Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002932

- 18 -

N 1445

Tabelle XI.

Produkte der Oxosynthese.

Produkt	Vol.%	Mole pro 100 Mole eingesetztes Olefin
C_2	1,5	3,7
C_3	1,7	4,3
C_4	1,0	2,4
C_5	2,0	4,9
C_6	32,5	83
C_7	12,6	31
C_8	11,5	28
C_9	21,0	51
C_{10}	16,0	39
C_{11}	42	103
C_{12}	28	69
C_{13}	11	27
C_{14}	19	46
C_{15}		11,4
C_{16}		10,5

Benzin

a) eingesetztes Mol.Gew. 130
b) " " 196

Aus der Tabelle, die nur 100 Mole ge-
brauchten Olefin enthält und 200 Mole Reaktionsprodukte ergibt,
ersieht man, daß hier, daß die Reaktionsprodukte
Primärprodukte sind und es neben diesen praktisch
nur Hydrierung wurde. Es ist deutlich
reagierende Mol annähernd je ein Mol
bereich des Benzins gibt, während
lyse für die Bildung von
wird. In dieser Hinsicht
denen von Smith (12, 13)
seine Produkte an dem
- 19 -

A/5 200 000 VI. 29 Durchschrift

Setzung ein Abbrechen der endständigen Gruppen unter Bildung von Methan und Äthylen mol. Obgleich genaue Vergleiche mit der Arbeit von Gault wegen der Unvollständigkeit seiner Angaben nicht möglich sind, scheint es, daß bei dem in seinem und gefüllten Rohren durchgeführten Versuchen höhere Temperaturen und längere Berührungszeiten benötigt werden, um den in unseren Experimenten gefundenen Grad der Umsetzung zu erreichen.

Das Übergewicht von kleinen Molekülen in der vorliegenden Arbeit und die analytischen Daten zeigen, daß entweder die primären Reaktionsprodukte weniger beständig sind als das Cetan selbst, und daß sie zu 75 - 100 % in gasförmige Produkte im Vergleich mit der 70%igen Umsetzung von Cetan umgewandelt werden, oder daß das Cetan-Molekül an mehreren Stellen gleichzeitig angegriffen wird.

Die größere Beständigkeit von n-Cetan in Vergleich gegen Cetan geht aus seiner 15%igen Zersetzung mit dem Chromoxyd-Katalysator, der gleichem Strömungsgeschwindigkeit und bei einer um 70° höheren Temperatur (370°) also die für die 70%ige Zerlegung von Cetan benötigt wird, hervor.

Das hydrierte Benzin der Cetan-Spaltung hat eine A.S.T.M. Cetanzahl von 70. Die Destillation des hydrierten Produktes in einer Dampfmantel-Kolonne mit 17 theoretischen Böden gab eine in Fig.3 gezeigte Destillationskurve und zeigte die Anwesenheit von Isopentan (Kochp.28°), n-Pentan (Kochpkt.36°), 2-Methylpentan (Kochp.60°), n-Hexan (Kochpkt.69°) und 2-Methylhexan (Kochp.90°) und 2-Methylheptan (Kochp.99°) und 2,5-Dimethylpentan (Kochp.80°) konnte auch verschiedene Mole n-Heptan neben verschiedenen anderen, wegen der geringen verfügbaren Menge Benzin konnten leider einzelne Bestandteile nicht bestimmt werden. Isopentan, Isohexan in Isoheptan waren in größeren Mengen als die entsprechenden Normalverbindungen vorhanden.

- 20 -

Experimenteller Teil.

Materialien.

Äthylen wurde durch Dehydrieren von Äthanol über aktivierte Kontakte gewonnen. Eine Tieftemperatur-Destillation ergab folgende prozentuale Zusammensetzung: C_3 zu 0,2 1-Butylen 13,2, 2-Butylen 86,8 C_5 und höhere zu 0,0. Eine kleine Menge Iso-Butylen und Butan können noch vorhanden gewesen sein. Die C_4-Fraktion enthielt in flüssiger Phase Peroxide 1,8% und in 97%iger konzentrierter H_2SO_4 Absorption.

Isobutylen wurde aus einem entsprechenden Gemisch (134,0 bis 138,0°) von Isobuten, Isopentan durch Verätherung über aktivierte Kontakte bei 60° gewonnen. Die Destillation wurde von einer wirksamen Kolonne getrennt und über KOH in einer Brühe'schen (10) Kolonne mit 50 Böden destilliert. Die in dieser Arbeit verwendete Fraktion siedete von 30 - 31° und hatte einen Brechungsindex n_D^{20} = 1,3781 in Übereinstimmung mit dem Literaturwert n_D^{20} = 1,3777 (20). Nach der Hydrierung war der Brechungsindex n_D^{20} = 1,3776 in Übereinstimmung mit dem Literaturwert für n-Pentan von n_D^{20} = 1,3776. Eine Destillation mit einer Kolonne von 17 theoretischen Böden zeigte ein Maximum von 10,0% Isopentan und ein Minimum von 87,5 % n-Pentan an.

Äthylen und Äthylen. Die bei den Versuchen bei 380 und 400° verwendeten Gemische wurden durch Verdünnung von Äthylen-Äthanol über aktivierten Kontakt bei 400° gewonnen und durch Destillation durch eine Drehbandkolonne gereinigt. Die Destillationsanlage mit einer Kolonne von 60 cm Länge = 70 theoretischen Böden hat sich bewährt. Destilliert wurde bei einer Kopftemperatur von weniger 121° und 7,5 g über 122°. Der Brechungsindex war n_D^{20} = 1,4131. Der bei Versuch bei 370° benutzte Gemisch war die Fraktion der obigen Anlage, welche bei 121,5 - 122,0° siedete und einen Brechungsindex von 1,4133 hatte.

- 21 -

Das n-Octen wurde durch Destillieren des mit der Hempel-Kolonne gewonnenen Schnittes vom n-Octen gewonnen und hatte einen Brechungsindex n_D^{20} = 1,3978 in Übereinstimmung mit dem Literaturwert n_D^{20} = 1,3980 (11). Der Schmelzpunkt war - 90°.

Octen. Dupont Diesel Standard Octen wurde ohne jede weitere Reinigung verwendet.

Octen. Dupont Octen (Isom.) wurde im Vakuum in einem Claisen-Kolben mit einem 6 Boll (15 cm) Vigreux-Aufsatz destilliert und die bei 148 - 151° bei 7 mm (d_4^{20} = 0,770) siedende Fraktion wurde für diese Arbeit verwendet. 13,5 % tiefer siedende und 12 % höher siedende Anteile wurden verworfen. Alle Analysen des Vakuumdestillates wurden im gleichen Claisen-Kolben wie oben beschrieben ausgeführt.

Zweckmäßige Arbeit. Der Rührer wurde mit einer Kupferdichtung (22) in einem elektrisch geheizten Vorratsraum aus rostfreiem Stahl in Röhrenform bei einer Temperatur gepumpt, so daß der entstehende Dampf die Reaktionstemperatur hatte und von da in einen 100cm großen Reaktionsraum aus rostfreiem Stahl, welcher mit 6 - 10 Kugeln großen Kontaktkörnern in einer Länge von 15 cm gefüllt war. Obwohl der Kontaktraum in einem elektrisch geheizten Aluminiumblock gehalten wurde, der auf eine ± 1° konstante Temperatur gehalten wurde, schwankte die tatsächliche Temperatur im Kontaktraum (die mit einem beweglichen Thermoelement gemessen wurde) der Reaktion entsprechend, beträchtlich. Z.B. war die Reaktion in Versuch mit Octen bei 450° endotherm und es entstand ein Temperaturabfall von 40° unter dem oberen und dem unteren Teil des Reaktionsraumes. Bei dem Octen-Versuchen war in ersten Teil der Reaktionszone ein Temperaturanstieg zu beobachten auf wahrscheinlich exothermen Teil folgte, so daß, obgleich der Ofen auf 450° geheizt war, die tatsächliche Temperatur im Katalysator zwischen 440 und 470° schwankte. Auch in dem Äthylenversuchen wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Um diese verschiedenen Temperaturschwankungen zu erklären, wurde eine Reihe von Hypothesen erwogen, aber keine von ihnen war befriedigend.

- 22 -

Die Reaktionsprodukte wurden durch einen Wasserkühler geleitet und durch einen senkrechten Rückflußkühler mit Eis, der auf einem Sammelgefäß für das Flüssigprodukt aufgesetzt war. Die Gase wurden mittels einer kombinierten Tieftemperatur-Destillation und Absorptionsanalyse untersucht. Bei der Butylen-Analyse wurde für die Absorption von iso-Butylen 63%ige Schwefelsäure und für die Absorption von n-Butylen 87%ige Schwefelsäure benutzt. Der kondensierbare Teil der Gase wurde in einer Trockeneis-Trichlor-Äthylen-Falle gesammelt und die C_5 und höher siedenden KW. mit der früher beschriebenen (21) Kolonne durch Tieftemperatur-Destillation festgestellt. Das im Flüssigprodukt gelöste Gas wurde in der gleichen Kolonne abgetrennt und gesondert analysiert, obgleich in manchen Fällen eine gewichtsmäßig zusammengesetzte Probe von allen gasförmigen Produkten analysiert worden war. Für die Bestimmung von Butadien (23) wurde die Absorption in Maleinsäure benutzt.

Die Reaktionsprodukte wurden durch einen Wasserkühler geleitet und durch einen senkrechten Rückflußkühler mit Eis, der auf einem Sammelgefäß für das Flüssigprodukt aufgesetzt war. Die Gase wurden mittels einer kombinierten Tieftemperatur-Destillation und Absorptionsanalyse untersucht. Bei der Butylen-Analyse wurde für die Absorption von iso-Butylen 65%ige Schwefelsäure und für die Absorption von n-Butylen 87%ige Schwefelsäure benutzt. Der kondensierbare Teil der Gase wurde in einer Trockeneis-Trichlor-Äthylen-Falle gesammelt und die C_5 und höher siedenden KW. mit der früher beschriebenen (21) Kolonne durch Tieftemperatur-Destillation festgestellt. Das im Flüssigprodukt gelöste Gas wurde in der gleichen Kolonne abgetrennt und gesondert analysiert, obgleich in manchen Fällen eine gewichtsmäßig zusammengesetzte Probe von allen gasförmigen Produkten analysiert worden war. Für die Bestimmung von Butadien (23) wurde die Absorption in Maleinsäure benutzt.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

01450

002937

Zusammenfassung.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, die bei atmosphärischem Druck in Gegenwart von aktivierten Aluminium-Silica-Katalysatoren gecrackt wurden, zeigte folgendes Verhalten:

1.) Eine Mischung von 1 u. 2 n-Butylen wurde im Temperaturbereich zwischen 385 und 600° weitgehend isomerisiert, wobei gleichzeitig Polymerisation und Crackung eintraten. Zwischen 450 und 600° war der iso-Butylengehalt der den Ofen verlassenden C_4-Fraktion 34,1 ± 1,5 %.

2.) Das n-Pentylen zeigte Reaktionen ähnlich denen des Butylens bei Anbeuten von 50 % iso-Pentylen bei 400°.

3.) Eine Mischung von n-Octylenen erlitt sowohl katalytische Isomerisierung zu iso-Octylen als auch katalytische Spaltung zu gasförmigen Produkten, die hauptsächlich aus gleichen Betrügen n- und iso-Butylen bestanden. Die Resultate sind mit der Annahme in Übereinstimmung, daß vor der Crackung eine Isomerisation verläuft. Im Temperaturgebiet von 375 - 400° erreicht man 80 % Umwandlung.

4.) Die Primärreaktion beim Cracken im Bereich von 300 - 450° war eine Isomerisierung zu iso-Hexen-Resten. Die folgende Reaktion war eine Crackung zu niedrigen siedenden Olefinen, begleitet von einer Isomerisierung der n-olefinischen Produkte zu iso-Olefinen. Das iso-Hexen-Isomer wurde katalytisch etwa 3 mal so schnell gecrackt wie das Octen selber.

5.) n-Octan wurde katalytisch etwa 7 - 8 mal schneller gespalten als thermisch. Die katalytischen Spaltprodukte enthielten mehr C_3 bis C_7-Kohlenwasserstoffe und weniger Methan, Äthan und Äthylen als die thermischen Spalt-

- 24 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002938
11481
X1454

produkte. Die Temperatur für die katalytische Spaltung des Cetens war ca. 200° höher als die für die Spaltung des Cetens erforderliche.

6.) Cetan wurde katalytisch hauptsächlich zu C_3, C_4 und C_5-Kohlenwasserstoffen aufgespalten. Die Crackprodukte im Siedebereich des Benzins enthielten sowohl verzweigte als auch geradkettige Kohlenwasserstoffe in Gegensatz zu den Produkten der Cetenspaltung, die in wesentlichem alle verzweigtkettig waren.

Obwohl das Verhalten beim thermischen Cracken von Cetan und Cetan ganz ähnlich ist, ist Cetan doch wesentlich stabiler gegen das katalytische Cracken als Cetan. In beiden Fällen sind die Spaltprodukte der katalytischen Crackung ganz verschieden von denen der thermischen Crackung.

Anmerkungen.

(1) Egloff and Alech, Proc.Second World Petroleum Congr. Paris, France, 2 (II), 461 (1937).

(2) Frost, Rudkovskii and Serebryakova, Compt.rend.acad.sci. U.R.S.S. (N.S.) 4, 373 (1936); Serebryakova and Frost, J.Gen. Chem. (U.S.S.R.) 7, 122 (1937).

(3) N.V. Nederlandsche Petroleum Maatschappij, French Patent 823, 545, Jan.21, 1938.

(4) Hurd, Ind.Eng.Chem. 26, 51 (1934).

(5) Hurd, Goodyear and Goldsby, This Journal, 58, 235 (1936).

(6) Norris and Reuter, This Journal, 49, 2626 (1927).

(7) Wenn man 12,5 % Isopentane, die im Ausgangsmaterial vorhanden sind waren, abrechnet; vgl. experimenteller Teil.

(8) Hugel and Szayna, Ann.combustibles liquides 1, 781 (1926).

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

(9) Petrov and Cheltsova, Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.15, 79 (1937).

(10) Braun, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 8, 224 (1936).

(11) Grosse and Egloff, "Physical Constants of Paraffin Hydrocarbons," published by Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., 1938.

(12) Gault and Altchidjian, Compt. rend., 178, 2092 (1924); Ann.chim., (10) 2, 209 (1924); Gault, Hessel and Altchidjian, Compt. rend., 178, 1562 (1924).

(13) Hugel and Goldthorpe, Ann. combustibles liquides, 3, 613 (1928).

(14) Tongberg, Quiggle and Fenske, Ind.Eng.Chem., 26, 1212 (1934).

(15) Egloff, "Reactions of Pure Hydrocarbons", Reinhold Publishing Co., New York, 1937.

(16) Marschner, Ind.Eng.Chem., 30, (1938).

(17) Dintses and Zherko, J.Gen.Chem. (U.S.S.R.), 6, 68 (1936).

(18) Gault and Hermann, Ann.combustibles liquides, 1, 77 (1926); Gault and Hessel, Compt. rend., 179, 171 (1924); Ann. chim. (10) 2, 319 (1924).

(19) Gault and Sigwalt, Ann.combustibles liquides, 2, 309, 543 (1927).

(20) Leendertse, Tullenars and Waterman, Rec.trav.chim., 53, 715 (1934).

(21) Thomas, Mikeh and Hookstra, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 10, 153 (1938).

(22) Tropsch and Mattox, Ind.Eng.Chem., 26, 1338 (1934).

(23) Tropsch and Mattox, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 6, 104 (1934).

A/5 200 000 VI. 39

M1453
002940

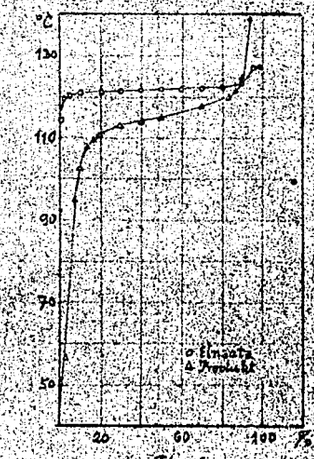


Fig. 1
Katal. Spaltung v. 1- u. 2-Octen bei 385 °C

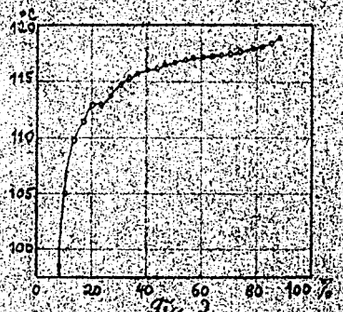


Fig 2
Hydr. Gutes Isooctan aus 1- u. 2-Octen bei 375 °C

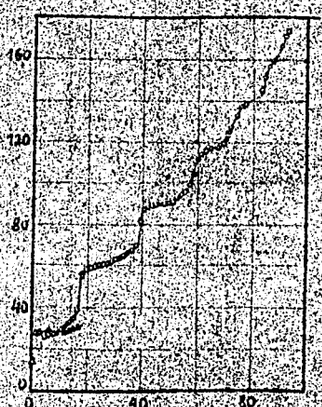


Fig. 5
Hydriertes Benzin aus der katal. Crackung von Cetan bei 450°

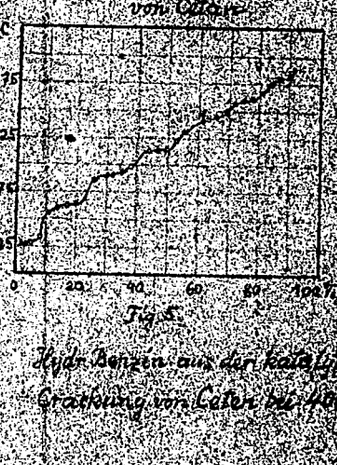


Fig. 3.
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung von Cetan

Fig. 5.
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung von Cetan bei 400°

...rchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Stpf/Mn.

Trommsdorff

26. Februar 1940.

002941
11454

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

Die Katalytische Crackung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Von G.Egloff, J.C.Morrell, Ch.L.Thomas und H.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 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, Octen, n-Octan und Octan 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

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

002942
DK1455

In unseren Versuchen wurden die n-Butylene über dem 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
Strüm.Geschw.(Gas)		525	200	230	230	225	205	1180
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	14,0	17,3
	C_3H_8	0,7	1,0	3,9	3,3	1,7	2,3	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	46,3	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 konsekutiven 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. Kntalysator in der Stunde). Die Ausbeute an leichten Gasen stieg gleichmäßig mit dem Steigen der Temperatur, sank aber scharf mit dem Steigen der Strömungsgeschwin-

- 3 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

digkeit.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 - 230 war die Isomerisierung in einem 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 einmütig 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.

A/5 200 000 VI. 39. Durchschrift

Tabelle II

Katalytische Zerlegung von n-Pentenen[x])

Ofentemperatur °C		400
Vers.Dauer Std.		0,75
Strömungsgeschwind.		3,2
Eingesetztes Penten 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
		4
Gasanalyse in Vol.%	H_2	3
	C_2H_4	5
	C_3H_6	14
	i-C_4H_8	24
	n-C_4H_8	28
	Cn H_{2n+2} (D = 2,21)	26

x) enthält maximal 12,5 % Isopentene.

Das Destillat der C_5-Fraktion wurde danach über einen Ni-Katalysator bei 100° hydriert. Es enthielt 82 % Isopentan und 18 % n-Pentan. Die Umwandlung von n-Pentylen in Methylbutylen betrug daher 53 % (7). Gleichzeitig wurden auch etwa 8 % Gas und 17 % höher als Pentylen siedende Produkte gebildet. Da das Molverhältnis von C_4 : C_6 der wieder erhaltenen KW ungefähr 1,2 betrug, scheint wahrscheinlich der größere Teil dieser KW durch Zersetzung von dimerem 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 Umsetzung bei 375° steht in auffallendem Gegensatz zu der 0,4%igen Reaktion von n-Octanen, welche

- 5 -

002945
1458

thermisch bei 364 - 369° von Nagel und Sauyan (8) erhalten wurden und an der 7%igen, die von dem gleichen Autoren bei 438 - 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
Durchgelaufene Flüssigk. g		646	135	117
Fläss. Prod.d.% von Einsatz	C_3+C_4+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	
Gew.% d.Einsatzes		8,5	14,4[a]	17,5[a]
Volumen nl		27,0	9,6	11,3
Mol.Gewicht		50,6	51,1	51,3
Gasform. Prod. Anteile Vol.%	H_2	0,1	0,0	0,0
	CH_4	0,8	0,0	0,0
	C_2H_6	35,7	27,3	32,4
	C_3H_6	2,1	1,7	1,9
	C_3H_8	30,6	32,5	27,8
	i-C_4H_8	22,4	32,3	28,5
	n-C_4H_8	8,3	4,0	5,0
	C_5H_{10}	1,8	2,1	3,4
Verlaufs Gew.% v.Eins.				

a) Diese Ausbeuten entsprechen einer Aufgabemenge von hoher Aktivität.

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

- 6 -

bei 430 - 444° gebildete Gas enthielt über 90 % Paraffine und Wasserstoff; das bei der katalytischen Crackung erhaltene 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 ungewöhnlich, auch wenn nur etwa gleiche Mengen von n- und i-Butylen vorhanden sind. Dies war besonders richtig bei den Versuchen bei 395 bis 405°. Das Iso-Butylen konnte wenigstens auf 3 Arten gebildet werden: 1.) Direkte Spaltung von n-Octen an 2 gerad-ketten Butylenen und nachherige Isomerisierung der n-Butylene, 2.) direkte Spaltung von n-Octen in 2 gerad-kettige 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-Octens zu iso-Butylen.

Nachdem der Katalysator auch mit n-Butylen unter ähnlichen Bedingungen geprüft war, ohne entsprechende 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.) ganz wahrscheinlich 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) bestätigt die Isomerisation der Octene; etwa 80° der Octenfraktion besteht aus Iso-Octenen, welche tiefer sieden als das Ausgangsprodukt, aber höher als irgendwelche C_7-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 dehydrierend als Kieselsäure oder Phosphorsäure auf Bimsstein, welche nach Peters und Chaltrow (3) ein Gemisch von 1- und 2-Octen unter vergleichbaren Temperaturbedingungen jedoch mit längerer Berührungszeit in maximal 45 - 47 % iso-Octen umwandelte.

Um die Butenteile der bei 375° erhaltenen iso-Octen-Fraktion zu bestimmen, wurde das unter 121,5° siedende Produkt in Gegenwart von Si als Katalysator bei 150° und

11460
002947

10⁰ Atü hydriert und das gesättigte Produkt in einer Bruun'schen 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 Bestandteile als möglich vorgeschlagen (11).

2,3,4-Trimethylpentan (Siedep. 113,8°) entsprechend der ersten gerade (113,8 - 113,9°) ist das einzige Oktan, welches zwischen 111,5 und 114,6° siedet, außer 2-Methyl-3 Äthylpentan (Siedep. 114°), was eine andere Möglichkeit darstellt 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} = 1,3997) 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} = 1,4025 bzw. 1,4044). Sie enthält wahrscheinlich 3. Äthylhexan (Siedep. 118,6°, n_D^{20} = 1,4006) und unmöglich 3-Methyl-3-Äthylpentan (Siedep.118,9° n_D^{20} =1,4021 zu enthalten.

3 Methylheptan (Siedep. 119,0 n_D^{20} = 1,3988). Die bei 118,0 - 118,8° (corr.) siedende Fraktion hatte einen Brechungsindex n_D^{20} = 1,3992, tiefer als die vorhergehende Fraktion und die von 118,8 - 119,6° (corr.) siedende Fraktion hat einen Index n_D^{20} = 1,3997. Da 3-Methylheptan das einzige in diesem Bereich siedende Oktan mit einem Brechungsindex unter 1,4 ist, müssen beträchtliche Mengen dieser KW. vorhanden gewesen sein.

Das Gesamtbild zeigt, daß der Isooktyester eine mehrfach verzweigte Isomerisierung der n-Oktane am Methylheptanen, Dimethylhexanen und Trimethylpentanen, wahrscheinlich durch Umlagerungen von Alkylgruppen oder von Doppelbindungen beweist. Die Iso-Oktane spalten dann unter der Hydrierung den Isooktylester grundsätzlich an n- und i-Oktanen im Verhältnis und im Verlauf.

- 8 -

I 1461
002948

Das Cetenprodukt wurde hydriert und in einen Iso-Cetan-Schnitt, von 106 - 119° (corr.) siedend, fraktioniert. Die A.S.T.M.Oktanzahl dieses Schnittes war 68.5; von n-Cetan (hergestellt durch Hydrierung von n-Ceten, welches zu diesem Versuchen verwendet worden war) war sie in der gleichen Maschine = 20. Weiter ist es wichtig, daß das C-Skelett des Cetens geändert wurde, da im allgemeinen bei einem Paraffin mit gegebenem Molekulargewicht eine höhere Cetanzahl mit einem weit höher verzweigten Isomeren verbunden ist.

Cetan - Spaltung.

Aus einer Arbeit über thermische Reaktionen mit Cetan bei 350 bis 725° folgern Gault und Hirsbeiter (12), daß bei tieferen Temperaturen olefinische Produkte vorherrschen, während bei höheren Temperaturen alicyclische und aromatische KW. in steigendem Maße gebildet werden. Das Maximum der Bildung von olefinischem Cetan (66 - 68 % des gasförmigen Produktes) liegt bei 575 bis 700°, während der Beginn der Crackung in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei 450 bis 550° liegt. Hügel und Goldthorp (13) fanden, daß metallische Katalysatoren die Temperaturen, bei denen die Reaktion begann, erniedrigten.

Mit dem in dieser Arbeit benutzten Katalysator zeigte Cetan den Beginn der Reaktion bei 300° mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4. Die Gasbildung unter diesen Bedingungen war nur 0,07 %, aber 8 % des Produktes (wenn man einen geringen Rückstand vernachlässigt) siedeten um 6° tiefer als das Originalprodukt (bei Unterdruck). Bei 350° waren etwa 5,5 % des Einsatzes zu Gasolin und Gas gespalten; aber von dem Destillationsprodukt siedeten etwa 50 % um 9° tiefer als das Original-Cetan. Diese Fraktion dürfte nur niedriger siedendes Iso-Kohlenwasserstoffe bestehen, da keine gasförmigen Produkte verbunden waren, wie sie die Bildung von 14 und 15 C-Molekülen bedeuten. Im Versuch 2 331 wurde die tiefer siedende Kohlenwasserstoffen bei 350° unter denselben Bedingungen katalytisch gecrackt wie sie für das Originalcetan angewendet wurden. Es wurde dreimal so viel Crackung erzielt. Diese Ergebnisse brachten die gesuchten Folgerungen zu fertigen, die mit dem n-Cetan-Versuchen

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

111462
002949

erzielt wurden, nämlich dass die Krackung von normalen flüssigen, gradkettigen Olefinen über den verhandenen Katalysator durch Isomerisierung eingeleitet wird.

Die bei der Krackung von Ceten erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle IV gesammelt.

Tabelle IV

Katalytische Crakung von Cetem.

Ofentemperatur °C			300	350	350[a]	400	450
Vers.Dauer Std.			3,93	4,0	2,67	4,0	2,78
Strömungsgeschwindigk.			4,0	4,0	4,0	4,1	4,0
Eingesetzten Cetan g			1250	1255	830	1270	885
Flüss. (gesamt			99	99,5	98,5	95	84
Prod. (Benzin 10-200°			0,0	5,1	15,1	43,0	59,5
G.%.von(O.Z.(A.S.T.M.)			..	..	..	77,8	80,6
Einsatz(O.Z.(nach Hydrierung)			..	..	..	54,1	51,6
	Zwischenfraktion von 200°(750) bis 125°(14 mm)		0,0	0,6	1,1	5,8	8,0
	Tiefsiedende Hexadecene		8,0	44,9	70,9	26,9	13,0
	Cetan und Bodenprodukt.		91,0	47,5	9,9	18,5	1,1
(Gew.% d.Einsatzes			0,07	0,44	1,1	4,5	14,1
(Mol. Gewicht			49,2	51	51,5	51	51,2
Gasförm. Prod. (Analyse Vol.%	H_2		0,0	0,0	1,5	0,0	0,0
	CH_4		0,0	0,0	1,2	0,0	0,0
	C_2H_4		20,3	0,7	0,0	5,9	0,0
	C_2H_6			7,3	0,9	0,9	0,0
	C_3H_6		5,5	12,2	18,1	29,8	32,8
	C_3H_8		29,7	17,0	4,6	2,1	3,2
	$1\text{-}C_4H_8$		5,6	14,0	29,5	18,6	7,4
	$n\text{-}C_4H_8$			16,8	36,2	29,2	29,8
	C_4H_{10}		41,0	31,4	8,0	9,4	6,9
Verluste Gew.% d.'Eins. (einschl. Destil.-Verl.)			0,9	1,6	1,9	1,6	4,3

a) Der Einsatz enhält 90 % tiefersiedende Hexadecene und 10 % Cetem.

Zu und darauf hingewiesen werden, daß der Verbleib von [illegible] der Regenerat abgeht bis zu den Verbrauchsstellen den gel[illegible] Vorschrift geschieht, beim Lagern oder gefährlichen Art.

Bei dem Verlust der Isolation ist Vorsicht geboten, [illegible] dieser elektrischen Produkte müssen als brennbare im Sinne [illegible] ungenehmigten Lagern ausgeschlossen. Die Produkte sind im Sinne [illegible] dementsprechend.

Tabelle 1.

Ergebnisse der [illegible]

Oelumlaufgeschwindigkeit %	100	200	400	600
Spaltung %	4,1	17,3	33,3	41,4
	0,0	0,6	0,0	0,0
	0,0	0,3	0,0	0,0
	0,0	0,0	1,4	0,0
	2,0	0,0	0,3	0,0
	3,0	4,0	5,4	10,0
	3,4	1,1	0,0	0,0
	4,7	7,0	10,1	0,0
	3,4	5,6	10,6	0,0
	10,0	4,1	3,4	0,0
	10,0	10,0	20,0	0,0
	14,7	11,0	20,1	0,0
	18,0	13,0	20,0	0,0
	24,0	17,0	20,0	0,0
	23,0	21,0	20,0	0,0
			17,0	
	51,4	28,0	10,7	0,0
			10,0	
				0,0
	11,0	4,7	10,0	0,0
	0,0		0,0	0,0
	200,0	100,0	200,0	200,0

Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

SAFETY FILM

A/5 200000 VI. 39 Durchschrift

Cetan und dem niedriger siedenden Homologen gefunden wurde, zeigt, daß die Produkte, die vom Cetan abgeleitet sind, die gleichen sind, wie die aus dem i-Hexadecanen und sie rechtfertigt die Annahme, daß die Spaltung der verzweigten durch eine Isomerisierung eingeleitet wird.

Die Destillationskurven (erhalten mit einer Dampfmantel-Kolonne mit 17 Böden) des bei 400° und 450° gewonnenen hydrierten Benzines (Fig.4 u. 5) zeigen bei den gleichen Temperaturen geradlinige Stücke; doch sind die tiefer liegenden Geraden bei der 450° Kurve breiter und die höher liegenden kürzer, was einer weiteren Spaltung der höher siedenden Primärprodukte entspricht. Dieser Steigerung der Menge der tiefer siedenden Produkte ist wahrscheinlich auch für die gefundenen höheren Oktanzahlen im ungesättigten wie im hydriertem Benzin, das bei 450° hergestellt wurde, verantwortlich, wenn man es mit dem 400°-Produkt vergleicht (vgl.Tab.IV).

Die geraden Teile der Destillationskurve zeigen das Vorhandensein von Isopentan (28°), 2 Methylpentan (60°), möglicherweise 3-Methylpentan (63°), 2,3-Dimethylbutan (58°), die Methylhexane (90 - 92°) möglicherweise auch 2,3-Dimethylpentan (89°), die Methylheptane (117 - 119°), möglicherweise auch 2,3 Dimethylhexan (116°), die Methyloctane (ca.142°), die Methylnonane (ca. 160 - 165°) oder Dimethyloctane (ca.156-160°) und die Methyldecane oder Dimethylnonane (ca. 175 - 185°) an. Die Brechungsindices und die Siedepunkte von 450°-Produkt sind in Tab.VII angegeben.

Tabelle VII.

Vergleich der Verbindungen, die in Benzin aus Cetan bei 450° gebildet werden.

Verbindung	gefunden Siedep.° nicht corr.	n_D^{20}	Literaturangaben Siedep.°	n_D^{20}
Isopentan	27.5-28.2	1.3543	28.0	1.3572
2-Methylpentan	59.5-60.0	1.3795-1.3796	60.2	1.3797
3-Methylpentan	63.0-64.0	1.3788	63.3	1.3797
2,3-Dimethylbutan	58.4	1.3958	57.9	1.3937
2-Methylhexan	90.0	1.3879	90.1	1.3879
2,3-Dimethylpentan	89.4	1.3988	89.8	1.3978
3-Methylhexan	91.4	1.3939	91.9	1.3943
2-Methylheptan	117.4	1.3930	117.6	1.3924
3-Methylheptan	118.2	1.3930	118.9	1.3948
2,3 Dimethylhexan	115.4	1.3988	115.6	1.3958
2-Methyloctan	142.0	1.4030	142.4	1.4028
3-Methyloctan	142.0	1.4030	143.3	1.4048
2-Methylnonan	160.0	1.4080	160.3	1.4078
3-Methylnonan	160.0	1.4080	161.2	1.4098
2-Methyldecan	175.0	1.4120	175.3	1.4118
3-Methyldecan	175.0	1.4120	175.8	1.4138

A/5 200000 VI. 39 Durchschrift

002953
I/1466

Es ist bezeichnend, daß keine bemerkenswerten Mengen von n-Paraffinen in irgendeiner Fraktion des Benzins auftreten, was beweist, daß beide bei der Crackung von Cetan entstehenden Spaltstücke isomerisiert sind.

Es ist erwarten war (4), daß die thermische Spaltung vorwiegend in β-Stellung zur Doppelbindung stattfindet (eine Beobachtung, die in vorliegender Intel. Arbeit aus der Abwesenheit bemerkenswerter Mengen gasförmiger Produkte, die weniger als 3 C-Atome enthalten, hervorgeht) und da weiterhin aus Tab.VI klar hervorgeht, daß die Spaltung in gleicher Weise bei jeder C-C-Bindung des Molekülz (ausgenommen bei den drei endständigen Bindungen) stattfindet, können wir annehmen, daß Cetan hauptsächlich entsprechend den folgenden aufeinanderfolgenden Stufen katalytisch gespalten wird: 1.) Isomerisierung von Cetan zu tiefer siedenden verzweigtkettigen Homologen entweder mit oder ohne Wanderung der Doppelbindung, 2.) Spaltung der Kette in gleicher Weise an jeder Bindung des Molekülz mit Ausnahme der den Enden nahegelegenen, 3.) Isomerisierung von einem normalen flüssigen, olefinischen Produkt zu Isoolefinen und 4.) bei längerer Verweilzeit oder bei höheren Temperaturen sekundäre Zerlegung der Primärprodukte mit längeren Ketten wie bei den Stufen 2 und 3, so daß die Mengen der Produkte mit weniger als 8 C-Atomen ansteigen, während die Mengen mit mehr als 8 C-Atomen abnehmen.

Es soll weiter darauf hingewiesen werden, daß geringe Mengen von gesättigten Produkten gebildet werden, und daß auch dementsprechend entweder Diolefine (nicht unbedingt conjugierte), Acetylene, Cycloolefine oder Aromaten im Produkt entstehen müssen. Andererseits erfährt die geringe Menge einer Kohlenwasserstoffabscheidung am Katalysator die Bildung einer entsprechenden Menge Wasserstoff zu einem Teil der olefinischen Produkte zu hydrieren.

Ursprung von n - Octan.

Eine frühere Arbeit gab neben einer hinreichenden Zusammenfassung über die katalytische und pyrolytische Zerlegung

von n-Octen (15, 16). In Anlehnung an [illegible] wurden Octen und Octan als Katalysatoren verwendet, von denen Octen bei allen Versuchen [illegible] Octan bei den Versuchen (15) als vollständig inert und also bei [illegible] Versuchsbedingungen als Verdünnungsmittel angesehen, so daß die Resultate vergleichbar sind.

Die katalytische Anlagerung von Acetylen wurde bei 320, 340, 355 und 370° mit einer Flüssigkeitsbelastung [illegible] Volumen Öl, Octen pro Vol.Katalysator in der Stunde durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.XXXX zusammengestellt.

Tabelle XXXX.

Katalytische Anlagerung von Acetylen.

Versuchstemperatur °C	320	340	355	370
Versuchsdauer Std.	0,5	0,5	0,5	0,5
Flüssigkeitsbelastung	4,1	4,3	4,2	4,2
Ausgangsgemisch enthielt g	145	152	147	147
Durchgegangen Flüssigkeit g	141	148,4	142	138
(davon das Hauptprodukt	1,8	2,7	4,0	5,4
Vol.% in m³	2,9	3,9	4,1	5,7
Vol.Ausg.	36,3	36,6	36,5	36,7	36,7
	15,3	15,1	17,9	9,8
	34,9	32,9	8,6	6,1
	10,3	15,0	13,3	12,6
			7,2	7,8
		36,9	32,4	31,9
			14,5	11,5
	2,0	7,3	3,1	5,1
			12,4	9,5
			3,3	4,9
Verbrauch Gew.% des Ausg.	0,0	0,7	1,0	0,6

a) [illegible] b) einschließlich n-Octylen

[illegible] Volumen [illegible] enthielt neben 1 - 2 %

- 15 -

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Da nur wenig Material angefallen und wenig Zwischenprodukt erhalt wurde, wurde ohne vollständige Analyse nur bei dem 370°-Versuch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.XX zusammen mit vergleichbaren, thermischen Resultaten, welche aus den Angaben von Hanneken gerechnet wurden, dargestellt.

Tabelle XX.

Katalytische und pyrolytische Spaltung von n-Octan.

	katalytisch	thermischer Vergleich
Ofentemperatur °C	370	370
Durchsatzgemisch ccm.	1,0	10,7
Spaltung %	11,0	10,4
Molgewicht pro Mole ausr.Octan	2,4	3,2
C1	13	0,3
C2	9	77
C3	19	85
C4	11	55
C5	32	46
C6	16	6,5
C7	22	18
C8	7	1,3
C9	73	15
C10	16	21
C9 + C7		
Vielmal ccm.% von Einsatz	2,2	0,8

Obgleich der Gang der Spaltung in den beiden Versuchen beträchtlich differiert, ist ein Vergleich gerechtfertigt, weil nach Hannekens Folgerung, daß nur die pyrogitische Zersetzung die Analysen der Produkten die gleichen wären, wenn die Zersetzung von 10 und 33 % gestoppert wurde ..... und daß sie sich nur wenig von der bei 370° erhaltenen unterscheiden.

- 16 -

scheidet", 11 % Crackung erreicht wurden. Weiterhin ist die vervollständigte Analyse von Dintzes und Eharko (17) für 13 % Umwandlung bei 570° eine gute Kontrolle der von Marschner für 19% Umwandlung bei der gleichen Temperatur, indem sie anzeigt, daß in wesentlichen die gleichen Reaktionen über einen weiteren Temperatur- und Umwandlungsbereich stattfinden.

Aus Tab.II geht hervor, daß die pyrolytische Crackung eine größere Menge Methan, Äthan und Äthylen liefert als die katalytische und geringere Mengen C_3-C_7 KW und Wasserstoff. Ferner geht aus den Arbeiten von Marschner und von Dintzes und Eharko hervor, daß zur Erreichung einer pyrolytischen Crackung von 11 % bei 570° eine Berührungszeit von 7 bis 8 sec. nötig sein dürften. Der Katalysator verkürzt daher die Reaktionszeit auf 1/7 oder 1/8. Es ist außerdem bemerkenswert, daß die n-Oktane so-viel schneller zerlegt werden, daß bei 375° zweimal so viel gecrackt war wie n-Oktan bei 570° bei der gleichen Einsatzmenge.

Cetan - Crackung.

Die thermische (12, 18) und die katalytische (19) Crackung von Cetan wurde von Gault und Mitarbeitern studiert, welche feststellten, daß in Abwesenheit des Katalysators die Kohlenstoffkette ohne Unterschied an irgendeinem Punkt gebrochen wurde, daß sich aber mit steigender Temperatur der Punkt der Spaltung dem Ende der Kette näherte. Die Verwendung von Quarz oder Bimsstein als Rohrfüllung erniedrigte die Crackungstemperatur etwas. Diese Temperaturerniedrigung ist wahrscheinlich eher durch eine wirksamere Wärmeübertragung auf das Reaktionssystem als durch irgendeine katalytische Eigenschaft von Quarz oder Bimsstein begründet. Die von Gault studierten Katalysatoren waren Metalle (z.B.Nickel), so daß die ausgeführten Reaktionen eher die C-H-Bindungen als die C-C-Bindungen angriffen. Solche katalytische Resultate sind mit der gegenwärtigen Arbeit nicht vergleichbar.

In dieser Arbeit wurde Cetan katalytisch bei 300°

- 17 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002957

M 1470

mit einer Flüssigkeits-Strömungsgeschwindigkeit von 4 gearbeitet. Wegen desgrossen Reaktionsraumes und der begrenzt anwendbaren Menge Cetan wurde nun nun dem ersten Durchgang zurückgewonnene Cetan (dies in Originalsiedebereich siedete) zurückgeleitet und das vom zweiten Durchgang zurückgewonnene einzeln zurückgeleitet. Die siedenden Flüssigprodukte der drei Durchgänge wurden vereinigt und hydriert. Die Cetane wurden getrennt analysiert, zeigten jedoch in wesentlichen die gleiche Zusammensetzung. Die zusammengefassten Resultate sind in Tab.I und II gezeigt.

Tabelle I.

Katalytische Spaltung von Cetan bei 470°.

Dauer Std.	9,74
Strömungsgeschwindigkeit cc/cc.Kontakt/Std.	4,0
Gesamt-Cetan-Einsatz	2720
Flüssigprodukt >10° Gew.% d.Einsa.	68,5
Benzin 10 - 200° " "	6,9
Zwischenkreislauf 200° (170)-144° (13 mm)	3,6
Cetan 144 - 147° (13 mm)	70,4
Rückstand	1,6
Gasförm. Produkt	
Gew.% vom Einsatz	11,1
Vol.- %	167
Mol.Gew.	69
Verlust Gew.% vom Einsatz	0,4

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Tabelle XI.

Produkte der Ester-Spaltung.

Produkt	Vol.%		Mole pro 100 Mole gespaltenen Ester
H_2	1,5		3,7
CH_4	1,7		4,2
C_2H_4	1,0		2,4
C_2H_6	2,0		4,9
C_3H_6	32,0	Gas	80
C_3H_8	12,6		31
i-C_4H_8	11,9		29
n-C_4H_8	21,0		51
C_4H_{10}	16,0		39
C_5	42		41
C_6	28	Benzin	25
C_7	11		8,3
C_8-C_{12} a)	19		11,4
C_{13}-C_{15} b)			18,3

a) angenommen Mol.Gew. 130
b) " " 196

Aus der Tabelle, daß aus 100 Molen gespaltenem Ester annähernd 390 Mole Reaktionsprodukte gebildet werden, wenn gilt hervor, daß diese angenommenen nicht die Primärprodukte sind und es kann kein genauer Reaktionsmechanismus angenommen werden. Es ist überaus interessant, daß jedes reagierende Mol annähernd je ein Mol C_3, C_4 und IV in einem Bereich des Benzins gibt, wodurch eine Selektivität der Katalysatoren für die Bildung von C_3- und C_4-Olefinen gegeben wird. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Resultate von denen von Gault (12, 18) bei der thermischen Crackung, da ihre seine Produkte zu dem Schluß führten, daß der Regime der Ester-

setzung ein Abbrechen der endständigen Gruppen unter Bildung von Methan und Äthylen sei. Obgleich genaue Vergleiche mit der Arbeit von Gault wegen der Unvollständigkeit seiner Angaben nicht möglich sind, scheint es, daß bei dem in leeren und gefüllten Rohren durchgeführten Versuchen höhere Temperaturen und längere Berührungszeiten benötigt werden, um den in unseren Experimenten gefundenen Grad der Crackung zu erreichen.

Das Übergewicht von kleinen Molekülen in der vorliegenden Arbeit und die analytischen Daten zeigen, daß entweder die primären Reaktionsprodukte weniger beständig sind als das Cetan selbst, und daß sie zu 75 - 100 % in sekundäre Produkte im Vergleich mit der 70%igen Zersetzung von Cetan umgewandelt werden, oder daß das Cetan-Molekül an mehreren Stellen gleichzeitig zerbrochen wird.

Die größere Beständigkeit von n-Cetan in Vergleich gegen Cetan geht aus seiner 11%igen Zersetzung mit dem gleichen Katalysator, der gleichen Strömungsgeschwindigkeit und bei einer um 70° höheren Temperatur (570°) als sie für die 70%ige Zerlegung von Cetan benötigt wird, hervor.

Das hydrierte Benzin der Cetan-Spaltung hat eine A.S.T.M. Cetanzahl von 70. Die Destillation des hydrierten Produktes in einer Dampfmantel-Kolonne mit 17 theoretischen Böden gab eine in Fig.3 gezeigte Destillationskurve und zeigte die Anwesenheit von Isopentan (Siedep.28°), n-Pentan (Siedepkt.36°), 2-Methylpentan (Siedep.60°), n-Hexan (Siedep.69°) und 3-Methylhexan (Siedep.90°) an; 3-Methylhexan (Siedep.92°) und 2,3-Dimethylpentan (Siedep.90°) kann auch vorhanden sein. Kein n-Heptan schien vorhanden zu sein. Wegen der geringen verfügbaren Menge Benzin konnten höher siedende Bestandteile nicht bestimmt werden. Isopenten, Isohexen in Isoheptan waren in größeren Mengen als die entsprechenden Normalverbindungen vorhanden.

- 20 -

Experimenteller Teil.

Materialien.

n-Butylen wurde durch Dehydrieren von 2-Butanol über aktivierte Tonerde gewonnen. Eine Tieftemperatur-Destillation zeigte folgende prozentuale Zusammensetzung: C_3 KW 0,2 1-Butylen 15,2, 2-Butylen 83,8 C_5 und höhere KW 0.8. Eine kleine Menge iso-Butylen und Butan können auch vorhanden gewesen sein. Die C_4-Fraktion zeigte in 65%iger Schwefelsäure 1,8% und in 85%iger schwefelsaurer 99% Absorption.

i-Butylen wurde aus einem reagenzfreien Gemisch (134,0 bis 135,0°) von Isomer Gemisch durch Dehydrierung über aktivierte Tonerde bei 400° gewonnen. Die Pentenfraktion wurde von nicht umgesetztem Isobutylenkohl getrennt und über Natrium in einer Bruun'schen (10) Kolonne mit 50 Böden destilliert. Die in dieser Arbeit verwendete Fraktion siedete von 28 - 31° und hatte einen Brechungsindex n_D^{20}=1,3708 in Übereinstimmung mit dem Literaturwert n_D^{20} = 1,3711 (20). Nach der Hydrierung war der Brechungsindex n_D^{20}= 1,3574 in Übereinstimmung mit dem Literaturwert für n-Pentan von n_D^{20}= 1,3576. Eine Destillation mit einer Kolonne von 17 theoretischen Böden zeigte ein Maximum von 18,5% Isopentan und ein Minimum von 67,5 % n-Pentan an.

Butylen und Butadien. Die bei den Versuchen bei 300 und 400° verwendeten Gemische wurden durch Dehydrierung von Oxyl-Alkohl über aktivierter Tonerde bei 400° gewonnen und durch Destillation durch eine Hempel-Kolonne gereinigt. Die Destillationskurve mit einer Kolonne Zahn-Kolonne mit 5 - 10 theoretischen Böden ist in Fig.1 gezeigt. Ungefähr 10 % siedeten unter 121° und 7,5 % über 122°. Der Brechungsindex war n_D^{20} = 1,4131. Das beim Versuch bei 375° benutzte Gemisch war die Fraktion der obigen Gemische, welche bei 121,0 - 122,0° siedete und einen Brechungsindex von 1,4133 hatte.

Das n-Octan wurde durch Hydrierung des mit der Hempel-Kolonne gewonnenen Schnittes von n-Octan gewonnen und hatte einen Brechungsindex n_D^{20} = 1,3978 in Übereinstimmung mit dem Literaturwert n_D^{20} = 1,3980 (11). Der Schmelzpunkt war - 56°.

Octan. Dupont Diesel Standard Octan wurde ohne jede weitere Reinigung verwendet.

Octen. Dupont Octen (Kochm.) wurde im Vakuum in einem Claisen-Kolben mit einem 6 Ball (15 cm) Vigreux-Reitersatz destilliert und die bei 148 - 151° bei 7 mm (d_4^{20} = 0,770) siedende Fraktion wurde für diese Arbeit verwendet. 13,5 % tiefer siedende und 12 % höher siedende Anteile wurden verworfen. Alle Analysen der Vakuumdestillaten wurden in gleichem Claisen-Kolben wie oben beschrieben ausgeführt.

Experimentelle Arbeit. Der Dioxete wurde mit einer Kupferbalgpumpe (22) in einem elektrisch geheizten Verdampfer aus rostfreiem Stahl in Rührerform bei einer Temperatur gepumpt, so daß der entstehende Dampf die Reaktionstemperatur hatte und von da in einen 100cm großen Reaktionsraum aus rostfreiem Stahl, welcher mit 6 - 10 Maschen großen Kontaktkörnern in einer Länge von 15 cm gefüllt war. Obiger Kontaktraum in einem elektrisch geheizten Aluminium-Bronze-Block gehalten wurde, der auf eine ± 3° konstante Temperatur geheizt wurde, schwankte die tatsächliche Temperatur im Kontaktraum (die mit einem beweglichen Eisenkonstanten Thermoelement gemessen wurde) der Reaktion entsprechend, beträchtlich. Z.B. war die Reaktion im Versuch mit Octen bei 450° endotherm und es entstand ein Temperaturabfall von 40° zwischen dem oberen und dem unteren Teil des Reaktionsraumes. Bei den Penten-Versuchen war im ersten Teil des Katalysators ein Temperaturanstieg zu beobachten auf welchen Temperaturabfall folgte, so daß, obgleich der Ofen auf 400° geheizt war, die tatsächliche Temperatur am Katalysator zwischen 440 und 370° schwankte. Auch in den Butylenversuchen wurde ein Temperaturanstieg beobachtet. Um diese unerwartet großen Temperaturschwankungen zu erklären, wurde eine Reihe von Hypothesen erwogen, aber keine von ihnen war befriedigend.

- 22 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

002962
11473

Die Reaktionsprodukte wurden durch einen Wasserkühler geleitet und durch einen senkrechten Rückflußkühler mit Eis, der auf einem Sammelgefäß für das Flüssigprodukt aufgesetzt war. Die Gase wurden mittels einer kombinierten Tieftemperatur-Destillation und Absorptionsanalyse untersucht. Bei der Butylen-Analyse wurde für die Absorption von iso-Butylen 63%ige Schwefelsäure und für die Absorption von n-Butylen 87%ige Schwefelsäure benutzt. Der kondensierbare Teil der Gase wurde in einer Trockeneis-Trichlor-Äthylen-Falle gesammelt und die C_5 und höher siedenden KW. mit der früher beschriebenen (21) Kolonne durch Tieftemperatur-Destillation festgestellt. Das im Flüssigprodukt gelöste Gas wurde in der gleichen Kolonne abgetrennt und gesondert analysiert, obgleich in manchen Fällen eine gewichtsmäßig zusammengesetzte Probe von allen gasförmigen Produkten analysiert worden war. Für die Bestimmung von Butadien (23) wurde die Absorption in Maleinsäure benutzt.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002963
I/1470

Zusammenfassung.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, die bei atmosphärischem Druck in Gegenwart von aktivierten Aluminium-Silica-Katalysatoren gecrackt wurden, zeigte folgendes Verhalten:

1.) Eine Mischung von 1 u. 2 n-Butylen wurde im Temperaturbereich zwischen 365 und 600° weitgehend isomerisiert, wobei gleichzeitig Polymerisation und Crackung eintraten. Zwischen 450 und 600° war der iso-Butylengehalt der den Ofen verlassenden C_4-Fraktion 24,1 ± 1,5 %.

2.) Das n-Pentylen zeigte Reaktionen ähnlich denen des Butylens bei Ausbeuten von 50 % iso-Pentylen bei 400°.

3.) Eine Mischung von n-Octylenen erlitt sowohl katalytische Isomerisierung zu iso-Octylen als auch katalytische Spaltung zu gasförmigen Produkten, die hauptsächlich aus gleichen Beträgen n- und iso-Butylen bestanden. Die Resultate sind mit der Annahme in Übereinstimmung, daß vor der Crackung eine Isomerisation verläuft. Im Temperaturgebiet von 375 - 400° erreicht man 80 % Umwandlung.

4.) Die Primärreaktion beim Octen im Bereich von 300 - 450° war eine Isomerisierung zu iso-Hexa-Decen. Die folgende Reaktion war eine Crackung zu niedriger siedenden Olefinen, begleitet von einer Isomerisierung der n-olefinischen Produkte zu iso-Olefinen. Das iso-Hexa-Decen wurde katalytisch etwa 3 mal so schnell gecrackt wie das Octen selber.

5.) n-Octan wurde katalytisch etwa 7 - 8 mal schneller gespalten als thermisch. Die katalytischen Spaltprodukte enthielten mehr C_3 bis C_7-Kohlenwasserstoffe und weniger Methan, Äthan und Methylen als die thermischen Spalt-

- 24 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I/147-4 002964

produkte. Die Temperatur für die katalytische Spaltung des Cetens war ca. 200° höher als die für die Spaltung des Cetens erforderliche.

6.) Cetan wurde katalytisch hauptsächlich zu C_3, C_4 und C_5-Kohlenwasserstoffen aufgespalten. Die Crackprodukte im Siedebereich des Benzins enthielten sowohl verzweigte als auch gradkettige Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu den Produkten der Cetenspaltung, die im wesentlichen alle verzweigtkettig waren.

Obwohl das Verhalten beim thermischen Cracken von Cetan und Ceten ganz ähnlich ist, ist Cetan doch wesentlich stabiler gegen das katalytische Cracken als Ceten. In beiden Fällen sind die Spaltprodukte der katalytischen Crackung ganz verschieden von denen der thermischen Crackung.

Anmerkungen.

(1) Egloff and Bloch, Proc.Second World Petroleum Congr. Paris, France, 2 (II), 461 (1937).

(2) Frost, Rudkovskii and Serebryakova, Compt.rend.acad.sci. U.R.S.S. (N.S.) 4, 373 (1936); Serebryakova and Frost, J.Gen. Chem. (U.S.S.R.) 7, 122 (1937).

(3) N.V. Nataafsche Petroleum Maatschappij, French Patent 823, 545, Jan.21, 1938.

(4) Hurd, Ind.Eng.Chem. 26, 51 (1934).

(5) Hurd, Goodyear and Goldsby, This Journal, 58, 235 (1936).

(6) Norris and Reuter, This Journal, 49, 2626 (1927).

(7) Wenn man 12,5 % Isopentene, die im Ausgangsmaterial vorhanden sind waren, abrechnet; vgl. experimenteller Teil.

(8) Hugel and Smayne, Ann.combustibles liquides 1, 781 (1926).

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

I 1478

002965

(9) Petrov and Cheltsova, Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.15, 79 (1937).

(10) Braun, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 8, 224 (1936).

(11) Grosse and Egloff, "Physical Constants of Paraffin Hydrocarbons," published by Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., 1938.

(12) Gault and Altchidjian, Compt. rend., 178, 2092 (1924); Ann.chim., (10) 2, 209 (1924); Gault, Hessel and Altchidjian, Compt. rend., 178, 1562 (1924).

(13) Nugel and Goldthorpe, Ann. combustibles liquides, 3, 613 (1928).

(14) Tongberg, Quiggle and Fenske, Ind.Eng.Chem., 26, 1212 (1934).

(15) Egloff, "Reactions of Pure Hydrocarbons", Reinhold Publishing Co., New York, 1937.

(16) Marschner, Ind.Eng.Chem., 30, (1938).

(17) Dintses and Zherko, J.Gen.Chem. (U.S.S.R.), 6, 68 (1936).

(18) Gault and Baumann, Ann.combustibles liquides, 1, 77 (1926) Gault and Hessel, Compt. rend., 179, 171 (1924); Ann. chim (10) 2, 319 (1924).

(19) Gault and Sigwalt, Ann.combustibles liquides, 2, 309, 543 (1927).

(20) Leendertse, Tulleners and Waterman, Rec.trav.chim., 53, 715 (1934).

(21) Thomas, Bloch and Hoekstra, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 10, 153 (1938).

(22) Tropsch and Mattox, Ind.Eng.Chem., 26, 1338 (1934).

(23) Tropsch and Mattox, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 6, 104 (1934)

Durchschrift

002964 1/1479

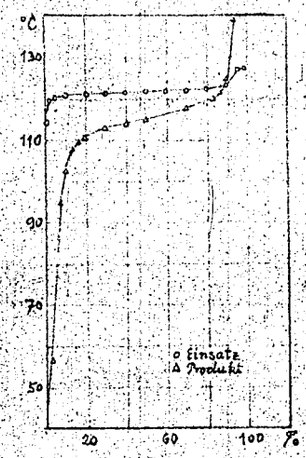


Fig. 1
Katal. Spaltung v. 1- u. 2-Octen bei 385°C

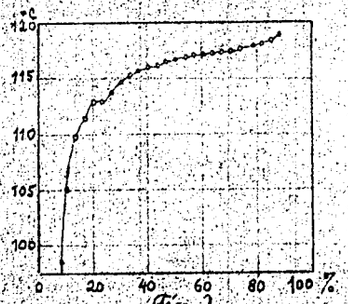


Fig. 2
Hydriertes Isooctan aus 1- u. 2-Octen bei 375°C

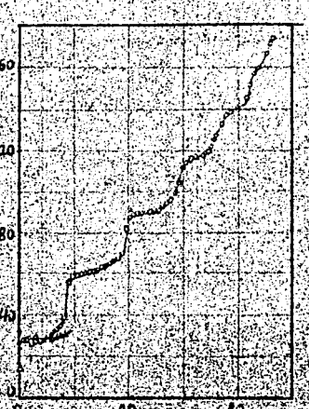


Fig 5
Hydriertes Benzin aus der katal. Crackung von Cetan bei 450°

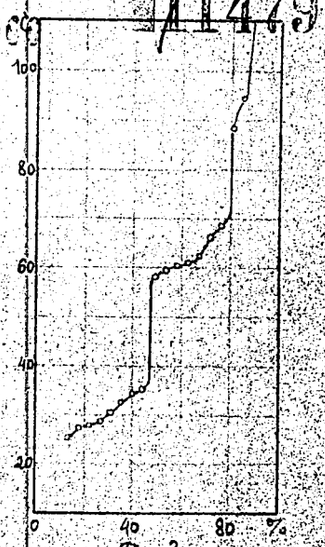


Fig. 3.
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung von Cetan.

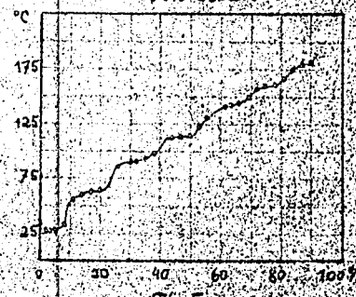


Fig. 5.
Hydr. Benzin aus der katalyt. Cracking von Cetan bei 400°

002967 1480

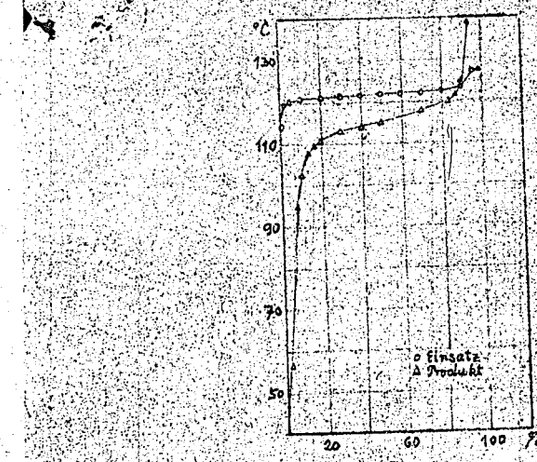


Fig. 1
Katal. Spaltung v. 1- u. 2-Octen bei 385°C

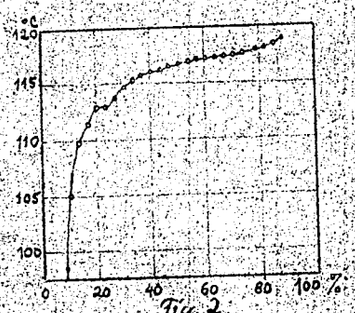


Fig 2
Hydriertes Isooctan aus 1- u. 2-Octen bei 375°C

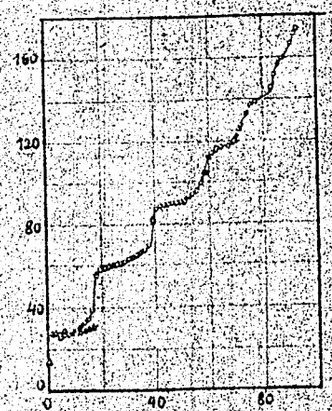


Fig 5
Hydriertes Benzin aus der katal. Crackung von Cetan bei 450°C

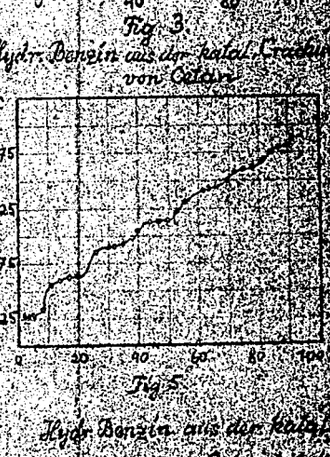


Fig 3.
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung von Octen

Fig. 5
Hydr. Benzin aus der katalyt. Crackung von Cetan bei 400°C

..rchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Tr/Hm.
40/2/6

I/1481 B

12. Februar 1940.

002968

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

Betrifft: Katalytische Spaltung.

In der Besprechung am 10.2.40 wurde festgelegt, daß zur Erprobung bei der katalytischen Spaltung dem Hauptlaboratorium gewisse Mengen der ungesättigten Dieselöl- und Paraffin-~~Gasch~~ Gatsch-Fraktionen, die über Eisenkontakten gewonnen sind, zugeleitet werden sollen. Ich bitte höflich um entsprechende Vermittlung.

In einem im Dezember 1939 im Journal of the American Chemical Society erschienenen Artikel von Egloff, Morrell, Thomas und Bloch wird die katalytische Crackung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben, und zwar sind vergleichsweise über denselben Kontakt n-Butylen, n-Octylen und n-Ceten geleitet worden. Dann sind anschließend Versuche mit n-Octan und n-Cetan gemacht worden. Es hat sich bei diesen Versuchen nun herausgestellt, daß der Crackvorgang bei Olefinen so verläuft, daß die Olefine zuerst über den aktivierten Aluminium-Silica-Kontakten isomerisiert werden und dann aufspalten. Dabei sind diese Kontakte selektiv insofern, als sie die an erster und zweiter Stelle des Molekuls stehenden C-C-Bindungen nicht angreifen. Die anderen Kohlenwasserstoffe entstehen etwa in gleichen Mengen, so daß man nicht von irgendeiner bevorzugten Spaltung irgendeiner Bindung in bestimmter Lage zur Doppelbindung sprechen kann. Sämtliche entstehenden niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe sind isomerer Natur. Bei den Paraffin-Kohlenwasserstoffen verläuft die Spaltung schwieriger, u.a. verläuft sie etwa 20 mal so langsam. Außerdem bildet sich fraglos etwas mehr Methan und Äthan, und die entstehenden Crackprodukte sind nicht so weitgehend isomerisiert. Demnach ist also zu erwarten, daß die aus den Eisenkontakten stammenden Produkte sich bei der

- 2 -

I/1482

002969

katalytischen Spaltung noch wesentlich günstiger verhalten werden. Es wäre besonders interessant, das bald ausprobieren zu können.

In der Anlage erhalten Sie noch eine Übersetzung der Zusammenfassung.

1 Übersetzung.

...rchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

X1483

12. Februar 1940.

002979

Übersetzung.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, die bei atmosphärischem Druck in Gegenwart von aktivierten Aluminium-Silica-Katalysatoren gecrackt wurden, zeigte folgendes Verhalten:

1.) Eine Mischung von 1 u. 2 n-Butylen wurde im Temperaturbereich zwischen 385 und 600° weitgehend isomerisiert, wobei gleichzeitig Polymerisation und Crackung eintraten. Zwischen 450 und 600° war der iso-Butylengehalt der den Ofen verlassenden C_4-Fraktion 24,1 ± 1,5 %.

2.) Das n-Pentylen zeigte Reaktionen ähnlich denen des Butylens bei Ausbeuten von 50 % iso-Pentylen bei 400°.

3.) Eine Mischung von n-Octylenen erlitt sowohl katalytische Isomerisierung zu iso-Octylen als auch katalytische Spaltung zu gasförmigen Produkten, die hauptsächlich aus gleichen Beträgen n- und iso-Butylen bestanden. Die Resultate sind mit der Annahme in Übereinstimmung, daß vor der Crackung eine Isomerisation verläuft. Im Temperaturgebiet von 375 - 400° erreicht man 80 % Umwandlung.

4.) Die Primärreaktion beim Octen im Bereich von 300 - 450° war eine Isomerisierung zu iso-Hexa-Decen. Die folgende Reaktion war eine Crackung zu niedriger siedenden Olefinen, begleitet von einer Isomerisierung der n-olefinischen Produkte zu iso-Olefinen. Das iso-Hexa-Decen wurde katalytisch etwa 3 mal so schnell gecrackt wie das Octen selber.

5.) n-Octan wurde katalytisch etwa 7 - 8 mal schneller gespalten als thermisch. Die katalytischen Spaltprodukte enthielten mehr C_5 bis C_7-Kohlenwasserstoffe und weniger Methan, Äthan und Methylen als die thermischen Spalt-

/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

produkte. Die Temperatur für die katalytische Spaltung des Octans war ca. 200° höher als die für die Spaltung des Octens erforderliche.

6.) Cetan wurde katalytisch hauptsächlich zu C_3, C_4 und C_5-Kohlenwasserstoffen aufgespalten. Die Crackprodukte im Siedebereich des Benzins enthielten sowohl verzweigte als auch gradkettige Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu den Produkten der Cetenspaltung, die im wesentlichen alle verzweigtkettig waren.

(Obwohl das Verhalten beim thermischen Cracken von Cetan und Ceten ganz ähnlich ist, ist Cetan doch wesentlich stabiler gegen das katalytische Cracken als Ceten. In beiden Fällen sind die Spaltprodukte der katalytischen Crackung ganz verschieden von denen der thermischen Crackung (die leichte Spaltbarkeit der Olefine und die wesentlich schwerere der Paraffine würde bewirken, daß bei der katalytischen Spaltung bevorzugt immer zuerst die Olefine aus dem Crackstock herausgeholt werden, und daß der dann entstehende paraffinische Crackstock schwerer aufspaltbar geworden wäre, eine Beobachtung, die ja beim katalytischen Spalten tatsächlich gemacht wird.

Anmerkung des Übersetzers)

gez. Kamm

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Kat. B

1. Pat. auch

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Bn.

40/2/5

1. Februar 1940.

Streng vertraulich.

Herrn Professor M a r t i n
Herrn Dr. H a g e m a n n

002952

Betrifft: Herstellung von hochoktanigem Benzin.

Es wurden zu diesem Zwecke die Produkte der katalytischen Spaltung verwendet. Die erhaltene Gasfraktion wurde durch Destillation in Einzelfraktionen getrennt, die polymerisiert und vollkommen hydriert wurden. Die bis 165° geschnittenen Fraktionen des C_3-, C_4- und C_5-Polymerisates wurden mit dem bis 140° siedenden Spaltbenzin (hydriert) in dem Verhältnis gemischt, wie sie bei der kat. Spaltung anfielen. Das Gemisch bestand aus folgenden Teilen:

C_3-Polymerisat	- 165° dest.,	hydriert	6,5 l
C_4- "	- 165° "	"	8,7 l
C_5- "	- 165° "	"	6,7 l
Spalt-Benzin	50 - 140° "	"	2,8 l

Die C_3-Fraktion hatte 80 % Olefine bei einer C-Zahl der Olefine von 3,2 und einem Gehalt an i-C_4H_8 von 12,8 Vol.%. Die Gasfeindestillation der C_4-Fraktion zeigt folgendes Bild:

	Vol.%	Gew.%
C_3H_8	3,8	3,1
n-C_4H_{10}	2,2	2,4
i-C_4H_{10}	6,9	7,3
C_3H_6	28,9	22,7
1-C_4H_8	9,3	8,8
2-C_4H_8	16,1	17,0
i-C_4H_8	16,7	17,7
i-C_5H_{10}	8,3	11,3
n-(C_5H_{10} / C_5H_{12})	5,2	7,1
Rest	N_2, CO, H_2	

- 2 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Bei der Polymerisation der C_3-Fraktion wurde bei einer Temperatur von 210 - 220°, 60 At und einem Durchsatz von 1 kg Gasol/h auf 275 g selbst hergestellten Ipatieff-Kontakt (entspricht einer Belastung von 3,64 kg Gasol auf 1 kg Kontakt pro Stunde) eine 93 - 96 % Olefinumsetzung erreicht.

Bei der C_4-Fraktion wurde eine 95%ige Polymerisation schon bei 190° bei den gleichen Bedingungen erhalten.

Die Polymerisation der C_5-Fraktion geschah bei einer Temperatur von 160° - 170°, 60 at Druck und einem Durchsatz von 1000 ccm Kondensat/h. Dabei betrug die Polymerisation auf das Gesamtbenzin gerechnet 75 %, auf die Olefine über 90 %.

Die Siedekurven und die bis 165° übergehenden Anteile der rohen Polyprodukte sind aus der Tabelle I zu ersehen. Da die C_3-Fraktion 80 % Olefine enthielt, die Polymerisation ca. 95 % betrug und bis 165°C 75 % übergingen, beträgt die Ausbeute an Fliegerbenzin ca. 57 % bezogen auf die Gesamt-C_3-Fraktion oder 71 % bezogen auf die Olefine der C_3-Fraktion. Bei der C_4-Fraktion beträgt die Ausbeute 68 % bzw. ca. 85 %, bei der C_5-Fraktion 65 % bzw. 72 %.

Die Tabelle II zeigt die Siedekurven der fertigen, hydrierten, bis 165° geschnittenen Einzelkomponenten und des Mischbenzins selbst (rote Kurve), während die folgende Zusammenstellung die Eigenschaften dieser Produkte enthält:

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

M 1487

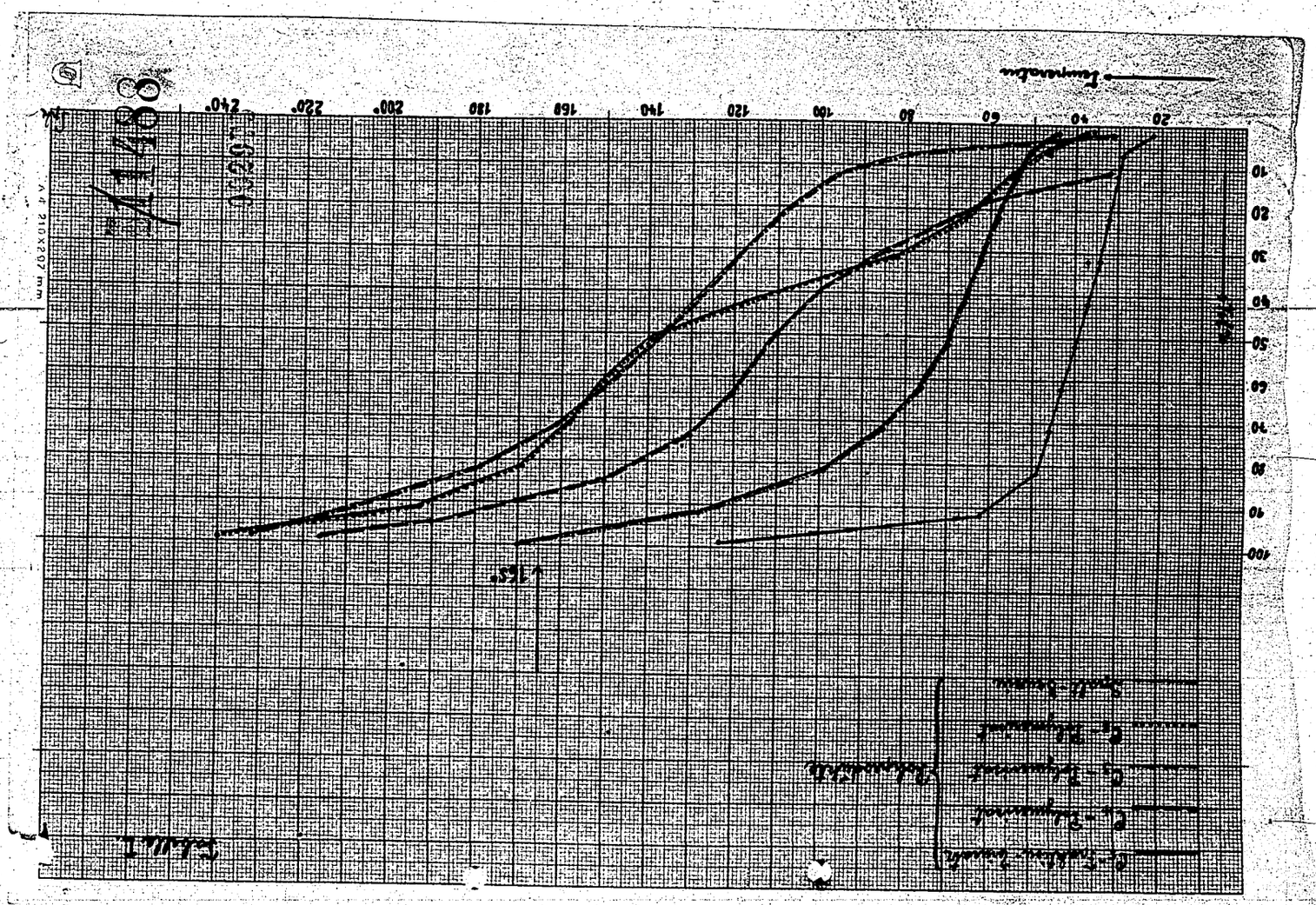
002971

	C$_{10}$-Poly-merisat - 10% hydriert	C$_{10}$-Poly-merisat - 15% hydriert	C$_{10}$-Poly-merisat - 15% hydriert	Mischpolymerisat - 15% hydriert	Mischpolymerisat - 15% hydriert
d_{20}	0,7060	0,7003	0,7014	0,8781	0,70856
n_{D20}	1,4005	1,3963	1,3980	1,3851	1,3990
Reid-Druck	0,28	0,48	0,46	0,51	0,46
Jod-Zahl	0,0	1,9	0,0	0,0	1,0
E.P.E.+0,9 Fb	89	90	96,6	85,6	93,2
Siede-Regim					
Siede-Beginn	42°	29°	35°	41°	35°
	192°	181°	186°	178°	187°
5° (10 %)	87°	60°	68°	54°	72°
50 %	116°	109°	113°	71°	113°
95 %	176°	166°	168°	149°	179°

Spriske

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Durchdruff
A/5 80000 VI. 58


Temperatur
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200°
220°
240°
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Zeit
135°
Schalt-Zeiten
Temperaturen
Q = Kühlwasser
E = Heizwasser
Q = Kühlwasser
E = Heizwasser
Schalt-Zeiten
Temperaturen
Zeit
A4 210x297 mm

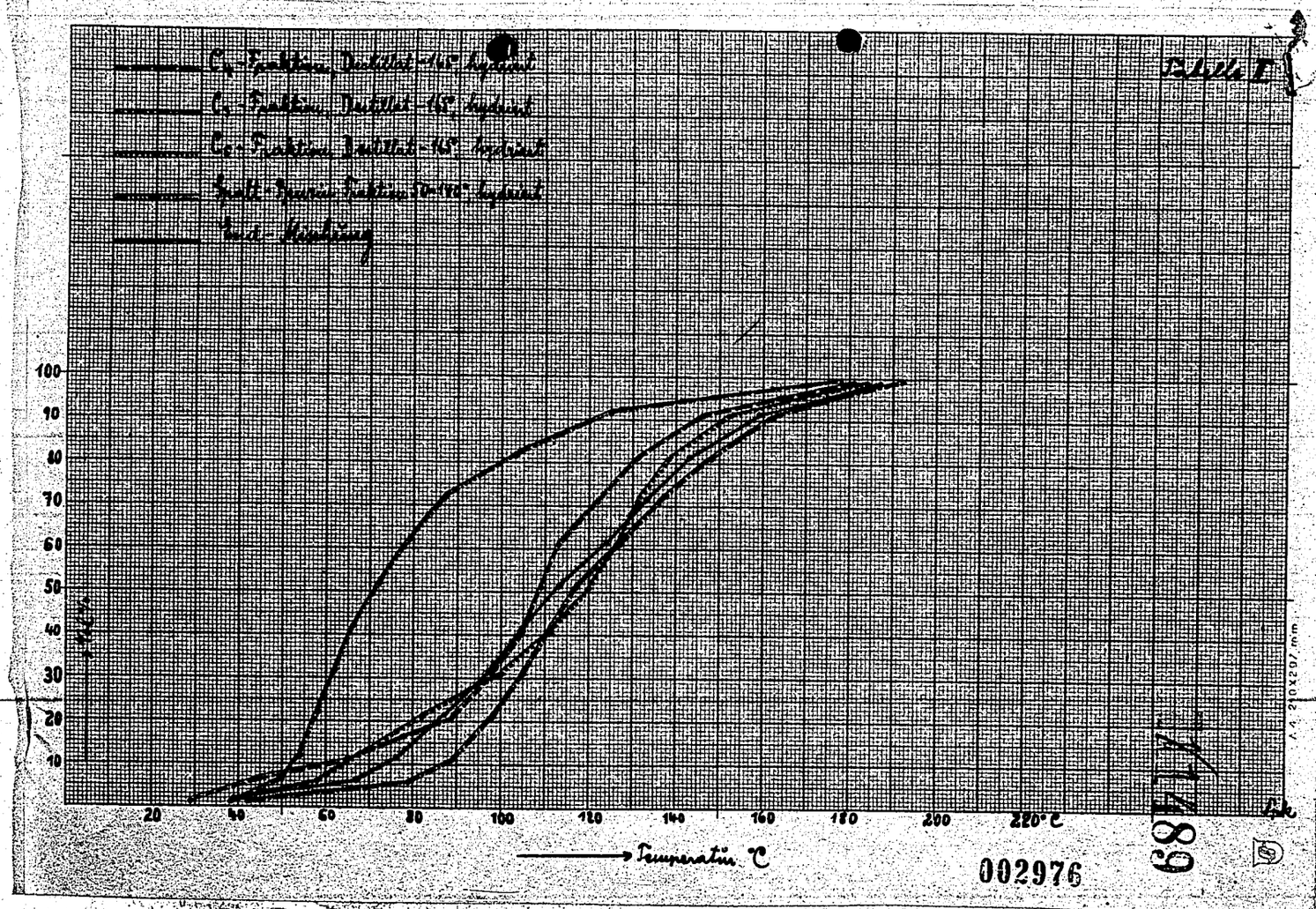


Tabelle I
C₄-Fraktion, Destillat-40° Asphalt
C₄-Fraktion, Destillat-45° Asphalt
C₄-Fraktion, Destillat-45° Asphalt
Split-Spaltgas-Fraktion, Destillat-40° Asphalt
Theoret. Verdampfung
Vol.%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220°C
Temperatur °C
002976
68 11 27
A4 210X297 mm

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
AM.Kl. - Kr/Ma.
40/2/4

PB 1490 B
20. Februar 1940.
V14
2

Patentschrift.

Britisch Patentschrift Nr. 002977
29. November 1939, Seite 512 ff.

Verfahren zum Raffinieren von Schmierölen
von E.I.du Pont.

Die Anmeldung der Anglo-Persian Oil Co., Mobile Oil and Refining Co., Shell Development Co., Standard Oil Development Co., und The Texas Co.

Zusammenfassung.

Die Herstellung von Flugzeugschmierölen mit Cetanzahlen von 100 wird wesentlich verbessert durch die Behandlung des Schmieröldestillates mit [illegible]. Dieser Prozess besteht in der direkten Vereinigung von Iso-Paraffinen mit Olefinen in angenähert gleichen Volumenverhältnissen, wobei vorwiegend tertiäre Fluoride gebildet werden. Der Prozess findet in Gegenwart von starker, wasserfreier Schwefelsäure als Katalysator statt und wird in einer einstufigen Operation durchgeführt. Durch diesen Prozess wird eine neue Quelle für die Herstellung von hochwertigem Benzin aufgedeckt. Ueber der Voraussetzung eines geeigneten Gehaltes an Iso-Paraffinen wird die mögliche Ausbeute an vermischungsfähigem Benzin von einem gegebenen Raffinerieöl mehr als verdoppelt im Vergleich zu der Menge, die man in einer einstufigen Anlage durch Polymerisation von Olefinen und anschließende Hydrierung erhalten kann. Der Alkylierungs-Prozess ist ausserdem gut für die gruppenbildende Anordnung geeignet und erhält einen wichtigen Anteil nach Verwerfung sowohl für die Treibstoffverbindung als auch für die Flugtechnik dar.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

A1491

002870

Verzweigtkettige Paraffine sind ausgesprochen wertvoll als Flugzeugtreibstoff wie deutlich gemacht wird durch das Ansteigen der Verbrauchs von 100-Oktan-Benzin. Eine neue Methode für die Entschwefelung der leichten Kohlenwasserstoffe besteht darin, die Paraffine direkt mit dem Olefinen zu gesättigten Motortreibstoffen zu vereinigen, wodurch die empfindliche Polymerisation und Zyklisierung vermieden wird. Es ist erwartet worden, daß Schwefelsäure ein Katalyt für diese Reaktion ist.

Der verlängerte Schwefelsäure-Alkylierungs-Prozess entstand durch vereinigten Arbeiten der Anglo-Iranian, English Oil Shell Development, Standard Oil Development und Texas. Da eine so bedeutende neue Quelle für hochoktanige Flugzeugbenzine für die nationale Verteidigung ohne Vergrößerung von Erfahrung notwendig war, haben sich die obengenannten Firmen vereinigt, um die kommerzielle Anwendung des Verfahrens entgegenkommend zu fördern.

Prinzip des Verfahrens.

Wenn olefinhaltige Gasöle mit starker Schwefelsäure bei normalen Temperaturen gemischt werden, bewirkt die Schwefelsäure in der Absorption der Olefine unter Bildung von Alkylschwefelsäuren. Diese Absorption ist eine verhältnismäßig schnelle Reaktion. Normale gesättigte Kohlenwasserstoffe bleiben praktisch unabsorbiert, aber iso-Paraffine, wie beispielsweise Isobutan, werden in einem kleinen Ausmaß absorbiert, wenn die Absorption der Schwefelsäure über 90 % liegt. Unter diesen Bedingungen ist die Geschwindigkeit der Olefinabsorption 700 mal größer als die der iso-Paraffin-Absorption. Da nun die Absorptionsgeschwindigkeit verschieden, wenn die Säure für die Polymerisation verwendet wird, ist es wünschenswert, in der Reaktionszone einen großen Überschuß an iso-Paraffinen zu haben. In Übereinstimmung mit Untersuchungen hat gezeigt werden, daß dieses grundlegende Reaktionsschema dadurch verändert wird, daß die Konzentration der iso-Paraffine absinkt und daß Olefine längere Zeit ohne Anwesenheit von iso-Paraffinen in Berührung mit Säure gelassen werden. Wenn das mit der Bildung langer

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

092070 1149.2

gung ist, um eine Anhäufung unabreagierter Olefine im Reaktor zu vermeiden, wird ein vollkommen gesättigtes Produkt erhalten. Jedoch kann eine viel schnellere und bessere Kontrolle der Reaktion durch kontinuierliches Arbeiten erreicht werden.

Beim kontinuierlichen Arbeiten wird die Unterdrückung der Olefinabsorption dadurch sichergestellt, daß man zuerst die Olefinabsorption mit Iso-Paraffin sättigt und dann die Einleitung einer Emulsion von Säure und abreagiertem Kohlenwasserstoffen zuführt, die reich an iso-Paraffinen ist, aber praktisch olefinfrei bleibt. In technischen Anlagen wird die erforderliche Durchmischung durch die Anwendung von Zirkulationspumpen erreicht, die verbunden sind mit einem zweiteiligen Reaktionssystem, in dem der innige Kontakt durch die Geschwindigkeit der Durchflüssigkeit durch Prallbleche oder ähnliches aufrechterhalten bleibt. Ein vereinfachtes Schaltbild ist in Figur 1 gegeben. Abwandlungen dieses Einschrittreaktors sind sicherlich möglich und mögen in gewissen Fällen zu verbesserten Resultaten führen. So können zweiteilige Reaktoren parallel oder in Serien angeordnet werden und der Einsatz kann über verschiedenen Reaktoren aufgespalten werden.

Schwefelsäure ist das einzige chemische Reagens, das gebraucht wird, allerdings muß eine alkalische Reaktionsbombe dem Produktes normalerweise zur Neutralisierung vorgenommen werden, damit nicht Spuren Säure von dem Trommler in das Fraktionierungssystem übergeführt werden. Bei der technischen Durchführung wird ein Teil der Säure kontinuierlich vom Absetztank abgezogen und ersetzt durch 96 - 100%ige Frischsäure. Dieser demineralisierte Anteil ist wesentlich, wenn die Qualität des Produktes aufrechterhalten werden soll, da sonst Nebenreaktionen langsam die Säure absorbieren würden bis zu einem Punkt, bei dem sie die Alkylierungsreaktion nicht länger katalysieren kann.

Die normalerweise abgezogene Säure ist 88 - 90%ig. Der Abfall der Aktivität ist in wesentlichem bedingt durch die Absorption von Kohlenwasserstoffen in der Säure, obwohl auch Verunreinigungen durch Oxydation und andere Nebenreaktionen mitwirken. Dieser Verdünnungseffekt ist auf keinen Fall äquivalent einer Verdünnung mit Wasser, da 90 % Schwefelsäure, die 10 % Wasser enthalten, vollkommen unbrauchbar für den Alkylierungsprozeß ist.

X1493
002989

Alkylierungs-Prozess.

Der Betrag der ausgegebenen Säure ist ein ausschlaggebender Faktor in der Bestimmung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Die ausgegebene Menge ist bestimmt durch die Zusammensetzung des Einsatzmaterials und durch die Arbeitsbedingungen. Streng gesprochen wird die Säure nicht in Chemischer Hinsicht verbraucht, sondern wird verdünnt durch die Kohlenwasserstoffe. Ein größerer Teil der Säure kann durch die üblichen Rekonzentrierungsmethoden wiedergewonnen werden oder sie kann z.B. für die Säurebehandlung an anderen Stellen der Raffinerie Anwendung finden.

Einsatzprodukte.

Die Alkylierung kann ausgeführt werden mit sehr verschiedenen Olefinen und iso-Paraffinen, aber für alle praktischen Zwecke werden die C_3 und C_4 Olefine infrage kommen. Außerdem werden die iso-Paraffine iso-Butan iso-Pentan gebraucht. Alkylenhaltige Einsatzprodukte können gebraucht werden. Aber in diesen Fälle ist die Reaktion durch einen unerwünscht hohen Verbrauch an Säure gekennzeichnet. Olefine, die über C_8 sieden, bringen Benzine hervor, die oberhalb der Siedebereiches der Flugerbenzine sieden. Immerhin wurde gefunden, daß einige C_3 und C_4 - Polymere, die 2 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, und die durch katalytische Polymerisation hergestellt sind, und auch einige andere Olefine von verzweigtkettiger Struktur beim Alkylierungs-Prozeß sich so mitgeben, daß sie Produkte hervorbringen, die unter dem sieden, die man eigentlich erwarten müßte.

Iso-Butan ist das am häufigsten gebrauchte iso-Paraffin, da es infolge seiner hohen Flüchtigkeit einem verhältnismäßig beschränkten Gebrauch als Zusatz zum Benzin hat. Wenn man es mit Olefinen kuppelt, entstehen Produkte mit hochverzweigter Struktur. iso-Pentan und iso-Hexan sind neben für sich wertvolle Bestandteile des Benzins und dürfen würde sich dem Alkylierungs-Prozeß nur abnehmen, wenn große Überschüsse vorhanden wären.

Iso-Butan wird gut alkyliert durch die meisten reinen Olefine mit einem verhältnismäßig niedrigen Verbrauch an Katalysator. Unglücklicherweise können in den Raffinerien die Olefine in Mischungen mit Dienen, Aromaten, Merkaptanen, Diolefinen und anderen Stoffen vor. Das beeinflußt merklich Ausbeute und Säureverbrauch. Auch im Laboratoriumstest ist nachgewiesen worden, daß Merkaptane, Amine, Diene, Aromaten und oxydierte Verbindungen von der Säure absorbiert werden und die Aktivität schnell vermindern. Die Kosten für die Vorbehandlung des Einsatzmaterials zwecks Entfernung dieser Unreinigkeiten müssen gerechnet werden gegen die dadurch verbesserte Wirtschaftlichkeit beim Alkylierungs-Prozess. Z.B. erfordert die Oxydation der Schwefelverbindungen eine Erhöhung im Verbrauch von Säure aber beeinflußt nicht direkt die Qualität der Produkte. Eine einfache kaustische Wäsche wird normalerweise also zu empfehlen sein. Amine, falls sie anwesend sind, können entfernt werden durch Wasserwäsche. Leider sind Diene, Aromaten und oxydierte Produkte schwieriger zu entfernen und ob es ist zweifelhaft, ob eine Vorbehandlung sich hier wohtfertigt. Eingeschlepptes Wasser wird durch Absitzstufe entfernt. Gelöstes Wasser jedoch dürfte kaum die Ausgaben für eine Vortrocknung gerechtfertigt erscheinen lassen. So stellt jedes Einsatzmaterial ein Problem für sich dar, das abhängt von dem Betrag und der Art der Verunreinigungen und das die Einrichtung von Verfahren bedingen kann, die außerhalb der Einrichtungen liegen, die für reine Olefine erforderlich sind.

Eintung der Verbesserung der Verfahrensbedingungen.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die wirkliche Konzentration an Olefinen in der Reaktionszone so niedrig ist, daß unter praktischen Reaktionsbedingungen diese Konzentration nicht mehr gemessen werden kann, ist es notwendig, die Alkylierungsreaktion als abhängig von folgenden Variablen zu betrachten: iso-Paraffin : Olefin-Verhältnis, Kontaktzeit, Säurestärke, Temperatur, Säure : Kohlenwasserstoff-Verhältnis, Olefinkonzentration des Einsatzmaterials, Einarbeitung der Apparatur.

- 6 -

Je höher das Molverhältnis iso-Paraffin zu Olefin in Kohlenwasserstoffeinsatz vor dem Kontakt mit der Säure ist, um so besser werden die erhaltenen Resultate. Das wird näher gezeigt im Falle der iso-Butan - Buten - Alkylierung in Fig.2. Die anderen Verfahrensbedingungen waren für diese Versuche konstant gehalten worden. Man kann sehen, daß ein deutlicher Anstieg eintritt in der Gesamtausbeute in dem Prozentgehalt an Flugbenzinfraktion, ferner in der Oktanzahl des Produktes und in einem korrespondierendem Abfall in Säureverbrauch, wenn das iso-Paraffin - Olefin - Verhältnis erhöht wird von 2 : 1 auf 5 : 1. Das Verhältnis 5 : 1 wird daher normalerweise als das niedrigste für technische Operationen mit C_4-Olefinen möglichs Verhältnis gewählt. Diese hohen Verhältnisse werden erreicht dadurch, daß man die olefinhaltige Einsatzcharge und das iso-Butan, das für den Umsatz notwendig ist, mit iso-Butan mischt, das wiedergewonnen wird aus dem Fraktionier-System. Die Reaktion verläuft recht schnell und hohe Produktionsmengen werden in dem entwickelten technischen System erreicht. Die Kontaktzeit liegt bei etwa 5 Min., wenn C_4-Fraktion angewendet wird. Man kann aber auch auf 20, ja sogar auf 40 Min. bei der Auslegung von Anlagen gehen. Unter gewöhnlichen Bedingungen hat die Säure in Reaktor eine titrierbare Stärke von 88 - 90 %, die aufrechterhalten wird durch Zugabe frischer Säure. Der Einfluß der Temperatur ist eng verbunden mit der Säurestärke und ist verschieden bei verschiedenen Einsatzmaterialien. Bei Anwendung von C_4-Olefinen scheint eine niedrige Temperatur die Katalysatorlaufzeit zu verbessern, die optimale Temperatur liegt hier zwischen 0 und 10°C. Die Menge Säure zu Kohlenwasserstoff in der Reaktionszone ist für die meisten Fälle etwa 1 : 1, aber in besonderen Fällen kann sie auch bis 2 : 1 steigen. Änderungen in etwa diesem Bereich sind nicht kritisch aber höhere oder niedere Säure - Kohlenwasserstoff-Verhältnisse geben schlechtere Resultate. Um die Größen der Anlage und den Säureverbrauch so viel wie möglich zu reduzieren ist es wünschenswert, die Olefinkonzentration so hoch wie möglich zu halten. Mit durchschnittlichen C_4-Fraktionen von Crackgasen

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

als olefinlieferndes Material und mit einem 5 : 1 iso-Butan - Olefin-Verhältnis wird die Olefinkonzentration von etwa 8 - 14 % variieren. Schon sehr früh wurde gefunden, daß eine ausgezeichnete Durchmischung wesentlich für gute Resultate ist. Es wurde gefunden, daß der beste und innigste Kontakt dadurch erreicht wurde, daß durch ein Pumpensystem die Säure - Kohlenstoff-Emulsion in Umlauf gebracht wurde durch Anordnung von Stoßblechen oder Ähnlichem. Diese Art der Durchmischung ist ganz einheitlich in den technischen Anlagen angewendet worden.

Charakterisierung der entsprechenden Produkte.

Die Produkte sind besonders brauchbar als Flugzeugtreibstoff, da sie iso-paraffinischer Natur sind, hohe Oktanzahlen haben, eine ausgezeichnete Bleiempfindlichkeit besitzen, einen niedrigen Schwefelgehalt haben, dabei aber hohe Heizwerte und wenig Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Konstruktionen der Maschinen. Mit Ausnahme eines Alkylierungsproduktes, das durch Alkylierung von Benzin mit einem Siedeendpunkt von ca. 100°C hergestellt wurde, sieden die Produkte aus iso-Butan und niedrigen Olefinen praktisch vollständig im Benzinbereich. 85 - 90 % sieden unter 150°. In Tab.1 sind einige wenige Einsatzmaterialien angegeben und die Arbeitsbedingungen und erwarteten Ausbeuten angegeben. Die Arbeitsbedingungen, die in Tafel 1 angegeben werden, sind typisch für diese Einsatzmaterialien. Trotzdem stellen sie keineswegs immer die optimalen Bedingungen für jedes Einsatzmaterial dar.

Die A.St.M.-Destillationen und die anderen Daten für die Beurteilung dieser Produkte als Flugzeugtreibstoff sind in Tab.2 gegeben. Man kann sehen, daß sowohl das Gesamtprodukt wie auch die Flugzeugbenzin-Fraktion praktisch schwefelfrei und gesättigt sind, selbst wenn Crackbenzin von hohem Schwefelgehalt als Einsatzmaterial gebraucht wird. Muster von Alkylierungs-Produkten sind starken Sonnenbestrahlungen ausgesetzt ohne merkliche Dunkelfärbung oder Trübung festgestellt worden.

Alle in Tab.2 aufgeführten Produkte sind ausgezeich-

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

mete Mischprodukte zur Erzielung von 100 Oktan-Fliegerbenzin. Ihre Zusammensetzung variiert natürlich in weiten Grenzen, abhängend von dem Ausgangsmaterial. Beispielsweise ist in Tafel 3 eine solche Mischung dargestellt, die aus 50 % C_4-Alkylat und 50 % eines 77 Oktan-Straight-Run-Benzins erhalten wurde.

Ein großer Teil der Alkylierungs-Produkte kann so dargestellt werden, daß die Siedeeigenschaften für Fliegerbenzin erreicht werden ohne weitere Zumischung. Daher kann z.B. wenn ein Bedarf für Treibstoffe auftreten sollte, die einen höheren Anti-Klopfwert haben als ungebleites iso-Oktan, die Darstellung dieser Übertreibstoffe erfolgen durch Verbleien entsprechend ausgewählter Alkylat-Fraktionen.

Die Alkylierungsprodukte, die oberhalb des normalen Fliegerbenzins sieden, haben auch hohe Oktanzahlen und eine gute Bleiempfindlichkeit und sind daher gerade am ideal, wenn außer diesen gewünschten Eigenschaften ein niedriger Dampfdruck erforderlich ist.

Kommerzielle Aussichten.

Ausschlaggebender Faktor, der bei der Einrichtung einer technischen Alkylierungs-Anlage überlegt werden muß, ist die Möglichkeit der Zurverfügungstellung der iso-Paraffine und meistens liegt hier die Grenze der Leistungsfähigkeit der Anlage. Mit einer gegebenen Menge iso-Paraffin kann ungefähr der gleiche Betrag an Olefinen durch Alkylierung umgesetzt werden. In Tab. 4 ist ein Vergleich gegeben, in dem für die verschiedenen Prozesse β die C_4-Fraktion aus der Crackung gebraucht wird. Man kann daraus sehen, daß der Betrag an Fliegertreibstoff, der ungebleit 87 Oktan aufweist, natürlich größer ist bei der Alkylierung. Mit anderen olefinhaltigen Einsatzmaterialien ist die Alkylierung u.U. noch vorteilhafter. Während z.B. das Alkylat von Propylen eine O.Z. von 90 aufweist erhält man bei der katalytischen Polymerisation des Propylens ein Primärprodukt mit verhältnismäßig niedrigen Oktanzahlen, die bei der Hydrierung noch weiter heruntergehen. Die katalyt-

tische Polymerisation von C_5 oder höheren Olefinen wird technisch nicht durchgeführt.

Der Schwefelsäure-Alkylierungs-Prozeß ist eine grundsätzliche Neuentwicklung. Trotzdem sind die für den Prozeß gebrauchten technischen Einrichtungen Standard-Ware und ihre praktische Anwendbarkeit ist genügend gekennzeichnet durch die Tatsache, daß ganz ähnliche Einrichtungen gebraucht werden für die Herstellung von iso-Oktan durch den Heiß- und Kalt-Säure-Prozeß seit nunmehr etwa 5 Jahren, ohne daß ein größerer Ersatz notwendig gewesen ist. Obwohl Schwefelsäure bei dem Alkylierungs-Prozeß als Katalysator gebraucht wird, ist wegen der hohen Konzentration und niedrigen Temperatur die Korrosion praktisch vernachlässigbar und man kann mit gewöhnlichem Zahlen auskommen. Die zusätzliche Fraktionier-Einrichtung ist ein normaler Typ und weist keinerlei Schwierigkeiten in der Berechnung und Konstruktion auf. So ist keinerlei neue aufregende technische Einrichtung erforderlich. Die Entwicklung des Alkylierungs-Prozesses ist außerordentlich schnell gewesen. Gegenwärtig laufen 6 technische Anlagen und eine Reihe von Anlagen sind im Bau. Eine Liste von Anlagen mit ihrer Kapazität ist in Tab.5 gegeben. Photographien von 2 Anlagen, die jetzt bereits arbeiten, sind gleichfalls mitgezeigt.

Anmerkung des Übersetzers: Figur 1 und Tabelle 5 fehlen.

Braun

Tabelle X

Alkylierung mit guten Raffinerie-Olefin-Produkten.

Olefin-Ausgangsmaterial (Gew.% Olefine)	C_4-Fraktion aus der Druckspaltung 30%	C_4-Fraktion aus der Spaltung 40%	Isobutan/C_4-Fraktion aus der Druckspaltung Isobutan-Gehalt: 95%	Isobutan/C_4-Fraktion aus der Spaltung Isobutan-Gehalt: 95%	Isobutan/C_4-Fraktion aus der Spaltung Isobutan-Gehalt: 95%
Angewandt. Paraffin	Isobutan	Isobutan	Isobutan	Isobutan, techn.	Isobutan, techn.
Molverhältn. Iso-paraffin/Olefine	8	5	5	8	8	8
Säurekonzentrat. in Gew.% H_2SO_4	98–100	98–100	98–100	98–100	98–100	98–100
Volum-Verhältnis Säure/KW-stoff	1	1	1	1	1	1
Temperatur °C	29	0–10	0–10	10	10	10
Kontaktdauer Min.	20–40	20–40	20–40	20–40	20–40	20–40
Geh. d. gebrauchten Säure Gew.% H_2SO_4	88–90	88–90	88–90	88–90	88–90	88–90
Ausb. i. Gew.% Alkylat bezog. a. Ausgangsolefine	185	190–200	200–215	174	186	195
Ausb. in Vol.% Alkylat bezog. auf Ausg.-Olefine	138	158–166	165–180	155	170	175+++
Flugzeugmot.-Zahl. (Research 143) in % des Gem.-Alkylats	92–93	88–90	89–91	90	88	87
Säureverbrauch in kg/l desmetalkylat	0,31	0,12	<0,12	0,18	0,20	0,20

+) Mit C_3-C_4-Gemischen werden wesentlich bessere Ergebnisse erzielt.

++) Mit etwa 18 % iso-Butylen.

+++) Ungewöhnlich Butylen-2.

++++) Ausbeute bezogen auf die Gesamtmolekulargewichte [illegible] gesättigte KW-stoffe.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002987

Tabelle 4

Eigenschaften von Alkylbenzolsulfonaten aus [illegible]

Olefin-Ausgangsmaterial	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ausgangs-Alkyl-Paraffin	Isotherm	Isotherm	Isotherm	Isotherm	Isotherm	Isotherm
Dichte 15,6/15,6	0,8250	0,7930	0,7930	0,8250	0,8250	0,8250
Brennzahl, g Br/100 m^3	0,1-0,5	0,5-0,5	0,5-0,5	0,5-1,0	0,5-0,5	1,0
Schwefel %	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Oktanzahl (ASTM-CFR)	66,0	91,5	92,5	87,0	83,0	79,0
Roth-Dampfdruck	0,58	...	0,27	0,36	...	...
Siedebeginn	47	48	47	48	48	53
Siedeende	197	206	195	209	206	206
50 % Siedepunkt	90	106	107	117	106	104
90 % "	133	131	121	138	128	124
Gesamtdestillat, %	96	98	96,5	98,5	98,5	97
Destillat bis 130°C	80	85,5	92	73	78	83

Eigenschaften von Destillat bis 130°C.

Ungesättigte, %	Vergleichsbeispiel					
Schwefel, %						
50 % - Siedepunkt, °C	88	104	105	98	98	98
Roth-Dampfdruck, kg/cm	-	0,25	0,25	0,45	0,36	0,36
Oktanzahl (ASTM-CFR)	69	92	93	89	82	78

*) keine paraffinfreien Produkte.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

K1501

092962

Tabelle 3

Dichte 15,6/15,6 0,896
Oktanzahl ohne Zusatz (ASTM-OZ) 65
" mit 0,8 cm³ Bleitetraäthyl/Liter (Super) 100
Bleitetraäthyl-Gehalt, mg/100 cm³ 1
Mittel-Destillation, °C 161
Endsiedepunkt, °C unter - 90
50 % Siedepunkt, °C 97
Siedebeginn, °C 153

Tabelle 4

Vergleich der Alkylierungs- und Polymerisationsöle der Synthesen mit Äther-Chlorwasserstoff

(bezogen auf 1 l Ausgangsgemisch)

Zusammensetzung des Ausgangsgemisches in Vol.-%

Isobutylen	15
Isobutylchlorid	5
Diisobutylen	4 *)
Äthylchlorid	4
Äthylenoxyd	72

Verwendete Synthesen	Ausbeute an Alkylierungs- und Polymerisationsöl, bezogen auf 1 l Ausgangsgemisch, Siedebereich 150 - 200° C	Ausbeute an Alkylierungs- und Polymerisationsöl, bezogen auf 1 l Ausgangsgemisch, Siedebereich 200 - 250° C	Ausbeute an Alkylierungs- und Polymerisationsöl, bezogen auf 1 l Ausgangsgemisch, Siedebereich 250 - 300° C	Ausbeute an Alkylierungs- und Polymerisationsöl, bezogen auf 1 l Ausgangsgemisch, Siedebereich über 300° C
Äthylenoxyd	Spuren	Spuren	Spuren	0,05
Äthylenoxyd, Äther, Chlorwasserstoff	0,11	0,25	0,32	0,72
Äthylenoxyd, Äther, Chlorwasserstoff (Labor-Ansatz)	99-100	96-98	91-93	88-89
Äthylenoxyd, Äther, Chlorwasserstoff, Zusatz von 1 Vol.-% Wasser	0,21	0,42	0,43	1,05

*) Anteil von Diisobutylen und Isomeren

**) Anteil von Diisobutylen und Isomeren

Durchschrift

A/5 800 000 VI. 59

+++) Ungefähre Werte. Die Ausbeuten hängen etwas von den Arbeitsbedingungen ab.

++++) Bei Annahme einer geradlinigen Funktion und Oktanzahlen nach der Motor-Methode.

+)++) Im allgemeinen sind Raffineriegase isobutanreicher.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. [redacted] - Cl/Fk.

HL
40/2/3

Holten, den 29.2.40

Geheim! Arbeum B

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l
Dipl.Ing. S c h a u b

002990

Untersuchung eines durch Destillation aufgeteilten unbehandelten 8°-Restdsöles.

1.) Aufteilung

Ein normales unbehandeltes Motoren-Restdsöl des Betriebes wurde im Vakuum zu 2/3 abdestilliert, sodass nacheinander zunächst ein Destillat von 2°E, dann von 5° und schliesslich von 11° abgetrennt wurde. Bei 335° blieb dann in der Menge von 32 % ein Brightstock von 46° zurück.
Die Untersuchung der 4 Teile ergab folgendes:

2.) Analyse (Anl. 1)

Dichte, V_{50} und Flammpunkt steigen naturgemäss an. Die Jodzahl hat, wie erwartet, bei dem Brightstock ihren tiefsten Wert. Dagegen liegt überraschenderweise dessen Conradsontest um ein Vielfaches höher als bei den Destillaten.

3.) O_2-Test 140° (Anl. 1 und 2)

Alle Testkurven weisen auf die Empfindlichkeit des unbehandelten Öles gegen die Einwirkung von heissem Sauerstoff hin. Die gealterten Öle zeigen im Ganzen das gleiche analytische Bild. Indessen scheinen die niedrig siedenden Destillate eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit gegen den Sauerstoff zu besitzen, was sich bei der 150° 140 Alterung (Anl. 4) durch die Notwendigkeit, die Heizung abzustellen, und durch die erhöhte Bildung von Oxydationswasser bestätigt. Bei dem Brightstock liegt nach der Alterung der Conradson besonders hoch; er steigt von 0,34 auf 0,60.(Anl.1)

4.) Mischungswärme mit H_2SO_4. Anl. 1 und 3.)

Die Wärme, die entsteht, wenn man die Öle mit einer bestimmten Menge 95 %-iger Schwefelsäure vermischt, nimmt überraschenderweise in Richtung auf den Brightstock zu, zeigt also die

-2-

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 29 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002991
A1150

gegenläufige Folge zu den O_2Testen. Während der Brightstock demnach relativ am meisten Sauerstoff-stabil ist, setzt er sich mit Schwefelsäure unter stärkster Wärmeentwicklung um.

Desgleichen neigt der hochviscose, durch hohen Conradson gekennzeichnete Rückstand besonders stark bei der sauren Raffination zur Säureteerbildung: Wir raffinierten die An teile bei -5°C 10 Std. lang mit 95 %-iger Schwefelsäure und erhielten (Vers. 2739)

leichtes Destillat	7,8 %	Säureteer
mittleres "	10,2 %	"
schweres "	12,9 %	"
Brightstock	21,1 %	"
Ausgangsöl F 451	13,5 %	"

Der Wert von 21,1 % entspricht genau der aus dem undestillier ten Ausgangsöl einerseits und den 3 Destillaten andererseits für den Brightstock berechneten Zahl. Die durch die Vakuumdestillation bedingte starke Erhitzung des Rückstands auf 335°C scheint also dessen Charakter nicht wesentlich abgeändert zu haben.-
Durch die oben beschriebenen Raffination werden übrigens die"O_2Teste 140°" nicht verbessert.

5.) Alterung bei 140° (Anl. 4)

Setzt man die Ölanteile 6 Std. lang einer Sauerstoffeinwirkung bei konstant 140° aus, so erhält man die Zahlen der Anl. Um zwecks Aufrechterhaltung der Temperatur von 140° die Abstrahlungsverluste zu decken bezw. den kalt eingeleiteten Sauerstoff anzuwärmen, bedarf es einer Zusatzheizung. Diese musste, als Beweis besonderer Reaktionsfähigkeit, bei dem 2er und 5er Destillat zeitweise ganz ausgeschaltet werden. Andernfalls überhitzten sich die Öle.

Im Ganzen gesehen zeigen aber die 3 Destillate die gleiche Alterungstendenz, gemessen an Eindickung, NZ, VZ, Abspaltung von Wasser und Öl. Demgegenüber liegen die Werte beim Brightstock wesentlich tiefer. Der Angriff des Sauerstoffs auf ein 8° Motorenrückstandsöl erfolgt also vornehm-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Kp1503
002992

lich über die tiefsiedenden, niedrigviscosen Anteile. Von besonderem Interesse ist die weit auseinandergezogene Veränderung der Dielektrizitätskonstante; hier zeigen die verschiedenen Destillate charakteristische Werte, die zum Brightstock hin stark abfallen. Welche Eigenschaften des Öles in bezug auf das betriebliche Verhalten mit dieser Messgrösse erfasst wird, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen.

6.) Verbrennungsanalyse (Anl. 5)

Mit steigender Siedelage nimmt die aus den C und H Gehalten berechnete Verhältniszahl "Gew.Teile H auf 100 Gew.Teile C" zu und zwar von 15,8 auf 16,5; die hieraus gezogene Folgerung, dass der Ölanteil zum Brightstock hin "paraffinischer" wird, würde sinngemäss sein, wenn diese Verhältniszahl über 16,7 d.h. über dem entsprechenden Wert für Olefine läge. Er liegt aber, wie die zweite Tabelle der Anl.5 angibt, für unsere synthetischen Öle tiefer. Verhältnismässig noch wasserstoffärmer sind Mineralöle z.B. Grünring, Stanevo, Kompressol.

Anlagen.

Anlage 1

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

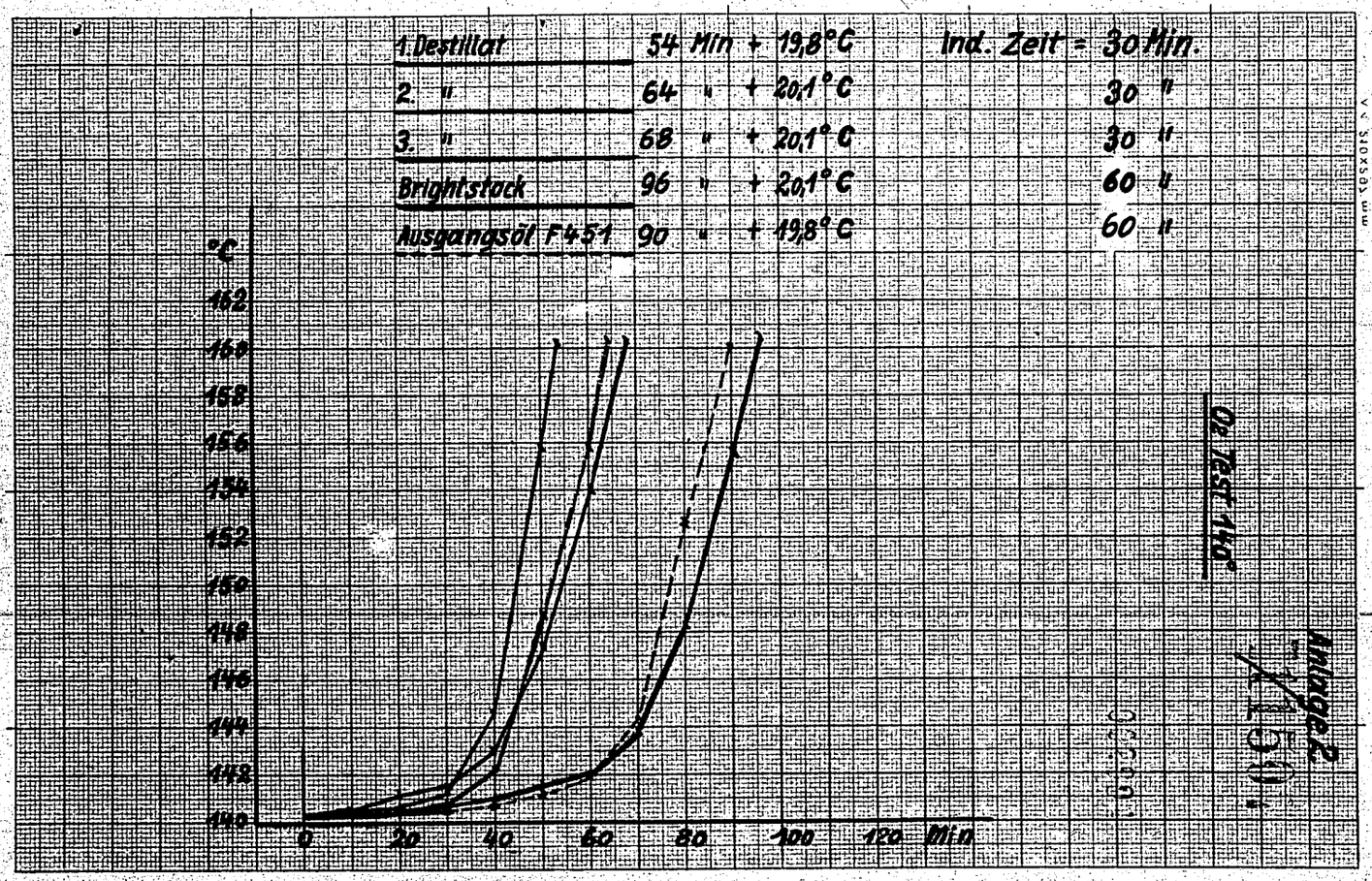
002293 X1503

Aufteilung eines unbehandelten Öles durch Destillation.
Analyse. O_2Test 140°, Mischungswärme mit konz. H_2SO_4

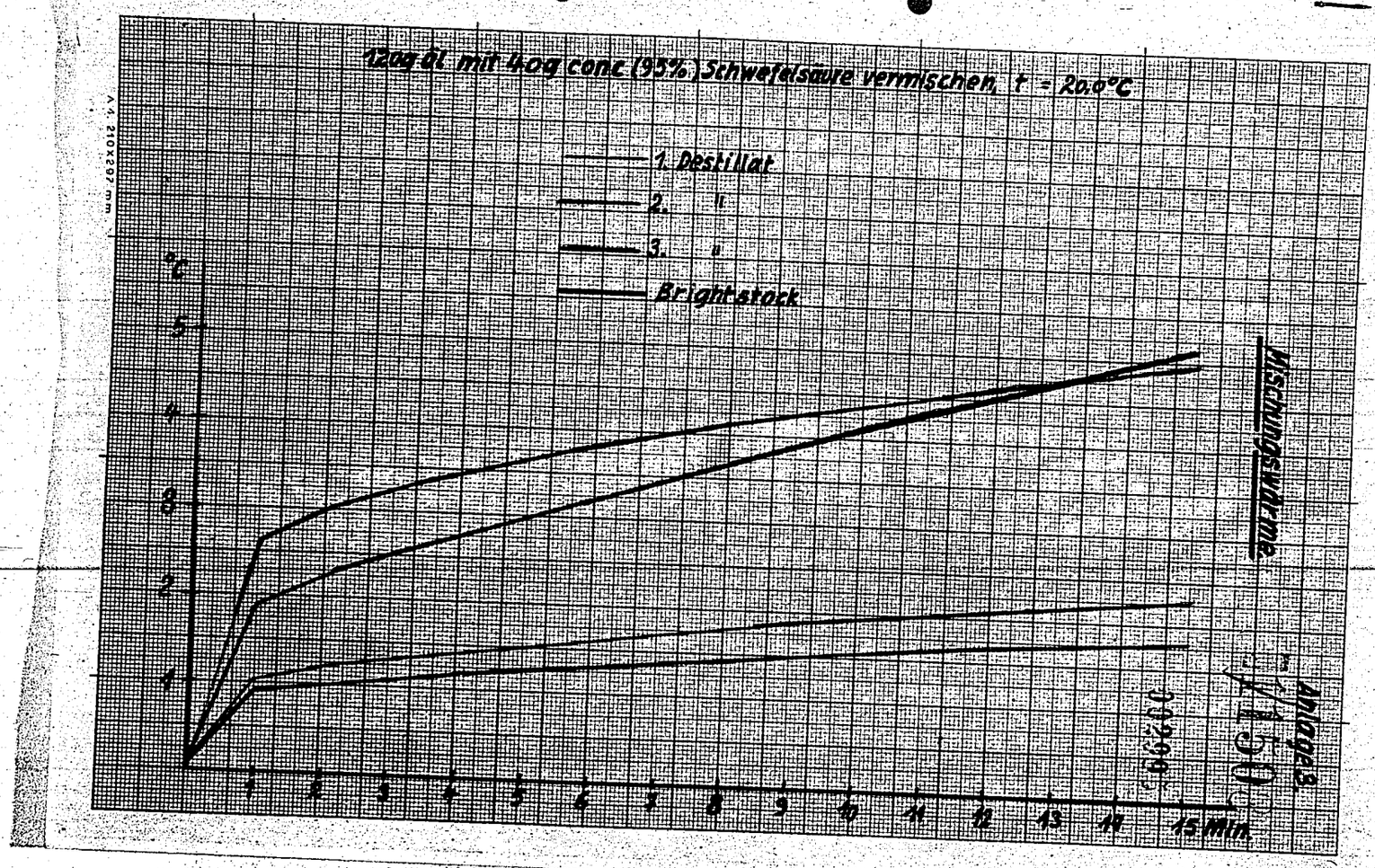
Das Öl F 451, V_{50} = 8,-°, Flpkt = 214, Jodzahl = 67 wurde im Vakuum in 3 Destillatstreifen und den Rückstand (Brightstock) aufgeteilt.

	leichtes Destillat	mittleres Destillat	schweres Destillat	Brightstock
1.) Aufteilung				
Siedebreite (Fl)	bis 268°	268 - 305°	305 - 335°	über 335°
Anteil	24,8 %	26,2 %	16,8 %	32,2 %
2.) Analyse				
d_{20}	0,857	0,853	0,860	0,871
V_{50}	2,16	5,-	11,1	45,9
Flpkt.	198°	241°	275°	322°
Jodzahl	72,70,73	80,81,80	72,63,72	48,44
Conradson	0,01	0,03	0,06	0,34
3.) O_2Test 140° (vgl.Kurven)				
Erwärmung	54 M. 19,8	64 M.20,1	68 M.20,1	96 M.20,1
Ind.Zeit	30 M.	30 M.	30 M.	60 M.
nach Test+V_{50}	4 %	6 %	7 %	4 %
" Flpkt.	-7°C	-7°C	-22°C	-3°C
" NZ	0,72	0,72	0,75	0,72
" VZ	2,18	2,18	2,17	2,70
"Conradson	0,02	0,04	0,08	0,60
4.) Mischungswärme abzgl. Rotationswärme, 120 g Öl + 40 g konz. Schwefelsäure.				
Erwärmung nach 5'	1,25°	1,55°	3,65°	2,97°
10'	1,60°	1,95°	4,35°	4,15°
15'	1,80°	2,30°	4,95°	5,12°

1. Destillat	54 Min	+ 19,8°C	Ind. Zeit = 30 Min.
2. "	64 "	+ 20,1°C	30 "
3. "	68 "	+ 20,1°C	30 "
Brightstock	96 "	+ 20,1°C	60 "
Ausgangsöl F451	90 "	+ 19,8°C	60 "



A/5 250 800 VI. 39
Durchschrift


120g öl mit 40g conc (95%) Schwefelsäure vermischen, t = 20,0°C
1. Destillat
2. "
3. "
Brightstock
°C
5
4
3
2
1
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 Min.
Temperatur
Anilpunkt
DIN 51 561
DIN 51 569

SAFETY FILM

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 4

T/1509

002993

Alterung der Destillationsstreifen bei 140°

Je 150 g Öl wurden mit 15 l Sauerstoff /Std. 6 Std. lang bei 140° gealtert.

	leichtes Destillat	mittleres Destillat	schweres Destillat	Bright-stock
O_2 Aufnahme	20,7 %	16,6 %	15,3 %	4,4 %
Kühlluft	>1932 l X)	>2298 l X)	2000 l	1445 l
V_{50}	2,2 - 4,3°	5,0 - 10,6	11,1-22,4	45,9-55,3
Eindickung	95 %	112 %	102 %	20 %
NZ	27	18,9	18,5	2,4
VZ	62,8	50,4	55,4	7,5
DK	2,13-3,83	2,11-3,21	2,19-2,83	2,14-2,27
+ DK	1,70	1,10	0,64	0,13
Abspaltung H_2O	6,3 cm^3	8,1 cm^3	5,3 cm^3	0,7 cm^3
Abspaltung Öl	2,9 cm^3	3,3 cm^3	1,9 cm^3	0,3 cm^3

X) Bei beiden Destillaten musste vorübergehend die Heizung abgeschaltet werden, um so die Temperatur bei 140° konstant halten zu können.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 3

11/1510

Verbrennungsanalyse der Destillationsstufen.

Die Verbrennung der Anteile Vers. 2765 ergab: 09209

		C %	H %	C + H %	Z.Mess 100 C
Leichtes Destillat	2,16°	86,22	13,60	99,82	15,8
Mittleres Destillat	5°	86,15	13,80	99,95	16,0
Schweres Destillat	11,1°	85,84	13,90	99,74	16,2
Brightstock	45,9°	85,01	14,06	99,07	16,5
Ber. für Ausgangsöl P 451		-	-	-	16,1

Sonstige Kohlenwasserstoffe:

		C %	H %	C + H %	Z.Mess 100 C
Ber. Paraffin Kwst.	$C_{10}H_{22}$	84,5	15,5	100,-	18,4
" "	$C_{60}H_{122}$	85,5	14,5	100,-	17,0
" Olefine	C_nH_{2n}	85,7	14,3	100,-	16,7
Gef. synth. Öl K 72		85,93	13,97	99,90	16,3
" " 1924	entchlort	85,76	13,96	99,72	16,3
" " "	nicht "	85,69	13,90	99,59	16,2
Gef. Mineralöl Grünring		85,93	13,49	99,42	15,7
" " Stanavo 120		86,03	13,12	99,15	15,25
" " Kompressol		86,58	13,16	99,74	15,2

A/5 200 000 VL 29

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 7

11/1510

Verbrennungsanalyse der Destillationsstufen.

Die Verbrennung der Anteile Vers. 2765 ergab: 09297

	C %	H %	C + H %	T.Einh. 100 g
leichtes Destillat 2,16°	86,22	13,60	99,82	15,8
mittleres Destillat 5°	86,15	13,80	99,95	16,0
schweres Destillat 11,1°	85,84	13,90	99,74	16,2
Brightstock 45,9°	85,01	14,06	99,07	16,9
ber. für Ausgangsöl F 451	-	-	-	16,1

Sonstige Kohlenwasserstoffe:

		C %	H %	C + H %	T.Einh. 100 g
ber. Paraffin Kwst.	$C_{10}H_{22}$	84,5	15,5	100,-	18,4
" "	$C_{60}H_{122}$	85,5	14,5	100,-	17,0
" Olefine	C_nH_{2n}	85,7	14,3	100,-	16,7
gef. synth.Öl K 72		85,93	13,97	99,90	16,3
" " 1924 entchlort		85,76	13,96	99,72	16,3
" " " nicht "		85,69	13,90	99,59	16,2
Gef. Mineralöl Grünring		85,93	13,49	99,42	15,7
" " Stamave 120		86,03	13,12	99,15	15,25
" " Kompressol		86,58	13,16	99,74	15,2

A/5 209 600 VL 29

Durchschrift

...rchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Tr/Hn.
40/2/2

002998 27. Februar 1940.

2998 B
A 151

Herrn Direktor A l b e r t s.

In der Anlage überreiche ich 2 Untersuchungen der Benzine auf Heptangehalt, und zwar sind dies die Untersuchungen Ruhrbenzin und Rheinpreußen. Von anderen Benzinwerken liegen mir bis zu diesem Augenblick noch keine einwandfreien Produkte vor, das einzige, was sonst noch vorliegt, sind Proben von Hoesch, die Dr.Dahm mitgebracht hat, die aber nicht auswertbar sind, da auf Hoesch z.Zt. das Verhältnis des Anfalles der mir überwandten Dieselöl- und Ak-Benzin-Fraktionen zur Gesamtproduktion nicht feststellbar ist. Es wäre außerordentlich wünschenswert, wenn möglichst bald auch die fehlenden Proben von Krupp, Essener Steinkohlen, Rauxel und Hoesch hier vorliegen würden.
2 Anlagen.

A/St 2500 6.39

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

HL - Bn.

Abschrift.

I/1512

13. Februar 1940.

Grundbenzin Rheinpreußen.

002999

Einsatz: 2000 cm^3 - d_{20} = 0,6760 = 1350 g

S.P.	Vol.%	Gew.%	d_{20}	n d_{20}	S.P.	Vol.%	Gew.%	d_{20}	n d_{20}
bis 20°	8,0				90°	53,2			
32°	8,7				91°	53,5		0,6890	1,3946
33°	9,6				92°	55,1			
34°	10,5				93°	55,7			
35°	12,0		0,6350	1,3690	93,5°	56,2		0,6900	1,3950
36°	16,7				95°	56,6			
36°	24,35				96°	58,0			
36°	27,35				97°	61,0		0,6887	1,3939
37°	28,75				97,5°	62,5			
38°	28,90				98°	67,2			
39°	29,05		0,6454	1,3752	99,0	68,7			
50°	29,5				101°	69,1			
57°	30,0				103°	69,5			
59°	30,5				105°	69,7			
61°	31,0				109°	69,9		0,7051	1,4019
62°	31,5		0,6628	1,3830	111°	70,1			
63°	32,0				114,0	70,3			
64°	32,5				116°	70,5			
65°	33,5				117°	70,8			
66°	36,3				118°	71,2			
67°	39,2		0,6672	1,3839	119°	71,7			
68°	50,6				120°	72,7			
69°	51,4				121°	73,7		0,7078	
70°	51,6				121,5	74,2			
75°	52,2		0,6754	1,3869	122°	75,7			
85°	52,6								

- 2 -

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Kuhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I/1513

009000

S.P.	Vol.%	Gew.%	d_{20}	n d_{20}	Bemerkungen
123°	76,7				
123,5°	79,7				
124°	82,3				
125°	83,8		0,7078		
127°	84,3				
131°	84,9				
135°	85,5				
138°	85,8				
141°	86,3				
144°	88,8		0,7223		
145°	89,5				
146°	90,1				
147°	92,1				
147°	7,8		0,7301		← Rückstand

Zusammenstellung:

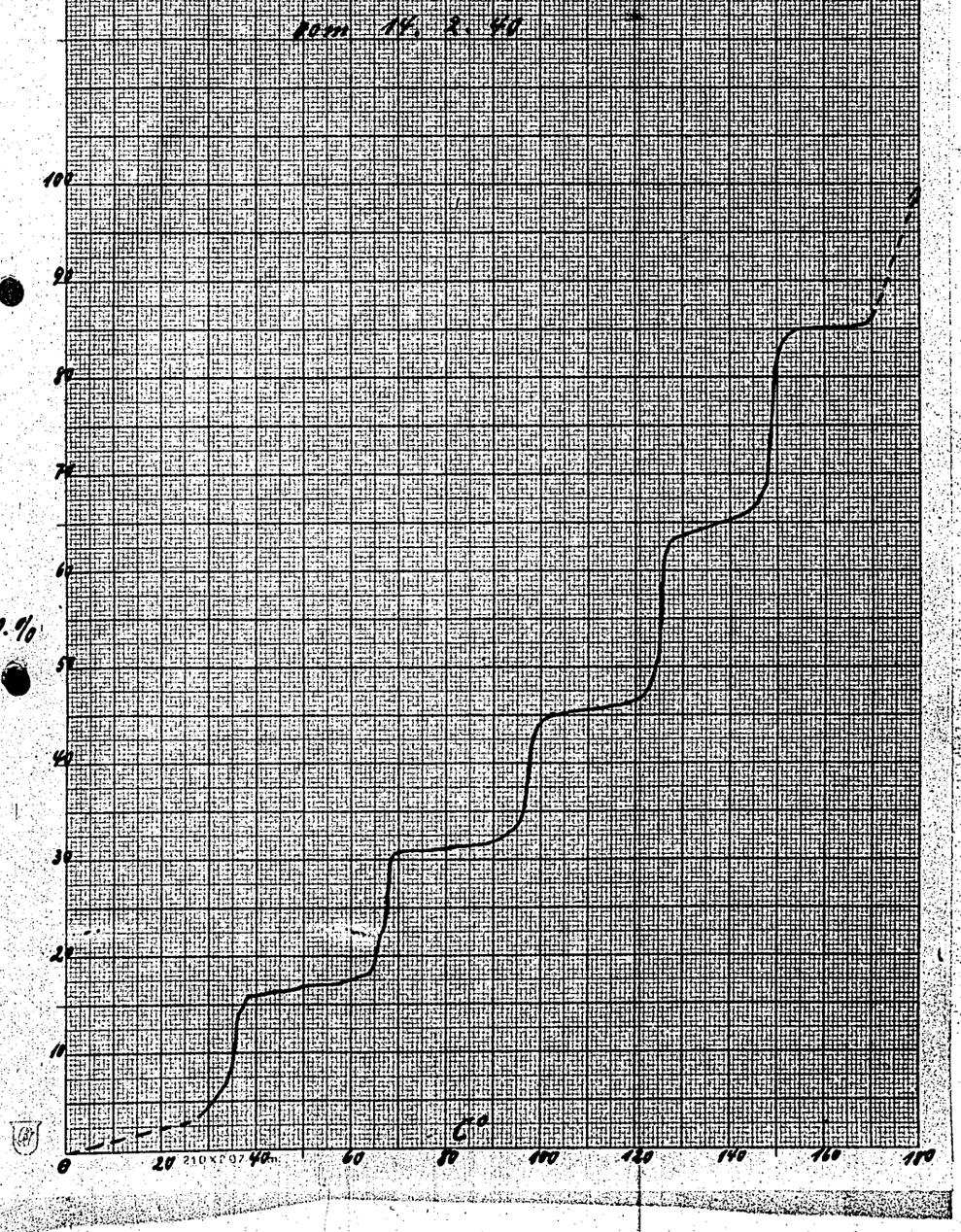
		Vol.%	Gew.%
a_4	=	4,6	3,6
a_5	=	25,40	24,0
a_6	=	23,0	22,8
a_7	=	17,0	17,5
a_8	=	14,5	15,4
a_8	=	15,5	16,7
	=		

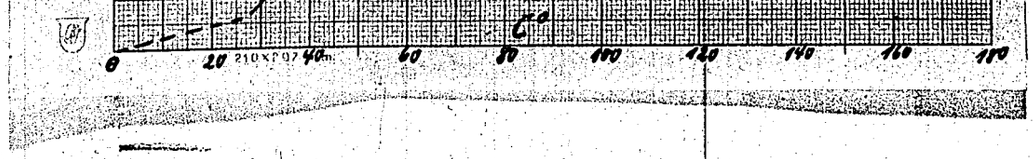
7151

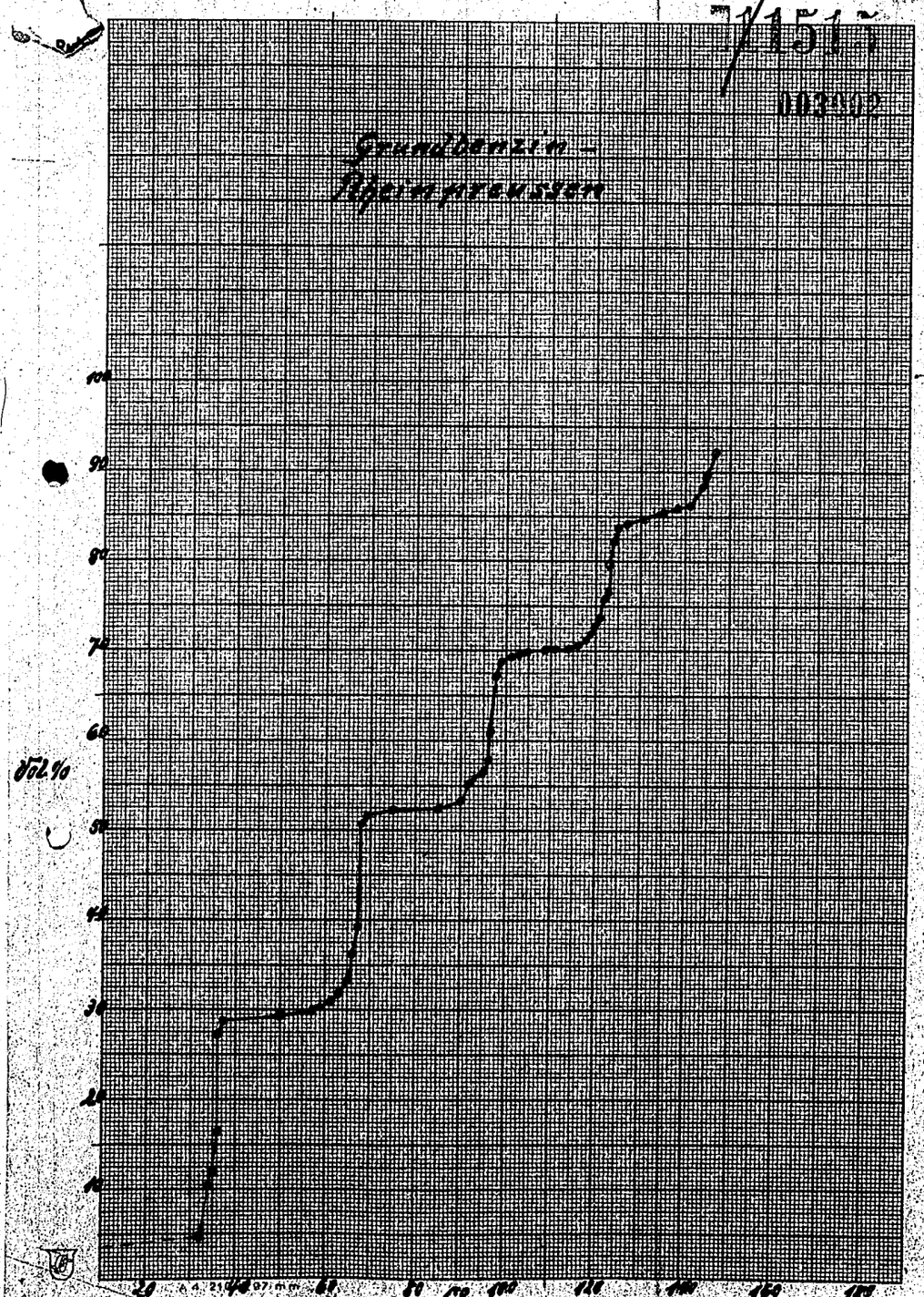
003001

Primärbenzin - R.B.

vom 14. 2. 40







Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL – Prüf-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Tr/Mn.
40/2/1

1/1516 V/19

28. Februar 1940.

003003

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

Betrifft: Fliegertestbenzin.

In der Anlage überreiche ich eine Untersuchung über das Fliegertestbenzin der I.G.-Farbenindustrie, die in unserer Feinfraktionierkolonne durchgeführt wurde. Aus der Kurve ersieht man, daß scharfe Haltepunkte, wie wir sie bei unserem Ak-Benzin beobachten, nicht auftreten, mit Ausnahme des klaren iso-Pentan-Haltepunktes bei 28°. Bis etwa 75° besteht das Produkt im wesentlichen aus iso-Paraffinen. Zwischen 75 und 85° sind, wie aus Dichte und Brechungsindex zu schließen, Naphthene mit etwa 10 % Aromaten vorhanden. Oberhalb etwa 85° sind Naphthene mit sehr wenig iso-Paraffinen, zwischen etwa 100 und 110° sind praktisch reine Naphthene, sodann kommen zwischen 100 und 130° wieder Naphthene mit wenig Paraffin. In dem Rückstand war, wie nicht anders zu erwarten, Bleitetraäthyl leicht in großen Mengen nachzuweisen. Die Dichte des gesamten Benzins war 0,7028 bei 20°, die Jodzahl war 1,6, die Motoroctanzahl 87, die Farbe war blau. Tiefkondensat, das in Menge von einigen Prozenten anfiel, ergab bei der Erwärmung bis 20° keine Gasentwicklung. Der C_4-Gehalt des Benzins ist also sehr klein.

1 Kurve.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Bn.

I/1517

Abschrift.

9. 2. 1940.

003064

Fliegertest-Benzin der I.G.

Einsatz: 2000 cm³ Farbe: blau
d_{20} = 0,7028
J.Z. = 1,6

Destillat-Verlauf S.P.	Vol.%	d_{20}	n d_{20}	J.Z.	Bemerkungen
20°	5,3				Tiefkondensat bis 20° aufgenommen keine Gasentwicklung
27,8°	6,3				
28,0°	8,8		1,3547		Isopentan
28,1°	12,6				
28,7°	12,1				
29,5°	12,6				
29,9°	13,4				
32,0°	14,4	0,6223	1,3567		
32,5°	14,9				
35,0°	16,7				
36,0°	17,7				
40,0°	18,2	0,6320	1,3616		
45,0°	18,7	0,6456	1,3672		
51,0°	19,8	0,6838	1,3827		
54,0°	20,4				
57,0°	21,3	0,6691	1,3777		Isoparaffine
59,0°	22,8				
60,0°	23,8				
61,0°	25,3				
62,0°	26,3	0,6682	1,3779		
63,0°	27,8				
64,0°	28,8				
65,0°	30,3				
66°	31,3				
67°	33,0				
68,5°	35,7	0,7124	1,3969		
64°	39°				
70°	39,8				

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

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

W1518
003005

Destillat-Verlauf						Bemerkungen
S.P.	Vol.%	d_{20}	n d_{20}	J.Z.		
70,5°	40,3					
71,5°	41,8					
72°	42,8	0,7465	1,4191			Isoparaffine
72,5°	43,3					
73°	43,5					
74°	44,5					
75°	44,8	0,7526	1,4219	0,93		
77°	45,0					
79°	45,6					
79,5°	46,3					Naphthene + ca.10% Aromaten
80°	47,2	0,7503	1,4159	1,00		
82°	47,8					
85°	48,5	0,7382	1,4110	1,06		
87°	49,2					
89°	51,0	0,7261	1,4060			
90°	52,5					
91°	53,5					
91,5°	55,3					
92,5°	57,8	0,7250	1,4042			Naphthene - wenig Isoparaff.
93°	58,8					
94°	59,3					
95°	60,3					
96°	61,3					
97°	62,3					
98°	63,8					
99°	66,3	0,7481	1,4171			
100°	68,4					
101°	69,4					
102°	71,9					
103°	73,4					Naphthene
104°	74,4	0,7748	1,4311			
105°	75,4					
107°	75,9					
109°	76,4					
110°	76,8					

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

J/1519
003906

Destillat-Verlauf

S.P.	Vol.%	d_{20}	n d_{20}	J.Z.	Bemerkungen
112°	77,5				Naphthene - wenig Paraffine
114°	77,3	0,7675	1,4210		
115°	78,5				
116°	79,0				
117°	80,0				
118°	81,0	0,7484	1,4178		
119°	81,6				
120°	83,8				
121°	85,1				
122°	86,4				
123°	87,9	0,7556	1,4209		
124°	88,7				
125°	89,5				
126°	90,1				
127°	90,5	0,7719	1,4305		
129°	92,0				
130°	92,8				
131°	93,8	0,7873	1,4395		
135°	97,1				

Rückstand = 5,3 Vol.%
0,7878 d_{20}

ges. Schmitz.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

JK 1519
003906

Destillat-Verlauf					Bemerkungen
S.P.	Vol.%	d_{20}	n d_{20}	J.Z.	
112°	77,5				Naphthene - wenig Paraffine
114°	77,3	0,7675	1,4210		
115°	78,5				
116°	79,0				
117°	80,0				
118°	81,0	0,7484	1,4178		
119°	81,6				
120°	83,8				
121°	85,1				
122°	86,4				
123°	87,9	0,7556	1,4209		
124°	88,7				
125°	89,5				
126°	90,1				
127°	90,5	0,7719	1,4305		
129°	92,0				
130°	92,8				
131°	93,8	0,7873	1,4395		
135°	97,1				

Rückstand = 5,3 Vol.%
0,7878 d_{20}

ges. Schmitz.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL. - Kn.

40/1/4

26. Januar 1940

Geheim!

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

Betrifft: Weiterverarbeitung des Al_2O_3 aus der Katerfabrik zu fertigem Kontakt für die LB-Anlage.

Aus den Versuchen im Laboratorium ging hervor, daß nicht jedes Al_2O_3 als aktiver Träger für das Cr_2O_3 dienen kann. Durch systematische Untersuchungen wurden die für die Aktivität des Kontaktes optimalsten Bedingungen bei der Fällung des Al_2O_3 gefunden. Sie sind kurz folgende: Das Al_2O_3 wurde aus einer 5%igen K Al O_2-Lösung kalt (20°) und schnell (ca. 2 Stunden) mit CO_2 gefällt. Der Niederschlag mußte mindestens 8 mal gewaschen werden (Aufkochen in H_2O), um ihn alkalifrei zu bekommen. Nach dieser Methode wurde das Al_2O_3 in größerem Maßstabe in der Katerfabrik hergestellt (siehe Bericht Dipl.-Ing.Stahlpfarrer) und daraus der Aromatisierungskontakt - es handelte sich zuerst um die Herstellung von 400 l - gemacht. Für die Kontakther-stellung wurde als Grundlage die Arbeitsvorschrift von Dr.Rottig verwendet, die im wesentlichen beibehalten wurde. Es wurde folgendermaßen von uns im Laboratorium gearbeitet:

Ansatz für ca. 300 g Kontakt:

250 g Al_2O_3 (kalsiniert)
390 g Cr $(NO_3)_3$ 9 H_2O
21 g Ni $(NO_3)_2$ 6 H_2O
2 g Mn $(NO_3)_2$ 6 H_2O
175 g H_2O

Das bei 700° kalsinierte Al_2O_3 wurde in die Lösung der Nitrate bei 95° - 100° langsam eingetragen. Die Temperatur wurde unter kräftigem Rühren des Kontaktbreies weiter erhöht, bis ein zähflüssiger Teig entstand, der auf ein V2A-Blech gegeben und nachher "geschlagen" wurde, damit er zu einem glatten Kuchen verläuft, der ca. 5 - 6 mm dick war. Bei einer Temperatur von 80°

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

wurde der Kontakt in den Trockenschrank geschoben, die Temperatur wurde langsam binnen 6 Stunden auf 130° gesteigert, wo die Haupt-Nitrose-Entwicklung stattfand, anschließend schneller (ca. 4 Std.) bis auf 200° erhöht. Der Kontakt war in dieser dünnen Schicht bereits nach weiteren 2 - 4 Stunden bei 200° trocken (Gesamttrockenperiode 12 - 14 Std.). Nach dem Erkalten wurde er im Indu-Gasofen bei 600° 2 Stunden lang getempert und nachher zerkleinert und gesiebt. Das Produkt von 1 - 3 mm wurde als Korn genommen. Es entstand beim Zerkleinern ca. 25 - 30 % Kontaktstaub, der in den nächsten Kontaktkochen wieder eingearbeitet werden konnte.

Nach dieser Verfahrensbeschreibung wurde auch der Katalysator in größerer Menge hergestellt. Für die reibungslose Abwicklung dieser Aufgabe wurden folgende Apparaturen verwendet:

1.) Ein Pfleiderer-Mischer aus V2A, beheizbar, ca. 12 l Inhalt (Er wurde von der Werkstatt hergestellt).
2.) Ein Ofen zum Trocknen und Tempern des Al_2O_3 und des Kontaktes. (Es wurde der alte Trockofen, der für diesen Zweck zu einer Trockenkammer umgebaut werden war, dazu verwendet).
3.) 12 V2A-Bleche (1000 x 600 x 25 mm) mit Gestell für den Trockenofen zur Beschickung mit Frischkontakt.
4.) 6 Sicromal-Kästen (ca. 80 l Inhalt) für das Einsetzen des Al_2O_3 und des getrockneten Kontaktes in die Trockenkammer zum Tempern (600 - 700°).
5.) Ein Hilliger-Brecher zum Zerkleinern des Kontaktes.
6.) Ein Schwingsieb für das geforderte Korn (1 - 3 mm) beim fertigen Kontakt.

Das aus der Kunstfabrik kommende Al_2O_3 wurde in den Sicromalkästen im Trockenofen bei 100° getrocknet und anschließend bei 700° 2 Stunden getempert. Es wurde ein mehliges, weißes Pulver von weichem Griff erhalten, das ein Schüttgewicht von 0,70 hatte. Der Wasserverlust beim Trocknen betrug 20 %, beim Tempern 33 % des schon vorgetrockneten Produktes.

In größeren Maßstab mußte der Kontakt chargenweise folgendermaßen hergestellt werden:

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

5 575 g $Cr(NO_3)_3$ 9 H_2O, 303 g $Ni(NO_3)_2$ 6 H_2O und 285 g $Mn(NO_3)_2$ 6 H_2O wurden in V2A-Töpfen in eigenem Kristallwasser bei erhöhter Temperatur gelöst und die Lösung auf einer Heizplatte eingeengt (schwache Nitrosoentwicklung). In die ca. nur Hälfte eingedampfte Lauge wurden 3 570 g kalziniertes Al_2O_3 eingerührt und der dickflüssige Brei in den Mischer gegossen (3/4 voll), wo er unter ständigem Rühren weiter eingedickt wurde. Eine innige Durchmischung in diesem Stadium ist ausschlaggebend für die Kornfestigkeit. Fliesst der Kontaktbrei nicht mehr von dem Spachtel (der Endzustand ist auch am Gefüge gut erkennbar), wird er auf V2A-Bleche gegeben, geschlagen (glatte Fläche - gute Verteilung) und in den Trockenofen bei 80° geschoben. Auf ein V2A-Blech gehen 2 Chargen des Pfleiderer-Mischers, das sind 7 140 g Al_2O_3 oder ca. 8,5 kg Trocken-Kontaktkuchen. Die Schicht dieses Kuchens beträgt dann 12 - 15 mm. Sie erfordert eine längere Trocknung: Die Temperatur wird von 80° langsam binnen 10 Std. auf 160° gesteigert, nachher binnen 4 Std. auf 200° erhöht. Bei dieser Temperatur muß der Kontakt noch ca. 10 Std. im Ofen gelassen werden. Wird der Kontakt zu schnell auf eine Temperatur von 130° gebracht, verursacht die stürmische Nitrosoentwicklung ein Platzen der oberen Schicht und ein Weichwerden des Kornes (50 - 80 % Staub). Der erkaltete Kontakt wird von den Blechen geschlagen, in die Siromalkästen in Brockenform eingefüllt und anschließend bei 600° 2 Std. lang getempert. Nach dem Erkalten werden die Stücke im Holliger-Brecher verkleinert und im Schwingsieb auf die geforderte Korngröße (1 - 3 mm) gebracht. Die anfallende Kontaktstaubmenge war bei den thermisch einwandfrei behandelten Kontakten sehr gering und betrug kaum 10 %, der wieder rückgeführt werden kann.

Das nach dieser Methode hergestellte Kontaktkorn war sehr porös, dabei hart und druckfest und zeigte ein Schüttgewicht von 0,72. Eine Durchschnittsprobe ergab bei der Aktivitätsprüfung im Labor-Versuchsofen ohne Zusatz von Steinmaterial bei 470 - 480° 50 - 60 % Aromaten.

- 4 -

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 59

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 4 -

003010

11523

Für die Planung einer Kontaktfabrik für die G.L.T.-Anlage ist die Jahresproduktion von 60 000 kg Kontakt richtunggebend. Es wird aus Gründen der besseren Ausnützung beabsichtigt, die gesamte Menge Kontakt in einem halben Jahr zu erzeugen und die Kontaktherstellung nachher einzustellen. Dies hängt jedoch noch ganz von der Haltbarkeit des Kontaktes im Großbetrieb ab, doch soll hier mit der halbjährigen Produktion kalkuliert werden:
Eine Jahresproduktion von 60 000 kg Kontakt - das sind 50000 kg Al_2O_3 - oder 26 500 kg Al in 180 Tagen würde eine tägliche Verarbeitung von ca. 150 kg Al - oder ca. 280 kg Al_2O_3 - oder ca. 340 kg Kontakt erfordern. (Da die Staubmenge sofort in die nächste Charge eingearbeitet wird und der Staubanfall unter 10 % liegt, tritt dadurch keine wesentliche Verschiebung in den Produktionszahlen ein).

Da in unserem Mischer (ca. 12 l Inhalt) bei einer Charge 3,5 kg Al_2O_3 angewandt werden konnten, müßten zur Erzeugung von täglich 340 kg Kontakt 2 Mischer von je 80 l Inhalt angeschafft werden. Eine Füllung würde 25 kg Al_2O_3 betragen, das entspricht ca. 30 kg Kontakt und es müßten täglich pro Mischer 5 - 6 Chargen durchgearbeitet werden. Die Charge eines Mischers würde 3 1/2 Blech füllen. Demnach würden 42 Bleche zum Einsatz in den Trockenofen und ein zweiter Satz Bleche für die laufende Produktion am nächsten Tag notwendig sein. Über die Art der Trocknung ob Spiralband - Kanal - oder gewöhnliche Kammertrocknung - soll noch die Entscheidung fallen. Die anderen Apparaturen (Sieb, Brecher) müssen der Tagesleistung entsprechend größer dimensioniert bestellt werden.

Bei der Einkonzentrierung im Kneter ist wegen der starken Nitrosegasentwicklung für beste Absaugung (Windkessel) zu sorgen, ebenso müssen der Brecher und das Schwingsieb staubdicht arbeiten können.

Hammer Spieske

A/5 200 000 VI. 59

Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Stpf/Hm.
40/1/3

9. Januar 1940.

Geheim!

§ 16 K

III 524

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

Herstellung von aktivem Aluminiumoxyd für die LT-Anlage.

Aufgabestellung.

Es sind mehrere hundert Kilo aktives Aluminiumoxyd für die Herstellung des Katalysators für die LT-Anlage in technischem Maßstabe herzustellen. Das Verfahren zur Herstellung eines geeigneten Aluminiumoxyds ist in einem Bericht von Dr. Rottig festgelegt. Die erste Versuchsoperation wurde nach diesen Angaben ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß dieses Al_2O_3 außerordentlich wenig aktiv ist. Weitere systematische Labor-Versuche ergaben dann, daß man bei Einhaltung von besonderen Arbeitsbedingungen ein für die Herstellung des Katalysators geeignetes aktives Aluminiumoxyd erhalten kann. Bei der zweiten Versuchsoperation wurden die neuerdings festgelegten Bedingungen nach Möglichkeit eingehalten.

Kurze Verfahrensbeschreibung.

Nach den Rottig'schen Angaben löst man metallisches Aluminium im Molverhältnis in kons. Na OH bzw. K OH, filtriert die erhaltene Aluminatlösung von den ungelösten Verunreinigungen ab. Aus der geklärten Lösung wird bei 60 - 70°C durch 24 Stunden langes Einleiten von Kohlendioxyd das Aluminiumoxyd ausgefällt. Das Aluminiumoxyd wird abfiltriert und durch Aufnehmen des Filterkuchens in Wasser, Aufkochen und Filtrieren

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

003012

D 11525

7 - 8 mal gewaschen. KOH als Lösungsmittel für das Al-Metall ist der Natronlauge vorzuziehen.

Bei den Laborversuchen zeigte sich, daß ein KOH-Überschuß von 50 Gewichtsprozenten über das Mol-Verhältnis 1 KOH : 1 Al notwendig ist, wenn nicht schon vor oder während der Klärfiltration Aluminiumoxyd ausfallen soll. Um die günstigste Konzentration der Kalilauge für die Lösung des Al-Metalles festzulegen, sind noch Versuche im Gange. Vorläufig wurde mit 20%iger KOH-Lösung gearbeitet. Als maßgebend für den Ausfall eines aktiven Aluminiumoxyds erwies sich, die Fällung aus verdünnter (5%iger) Aluminatlösung in der Kälte (Zimmertemp.) durch möglichst rasches Einleiten von CO_2 (2 - 3 St.) zu bewerkstelligen.

Die Apparatur.

Zur Herstellung der nötigen Mengen von aktivem Aluminiumoxyd war eine Apparatur nötig, die im Labor nicht eingerichtet werden konnte. Es war dagegen möglich, in der Kater-Fabrik eine einigermaßen brauchbare Apparatur bereitzustellen. Sie besteht aus 2 V_2A-Behältern von je 3 m^3 Rauminhalt, welche mit je einer Pumpe an je eine Filterpresse von je 1 m^3 Füllraum angeschlossen waren. Die Behälter sind wärmeisoliert und besitzen ein ringförmiges Dampfeinleitungsrohr als Heizung, ferner je einen Propellerrührer, Kondenswasserableitung und Abzugschlot über Dach. Zur Darstellung von Aluminiumoxyd mußte diese vorhandene Apparatur entsprechend geändert werden, wie aus der beiliegenden Skizze zu ersehen ist. Behälter I diente als Lösebehälter, wobei wegen der be-

- 3 -

A/5 200 600 VL 29 Durchschrift -3-

trächtlichen Wasserstoffentwicklung auf eine gute Wirkung des Abzugschlotes zu achten war. An diesen Behälter wurde ein Klärfilter angeschlossen. Der Behälter II wurde für die Fällung und für die Auswaschung verwendet. Das Dampfeinleitungsrohr konnte als Einleitungsrohr für das Kohlendioxyd dienen. Die Pumpe und Filterpresse konnte nach entsprechender Reinigung für die Filtration und Auswaschung Verwendung finden. Da das Kondenswasser geringe Mengen Eisen enthält, wurden die Kondenswasserzuleitungen vor dem Fällbehälter und vor der Filterpresse mit je einem Aktivkohlefilter versehen.

Arbeitsweise.

Die Versuchsoperation 1 wurde nach den Angaben von Dr. Rottig durchgeführt; bei Versuchsoperation 2 wurden die inzwischen im Labor ausgearbeiteten Änderungen in der Arbeitsweise berücksichtigt.

Versuchsoperation 1: (3 kg Mole) Im Behälter I wurden in

1700 l H_2O

296 kg KOH (85%ig) (=50% Überschuß)

gelöst und die 60°C warme Lösung auf 90°C aufgeheizt, dann wurden innerhalb 6 Std.

81 kg Al-Schrott

(zerkleinerte Al-Bleche und Drähte) allmählich eingetragen und gerührt, bis das Metall völlig gelöst war (10 Std.). Die Lösung wurde filtriert x) und die klare Aluminatlösung mittels

x) Die Filtration ging, da der Bodenablauf mit ungelösten Al-Metall-Stückchen und Schlamm zugesetzt war, sehr schlecht, konnte jedoch durch Einsetzen eines Heberrohres verbessert werden.

003614

M1527

V_2A-Kannen in den Behälter II gebracht. Die Aluminatlösung wurde dort wieder auf ca. 70°C aufgeheizt und durch Einleiten von 140 kg CO_2 aus Stahlflaschen gefällt. Die Dauer des Fällens betrug etwa 10 Stunden. Nach Beendigung der Fällung wurde absitzen gelassen und die klare Lösung dekantiert. Dann wurden 2 m^3 (durch A-Kohle gereinigtes) Kondenswasser aufgefüllt, durchgerührt und auf 90°C aufgeheizt. Auf Grund einer Probefiltration im Labor wurde die Menge Filterkuchen berechnet und ein entsprechender Teil der Filterpresse verwendet. Es wurde filtriert und mit etwa 20 m^3 Kondenswasser (ebenfalls durch A-Kohle gefiltert) bis zum neutralen Ablauf gewaschen. ~~Der~~ Der Presskuchen wurde nochmals in 2 m^3 Kondenswasser aufgeschlämmt, auf 90°C aufgeheizt, gut aufgerührt und filtriert und mit ca. 6 m^3 Kondenswasser gewaschen bis der Ablauf neutral war (3 Std.). Diese Waschung wurde noch zweimal wiederholt.

Das so hergestellte Aluminiumoxyd war sehr grobkristallin und zeigte nur geringe Aktivität. Eine Aufschlämmung dieses Produktes war nach längerem Aufkochen noch phenolphtaleinalkalisch. Es wurde daher das ganze Produkt noch weitere vier mal durch je 1 - 2 Stunden langes Aufkochen, Filtrieren und Auswaschen so weit gereinigt, daß auch bei längerem Kochen die Aufschlämmung nicht mehr alkalisch wurde. Es wurden ca. 170 kg Filterkuchen mit ca. 60 % Aluminiumoxyd = 100 kg Al_2O_3 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von nur 65 % d. Th. Die Verluste sind durch die vielen Teiloperationen bei der Waschung und durch unzweckmäßige Größenverhältnisse

A/5 200 600 VI. 39

Durchschrift

an der Apparatur bedingt.

Versuchsoperation 2 (3,6 kg Mole).

Im Behälter I wurden in

ca. 1400 l Kondenswasser

355 kg KOH (85%ig) = 302 kg 100%ig gelöst.

Die Lösung enthielt vor dem Eintragen des Al-Metalles 19,1 % KOH. Es waren 1580 l Lösung.

97 kg Al-Barren (99,9%ig) wurden bei 90°C eingetragen und zeitweise durchgerührt. Das Lösen ging anfangs sehr stürmisch, flaute jedoch bald ab und dauerte schließlich 20 Stunden. In dieser Lösung fiel schon etwas Al_2O_3-Hydrat aus, was die Klärfiltration außerordentlich erschwerte und eine Verlustquelle darstellt. Es wurde zunächst nur die Hälfte der Lösung geklärt (1,8 Mole Al) und die klare Lösung mit Kondenswasser auf 3 m^3 verdünnt. Dadurch wurde bei der Aluminatlösung eine Konzentration von 5 % erreicht. Dann wurde über Sonntag bis auf 35°C abkühlen gelassen, wobei schon eine beträchtliche Menge Al_2O_3-Hydrat ausfiel. Innerhalb 1 Std. wurde mit 50 kg Trockeneis u. in zwei weiteren Stunden mit

30 kg CO_2-Gas aus einer Stahlflasche gefällt.

Die Temperatur stieg beim Fällen bis auf 45°C. Nach der Fällung wurde sofort filtriert und während des Waschens (20 St wurde die 2.Hälfte des Ansatzes geklärt und verdünnt. Dann wurde durch Rühren und Lufteinblasen auf 38°C abgekühlt und während 2 Stunden mit

85 kg Trockeneis und in einer Stunde mit

10 kg CO_2-Gas gefällt.

Nach der Fällung, welche ebenfalls 3 Std. gedauert hatte, war die Temperatur auf 50°C angestiegen. Nun wurde auch der 2. Teil gepreßt und auf der Presse bis zum neutralen Ablauf gewaschen.

Die beiden Teile wurden nun gemeinsam in 2 m^3 Kondenswasser aufgeschlämmt, 1 Std. lang unter Rühren gekocht, filtriert und ca. 3 Std. auf der Presse gewaschen bis zur Alkalifreiheit des Waschwassers. Diese Art des Waschens mußte 6 mal wiederholt werden bis die Aufschlämmung des Filterkuchens auch nach längerem Kochen nicht mehr alkalisch war. Zur Waschung der Operation waren schätzungsweise

50 m^3 Kondenswasser nötig.

Wir erhielten 250 kg Filterkuchen mit 20 % Wassergehalt und 33 % Glühverlust, demnach 118 kg Aluminiumoxyd entsprechend einer Ausbeute von 64 % d.Th. Auch hier ist die niedrige Ausbeute durch Verluste beim Waschen, sowie durch Verluste durch Ausfallen von Al_2O_3-Hydrat vor der Klärfiltration zu erklären. Auf Grund der Laborversuche kann man mit einer Ausbeute von 85 - 90 % d.Th. rechnen.

<u>Zusammenfassung:</u>

Es wurde in 2 Versuchsoperationen ein Verfahren zur Herstellung von aktivem Aluminiumoxyd technisch geprüft. Daraus ergeben sich für eine Jahresproduktion von 100 t aktivem Aluminiumoxyd folgende Zahlen für die Tagesleistung:

164 kg Al-Metall

510 kg KOH (100%) = 1275 kg KOH 40% (d = 1,41)
= 910 l KOH 40%

300 kg CO_2 (Trockeneis)

100 m^3 Kondenswasser x)

600 l Filterkuchen

280 kg Al_2O_3

Es sind dazu folgende Apparaturgrößen notwendig:

1 Lösebehälter mit Rührer	2 - 3 m^3	Nutzvolumen
2 Fällbehälter " "	10 m^3	"
2 Filterpressen	600 l	Inhalt

Wegen der langen Waschdauer ist der Fällbehälter und die Filterpresse in doppelter Ausführung zu erstellen.

Materialkalkulation für aktives Aluminiumoxyd

bei einer Ausbeute von 90 % d. Th.

	kg / 100 kg	Preis / 100 kg	Betrag
Al-Metall 99,9 %	58,8	263,—	154,70
KOH 85% rein	215,—	140,—	301,—
CO_2 (Trockeneis)	106,—	15,50	16,42
Kondenswasser	36400,—	0,07	25,48
Materialpreis für 100 kg Al_2O_3 =			497,60

Bei Verwendung von ~~Al-Schrott und~~ Kalilauge 45%ig in Kesselwagen gibt die Materialkalkulation folgendes Bild:

x) Ob das Kondenswasser durch Leitungswasser ersetzt werden kann, wird noch geprüft.

A/5 206 600 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

203018

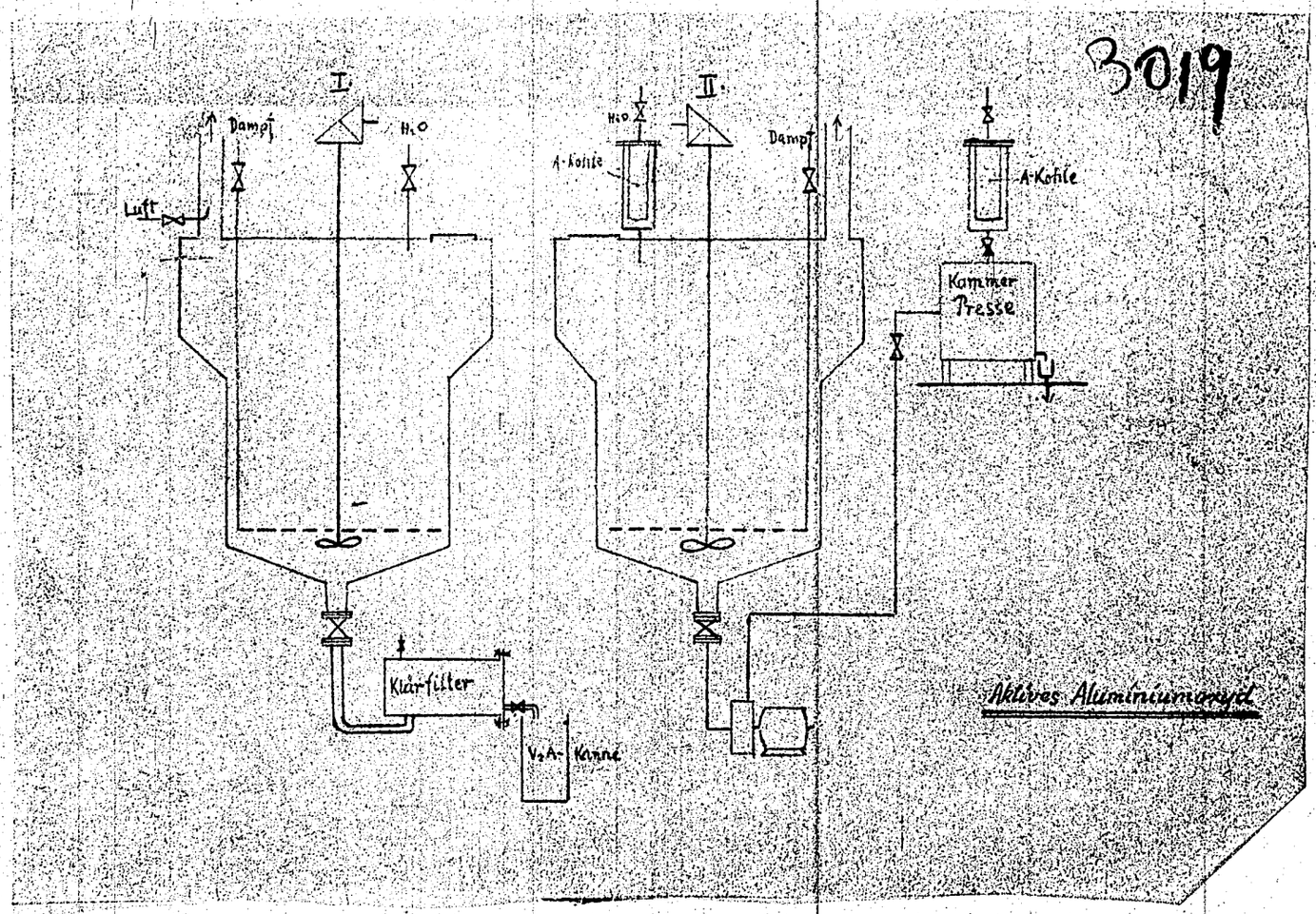
11531

	kg 100 kg	Preis 100 kg	Betrag
Al-Metall 99,9 %	58,5	263,60	154,70
KOH 45%ig	406,—	8,67 x)	35,20
CO_2 Trockeneis	106,—	15,50	16,42
Kondenswasser	36400,—	0,07	25,48
Materialpreis für 100 kg Al_2O_3			231,80

x) einschließlich Leihgebühr für Kesselwagen.

A/5 220 600 VI. 39 Durchschrift

3019

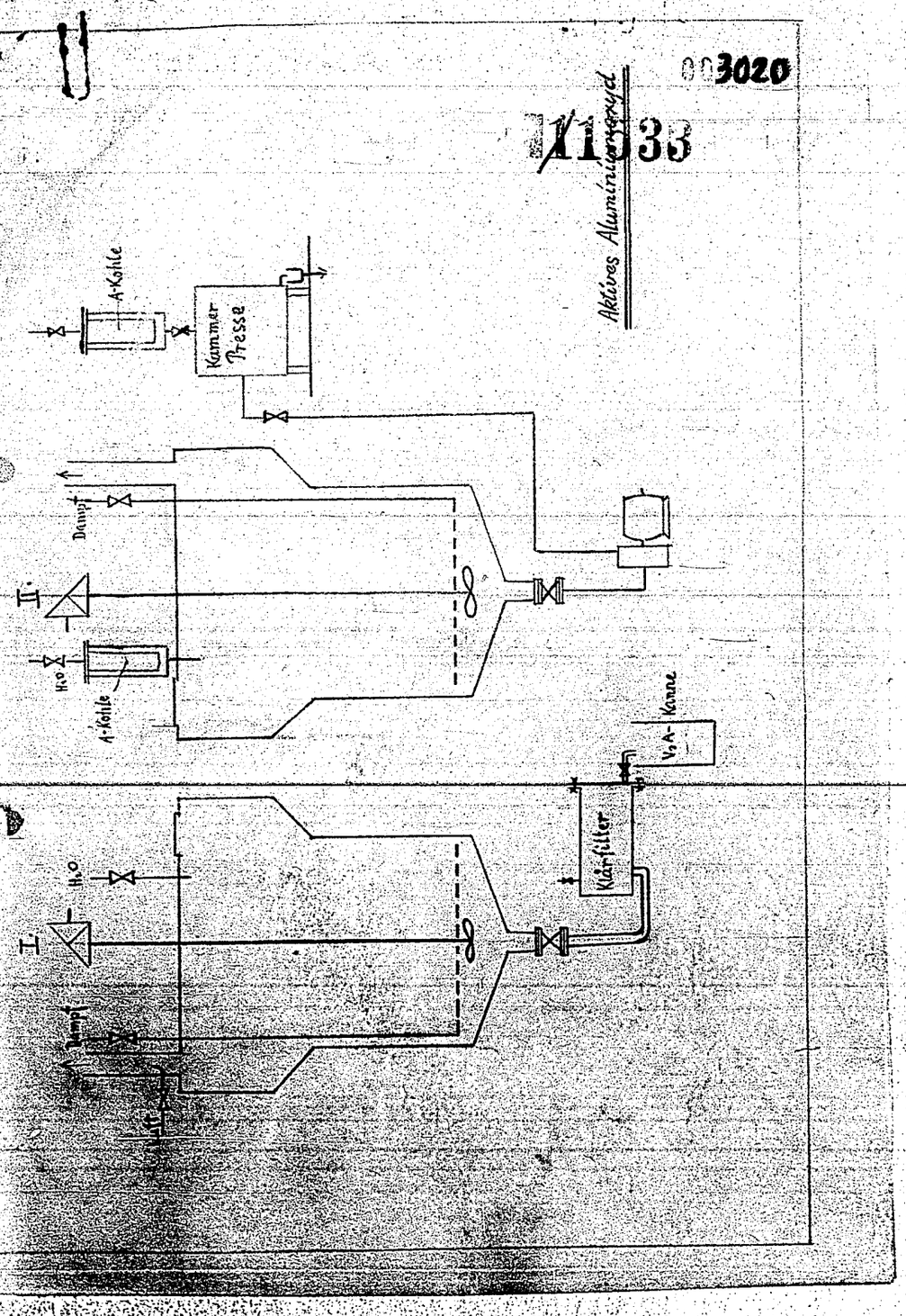


Aktivos Aluminiumoxyd

003020

11533

Aktives Aluminiumoxyd



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Tr/Hm.
40/1/2

I/1534 8/14/K

12. Januar 1940. 3021

Geheim!

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

Betrifft: Versuchsprogramm LT-Anlage.

Die Temperaturverteilung im Reaktor der LT-Anlage machte bekanntlich in den ersten Tagen größte Schwierigkeiten, da es sich herausstellte, daß die Meßstellen, die die Temperatur in der Mitte, und zwar besonders in den unteren Lagen, maßen, zu hoch lagen und hauptsächlich während eines gewissen Turnus' von Reaktionen immer höher kletterten, so daß sie z.Teil Werte bis zu 700° nach etwa 8 Reaktionen erreichten.

Diese schlechte Temperaturverteilung konnte dadurch wesentlich verbessert werden, daß in den Neujahrsfeiertagen ein Stillstand, der durch Durchschmoren der Heizschlange des Benzins vorwiegend hervorgerufen war, gleichzeitig dazu ausgenutzt wurde, um mit einem Spezial-Bohrgerät im Bodenabzug des Ofens in der Mitte noch 28 Löcher von 5 mm ∅ anzubringen. Durch diese Maßnahme gelang es zwar nicht vollständig Temperaturgleichheit zu erzielen, immerhin wirkte sie sich in den ersten Tagen so aus, daß die bis dahin durchgehenden Mitteltemperaturen nunmehr nicht über ca. 600° heraufkletterten, so daß ein einigermaßen ruhiger Betrieb möglich wurde.

In der Zwischenzeit hat sich hier wieder eine Verschlechterung eingestellt. Wir vermuten, daß die nur primitiv gebohrten Löcher zum Teil einfach wieder verlegt worden sind. Wir können z.Zt. nur noch ca. 10 - 12 Reaktionen fahren,

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

FIAT FILM

003122
K1535

danach müssen wir jeweils eine Zeit lang den Kontakt mit Luft behandeln um wieder gleichmäßige Temperatur zu erzielen.

Es wird also notwendig sein, hier in absehbarer Zeit eine endgültige Umänderung in der Gasverteilung des Ofens vorzunehmen.

Wie am 9.1. mit den Herren von der Wifo verabredet, fahren wir vorläufig den Ofen weiter bis eine ausreichende Menge Reintoluol für die Nitrierversuche fertiggestellt ist. Wir hoffen, das in ca. 10 - 14 Tagen erledigen zu können.

Mit den Reaktionen kann man im Augenblick noch nicht vollständig zufrieden sein. Wir haben zwar, wie ja auch den Herren von der Wifo mitgeteilt, bei 40 - 45 Vol.% = 45 - 50 Gew.% Aromatengehalt, im Endprodukt 85 Gew.% Flüssigausbeute bekommen. Wir hatten bisher auf Grund der laboratoriumsmäßigen Feststellung neben den Kohlenstoffcrackgas- und Wasserstoffverlusten noch mit ca. 3 - 4 % Spaltprodukten (C_5 C_6) aus dem C_7 gerechnet. Nach den aus der Großanlage nunmehr vorliegenden exakteren Untersuchungen kann man hier mit etwa 8 - 10 %, bezogen auf die eingebrachten Flüssigprodukte, rechnen. Da C_5 C_6 praktisch denselben Wert hat wie Heptan, würde dieser Verlust wertmäßig insofern nicht sehr stark zu Buche schlagen, als er die Kosten des Einsatzes nicht belasten würde. Bedenklich erscheint er, weil er die Auskringungsmöglichkeit an Toluol überhaupt beeinflußt, da ja die zur Verfügung stehenden Heptanmengen beschränkt sind und da er sich andererseits auch auf die Toluolkapazität der Anlage in etwa auswirkt. Es ist unklar, ob diese Crackverluste nicht lediglich von den überhitzten Mittelstellen herrühren.

003023

X1536

Sie sind jedenfalls ein weiterer Beweggrund, die Umänderung der unteren Gasverteilung so schnell wie möglich durchzuführen Im Laboratorium war es bisher leider nicht möglich, gerade die Frage dieser Spaltprodukte näher zu verfolgen, da wir für den halbtechnischen Betrieb, in dem wir das hätten tun können, keine Heptanmengen zur Verfügung hatten, die ausreichend gewesen wären, im Laborbetrieb aber die Rohreinflüsse so groß sind, daß diese Feinheiten keinesfalls beurteilt werden können.

Bislang ist der Ofen nur zu 3/4 mit Kontakt gefüllt. Wir haben also 1/4 des Ofens als freien Raum. Auch dieser Raum könnte sich ungünstig hinsichtlich verstärkter Spaltung z.Zt. auswirken.

In der Zwischenzeit haben wir durch das technische Büro Asboth einen Windkanal mit kräftiger Entlüftung bauen lassen, so daß wir nunmehr erneut die Herstellung des Aromatisierungskontaktes, die durch die starke Nitrosenbespaltung ja außerordentliche Schwierigkeiten bereitete, unter verbesserten Arbeitsbedingungen in Angriff nehmen können. Gleichzeitig haben wir in der Katorfabrik Versuchsfüllungsstation verschiedene Umänderungen vorbereiten lassen (Einbau einer V_2A-Stange in die Rührwerke usw.). Ich würde vorschlagen, daß wir jetzt unmittelbar das gesamte Aluminiumoxyd für eine neue Ofenfüllung der LT-Anlage + dem für die Ergänzung der jetzigen Ofenfüllung, d.h. im Ganzen ca. 400 kg Aluminiumoxyd in den nächsten 20 Tagen fertigstellen. Leute dazu sind eingeteilt. Aus diesen Mengen Aluminiumoxyd würden erstmals schnellstens die zur Regenerierung notwendigen ca. 100 kg Kontakt bereitet.

003624
A1537

Fertigstellung in etwa 14 Tagen. Die Mengen für eine künftige neue Ofenfüllung würden im Laufe der dann anschließenden Wochen langsam gemacht werden.

Auf schnellstem Wege werden jetzt in den kleinen Versuchsöfen die Fragen der Beeinflussung der Kontaktaktivität durch das Beimischungskorn geklärt. Versuchsprogramm hierfür liegt fest. Sobald wir hier klar sehen - hierzu könnte allerdings noch eine gewisse Zusammenarbeit mit der Firma Koppers gehören - sollte man die LT-Anlage stillsetzen, den Ofen entleeren, die Gasverteilungsumänderung machen und die neue Ofenfüllung evtl. schon mit neuem Beimischungsmaterial nach Einbau der neuen Gasverteilung vornehmen. Das Versuchsprogramm zusammengefaßt lautet also folgendermaßen:

1.) Fertigstellung der verlangten 2 t Toluol.

2.) Fertigstellung von ca. 150 kg Kontakt direkt, 400 kg Kontakt für eine neue Ofenfüllung im Laufe der nächsten 4 - 6 Wochen.

3.) Klärung der Frage der Beeinflussung der Kontaktaktivität durch Beimischung.

4.) Stillsetzen des Ofens in ca. 14 Tagen und Einbau einer entsprechenden Gasverteilung.

5.) Wahrscheinlich gleichzeitig Änderung des Beimischungsmaterials.

Im halbtechnischen Betrieb werden wir weiter noch die Frage des geeigneten Konstruktionsmaterials für die GLT-Öfen prüfen und gleichzeitig, soweit wie möglich, diese Versuchsgruppen benutzen, um die Beeinflussung durch das Beimischungsmaterial klarzustellen.

Ddr. M.
" A.

A/5 206 600 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Ch./Pk.
40/1/1

Holten, den 26. Januar 1940

B
akkurat

1533

003025

Herrn Professor Martin
Herrn Dr. Hagemann
Herrn Direktor Alberts
Herrn Dr. Göthel

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht über externe Blatzahlung von nachbehandeltem und unbehandeltem Ölen mit nachfolgender Extraktion des Mineralöls.

A/51 2500 6.39

STMANN

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Cl/Fk.

Holten, den 23.1.40

K153 V/ 3026

Versuche über die extrem Bleichung von nachbehandelten und unbehandelten Ölen mit nachfolgender Extraktion des Bleichmittels.

Der nachstehende Bericht bringt eine Reihe von Beobachtungen, die sich ergeben, wenn man die Bleichung unserer Öle nicht mit den üblichen Mengen von 5 - 10 % Tonsil etc., sondern mit 50 % durchführt.
Die Ergebnisse sind zwar vorläufig nicht zu einer praktischen Anwendung geeignet, geben aber neue Einblicke in das Verhalten unserer synthetischen Öle.

1) **Einwirkung von Tonsil auf nachbehandelte Öle.**

Als Grundlage diene der Versuch Nr.2775, der in der Anl.1 zusammengestellt ist. Dieser Versuch bedeutet: Bleicht man ein im O_2Test 140° stabiles Motorenrückstandsöl mit 50 % Tonsil bei 45°, so hat das 2/3 der Ausgangsmenge betragende Filtrat, hier stets "Raffinat" genannt, seine Sauerstoffstabilität eingebüßt. Das im Filterkuchen verbleibende, mit Benzin extrahierbare letzte Drittel ist dagegen sauerstoffest. Durch weitere Behandlung des Kuchens mit einem Benzol-Alkohol-Gemisch wird ein schwarzer Extrakt gewonnen, dessen analytische Daten aus der Anlage 1 zu ersehen sind. Setzt man diesen "Benzolextrakt" dem oben erhaltenen Raffinat zu, so erhält dieses die Stabilität des Ausgangsmaterials wieder zurück.

In den Versuchen 2785 und 2786 wurden die Beobachtungen bestätigt. Ein Destillat V_{50} = 4,5 ergab 1,6 % Extrakt, ein hochviscoses Rückstandsöl V_{50} = 34,5 dagegen 3,4 %, also mehr.

Verwendet man statt 50 % nur 10 % Tonsil zur Bleichung, so bleibt, wie die praktische Erfahrung beweist, das Raffinat in etwa stabil (Nr. 2770):

Betriebsöl, nachbehandelt O_2Test 140° = in 180 Min. 2,8 %
10% Tonsil 20 Min. 45° " = in 180 Min. 2,6 %

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

3027

X1540

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

In Versuch 2804 Anlage 2 wurden nunmehr die Temperaturen der extremen Bleichung zwischen 60, 120 und 180° variiert. Mit steigender Bleichungstemperatur in Versuch 2804 nimmt die Menge des erhaltenen Benzolextraktes zu, der im übrigen jeweils das entsprechende Raffinat sauerstofffrei macht. Die Anwendung hoher Temperaturen erweist sich für die Stabilität der Raffinate als besonders günstig. Das gleiche Bild zeigt der Versuch 2801:

Bleichung 20 Min. 60°, O_2-Test 140° den Raff. 135 Min. + 19,7°
" 120°, " " 172 " + 20,1°
" 180°, " " 180 " + 9,8°

Dasselbe gilt für die aus den Filterknochen mit Benzin gewinnbaren Öle (Anlage 2). - Raffinate und Benzinextrakte zeigen den gemeinsamen Mangel, dass sie nicht lagerfest sind; bei der Lagerung gehen die guten Sauerstoffzahlen bald zurück. Es wiederholt sich also die Feststellung, die wir früher bei Ölen machten, die bei 200° und mehr mit Oranesit gebleicht waren. Wir kommen in der Zusammenfassung auf diese Arbeiten zurück.

Ein Lagerungsversuch, Nr. 2815 Anlage 3, gilt noch einmal einem Benzinbehandelten Öl, das mit 50 % Tonsil bei der optimalen Temperatur von 180° gebleicht worden war. Es wurde im Sauerstoffschrank in Glasflasche und Blechdose gelagert. Die Beurteilung der Alterungsneigung erfolgte nach einer neu von uns ausgearbeiteten Untersuchungsmethode, die wir in der letzten Zeit häufig bei synthetischen und mineralischen Ölen anwenden. Nach dieser Methode werden 150 g Öl mit 15 l Sauerstoff 48 Std. bei konstant 160° (auch 140 oder 180°) 6 Std. lang gealtert. Die Bedingungen sind also wesentlich strenger als bei dem "O_2-Test 140°", wo die Sauerstoffeinwirkung abgebrochen wird, wenn eine Temperatur von 160° erreicht ist. Folgende analytische Daten werden zunächst stündlich gemessen:

1) der von dem Öl aufgenommene Anteil des eingeleiteten Sauerstoffs.
2) Die Menge Kühlluft, die mittels Olszewski-Ventil dem Öl zugeführt werden muss, um die Reaktionswärme zu kompensieren. Automatische Steuerung!

A/5 200 000 VI. 50

Durchschrift

5) die Steigerung der Ölviscosität = Eindickung
4) die EZ und VZ des alternden Öles
5) die Zunahme der Dielektrizitätskonstante
6) die Menge des durch die völlige Oxydation (Verbrennung) gebildeten Wassers.

Vergleicht man gemäss Anlage 3 die Alterungswerte des extrem gebleichten Öles mit denen des Ausgangsmaterials, so stellt man keine Verbesserung durch die Bleichung, aber eine geringe Verschlechterung fest. Lagerung und Aufbewahrungsart haben keinen Einfluss. Diese im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der 140° Alterung stehenden Feststellungen sind höchstwahrscheinlich auf das Verschwinden der Induktionsperiode bei 160° zurückzuführen.

Durch die gleiche Methode wurde ein nachbehandeltes Öl beurteilt, dessen Lagerfestigkeit durch die Zumischung von 1,5 % Benzolextrakt erhöht werden sollte. Nach Anlage 4 zeigt sich nun das Zahlenbild eines ausserordentlich O_2 -stabilen Öles. Die Sauerstoffaufnahme beträgt statt etwa 17 % nur noch 1 %, die Eindickung ist kaum messbar, die VZ beträgt 3 statt 33; die Zunahme der Dielektrizitätskonstante liegt bei 0,02 - 0,06 statt 0,84, und das Verbrennungswasser ist auf 1/5 zurückgegangen. Eine solche ausserordentliche Verbesserung der Alterungsneigung haben wir bisher nur durch eine Massnahme erreicht, wenn man nämlich unsere Öle mit elementarem Schwefel oder β-Thionaphthol anbraucht. Über diese Arbeit werden wir gesondert berichten. Beobachtungen bei Verwendung des Tonsils bei der katalytischen Spaltung legten die Vermutung nahe, dass vielleicht auch im Benzolextrakt Schwefel der wirksame Bestandteil sei. In der Tat ergab die Analyse 0,04 % S im Extrakt. Bezogen auf Tonsil ist die Menge so gering, (etwa 20 mg S in 100 g Tonsil) dass sie analytisch schwer zu fassen ist.

Ein Rückgang dieser guten Alterungszahlen findet auch zweifelsfreier Lagerung ist. Anlage 4 nicht statt. In der neuen Test bei konstanter und gleichzeitig höherer Temperatur viel stärkere Wertunterschiede zum Ausbruch bringt als der $^{\circ}O_2$ Test 140°, ist es angebracht, dessen Anfangstemperatur