Cu(NH_3)$ Salzen, evtl. unter Zusatz von Fluoriden von Erdalkalien, evtl. Zusatz von MgO.

Katalysator enthaltend Cu, MgO, SiO_2; 150 - 450°, 200 atü (zur Bildung von Kohlenwasserstoffen u. O_2-haltige Verb.):

Ein Element der ersten Gruppe (Cu, Ag, Au) des period. Systems zusammen mit einer größeren Menge eines Elementes der 8. Gruppe (Fe, Co, Ni), vorzugsweise aus der Eisengruppe, evtl. mit weniger als 5 % eines Metalles, das ein schwer reduzierbares Oxyd bildet. Kein Cd oder Fe verwenden, wenn das Gemenisch

- 14 -

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

002861
J1372

mehr als 25 % CO, bezogen auf H_2 enthält. (Produktion: Kohlenwasserstoffe und O-haltige Verbindungen).

CO + H_2 - 100-200 atü - 275-300°C. Als Kontakt besonders hergestelltes, fein verteiltes Cu. Produktion CH_3OH + HCOH. Bei 150 atü und 160 - 180°C ausschließlich CH_3OH.

Als Kontakte werden verwendet: Cu + ZnO - Zn - Cr (Zn im Überschuß), dazu g.F. Alkaliverbindungen.

Verwendung zur Methanolsynthese: Zeolithe mit kat. wirksamen Bestandteilen. Es wird berichtet über stufenweise Reduktion von CO mit H_2 zu HCOH, CH_3OH und CH_4. Für die beiden ersten Stufen werden z.B. schwach reduzierende Kontakte in Verbindung mit oxydierend wirkenden im Überschuß, in der 3.Stufe stark reduzierend wirkende Katalysatoren (auf porösem Trägern) angewandt. Katalysator z.B. für die CH_3OH Herstellung: Gemisch von WH_4VO_3, $MnCO_3$, CrO_3, SiO_2, getränkt mit einer Lösung von $AgNO_3$ (ammoniakalisch), $CO(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ und Wasserglas. Druck 250 atü, Temp. 200 - 450°C.

Beim Überleiten eines Gasgemisches von 28 % H_2, 62 % CO, 4 % CO_2, 2 % CH_4, 4 % N_2 über eine MnO + K_2CO_3 enthaltende Kontaktmasse erhält man bei 120 atü und 360 - 420°C eine ölige Schicht, die zu 2/3 aus gesättigten und zu 1/3 aus olefinischen K.W.stoffen besteht und außerdem noch org.Verbindungen sowie eine wässrige Flüssigkeit, in der unter anderem Alkohole, Ketone (Aceton, Aldehyde, Säuren) (HCOOH, HOOH) nachgewiesen sind.

Kontakte: Zn bzw. Cr_2O_3 bzw. z.B. aus Karbonaten.

Produkte: Methanol + O_2-haltige org. Verbindungen.

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Kontakte: Mischungen schwer reduzierbarer Oxyde mit überwiegend bas. Anteil z.B. 2 - 10 Teile ZnO + 1 Cr_2O_3.

Kontakt: Zusammengeschmolzenes $K_2Cr_2O_7$, Mn_2O_3, ZnO, bei 450° und 350 atü verwenden. Reaktionsprodukt enthält CH_3OH, Isobutylalkohol, höhere Alkohole und cyclische Ketone.

Zur Vermeidung schädlicher Nebenreaktionen und zur Kühlung des Reaktionsraumes wird das flüssige Reaktionsprodukt oder seine Bestandteile in den Raum eingespritzt.

Kontakte: ZnO + Cr_2O_3.

CuO ZnO (schon bei 230 - 250° wirksam, aber weniger haltbar). Zusatz von MnO als Aktivator ratsam.

Für die Herstellung von Kontakten zur Methanolsynthese werden vorgeschlagen: Fällen und Entwässern von Hydroxyden oder Karbonaten, Zersetzen von Nitraten, Chromaten, Formiaten, Acetaten und Oxalaten. Meist wird bas. Zinkchromat hergestellt, das dann in der Bombe zum Oxydgemisch reduziert wird. Man kann auch ZnO und Cr_2O_3 zusammenschmelzen.

Die günstigsten Temperaturen liegen bei 280 - 400° und Drucken von 150 - 250 atü.

C. 1928. I. 899.

Höhere Alkohole aus CO + H_2.

Man nimmt als Bildungsmechanismus lediglich Kondensation zweier Alkohole unter Wasserabspaltung an. Der Wasserstoff wird entweder einem eine OH-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom (Produktion prim. Alkohole) oder einem einer OH-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom (Produktion sek. Alkohole) entnommen. Die Wasserstoffabgabe erfolgt aus einer CH_3-Gruppe zur

schwer, nie aber aus einer CH-Gruppe.

G. 1933. I. 1681.

Mischungen aus H_2 und Oxyden des Kohlenstoffs, die von letzterem höchstens 10 Vol.% enthalten und in denen auf 5 Vol.% H_2 weniger als ein Volumen der Oxyde des Kohlenstoffs vorhanden ist, werden bei Temperaturen über 300° und wenigstens 100 atü betragenden Drucken über Alkohole bildende Katalysatoren mit einer solchen Geschwindigkeit geführt, daß in den Reaktionsgasen nach der Katalyse der CO-Gehalt 8 % nicht überschreitet und vorzugsweise nicht mehr als 2 - 4 Vol.% beträgt. Als Katalysatoren sind solche geeignet, die aus einem oder mehreren schwer reduzierbaren Metalloxyden und einer verhältnismäßig geringen Menge eines Alkalimetalloxydes bestehen. Die besten Resultate geben solche Kontakte, die MnO enthalten. Nach dem Verfasser werden neben nur geringen Mengen CH_4, Ketonen usw. Methylalkohol sowie Gemische höherer Alkohole, namentlich von Butanol bis zum Octanol erzeugt.
E.P. 370 804. 23/10 1930).

204 840 (Schweiz).

Anspruch dadurch gekennzeichnet, daß ein neutrales Zinkkarbonat verwendet wird, das durch Ausfällen aus einer Zinksalzlösung mittels eines löslichen Karbonates bei niedriger Temperatur in amorpher Form gewonnen wird und unter der Mutterlauge bei niedriger Temperatur gealtert worden ist bis der Niederschlag kristalline Struktur angenommen hat.

1375
002864

D.R.P. 415 686.

Anwendung von Zn-Cr-Kontakten, wo das ZnO gegenüber dem Cr_2O_3 im Überschuß vorhanden ist, etwa derart, daß auf 1 Mol. Cr_2O_3 2 - 12 oder mehr Mol. Zn entfallen.

Ähnlich verhält es sich mit den Kombinationen: ZnO - V_2O_3, ZnO - V_2O_5, ZnO - WO_3, MgO - MoO_3, CeO_2-MnO. Die Herstellung derartiger gemischter Kontaktmassen kann durch inniges Zusammenmischen der Bestandteile, durch gemeinsame Fällung aus Lösungen, Zusammenschmelzen geeigneter Salze oder in sonstiger Weise erfolgen.

Beispiel: 30 Tl. CO - 64 Tl. H_2, 4 Tl. N_2, 1 Tl. CH_4, 1 Tl. CO_2, 200 atü, 400°C. Kontakt: 90 Tl. ZnO - 10 Tl. CrO_3. Reichliche Mengen fast reinen CH_3OH werden abgeschieden.

Mit ähnlichem Erfolg verwendet man folgende Mischungen: 85 Tl. ZnO, getränkt mit 15 Tl. Vanadiumnitrat oder 90 Tl. ZnO mit 10 Tl. CrO_3. Selbst ZnO mit einem Gehalt von 1 % CrO_3 stellt noch einen guten Kontakt dar.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Cl./Fr.
40/4/2

25.April 1940

B

1376

Herrn Dr. H a g e m a n n.

002865

Betrifft: Zusätze zum Kompressol zwecks Verhinderung der Schaumbildung.

Für die Untersuchung standen etwa 4 Liter Öl zur Verfügung. Das Kompressol verhält sich insofern abweichend von sonstigen auch synthetischen Ölen als es im Vakuum bei der Aufheizung bis zu 80°C stark schäumt.

Da bei der Kürze der Zeit die Schaffung einer technischen Einrichtung, die die Wirkung eines Getriebes nachahmt, nicht möglich war, musste das Verhalten des Öles nach den Zusätzen durch Einleiten eines kräftigen kalten Luftstromes in das Öl mittels Schott-Fritter zu Grunde gelegt werden. Die durchgeführten Versuche sind aus der beigefügten Anlage ersichtlich. Massnahmen, wie abdestillieren der am leichtesten siedenden Anteile im Vakuum, Tonerdebleichung oder Nachbehandlung des Öles beeinflussten die Neigung zum Schäumen nicht. Weitaus am günstigsten wirkt die Zugabe von Butylalkohol. Dieser Stoff kommt jedoch praktisch nicht in Frage, da er bei seinem hohen Dampfdruck bald wieder aus dem Öl ausgetrieben wird. Pyrogallol hat für sich allein keine Wirkung, da es die in der Hitze gelösten Anteile bei der Abkühlung wieder auskristallisieren

Am aussichtsreichsten erscheint uns aufgrund der Luftstrudelungsversuche ein Gemisch von Rizinusöl mit Caprylsäure. Auch Pyrogallol + Amylalkohol wirkten recht günstig. Betont sei indessen, dass erst durch praktische Versuche festgestellt werden müsste, ob das Verhalten gegenüber feinverteilter Luft conform mit dem Verhalten im Getriebe geht. Auch konnten wir bei der Kürze der Zeit noch nicht feststellen, ob durch die angegebenen, an sich günstigen Zusätze sonstige Eigenschaften des Öles eine Schädigung erfahren haben.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 209 800 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage
002856
1377

Verhinderung der Schaumbildung bei Kompressol durch gesinnte Zusätze.

Wir füllten 50 g Kompressol-M1 (V_{50} = 11°E) mit den Zusatz in eine Schott-sche Waschflasche und leiteten 5 Min. lang einen starken Luftstrom von Raumtemperatur durch. Dann wurde der Luftstrom abgestellt und nach weiteren 5 Min. die gebildete Schaumschicht gemessen.

	Zugesetzte Menge	Schaum-Schicht
1.) Kein Effekt		
Ausgangsöl	-	15 mm
Octylalkohol	1 %	14 mm
"	5 %	12 mm
"	10 %	28 mm
Trikresylphosphat	5 %	24 mm
$AlCl_3$-nachbehandeltes Öl	-	25 mm
Öl mit 20 % Tonsil gebl. 150°C	-	15 mm
Glyxanthin (nicht gelöst)	5 %	15 mm
"	1 %	15 mm
Dioxan	5 %	15 mm
Alkohol C_{15}	1 %	14 mm
" "	5 %	12 mm
" "	30 %	12 mm
Amylalkohol	2 %	12 mm
Chinon (nicht gelöst)	5 %	12 mm
" " "	1 %	12 mm
Phenol	5 %	12 mm
"	1 %	12 mm
Anilin	5 %	12 mm
Naphthalin	2 %	12 mm
Campfer	1 %	12 mm
Hydrochinon (nicht alles gelöst)	5 %	12 mm

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Z 11378
002867

	Zugesetzte Menge	Schaum-schicht
Pyrogallol (nicht gelöst)	5 %	12 mm
" " "	1 %	12 mm
Chlorex	5 %	11 mm
Nonylsaures-Äthyl	5 %	11 mm
von Öl 7 % abdestilliert	5 %	11 mm
Thiodiphenylamin	0,5 %	11 mm
β-Naphthylamin	0,5 %	10 mm
Essigsaures Cyclohexyl	5 %	10 mm
Dipropyläther normal	5 %	10 mm
Glycerin	5 %	10 mm
Capryisäure	5 %	10 mm
Benzylalkohol	5 %	10 mm
Resorcin (nicht alles gelöst)	5 %	10 mm
Fettsäure C_{11}	5 %	10 mm
2.) Schwacher Effekt		
Alkohol C_{16}	5 %	9 mm
" "	1 %	9 mm
Caprylsäure	1 %	8 mm (Schaum geht rasch zu
Glycoll	5 %	8 mm
Di-iso-propylketon	5 %	8 mm
β-Thionaphthol	0,5 %	8 mm
Triäthanolamin	1 %	8 mm
"	5 %	7 mm
Caprylsäure + Cetylalkohol	1 + 1 %	8 mm
Alkoholgemisch	5 %	7 mm
Anisol	5 %	7 mm
C_{16} Fettsäure	5 %	7 mm (Schaum verfällt rasch)

-2-

A/5 208 600 VI. 59 Durchschrift

I/1379
002868

	Zugesetzte Menge	Schaum-schicht
3.) an emulgierenden		
Pyrogallol + Butylalkohol	5 + 5 %	kein Schaum (erst nach 25'.
" + Amylalkohol	1 + 2 %	kein Schaum (erst nach 30')
Rizinusöl + Caprylsäure C_8	5 + 2 %	kein Schaum (erst nach 24')
Butylalkohol + Pyrogallol	2 + 1 %	kein Schaum
" + Benzylalkohol	+ 2 %	

A/5 208 600 VI. 59 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.EL.-Cl/Hn.
40/4/8

11380 B

2. April 1940.

002869

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Goethel

Zur Kenntnis des synthetischen Öles.
Untersuchung an nachbehandelten und unbehandelten Destillaten.

Bekanntlich enthalten unsere synthetischen Öle in den tief siedenden Anteilen für gewöhnlich kleine Mengen Paraffin. Destilliert man bei der Schmierölgewinnung die obere Schicht im Vakuum, so gehen diese Mengen mit den niedrig viscosen Destillaten über und bilden die Veranlassung, daß sich die Spindelöle mit einer Viscosität $V_{50} = 1{,}5$ bis 3^0 bei der Abkühlung unter 0^0C vor der Erreichung des Stockpunktes vorzeitig trüben. 6^0E-Destillate und der Rückstand dagegen bleiben klar.

Die nachfolgenden Versuche beantworten die Frage, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn man die gesamte obere Schicht oder nur den im Vakuum bis 300^0 siedenden Anteil mit der betrieblich normalen Menge von 0,75 % $AlCl_3$ vor der Aufteilung in Siedefraktionen nachbehandelt.

1.) Nachbehandelte obere Schicht.

Teilt man eine im Betrieb gewonnene obere Schicht durch Nachdestillation von 20 mm 20^0C in Siedestreifen auf, so erhält man die Zahlen der beigefügten Anlage 1. Bei 3 mm Hg und der gewählten Apparatur liegt das 2^0ige Öl etwa bei 235 bis 245^0 gemessen in der Flüssigphase. Die Stockpunkte steigen mit fortschreitender Destillation nicht etwa um und mehrere sich $\pm 0^0$C wie man es in einer homologen Reihe mit zunehmendem Molekulargewicht erwarten sollte, sondern sie sinken vielmehr:

- 2 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Für V_{50} = 1,17 beträgt der Stockpunkt -11°C, für V_{50} = 3,45 -32°. Die Trübung setzt im allgemeinen um -7°C ein; die Kurven für Trübungspunkt und Stockpunkt entfernen sich also immer mehr voneinander. Offenbar handelt es sich um nur sehr geringe Mengen Paraffin, denn es entsteht nur ein leicht grauer Schleier, und die im Kolde angegebenen Methoden zur Paraffinbestimmung sprechen überhaupt nicht an. Relativ am ausgeprägtesten ist dieser Schleier bei der Fraktion 240 bis 260°. Die hohen Stockpunkte bei Siedetemperaturen von ca. 300 bis 340° zeigen nach unserer Auffassung an, daß Friedelparaffine in die Fraktionierkolonne der Cumolanlage mit übergegangen sind, d.h., daß der Schnitt der Fraktionierkolonne der Dubbs-Anlage nicht besonders scharf ist. Es könnte dies beispielsweise auf die verhältnismäßig großen Mengen Dampf, die z.Zt. bei der Spaltung zugegeben werden, zurückzuführen sein. Bei höheren Fraktionen sinkt der Stockpunkt ab, d.h., diese Fraktionen enthalten praktisch keine eingeschleppten primären Bestandteile mehr, sondern bestehen nur aus reinen, tief siedenden Polymerisaten, wenn auch die Beobachtungen des Trübungspunktes die Möglichkeit offen lassen, daß auch hier noch mindestens Spuren Paraffine, die den Stockpunkt beeinflussen, nicht mehr vorhanden sind.

2.) **Nachbehandlung der gesamten oberen Schicht.**

Läßt man der Destillation eine Nachbehandlung mit 0,75 % $AlCl_3$ vorausgehen, so ergibt sich lt. Anlage 2 folgendes Bild: Die leichte Nachbehandlung hat die Siedekurve - vgl. Kurvenblatt Anl.3 - sowie die Viscosität der einzelnen Fraktionen nicht geändert. Was das 5°ige Öl betrifft, so bleiben Flammpunkt und Stockpunkt unverändert, der Trübungspunkt steigt interpoliert von -9° auf -4°C. Die Fraktionen haben alle eine deutlich blaue Fluoreszenz angenommen, doch ist der Grad der Trübung der gleiche geblieben, wieder liegt das Maximum bei 240 bis 260°. Bei einigen Fraktionen steigt der Trübungspunkt auf ± 0°C.

- 3 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Die Dielektrizitätskonstante übrigens wird durch Nachbehandlung nicht beeinflußt (Anl.4).

3.) Nachbehandlung nur eines Teiles der oberen Schicht.

Behandelt man die im Vakuum zwischen 160° und 295° übergehenden niedrigviscosen Destillatöle mit 0,75 % $AlCl_3$, so ergibt sich das Zahlenbild der Anl.5. Hiernach wirkt $AlCl_3$ nachpolymerisierend, denn die Viscosität des Anteils >280° ist beträchtlich gestiegen. Ein direkter Vergleich der einzelnen Fraktionen ist nicht angängig, da bekanntlich die Siedelage niedrigviscoser Öle sich nach einer tieferen Temperatur hier verschiebt, wenn der Brightstock vorher abgetrennt wurde. In allgemeinen kann man die Tendenz feststellen, daß Flammpunkt und Stockpunkt höher liegen, also ersterer verbessert, letzterer verschlechtert wird. Auch die Trübung setzt früher ein, sogar bei +3°C, und ist deutlich stärker als bei der unbehandelten oder insgesamt nachbehandelten oberen Schicht. Die stärkste Trübung zeigen die Fraktionen 240 bis 260° und 260 bis 280°.

Für das Destillat $V_{50} = 2°$ interpolieren wir etwa folgende Zahlen:

	unbehandelt	ganz nachbehand.	Destillat nachbehand.
Flammpunkt	187°	188°	190°
Stockpunkt	-36°	-42°	-40°
Trübungspunkt	- 9°	- 4°	- 1°
Trübung	schwach	schwach	stärker

Zusammenfassung.

Durch mäßige Nachbehandlung der oberen Schicht (0,75% $AlCl_3$) treten für die dünnen Destillatöle in Bezug auf Siedelage, Flammpunkt, Stockpunkt sowie Trübung durch

- 4 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

002872
X1383

Paraffingehalt keine Veränderungen ein. Nur der Trübungspunkt verschiebt sich in eine höhere Temperaturlage. Er steigt über ± 0°C, wenn nur der im Vakuum bis 300° destillierende Anteil der oberen Schicht mit der gleichen Menge $AlCl_3$ nachbehandelt wurde. Die Tendens, daß der Flammpunkt steigt (= besser wird) und ebenso der Stockpunkt steigt (= sich verschlechtert) nimmt bei der Behandlung mit großen Mengen $AlCl_3$ nach früheren Versuchen zu. Es scheiden sich sogar grobe Flocken ab, die nach Verdünnung leicht abfiltriert werden können.

Kleiner Clar

5 Anlagen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1 zum Bericht vom 2.4.40. 1128

002873

Aufteilung einer unbehandelten oberen Schicht durch Destillation.

Eine unbehandelte obere Schicht des Betriebes wurde bei 170° im offenen Gefäß entchlort, dann im Vakuum bei 3 mm Hg durch Destillieren aufgeteilt. Einsatz im Vakuum = 92,2 % der Ausgangsmenge.

Temp.d. Flüssigkeit	ber.Siedepkt.d. Destill. b.Atm.Dr.	% des Vak. Einsatzes	V_{50} °E	Flpkt. °C	Stockpunkt °C	Trübungspunkt °C
bis 160°	bis 295°	21,1	-	-	-	-
160 - 180°	295 - 320	3,-	1,17	112	- 11°	- 7
180 - 200°	320 - 346	2,-	1,24	135	- 10	- 7
200 - 220°	346 - 368	2,-	1,45	155	- 21	-12schwach
220 - 240°	368 - 398	2,8	1,78	180	- 35	-11
240 - 260°	391 - 416	3,9	2,39	202	- 39	- 5
260 - 280°	416 - 440	5,5	3,45	220	- 52	- 7
280 - 295°	440 - 458	3,6	4,64	237	- 53	- 7
Rstd. 295°	-	55,7	21,1	293	- 25	keine Trübung
Verlust	-	0,4	-	-	-	-
	-	100 %	-	-	-	-

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

#1385

Anlage 2 zum Bericht vom 2.4.40.

Aufteilung einer nachbehandelten oberen Schicht durch Destillation.

Eine unbehandelte obere Schicht des Betriebes wurde zunächst mit 0,75 % $AlCl_3$ bei 170° im offenen Gefäß nachbehandelt, bei gleicher Temperatur entchlort und dann im Vakuum bei 3 mm Hg durch Destillation aufgeteilt. Einsatz Vak. = 91,- % der Ausgangsmenge. Die Praktionen haben eine deutlich blaue Fluorescens angenommen.

Siede-Temp. (Flüss.)	% des Vak. Eins.	V_{50} °E	Flpkt. °C	Stockpunkt °C	Trübungspunkt °C
bis 160°	21,2	-	-	-	-
160 - 180	3,3	1,15	115	- 10	- 8
180 - 200	2,4	1,26	136	- 12	- 8
200 - 220	2,3	1,50	159	- 22	-13
220 - 240	2,7	1,88	185	- 40	- 5
240 - 260	4,-	2,49	206	- 50	± 0
260 - 280	4,9	3,57	235	- 47	± 0
280 - 300	5,7	4,76	245	- 52	- 10
Rstd. 300°	53,-	22,1	302	- 32	Keine Trübung
Verlust	0,5	-	-	-	-
	100 %				

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

#1384

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

1385

Anlage 2 zum Bericht vom 2.4.40.

2873A

Aufteilung einer nachbehandelten oberen Schicht durch Destillation.

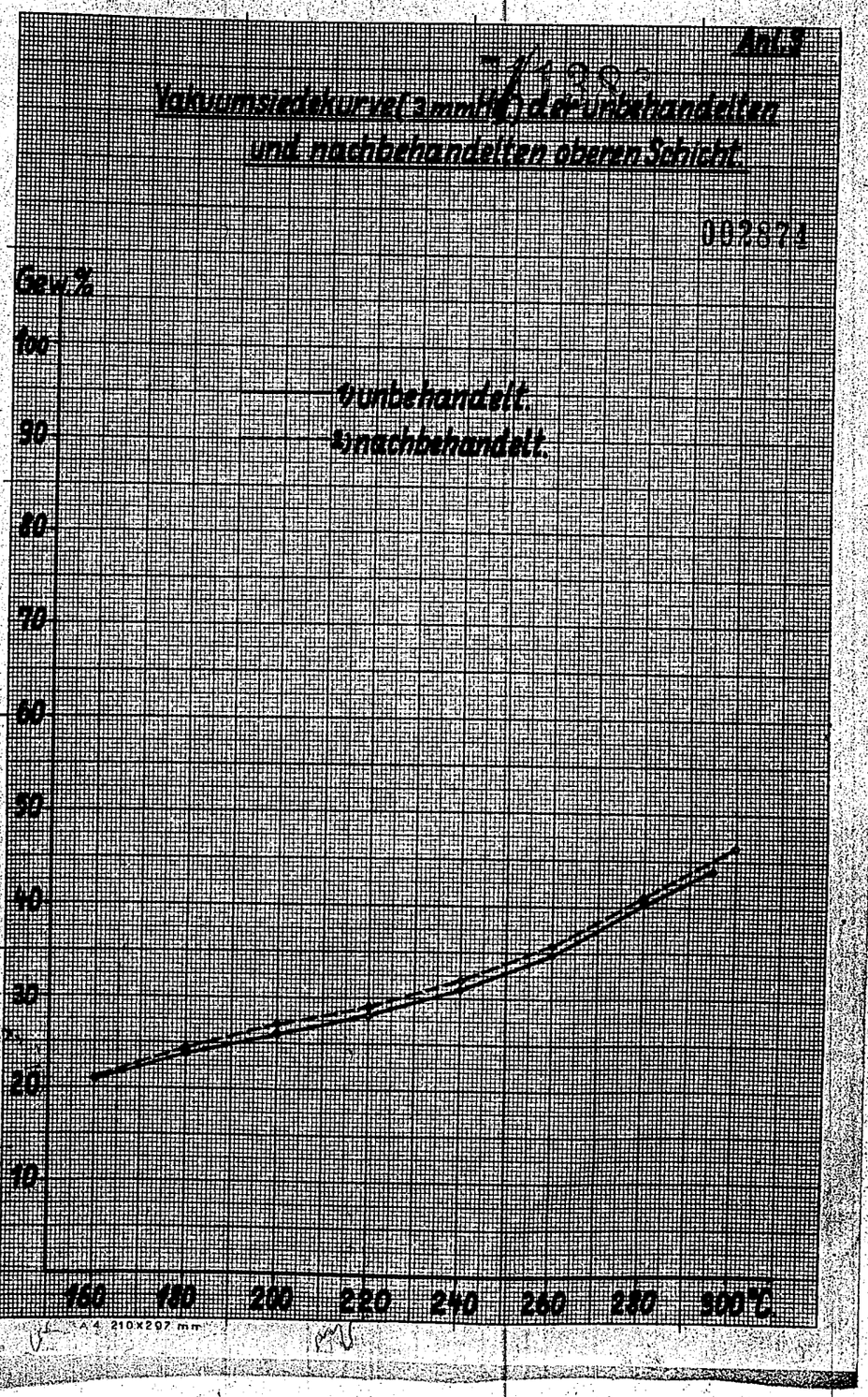
Eine unbehandelte obere Schicht des Betriebes wurde zunächst mit 0,75 % $AlCl_3$ bei 170° im offenen Gefäß nachbehandelt, bei gleicher Temperatur entchlort und dann im Vakuum bei 3 mm Hg durch Destillation aufgeteilt. Einsatz Vak. = 91,- % der Ausgangsmenge. Die Fraktionen haben eine deutlich blaue Fluorescenz angenommen.

Siede-Temp. (Flüss.)	% des Vak. Eins.	V_{50} °E	Flpkt. °C	Stockpunkt °C	Trübungspunkt °C
bis 160°	21,2	-	-	-	-
160 - 180	3,3	1,15	115	- 10	- 8
180 - 200	2,4	1,26	136	- 12	- 8
200 - 220°	2,3	1,50	159	- 22	-13
220 - 240	2,7	1,88	185	- 40	- 5
240 - 260	4,-	2,49	206	- 50	± 0
260 - 280	4,9	3,57	235	- 47	± 0
280 - 300	5,7	4,76	245	- 52	- 10
Rstd. 300°	53,-	22,1	302	- 32	Keine Trübung
Verlust	0,5	-	-	-	-
	100 %				

Anl. 8

Volumsteckkurve (Summenkurve) der unbehandelten und nachbehandelten oberen Schicht.

002824



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

11387

002875

Dichtebestimmung

Messung im Dichtemeter bei 25°C.

Siedegrenzen	Dichte	Dichte
bis 160°	-	[illegible]
160 - 180	2,04	[illegible]
180 - 200	2,06	[illegible]
200 - 220	2,12	[illegible]
220 - 240	2,13	[illegible]
240 - 260	2,14	[illegible]
260 - 280	2,15	[illegible]
280 - 300	2,16	[illegible]
Rückst. 300°	2,15	[illegible]

A/5 800 000 VI. 29

Durchschrift

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

41388

Anlage 2 zum Bericht vom 2.6.60.

002876

Nachbehandlung der Tetra-Destillate 160 bis 290° und Abtrennung durch Destillation.

Die bei 3 mm Hg zwischen 160° und 295°C siedende Anteil einer unbehandelten oberen Schicht = 21,- % der Ausgangsmenge wurde mit 0,75 % $AlCl_3$ bei 170° nachbehandelt, entsäuert und dann durch Destillation aufgeteilt.

Siede-bereich (Vakuo.)	% d.Tkk. Ausgangsmenge	n_D^{20}	d_4^{20}	Siede-punkt °C	Erstarrungspunkt °C
bis 140°	8,9 (-)*	1,11	93	-16	-10 Kristl.
140 - 160	9,5 (-)	1,18	122	- 7	+ 2 "
160 - 180	6,3 (12,2)	1,29	149	- 9	+ 1 "
180 - 200	8,7 (9,1)	1,47	163	-30	- 9 Kristl.
200 - 220	8,6 (8,6)	1,75	188	-39	- 7 "
220 - 240	12,2 (12,0)	2,14	206	-40	+ 2 "
240 - 260	16,8 (15,1)	2,93	223	-41	+ 3 "
260 - 280	12,8 (10,2)	4,28	248	-42	- 5 "
280 - 290	4,1)	6,05	265	-42	+ 2 "
Rückst. 290°	12,1) (15,7)	14,6	284	-32	Keine Erstarrung
	100 %				

*) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Prozentgehalt der Nachbehandlung.

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.EL - Fr/Bn.
40/3/3

Dr. Pogrzeba
11389
19. März 1940.
002877 V 19 a

Übersetzung
aus der Zeitschrift "National Petroleum News"
Januar 1940, S.25 ff.

Flugbenzin - Situation.

Die Chemie bereitet die Produktion von hochoctanigem Benzin für 1940 vor. Diese neuen Produktionsmöglichkeiten können als Quellen aufgefaßt werden, aus denen zweifellos hochoctaniges Flugbenzin als auch höher octanigen Autobenzins gewonnen werden können. Obwohl die Nachfrage nach Flugbenzin von Jahr zu Jahr schnell wächst, erscheint die Menge an verfügungsstehenden hochoctanigen Benzin völlig ausreichend, um jeden Bedarf zu decken. Daher wird die vorhandene Menge an hochoctanigem Benzin eine merkliche Wirkung auf die Hebung des durchschnittlichen Klopfwertes der Automobil-Benzinvorräte ausüben.

Neue Raffinationsprozesse in dieser Richtung sind in den letzten 20 Jahren entwickelt worden. Jetzt jedoch sind also keine Entwicklungen, die durch den gegenwärtigen europäischen Krieg hervorgerufen sind, über die Entwicklungen, die während jener Jahre Fortschritte machten, hinaus gegangen. Auch die Entwicklung der Verbrennungsmotoren und Anlagen für andere mannigfaltige Verbrauchsarten sind durch derartige Forderungen, wie sie möglich der nationalen Verteidigung, und zu besonders der ausländischen Importe, angeregt worden. Trotzdem werden die neuen Produkte mehr oder weniger langsam eingeführt, so wie die alten Raffinationen es erfordern würden. In der gegenwärtigen Entwicklung aber sind die neuen Anlagen mit großer Beschleunigung gebaut worden. Aber der Krieg verlangt

- 2 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

1390

002878

dem Alliierten und Deutschland ausbrach, war man der Ansicht, daß der Krieg ein Luftkrieg werden würde. Es wurden fieberhafte Anstrengungen gemacht, um die Wirkung der Bomber durch Einsatz von großen Mengen schneller Flugzeuge herabzusetzen, da angenommen wurde, daß die europäischen Völker dem Vorgang der Kriege in China, Abessinien und Spanien folgend würden und versuchen würden, die Zivilbevölkerung zu terrorisieren. Bis zum jetzigen Augenblick hat jedenfalls kein Luft-Blitzkrieg stattgefunden, obwohl die deutschen maßgebenden Stellen noch über den Angriff, der kommen soll, sprechen. Die bisherigen Luftkriegshandlungen haben sich auf die Beobachtung von Truppenbewegungen hinter der Front beschränkt und auf Bombenangriffe auf einzelne militärische Objekte und Versuche, die Seeblockade durch Minenlegen und Bombenangriffe zu durchbrechen.

So ist bisher der erwartete außerordentliche Verbrauch von Fliegerbenzin nicht Wirklichkeit geworden. Tatsächlich ist vielmehr der Export von Fliegerbenzin nach Europa seit der Kriegserklärung niedriger gewesen als während des 1. Halbjahres. Hieran ist hauptsächlich die schlechte Organisation der Geleitschiffsystems schuld. Es mag vorausgesehen sein, daß der Übergestreuexport von Fliegerbenzin bei längerer Fortdauer des Krieges zunehmen wird, ob nun das Abwerfen von Bomben stärker wird oder nicht. Nach 4 Kriegsmonaten ist es viel zu früh zu versuchen, einen Überblick zu gewinnen, wieviel Fliegerbenzin aus Amerika an die Alliierten verschifft werden kann. Es ist aber nicht zu früh, darin klar zu sehen, daß die heimischen Motortreibstoffe in den allernächsten Jahren grundsätzlich verschieden sein werden in Klopfwert von den heutigen. Das Cetanzahl-Reservoir, das durch Polymerisation, Alkylierung, Hydrierung und katalytische Crackung geschaffen worden ist, wird sich dahin auswirken, daß die Ausgangsstoffe sich ändern und diese Änderung widerspiegeln wird. Diese Änderung dürfte in Betracht für unsere Automobile [illegible] Automobilbau bedeuten. Der Gesamtverbrauch an Fliegerbenzin im Jahre 1939 betrug ca. 1 000 000 m³. Von diesen werden 40 %

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift - 3 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 3 -

111391

002879

exportiert und 40 % von der amerikanischen Regierung und von privaten und kommerziellen Flugbetrieben verbraucht. Vergleichsweise wird geschätzt, daß 1940 die amerikanischen Raffinerien ca. 3 000 000 m³ Fliegerbenzin herstellen werden. Ende des Jahres wird es für die amerikanischen Raffinerien möglich sein, 3,8 Mill. m³ Fliegerbenzin zu produzieren.

Die Regierung startet ein großes Flugzeugbau-Programm, das den Benzinbedarf in den nächsten 1½ Jahren verdoppeln wird, aber die Regierung allein verbrauchte nur rd. 200 000 t Fliegerbenzin im Jahre 1939, davon waren 99 % 100 Oktan-Benzin. Selbst wenn also die privaten und kommerziellen Fluggesellschaften ihren Bedarf verdoppeln würden, würden die amerikanischen Raffinerien noch ohne weiteres fähig sein, so viel Fliegerbenzinmaterial zu produzieren, daß mehr als 2 000 000 m³ zusätzliches Fliegerbenzin hergestellt werden könnten. Dieser Überschuß würde die gesamten Fliegerbenzinexporte 1939 decken und außerdem noch eine ebenso große Menge für zusätzlichen Export und für zusätzlichen Bedarf im Land hergeben. Das moralische Embargo hatte. Exporte von Militärflugzeugen nach Japan wird bestimmt eine Wirkung auf die Verschiffung von amerikanischem Fliegerbenzin auf dem Pazific im nächsten Jahre ausüben. Im 1. Halbjahr 1939 hat Japan ca. 50 000 m³ Fliegerbenzin von den Vereinigten Staaten bezogen. Wie auch immer die Exportziffern 1940 sich entwickeln, wird mehr als genug hochoktaniges Benzin da sein, um jedem Bedarf an Fliegertreibstoff zu decken und dem noch ein Überschuß, der in die 100 000 000 m³ Benzin geht auf dem amerikanischen Autobenzin-Markt, der den amerikanischen Motorfahrer ein besseres Benzin geben wird als er es jemals gehabt hat. Generell gibt es 3 Arten von Anlagen, die jetzt Flugbenzin produzieren.

1.) Der katalytische Crackprozeß nach Houdry.

Unter Zugrundelegung dieser Anlagen von nur 25 % an Fliegerbenzin in den 12 katalytischen Houdry-Anlagen, von denen 10 in diesem Jahre gebaut werden, können diese Anlagen allein ca. 2 000 000 t Fliegerbenzin von 87 Oktan produzieren, in die nicht eingeschlossen sind Benzine mit

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift - 4 -

SAFE

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I 1392

002880

noch höherem Cetanblendwert wie beispielsweise iso-Cetan.

2.) Die selektive Polymerisation und Hydrierung.

Etwa 10 Raffinerien deckten Ende 1938 den Bedarf an 100 Oktan-Flugzertreibstoff durch die Herstellung des iso-Oktans. Dieser Treibstoff wird hergestellt durch Überführung verschiedener Fraktionen der Raffinerie-Gase in flüssiges iso-Oktan. Iso-Oktan als solches ist nicht brennbar als Flugzertreibstoff, weil es einen zu hohen Siedepunkt hat; aber durch entsprechende Mischung mit gewissen Flugerbenzin und Zufügung entsprechender Mengen Blei kann ein Überflugzertreibstoff hergestellt werden. Die Gesamtproduktion dieser 10 Anlagen liegt um 1 000 000 m³ pro Jahr. Außer diesen 10 Raffinerien gibt es noch mehrere Polymerisationsanlagen in Amerika, die Benzinbenzin für Motortreibstoffe machen.

3.) Alkylierung.

In nächsten Jahre werden zirka 400 000 m³ Flugzertreibstoff hergestellt werden, der als Alkylierung bekannt ist. 5 Alkylierungsanlagen, die insgesamt 700 m³ Tagesleistung aufweisen, sind fertiggestellt und in den letzten Monaten in Betrieb genommen. 6 weitere Anlagen befinden sich in verschiedenen Bauphasen. Die gesamte Kapazität für Alkylierung nach Fertigstellung der Anlagen beträgt 1900 m³ pro Tag.

Militärischer Bedarf von U.S.A.

Der Anstieg in flüssigem Verbrauch von 100 Oktan Flugerbenzin im Militärflugwesen Amerikas wird gekennzeichnet durch die U.S.A.-Army Air Corps - Kontrakte für das Jahr mit dem 30. Juni 1940 endend. Der Bedarf betrugt ungefähr ca. 100 000 m³, d.h. ca. 20 - 25 % mehr als in dem vorhergehenden Jahren. Das Programm der amerikanischen Marine ist nicht so gut bekannt, trotzdem sprechen Anzeichen dafür, daß auch die Marine ihre Flugzeuge so immer wie möglich auf

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift - 5 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 5 -

T/1393
002881

100 Oktan Treibstoff umstellt. Der Bedarf der amerikanischen Marine wird etwas kleiner sein als der Bedarf der amerikanischen Armee aber etwa doch in vergleichbarer Höhe. Zusammen sollten Marine und Armee etwa 200 000 t Flugbenzinein in diesem Jahre abnehmen. Daß die Menge Flugbenzin, die vom amerikanischen Militär verbraucht wird, in beschleunigtem Tempo fortfahren wird zu wachsen, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Bundesregierung annähernd 2 500 000 000 RM während den nächsten Rechnungsjahren für die Entwicklung und Ausdehnung des Militärflugwesens bewilligt hat. Die Armee allein wird ihren Bestand von 1800 Flugzeugen verschiedener Typen vom 1.7.39 auf mindestens 7500 Flugzeuge am 1.7.41, das heißt 2 Jahre später gebracht haben. Der derzeitige Marinebestand von 1500 Flugzeugen wird verdoppelt und möglicherweise noch weiter vermehrt werden, wenn das vorgeschlagene See-Verteidigungs-Gesetz in der nächsten Sitzung des Kongresses durchgegangen sein wird. Aus den gegenwärtigen Mitteln hat das Armee-Flugzeug-Corps 170 000 000 $ erhalten, die für die Beschaffung von Flugzeugen und Materialien ausgegeben werden sollen bei Gesamtmitteln von 636 000 000 $.
Die Mittel der Marine betrugen im Jahre 1939 [illegible] $.
Der vom Präsident im letzten Januar dem Kongress vorgelegte Hintergrund setzte für die Armee 6000 Flugzeuge und für die Marine 3000 Flugzeuge ein, die in 5 Jahren beschafft werden sollten. Die Armee hat monatlich Bestellungen mit einem Gesamtwert seit dem 28.April 1939, an dem der Präsident [illegible] Gesetz für die Bereitstellung von 30 000 000 $ für die Beschaffung von Flugzeugen an die Armee unterschrieben hat. Diese gesetzte Summe war für 371 Flugzeuge gedacht am 1.7. ausgegeben, also eine monatliche Bestellung im Gesamtwert von 200 000 000 $ für Flugzeuge und Flugzeugmaterial [illegible] wurde. Die Marine hat ebenso eine Reihe von Bestellungen vorgenommen, abgeschlossen und arbeitet durch den [illegible] an einem Kriegsverteidigungsgesetz, das den Bestand [illegible] Flugzeuge von 3000 auf 6000 Flugzeuge [illegible]. Dieses Gesetz wird dem Kongress bei der [illegible] des Kongresses vorgelegt werden. Der Etat für [illegible]

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift - 6 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift - 6 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I/1394

002882

Schiedung des Marineausgesetzes ist mit dem 8.1. festgesetzt.
Das Ansteigen des Verbrauches von Fliegerbenzin durch die amerikanische Armee und besonders der Anstieg des Verbrauches von 100 Oetan Benzin ist in Tabelle 1 aufgeführt. In diesem Jahre liegen die Ankäufe von 100 Oetan Benzin annähernd doppelt so hoch wie 1938 und viermal so hoch wie 1937. 1938 war wurde das 100 Oetan Benzin der Hauptkraftstoff für die Armeefliegerei, von 1933 bis 1937 war der Hauptbrennstoff 92 Oetan und vorher 87 Oetan. 1928 wurde in der Militärfliegerei noch 60 Oetan-Brennstoff gebraucht. Die Aufträge von Heer und Marine aus den gegenwärtigen Bewilligungen sind die größten seit dem letzten europäischen Kriege. Praktisch alle Maschinen werden für 100 Oetan Brennstoff ausgelegt werden, obwohl sie auch mit niedrigeroktanigen Brennstoff werden arbeiten können. Die höchstmotorigen Maschinen und die letzten Fortschritte werden in den neuen Flugzeugen verwertet werden. Zusätzlich zu den Aufträgen von amerikanischen Heer und von der amerikanischen Marine hatten die amerikanischen Flugzeughersteller einen Auftragsbestand von etwa 200 000 000 $ von den Alliierten im November. Eine vorsichtige Schätzung in der Zeitschrift "Aviation" taxiert für Dezember den gesamten Auftragsbestand der Flugzeugindustrie auf 550 000 000 $, von denen etwa die Hälfte für Export gedacht ist. Die augenblickliche Produktion an Flugzeugen in Amerika (von Juli 39 bis Juli 40) wird auf 4 650 Stück per Jahr geschätzt. 1938 wurden 1930 und in den Jahren 1933 bis 1937 im Durchschnitt 1060 Flugzeuge hergestellt. Diese Schätzung stammt aus der Zeit vor Beginn des europäischen Krieges. Die Anforderungen an Flugzeugen von auswärtigen Staaten haben ohne Zweifel die Produktionsziffer wesentlich erhöht. Die kommerziellen Fluglinien haben nur 255 Flugzeuge auf planmäßigen Linien in Dienst, und zwar für Passagier-, Expreß-, Postbeförderung in U.S.A. und 91 zwischen U.S.A. und anderen Ländern; aber der Treibstoffverbrauch während des letzten Jahres wird auf 200 000 m^3 geschätzt, d.h. so viel wie der jährliche Verbrauch von Heer und Marine. Die Luftfahrtgesellschaften verbrauchen 80, 87 und 90 Oetan Treibstoff, aber die Entwicklung geht in Richtung der Vermehrung des Ver-

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift - 7 -

brauches von 90 Octan wie Oertel und Ellis berichten die Leiter der Standard of New Jersey und Standard Oil Development Co. für Fliegerentwicklung bzw. wie auch in einem neuen Artikel in dem National Aeronautics magazine berichtet wird. Die Überland-Flugzeuglinien haben es vermieden, Treibstoffe mit über 90 Octan einzusetzen, weil der niedrigere spez. Brennstoffverbrauch nicht die höheren Kosten rechtfertigt. Die obengenannten Autoritäten glauben aber, daß es wahrscheinlich ist, daß einige der Firmen, die Flugzeuge für 1941 verkaufen, diese für 95 Octan-Benzin vorsehen werden, weil erwartet wird, daß bis 1941 die Preisdifferenzen für die höheren Treibstoffe reduziert werden.

Export von Fliegerbenzin.

Der Export an Fliegerbenzin wird seit Januar 1939 vom Handelsdepartment besonders aufgeführt. In den ersten 6 Monaten betrug die Verschiffung nach anderen Ländern 400000 m^3, in den ersten 10 Monaten betrug der Export 530 000 m^3. In den ersten 6 Monaten betrug der Anteil Fliegerbenzin 11,4 % des gesamten Benzinexportes, aber gerechnet über 10 Monate ging dieser Prozentsatz auf 8,7 zurück. Der Oktober-Export, der letzte, der vom Büro of Mines berichtet wurde, war niedriger als erwartet und lag 24 % unter dem Export des gleichen Monats des Vorjahres. Der Gesamtversand der letzten 10 Monate liegt 5 % unter dem Gesamtversand 1938, jedoch von den ersten erfolgreichen Schritt in der durch die große Zeit bedingten Bewegung von amerikanischem Erdöl nach England und Frankreich während des augenblicklichen europäischen Krieges wurde Anfang Dezember berichtet und es daß es eine Frage der Organisation des Geleitsystems ist, daß seit September die Exporte zurückgehalten haben. Intensivere militärische Operationen im europäischen Kriege werden ebenso den Bedarf an Fliegerbenzin von amerikanischen Raffinerien steigern.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

T/1396
002884

Fliegerbenzin für Privatflüge.

Der durchschnittliche Preis in ganz Amerika während des letzten Jahres betrug 15,5 cents pro Gallone = ca. 10 Rpfg. pro Liter 100 Octan Fliegerbenzin it. Berichten der Fliegerbenzin-Abteilung einer großen Ölgesellschaft, das bedeutet, 4,75 cents pro Galone = 3,1 Rpfg. pro Liter mehr als für 95 Octan Fliegertreibstoff und beinahe dreimal so viel wie für normale Motortreibstoffe an der Raffinerie zu erzielen ist. Der Unterschied zwischen 85 und 87 Octan Benzin betrug nur 2 cents pro Galone = 1,3 Rpfg. pro Liter, während den letzten Jahres. Der durchschnittliche Raffineriepreis betrug für 95 Octan 10,75 cents = 7,1 Rpfg. pro Liter, für 92 Octan 9,75 cents pro Galone = 6,5 Rpfg. pro Liter, 90 Octan = 9,25 cents pro Galone = 6,1 Rpfg. pro Liter, 87 Octan = 8,75 cents pro Galone = 5,8 Rpfg. pro Liter. Die Lufttransporte werden aus dem 90 Octan Bennstoff im Jahre 1940 ebenso einen Standardtyp machen wie aus dem 87er Brennstoff im Jahre 1937. Die Kapazität der Raffinerien für die Herstellung von 100 Octan Fliegerbenzin ist mehrere male grösser als 1 Jahr vorher infolge der Errichtung der neuen Anlagen. So groß dieser Anstieg auch immer ist, wenn man die gesamte Kapazität aller Anlagen aller verschiedener Herstellungsverfahren zusammenrechnet, ist es doch nur ein Tropfen verglichen mit der möglichen Gesamtproduktion von hochoctanigem Benzin, die auf der Basis der verfügbaren Rohmaterialien Amerikas aufgenogen werden könnten. Egloff sagt hierüber folgendes: Die Menge 100 Octan Gasolin, die in den Vereinigten Staaten erzeugt werden könnte, ist grösser als die Menge des Gesamtbenzins, das augenblicklich erzeugt wird. Eine unerschöpfliche Quelle, die neuerlich angeschnitten worden ist, ist das Natur- und Raffineriegas. Aus diesen Gasen allein könnten 30 000 000 m³ 81 Octan Brennstoff hergestellt werden oder 12 000 000 m³ 92 Octan. Über 20 000 000 100 Octan Fliegerbenzin ist verfügbar, wenn das 92 Octan Benzin mit iso-Pentan und neo-Hexan sowie dem leichten Enden einiger Rohöle gemischt wird und ihm

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Bleitetraäthyl zugefügt wird. Diese Menge Fliegerbenzin stellt noch nicht in Rechnung diejenigen Mengen, die aus der Hydrierung und bei der katalytischen Crackung erzeugbar werden. Einleitend zeigte Dr.Egloff eine Tabelle, die einen Überblick gab über die ungeheuer großen in diesem Lande erzeugten Gasmengen. Das gesamte Volumen dieser Gase, und zwar Raffinerie- und Naturgas, schätzt Egloff auf 15 Billiard m^3 pro Jahr. Es werden weiter Angaben über Houdry-Prozeß und Alkylation-Prozeß gemacht. Interessant ist noch die Erwähnung des neuen thermischen Alkylierungsprozesses der Phillips, die folgendermaßen lautet: Ebenso ist neu die thermische Alkylierung der Phillips Petroleum Co., eine technische Anlage für die Herstellung von neo-Hexan, eines anderen hochoctanigen Kohlenwasserstoffes, der aber flüchtiger ist als iso-Octan, die in allernächster Zukunft in Betrieb gehen wird. Neo-Hexan siedet bei ca. 50°C, während iso-Octan bei ca. 93 - 115° siedet und der normale Fliegertreibstoff etwa zwischen 80 und 100°. Es hat eine gute Bleiempfindlichkeit und kann mit iso-Octan in der Klopfwertsteigerung verglichen werden. Man glaubt, daß neo-Hexan für die Herstellung von Fliegerbenzin mit 115 Octan gebraucht werden kann.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Holten, den 1.3.40

Abt.HL - Cl./Fk.
40/3/2

Akten VK KB
I 1398
002886

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Dir. Alberts
Dr. Goethel

Beobachtungen bei der einjährigen Lagerung nachbehandelter 8° Rückstandsöle.

Im Januar vorigen Jahres wurde ein in der Synthesesapparatur des Hauptlaboratoriums gewonnenes Rückstandsöl mit verschiedenen Mengen 1, 1,5 2 % $AlCl_3$ unter Zusatz von 1 % Eisenspänen und 3 % Kontaktöl, bei 170° nachbehandelt. Diese Hauptdaten des Ausgangsmateriale waren:

V_{50} = 8°E
VP Höhe = ca 1,9
O_2 Test 140°= 30 Min. + 19,9°C. Ind. Zeit < 10 Min.

Durch die $AlCl_3$-Nachbehandlung sank die Jodzahl

bei 1 % $AlCl_3$ auf 36 bis 37
1,5 % " " 25 bis 26
2 % " " 16 bis 20

Die erhaltenen Produkte wurden dann, teilweise nicht entchlort oder nach Zusatz von Inhibitoren entweder in der Glasflasche oder im Kanister ab 21.Januar 1939 bis Februar 1940 gelagert, alsdann untersucht. - Die Ergebnisse sind in den beiliegenden Anlagen 1 bis 11 zusammengefasst. -

1.) Sauerstofftest 140°

Zur besseren Übersicht sind von den 18 angesetzten Proben nur 9 in den Kurvenblättern 1 bis 9 aufgeführt. Da besonders das Verhalten am Licht interessiert, sind nur wenige Öle dabei, die im Blechkanister aufbewahrt waren; Nr. 1 bis 7 umfasst Öle ohne Inhibitor, Nr.8 und 9 solche mit Zusatz von β-Thionaphthol oder β-Naphthylamin.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

von β-Thionaphthol oder β-Naphthylamin.

A/5 200 800 VI. 39 Durchschrift -2-

I/1399
002887

Beide Gruppen zeigen markante Unterschiede.
In der ersten Gruppe, die die Öle ohne Inhibitorzusatz betrifft, zeigt die Stabilität meist einen erheblichen Rückgang; unabhängig davon, ob die Öle mit 1 oder 1,5 % $AlCl_3$ behandelt wurden, ob sie in der Glasflasche oder im Kanister aufbewahrt wurden, haben die Proben ihre Sauerstoff-Festigkeit nicht aufrecht erhalten können. Die Kurven haben eine bogenförmige Gestalt angenommen, und die Induktionszeiten sind stark verkürzt. (Kurven 1 bis 3) Das gleiche gilt selbst für die mit 2 % $AlCl_3$ nachbehandelten Öle, insofern sie am Licht, in der durchsichtigen Glasflasche gelagert waren. (Kurve 4 und 5). Die Stabilität ist grösser, also der Rückgang geringer, wenn das kräftig nachbehandelte Öl in der Kanne gelagert war. Hier ist das entchlorte - Kurve 7 - anscheinend stabiler als das nicht entchlorte - Kurve 6.

Demgegenüber zeigen die mit Inhibitoren versetzten nachbehandelten Öle eine grundsätzliche Überlegenheit. (Kurve 8 und 9). Selbst bei einem Einsatz von nur 1 % $AlCl_3$ und bei Aufbewahrung in der Glasflasche bessert sich im Lauf der Lagerung der O_2Test; als besonders günstiger, bei geschwefelten Ölen oft beobachteter Umstand kommt hinzu, dass das mit β-Thionaphthol versetzte Öl (Kurve 8) während der Sauerstoffeinwirkung in dem Maße der Erwärmung zurückgeht. Die Temperaturkurve ist demzufolge nicht nach oben, sondern nach unten gebogen. Eine Trübung des Öles weist auf Fällungsreaktionen hin.

Eine einwandfreie Stabilität wird erreicht, wenn das kräftig nachbehandelte Öl mit β-Naphthylamin versetzt wurde (Kurve 9). Auch hier ist ein Bodensatz als Zeichen eingetretener Raffination bemerkenswert. Während das Thionaphthol keine Farbänderung hervorruft, hat das Amin eine kräftige Violettfärbung hervorgerufen.

Erwähnt sei übrigens, dass β-Thionaphthol nur bei einem entchlorten Öl angewandt werden darf. Setzt man es einem nicht entchlorten Öl zu, so entsteht in der Wärme an einem

-3-

A/5 200 800 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

002888

4/1400

eingetauchten Kupferstreifen ein dichter gelbbrauner Belag, der abblättert (Versuch 2573/4).

Die beobachteten Fällungsreaktionen treten auch an Crackbenzinen auf. Wir haben deswegen entsprechende Versuche angesetzt, vor der Synthese eine Reinigung des Ausgangsmaterials mittels Thionaphthol oder Naphthylamin zu erreichen.

2.) Alterung einiger Proben bei konstant 160°.

Es hätte zu weit geführt, alle in den Kurvenblättern aufgeführten neun Öle bei konstanter Temperatur zu altern. Wir haben uns auf 4 wesentliche Typen beschränkt, die in der Anl. 10 zusammengefasst sind, nämlich

1) kräftig nachbehandelt, nicht entchlort
2) " " entchlort
3) Thionaphthol zum schwächer nachbehandelten Öl
4) Naphthylamin zum kräftig nachbehandelten Öl.

Wenn man die Ergebnisse vergleicht, so besteht mit dem O_2-Test bei 140° zwar keine strenge Übereinstimmung, da beide Methoden doch verschiedenartig sind, aber dennoch eine gewisse Parallelität. Hierbei möchten wir aus den Gründen, die wir in unserem Bericht vom 23.Januar 40 darlegten, einer Bewertung der Oxydationsfestigkeit durch 6-stündiges Erhitzen auf 160° den Vorzug geben. -

Auch hier erweist sich die Entchlorung des Öles als ein Vorteil: nach der Alterung liegen alle Messgrössen ausnahmslos bei dem entchlorten Öl günstiger.

Ein hochstabiles Produkt entsteht durch die Zugabe von β-Thionaphthol. Nach 6-stündiger Sauerstoffeinwirkung beträgt z.B. die Eindickung nur 10 %, NZ 0,6, VZ 4. Wir begegnen also hier wieder den erstaunlich niederen Alterungswerten geschwefelter Öle, auf die wir im Bericht vom 23.1.40 hinwiesen.

Neu ist, dass auch β-Naphthylamin in ähnlicher Weise stark verbessernd wirkt. Also auch hier besteht eine gewisse Paral-

- 4 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002889
1401

lele zum "O_2Test 140°".

3.) Sonstige Analysenzahlen.

Bei sämtlichen 18 Proben wurden NZ, VZ und Conradson ermittelt. Vgl. Anlage 11. In dem Schema sind jeweils für jeden Typ die nicht entchlorte und entchlorte Probe zusammen aufgeführt.

Unter den Zahlen,interessiert zunächst die Ausbeute. Sie beträgt, bezogen auf die Viscosität des Ausgangsöles (V_{50}=8°E

bei 1 % $AlCl_3$ etwa 91,5 %
1,5 % " " 88,2 %
2 % " " 83,5 %

Was die NZ und VZ betrifft, so ist festzustellen, dass die ursprünglichen Werte c d, g h, l m bei 1-jähriger Lagerung am Licht stets zunehmen. Nachbehandelte Öle erfahren also in der Glasflasche auf die Dauer gewisse chemische Veränderungen. Diese Zunahme ist bei entchlorten Ölen viel kleiner als bei nicht entchlorten Proben.
Beispiel:

NZ steigt entchlort von 0,0 (k) auf 0,01 (f)
" nicht " " 0,0 (g) " 0,13 (e)
VZ " entchlort " 0,03(d) " 0,18 (b)
" nicht " " 0,17)c) " 1,47 (a)

Also auch hier bedeutet die Entchlorung eine Maßnahme, die das Öl unempfindlicher macht.

Wichtig ist die Feststellung , dass die Zugabe von Naphthylamin (p,r) das Ansteigen der VZ verhindert. Damit wird eine Inhibitorwirkung sichtbar, die uns bisher unbekannt war.

Bei dem Conradsontest lassen sich ähnliche durch die Lagerung bedingte Veränderungen nicht feststellen.

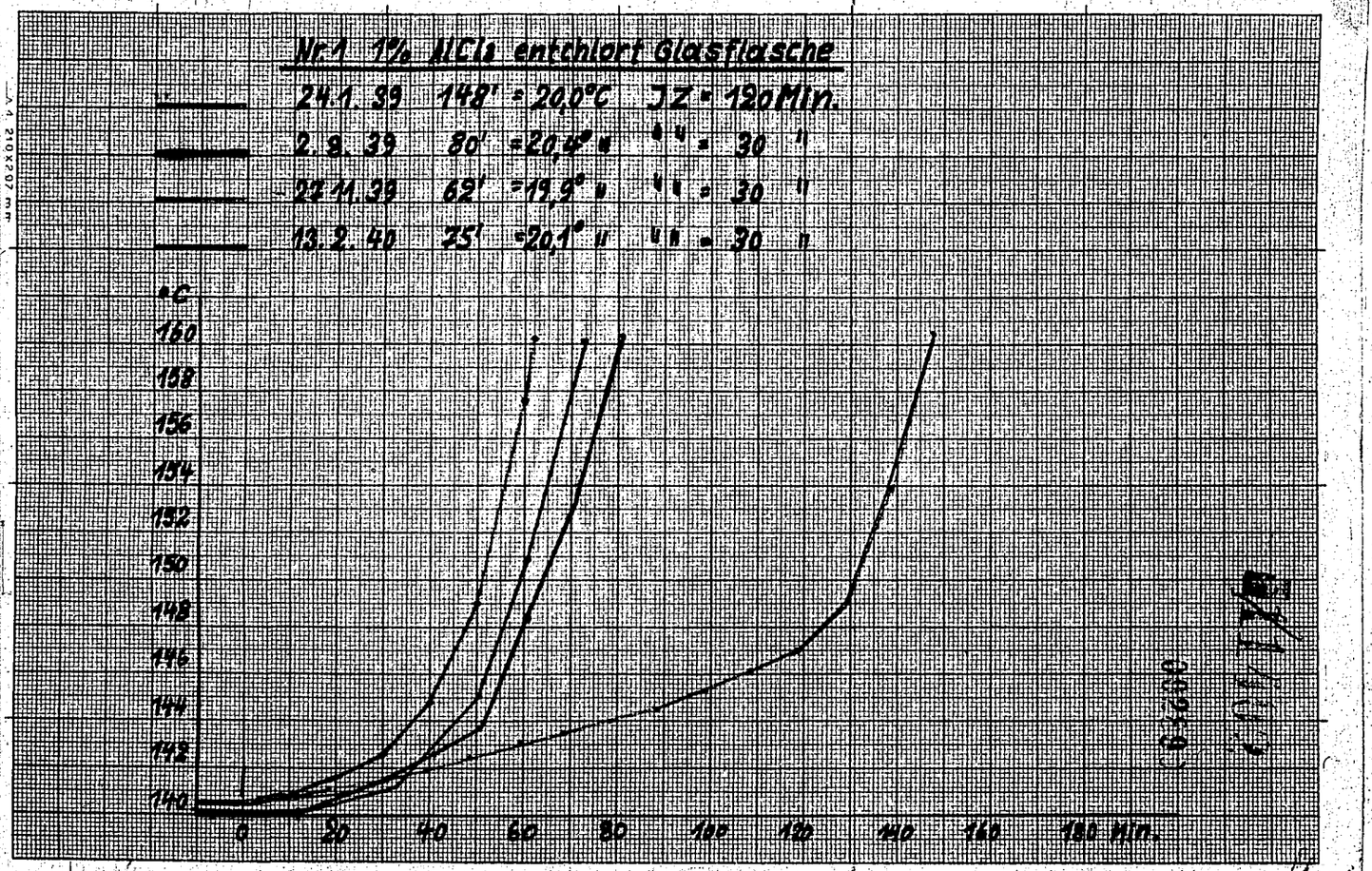
Anlagen.

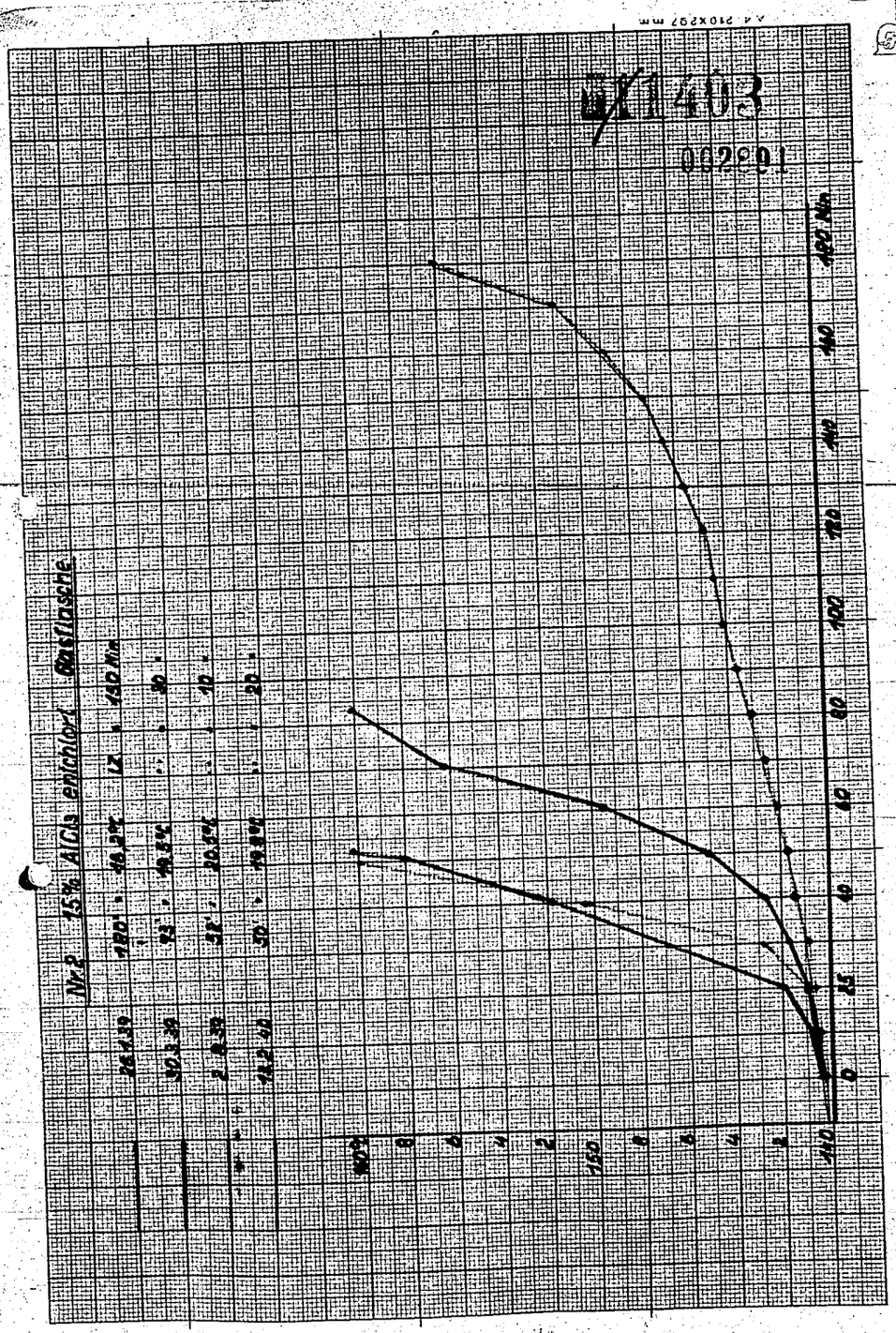
A/5 220 600 VI. 29

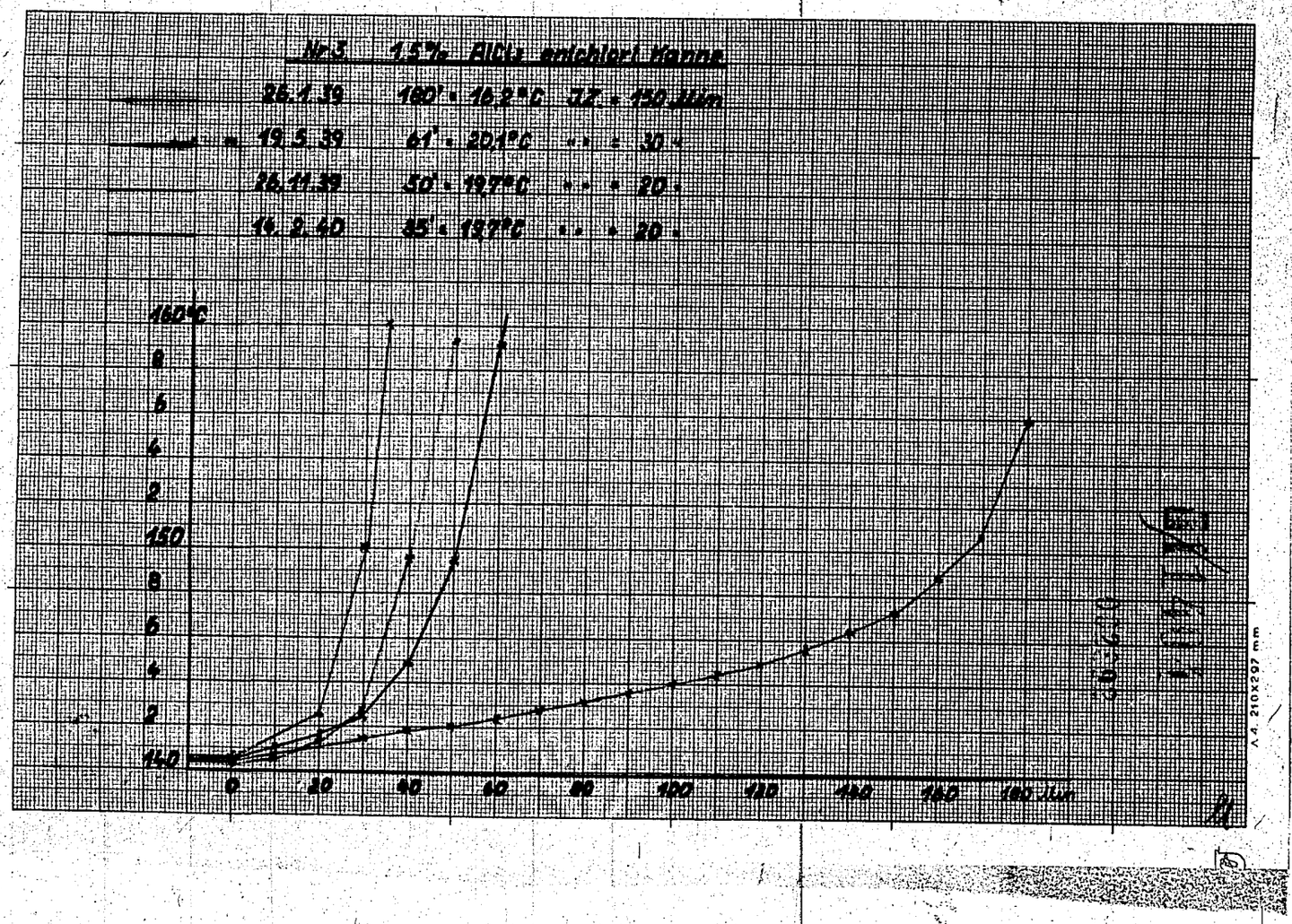
Durchschrift

Anlagen.

A/5 220 600 VI. 39 Durchschrift

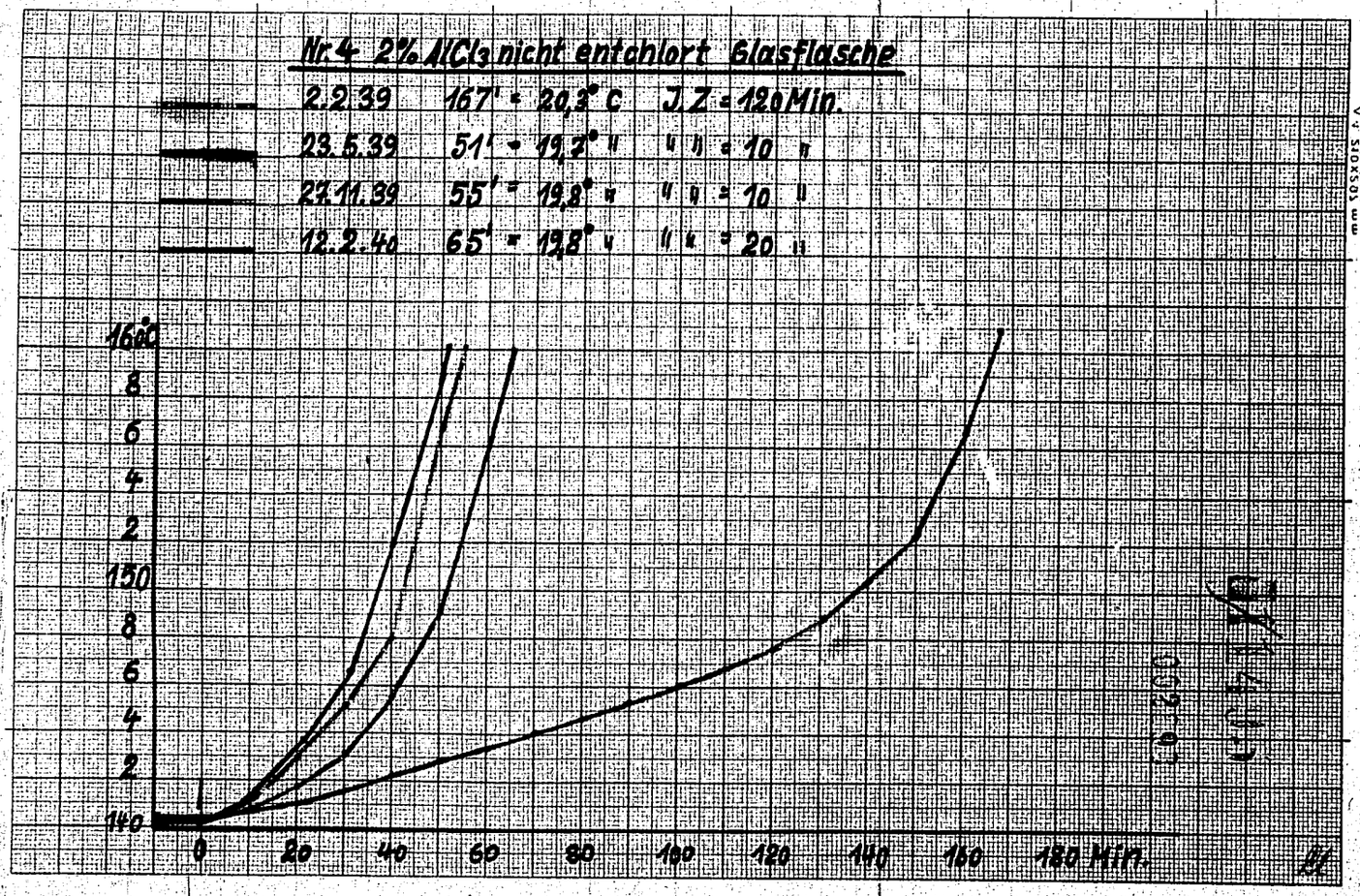


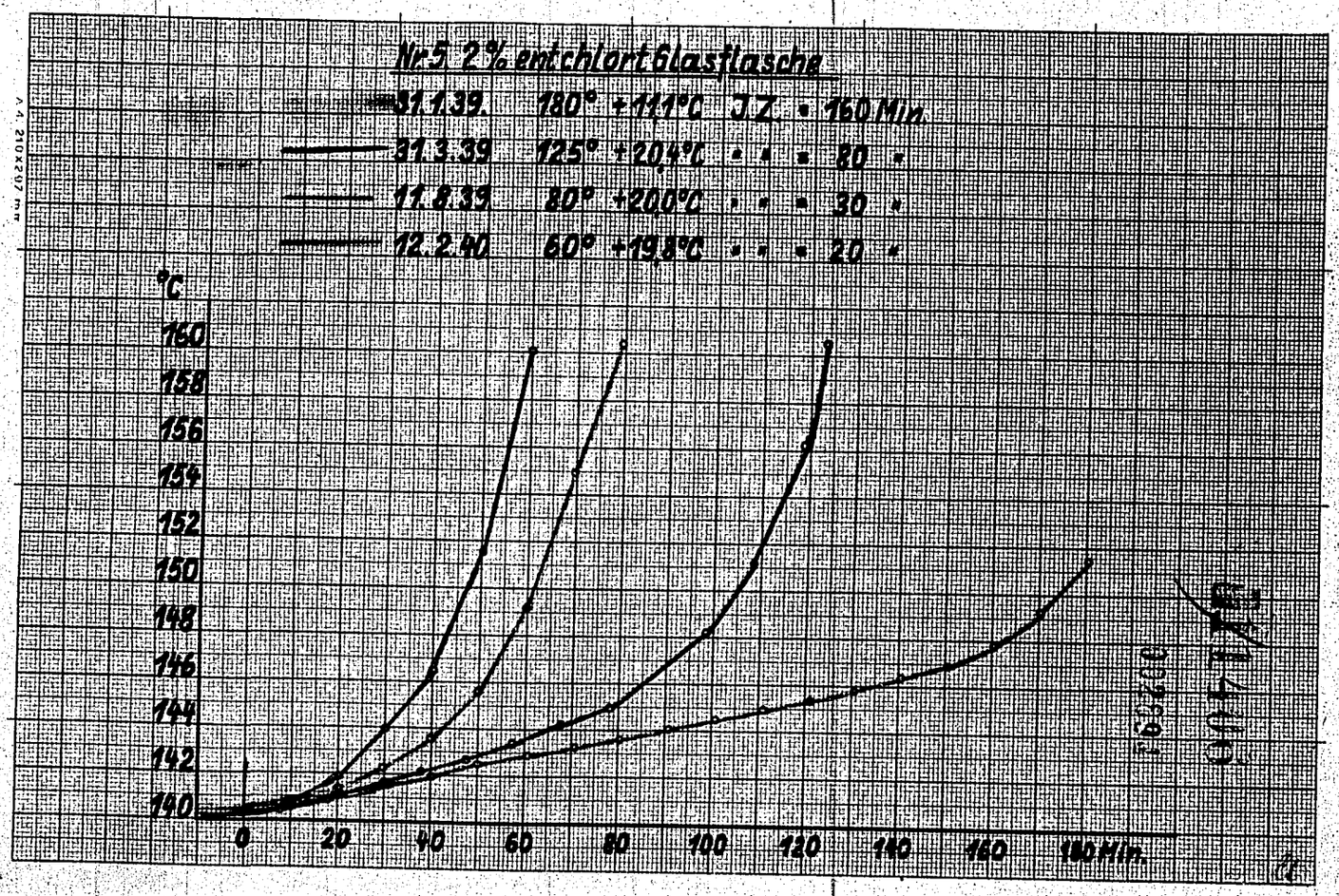

A4 210X297 mm
EX1403
002201
Nr 2 15% AlCa enchlorit Basflosc
120 mm
12
48 %
18 %
20 %
30
12 %
2
Wert
150
420 Nm
40
30
20
10
0
40

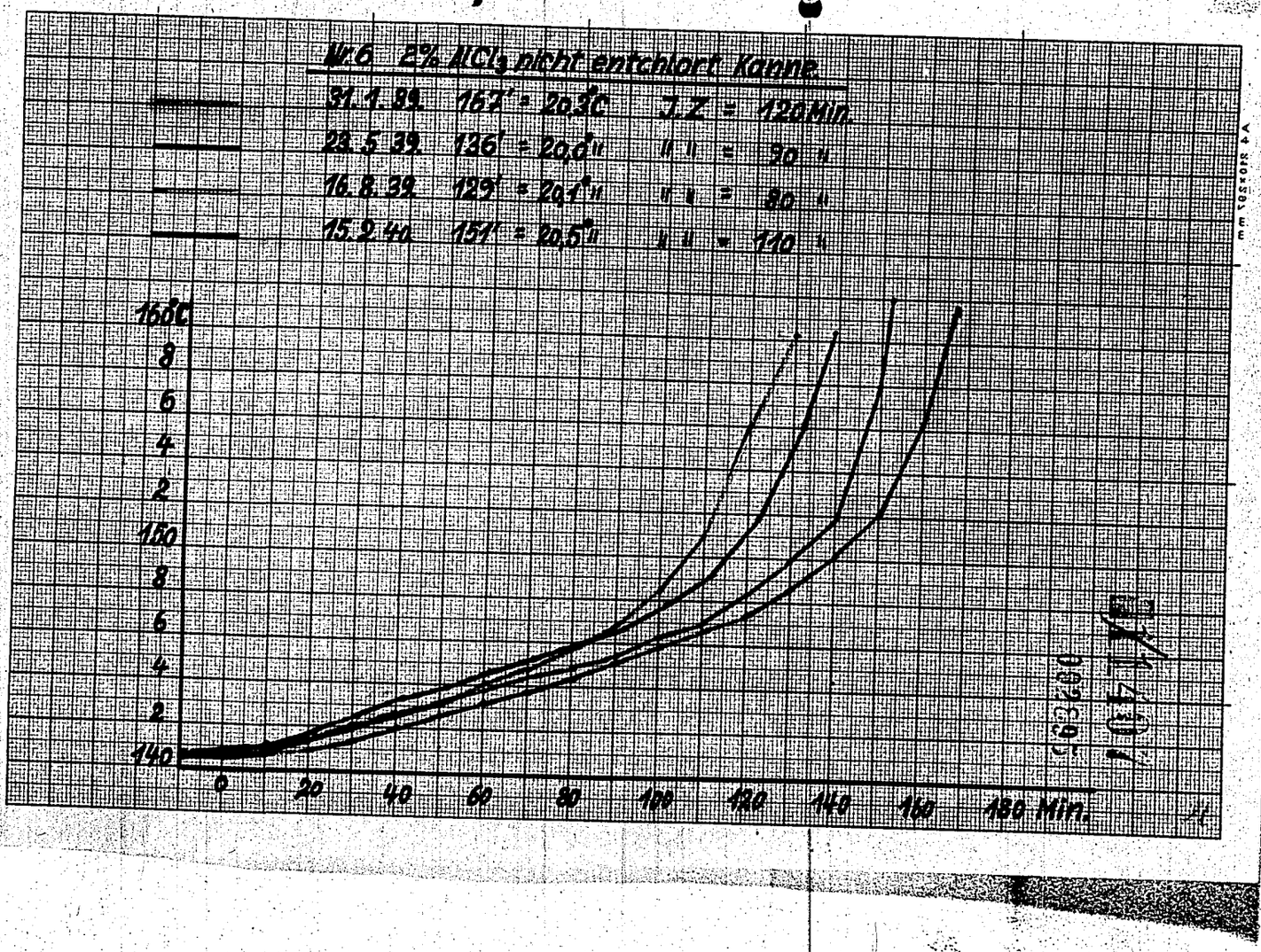

Nr.3 1,5% Alclu anichiert Kranz
26.1.39 180' • 16,2°C 77. • 150 µm
19.5.39 61' • 20,1°C " • 30 "
16.11.39 50' • 19,7°C " • 20 •
14.2.40 35' • 13,7°C " • 20 •
160°C
8
6
4
2
150
8
6
4
2
140
0
10
40
60
80
100
120
140
150
160 µm
A4. 210x297 mm

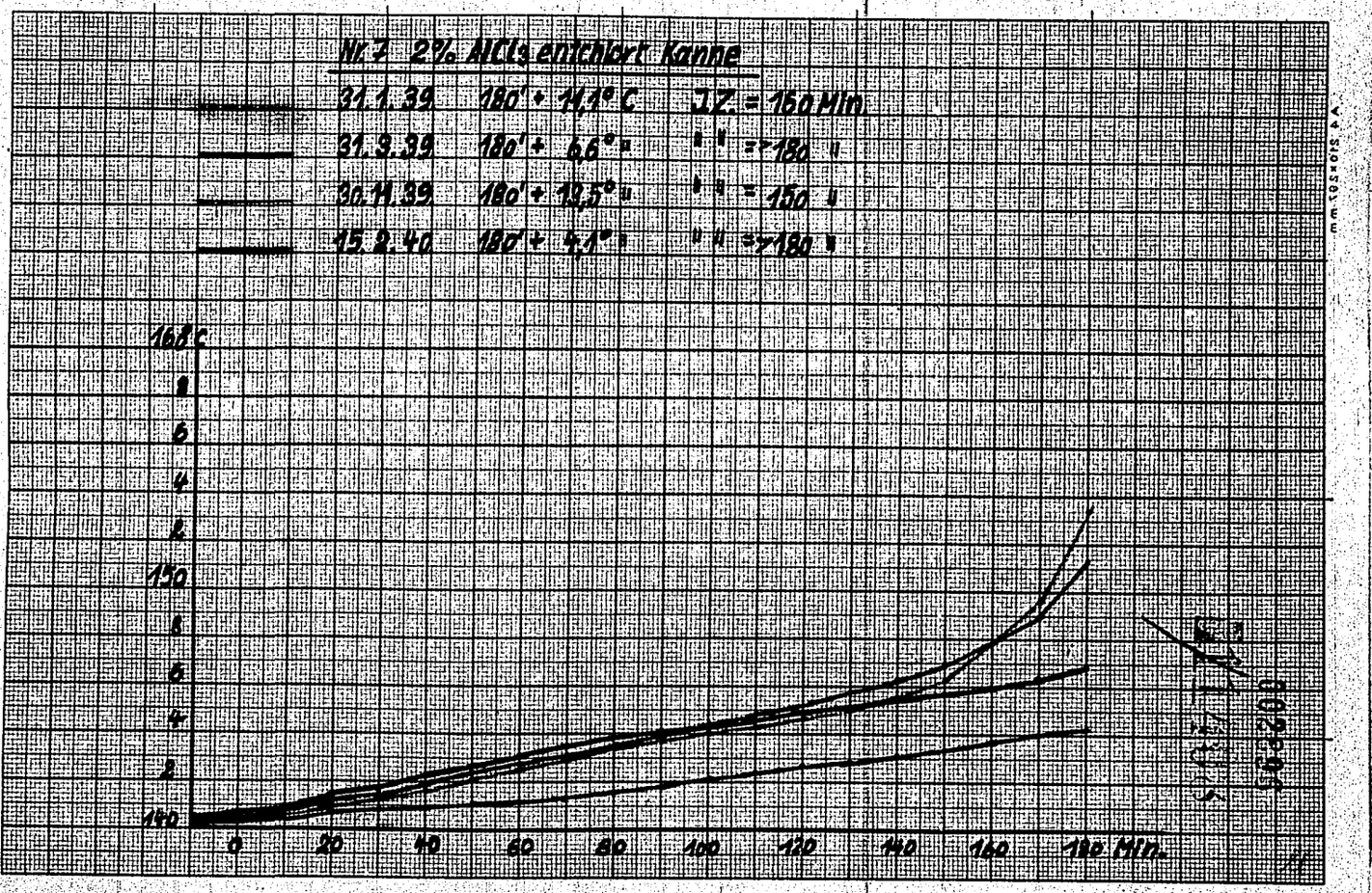
Nr 4 2% $AlCl_3$ nicht entchlort Glasflasche

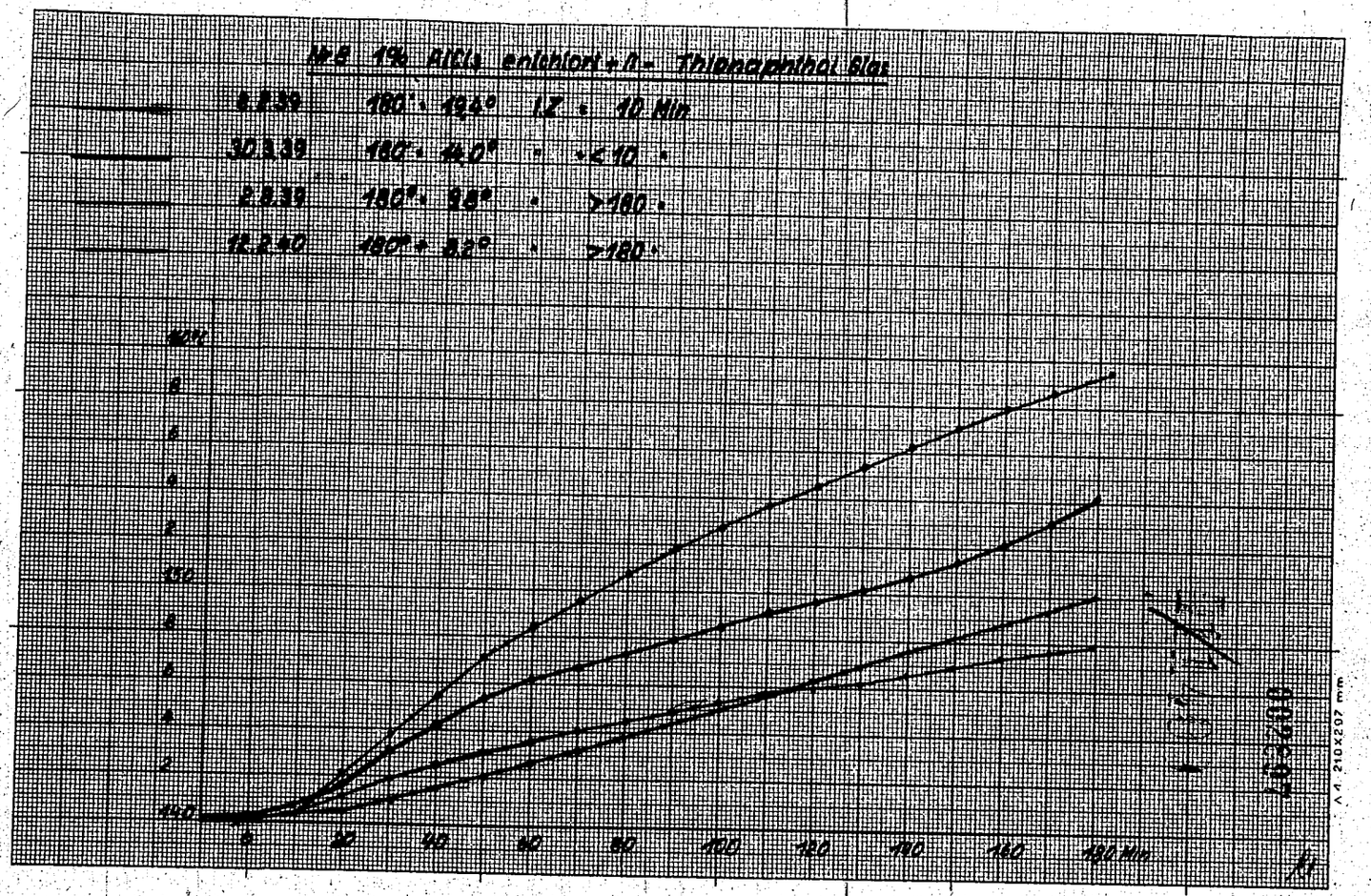
2.2.39	167' = 20,3° C	J Z = 120 Min.
23.5.39	51' = 19,2° "	" " = 10 "
27.11.39	55' = 19,8° "	" " = 10 "
12.2.40	65' = 19,8° "	" " = 20 "

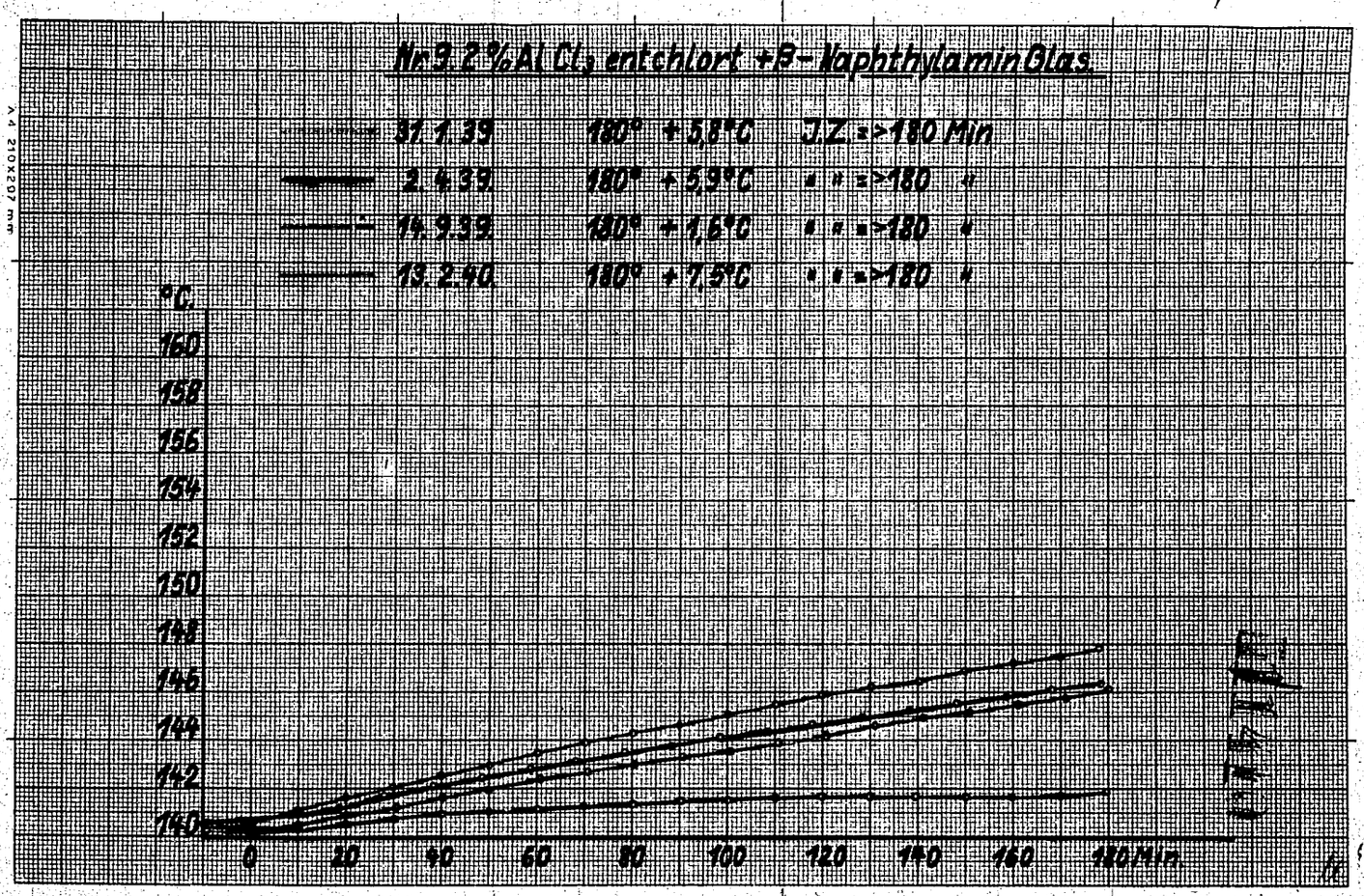



Nr.5 2% entchlort. Glasflasche
31.1.39. 180° +111°C J.Z. = 160 Min.
31.3.39. 125° +20,4°C " " = 80 "
11.8.39. 80° +20,0°C " " = 30 "
12.2.40. 60° +19,8°C " " = 20 "
°C
160
158
156
154
152
150
148
146
144
142
140
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180 Min.
Fl. 2040
Fl. 2041
Fl. 2042


Nr.6 2% AlCl₃ nicht entchlort Kanne
31.1.39 162° = 20,2° C J.Z = 120 Min.
23.5.39 126° = 20,0° " " = 90 "
16.8.39 129° = 20,1° " " = 80 "
15.9.40 151° = 20,5° " " = 110 "
160
8
6
4
2
150
8
6
4
2
140
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180 Min.
t
Cl₂ 0,32 n
Cl₂ 0,47 n


Nr. 7 2% AlCl3 entchlort kanne
31.1.39 180' + 11,1° C J.Z. = 160 Min
31.3.39 180' + 6,6° " " = 180 "
30.11.39 180' + 13,5° " " = 150 "
15.2.40 180' + 5,1° " " = 180 "
160 °C
8
6
4
2
150
8
6
4
2
140
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 Min.
Temperatur
Zeit


№ 2 1% RiCh. enthion + n- Thiocaphinol Slag
3.8.39 180° 12,0° 12 ° 10 Min.
30.8.39 180° 14,0° ° <10 °
2.8.39 180° 9,5° ° >180 °
12.8.40 180° 8,2° ° >180 °
Min
A4 210X297 mm


Nr 3 2% Al Cl₃ entchlort + β-Naphthylamin Glas
31.1.39 180° + 5,8°C JZ = >180 Min
2.4.39 180° + 5,9°C " " = >180 "
14.9.39 180° + 1,6°C " " = >180 "
13.2.40 180° + 7,5°C " " = >180 "
°C
160
158
156
154
152
150
148
146
144
142
140
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 Min.
t

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage zu 002898

J/141

Alterung verschiedener typischer Öle bei 160°.

Je 150 g Öl wurden nach 1-jähriger Lagerung mit 15 l O_2/h 6 Std. lang bei 160° gealtert.

	ohne Inhibiter		mit Inhibitor,	
	nicht entchlort	entchlort	S-haltig	S-frei
Buchstabe n.Nr. laut Anl.11	1 4	k 5	m 8	n -
% $AlCl_3$, lagern 0,5 % Inhibiter	2 %, Glas -	2 %, Glas -	1 %, Glas β-Thio-naphthol	2 %, Kupfer [illegible]
Kühlluft	1860 l	1528 l	841 l	645 l
Rindlekung + V_{50}	148 %	50 %	10 %	7 %
NZ	26,3	9,4	0,6	0,5
VZ	56,6	32,6	4,-	2,2
DK	2,14→3,09	2,17→2,60	2,15→2,17	2,15→2,18
+ DK	0,95	0,51	0,04	0,05
Wasser abgesp.	8,4 cm³	6,2 cm³	0,3 cm³	0,3 cm³
Öl "	3,0 cm³	1,8 cm³	0,4 cm³	0,4 cm³

A/5 209 800 VL 59 Durchschrift

FAS

A/5 200 800 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 12

1141 902899

betr. Ausbeute, HZ, VZ, Cenradson

Aufbewahrung in Glasflasche = Gl., in Blechdose = K.

Nr.	$AlCl_3$ %	Kurve	Probe		Ausbeute %	HZ	VZ	Conradson
a	1	-	nicht entchlort	Gl.	91,5	0,19	1,47	0,29
b	1	1	entchlort	"	-	0,01	0,28	0,20
c	1	-	nicht entchlort	K.	91,5	0,02	0,17	0,16
d	1	-	entchlort	"	-	0,02	0,03	0,18
e	1,5	-	nicht entchlort	Gl.	88,2	0,19	0,73	0,25
f	1,5	2	entchlort	"	-	0,01	0,24	0,18
g	1,5	-	nicht entchlort	K.	88,2	0,[illegible]	0,[illegible]	0,[illegible]
h	1,5	3	entchlort	"	-	0,0	0,05	0,18
i	2	4	nicht entchlort	Gl.	85,5	0,09	0,[illegible]	0,[illegible]
k	2	5	entchlort	"	-	0,07	0,31	0,18
l	2	6	nicht entchlort	K.	85,5	0,01	0,15	0,22
m	2	7	entchlort	"	-	0,01	0,05	0,16
n	1	8	entchlort + Thionaphthol	Gl.	90,9	0,[illegible]	0,[illegible]	0,19
o	1	-	" "	K.	-	0,05	0,38	0,18
p	1	-	entchlort + Naphthylamin	Gl.	90,9	0,-	[illegible]	0,23
q	1	-	" "	K.	-	0,-	0,05	0,14
r	2	9	" "	Gl.	-	0,05	0,09	0,20
s	2	-	" "	K.	-	0,02	0,21	0,13

A/5 200 800 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Spk/Hm.
40/2/10

Geheim!

Akten K 1413 Torka F 16 R

14. Februar 1940.
002900

Herren: Prof. M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dipl.-Ing. von A s b o t h

Betrifft: Untersuchungen über die verschiedenen Aktivitätsstufen des Al_2O_3 als Trägermaterial für den Aromatisierungskontakt.

Das für den Aromatisierungskontakt lange Zeit verwendete Al_2O_3 von Firma Riedel de Haen war aktiv. Ebenso erhielt Dr. Rottig bei einem Versuch, Al_2O_3 selbst im Laboratorium aus Al-Spänen herzustellen, ein aktives Al_2O_3, das sich in den Aromatisierungswerten von dem Riedel'schen Produkt nicht wesentlich unterschied. Andere dagegen fielen inaktiv aus. Die genauen Herstellungsbedingungen, um zu einem aktiven Al_2O_3 zu gelangen, wurden damals nicht näher untersucht. Da für die LT-Anlage 400 l Kontakt für die 1. Füllung gebraucht wurden und Al_2O_3 in größeren Mengen nicht zu erhalten war, sollte das Al_2O_3 bei uns selbst hergestellt werden. Es zeigte sich bei den ersten Fällungsversuchen im Laboratorium, die von Dr. Petri durchgeführt wurden, daß in dem meisten Fällen ein inaktives Al_2O_3 erhalten wurde. Es ergab sich daher die Aufgabe, die Bedingungen zu finden, bei denen ein aktives Al_2O_3 erhalten wird. Zu diesem Zwecke wurde das Gebiet der Al_2O_3-Fällung nach folgendem Schema untersucht:

Tabelle I:

Bedingungen	I	II	III	IV	Ia	IIa	IIIa	IVa
Konzentration d. K Al O_2-Lösg.	20%	20%	20%	20%	5%	5%	5%	5%
Fällungstemperatur	70°	20°	70°	20°	70°	20°	70°	20°
Fällungsdauer Std.	24	24	2	2	24	24	2	2
Waschungen	8	8	8	8	8	8	8	8

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift - 2 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift - 2 -

Aluminium wurde in 20 bzw. 10 %iger KOH (50 % Überschuß) gelöst und in die K Al O_2-Lösungen (20 %ig und 5%ig) sofort CO_2 bei je 2 verschiedenen Fällungstemperaturen und Fällungsseiten eingeleitet. Der entstandene Niederschlag wurde 8 mal mit Wasser gewaschen, d.h., in der ca. 10-fachen Menge H_2O aufgeschlämmt und ca. 10 Minuten gekocht und filtriert, sodann getrocknet und bei 700° 2 Std. geglüht. Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, entstanden dabei sowohl in Bezug auf Gefüge und Schüttgewicht als auch auf Aktivität ganz verschiedene Produkte:

Tabelle II:

Nr.	Fällungsbedingungen d. Al_2O_3	Verlust bei 700°	Griff u. Gefüge	Schütt-gew.	Vol.% Aremat.
I	20%, 70°, 24h, 8 x	31 %	sandig, hart	0,50	20%
II	20%, 20°, 24h, 8 x	26 %	weich, wie Puder	0,40	15%
III	20%, 70°, 2h, 8 x	33 %	hart, feine Kristallin	0,60	10,1%
IV	20%, 20°, 2h, 8 x	26,6%	weich, fein kristallin	0,52	24%
Ia	5%, 70°, 24h, 8 x	35%	hart, sandig	0,80	32,5%
IIa	5%, 20°, 24h, 8 x	33%	weich, mehlig	0,25	43%
IIIa	5%, 70°, 2h, 8 x	28,6%	weich, sehr feinsandig	0,50	30,5%
IVa	5%, 20°, 2h, 8 x	19,2%	weich, sandig	0,75	57,5 %

Die Aktivitätsprüfungen sind alle bei gleichen Bedingungen 470°, 20 Vol.% Belastung durchgeführt worden. Der Versuch IVa wurde bei 2 Temperaturen 470° und 490° + ausgeführt. Es zeigt sich, daß das Al_2O_3, aus 20%iger Lösung gefällt, mehr oder weniger inaktiv ist, während beim Al_2O_3 aus 5%iger Lösung alle Werte über 80% liegen. Da aus früheren Versuchen (siehe Bericht Dr.Rottig) bekannt war, daß die Intensivität der Waschungen von großen Einfluß auf die Aktivität ist und wahr-

- 3 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

scheinlich zu große anhaftende Alkalimengen den Kontakt schädigen, so erklären wir uns die verschiedene Aktivität so, daß je nach den Fällungsbedingungen mehr oder weniger schwer auswaschbare Hydroxyde entstehen, die bei gleicher Waschung dann Aktivitätsunterschiede zeigen. Das Maximum zeigt der Versuch IVa, der alle bisher dagewesenen Kontakte übertrifft. Die Schüttgewichte sind sehr verschieden, sie schwanken zwischen 0,25 und 0,8, haben aber auf die Aktivität keinen direkt erkennbaren Einfluß. (siehe IIa, IIIa, IVa).

Nach dem Ergebnis dieser Versuche bestand durchaus die Möglichkeit, daß das Al_2O_3 aus verdünnterer Aluminatlösung als 5%ig gefällt, noch aktiver sei. Es wurde daher eine 2%ige Lösung hergestellt und das Al_2O_3 in der Kälte schnell gefällt. Der Filterkuchen war schon nach der ersten Waschung ziemlich gelartig. Dieser Zustand verschlimmerte sich nach jeder Waschung, zum Schluß machte das Filtrieren große Schwierigkeiten. Trotz 10maligem Waschen schien das Produkt noch nicht alkalifrei zu sein (das Filtrat war es), denn der Aktivitätsversuch zeigte nur 16 % Aromaten. Wahrscheinlich hat man es mit im Gel eingeschlossenen Alkali-Partikelchen zu tun, die sehr schwer herauszulösen sind. Die Verwendung einer niedrigeren Konzentration als 5 % war daher unangebracht.

Es sollte weiter festgestellt werden, ob das hochaktive Al_2O_3 von Versuch IVa durch mehr als 8 Waschungen aktiver gemacht werden konnte. Derselbe Ansatz einer 5%igen K Al O_2-Lösung, der bei 20° mit CO_2 schnell gefällt worden war, wurde 18 mal gewaschen. Die Aktivitätsprüfung ergab bei 470° 55 % Aromaten. Der Kontakt IVa war demnach durch 8 Waschungen genügend alkalifrei geworden, das weitere Kochen mit Wasser hatte keinen verbessernden Effekt hervorgerufen. (Siehe gleiche Beobachtungen im Bericht Dr.Rottig).

Die statt aus K Al O_2 aus Na Al O_2 - Lösung erhaltenen Fällungen waren alle viel schlechter, so erhielten wir bei den günstigsten Fällungsbedingungen (5%, 20°, P^h) nur 29,5% Aromaten gegenüber 55 bzw. 57 % bei dem Al_2O_3 aus K Al O_2 - Lösung, trotzdem der Filterkuchen 10 mal gewaschen

$K\ Al\ O_2$ - Lösung, trotzdem der Filterkuchen 10 mal gewaschen

worden war. Die Fällung aus 5%iger Na Al O_2 - Lösung ist gelartig und die niedrige Aktivität ist wahrscheinlich wieder auf Alkaligehalt zurückzuführen, der sich schwer beseitigen läßt. Das Al-Ausgangsmaterial scheint keinen wesentlichen Einfluß auf die Aktivität des Al_2O_3 zu haben, wenn es einen gewissen Reinheitsgrad erreicht hat. Es sind Versuche sowohl mit Block-Aluminium (99,99 %ig), als auch mit Aluminiumdraht (98 - 99%ig) parallel ausgeführt worden und es ergaben sich keine Unterschiede (z.B. Al-Block 20 %, 70°, 24h, 8 x ergab 20 % Aromaten, Al-Draht 20 %, 70°, 24h, 8 x 20,5 % Aromaten).

Ein zu beachtendes Moment beim Lösen des Aluminiums in KOH ist das Selbstausfallen des Aluminiumoxydhydrats aus der Aluminatlösung, falls nicht ein gewisser Überschuß an KOH vorhanden ist. Beim sofortigen Fällen mit CO_2 nach dem Lösen genügt in einer 5%igen Lösung ein Molverhältnis Al : KOH = 1 : 1,3. Muß die Lösung aber lange haltbar sein, ist das Verhältnis zu erhöhen. Das selbstausgefallene Al_2O_3 zeigt als Kontaktträger nur geringe Aktivität (22,5 % Aromaten) bei einem Schüttgewicht von 0,6.

Die Versuche, ob es möglich ist, durch langes Kochen mit Wasser das inaktive Al_2O_3 aktiv zu machen, sind noch nicht ganz abgeschlossen. Ebenso fehlen die Aktivitätsprüfungen bei den Kontakten, die mit gewöhnlichem Wasser gewaschen wurden, und bei solchen, die wir durch Schmelzen von Al $(NO_3)_3$ 9 H_2O, Eindampfen, Verdünnen mit H_2O (Hydrolyse bewirkt bereits Ausfallen d. Al_2O_3) erhalten haben. Sie sollen in einem späteren Bericht behandelt werden.

Die nachfolgende Tabelle III gibt eine zahlenmäßige Übersicht der einzelnen Aktivitätsversuche mit Angabe der Gew.% von Flüssigausbeute, Crackgas-, Wasserstoff- und Kohlenstoffbildung, neben Volumprozentgehalt an Aromaten. Die einzelnen Punkte sind graphisch in der Figur 1 wiederzufinden. Die 3 Linien in der Figur stellen die Abhängigkeit der Flüssigausbeute, Crackgasentwicklung und Kohlenstoffbildung von der Bildung der Aromaten dar (Die Abhängigkeitskurven sind von Dr.Kolling bei früheren Laboratoriumsver-

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002904
J/1417

suchen mit Kontakten, die das Riedel'sche Al_2O_3 enthielten, gefunden worden.) Aus der Figur ist zu ersehen, daß gerade die Kontakte mit Al_2O_3, das aus 5%iger Aluminatlösung in der Kälte gefällt worden war, sowohl in der Flüssigausbeute höher, als auch in der Crackgas- und Kohlenstoffbildung tiefer lagen (S 22, S 34, S 43), genau so wie der von uns hergestellte Kontakt aus Riedel'schem Al_2O_3 (S 1). Die Kontakte aus Al_2O_3, das aus 20%iger Lösung gefällt worden war, liegen bei geringen Aromatisierungswerten nahe der Aktivitätslinien (S 37, S 29, S 32). 2 Werte (S 31, S 33) dieser Reihe sind nicht auf der Figur eingezeichnet, da sie einen geringeren Wert als 20 % Aromaten ergaben. Besonders schlecht liegen die Werte des Kontaktes aus Al_2O_3, das an Na Al O_2 - Lösung gefällt worden war, in Bezug auf Flüssigausbeute und Crackgasbildung. Der Wert von S 34^+ zeigt bei einer Aromatisierung von 79,5 Vol.% ein günstigeres Verhalten in Bezug auf Flüssigausbeute und Crackgasbildung, während der Wert für Kohlenstoffabscheidung fast auf der Linie liegt.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Tabelle III

Vers. Nr.	Fällungsbedingungen des Al_2O_3	Nr.	Schütt-gew.	Vol.% Aromat.	Sdw. n. Filtrier-keit	Druck-gas	H_2	O_4
S 1	Al_2O_3 von Firma Riedel de Haen	-	0,5	39	89	5	3	3
S_{29}	K Al O_2 - Drght 20%, 70°, 24h, 8x	I	0,65	20,5	89,4	6,2	1,7	2,7
S_{37}	K Al O_2 - Block 20%, 70°, 24h, 8 x	I	0,5	20	91,5	3,2	1,8	3,5
S_{25}	K Al O_2 - Block 5%, 70°, 24h, 8 x	Ia	0,8	32,5	91	3,0	2,8	3,2
S_{31}	K Al O_2 - Block 20 %, 20°, 24h, 8 x	II	0,4	15	91,2	3,3	2,3	3,2
S_{22}	K Al O_2 - Block 5 %, 20°, 24h, 8 x	IIa	0,25	43	90,1	3,5	3,4	3,0
S_{33}	K Al O_2 - Block 20 %, 70°, 2h, 8 x	III	0,60	10,1	91,7	3,3	1,4	3,6
S_{27}	K Al O_2 - Block 5 %, 70°, 2h, 8 x	IIIa	0,50	30,5	89,1	5,3	2,2	3,4
S_{32}	K Al O_2 - Block 20 %, 20°, 2h, 8 x	IV	0,52	24	92,7	2,7	2,1	2,5
S_{34}	K Al O_2 - Block 5 %, 20°, 2 Std., 8x	IVa	0,75	57,5	87	5,4	2,8	4,8
S_{34}	dto.	IVa	0,75	79,5	78,3	7,5	3,9	10,3
S_{48}	K Al O_2 - Block 2 %, 20°, 2h, 8 x	IVa	0,5	16,0	92,7	2,2	1,5	3,6
S_{43}	K Al O_2 - Block 5 %, 20°, 2h, 15 x	IVa	0,6	55,0	88,5	5,5	3,4	2,6
S_{40}	Na Al O_2 - Block 5 %, 20°, 2 Std.,10x	IVa	0,20	29,5	82,7	7,1	2,4	2,8
S_{39}	Al_2O_3 aus der $KAlO_2$-Lösg. selbst ausgefallen	-	0,60	22,5	90,3	3,9	2,1	3,7

+ S_{34} wurde bei 490° durchgeführt, alle übrigen Versuche bei 470° u.20 Vol.% Belastung mit einer Einsatzfraktion von d_{20} = 0,720.

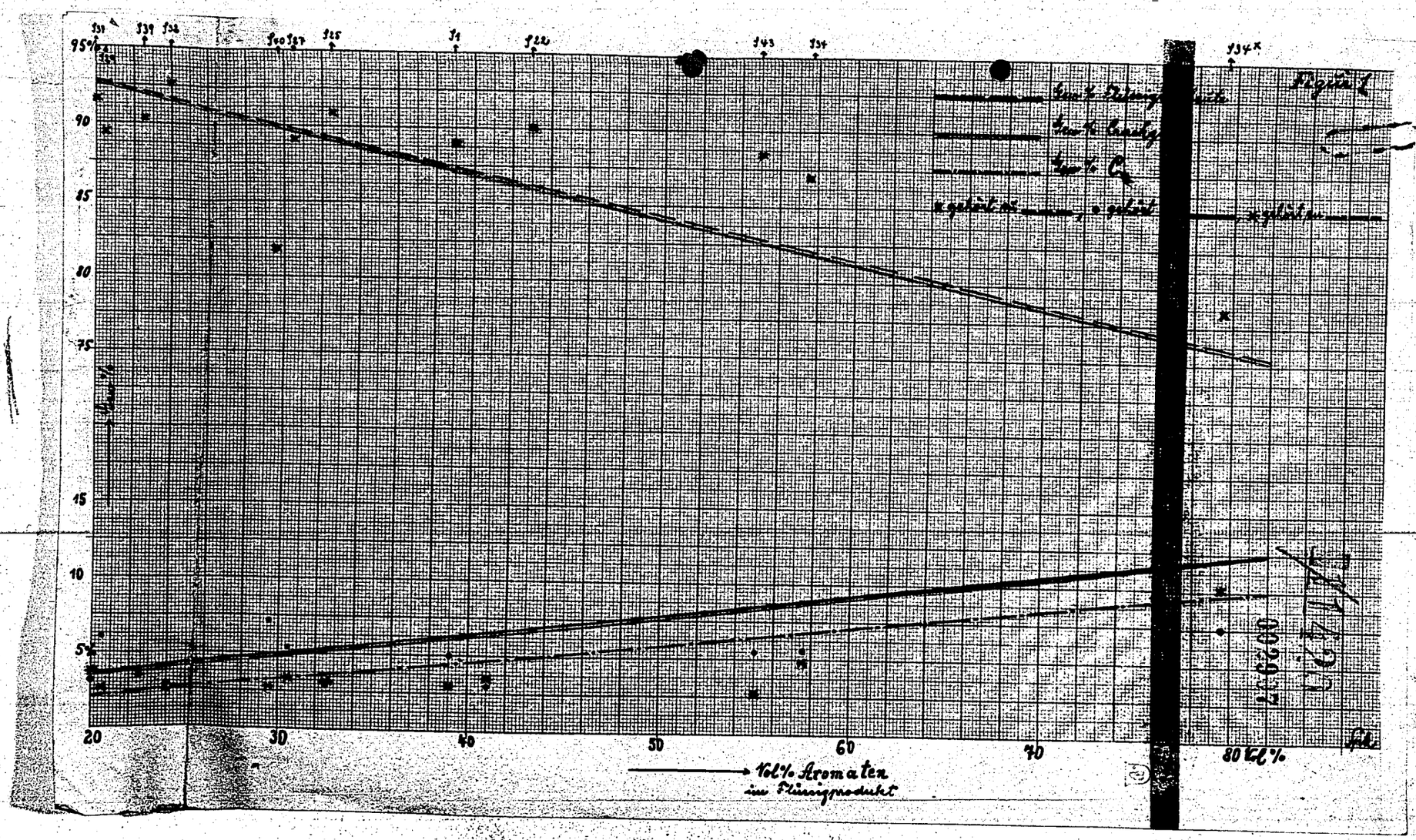
+ S_{34} wurde bei 490° durchgeführt, alle übrigen Versuche bei 470° u.20 Vol.% Belastung mit einer Einsatzfraktion von d_{20} = 0,720.

002906

J/1419

Es sind weitere Versuche zur Klärung der Frage in Gange, worauf das Schwanken der Aktivität zurückzuführen ist. Jetzt kann man sagen, daß besonders grobkristallin fallende Niederschläge, ebenso wie gelartige, inaktiv sind, während feinkristalline Fällungen aktiv sind. Konzentrierte Lösungen geben gleichfalls inaktive Kontakte und KOH-Lösungen sind günstiger als Na OH Lösungen. Man kann sich vorstellen, daß grobe Kristalle wegen möglicher Imeludierungen, gelartige Niederschläge wegen der schweren Filtrierbarkeit und wegen der größeren anhaftenden Wassermengen schwer vom Alkali zu befreien sind, während feinkristalline Niederschläge am leichtesten auszuwaschen sind. Ferner kann man sich vorstellen, daß aus kons. Lösungen leicht mehr Alkali hängen bleibt. Und zur Erklärung der Unterschiede Na OH - K OH kann man vorläufig annehmen, daß anhaftendes K OH weniger schädlich ist. Wie gesagt, sollen weitere Versuche hier Klarheit schaffen.

Herm. Spicke


95%
90
85
80
75
15
10
5%
20
30
40
50
60
70
80 Vol %
Vol% Aromaten im Flüssigprodukt

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Tr/Hm.

40/2/9

Martin
Hagemann
Alberts
von Asboth

211421

814
K

28. Februar 1940.

002908

Geheim!

1x an Dr. Kallenbach
4/3. 11

Stand der LP - Anlage.

Wie schon berichtet, haben sich bei der 2. Kontaktfüllung, die im Gegensatz zu der 1. aus Schichten von Sillimanit-Rohrbruch und Kontakt aufgebaut ist, nach einer normalen Anfahrperiode von ca. 5 Tagen anfänglich schwache, dann immer stärkere Überhitzungen beim Ausbrennen in der unteren Zone gezeigt. Die Ausschläge des Thermoelementes beim Ausbrennen sind in der obersten Zone normal etwa 40°, in der mittleren Zone gleichfalls 40°, in der unteren Zone gingen sich herauf bis auf 110°.

Es wurde vermutet, daß diese Ausschläge dadurch zustande kamen, daß in der unteren Zone Staub aus den oberen Zonen angesammelt worden ist (eine Erscheinung, die wir bei etwas anderem Aufbau der unteren Zone bei der 1.Füllung zumindest in den Raschigringen beobachtet hatten) und nun der Staub zu einer besonders starken Reaktion führte, die in bekannter Weise mit Kohlenstoffbildung gekuppelt ist. Gegen diese Vermutung spricht, daß fraglos die Temperatur der oberen Zonen den Aromatengehalt des Flüssigproduktes stark beeinflußt, d.h., die oberen Zonen arbeiten normal auf Aromatisierung und es bleibt daher für die unteren Zonen gar nicht mehr sehr viel Raum, übertrieben starke Reaktionen zu geben, ohne daß der Aromatengehalt des Flüssigproduktes übersteigert würde, was aber nicht der Fall war. Die genaue Durchsicht der Temperatur-Meßstellen ergab dann die interessante Beobachtung, daß in gewissen Fällen auch die mittleren Temperatur-Meßstellen einen starken Temperaturanstieg zeigten. Fernerhin zeigte die genaue Durchsicht dieser Kurven, daß in einzelnen Fällen die Temperatursteigerung der unteren Lagen fortblieb, und nur trat diese Temperatursteigerung der mittleren Meßstellen ein, wenn die mittlere Meßstelle während der Reaktion eine bestimmte Grenztemperatur überstiegen hatte. Sobald sie auch nur wenig unter dieser Grenztemperatur lag, benahm sie sich bei der Ausbrennung normal. Dasselbe kann von der untersten Meßstelle gesagt werden.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

AFTA FILM

002909

Diejenigen Messungen, bei denen kein extremer Ausschlag beobachtet wurde, erfolgten bei Reaktionen, in denen die unteren Meßstellen während der Reaktion unterhalb gewisser anscheinend kritischer Temperaturen lagen.

Die Diskussion älterer Laborresultate zeigte im ganzen genommen ein ähnliches Verhalten. Beispielsweise wurden in einer Versuchsreihe, die in einem Labor-Stufen-Ofen (14-48) durchgeführt war, beobachtet, daß bei Steigerung des Einsatzes die Aromatenbildung durch entsprechende Steigerung der Temperatur aufrechterhalten werden kann. Überschreitet man aber eine gewisse Temperatur, und zwar in dem Falle etwa 540°, so tritt plötzlich vermehrte Kohlenstoffbildung auf. Bei diesen Versuchen wurde auch eine gewisse Dauerschädigung des Kontaktes festgestellt.

In der Zwischenzeit haben wir Versuche durchgeführt, um labormäßig den schädigenden Einfluß länger dauernder Einwirkung höherer Temperaturen auf den Kontakt zu untersuchen. Ein und derselbe Kontakt wurde je 2 Stunden lang bei 700°, 800° und 900° getempert. Es ergab sich eine Aromatisierung entsprechend 40 %, 35 % und 27 % Aromaten.

Wir sehen das ganze Bild daher z.Zt.folgendermaßen: Wie schon in einem früheren Bericht kurz mitgeteilt, wurde bei der neuen Füllung des Ofens der alte Kontakt mit verwendet. Dieser Kontakt war mindestens teilweise durch hohe Temperaturen bei der Ausbrennung, die sich durch schlechte Gasverteilung ergaben, geschädigt und war nicht mehr sehr aktiv. Wir mußten, um auf 40 % Aromatengehalt zu kommen, daher die Ofenfüllung auf verhältnismäßig hohe Temperaturen bringen, die von oben nach unten von 490° auf 540° stiegen, d.h., mit einem Teil, und zwar gerade dem unteren Teil der Ofenfüllung,lagen wir an der Grenztemperatur der Kohlenstoffabscheidung, die dann auch bei kaum merklicher Steigerung der Temperatur plötzlich einsetzte und zu den starken, oben berichteten Temperaturausschlägen in den unteren Meßstellen führte. Wurden die mittleren Meßstellen während der Reaktion auch auf der kritischen Temperatur gehalten, so machten auch die mittleren Meßstellen den starken Ausschlag durch vermehrte Kohlenstoffausscheidung mit.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

002910
-11423

Wir sind also z.Zt. der Auffassung, daß das ganze jetzt beobachtete Bild lediglich auf eine etwas zu hohe Temperatur während der Reaktion zurückzuführen ist, die aber nur in den unteren Lagen herrscht. Der gesundeste Weg, um bei dieser Sachlage noch zu vernünftigen Reaktionen zu kommen, erscheint gegeben in der Herabsetzung der Kontaktbelastung bei der Reaktion, weil man dann bei entsprechend erhöhten Aufenthaltsdauern wieder bei niedrigen Temperaturen arbeiten kann und so aus dem gefährlichen Gebiet herauskäme.

Günstig hat sich die Maßnahme des Kaltluftblasens von unten ausgewirkt, die 2 Tage lang studiert wurde. Bläst man Kaltluft von oben, wie wir es gleichfalls versucht haben, so bildet sich während der Kaltluftblasung eine kalte Steinzone aus, bläst man jetzt mit Warmluft, so rückt diese kalte Zone allmählich durch den ganzen Ofen hindurch. Das Vorrücken dieser Kaltzone bedeutet aber, daß in die Temperaturverteilung des Ofens Unregelmäßigkeiten gebracht werden. Bläst man dagegen Kaltluft von unten, so hat man den Vorteil, daß gerade in den gefährdetsten Zonen die Spitzentemperatur bei der Ausbrennung durch die Anwendung der kalten Luft gedrosselt wird, und daß auch die Periode während der der Kontakt durch die Ausbrennung überhitzt wird, wesentlich kürzer ist, so daß die Schädigungen des Kontaktes bestimmt kleiner werden müssen. Auf jeden Fall hat eine kurzzeitige Kaltluftblasung den Vorteil, die für die Temperaturkorrektur des Ofens notwendige Heißluftblasung abzukürzen, da die Kaltluft pro m^3 etwa 12 x so viel Wärme aus dem Ofen herausträgt als die Warmluft und daher 1 Min. Kaltluftblasung equivalent zu setzen ist 12 Min. Warmluftblasung mit der Einschränkung allerdings, daß man bei Blasung von unten in den unteren Kontaktschichten nicht so kalt bläst, daß die für die Warmluftblasung vorgesehene Ausgangstemperatur unterschritten wird, da andererseits die Warmluft in ihren Wärmetransport wieder geschädigt wird.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Als Versuchsprogramm wurde festgelegt:

Fahren der LT-Anlage mit eingeschränkter Belastung während der Reaktion bei Aufrechterhaltung von 40 % Aromatengehalt und Aufrechterhaltung des Reaktionszyklus von einer Stunde. Entsprechend diesen Aufgaben muß die Temperatur und damit der Einsatz korrigiert werden. Für die laboratoriumsmäßige Weiterklärung ist die Beobachtung an durch Temperung geschädigten Kontakten, die soweit geschädigt werden sollen, daß für die Erreichung von 40 % Aromaten Temperaturen gewählt werden müssen, die oberhalb der von uns vermuteten kritischen Temperaturen der Kohlenstoffabscheidung liegen.

Baum

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Kg/Mm.
40/2/8

geheim!

J 11425

S 14 K

26. Februar 1940.

002912

Herren Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s

Betrifft: LT-Anlage.

Beim Ausbau der 1. Reaktorfüllung der LT-Anlage zeigte sich, wie vermutet, daß der Raum zwischen Siebplatte und unterem Deckeleinsatz vollständig mit Kontaktstaub ausgefüllt war, so daß durch sämtliche Bohrungen in der Mitte der Siebplatte praktisch kein Gasdurchgang erfolgen konnte. Damit erklären sich die hohen Anstiege der in der Mitte der unteren Kontaktschicht gemessenen Temperaturen. Durch die zu geringe Benzinbeaufschlagung dieser Partien entstand dort eine große Kohlenstoffbildung, die bei ebenfalls geringer Luftbeaufschlagung dann natürlich erhebliche Temperaturerhöhungen verursachte. Durch die hohen Temperaturen waren die Siebplatte und der unterste Thermostutzen stark korrodiert.

Bei der nächsten Füllung wurde eine neue Siebplatte mit mehr und größeren Löchern benutzt. Durch Wahl der richtigen Raschigringgröße wurde ein möglichst großer freierGasdurchtritt hergestellt. Der untere Deckeleinsatz wurde um ein Stück verkürzt, so daß die mittleren Teile der Siebplatte nicht mehr auf dem Einsatz auflagen, sondern zwischen Sieb- und Deckeleinsatz ein Abstand von ca. 150 mm blieb. Es zeigte sich daher auch, daß der frühere Anstieg der betreffenden Temperaturmeßstellen nicht mehr erfolgte. Die Reaktionen verliefen in den ersten Tagen nach der Wiederinbetriebnahme normal. Es wurde zwar eine stärkere Crackgasbildung als üblich beobachtet, was aber durch die erforderliche höhere Reaktionstemperatur (510° statt 480°) erklärt werden kann. Diese erhöhte Temperatur war notwendig, da der alte Kontakt und das alte Steinmaterial wieder verwendet werden mußten.

Nach einigen Tagen trat nun ein Anwachsen der Kohlenstoffbildung ein. Gleichzeitig wurde zu Beginn der Regenerierung ein erheblicher Anstieg der Temperaturausschläge der unteren

GEHEIMHALTUNG

II 420
002913

Meßstellen, und zwar sowohl der in der Mitte als auch der mehr an der Randzone liegenden, festgestellt. Die Ursache dieser verstärkten Kohlenstoffbildung in der untersten Kontaktschicht kann noch nicht angegeben werden.

In den nächsten Tagen soll die Anlage stillgesetzt, die Reaktorfüllung ausgebaut und mit neuem Kontakt und neuem Steinmaterial unter Verwertung der beim Ausbau der 2. Füllung gemachten Erfahrungen neu angefahren werden.

chemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.NL – Hm.
40/2/7

Akten V8 2 II

13. März 1940.

Herren Prof. Martin — Dr. Zilly
Dr.Hagemann — Dipl.-Ing.Spiekr
Dir. Alberts — Dipl.-Ing.Stuhlpfarrer
Dr.Kolling

002914

In der Anlage überreiche ich eine Übersetzung betr. "Katalytische Crackung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen".

Dr. Fischer

A/5f 5000 1. 40 O. 19326

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Stpf/Hm.

40/2/7

V8
d

26. Februar 1940.

IN 428

Übersetzung

aus Journal of the american chemical Society
61 3571 - 3580 (1939).

002915

Die Katalytische Crackung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Von G.Egloff, J.C.Morrell, Ch.L.Thomas und R.S.Bloch.

Die thermische Zerlegung von langkettigen aliphatischen KW. ist durch nicht selektive Kettenspaltung, die vom Gesichtspunkt der Nützlichkeit nicht wünschenswert ist, charakterisiert; es wurden daher in einer kleinen systematischen Arbeit Katalysatoren entwickelt, welche eine selektive Kettenspaltung bewirken. Ein Rückblick auf das Arbeitsgebiet[1] führte zur Ansicht, daß schwer reduzierbare feste Oxyde die wirksamsten Katalysatoren für die Spaltung der C-C-Bindung sind. In der folgenden Arbeit wurde die Wirkung eines aktiven Al-Silikates auf die Reaktionen von n-Butylen, n-Pentylen, n-Octen, Ceten, n-Octan und Cetan unter Bedingungen studiert, welche einen Vergleich 1.) zwischen katalysierten und nicht katalysierten Reaktionen, einen Vergleich 2.) der Crackung von Paraffinen und Olefinen der gleichen Kettenlänge und 3.) der Homologen in den Paraffin- und Olefinreihen gestatten.

Reaktion von n-Butylen. Über die Isomerisierung einer Mischung von n-Butylenen zu Isobutylen in Gegenwart von Katalysatoren, welche Phosphorsäure auf verschiedenen Trägern enthält, wurde berichtet (2)(3). Frost und Mitarbeiter fanden, daß die reversible Isomerisierung von 1- und 2-Butylen der Gleichgewichtsgleichung

$$\log K_p = \frac{304}{T} 0.528 \pm 0.020$$

folgt. Bei 300° enthielt die Gleichgewichtsmischung gleiche Mengen von gerad- und verzweigtkettigen Butylenen.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

M1429
002916

In unseren Versuchen wurden die n-Butylene über den Katalysator bei Temperaturen von 385 bis 600° geleitet. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Isomerisierung von n-Butylen.

Ofentemp. °C		385	400	450	500	550	600	600
Vers.Dauer Std.		0,75	2	2	2	2	2	0,5
Strömm.Geschw.(Gas)		525	200	230	230	225	205	1160
Gew.%	höhersiedend.Prod.	14	20,2	24,3	20,5	14,4	8,9	12,7
	Gas	86	79,8	75,7	79,5	85,6	91,1	87,3
	leichte Gase (C_3u.kleiner)	2,8	7,2	13,1	17,1	21,0	31,4	15,7
	Isobutylen	8,0	11,6	14,1	15,9	15,0	14,2	17,1
C_4-Fraktion, % Isobutylen		9,6	16,1	22,6	25,6	23,3	23,8	23,8
Verh.Isobutylen/n-Butylen		0,11	0,20	0,33	0,40	0,37	0,38	0,34
Gas Analyse Vol.%	H_2	0,0	0,5	0,0	0,0	4,9	17,5	1,3
	CH_4	0,0	0,3	0,0	0,0	8,7	18,6	3,1
	C_2H_4	0,0	0,0	0,0	0,1	2,2	2,8	0,4
	C_2H_6	0,0	0,0	0,0	1,1	2,1	3,4	1,6
	C_3H_6	3,5	10,4	17,8	22,6	18,7	14,8	17,3
	C_3H_8	0,7	1,0	3,9	3,3	1,7	2,5	1,8
	i C_4H_8	9,2	14,1	17,7	18,7	14,4	9,8	17,8
	n C_4H_8	85,6	69,4	53,0	46,5	38,9	25,7	52,9
	C_4H_6		0,6	0,2	0,4	0,3		0,9
	C_4H_{10}	1,0	3,7	7,3	7,4	8,2	5,6	3,0

Augenscheinlich wird unter den angewendeten Bedingungen die Isomerisierung zu Isobutylen von einer bemerkenswerten Polymerisation zu höhersiedenden Produkten und einer Zerlegung zu leichteren Gasen begleitet. Die Ausbeute an Flüssigprodukten erreichte bei 450° ein Maximum von höchstens ungefähr 25 % (bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 - 230 Vol. Gas pro Vol. Katalysator in der Stunde). Die Ausbeute an leichten Gasen stieg gleichmäßig mit dem Steigen der Temperatur, sank aber scharf mit dem Steigen der Strömungsgeschwin-

- 3 -

M1430
002917

digkeit.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 - 230 war die Isomerisierung in einen Bereich von 450 - 600° nicht temperaturempfindlich. Die C_4-Fraktion des Produktes enthielt 24,1 ± 1,5 % Isobutylen. Die Gesamtisobutylenausbeute jedoch war bei einer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit bei 600° höher, da die Nebenreaktionen unterbrochen wurden, während der Isobutylengehalt des C_4-Produktes unverändert blieb. Die Tatsache, daß ein 5,7-faches Ansteigen der Strömungsgeschwindigkeit keine Änderung im Isobutylengehalt hervorruft, weist auf das Erreichen eines Pseudo-Gleichgewichtes hin; daß das wahre Gleichgewicht nicht erreicht wurde, wird durch das Verhältnis Isobutylen : n-Butylen, welches niemals 0,40 überschritt, angezeigt, obgleich entsprechend der Gleichung von Frost und Mitarbeitern (2) das Gleichgewichtsverhältnis zwischen 1.0 bei 300° und 0,66 bei 600° liegt.

Reaktionen von n-Pentylen. Das Studium über die katalytische Isomerisation wurde auf das nächsthöhere Homologe, das n-Pentylen ausgedehnt. Obwohl über die thermische Isomerisierung von 1-, und 2-Pentylen berichtet worden war (4), wurde die Arbeit vom gleichen Autor (5) in einer späteren Veröffentlichung nicht bestätigt; so daß kein zuverlässiger Nachweis einer solchen Isomerisierung weder einer thermischen noch einer katalytischen veröffentlicht wurde. Die "Zwischen-Isomerisierung" wurde jedoch endgültig festgestellt (4,5).

n-Pentene, welche durch katalytische Dehydrierung von n-Amylalkohol hergestellt worden waren, wurden bei 400° über den erwähnten Katalysator geleitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II gezeigt.

Tabelle II

Katalytische Zerlegung von n-Pentanen[x]

Ofentemperatur °C		400
Vers.Dauer Std.		0,75
Strömungsgeschwind.		3,2
Eingesetztes Pentan g		150
Prod. Gew.% vom Einsatz	Gas < 15°	7,6
	C_5 15 - 45°	71,7
	C_6 45 - 72°	7,7
	C_7-C_9 72-150°	3,8
	C_{10} u.Rückstand > 150°	5,1
	Verluste	4,1
Gasanalyse in Vol.%	H_2	4
	C_2H_4	3
	C_3H_6	5
	i-C_4H_8	34
	n-C_4H_8	28
	Cn H_{2n+2} (C = 2,21)	26

x) enthält maximal 12,5 % Isopentane.

Das Destillat der C_5-Fraktion wurde danach über einem Ni-Katalysator bei 100° hydriert. Es enthielt 62 % Isopentan und 18 % n-Pentan. Die Umwandlung von n-Pentylen in Methylbutylen betrug daher 53 % (?). Gleichzeitig wurden auch etwa 8 % Gas und 17 % höher als Pentylen siedende Produkte gebildet. Da das Molverhältnis von C_4 : C_6 der direkt erhaltenen KW ungefähr 1,2 betrug, scheint wahrscheinlich der größere Teil dieser KW durch Zersetzung von diesem Pentylen gebildet worden zu sein.

Reaktionen von n-Octen. n-Octene (durch katal. Dehydrierung von Octanol-2 gewonnen) wird beim Überleiten über den Katalysator nicht nur isomerisiert, sondern auch zerlegt. Die 20%ige Crackung bei 375° steht in auffallendem Gegensatz zu der 0,4%igen Reaktion von n-Octenen, welche

- 5 -

thermisch bei 364 - 369° von Engel und Senyan (8) erhalten wurden und an der 7%igen, die von dem gleichen Autoren bei 439 - 444° erhalten wurden. Die Ergebnisse der katalytischen Spaltung bei 375, 385 und 400° sind in Tab. XII zusammengestellt.

Tabelle XII

Katalytische Crackung von n-Octanen.

Ofentemperatur °C		375	385	400
Vers.Dauer std.		2,45	0,5	0,5
Strömungsgeschwindigk.		4,1	4,2	4,1
Eingesetztes n-Octan g		720	151	148
Kerbenhaltiges Flüssigk. g		446	125	117
Flüss. Prod.d.% von Einsatz	C_5+C_6+C_7, 10-95°	10,9	8,3	
	i-C_8 95 - 121,5°	58,2	69,5	
	n-C_8 >121,5°	20,6	14,7	
Gasform. Prod.	Gew.% d.Einsatzes	8,3	14,4 a)	17,5 a)
	Volumen nl	27,9	9,6	11,3
	Mol.Gewicht	30,6	31,1	31,3
	H_2	0,1	0,0	0,0
	CH_4	0,8	0,0	0,0
	C_2H_6	35,7	27,5	26,4
	C_3H_6	2,1	1,7	1,5
	C_3H_8	30,8	32,5	27,8
	i-C_4H_8	22,4	32,3	33,5
	n-C_4H_8	0,3	5,0	9,8
	C_4H_{10}	1,8	2,1	3,4
Verlaufe Gew.% v.Eins.				

a) Diese Ausbildungen entsprechen einer Anfangsperiode von hoher Aktivität.

Die Zusammensetzung der katalytisch erzeugten Gase steht in scharfem Gegensatz zu der von Engel und Senyan bei der thermischen Crackung erhaltenen. Das bei diesem Verfahren

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

bei 430 - 444° gebildete Gas enthielt über 90 % Propylen und Wasserstoff; das bei der katalytischen Crackung entstehende Gas enthält etwa 90 % Propylen und Butylen und nur kleine Mengen von leichteren Produkten als C_3-KW. Die Zusammensetzung des katalytisch erzeugten Gases ist unwahrscheinlich, auch wenn nur etwa gleiche Mengen von n- und i-Butylen vorhanden sind. Dies war besonders richtig bei dem Versuchen bei 395 bis 400°. Das Iso-Butylen konnte wenigstens auf 3 Arten gebildet werden: 1.) Direkte Spaltung von n-Octen in 2 gerad-ständigen Butylenen und nachherige Isomerisierung der n-Butylene. 2.) direkte Spaltung von n-Octen in 2 gerad-ständige C_4-Radikale, welche isomerisiert werden, bevor sie in den Olefin umgewandelt werden und 3.) Isomerisation der n-Octene zu Iso-Octenen und nachherige Spaltung des Iso-Octen zu Iso-Butylen.

Nachdem der Katalysator auch mit n-Butylen unter ähnlichen Bedingungen geprüft war, einen entsprechenden Mengen von Iso- und n-Butylen zu bilden, scheint die Hypothese 1.) unwahrscheinlich. Wir haben keinen direkten Beweis für oder gegen die Hypothese 2.) Da Iso-Octene isoliert wurden, ist der Zweifel gering, daß die Hypothese 3.) gute möglich wäre. Daher sind wir, obwohl wir die Hypothese 2 nicht ausschließen können, geneigt, die Hypothese 3 vorzuziehen.

Ein Studium der Destillationskurve der bei 395° erhaltenen Flüssigprodukte (Fig.1) kennzeichnet die Isomerisation der Octene; etwa 60° der Octenfraktion besteht aus Iso-Octenen, welche tiefer sieden als das Ausgangsprodukt, aber höher als irgendwelche C_8-Olefine. Beim Versuch bei 375° bestehen etwa 75 % der Octenfraktion aus Iso-Octen, wie Tab.III zeigt. Der bei dieser Arbeit verwendete Katalysator war wirksamer, konzentrierte als Endprodukt aber Temperaturen auf Benzole, welche nach Pelzer und Chalterm (3) ein Gemisch von 1,- und 2-Octen unter vergleichbaren Temperaturbedingungen geben mit längerer Berührungszeit in maximal 45 - 47 % Iso-Octen umwandelte.

Um die Destillate der bei 375° erhaltenen Iso-Octen-Fraktion zu bestimmen, wurde das unter 121,5° siedende Produkt in Segment 9 von 21 als Katalysator bei 100° und

- 7 -

100 Atü hydriert und das gesättigte Produkt in einer Normalen Kolonne mit 50 Böden destilliert (10). Die Destillationskurve ist in Fig.2 gezeigt. Aus dieser Destillationskurve und den Brechungsindices der einzelnen Fraktionen wurden folgende KW. als Hauptteile als möglich vorgeschlagen (11).

2,3,4-Trimethylpentan (Kiedep. 113,8°) entsprechend der ersten geraden (113,8 - 113,9°) mit dem niedrigen Index, welches zwischen 111,5 und 114,8° siedet, unter 3-Methyl-3 Äthylpentan (Siedep. 114°), wenn eine andere Möglichkeit dargestellt aber als wenig wahrscheinlich betrachtet wird.

2-Methylheptan (Siedep. 117,6°) entspricht der 2. geraden (117,0 - 117,1° corr.).

4-Methylheptan (Siedep. 118,0°) und / oder 3,4-Dimethylhexan (Siedep. 117,9°). Die bei 117,0 - 118,0° (corr.) siedende Fraktion hat einen Brechungsindex (n_D^{20} = 1,3987) welcher anzeigt, daß sie wahrscheinlich eine Mischung von 2-Methylheptan (n_D^{20} = 1,3936) und von einem oder von beiden obengenannten war (n_D^{20} = 1,3925 bzw. 1,4000). Die enthalte wenniger wahrscheinlich 3, Xthylhexan (Siedep. 118,5°, n_D^{20}= 1,4016) und möglich 3-Methyl-3-Äthylpentan (Siedep.118,2° n_D^{20} =1,4001 zu enthalten.

3 Methylheptan (Siedep. 119,0 n_D^{20} = 1,3998). Die bei 118,0 - 118,8° (corr.) siedende Fraktion hatte einen Brechungsindex n_D^{20} = 1,3988, welcher also die wahrscheinliche Mischung und die von 118,8 - 119,8° (corr.) siedende Fraktion mit einem Index n_D^{20} = 1,3997. Im 3-Methylheptan war enthalten die dieses Bereich siedende Octan mit einem Brechungsindex unter 1,4 ist, welchen unwahrscheinliche Mengen dieser KW. vorhanden gewesen sein.

Das Gesamtbild zeigt, daß der Methylrest offen vorgebildete Isomerisierung der n-Octane in Methylheptane, Dimethylhexane und Trimethylpentane, wahrscheinlich durch Verschiebungen von Alkylgruppen oder von Wasserstoffatomen, beinhaltet. Die iso-Octane spalten dann unter der Einwirkung des Katalysators gewöhnlich an n- und i-Butanen an Propylenen und an Pentanen.

- 8 -

Das Octenprodukt wurde hydriert und in einem iso-Octan-Schnitt, von 106 - 119° (corr.) siedend, fraktioniert. Die A.S.T.M.Oktanzahl dieses Schnittes war 48.3; von n-Octen (hergestellt durch Hydrierung von n-Octen, welches zu diesem Versuchen verwendet worden war) war sie in der gleichen Maschine = 20. Weiter ist es sicher, daß das C-Skelett des Octen geändert wurde, da im allgemeinen bei einem Paraffin mit gegebenem Molekulargewicht eine höhere Octanzahl mit einem weit höher verzweigten Isomeren verbunden ist.

Octen - Synthese.

Aus einer Arbeit über thermische Reaktionen mit Octen bei 350 bis 725° folgern Smith und Hinshelwood (12), daß bei tieferen Temperaturen olefinische Produkte vorherrschen, während bei höheren Temperaturen allgemeine und aromatische KW. in steigendem Maße gebildet werden. Das Maximum der Bildung von olefinischem Octen (45 - 48 % des gesamtgasförmigen Produktes) liegt bei 575 bis 700°, während der Beginn der Crackung in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 450 bis 550° liegt. Wigh und Calkins (13) fanden, daß metallische Katalysatoren die Temperatur, bei denen die Reaktion beginne, erniedrigten.

Mit dem in dieser Arbeit benutzten Katalysator mögte Octen den Beginn der Reaktion bei 350° mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von 4. Die Ausbildung neuer Atombindungen war nur 0,07 %, aber 8 % des Produktes (wenn man einen großen Wasserstoff-Verschluß) existierten als 8° tiefer als das Ausgangsmolekül (bei Siedepunkt). Bei 350° waren etwa 3,5 % des Octens schon an Graphit und Koks gegangen, aber von den restlichen 96,5 % bestanden etwa 50 % aus 8° tiefer als das Ausgangs-Octen. Dieses Produkt dürfte zum überwiegenden Teil aus Isomeren bestehen, da keine geradkettigen Produkte vorhanden waren, wie sie die Bildung von 1- und 2- Octenen verbindet. In Versuch A 331 wurde die tiefer siedende Reaktionsflüssigkeit bei 350° unter denselben Bedingungen nochmals gecrackt und die für den Originalocten angewandte Zeit, um 50 % Umsatz zu erhalten, um das 4 fache überschritten. Diese Tatsachen erlauben die weiteren Folgerungen zu treffen, daß auch das n-Octenmolekül

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 9 -

EH 1430

002923

Durchschrift

SAFETY FILM

Es muß darauf hingewiesen werden, daß das Verhältnis von niedrigsiedendem Benzolgemisch in der C_{16}-Fraktion mit steigender Temperatur wächst bis in der Benzolendfraktion das C_{16}-Paraffin praktisch kein Cetan mehr gebildet hat.

Um den Verlauf der Reaktion zu übersehen, wurden die tiefer siedenden Produkte anders als Benzolgemische in Mol% vom ungesättigten Cetan ausgedrückt. Die Resultate sind in Tab.V dargestellt.

Tabelle V.

Tiefe der Cetanspaltung.

Ofentemperatur °C		390	390[b]	450	470
Spaltung %		6,1	17,3	33,3	61,6
	C_2	0,0	0,4	0,0	0,0
	CH_4	0,0	0,3	0,0	0,0
	C_2H_4	0,2	0,0	1,6	0,0
	C_2H_6	0,0	0,2	0,3	0,0
Mole	C_3H_6	3,9	4,0	9,2	25,0
pro	C_3H_8	0,4	1,2	0,3	2,4
100	C_4H_8	4,7	7,0	10,2	21
Mole	C_4H_{10}	0,4	0,0	10,4	10
das	C_5H_{10}	10,2	0,1	3,4	5,0
ge-	C_5H_{12}	10[b]	10,0[b]	20,6	36
spaltete	C_6	14,7	10,2	25,1	40
Cetan	C_7	10,0	10,3	23,7	38
	C_8	20,3	27,0	20,6	24
	C_9	27,2	21,0	20,3	16
	C_{10}			17,3	
	C_{11}	51,4	38,0	10,7	10
	C_{12}			10,0	
	C_{13}				6,2
	C_{14}	11,6	6,7	13,0	0,0
	C_{15}	0,0		0,0	0,0
	Gesamt	100,0	155,5	200,0	210,0

a) aus niedrigsiedigem Benzolgemisch, b) wovon nur 10,0% [illegible] gebildet wurden, c) wovon nur 6,0% [illegible] gebildet wurden.

FX1 40925
FX1 4380

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Durchschrift

A/5 200 000 VI. 59

Durchschrift

Ceten und dem niedrigen siedenden Kondensat gefunden wurde, zeigt, daß die Produkte, die von Ceten abgeleitet sind, den gleichen sind, wie die aus Äthylencyclen und sie bestätigt die Annahme, daß die Ursache der Verschiedenheit durch eine Isomerisierung eingeleitet wird.

Die Destillationskurven (erhalten mit einer Kompressions-Einheit mit 17 Atm) der bei 400° und 450° gewonnenen hydrierten Kondensate (Fig.4 Nr. 5) zeigen bei dem gleichen Temperaturen gewöhnliche Stufen; doch sind die tiefer liegenden Gerade bei der 450° Kurve kürzer und die höher liegenden länger, was einer weiteren Crackung der höher siedenden Produkte entspricht. Dieser Steigerung der Menge der tiefer siedenden Produkte ist wahrscheinlich auch für die gefundenen höheren Octanzahlen im ungereinigten wie im hydrierten Benzin, das bei 450° hergestellt wurde, verantwortlich, wenn man es mit dem 400°-Produkt vergleicht (vgl.Tab.IV).

Die gerade Teile der Destillationskurven zeigen das Vorhandensein von Isooctan (99°), 2 Methylpentan (60°), möglicherweise 3-Methylpentan (63°), 2,3-Dimethylbutan (58°), die Methylhexane (90 - 92°) möglicherweise auch 2,3-Dimethylpentan (90°), die Methylheptane (117 - 119°), möglicherweise auch 2,3 Dimethylhexan (116°), die Methyloctane (ca.140°), die Methylnonane (ca. 160 - 165°) oder Dimethyloctane (ca.136-160°) und die Methyldecane oder Dimethylnonane (ca. 175 - 185°) an. Die Brechungsindices und die Siedepunkte von 450°-Produkt sind in Tab.VII angegeben.

Tabelle VII.

Verschiedene Kohlenwasserstoffe, die im Benzin aus Ceten mit 450° erhalten wurden.

Verbindung	Siedepunkt °C 760 mm	n_D^{20}	Dichte d_4^{20}
Isooctan	97,5-99,2	1,3913	69,4
2-Methylpentan	58,5-60,0	1,3715-1,3736	65,2
3-Methylpentan	62,5-64,0	1,3765	66,4
2,3-Dimethylbutan	57,5	1,3880	66,0
Methylhexane	90-92	1,3855	69,0
Methylheptane	117-119	1,3925	71,0
(2,3-Dimethylpentan)	89,5	1,3903	71,0

Es ist bemerkenswert, daß beim katalytischen Hydrieren von n-Paraffinen in irgendeiner Position den Benzolring aufbrechen, was beweist, daß beide bei der Spaltung von Ceten entstehenden Spaltstücke isomerisiert sind.

Es ist erwartet war (4), daß die thermische Spaltung vorwiegend in α-Stellung zur Doppelbindung stattfindet (eine Beobachtung, die im vorliegenden Falle, Arbeit mit der Abwesenheit homologischer Ketone genügender Reinheit, die weniger als 3 C-Atome enthalten, hervorgeht) und da wahrscheinlich aus Tab.VI klar hervorgeht, daß die Spaltung in gleicher Weise bei jeder C-C-Bindung der Kohlkette (ausgenommen bei dem drei endständigen Bindungen) stattfindet, können wir annehmen, daß Ceten hauptsächlich entsprechend den folgenden aufeinanderfolgenden Stufen katalytisch gespalten wird: 1.) Isomerisierung von Ceten zu tiefer siedenden verzweigtkettigen Ketonen entweder mit oder ohne Wanderung der Doppelbindung, 2.) Spaltung der Kette in gleicher Weise an jeder Bindung der Kohlkette mit Ausnahme der den Ester enthaltenden, 3.) Isomerisierung von einem normalen flüssigen, olefinischen Produkt zu Isoolefinen und 4.) bei längerer Verweilzeit oder bei höherer Temperatur schnellere Spaltung der Primärprodukte mit längeren Ketten wie bei den Stufen 2 und 3, so daß die Menge der Produkte mit weniger als 8 C-Atomen zunehmen, während die Mengen mit mehr als 8 C-Atomen abnehmen.

Es soll weiter darauf hingewiesen werden, daß geringe Mengen von gesättigtem Produkten gebildet wurden, und daß auch Kohlenstoffdioxyd entweder Aldehyde (stets vorhanden angetroffen), Acetylene, Cyclohexane oder Aromaten im Produkt entstehen können. Andererseits erklärt die geringe Menge dieser Nebenreaktionsbildung im Vergleich die Bildung einer relativen Menge Wasserstoff und einem Teil der olefinischen Produkte zu hydrieren.

Zusammenfassung = Schluß.

Eine kritische Arbeit gab neben einer Literaturübersicht über die katalytische und pyrolytische Spaltung

- 14 -

von n-Octan (15, 16). In keiner der katalytischen Arbeiten wurden feste Oxyde als Katalysatoren verwendet, von dem pyrolytischen Arbeiten ist die von Meyer-Heuer (16) die vollständigste und sie ist unter ähnlichen Temperaturbedingungen wie die vorliegende Arbeit ausgeführt, so daß die Resultate vergleichbar sind.

Die katalytische Zerlegung von n-Octan wurde bei 525, 540, 555 und 570° mit einer Flüssigkeits-Strömungsgeschwindigkeit von 4 Volumen fl. Octan pro Vol.Katalysator in der Stunde durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Katalytische Crackung von n-Octan.

Ofentemperatur °C	525	540	555	570
Versuchsdauer Std.	0,5	0,5	0,5	0,5
Strömungsgeschwindigkeit.	4,1	4,3	4,2	4,2
Eingesetztes n-Octan g	144	158	167	167
Durchgew.Flüssigkeit g	141	148,4	142	128
Gew.% des Einsatzes	1,8	2,7	4,9	5,4
Vol.% in n 1	2,0	2,9	4,1	5,7
Mol.Gew.	34,5	36,8	38,5	38,7
H_2	16,3	15,1	12,9	9,0
CH_4	34,9	32,5	8,8	4,1
C_2H_6	20,3	19,0	13,3	12,6
C_2H_4			7,2	7,0
C_3H_8	25,7	32,4	20,4	34,5
C_3H_6			18,3	11,5
Vol.% C_4H_{10}	2,8	7,3	5,1	6,1
C_4H_8			12,4	8,3
C_5H_{12}			3,5	4,9
C_5H_{10}				
Verluste Gew.% des Eins.	0,0	-0,7	-1,0	0,0

a) Summenformel: Zahlen 2,10. b) einschließlich n-Butylen;
c) Summenformel: Zahlen 2,12
d) Diese Zahl ist Filmverlust, gelöste Gas, welches etwa 1 - 2 %
vom Octan-Einsatz betrug.

- 15 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Da nur wenig Material angewendet und wenig Zersetzungsprodukt erzielt wurde, wurde eine vollständige Analyse nur bei dem 370°-Versuch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.IX zusammen mit vergleichbaren, thermischen Resultaten, welche aus den Angaben von Herrmann errechnet wurden, zusammengestellt.

Tabelle IX.

Katalytische und pyrolytische Crackung von n-Octan.

	katalytisch	thermisch pyrolytisch
Ofentemperatur °C	370	370
Umsetzungsgrad ges.	1,0	10,7
Spaltung %	11,0	19,4
Molgewicht pro Mole gasf. Octan	2,4	3,2
Vollständige Analyse des Produktes: Mole pro 100 Mole gecrackten Octan	H_2 13	0,3
	CH_4 9	17
	C_2H_4 19	25
	C_2H_6 11	8
	C_3H_6 32	45
	C_3H_8 10	0,5
	C_4H_8 22	10
	C_4H_{10} 7	1,3
	C_5 73	72
	$C_6 + C_7$ 16	23
Verlust ber.% vom Einsatz	2,2	0,8

Obgleich der Grad der Umsetzung in den beiden Versuchen beträchtlich differiert, ist ein Vergleich gerechtfertigt, weil nach Herrmanns Folgerung, daß über die gleichbleibende Umsetzung die Analyse des Produktes die gleiche wäre, wenn die Umsetzung von 10 auf 33 % gesteigert wurde, [illegible] und daß sie sich nur wenig von der bei 370° erhaltenen unterscheidet.

- 16 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

möglich", 11 % Ausbeute erreicht wurden. Vollständig frei von unerwünschten Analysen von Kleinow und Shanks (17) über 11 % Ausbeute bei 270° ohne gute Kontrolle der von Storch an 1% Ausbeute bei der gleichen Temperatur, indem sie zeigte, daß im wesentlichen die gleichen Resultaten über einen weiteren Temperatur- und Druckbereich erhalten wurden.

Aus Tab.IX geht hervor, daß die synthetische Fraktion eine größere Menge Methan, Äthan und Äthylen liefert als die hydrierende und geringere Mengen C3- C4- und Normalbenzin. Ferner geht aus den Arbeiten von Kleinow und von Kleinow und Shanks hervor, daß zur Erzielung einer synthetischen Ausbeute von 11 % bei 270° ohne Zwischengas von 7 bis 8 Atm. nötig sein dürften. Der Kohlenoxydumsatz würde daher die Restlaufzeit auf 77 oder 70, so daß natürlich berücksichtigt, daß die n-Olefine so-viel schneller reagiert werden, daß bei 275° zweimal so viel gecrackt wer wie n-Olefine bei 270° bei der gleichen Einsetzmenge.

Kobalt - Synthese.

Die Thermofuhs (12, 13) und die katalytische (19) Crackung von Cetan wurde von Smith und Mitarbeitern studiert, welche feststellten, daß in Abwesenheit des Katalysators die Kohlenstoffkette ohne Unterschied an irgendeinem Punkt gespalten wurde, daß sich aber mit steigender Temperatur der Punkt der Spaltung dem Ende der Kette näherte. Die Verwendung von Quarz oder Bimsstein als Füllkörper erniedrigte die Crackungstemperatur etwas. Diese Temperaturerniedrigung ist wahrscheinlich eher durch eine katalytische Wirkung der Oberfläche als durch irgendeine katalytische Eigenschaft von Quarz oder Bimsstein begründet. Die von Smith studierten katalytischen waren Bentonit (s.Anhang), Ni auf Kieselgur, Fe-Spänen und Kieselgur und Cu-Spänen auf Kieselgur. Die Ergebnisse sind in Tab.X angegeben. Solche katalytische Reaktionen sind mit der gegenwärtigen Arbeit nicht vergleichbar.

In dieser Arbeit wurde Cetan katalytisch bei 290°

mit einer Flüssigkeits-Strömungsgeschwindigkeit von 4 gearbeitet. Wegen der geringen Reaktionswärme und der begrenzt umsetzbaren Menge Cetan wurde das mit dem ersten Durchgang zurückgewonnene Cetan (das in Originalqualität anfällt) zurückgeleitet und das vom zweiten Durchgang zurückgewonnene wiederum zurückgeleitet. Die anfallenden Flüssigprodukte der drei Durchgänge wurden vereinigt und hydriert. Die Gase wurden getrennt analysiert, zeigten jedoch in wesentlichen die gleiche Zusammensetzung. Die zusammengefaßten Resultate sind in Tab.X und XI gezeigt.

Tabelle X.

Zeitkurvenmäßige Analyse von Cetan bei 450°.

Dauer Std.	0,75
Strömungsgeschwindigkeit cc/cc.Kontakt/Std.	4,0
Gesamt-Cetan-Einsatz	3000
Flüssigprodukt > 10° Gew.% d.Einsatz	88,5
Benzin 10 - 200° " "	6,0
Zwischenfraktion 200° (750)-146° (13 mm)	3,6
Cetan 144 - 147° (13 mm)	78,5
Rückstand	1,4
Gasförm. Produkt	
Gew.% vom Einsatz	11,1
Vol. n.l.	147
Mol.Gew.	48
Verbrauch Gew.% vom Einsatz	0,4