



11543

Variiert man die Temperatur der Tonnillbleiche, so ergibt sich (Versuch 2800):

50 % Tonnill 20. N.	60°	0. Fest	140°	= 40 M.	19,7°	IK	= 10 M.
"	120°	"	"	= 45 M.	20,2°	"	= 20 M.
"	180°	"	"	= 127 M.	19,9°	"	= 90 M.

Vermutlich der Effekt schwächer ist, so liegt doch eine gewisse Parallellität zum nachbehandelten Öl vor: Extreme Bleichung bei 180° gibt den besten O<sub>2</sub>-Test.

Es wurde weiter versucht, ein normales unbehandeltes Öl  
a) durch Zuzugabe eines sauerstoff-festen Benzolextraktes  
b) durch Zugabe von kleinen Mengen Benzolextrakt zu stabilisieren.

a) Der Benzolextrakt stammte aus einem nachbehandelten Rückstandsöl, das nach Bleichung mit 50 % Tonnill und Filtration aus dem Filterkuchen mittels heissem n-Benzol abgetrennt worden war. Dieses stabile Material wurde (Vers. 2800) mit einem instabilen 9 ar Öl vermischt:

20 T Benzolextrakt	+ 30 T. unbehand. Öl	O <sub>2</sub> -Test	140°	= 40 M.
50 T "	+ 50 T. "	"	"	= 37 M.

Selbst ein Gemisch 1:1 wurde also nicht verbessert.

b) Der Benzolextrakt stammte bis auf 1 Teil aus Tonnill, mit dem nachbehandeltes Öl extrem gebleicht worden war. Was die Menge Extrakt betrifft, so braucht man lt. Anlage 6 mindestens 1 % als Zusatz. Das unbehandelte Produkt wird zwar weitgehend sauerstoff-fest, zärt sich jedoch merklich schwarz und verschlechtert sich in seiner NI und VI erheblich.

Auch der Benzolextrakt aus unbehandeltem Öl + Tonnill ist an sich wirksam (Anl. 6 letzte Zeile, Vers. 2704); indes führte die Bleichung dieses schwarzen Öles mit 9 % Tonnill bei 100° nicht zu einer Aufhellung, gleichzeitig ging der gute O<sub>2</sub>-Test 140° wieder zurück (Vers. 2810, 2870).

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

11544

51) Anwendung anderer Gleichmittel.

Kurz erwähnt sei, dass auch andere Gleichmittel wie Super-  
filtröl, Parocel und Floridin in analoger Weise zur Anwen-  
dung kamen. Nach Gleichung eines nachbehandelten Öles liefe-  
ren sie Benzolextrakte, die zwar das zugehörige Raffinat,  
aber nicht irgend ein unbehandeltes Öl aufbesserten (Nr. 2790,  
2790, 2814).

Auch der im Betrieb anfallende, Teilsil und Zinkoxyd enthal-  
tende Entchlörungschlamm wurde gestaffelt erst mit Benzol,  
dann mit Benzolalkohol extrahiert. Die Filtration machte  
grosse Schwierigkeiten. Als "Benzolextrakt" fiel eine schwar-  
ze, zunächst fast feste Masse an; beim Stehen setzte sich eine  
Flüssigkeit ab, die in einer Art Gärung losen voluminösen  
Schwamm bildete. Auch diese Masse wirkte stabilisierend auf  
unbehandeltes Öl (Vers. 2760):

Unbehand. Öl ohne Extrakt	Farbe Gelblich	0. Zeit 140° 30 Min. 19,3°	Zeit < 10 "
+0,1 %	"	58 " + 20,1°	20 "
+0,5 %	d'braun	106 " + 20,0°	60 "
+1 %	br'schwarz	180 " + 19,7°	90 "
+2 %	schwarz	180 " + 3,8°	> 180 "

Ergebnisfessung.

Bei den vorliegenden Versuchen, die von einer Beobachtung des  
Benzolverbundes ausgingen, ist zwischen Gleichung und Extrah-  
tion zu unterscheiden. -

1) Gleichung. Diese wurde hier meist mit extrem grossen Mengen  
- 50 % - durchgeführt, sodass nur 2/3 des Öles durch Filtra-  
tion abgetrennt werden konnten. Nimmt man für die Auswertung  
die Betriebsverfahren mit normalen Mengen Gleichmittel -  
unter 10 % - sowie unsere Beobachtungen an Gemischöl hin-  
zu, so ergibt sich in bezug auf Temperatur und Teilsilmenge  
folgendes Schema:

-7-

11545

a) nachbehandelte Öle bleiben bei 50° mit normalen Mengen stabil, mit extremen Mengen verlieren sie ihre Stabilität; bei hoher Temperatur (180°) wird die Stabilität stets aufrecht erhalten. Die guten O<sub>2</sub>-Fests gehen beim Lagern bald zurück.

b) unbehandelte Öle werden durch sehr heisse Bleichung stabilisiert. Steigert man die Bleichtemperatur von 180° auf 235°, so sind zur Erreichung dieses, allerdings vorübergehenden Effektes statt 50 % nur noch 5 bis 10 % Tensil oder Granisol notwendig. Welche Reaktionen hier zu Grunde liegen, ist unbekannt. Die genannten Silikate wirken eben nicht allein als Bleichmittel, sondern auch als Katalysatoren mit grosser Oberfläche, bei Kondensationen n.A.m.

2) Extraktion. Aus dem bei der Bleichung anfallenden Filterkuchen lässt sich, nach vorausgegangener Benzolbehandlung, mit Benzolalkohol ein Schwefelhaltiger Extrakt gewinnen, der nachbehandeltes, durch extreme Bleichung zurückgegangenes, aber selbst auch unbehandeltes Öl zu stabilisieren vermag. Bei der künstlichen Alterung setzt ein mit einem solchen Inhibitor versetztes Öl eine Beständigkeit gegen reinen Sauerstoff, die den Mineralölen nahekommt. Praktische Bedeutung haben die Ergebnisse nicht; denn die Herstellung des Extraktes ist unwirtschaftlich; das schwarze Öl lässt sich nicht aufreife der gleiche Effekt wird auf einfachere Weise mittels S-haltigen Inhibitoren wie Thiophthol oder Thiodiphenylamin erreicht.

Die beschriebene neue Alterungsmethode vermittelt, da sie das Öl kräftiger aufweist und zahlreiche Messwerte ergibt, eine wesentlich breitere Skala von Beständigkeitsgruppen als der O<sub>2</sub>-Fest 140°, der nur die Temperaturerhöhung erfasst. Zu weiteren Versuchen regt am ehesten noch die Extraktion des Bleichungsschlammes an.

*Hammel*

Anlagen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

3033

Anlass 1

Versuch Nr. 2773.

11546

Extrakt-Mischung eines nachbehandelten Öls mit  
50% Benzol und nachfolgende Extraktion des Filterkuchens

1.) Abwasseröl

Ein normales, nachbehandeltes 9° Nachtandöl aus Betrieb Nr.  
Fass 200004.

O<sub>2</sub>Test 140° = in 180 Min. + 2,2 °C; Ind.Seit = > 180 Min.

2.) Extrakt-Mischung

Das Öl wurde mit 50 % Benzol während 20 Min. bei 45°C gelöst,  
dann filtriert.

an hellgelbem Filtrat (=Raffinat) erhalten 62 %

Raffinat: O<sub>2</sub>Test 140° = in 95 Min. + 20,2° Ind.Seit = 50 Min.

3.) Extraktion des Filterkuchens mit n-Benzin

Der ölfeuchte Filterkuchen bestand aus 45 % Öl und 55 % Kacke.  
Er wurde 7 mal mit n-Benzin heiss extrahiert und gewaschen, dann  
Destillation.

an braunem Öl (=Benzinextrakt) erhalten 35 %

Öl: O<sub>2</sub>Test 140° = in 180 Min. + 7,4° Ind.Seit = > 180 Min.

4.) Weitere Extraktion mit Benzol-Alkohollösung

Der Kuchen aus 3.) wurde erneut 7 mal mit einem Gemisch von  
gleichen Teilen Benzol und Alkohol heiss extrahiert und gewa-  
schen, dann Destillation.

Menge: schwarze, schlammig, Menge = 2,13 g

Analysen

HS

215,5

VS

224,4

Jedzahl

276

C

224,77

H

21,18

Erhd.

2,25

Molekulargewicht

279

A/5 8000 11, 50

Durchschrif

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

-2-

3034

Seite 1.

1547

5.) Benzolextrakt aus Raffinate

Der in 4.) erhaltene schwarze Extrakt wurde dem unter 2.) erhaltenen Ölfiltrat = Raffinat zugesetzt, d.h. auf 100 g Öl 2,5 T (g) Extrakt.

Öl nach 2. Zugabe Farbe

O<sub>2</sub> Fest 140°  
Ind. Zeit  
NE  
VB

= schwarz  
= in 180 Min. + 3,5%  
= > 180 Min.  
= O<sub>2</sub> 24  
= 1,25.

SAFETY FILM

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 2  
3055  
11548

Extrase Bleichung eines nachbehandelten Ols bei 60, 120 oder 180° und nachfolgende Extraktion des Filterkuchens.

1.) Angewandte  
Ein nachbehandeltes Betriebsprodukt 2B, Faas 200886, gleiches Öl wie 2773.

	2804/1	2804/2	2804/3
<b>2.) Extrase Bleichung mit 50 g Tonalle</b>			
20 Min. Bleichen	60°C	120°C	180°C
Filtrationszeit	2 Std.	1 Std.	1/2 Std.
Effizienz Farbe	hellgelb	hellgelb	hellgelb
• O <sub>2</sub> Test 140° sofort	80 Min. + 19,6°	110 Min. + 19,6°	155 Min. + 19,9°
• nach 56 Tagen	48 " + 19,9°	60 " + 19,6°	50 Min. + 20,1°
<b>3.) Benzolextraktion des Filterkuchens</b>			
Ölextrakt V <sub>50</sub>	9,1	8,7	8,2
• HE	0,-	0,-	0,-
• VE	0,11	0,21	0,12
• Jodzahl	25	27	27
• O <sub>2</sub> Test 140° sofort	160 Min. + 19,5	180 Min. + 4,9°	180 Min. + 9,5°
• nach 53 Tagen	118 " + 20,-	140 Min. + 20,7°	120 Min. + 20,3°
<b>4.) Benzolextraktion des Kuchens 3a)</b>			
Benzolextrakt Menge	1,1 g	1,4 g	2,8 g
• Aussehen	schwarz, dünn	schwarz, dick	schwarz, dick
• HE	12,7	12,3	6,9
• VE	33,1	30,9	18,8
• Jodzahl	69	76	99
<b>5.) Benzolextrakt aus Raffinat aus 3a)</b>			
• Extrakt aus Öl	1,1 g	1,4 g	2,8 g
Farbe nach Zusatz	schwarz	schwarz	schwarz
O <sub>2</sub> Test 140°	180 Min. + 3,9°	180 Min. + 7,5°	180 Min. + 10,4°
• Ind.zeit	> 180 Min.	> 180 Min.	> 180 Min.

A/S 20000 11. 89

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

3036

Anlage 3

Versuch Nr. 2815

11549

Extrema Bleichung eines nachbehandelten  
Olies mit Tensil bei 160° dann Lagerung.

Das Öl # 200886, ein nachbehandeltes Schwerölsprodukt, wurde mit 50 % Tensil während 20 Min. bei 160° gebleicht. Das abfiltrierte hellgelbe Raffinat wurde in Glasflasche und Blechkanne gelagert.

Die Beurteilung der Oxidationsbeständigkeit erfolgte durch 6-stündige Alterung mit O<sub>2</sub> bei 160°. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen:

	150 g Öl mit 15 l O <sub>2</sub> / 6 Std. 160°						
	O <sub>2</sub> g	Kohl- stoffe	V <sub>50</sub> g	HK	VS	SK	H <sub>2</sub> O g
Ausgangsöl 200886 vor der Bleichung	16,9	1833 l	187	25,6	52,7	0,84	6,3
Raffinat gelagert ab 5.10.39	19,--	2125 l	187	25,1	50,8	1,19	13,--
Raffinat in Glas, 27.11.39	17,6	2100 l	148	27,7	52,7	1,09	12,5
Raffinat in Kanne, 28.11.39	18,3	2170 l	132	27,7	48,2	1,02	13,2

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

3037  
Anlage 4

Versuch Nr. 2817.

1550

Einwirkung von Benzolextrakt aus unbleichtem Öl auf  
einem unbleichten Öl nach Erhöhung der Lagerfestigkeit.

Zu dem Öl F 200886 wurden 1,5 % Benzolextrakt zugesetzt, die aus einem mit Tonell extrem gebleichten unbleichten Öl hergestellt waren. Durch den Zusatz sollte die Lagerfestigkeit des Öles F 200886 erhöht werden. Beurteilung erfolgte 1) durch O<sub>2</sub>-Test 140° 2) durch Alterung 6 Std. 160°. Öl war tief-schwarz.

1.) O<sub>2</sub>-Test 140°

	1. Stieg	Ind. Wert
Glas 6.10.39	in 180 Min. 3,4	> 180 Min.
" 28.12.39	" 180 " 5,00	> 180 Min.
Kanne 6.10.39	in 180 Min. 3,4	> 180 Min.
" 22.12.39	" 180 " 3,0	> 180 Min.

2.) Alterung 6 Std. 160°

	150 g Öl mit 15 l O <sub>2</sub> /h 6 Std. 160°						
	O <sub>2</sub>	Wasser	g	KS	VS	+ KS	g
Öl 200886 ohne Extrakt	16,9	1033 l	127	27,4	57,3	0,04	4,3
mit Zusatz Lagerung 17.10.39	0,9	746 l	5	0,11	4,3	0,02	1,3
mit Zusatz Glas 18.12.39	0,7	630 l	4	0,0	3,0	0,04	0,3
mit Zusatz Kanne 22.12.39	1,4	617 l	5	0,3	3,3	0,05	0,3

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 5 3038

Versuch Nr. 2764.

1155

Extreme Bleichung eines unbehandelten Öles mit  
Tensil und nachfolgende Extraktion des Filterkuchens.

1.) Ausgangöl.

Ein normales, unbehandeltes Betriebsprodukt aus F 1405 V<sub>50</sub>  
= 9°E

O<sub>2</sub>Test 140° = in 36 Min. + 19,9°; Ind.zeit < 10 Min.

2.) Extreme Bleichung.

Das Öl wurde mit 50 % Tensil während 20 Min. bei 45° gebleicht.  
Filtrat (= Raffinat) O<sub>2</sub>Test 140° = 40 Min. + 20,5° C.

3.) Extraktion des Filterkuchens mit n-Hexan

Öl erhalten	34,5 %
NZ	0,03
VZ	0,24
Jodzahl	93

O<sub>2</sub>Test 140° = in 80 Min. + 21,2° C Ind.zeit = 50 Min.

4.) Weitere Extraktion mit Benzol-alkoholgemische

Extrakt erhalten	1,55 %
NZ	1,0
VZ	2,9
Jodzahl	92

5.) Benzolextraktion aus 4.) zum Raffinat aus 2.)

Zu 100 T. Raffinat aus 2.) wurden 1,5 T (%) Extrakt aus 4.)  
gegeben.

Das schwarze Öl hatte:

O<sub>2</sub>Test 140° = in 180 Min. + 6,7° Ind.zeit > 180 Min.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 6 3039

155

Zugabe von Benzolextrakt an unbehandeltes Öl

Der Benzolextrakt wurde durch Einwirkung von 50 % Tonsil auf nachbehandeltes oder (1. Versuch) auf unbehandeltes Öl und darauffolgende gestaffelte Extraktion des Filterkuchens gewonnen.

Extrakt wurde aus unbehandeltem Öl P 1405 gesetzt. O<sub>2</sub> Test 140° = 39,8% + 20,5°. Alle Öle waren schwarz.

Vers. Nr.	Öl + Tonsil für Extrakt	Benzolextrakt %	O <sub>2</sub> Test 140°	Ind. Zeit
2789	nachbehand. Rettsöl	0,1	43 M. + 19,7°	< 10 Min.
"	"	0,5	62 M. + 19,9°	20 Min.
"	"	1,-	180 M. + 5,8°	> 180 Min.
2810	"	1,5	175 M. + 20,1°	140 Min.
2785	nachbehand. Destillat	1,6	180 M. + 14,5°	> 180 Min.
2773	" Rettsöl	2,5	180 M. + 4,4° X)	> 180 Min.
2804	"	2,8	180 M. + 19,-°	ca. 20 M.
2786	" V <sub>50</sub> = 34,5	3,4	180 M. + 4,9°	> 180 Min.
2784	unbehandelt P 1405	1,5	166 M. + 19,9°	110 Min.

X) HZ = 0,11, VZ = 1,95

Ruhrchemie-Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 17. November 1944  
Rg/Se.

003040

89911

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

Betrifft: Monatsbericht Oktober 1944.

Durch die Bombenangriffe im Verlaufe des Monats Oktober konnte das Versuchslaboratorium CH die laufenden Arbeiten nur in den ersten Tagen programmgemäß abwickeln. Vom 6.10. bis Monatschluß war die gesamte Belegschaft - soweit sie nicht eigene Bombenschäden zu beheben hatte - ausschließlich mit Aufräumungs- und Wiederinstandsetzungsarbeiten beschäftigt. Die Schäden, die bisher immer ohne fremde Hilfe mittels eigener Kräfte behoben werden konnten, waren vor allen Dingen durch die Treffer in den Wassergasgasometer und die damit verbundenen Wassereinbrüche und Verschlamungen ziemlich erheblich. Nennenswerte neue Ergebnisse sind somit für den Monat Oktober nicht zu verzeichnen.

hmg

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

002041

Oberhausen-Holten, den 20. Oktober 1944  
VL Rg/Se.

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann **1554**

Betrifft: Monatsbericht September 1944.

Aromatisierung.

Am 21.9. betrug die Laufzeit der Dauerversuchskontakte genau zwei Jahre. Ein Bericht über die Ergebnisse des zweiten Versuchsjahres ist in Vorbereitung. Die Versuche werden fortgesetzt. - Zur Aktivitätsprüfung kamen einige Toka-Kontakte zum Einsatz.

Dehydrierung.

Unter Verwendung einiger besonderer Trägermaterialien gelang es, die bei der Dehydrierung stets noch in geringem Maße auftretende Aromatisierung praktisch auszuschalten. Allerdings ist die Aktivität dieser Kontakte etwas geringer als bei der Verwendung von normalen Aluminium- und Magnesiumsilikaten als Trägermaterial. Die Untersuchung der mit obigen Kontakten anfallenden Reaktionsprodukte ist im Gange, Olsynthesen sind vorgesehen. Es soll angestrebt werden, die Reaktionstemperaturen zweckmäßig um 500° herum zu halten.

Dehydrierung Dr. Schrieber.

Die Versuche mit Wasserdampfzusatz während der Reaktion brachten keine eindeutigen Ergebnisse, sodaß noch weitere Untersuchungen vorgesehen sind.

Nitroparaffine.

Außer Produktionsversuchen zur Herstellung von  $\text{C}_{10}$ -Nitroparaffinen wurde die Nitrierung von Hexan weiter untersucht. Die Schwierigkeiten einer Umsatzsteigerung sind noch nicht behoben. Reihenversuche ergaben, daß zwischen 400 und 500° mit wechselnden Mengen konzentrierter Salpetersäure kaum nennenswerte Unterschiede in der Ausbeute von Nitrohexanen eintraten. Es soll nunmehr der Einfluß der Salpetersäurekonzentration näher festgestellt werden.

Katalytische Spaltung.

Die Versuche, durch Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteiles bei unseren synthetischen Spaltkontakten eine Steigerung der Olefinausbeute und des Umsatzes zu erreichen, wurden begonnen. Die ersten Ergebnisse zeigen tatsächlich eine Erhöhung der anfallenden Olefinmengen ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ), doch läßt die Kontaktaktivität innerhalb von mehreren hundert Stunden erheblich nach. Zur Zeit scheint bei unserem Dieselöl ein Katalysator mit einem

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 2 -

Molverhältnis 1 SiO<sub>2</sub> : 8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> optimal. Ergebnisse zu bringen.  
Weitere Untersuchungen sind im Gange.

11555 002042

Herstellung von Mononitrotoluol.

Die Nitrierung in der Flüssigphase ohne Katalysatorzusatz wurde stillgelegt, die katalytische Nitrierung weiter untersucht. Reihenversuche ergaben, daß der Salpetersäureüberschuß sowohl bei 55 %iger wie 63 %iger HNO<sub>3</sub> von erheblichem Einfluß auf den Umsatz ist, während die Kontaktbelastung innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen variiert werden kann, ohne daß sich Unterschiede bezüglich des Umsatzes zu Nitrotoluol ergeben. - Eine vergrößerte Glasapparatur sowie eine V<sub>2</sub>A-Apparatur waren praktisch fertiggestellt und sollten zwecks Übertragung der Kleinversuche in einen halbttechnischen Maßstab angefahren werden. Durch den Bombenangriff Anfang Oktober sind beide Apparaturen restlos zertrümmert worden und müssen erst neu hergestellt werden.

3043

O.-Holten, den 19. September 1944  
VL - Hg/Schr.

Herrn Prof. Dr. Martin  
Dir. Dr. Hagemann

1550

Betr.: Tätigkeitsbericht des Versuchslaboratoriums  
Monat August 1944.

1.) Aromatisierung.

Nach fast zweijähriger Laufzeit werden die Dauerversuche z. Zt. bei 500° gefahren. Bei einer Flüssigausbeute von 82 - 84 % und Aromatengehalten von 40 - 50 Vol. % Toluol beträgt die Kohlenstoffbildung nach wie vor unverändert 1,3 - 1,8 %, also nur unwesentlich mehr als zu Beginn der Versuche, die fortgesetzt werden. - Prüfungen von Stahlproben und Untersuchungen von Tokakontakten vervollständigen das Aromatisierungsprogramm.

2.) Dehydrierung.

Die im letzten Bericht erwähnten neuen Kontakte wurden eingesetzt. Der Olefingehalt in der Siedelage C<sub>7</sub> - C<sub>15</sub> beträgt fast überall 100 %. Oberhalb und unterhalb tritt ein deutlicher Abfall ein. Während bei C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. C<sub>2</sub>O<sub>6</sub> immer noch 70 - 80 % Olefine erhalten werden, liegen die ungesättigten Anteile bei C<sub>15</sub> nur noch um ca. 40 % und bei C<sub>16</sub> um 20 - 25 %.

Der Übergang von 600 mm abs. auf Normaldruck ergibt z. Zt. noch eine gegenüber den früheren Bedingungen erhöhte Aromatenbildung. Versuche, diese Schwierigkeit zu beseitigen, sind vorgesehen. - Die Ergebnisse der Olefynthese lassen als ziemlich gesichert erscheinen, daß möglichst tiefe Reaktionstemperaturen anzustreben sind (die bisherigen lagen bei 535° und 510°), da die Ausbeuten und Polhöhen fast durchweg mit den Produkten der 510°-Reihe besser waren. - Untersuchungen über die Belastbarkeit der Kontakte zeigten eigenartigerweise, daß mit steigender Kontaktbelastung eine erhöhte Aufspaltung zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen eintritt. Die erhaltenen Ergebnisse werden weiter verfolgt.

3.) Dehydrierung (Dr. Schrieber).

Weitere Versuche bestätigten die bisherigen Ergebnisse, d.h., bei einem dreimaligen Durchsatz des Gesamtproduktes werden insgesamt 27 % Olefine im Flüssigprodukt erhalten. Bei restloser Aufarbeitung ergeben sich 81 % Olefine. - Versuche zur Druckspaltung mit Phosphorsäure - Chromkontakten bei 25 Atm. und 490° zeigten 40 % Olefine im Flüssigprodukt,

3044  
11557

allerdings überwiegend niedrig siedende Spaltprodukte. An  $C_2$ - und  $C_3$ - Kohlenwasserstoffen wurden 9 % gefunden. Analoge Ergebnisse wurden mit Thorium-Chromkontakten bei Normaldruck und 510° gefunden.

4.) Nitroparaffine.

Nachdem die Darstellung von  $C_6$ - Nitroparaffinen bei Umsätzen zwischen 35 und 45 % (einmaliger Durchgang) und Ausbeuten zwischen 70 und 80 % gesichert ist, werden z. Zt. nur Produktionsversuche zur Herstellung grösserer Mengen an  $C_6$ - Nitroparaffinen gefahren. Die Feststellung der bei diesem Prozesse anfallenden niedermolekularen Fettsäuren und anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen, die anscheinend wertvolle Nebenprodukte darstellen, bedarf noch der analytischen Bearbeitung. - Die Herstellung von Aminoalkoholen aus Nitro- $C_6$ -Alkoholen ist bisher, wahrscheinlich infolge präparativer Schwierigkeiten, noch nicht befriedigend gelungen. - Neu begonnen wurde mit der Nitrierung von Hexan, die allerdings bei den derzeitigen Bedingungen nur mit geringen Umsätzen (10 - 20 %) verläuft und noch eingehend überprüft werden muss.

5.) Polymerisation.

Die Polymerisation wurde vorübergehend stillgelegt. Einige neue Versuche werden jedoch in diesen Tagen angefahren.

6.) Katalytische Spaltung.

Die Versuche zur Spaltung von Dieselöl ohne Wasserzusatz wurden fortgeführt. Die guten Ergebnisse bei 25 % Vol. % Flüssigeinsatz konnten in allen Fällen reproduziert werden. Am besten war ein Katalysator, der aus 1 Mol  $SiO_2$  und 8 Mol  $Al_2O_3$  bestand. Um festzustellen, ob die Olefinausbeuten weiter erhöht werden könnten, wurden neben der Standardtemperatur von 500° auch Versuche bei 480 und 520° durchgeführt, deren Ergebnisse noch ausstehen. - Neue Kontakte, bei denen das  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ -Verhältnis weiter zu Gunsten von  $Al_2O_3$  erhöht wurde, sind in Arbeit und sollen in Kürze angefahren werden. Es ist hiermit gleichfalls beabsichtigt, eine Steigerung der Olefinausbeuten (vor allem  $C_3C_4$ ) zu erreichen.

7.) Herstellung von Mononitrotoluol.

Die vergrößerte Apparatur zur Herstellung von Mononitrotoluol durch Nitrierung von Rohntoluol mit 50 - 60 %iger Salpetersäure in der Flüssigphase bei 110° wurde nach einigen anfänglichen Schwierigkeiten in Betrieb genommen. Die bisherigen Ergebnisse scheinen mit denen der Kleinversuche übereinzustimmen, beispielsweise 50 %iger Umsatz nach 6 Std. mit 60 %iger Salpetersäure. Weitere Versuche sind vorgesehen. Die katalytische Nitrierung von Rohntoluol zeigte Umsätze bis zu 50 % bei Temperaturen um 175°, einer Kontaktbelastung von 60 % Flüssigeinsatz an Toluol und 115 % der Theorie an 60 %iger Salpetersäure. Als beste Kontakte wurden zwei bestimmte Modifikationen von geformter Kieselsäure erkannt, aber auch Bimstein ergibt befriedigende Werte. Eine Erhöhung

Oberhausen-Holten, den 15. Juli 1944  
VL Rg/Se.

003066

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

11562

Betrifft: Monatsbericht Juni 1944.

Durch den Bombenangriff am 16.6. wurde natürlich auch der Versuchsbetrieb OH für einige Zeit lahm gelegt. Trotzdem die Wiederaufräumungs- und Instandsetzungsarbeiten innerhalb von acht Tagen beendet waren, sind bei uns Ausfälle durch Fehlen von Stickstoff, Wasserstoff, Dampf und Strom entstanden, sodaß die Arbeiten nicht in vorgesehenen Umfang durchgeführt werden konnten. Zur Zeit (14.7.) sind die Stromschwierigkeiten bei uns immer noch nicht restlos behoben, sodaß wir beispielsweise in der Versuchshalle einen nur beschränkten Betrieb durchführen können. Nach Mitteilung des Kraftwerkes werden die letzten Schwierigkeiten aber in Kürze behoben sein.

Aromatisierung.

Die Dauerversuche mußten mehrmals umgebaut werden. Durch den Umbau hat der Kontakt aber nicht gelitten, sodaß die Versuche zur Zeit wieder in vollem Umfang weiterlaufen. Das Kontaktalter beträgt im Augenblick 22 Monate, wovon allerdings Stillstände aus den verschiedenartigsten Ursachen abzuziehen sind. Weiter wurden Kontaktprüfversuche für die Toka-Anlage durchgeführt und einige Stahlproben auf Korrosion untersucht.

Nitroparaffine.

Die katalytische Nitrierung von Nonan wurde in Dauerversuch über Sinterkorund durchgeführt, wobei die anfallenden Kondensate zu einem Sammelprodukt vereinigt wurden. Dieses wird auf Nitroalkohole weiterverarbeitet, woraus anschließend Aminoalkohole hergestellt werden sollen. Bei einer Temperatur von 350° und Kontaktbelastung von 60 % Flüssigeinsatz, auf Nonan bezogen, werden ungefähr 35 - 40 Vol. % Nitroparaffine erhalten. Ungleichmäßig sind noch größere Verluste, die aber anscheinend auf Undichtigkeiten in den verschiedenen Zuführungsleitungen zurückzuführen sind. - Ferner wurden noch Kontaktprüfversuche durchgeführt und die Nitrierung von Oktan untersucht, die ebenfalls mit befriedigenden Umsätzen verlief.

Dehydrierung.

Die bisherigen Untersuchungen ergaben, daß bei 535° über Mischkontakten aus Granosil, Chromoxyd, Kupferoxyd, Alkali und einer Kontaktbelastung von 40 - 50 % Olefinausbeuten im Betrage von 50 - 60 % erhalten werden. Hierbei wird das Produkt einmal durchgesetzt. Der Spaltanteil ist hoch olefinisch (in Einzelfällen bis zu 90 %), das Produkt in der Ausgangssiedelage enthält ca. 23 % Olefine. Über den Aromatengehalt lassen sich keine exakten Angaben machen. Schätzungsweise sind im Spalt-

003047

- 2 -

1563

benzin ca. 1,5 %, in der Ausgangssiedelage ca. 1,5 % Aromaten enthalten. Ein Herabsetzen der Temperatur auf 310° verringert den Anteil an Spaltbenzin, und zwar von 55 auf 35 Gew. %. Gleichzeitig geht der Siedingehalt des Spaltbensins auf ca. 70 % zurück und auch der Olefinanteil in der Ausgangssiedelage auf 17 - 18 %. Bezüglich der vorhandenen Aromaten dürften die gleichen Werte wie oben gelten. Neue Versuchsreihen mit anderen Kontakten sind vorgesehen, ebenso Versuche mit einer Steigerung der Kontaktbelastung. Die bisherigen Produkte wurden Herrn Clar zur Ölsynthese übergeben. Außerdem läuft ein Dauerversuch, dieser dient der Produktion größerer Mengen Spaltolefine in der Siedelage C11 - C17 für Spezialzwecke.

Dehydrierung Dr. Schrieber.

Hier sind im wesentlichen Ergebnisse mit Chromoxyd, Thoriumoxyd- und Bariumoxyd-Kontakten auf Korund bei mehrmaligem Durchsatz angegeben. Als Ausgangssiedelage wurden 27 % Olefine bei 310° angegeben, und zwar in der Ausgangssiedelage mit einem Siedingehalt von 12.7.44

Polymerisation.

Zur Zeit laufen, wie bisher, Kontaktprüfversuche von Produktionen der Toka-Anlage.

Katalytische Spaltung.

Es wurde eine neue Versuchsreihe begonnen, die als vorläufiger Abschluss der früher von Herrn Dr. Kolling durchgeführten Versuche über den Einfluß der Kontaktbelastung auf die Aufspaltung und den Olefingehalt anzusehen ist, und zwar ohne Wassereinsatz. Hierbei ist das Ziel, bei erhöhter Aufspaltung eine Steigerung der niedermolekularen, vor allem C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub> Normal- und Isoolefine zu erreichen. Ergebnisse liegen bisher nur in geringem Maße vor. Außerdem betraf eine längere Versuchsreihe die Spaltung von Dieselöl mit kombiniertem Aromatisierungs- und Spaltkontakt. Es war für eine frühere Patentanmeldung eine Anzahl von Vergleichsbeispielen beizubringen.

Propylaminnitrat.

Die Herstellung von Propylaminnitrat wird weiter in kleinem Umfange durchgeführt, und zwar auf dem Wege, Propylalkohol mit Ammoniak bei 350° über besondere Kontakte umzusetzen.

Herstellung von Nitrotoluol.

Für die Herstellung von Nitrotoluol aus Toluol und 50 figer Salpetersäure ist nach den günstigen Ergebnissen im Labormaßstab eine größere Apparatur vorgesehen. Diese soll der Feststellung dienen, ob tatsächlich die guten Ausbeuten (ca. 50 % Nitrotoluol) auch in größerem Maße erreicht werden können, wobei besonders der Einsatz von Rohntoluol vorgesehen ist. Dieses Rohntoluol enthält bekanntlich noch Isoparaffine als Verunreinigungen und kann wegen der Gefahr einer Tetranitromethanbildung in normalen Nitrierungsverfahren (Salpeterschwefelsäure-Gemisch) keine Verwendung finden.

- 3 -

003048  
41564

- 3 -

Dehydratisierung.  
Versuche, unseren Abfallkalk für Dehydratisierungszwecke zu verwenden, scheiterten. Anschließend wurden verschiedene Bauxite in kalsinierter und nicht kalsinierter Form zur Dehydratisierung von Kalialaufbrenn herangezogen und zeigten eine Aktivität, die ungefähr derjenigen unseres aktiven Aluminiumoxyd aus der Toka-Anlage gleichkam. Die Versuche werden zur Zeit weitergeführt, um die Lebensdauer des Bauxits festzustellen.

hung-

Oberhausen-Kolten, 15. Juni 1944  
Vl. Rg/Se.

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

11565

003049

Betrifft: Monatsbericht Mai 1944.

#### Aromatisierung

Die Dauerversuche laufen unter praktisch unveränderten Bedingungen weiter. - Die Versuche zur Aromatisierung eines Ungarnbensins (Fraktion 98 - 102°) wurden abgeschlossen. Nach Herausnahme einer geringen Menge Vorlauf sowie Rückstand verlief die Aromatisierung befriedigend. Die Kohlenstoffverluste betragen 1,6 - 1,8 Gew.-%. - Gleichfalls beendet wurden die Versuche mit Kobaltkontakt-Kreislaufbenzin. Es zeigte sich, daß bei Herausnahme gewisser, stark zur Kohlenstoffbildung neigender Fraktionen die Aromatisierung auch als Reforming-Prozess ohne weiteres anwendbar ist. Allerdings bedürfte diese Frage noch einer eingehenderen Bearbeitung, vor allem bezüglich des einzusetzenden Bensins, um ganz exakte Zahlenangaben machen zu können.

Schließlich wurden noch Aktivitätsprüfungen im Rahmen der Toka-Produktion durchgeführt.

#### Nitroparaffine

Bei der katalytischen Nitrierung von Nonan mit 63%iger Salpetersäure wurde gefunden, daß gewisse Kontakte, zum Beispiel Aluminiumoxyd und Quarz, besonders hohe Ausbeuten an Nitroparaffinen bei einmaligem Durchgang ergaben. Die Kontaktuntersuchung wird fortgesetzt.

Die Kondensation von Formaldehyd mit C<sub>9</sub>-Nitroparaffinen zeigte, daß es nicht unbedingt notwendig ist, die Nitroparaffine rein darzustellen; die Kondensation ist ohne weiteres mit dem Rohprodukt aus der Nitrierung, das noch erhebliche Mengen an unverändertem Nonan enthält, möglich.

Neu begonnen wurde die Nitrierung von Oktan unter Verwendung der bei Nonan angewandten Katalysatoren. Versuche liegen bisher nur in geringem Maße vor. Es scheint aber diese Nitrierung ebenso glatt zu gehen wie diejenige von Nonan.

#### Herstellung von Propylaminnitrat

Nachdem grundsätzlich die Herstellung von Propylamin durch katalytische Umsetzung von Propylalkohol mit Ammoniak bei Temperaturen um 400° gelungen war, wurde eine größere Menge Propylaminnitrat hergestellt. Leider konnte dieser Körper bisher nur als zähflüssiger Sirup erhalten werden, der aus Lösungsmitteln trotz Anwendung von Temperaturen bis zu -70° nicht kristallisiert. Ohne Lösungsmittel blieben analoge Versuche ebenfalls erfolglos. In dem Rohprodukt wurden geringe Mengen Propylaminnitrat (vermutlich entstanden aus überschüssigen Propylalkohol und Salpetersäure) sowie Dipropylaminnitrat - letzteres allerdings kristallisiert - aufgefunden. Das Rohpropylaminnitrat ist ebenso wie das

3049A

- 2 -

Butylaminnitrat hygroskopisch und nimmt bei längerem Stehen an der Luft, ebenso wie das Butylaminnitrat, bis zu 8 % Wasser auf. Vom Butylaminnitrat wurde übrigens eine feste kristallisierte und eine flüssige Modifikation erhalten.

Eine direkte Synthese von Propylamin aus Propylen und Ammoniak mit und ohne Wasserzusatz brachte bisher nur minimale Ausbeuten. Nach dem Bau einer geeigneten Apparatur sollen die Versuche in Kürze wieder aufgenommen werden.

#### Acetylenversuche für Ungarn.

Die Methanspaltversuche im Rahmen des Acetylenprojektes für Ungarn wurden abgeschlossen. Das für dort vorgesehene Material zeigte in seinen Eigenschaften keine Unterschiede gegenüber dem von uns angewandten reinen  $Al_2O_3$ . Die Ausbeute an Acetylen sowie die Kohlenstoffverluste wichen innerhalb der Analysenfehler kaum voneinander ab. Eine Feststellung der Porenvolumina ergab auch hier weitgehende Übereinstimmung. Sie wurde zu 0,2 - 0,3 % gefunden.

#### Polymerisation

Hier wurden die Aktivitätsprüfungen von in der Toka-Anlage hergestellten Polykontakten fortgesetzt.

#### Katalytische Spaltung

Die ersten Versuche mit eigenen Kontakten wurden begonnen, wobei die Belastung mit und ohne Wasserzusatz variiert wurde. Das vorliegende Zahlenmaterial läßt noch keine genauen Schlüsse zu.

#### Dehydrierung

Durch den Übergang von Tagesschicht auf 2 x 12 Stunden Wechselschicht ist nun auch die Herstellung größerer Mengen an dehydriertem Produkt möglich geworden. Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß wahrscheinlich in Zukunft von dem hohen Vakuum (100 mm Hg absolut) abgegangen werden kann. Die besten Zahlen werden zur Zeit bei einem Druck von 0,5 ata erhalten. Es soll geprüft werden, nach Möglichkeit die Dehydrierung bei Normaldruck durchzuführen. Entsprechende Versuche sind vorgesehen.

Es wird sich als notwendig erweisen, das anfallende Flüssigprodukt im einzelnen auf seine Brauchbarkeit bezüglich Schmieröl-synthese und Oxosynthese zu untersuchen. Zunächst soll die Eignung zur Schmieröl-synthese überprüft werden. Falls die Ölversuchsanlage die in größerem Umfang erforderlichen Versuche nicht bewältigen kann, ist beabsichtigt, dieselben in eigenen Betrieb durchführen zu lassen.

#### Dehydrierung Dr. Schrieber.

Versuche zur Führung der Dehydrierung im Kreislauf ergaben Gesamtflüssigöle in Beträge von ungefähr 38 %, hiervon im Bereich der Ausgangssiedelage 20 % bzw. 53 %, bezogen auf Gesamtöle. Der mehrfache Einsatz des Flüssigproduktes erhöht ebenfalls den Anteil der Nebenreaktionen nicht unerheblich.

- 3 -

11566 003050

Der Einsatz von Octan in Mischung mit größeren Mengen niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe bzw. Gasole ergab bei Anwendung von Heptan zunächst 27 % Olefine in der Ausgangsiedelage. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, daß durch eine nicht zu vermeidende Cyclisierung des Heptans der ursprüngliche Effekt einer erhöhten Olefinbildung wieder zurückgedrängt wurde, vermutlich durch die bei der Cyclisierung entstehende große Wassermenge. Die Versuche wurden daher abgebrochen. Zur Zeit laufen Dauerversuche mit Ba-ThO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakten. Bei dreimaligem Durchsatz werden 26 % Olefine erhalten.

#### Dehydratisierung

Die Versuche zur Abspaltung von Wasser aus den Alkoholen des Primärproduktes aus der Kobaltkontakt-Kreislaufsynthese ergaben, daß die schon früher festgestellte Verkokung des Kontaktes überwiegend in der Vorheisszone stattfindet, wodurch außerordentlich leicht Rohrverstopfungen eintreten. Eine geeignete Vorbehandlung des einzusetzenden Produktes, evtl. unter Anwendung von Vorverdampfern, würde diese Schwierigkeit wahrscheinlich weitgehend beheben. Die Kontaktbelastung bei Anwendung von kalsiniertem aktiviertem Aluminiumoxyd, das in geformtem Zustande aus der Toka-Anlage erhalten wurde, konnte bis auf 200 Vol.% Flüssigeinsatz pro Stunde gesteigert werden, wobei die OH-Zahlen des Reaktionsproduktes unter 1 lagen. Die Reaktionstemperatur belief sich auf 340°. Interessant war die Tatsache, daß nach dem Ausbau eines solchen Kontaktes auf dem Quarz des Vorverdampfers nur 3 % Kohlenstoff abgelagert waren, obwohl hier eine vollständige Verbackung eingetreten war. Dagegen wies der eigentliche Katalysator, das Aluminiumoxyd, einen Kohlenstoffgehalt von über 15 Gew.% auf, trotzdem war dieses Material noch völlig locker und ohne irgendwelche Anzeichen von Zusammenbackung. Überraschenderweise beeinträchtigte dieser hohe Kohlenstoffgehalt die Dehydratation nicht im geringsten, da die OH-Zahlen bis zuletzt unter 1 lagen. Zur Zeit bildet die Herstellung von kalsiniertem Aluminiumoxyd für die Heißraffination durch die Toka-Anlage einen Engpaß. Kontakte auf neuer Basis ohne Verwendung von kalsiniertem Aluminiumoxyd sind in Arbeit.

#### Herstellung von Nitrotoluol

Eine kleinere Versuchsreihe befaßte sich mit der Herstellung von Nitrotoluol unter Anwendung von 47 figer Salpetersäure und Roh-toluol, d.h. Toluol mit einem Restgehalt an Isoparaffinen von ca. 3 - 4 %. Ein solches Toluol konnte bisher zur Nitrierung nicht eingesetzt werden, da die entsprechenden Vorschriften eine 100 %ige Reinheit verlangen. Als Ergebnis wurde gefunden, daß man bei ca. 100 - 110° in einem Rührgefäß bis zu 50 % an Mononitrotoluol erhalten kann. Die eingesetzte Salpetersäuremenge betrug 200 % der Theorie. Die Rührdauer betrug 4 - 6 Std. Das erhaltene Nitrotoluol konnte ohne Schwierigkeit von dem nicht umgesetzten Toluol durch Destillation befreit werden, eine Weiter-nitrierung verlief ohne Schwierigkeit. Zur Sicherheit wurde während des Versuches ein ganz schwacher Stickstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet, um zu verhindern, daß eine immerhin mögliche Bildung von Tetranitromethan zu Schwierigkeiten führen würde. Tetranitromethan siedet bei 124°. In einer nachgeschalteten Tiefkondensatfalle konnte Tetranitromethan nur in ganz geringen Spuren

3050 A

-4-

nachgewiesen werden. Es scheint also festzustehen, daß unter den angegebenen Bedingungen nur außerordentlich kleine Mengen dieser Verbindung entstehen.

hmm -

0

10

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Zum Briefe an

vom

den 12. Mai 1944  
VL-OM Hg/Se.

003051

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Monatsbericht April 1944.

11567

#### Aromatisierung

Die Dauerversuche zeigten auch im vergangenen Monat ein ganz allmähliches Nachlassen der Kontaktaktivität, sodaß die Temperatur weiter gesteigert werden mußte, um einen Aromatengehalt von 45 Vol.% sicherzustellen. Die Flüssigausbeute bewegt sich zur Zeit um 83 Gew.%. Die Kohlenstoffverluste sind praktisch konstant geblieben. - Weitere Versuche betrafen die Aromatisierung eines früher schon untersuchten ungarischen Erdöldestillates, das, wie bereits im vorigen Bericht erwähnt, bei erneuten Aromatisierungsversuchen ein, vor allem in der Kohlenstoffbilanz, gegenüber früher abweichendes Verhalten gezeigt hatte. Die Kohlenstoffverluste bei den jüngsten Versuchen lagen bedeutend höher als früher. Es wurde so verfahren, daß 10 Vol.% des gesamten Einsatzproduktes abgetropft wurden und 10 - 90 % als neues Einsatzprodukt herausgeschnitten wurden, der Rückstand wurde gleichfalls fortgelassen. Die mit diesem neuen Produkt durchgeführten Versuche bestätigten im großen ganzen die damaligen Werte. Zur Zeit werden noch einige weitere Versuche durchgeführt, um das anscheinend durch längeres Lagern bedingte veränderte Verhalten des Benzins in der Aromatisierung aufzuklären. - Einige Versuche mit den Fraktionen 60 - 170° und 170 - 205° aus der Schmierölsynthese im Rahmen des Péchiney-Projektes zeigten, daß solche Fraktionen zur Aromatisierung gänzlich ungeeignet sind. Bei schlechtem Aromatengehalt der Flüssigprodukte lagen die Kohlenstoffverluste außerordentlich hoch, sie wurden bei 6 - 7 Gew. % gefunden gegenüber normal 1,5 - 2,5 Gew.%. Es dürfte dies vor allem auf das Vorhandensein von verzweigten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen sein, eine Möglichkeit, die bei der Aluminiumchloridsynthese auszuschließen ist. - Zuletzt wurden Versuche begonnen, die auf die Möglichkeit, die Aromatisierung als Reformingverfahren einzusetzen, abzielten. Verwendet wurde die über Aluminiumoxyd bei 350° vorbehandelte 60-200°-Fraktion eines Kreislaufbensins aus der Druckversuchsanlage. Die bisherigen Versuche verliefen negativ. Einige abschließende Versuche zeigten dagegen schon ganz befriedigende Resultate. Vor allem ist es gelungen, die bisher viel zu hohen Kohlenstoffverluste von 5 - 6 % auf z.Bt. 2,5 % bei guten Aromatengehalten herabzusetzen.

#### Herstellung von Sulfonaten

Neue Versuche wurden nicht mehr durchgeführt. Über die bisherigen Ergebnisse und Erfahrungen soll demnächst eingehend berichtet werden.

#### Nitroparaffine

Die Herstellung von  $C_9$ -Nitroparaffinen bei Temperaturen zwischen 160 und 220° im Kreislauf wurde abgeschlossen. Unter Verwendung von konzentrierter (63 %iger) Salpetersäure wurde ein Umsatz zu maximal 25 % Nitroparaffinen erhalten bei einer Flüssigausbute von über 95 Vol.%. Die Isolierung der Nitroparaffine aus den Rohprodukten erfolgte nach Entfernung der stets vorhandenen organischen Kohlensäure mittels gasförmigem Ammoniak. Danach wurde das nur noch aus Nitroparaffinen und Nonan bestehende Produkt mit Methanol extrahiert. Auf diese Weise gelingt eine sehr glatte und einfache Trennung, da Nonan in Methanol praktisch unlöslich ist, hingegen die Nitroparaffine sich in Methanol sehr leicht lösen.

Vor allem wurde aber die Umwandlung von Nonan in Nitrononan auf katalytischem Wege untersucht. Von den bisher angewendeten Katalysatoren zeigt Bismut den größten Effekt; bei 350° gelingt bei einmaligem Durchsatz die Umwandlung bis zu 40 % bei einer Ausbeute von 85 Gew.%. Weitere Kontaktprüfversuche sowie die Feststellung der optimalen Reaktionsbedingungen sind vorgesehen. Als Salpetersäure wird konzentrierte, d.h. 63 %ige Salpetersäure eingesetzt. Ebenfalls sind Versuche vorgesehen, die Salpetersäure durch Nitrose Gase zu ersetzen.

Inzwischen wurden auch die ersten Versuche zur Umwandlung der Nitroparaffine in Nitroalkohol durchgeführt. Unsere Produkte bestehen vorwiegend aus sekundären Nitroparaffinen, infolgedessen kann auch nur ein Mol Formaldehyd angelagert werden. Es ist dies sowohl bei  $C_9$ - sowie bei  $C_{16}$ -Nitroparaffinen gelungen. Die entstandenen Nitroalkohole konnten als solche analytisch identifiziert werden. Versuche zur Veresterung der Alkohole, Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe, Herstellung von Nitro- und Amino-kohlensäuren und dergl. sind vorgesehen. Die Abwicklung dieses sehr umfangreichen Programms dürfte aber noch längere Zeit in Anspruch nehmen.

#### Herstellung von Propylaminnitrat.

Nach Überprüfung sämtlicher in der Literatur bekannten Verfahren zur Herstellung von Propylamin wurde als einzig mögliche Arbeitsweise die katalytische Umwandlung von Propylalkohol in Propylamin in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak über Katalysatoren erkannt. Die Arbeitstemperaturen liegen oberhalb 300°. Die Isolierung des reinen Propylamins machte in Folge des bei der Umwandlung entstehenden Wassers durch das Vorhandensein von anscheinend binären und ternären Gemischen, wie beispielsweise Propylalkohol - Propylamin - Wasser, nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Ohne auf weitere Einzelheiten einzugehen, kann gesagt werden, daß die Herstellung auch größerer Mengen von Propylamin, vorausgesetzt, daß Propylalkohol ausreichend zur Verfügung steht, kein Problem mehr darstellt. - Die Herstellung von Propylaminnitrat, die ursprünglich über das gut kristallisierende Chlorhydrat erfolgte, geschieht z.Zt. durch Eindampfen von Propylamin-Wasser-Gemisch und mit verdünnter, beispielsweise 30 - 40 %iger Salpetersäure. Hierbei sind gewisse Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, da bei erhöhten Temperaturen das Propylaminnitrat leicht zersetztlich ist. Eine Schwierigkeit liegt noch darin, daß bei der

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 3 -

Zum Briefe an

vom

21568  
003053

katalytischen Herstellung von Propylamin anscheinend normales und sekundäres Propylamin nebeneinander entstehen, wodurch die Herstellung von kristallisierten bzw. festen Produkten stark erschwert wird. An der Lösung dieses Problems wird z.Zt. gearbeitet, doch wäre auch zu prüfen, ob die Anwendung des "flüssigen" Propylaminnitrates nicht angängig ist. Die Haltbarkeit dieses Produktes scheint verhältnismäßig gut zu sein.

Da die Herstellung von Propylamin aus Propylalkohol noch keine befriedigende Lösung darstellt, wurde mit der Aufnahme von Versuchen begonnen, die unter Umgehung des Propylalkohols eine direkte Synthese aus Propylen und Ammoniak zum Ziele hatten. Das bisher nur in geringem Maße vorliegende Versuchsmaterial läßt noch keine endgültigen Schlüsse zu, es scheint aber so, als wäre auch dieser Weg durchaus gangbar. Eine Anzahl von Versuchen ist vorgesehen.

#### Acetylenversuche für Ungarn

Für die notwendig gewordenen neuen Versuche zur Mothanspaltung mußte ein neuer Ofen für hohe Temperaturen gebaut werden. Dieser ist inzwischen fertig geworden. Mit der Aufnahme der Versuche soll sofort begonnen werden.

#### Polymerisation

Es wurde weiter eine Anzahl von Poly-Kontakten aus der Toka-Anlage auf ihre Aktivität und Lebensdauer untersucht. Ein Vergleichsversuch mit Original-Ipatieffkontakt zeigte die Überlegenheit mehrerer von uns hergestellter Katalysatoren. Die Prüfversuche werden fortgesetzt. - Ebenfalls sind weitere Versuche zur C<sub>2</sub>-Polymerisation vorgesehen. Das Einsatzprodukt hierzu stammt aus früheren KS-Versuchen, die in der IT-Anlage durchgeführt wurden.

#### Katalytische Spaltung

Nachdem die letzten Versuche von Dr. Kolling nunmehr abgeschlossen sind, konnte mit eigenen Versuchen begonnen werden. Ergebnisse liegen im Moment noch nicht vor. Außerdem wurden an einigen Ofen Versuche zur Holzraffination von Kreislaufbenzin durchgeführt.

#### Analytisches

Infolge Vorliegens dringender betrieblicher Arbeiten konnten neue Untersuchungen auch im April nicht durchgeführt werden.

#### Dehydrierung

Nach Überwindung einiger kleiner technischer Schwierigkeiten wurde die bereits im vorigen Bericht erwähnte neue vollautomatische Apparatur für die Ausführung von Reaktionen im Vakuum in Betrieb genommen. Hierbei wird die Zuführung automatisch und völlig gleichmäßig gesteuert, die Gasmengemessung und Gasprobenahme erfolgen ebenfalls automatisch. Somit sind die üblichen Versuchsfehler, die bei der Bedienung von Hand niemals auszuschließen sind, praktisch beseitigt. Eine Anzahl von Parallelversuchen zeigte sehr schöne, untereinander übereinstimmende Werte. Bei 535° werden z.Zt. bis zu 80 % Olefine

663154

- 4 -

in den Spaltprodukten erhalten, die wiederum ca. 35 % vom Einsatz betragen. Der Olefingehalt in der Ausgangsiedelstufe beträgt 18 - 20 %, sodaß bei einmaligem Durchgang momentan 40 - 50 % Gesamtolefine erhalten werden. Die Herstellung größerer Mengen an dehydrierten Produkten ist vorgesehen, um die Olefine auf ihre Eignung bezüglich Oxo- und Ölsynthese untersuchen zu lassen.

Dehydrierung (Dr. Schrieber)

Infolge Erkrankung von Herrn Dr. Schrieber werden die Ergebnisse des Monats April 1944 betreffend katalytische Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen im nächsten Monatsbericht mitgeteilt.

Kommissar

Oberhausen-Holten, den 11. April 1944  
VL-GR Rg/Sg.

003055

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

1509

Betrifft: Monatsbericht März 1944.

Aromatisierung

Der Verlauf der Dauerversuche nach nunmehr eineinhalbjähriger Betriebszeit zeigt ein langsames Nachlassen der Kontaktaktivität, vor allen Dingen in den letzten Monaten. Dieser Aktivitätsabfall kann zur Zeit noch durch leichte Temperatursteigerungen ausgeglichen werden, um den Soll-Aromatengehalt von ca. 45 Vol.% zu halten. Auf die Kohlenstoffverluste hat die Temperatursteigerung keinen Einfluß, sie bewegen sich nach wie vor in der Größenordnung zwischen 1,1 und 1,5 Gew. %. Dagegen sind die Crackgasverluste wahrscheinlich infolge der ansteigenden Temperaturen nicht unerheblich heraufgegangen, von ca. 3 - 4 Gew.% zu Beginn des Versuchs auf ca. 8 - 9 % nach der letzten Bilanz. Dementsprechend ist die Flüssigausbau abgefallen. Sie liegt im Mittel bei rund 85 Gew. %. Die Versuche werden fortgesetzt.

Ferner wurden laufend Kontaktprüfversuche für die Toka-Anlage durchgeführt. Weitere Untersuchungen befaßten sich mit zwei Fraktionen - der Heptan- sowie der Methylcyclohexan-Fraktion des Ungarnbensins - die schon früher untersucht worden waren. Die damaligen Ergebnisse, speziell bezüglich der Kohlenstoffverluste, konnten neuerdings nicht mehr reproduziert werden, sie sind gegenüber früher um 50 % erhöht. Laufende Versuche befaßen sich mit der Aufklärung und Beseitigung dieser neuen Schwierigkeit. - Ein 3-Rohr-Ofen war auch im März für die Heißraffination von Bensinen abgestellt.

Herstellung von Sulfonaten.

Hier wurden nur wenige Versuche durchgeführt, da die Belegschaft von zwei Leuten fast im ganzen März krank war. Neue Ergebnisse liegen praktisch nicht vor.

Nitroparaffine

Die im vorigen Bericht erwähnte Apparatur zur Herstellung von Nitroparaffinen auf katalytischem Wege wurde inzwischen in Betrieb genommen. Nach Überwindung einiger Anfahrtschwierigkeiten wurden mit einer hydrierten C<sub>9</sub>-Fraktion des A.K.-Bensins die ersten Versuche bei Normaldruck, Temperaturen zwischen 300 und 400° sowie konzentrierter Salpetersäure durchgeführt. Bisher konnten an maximalem Umsatz 40 % Nitroparaffine im Flüssigprodukt erhalten werden, allerdings war die Flüssigausbau noch nicht sehr hoch. Weitere Versuche sind in Vorbereitung.

Die Herstellung von Nitroparaffinen bei Temperaturen zwischen 160° und 220° im Kreislauf wurde mit Zusatz von Katalysatoren, die in der Salpetersäure suspendiert waren - vor allem Nitratsulfate - fortgesetzt. Sämtliche angewandten Katalysatoren

003056

- 2 -

31570  
zeigten keine nennenswerte Erhöhung des Umsatzes an Nitroparaffinen. Einige apparative und verfahrensmäßige Änderungen dienen dem Zwecke einer Umsatzsteigerung, doch liegen Versuche bisher noch nicht vor. - Eine Methode zur Aufarbeitung der Nitroparaffine wurde ausgearbeitet, vor allen Dingen müssen die stets als Begleitverbindungen anwesenden organischen Säuren abgetrennt werden, dies gelang in sehr glatter Weise durch Behandlung des Rohproduktes mit Ammoniak. - Einige Versuche befaßten sich mit der Oxydation bzw. Nitrierung von Cetan.

#### Dehydrierung

Eine neuartige Apparatur zur Förderung von Flüssigkeiten bei Unterdruck wurde in Betrieb genommen. Sie ist weitgehend automatisiert und garantiert gegenüber früher eine vollständig gleichmäßige Förderung bzw. Zuführung des Einsatzproduktes für die Dehydrierung über einen längeren Zeitraum. Die Entwicklung einer solchen Apparatur hatte sich als unumgänglich herausgestellt. Umfangreiche Versuchsreihen hatten ergeben, daß die bisherige Entnahme des Einsatzproduktes lediglich aus einer Vorratsbürette, sumal bei dem ungeschulten Personal, zu größeren Versuchsfehlern infolge ungleichmäßigen Durchsatzes Veranlassung gab. Diese Möglichkeit ist nunmehr ausgeschaltet und schon die ersten Ergebnisse lassen erkennen, daß gegenüber früher sehr konstante und übereinstimmende Resultate erhalten werden, die vor allen Dingen auch bezüglich des Umsatzes an Olefinen besser sind als die Ergebnisse früherer Versuche unter sonst gleichen Bedingungen. Es wird zur Zeit darauf hingearbeitet, neben der eigentlichen Dehydrierung auch eine dehydrierende Spaltung zu erreichen, die einen möglichst hohen Olefingehalt in den Spaltprodukten zum Ziele hat. Die ersten Ergebnisse liegen bei rund 70 - 80 % Olefinen in der Siedelage von ca. 120 - 280°, wobei 280° den Siedebeginn des eigentlichen Einsatzproduktes darstellt. Ein größeres Versuchsprogramm ist hier noch in der Abwicklung begriffen.

#### Dehydrierung Dr. Schrieber.

Die Versuche mit Bariumchromit auf Karborund ergaben zwar geringen Umsatz bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, doch zeigte sich, daß durch mehrfachen Einsatz des Produktes im Kreislauf ansteigende Olefinausbeuten erhalten werden können. Die jüngsten Resultate liegen bei 8 % Olefinen in der Siedelage von 160 - 272° und 18 % Olefinen der Siedelage von 272 - 320°, allerdings ist hierzu ein dreimaliger Einsatz des Produktes notwendig.

#### Polymerisation

Die Prüfung von verschiedenen hergestellten Poly-Kontakten aus der Toka-Anlage wurde fortgesetzt. Einige Verfahrensweisen bezüglich der Kontaktherstellung scheinen sich als besonders günstig herauszustellen. Ein Bericht über die Versuche wird nach ihrer Beendigung herausgegeben. - Die seinerzeit bereits begonnene Polymerisation von C<sub>6</sub>-Olefinen aus der katalytischen Spaltung der LF-Anlage wurde erneut aufgenommen, da frühere Versuche, vor allen Dingen in der Überladefähigkeit und Motorektanzahl sowie Klempfindlichkeit, stark unterschiedliche Resultate ergeben hatten.

#### Katalytische Spaltung

Die noch von Herrn Dr. Kolling im März durchgeführten Versuche sind fast abgeschlossen. Eigene Versuche sind in Vorbereitung.

X s. nächste Seite

- 3 -

Oberhausen-Kolten, den 8. März 1944  
Abt. HL Rg/Se.

Herrn Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

11572 003458

Betrifft: Tätigkeitsbericht Monat Februar 1944.

Aromatisierung

Die Dauerversuchsreihen laufen unter praktisch unveränderten Bedingungen weiter. - Eine Anzahl von Kontakten aus der laufenden Produktion der Toka-Anlage wurde auf ihre Aktivität untersucht, die im allgemeinen als normal angesprochen werden kann. - Die Untersuchung mit der C<sub>6</sub>-, C<sub>7</sub>- sowie C<sub>8</sub>-Fraktion des A.K.-Benzins bei verschiedenen Temperaturen mit dem Ziele hoher Aromatenausbeuten wurde abgeschlossen. Ein Bericht hierüber ist für die nächste Zeit vorgesehen. - Neben einigen Spezialversuchen für die LT-Anlage und einigen Materialprüfversuchen wurde noch ein rumänisches Erdöldestillat (Heptan-Methylcyclohexan-Gemisch) zur Aromatisierung eingesetzt. Diese Reihe ist noch nicht abgeschlossen. - Ein 3-Rohr-Ofen aus der Aromatisierungsanlage wurde für die Dehydratisierung von Benzinen (Heißraffination) umgebaut und arbeitet zur Zeit für die Ölversuchsanlage.

Herstellung von Sulfonaten

Die Produktion in der halbtechnischen Apparatur verlief auch im vergangenen Monat noch keineswegs befriedigend. Vor allen Dingen stellte sich heraus, daß in dem leider aus gewöhnlichem Eisen hergestellten Reaktionsopf, in dem die Olefine mit Schwefelsäure umgesetzt werden, durch Angriff der Schwefelsäure auf das Eisen, trotz der tiefen Temperatur, anscheinend Eisensulfonate gebildet werden. Diese stellen eine äußerst sähe, schmierige, braune Masse dar und erschweren außerordentlich die Aufarbeitung der Sulfonate, besonders nach dem von uns neu entwickelten Extraktionsverfahren, d.h. der Abtrennung des Restparaffins nach der Sulfonierung mittels Pentan oder Hexan. Versuche zur Behebung dieser Schwierigkeiten sind vorgesehen. Sollte diese sich aber nicht durchführen lassen, so ist beabsichtigt, die Herstellung von Sulfonaten demnächst abzuschließen. Es soll danach nur noch geprüft werden, ob sich die bisher immer sähe und halb feste Konsistenz, auch der reinen Sulfonate, evtl. ändern läßt mit dem Ziel, feste Produkte herzustellen.

Nitroparaffine

Es ist eine Apparatur im Bau, mit der die Herstellung von Nitroparaffinen, vor allem der C<sub>6</sub>-Fraktion, auf katalytischem Wege durchgeführt werden soll. Gleichzeitig kann dann die Reaktions-temperatur von 180° - 200°, die zur Zeit angewandt wird, auf 300° und darüber erhöht werden, womit wahrscheinlich der Umsatz erheblich zunehmen wird. - Eine Anzahl von Versuchen diente der Aufarbeitung der angefallenen Reaktionsprodukte im Hinblick auf die Trennung in Nitroparaffine, Säuren und unumgesetztes Restbenzin.

003-39 § 1573 - 2 -

Dehydrierung

Die bisherigen Ergebnisse wurden in einem Bericht vom 22.2.44 zusammengefasst. Neue Versuchsreihen beabsichtigen, einmal eine erhöhte Olefinausbeute unter Zusatz von Wasser bzw. Wasserdampf zu erreichen, zum andern die Ausbeute an Olefinen durch eine sogenannte "spaltende Dehydrierung" erheblich zu steigern. Beide Versuchsreihen haben gerade begonnen, Ergebnisse liegen praktisch noch nicht vor.

Dehydrierung (Dr. Schrieber)

Eine Anzahl von Versuchen befaßte sich mit der Möglichkeit, durch geringe Mengen an aktiver Substanz eine Verringerung der Aromatenbildung zu erreichen. Es stellte sich jedoch heraus, daß hierbei im allgemeinen bisher erreichte Ausbeute von 20 % nicht mehr gehalten werden kann.

Polymerisation

Eine Serie von sechs Poly-Kontakten, die in der Toka-Anlage von Herrn Dipl.-Ing. Spiske hergestellt wurden, diente dem Zwecke der Erreichung möglichst aktiver Kontakte. Da die Aktivitätsprüfung sich jeweils über einen längeren Zeitraum erstreckt, lassen sich genauere Angaben zur Zeit noch nicht machen.

Katalytische Spaltung

Zur Zeit werden von Herrn Dr. Kolling abschließende Versuche eines größeren Programms durchgeführt, die Ende März abgeschlossen sein dürften. Danach soll mit eigenen Versuchen begonnen werden.

Analytisches

Die analytische Abteilung war mit einer Ausnahme auch im Februar restlos für betriebliche Untersuchungen eingesetzt. Lediglich eine Versuchsreihe wurde begonnen, die eine analytische Basis für die Bilanzierung der Sulfonatversuche zum Ziele hatte. Diese Methode befindet sich noch in der Ausarbeitung.

Betriebliches Vorschlagswesen

Es wurde ein Vorschlag eingebracht, der einen vermehrten Einsatz besonders talentierter Gefolgschaftsmitglieder im Hinblick auf den Mangel an Handwerker sowie die Schwierigkeit bezüglich Glasbläserarbeiten vorsieht.

Wm

SAFETY FILM

Oberhausen-Holten, den 8. Februar 1944  
Abt. HL Rg/Se.

3060

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

1574

Betrifft: Monatsbericht Januar 1944.

Aromatisierung

Die Dauerversuchsreihen laufen bei konstanter Aktivität weiter. Bei drei Kontakten beträgt das Alter über 5.000 reine Reaktionsstunden. - Weitere Untersuchungen befassen sich mit der Aktivitätsprüfung von Toka-Kontakten aus der laufenden Produktion der Toka-Anlage. Die Kontakte zeigen alle normale Aktivität. - Aus dem Reaktor der LT-Anlage wurden verschiedene darin aufgefundene Kornmodifikationen (graue und grüne Kontaktkörner) auf ihre Aktivität untersucht. Es stellte sich heraus, daß die grünen Körner eine größere Aktivität besaßen, aber etwas mehr Kohlenstoff ergaben als die grauen Körner. - Nach Beendigung der Versuche mit den A.K.-Benzin-Zwischenfraktionen (C<sub>6</sub>C<sub>7</sub>, C<sub>7</sub>C<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>C<sub>9</sub>) wurden nunmehr die reinen C-Zahl-Fraktionen, d.h. C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> und C<sub>8</sub>, auf ihr Verhalten bezüglich Kohlenstoff- und Crackgasbildung sowie Aromatisierung untersucht. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Herstellung von Sulfonaten.

Nach Überwindung einiger technischer Schwierigkeiten konnte die neue vergrößerte Apparatur in Betrieb genommen werden. Die bisher erzielten Ausbeuten liegen noch nicht auf der Höhe der Laboratoriumsversuche, sind aber immerhin schon befriedigend (über 80 %). Zur Beseitigung einiger Schwierigkeiten sind noch weitere Versuche erforderlich.

Nitroparaffine.

Die Herstellung von C<sub>9</sub>-Nitroparaffinen in flüssiger Phase mit Salpetersäure der verschiedensten Konzentration wurde fortgeführt. Die Anwendung von Katalysatoren zeigte bisher nur geringen Erfolg. Der maximale Umsatz betrug bis zu 40 % Nitroparaffine im Flüssigprodukt. Bei der Aufarbeitung wurden nennenswerte Mengen an niedermolekularen Fettsäuren aufgefunden und zwar vor allen Dingen Caprylsäure (C<sub>8</sub>-Säure) und Onanthäure (C<sub>9</sub>-Säure). Versuche zur Nitrierung in der Gasphase sind vorgesehen.

Dehydrierung.

Die Anwendung von neuen Kontakten bei der Dehydrierung von Cetan auf der Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Kieselgur in wechselndem Verhältnis ergab gegenüber früheren Kontakten keinerlei Fortschritt.

30641575

- 2 -

Der Zusatz von Luft während der Reaktion scheint die Ausbeute an Olefinen etwas zu steigern. Im Allgemeinen werden zur Zeit bei einmaligem Durchgang 18 - 20 % Olefine erhalten. Die Crackgasverluste betragen hierbei 5. - 8 Gew. %.

Dehydrierung (Dr. Schrieber).

Versuche zur restlosen Aufarbeitung von Cetan im Regolgefahren keine nennenswerten Ergebnisse. Eine erhöhte Diolenbildung und Polymerisation scheint stattzufinden. - Eingehende Untersuchungen befaßten sich mit dem Aromatengehalt bei der Dehydrierung. Es wurde gefunden, daß annähernd 3 Gew. % vom Gesamteinsatz an Aromaten entstehen. - Weitere Versuche hatten zum Ziele, die Dehydrierung bei tiefer Temperatur (450°) und Normaldruck durchzuführen.

Analytisches.

Auch im Januar und voraussichtlich bis auf weiteres konnten weitere analytische Forschungsarbeiten nicht fortgeführt werden, da die gesamte hierzu vorhandene Belegschaft laufend für Betriebsuntersuchungen eingesetzt ist.

homy-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

92918  
Oberhausen-Holtten, den 13. Juni 1944  
Kb., J.-Nr. 44/6/1

003 62  
Geheim!

Betrifft: Projekt Pechiney. Aufarbeitung der Primärprodukte  
zu Schmieröl, Autobenzin und Treibgas.

Der mit der Société des Hydrocarbures de Synthèse, Paris, abgeschlossene Lizenzvertrag sieht die Aufarbeitung der 25.000 tate Primärprodukte zu Schmieröl, Autobenzin und Treibgas vor. Es sollen mindestens erreicht werden 3.800 t Zylinderöl von folgender Qualität:

V100	mindestens 5 <sup>o</sup> E
Flammpunkt	> 300 <sup>o</sup> C
Polhöhe	< 1,8
Viskositätsindex	> 103
Stockpunkt	< -30 <sup>o</sup>
Ramsbottomtest	< 0,3%

und ferner ca. 3.800 t Motorenöl mit folgenden Eigenschaften:

V50	mindestens 6,8 <sup>o</sup> E
Flammpunkt	> 210 <sup>o</sup> C
Polhöhe	< 1,8
Viskositätsindex	> 103
Stockpunkt	< -40 <sup>o</sup>
Ramsbottomtest	< 0,3%

Die Verluste, harzartige oder sonst technisch nicht brauchbare Polymerisate, Koks und Gasbestandteile mit weniger als drei Kohlenstoffatomen im Molekül dürfen zusammen 3.500 t nicht übersteigen. Die Qualität des Autobenzins ist im Vertrag nicht festgelegt, nach dem Wunsch der Franzosen soll jedoch bei 0,7 Reid-Druck die Motoroktanzahl mindestens 65 betragen.

Nach den von Herrn H e g e r übermittelten Unterlagen für die Primärsynthese (Schreiben vom 1.6.44) - es ist eine kombinierte Eisen-Kobalt-Synthese vorgesehen - und nach Untersuchungen von Herrn Dipl.-Ing. C l a r über den Olefingehalt der Eisensyntheseprodukte kann man aus den so erhaltenen Siede- und Olefinzahlkurven mit einiger Exaktheit folgende Werte ablesen:

	Eisensynthese		Kobaltsynthese	
	Gew. %	% Olefine	Gew. %	% Olefine
C5	5	64	7	25
C6	5	65	7	23
C7	5	65	7	20
C8	5	64	7	17
C9	4	63	6	14
C10	4	62	5	11
C11	3	59	4	9
C12	3	57	4	-
C13	3	54	4	-
C14	2	51	4	-
C15	2	48	4	-
C16	2	45	3	-
C17	2	43	3	-
C18	2	40	3	-
	47		68	

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

703063

Für die Schmierölsynthese eignen sich direkt 5.630 t C<sub>5</sub>- bis C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffe der Eisensynthese mit einem Siedepunkt von 280°. Höhere Kohlenwasserstoffe können wegen der dann eintretenden Stockpunktserniedrigung nicht verwendet werden (Clar, Goethe). Üblicherweise werden auch die C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe wegen der schlechten Polhöhe nicht zur Ölpolymerisation eingesetzt. Da hier aber nur eine Polhöhe von 1,8 verlangt wird, kann die verhältnismäßig kleine Menge C<sub>5</sub> mit verwendet werden.

Weitere Ausgangsolefine für die Ölsynthese werden aus der Dubbs-Spaltung erhalten. Zur thermischen Spaltung werden eingesetzt 7.290 t C<sub>18</sub> von der Eisensynthese und 2.730 t C<sub>18</sub> von der Kobaltsynthese, zusammen 10.020 t über 320° siedend, 830 t C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub> (280 - 320°) von der Eisensynthese und 1.790 t C<sub>13</sub> - C<sub>18</sub> (220 - 320°) von der Kobaltsynthese. Wegen der Siedepunkte der Spaltbenzine müssen die drei Gruppen getrennt gespalten werden. Bei der Spaltung ist auf die Schwierigkeit der Befreiung der über 320° siedenden Produkte von Kontaktresten aus der Primärsynthese zu achten. Nach Angabe von Herrn Dr. Goethe betragen die Spaltverluste 2 %, davon 1 % Gas und 1 % Kohlenstoffverlust. Unter Einrechnung dieser Verluste werden unter Zugrundelegung der Untersuchung von Herrn Schmitz über die Produkte der Dubbs-Spaltung (Bericht Hauptlabor J.-Nr. 40/4/3 und J.-Nr. 41/3/2) folgende Werte erhalten:

1) Spaltung der Produkte >C<sub>18</sub>.

	Gew. %	% Olefine		Gew. %	
C <sub>1</sub>	1,1	-	}	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	9,3
C <sub>2</sub>	8,2	60		C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	16,6
C <sub>3</sub>	10,4	82			
C <sub>4</sub>	6,2	81			
C <sub>5</sub>	7,3	80			
C <sub>6</sub>	9,6	90			
C <sub>7</sub>	7,6	90			
C <sub>8</sub>	8,0	85			
C <sub>9</sub>	5,5	90			
C <sub>10</sub>	4,1	90			
C <sub>11</sub>	4,2	88			
C <sub>12</sub>	5,0	86			
C <sub>12</sub>	20,8	85			
Verluste	2,0	-			
				Benzin	72,1
				Verluste	2,0

2) Spaltung der Produkte 280 - 320°.

	Gew. %	% Olefine		Gew. %	
C <sub>1</sub>	2,0	-	}	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	9,5
C <sub>2</sub>	7,5	47		C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	21,5
C <sub>3</sub>	13,0	67			
C <sub>4</sub>	8,5	79			
C <sub>5</sub>	10,-	83			
C <sub>6</sub>	8,-	92			
C <sub>7</sub>	8,-	92			
C <sub>8</sub>	7,-	92			
C <sub>9</sub>	6,-	92			
C <sub>10</sub>	6,-	90			
C <sub>11</sub>	5,-	85			
C <sub>12</sub>	5,-	85			
C <sub>13</sub>	4,-	80			
C <sub>14</sub>	4,-	75			
C <sub>15</sub>	4,-	70			
				Benzin	67,0

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

11578 088064

	Gew. %	% Olefine		Gew. %
Verluste	2,0	-	Verluste	2,0

3) Spaltung der Produkte 220 - 320°.

	Gew. %	% Olefine		Gew. %
C1	2,0	-	C1C2	9,7
C2	7,7	47	C3C4	23,0
C3	14,0	67		
C4	9,0	79		
C5	11,5	83		
C6	8,9	92		
C7	8,4	92		
C8	7,9	92		
C9	6,6	90		
C10	8,0	75		
C11	10,3	75		
C12	3,7	70		

Aus der Dubbs-Spaltung fallen demnach insgesamt an:  
261 t Verluste, 162 t C1 + 1.022 t C2 = 1.184 t Spaltgas,  
1.082 t C3-, 306 t C3+, 680 t C4-, 176 t C4+ = 2.238 t Gasole  
und 8.957 t Spaltbenzin mit 7.728 t Olefinen.

Der Gesamteinsatz in die Schmierölsynthese beträgt nun 5.360 t  
C5 bis C15 der Eisensynthese und 8.957 t Spaltbenzin der Dubbs-  
Anlage, zusammen 14.587 t mit 11.153 t Olefinen. Nach Angaben  
von Herrn Dr. G o e t h e l können für die Umsetzung von Dubbs-  
Spaltolefinen und von Olefinen der Eisenkreislaufsynthese zu  
Schmieröl im Mittel mindestens 88 % eingesetzt werden. Bei 3 %  
Totalverlusten und 7 % Kontaktölbildung, bezogen auf die einge-  
setzten Olefine, ergibt sich eine Schmierölausbeute von

$88 \% \cdot 0,97 \cdot 0,93 = 79 \%$

bezogen auf die eingesetzten Olefine. Von dem erhaltenen Schmier-  
öl sind etwa 5 % für Spindelöl abzusetzen. Nach dem Lizenzvertrag  
sollen ca. 50 % des Schmieröles aus Zylinderöl bestehen. Nach An-  
gabe von Herrn Dipl.-Ing. C l a r ist diese Zahl bei einem  
n-Öl von etwa 18°E (V50) auch schon erreicht worden, es erscheint  
aber sicherer, mit nicht wesentlich mehr als 45 % zu rechnen. In  
der bestehenden Planung sind daher von den insgesamt gebildeten  
8.376 t Schmieröl (Polhöhe errechnet zu 1,70 - 1,73) nur ca. 45 %  
3.800 t als Zylinderöl eingesetzt, das ist die verlangte Menge.  
Die Menge an Vakuumdestillat errechnet sich nach:

$Olefine \cdot 12 \% \cdot 0,97 \cdot 1,3$

Der Faktor 1,3 berücksichtigt den teilweisen Angriff der Paraffin-  
kohlenwasserstoffe. Die übrig bleibende Menge ergibt das Rest-  
benzin. Neben 8.376 t Schmieröl, 427 t Spindelöl, 333 t Verlust  
und 781 t Kontaktöl fallen demnach in der Schmierölsynthese an:

395 t C5, 309 t C6, 286 t C7, 333 t C8, 234 t C9,  
250 t C10, 234 t C11, 238 t C12 und 2.391 t >C12.

Es ist geplant, die C5- bis C9-Kohlenwasserstoffe direkt dem Auto-  
benzin beizumischen, die Kohlenwasserstoffe >C9 dagegen in eine

3003065

katalytische Spaltanlage einzusetzen.

Die Aufarbeitung der Restkohlenwasserstoffe  $>C_9$  der Schmierölsynthese kann nach Ansicht von Herrn Dr. G o e t t h e l nicht durch thermische Spaltung erfolgen, weil infolge der hohen Kohlenstoffabscheidung bei der Spaltung dieses Produktes schon nach wenigen Tagen Verlegungen der Spaltrohre eintreten. Eine Aufbesserung der Restbenzine der Ölsynthese, vielleicht der  $C_7$ - bis  $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffe, durch Aromatisierung ist nach Versuchen von Herrn Dr. R o t t i g ebenfalls wegen der außerordentlich hohen Kohlenstoffabscheidung nicht durchführbar. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Kohlenwasserstoffe  $>C_9$  der Ölsynthese als leichtes Dieselöl abzusetzen, die  $C_5$ - bis  $C_9$ -Kohlenwasserstoffe der Ölsynthese ins Autobenzin zu geben und die Autobenzinqualität durch Aromatisieren der  $C_7$ - bis  $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffe der Kobaltsynthese auf die gewünschte Höhe zu bringen. Wegen der Kompliziertheit des Aromatisierungsverfahrens dürfte jedoch die Einschaltung einer katalytischen Spaltanlage, wie sie in dem jetzigen Schema vorgesehen ist, eher anzuraten sein.

In die katalytische Spaltung werden also eingesetzt 3.113 t Kohlenwasserstoffe  $>C_9$  aus der Schmierölsynthese und 1.615 t  $C_9$ -bis  $C_{12}$ -Primärkohlenwasserstoffe aus der Kobaltsynthese. Die Spaltung der letzteren Produkte ist bekannt. Die katalytische Spaltung der Restkohlenwasserstoffe aus der Schmierölsynthese ist dagegen bisher im Versuchsbetrieb ohne Zumischung anderer Produkte noch nicht untersucht worden. Aus einigen Laborversuchen mit synthetischem Kontakt und Einsatz von Frischmaterial (also ohne Recycle-Spaltung) kann jedoch für diese erste Planung aufgrund verschiedener Analogieschlüsse etwa folgende Aufteilung der Spaltprodukte beim Einsatz dieser Kohlenwasserstoffe erwartet werden:

15	Gew. %	Benzin
18	"	$C_5$
25	"	$C_4$
23	"	$C_3$
10	"	$\leq C_2$
9	"	Kohlenstoff

Olefingehalt der $C_3$ - u. $C_4$ -K.W.	80 %
" $C_5$ -K.W.	75 %
Umwandlung	ca. 25 %

Gegenüber den normalen Zahlen, wie sie für die katalytische Spaltung der Produkte der Kobaltsynthese eingesetzt werden,

17	Gew. %	Benzin
19	"	$C_5$
26	"	$C_4$
24	"	$C_3$
10	"	$\leq C_2$
4	"	Kohlenstoff

Olefingehalt der $C_3$ - u. $C_4$ -K.W.	90 %
" $C_5$ -K.W.	80 %
Umwandlung	35 %

fällt also der Abfall der Umwandlungshöhe, der Abfall der Olefinwerte und der Anstieg der Kohlenstoffwerte besonders auf.

11168000366

Für eine exakte Planung müßten die ersteren Zahlen noch durch Versuche bestätigt werden. Ingesamt werden in der katalytischen Spaltung gebildet:

345 t Kohlenstoff, 470 t Spaltgas, bestehend aus  
330 t C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen mit ca. 60 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gehalt,  
95 t C<sub>1</sub>-Kohlenwasserstoffen und 45 t Wasserstoff,  
923 t C<sub>3</sub><sup>-</sup>, 182 t C<sub>3</sub><sup>+</sup>, 1.001 t C<sub>4</sub><sup>-</sup>, 198 t C<sub>4</sub><sup>+</sup>, 665 t C<sub>5</sub><sup>-</sup>,  
202 t C<sub>5</sub><sup>+</sup> und 742 t Spaltbenzin mit MOZ = 60.

Die C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe der katalytischen Spaltung werden zusammen mit den C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Primärkohlenwasserstoffen der Eisensynthese und den C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen der Dubbspaltung in einer Polymerisationsanlage zu Polybenzin umgewandelt. Die Ausbeute an Polybenzin kann mit 90 %, bezogen auf die eingesetzten Olefine, eingesetzt werden. Die über 200° siedenden "Polyenden" (etwa 10 % des Polybenzins) können dabei dem gesamten Autobenzin beigemischt werden, da sie hier weniger als 5 % ausmachen. An Polybenzin werden, da die in die Polyanlage eingesetzten 7.159 t C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe 5.366 t Olefine enthalten, 4.830 t erzeugt. Das Restgasol besteht dann aus 963 t C<sub>3</sub><sup>-</sup>, 248 t C<sub>3</sub><sup>+</sup>, 628 t C<sub>4</sub><sup>+</sup>, 222 t C<sub>4</sub><sup>-</sup>, 202 t C<sub>5</sub><sup>+</sup> und 66 t C<sub>5</sub><sup>-</sup>, zusammen 2.330 t. In einer nachgeschalteten Stabilisierung und Fraktionierung werden Polybenzin, C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe, die dem Autobenzin beigemischt werden, C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, zum Teil ebenfalls als Zugabe zum Autobenzin verwendet, und C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe erhalten.

Die Zusammensetzung des Autobenzins ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

1) Primärprodukte der Kobaltsynthese

		MOZ
C <sub>5</sub>	597 t	75
C <sub>6</sub>	597 t	58
C <sub>7</sub>	596 t	35
C <sub>8</sub>	595 t	15
	<u>2.385 t</u>	

2) Restbenzin der Schmierölsynthese

		MOZ
C <sub>5</sub>	395 t	65
C <sub>6</sub>	309 t	35
C <sub>7</sub>	286 t	10
C <sub>8</sub>	333 t	-15
C <sub>9</sub>	234 t	-25
	<u>1.557 t</u>	

3) katalytisches Spaltbenzin

742 t 60

4) C<sub>5</sub> aus der Poly-Anlage

268 t 75

5) Poly-Benzin

4.830 t 92

6) 5 % C<sub>4</sub>-Zusatz

490 t 92

zusammen 10.272 t

11001

Die MOZ wird bei 68 - 69 liegen.

An Treibgas fallen nach dem Aufarbeitungsschema an: aus der Poly-Anlage 1.211 t C<sub>3</sub> mit 20 % Olefinen und 360 t C<sub>4</sub> mit 26 % Olefinen, und aus der Kobaltsynthese 500 t Primär-C<sub>3</sub> mit 13 % Olefinen und 480 t Primär-C<sub>4</sub> mit 22 % Olefinen, zusammen also 1.711 t C<sub>3</sub> und 840 t C<sub>4</sub> = 2.551 t.

Das gesamte Spaltgas setzt sich zusammen aus 470 t C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> aus der katalytischen Spaltung und 1.184 t C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> aus der Dubbs-Spaltung, zusammen 1.654 t mit 1.352 t C<sub>2</sub>, 257 t C<sub>1</sub> und 45 t H<sub>2</sub>.

Die Gesamtverluste betragen

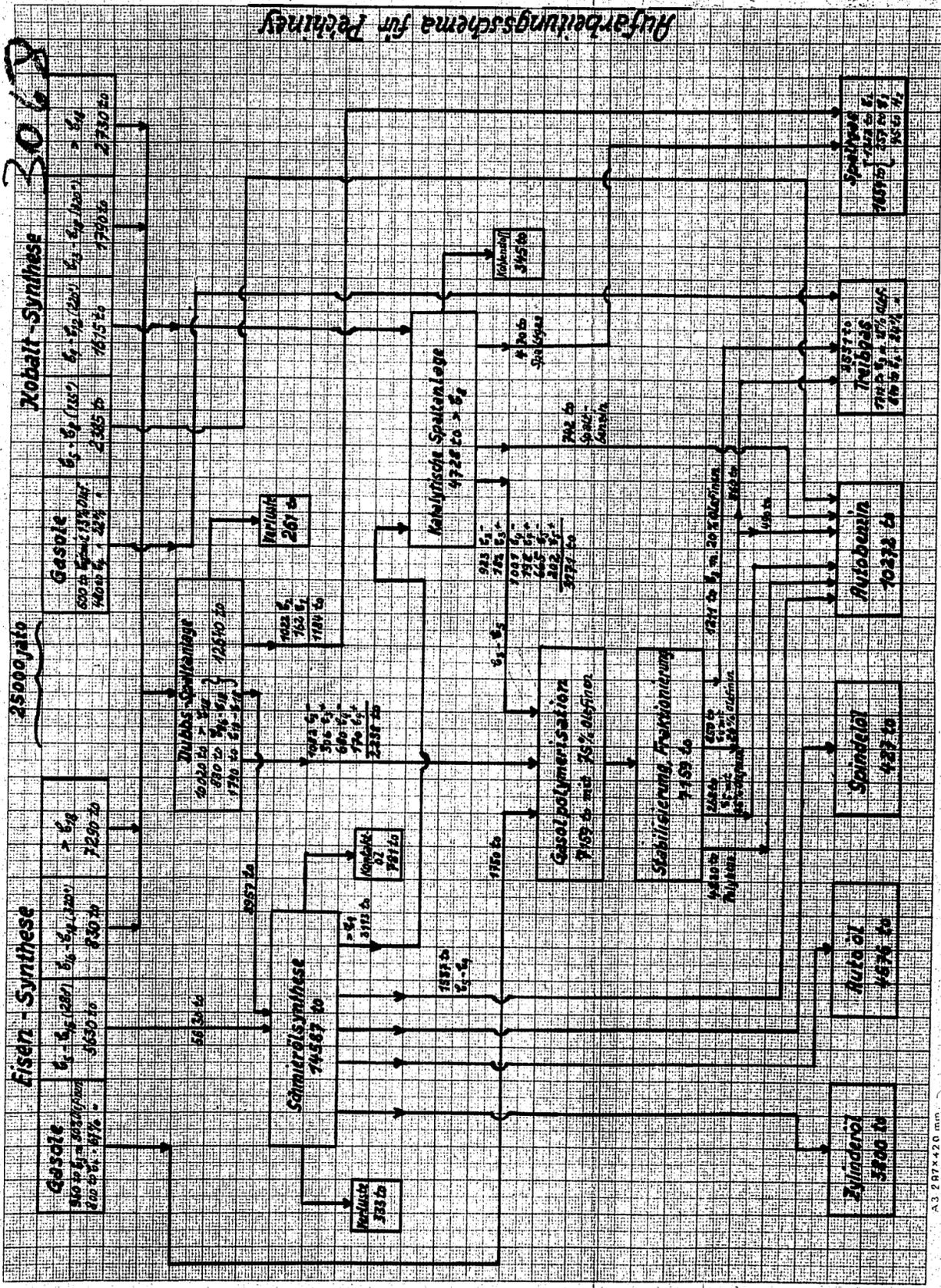
261 t Verluste	(Dubbs-Spaltung)
333 t Verluste	(Schmierölsynthese)
781 t Kontaktöl	(Schmierölsynthese)
345 t Kohlenstoff	(Katalytische Spaltung)
1.720 t	

und 1.654 t Spaltgas < C<sub>3</sub>, zusammen also 3.374 t.

Zum Schluß soll noch kurz die Auslegung der katalytischen Spaltanlage diskutiert werden. Die mittlere Umwandlung ist infolge der großen Menge an Einsatzprodukt aus der Ölsynthese nur mit etwa 27 % zu veranschlagen. Bei einer Frischeinsatzmenge von 4.728 t beträgt der Gesamteinsatz demnach 17.550 t oder bei 8.000 Betriebsstunden pro Jahr 2,2 t/Std. = 2,9 m<sup>3</sup>/Std. Bei 12 % Kontaktbelastung werden also 24,1 m<sup>3</sup> Kontaktraum oder, da das Verhältnis von Reaktion zu Regenerierung = 2 : 1 beträgt, ca. 37 m<sup>3</sup> Kontaktraum benötigt. Bei Reaktoren von 15 m<sup>3</sup> Kontaktfüllung, wie wir sie bei uns verwenden, würden also drei Reaktoren, von denen zwei auf Reaktion, einer auf Regenerierung stehen, vollkommen ausreichen.

11/11/11

Ddr. Prof. Dr. Martin  
Dir. Dr. Hegemann  
Dir. von Asboth  
Dipl.-Ing. Clar  
Dr. Goethel



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

003009

11. November 1940.

11583

Bemerkungen zu

Anlagen, Anfall und Hauptansehen Fall 7.

Die Anarbeitung der Produkte der Druck-Wassergas-Kreislaufsynthese und der nachgeschalteten Niederdrucksynthese-Gas-Anarbeitung, wie sie in Fall 7, ausgehend von dem einzelnen Kohlenwasserstoffen, dargestellt wurde, ist in dem vorliegenden Schema mehr betriebmäßig bearbeitet worden.

Aus den Synthesen fallen die Kohlenwasserstoffe in 4 bzw. 3 Kohlfractionen an, und zwar fällt bei der Druckkreislaufsynthese an: Gasol 12 %, A.K.-Benzin 45 %, Kondensatöl 40% und Druckparaffin 15 %. Bei der Niederdrucksynthese: Gasol 10% A.K.-Benzin 65 %, Kondensat 35 %. Es ist notwendig, die wesentliche Anarbeitung getrennt für die beiden Synthesarten durchzuführen, da die Benzine von  $C_2$  bis  $C_{10}$  getrennt gehalten werden müssen. Eine Vermischung dieser Benzine würde die Qualität der Schmieröle aus Fraktionprodukten in der Oligomerisation wesentlich verschlechtern. Da in Gasol Kohlenwasserstoffe bis etwa  $C_8$  siedend enthalten sind und in AK-Benzin Produkte bis herunter aus  $C_3$  und andererseits herauf bis zum  $C_{11}$  aber auch in Kondensatöl bzw. Kondensat die Produkte von etwa  $C_7$  angefangen nachzuweisen sind, so bleibt eben nur eine sowohl in der Stabilisation als auch in der Destillation getrennte Anarbeitung übrig. Für die Druckanlage erhält die Stabilisation als Einsatz das Gasol und AK-Benzin zusammen 35 500 t. Sie trennt in  $C_2$ - $C_4$ -Fraktionen,  $C_5$ -Fraktionen und über  $C_5$  Siedendes. Das über  $C_5$  Siedende geht in die neu zu erstellende Destillation in dieser wird gleichzeitig das Kondensatöl und Druckparaffin der Drucksynthese und weiterhin das über  $C_{11}$  Siedende der Niederdrucksynthese aufgearbeitet. Die Zahl der Fraktionen in dieser neuen Destillation ist mit 3 vorgesehen, und zwar soll als Kopfprodukt  $C_2$  abgenommen werden, als 1. Seitenfraktion  $C_3$ , als 2. Seitenfraktion  $C_4$  bis  $C_{10}$  als 3. Seitenfraktion  $C_{11}$  bis  $C_{18}$  und als Nebenprodukt die über  $C_{18}$

- 2 -

Kuhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 2 -

003070

11584

niederen Kohlenwasserstoffe. Eine an sich vielleicht wünschenswerte weitere Unterteilung der  $C_{11} - C_{12}$  - Kohlenwasserstoffe für die Omsynthese dürfte nach meiner Auffassung schwierig sein, da eine Destillation mit 6 Seiten-Strips sicher nicht mehr einfach zu beherrschen ist und nur bei sehr exakter Betriebsüberwachung überhaupt brauchbare Resultate geben dürfte. Man muß damit rechnen, daß eine Verschiebung der Fraktionen in ihrem Mengenverhältnis schon zu einer unangenehmen Verschiebung der Fraktionen in der Kolonne führen wird und daher die Abnahmeböden für die Seitenfraktionen unsicher sein werden. Dagegen dürfte die Aufteilung in die vorgesehenen Fraktionen keinerlei Schwierigkeiten bereiten, hauptsächlich da hier die Trennschärfe für die Weiterverarbeitung nicht allzu groß zu sein braucht, man sich infolgedessen mit einem verhältnismäßig mäßigen Rücklaufverhältnis begnügen kann, während man bei weiterer Unterteilung in der  $C_{11}$  bis  $C_{12}$ -Fraktion wegen der dort erforderlichen hohen Trennschärfe wahrscheinlich sehr große Rückläufe haben müßte, die bei Zusammenlegung beider Trennaufgaben in eine Kolonne Wärmebedarf und Abmessung der Kolonne unweckmäßig vergrößern würden. Die Abtrennung der  $C_5$ -Fraktion in der Stabilisation 2 erfolgt, um die neue Destillation als Normaldruckdestillation betreiben zu können, die mit einer Kopftemperatur von ca.  $70^\circ$  arbeitet und in der die Ausbeutung des Bodenproduktes auf  $C_{12}$ -freiöl ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden kann. Die Aufarbeitung der Niederdruckprodukte erfolgt über die vorhandene Stabilisation 1, in der lediglich die  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe aus dem Gasol und Al-Benkin abgetrennt werden, während die weitere Abtrennung in der vorhandenen Destillation erfolgen könnte. Die Topping-Anlage wird bei dieser Art der Anordnung frei und würde g.F. für die Verarbeitung des Extraktionsbensins zur Verfügung stehen, die in dem vorliegenden Schema nicht mit vorgesehen ist. Die vorhandene Destillation soll dabei auf Druck gefahren werden. Dadurch kann die notwendige  $C_5$   $C_6$ - Abtrennung aus dem Niederdruckteil als Kopfprodukt ohne Schwierigkeit in der Kondensation durchgeführt werden, während am Boden nur eine Abtrennung der über  $C_{12}$

- 3 -

11586

siedenden Produkte vorgesehen ist. Diese Bodenprodukte werden in die neu zu erstellende Destillation mit eingeführt und dort in  $C_{13}$  bis  $C_{18}$  und über  $C_{18}$  mit aufgeteilt. Die weitere Verarbeitung sei im folgenden noch kurz geschildert:

Die über  $C_{18}$  siedenden Produkte gehen zur Paraffin-anlage, dort werden 5 200 t Tafel- und Hartparaffin heraus-genommen, der Rest geht zur Dubbs-Anlage. Die zwischen  $C_{11}$  und  $C_{18}$  siedenden Produkte gehen in die Oxosynthese. Hier werden 7 620 t Olefine herausgenommen, 300 t Olefine sind außerdem als Verlust gerechnet und in Schema nicht weiter aufgeführt. Aus der Oxosynthese sollen die schwereren Fraktionen, d.h., die etwa über  $240^{\circ}$  siedenden, in einer Menge von 10 900 t in der Dubbs-Anlage entstehen. Die leichter siedenden Fraktionen sollen als Einsatz für die katalytische Spaltanlage dienen. Ihre Menge beträgt 3 750 t. Der Einsatz in die Dubbs-Anlage ist mit 21 600 t vorgesehen. Die neu zu erstellende Stabilisation nach der Dubbs-Anlage erhält das gesamte Spalt-benzin in Menge von 17 725 t. 3 500 t  $C_3$ ,  $C_4$  werden abgetrennt und gehen in den Einsatzbehälter für Polymerisation 1. Weitere 2 490 t  $C_3$  gehen in den Einsatzbehälter für Polymerisation 2, die restlichen 11 730 t gehen zur Ölpolymerisation. Die Ölpolymerisation erhält als weiteren Einsatz 16 490 t primäre, von  $C_7$  bis  $C_{10}$  siedende Benzine der Druckwassererzeugung-Kreislauf-Synthese, die über eine Vorbehandlung der Polymerisation zuge-führt werden. Aus der Atmosphärendruck-Polymerisation der Öl-anlage gehen 750 t Benzin direkt ins Autobenzin, 6 990 t  $C_7$  bis  $C_9$  gehen in den Einsatzbehälter für die Aromatisierung und 6 850 t über  $C_9$  siedende Produkte, d.h., der Schwerölverlust mit Ausnahme des Spindelöls geht in die katalytische Spaltung. Die katalytische Spaltung erhält also einmal diesen Verlust, zweitens die leichten Produkte aus der Oxosynthese und die  $C_{10}$  bis  $C_{13}$  Fraktion aus der Niederdrucksynthese als Einsatzmaterial. Die  $C_3$ ,  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe aus der katalytischen Spaltung gehen mit in Polymerisation 1, die  $C_7$ -Kohlenwasserstoffe in Polymerisation 2. Das Benzin 1 geht in die Hydrierung, das Benzin 2 geht zum Autobenzin. Der Einsatz der Aromatisierung

- 4 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 4 -

003072  
11/28/66

besteht aus 1 740 t primären  $C_7$  der Niederdruckanlage, 800 t primären  $C_7$  der Wassergas-Kreislauf-Anlage und 6 990 t  $C_7$  bis  $C_9$ , die aus der Wassergas-Kreislauf-Anlage über die Glycerinpolymerisation nach Herausnahme der Olefine der Aromatisierung zugeführt werden. Nach der Aromatisierung heraus gehen 1200 t Toluol für die Fliegerbenzinherstellung und 6 420 t aromatisierte Benzine, die noch über die Heißraffination laufen sollen. Sowohl die  $C_5$  der katalytischen Spaltung als auch diese 6 420 t aromatisierte Benzine werden über Zwischentanks gegeben, da die beiden Anlagen unterbrechen laufen und man ohne Verwendung von Zwischentanks Schwankungen in der  $C_5$  bzw. in der Benzinszusammensetzung haben würde. Die Heißraffination erhält einmal 5 620 t  $C_5$ -Fraktion aus der Drucksynthese. Diese Fraktion ist besonders wertvoll, da sie hoch olefinisch ist und entsprechend auf die Heißraffination mit guter Oktanzahlsteigerung reagiert. Weiter erhält sie 4 290 t  $C_5$   $C_6$  der Niederdrucksynthese. Diese Fraktion hat gleichfalls noch einen verhältnismäßig hohen Olefingehalt und wird noch einigemmaßen auf die Heißraffination anprechen. 2 660 t  $C_5$   $C_6$  aus der Niederdrucksynthese werden gleichfalls in die Heißraffination eingesetzt. Der oktanzahlerbühende Faktor dürfte hier nicht allzu groß sein. Auf der anderen Seite ist die Heißraffination so reichlich bemessen, daß man ohne weiteres auch diese Fraktion noch mit durchgeben kann. Die 6 420 t Aromaten werden durch die Heißraffination gegeben zwecks Entfernung der Benzol.

Es bleiben jetzt nur noch zu besprechen die beiden Polymerisationen mit der anschließenden Hydrierung.

Die Polymerisation 1 erhält 20 430 t  $C_3$   $C_4$ -Kohlenwasserstoffe. Es sei hier gleich bemerkt, daß eine Unterteilung der Polymerisation 1 unter Umständen erforderlich werden wird, und zwar, um die Möglichkeit zu haben, die  $C_3$   $C_4$ -Kohlenwasserstoffe gesondert aufzuarbeiten. Dieses wird unter Umständen aus Oktanzahlgründen nötig werden. Vorgesehen ist eine derartig getrennte Aufarbeitung von  $C_3$   $C_4$  im vorliegenden Schema nicht. Sie würde bedeuten, daß man vor die Polymerisation 1 eine  $C_3$   $C_4$ -Trennung schalten müßte, die aber

- 5 -

SAFETY

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 5 -

003073  
1158768

vorhanden ist, wobei noch zu prüfen wäre, ob die Leistungsfähigkeit der vorhandenen Anlage ausreicht. Ferner müßte die Polymerisation 1 unterteilt werden, was wahrscheinlich mit nicht allzu großen Schwierigkeiten möglich wäre. Es müßte aber außerdem noch eine besondere Stabilisation hinter die Polymerisation 1 geschaltet werden.

Aber abgesehen von diesen und u.U. noch erforderlich werdenden Gang werden, wie schon gesagt, in der Polymerisation 1 jetzt 20 400 t eingesetzt. Dieser Einsatz ist nicht ganz gleichmäßig. Rechnet man, daß die katalytische Spaltung etwa 1/2 Jahr läuft und 1/2 Jahr steht, so würde das bedeuten, daß der Einsatz in dem halben Jahr, in dem die katalytische Spaltenanlage läuft, ca. 24 000 t beträgt, während der Einsatz in der Zeit des Stillstandes der katalytischen Spaltenanlage nur etwa 17 000 t betragen würde. Wegen der schlechten Lagerungsmöglichkeit für  $C_3$ ,  $C_4$  ist diese Schwankung nicht zu vermeiden. Die hinter der Polymerisation 1 stehende Stabilisation muß also groß genug sein, um die Schwankungen aufzunehmen. Das stabile Benzol kann dann in einem Tank gelagert werden und aus ihm in einer Destillation, in ein Kopfprodukt, ein Seitenprodukt und ein Bodenprodukt aufgeteilt werden. Das Seitenprodukt wird so eingestellt, daß hinsichtlich Siedebeginn und Siedepunkt die Fliegerbenzinbedingungen erfüllt werden. Das Bodenprodukt geht dann noch in eine Reformanlage. Hinter der Polymerisation 2 ist lediglich eine Destillation vorgesehen, die ähnlich wie die ~~Stabilisation~~ nach Polymerisation 1 auch in ein Kopfprodukt, Seitenprodukt und Bodenprodukt schneidet, wobei auch hier das Seitenprodukt den Erfordernissen des Fliegerbenzinproduktes entsprechen muß. Ob eine gemeinsame Verarbeitung der Polymerisate der  $C_3$ -Anlage und des stabilen Benzins der Polymerisation 1 möglich sein wird, ist noch etwas unsicher. Nach unserer Auffassung sollte man eine getrennte Aufarbeitung versehen, dabei aber die Destillation nach der Poly-Anlage 2 so bemessen, daß man evtl. bei einer vollständigen getrennten  $C_3$ ,  $C_4$ -Polymerisation die  $C_3$ -Polymerisate mit aufarbeiten kann. Die Bodenprodukte der Destillation der Poly-

- 6 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 6 -

003974

11588

Anlagen 1 und 2 können ohne weiteres gemeinschaftlich in  
einer Kurz-Destillation von den überpolymerisierten Mengen  
getrennt werden, die wahrscheinlich gut in der bestehenden  
Spaltenanlage wieder aufgearbeitet werden können, da die Leucht-  
und unter Bildung besonders hoher iso-C<sub>4</sub>-Mengen spalten sind.

Trennung





Aktennotiz

über die Besprechung mit  
der Firma Gebr. Hermann, Köln

in O.-Köln am 6. 11. 1940

Anwesend:  
F. Hermann - Dr. Stender  
RKH - Dr. Zimm  
Dr. Helling  
Dipl.-Ing. Egg  
Stahlgerber

21591 003077

Verfasser: Dipl.-Ing. Stahlgerber

Durchdruck an:

Prof. Martin  
Dipl.-Ing. von Joch  
Dr. Zimm  
Dr. Helling  
Dipl.-Ing. Egg  
Stahlgerber

Zeichen: Datum:  
Abt. III-Step/Na. 6.11.1940

512

Betrifft: Wasserstoffrechnung für die Anlage 122.

Mit Herrn Dr. Stender von der Firma Gebr. Hermann in Köln werden die Unterlagen für ein Angebot für eine Silbargal-Trocknung besprochen. Nach einem von uns aufgestellten Schema sollen 3 Adsorber wahlweise so verwendet werden können, daß 2 Adsorber auf Kühlung geschaltet sind, während je 1 Adsorber auf Regenerierung bzw. Kühlung geschaltet ist.

Es sind 22 000 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> pro Stunde zu trocknen, und zwar in Perioden von 6 Minuten mit je 22 min. Intervallen, d.h., es gehen effektiv in der Stunde durch die Trocknung

$$22 \cdot 60 \cdot 60 = 80 \cdot 600 \text{ Nm}^3$$

Das Gas ist bei 30° als H<sub>2</sub>O-gesättigt anzunehmen.

Es ist zu prüfen, ob Kühlung, Regenerierung und Kühlung je 1 Std. gefahren werden soll, oder ob die Kühlung infolge der kurzen Perioden vorzuziehen ist. Im letzteren Fall ist jedoch ein eigener Regenerationsstrom nötig, der regenerierter Wasserstoff wird in einem Wasserstrom durch Zuzugabe, welches von Erhitzen kommt, erzeugt. Es stehen ca. 3 000 Nm<sup>3</sup> Erhitzen pro Stunde mit einer Temperatur von 470° zur Verfügung. Wenn nötig, kann diese Menge vergrößert werden. Die Kühlung kann während der Adsorptionsperioden mit

dem trocknen Wasserstoff erfolgen. In der Schlackzeit (je 21 Min.) könnte ein Kreislauf für die Kühlung eingeschaltet werden.

Für den Betrieb der Göl-Anlage ist eine unbestimmte Wartung zu veranschlagen. Die Arbeit soll von Lehmanns und Jung ausgeführt werden, da sie dann mit der automatischen Steuerung der Gesamtanlage in Einklang gebracht werden kann.

Bei dem Schließen für den Trocknungs- bzw. Kühlungs-Kreislauf ist darauf zu achten, daß sie gegen Zutritt von Luft gesichert sind (gekapselte Schlässe).

Im trocknen Gas ist ein Wassergehalt von unter  $0,1 \text{ g H}_2\text{O/m}^3$  zu garantieren. Kältemittel steht mit einer Maximaltemperatur von  $30^\circ\text{C}$  zur Verfügung.

In Angebot sind nach die in der Apparatur notwendigen Druckverluste anzugeben.

Dr. Trum schlägt vor, die Adsorption und Regenerierung in einem Adsorber hintereinander anzufügen, da die Anlage nur periodisch benutzt wird. Während der Adsorptionsperiode sollen die Gase von oben nach unten strömen, während bei der Regenerierung die umgekehrte Strömungsrichtung gewählt wird. Auf diese Weise bildet sich ein Feuchtigkeitseffekt in der Gasschicht von oben nach unten aus. Da die Beladungs- und Regenerierungszeiten nur sehr kurz sind, wird sich der Feuchtigkeitseffekt der einzelnen Zonen nur wenig ändern, was für die Lebensdauer des Gases von Vorteil sein dürfte. Auf den Hinweis von Dr. Stauder, daß für die Regenerierung sehr viel mehr Wärme verbraucht würde, weil bei jeder Regenerierung die gesamte Schicht wieder aufgewärmt werden müßte, antwortet Dr. Trum, es würde genügen, mit dem Regeneriergas nur den unteren Teil des Gases aufzuwärmen, da sich diese Wärme beim anschließenden Abblasen durch das ganze Gel hindurchziehen würde. Möglicherweise würde man durch diese Arbeitsweise eine Reihe von

Blatt 3 zur Aktennotiz vom 8. November 1940.

003079  
71.593

Ventilen erproben und somit Gefahrenquellen für das Eindringen von Luft ausschalten. Herr Dr. Stender soll diesem Vorschlag rechnerisch durchprüfen. Eventuell könnten auch Versuche durchgeführt werden.

*[Handwritten signature]*

Blatt zur Aktennotiz vom 8. November 1940.

003079

72.593

Ventilen reparieren und somit Gefahrenquellen für das Eindringen von Luft ausschalten. Herr Dr. Stender soll diesen Vorschlag rechnerisch durchprüfen. Eventuell könnten nach Versuche durchgeführt werden.

*[Handwritten signature]*

11594

**Aktennotiz**

Über die Besprechung mit der GHN

Verfasser: Tapp

3080

In Sterkrade am 4.11.46 4a

Durchdruck an:

die Herren  
Prof. Martin  
von Asboth  
Dr. Traam  
Dr. Kolling  
Stuhlfarner  
Tapp

Anwesend:

von der GHN die Herren  
Traam  
Wilken  
von der RGH die Herren  
Dr. Traam  
Dr. Kolling  
Stuhlfarner  
Tapp

Zeichen: Datum:  
Abt. TR. Fa. / Dr. 5. Nov. 1946

496

Betrifft: Anlage 462, Gebläse.

Mit der GHN wurde die Frage durchgesprochen, ob die für die Anlage benötigten Luft-, Wasserstoff- und Rauchgasanlagen mittels eines Gebläses gefördert werden können.

Hierbei sind zu Grunde zu legen:

a) für die Aromatisierung:

- 20 Min. lang 22000 Nm<sup>3</sup> auf 6 m WS
- 1 " " 3000 " Rauchgas mit einer Dichte von 1,15 gegenüber Luft mit einem spez. Gewicht von 1,293 kg/Nm<sup>3</sup>
- 6 " " 22000 " Wasserstoff mit einem spez. Gewicht von 0,92 kg/Nm<sup>3</sup>
- 2 " " 3000 " Wasserstoff
- 1 " " 3000 " Rauchgas

Die angegebenen Druckverluste addieren sich dabei wie folgt:

1) Luft:

Druckverlust in Reaktor	1100 mm WS
dazu 50 % Sicherheit	700 " "
in der Rekuperatorgruppe	650 " "
dazu 50 % Sicherheit	350 " "
in den Rohrleitungen	2000 " "
für die Verteilung	1000 " "
<b>Gesamt-Druckverlust</b>	<b>6000 mm WS</b>

003081  
11595

2) Bei Wasserstoff mit  $\gamma = 0,25$  sind für Rekuperatoren und Rohrleitungen um  $1/4$  bis  $1/5$  und im Reaktor 60 % des Druckverlustes von Luft auszunehmen. Es ergibt sich somit ein Druckverlust von

im Reaktor	1200 mm WS
in der Rekuperatorengruppe	200 " "
in den Rohrleitungen	300 " "
in der Gel-Anlage	1800 " "
in den Kühlern der Gel-Anlage	200 " "
für die Verteilung	200 " "
Gesamtdruckverlust	3500 mm WS

Das Gebälge ist hiernach ausulegen für die maximale Drehzahl, die sich aus der zu fördernden Wasserstoffmenge ergibt, aber für die bei Luft geforderte Leistung. Bei Luft muss die Drehzahl auf rund 75 % der Drehzahl bei  $H_2$  gedrosselt werden.

Es ist also so, dass vom Motor bei vermindeter Drehzahl die maximale (doppelte) Leistung, d.h. etwa das 4-fache Drehmoment gefordert wird. Der Motor müsste somit sehr stark nachgelastet werden. Besser ist in diesem Fall der Antrieb mittels Turbine, da hier leicht durch Zusatzlasten gedrosselt werden kann.

b) Für die katalytische Kreakung sind durchgehend 12000 m<sup>3</sup> Luft auf 10 m WS zu komprimieren. Hierbei werden 10 m WS angenommen, wobei sich die Saugleistung evtl. noch vergrößert.

Für die evtl. auftretende Höchstleistung auf 10 m WS sind mindestens 500 m<sup>3</sup> nötig gegenüber 600 m<sup>3</sup> bei 6 m WS. Da diese 500 m<sup>3</sup> aber nur während der 10-Periode benötigt werden, wird hierfür eine Leistungsregelung vorgesehen.

Der max. Dampfbedarf beträgt dann etwa  $2 \frac{1}{2}$  bei einer Komprimierung der Luft auf 10 m WS und  $6 \frac{1}{2}$  bei einer Komprimierung auf 6 m WS. Da bei Miniprirkompression im Reaktor der Wasserspeisewasser verlieren geht, wird ebenfalls eine Wasserversorgung zu rechnen. Bei 10-facher Kühlleistung von  $10^6$  kcal/hen wir ein Vakuum von 30 %, bei einer Wasserversorgung von etwa  $10^6$  kcal/h Kühlwasser eingespart werden so beträgt der max.

...er geordnet wird. Der Motor müsste sonst sehr stark aus-  
gelegt werden. Besser ist in diesem Fall der Antrieb mittels  
Turbine, da hier leicht durch Zusatzlösen gesteuert werden  
kann.

b) Für die katalytische Krackung sind durchgehend 2200 m<sup>3</sup>  
Luft auf 10 m WS zu komprimieren. Hierbei werden 10 m WS an-  
genommen, wobei sich die Dampfmenge evtl. noch vergrößert.

Für die evtl. auftretende Höchstleistung auf 10 m WS sind  
Schaltleistungen 600 PS nötig gegenüber 400 PS bei 6 m WS.  
Da diese 600 PS aber nur während der 10-Periode benötigt werden  
wird hierfür eine Leistungsregelung vorgesehen.

Der max. Dampfbedarf beträgt dann etwa 2 1/2 bei einer Kom-  
pression der Luft auf 10 m WS und 1 1/2 bei einer Kompression auf  
6 m WS. Da bei Wasserdampfkondensation im Kondensat kein Wasser-  
speisewasser verloren geht, wird Überfließwasserablauf vor-  
gesehen. Hierfür ist mit einer 10 - 15-fachen Kühlwasser-  
menge zu rechnen. Bei 10-facher Kühlwassermenge von 20 m<sup>3</sup> haben  
wir ein Vakuum von 20 m, bei einem Hochdruckstand von etwa  
100 m<sup>2</sup> soll Kühlwasser eingespart werden so bedingt das die

ABG. NR. 4. G. K. Nr. - 6076

Blatt 3 zur Aktennotiz vom 5. November 1940

003082  
11596

Schlechteres Vakuum und damit einen größeren Dampfverbrauch.  
Als Ausgangszustand werden genannt: Wasserstoff mit einer Tempe-  
ratur von 30° C bei Gesamtdruck, bei Luft atm. Verhältnisse.  
Von der GHH wird vorgeschlagen, die Luft zu reinigen. Für  
Luft und Wasserstoff werden in der Ansaugleitung Mengen mit  
verschiedenen Impuldrücken vorgesehen, durch welche die Dampf-  
zufuhr der Turbinen gesteuert wird. Die Umsteuerung von Wasser-  
stoff auf Luftregler muss bei der autom. Steuerung von  
Ketschauer und Jung berücksichtigt werden. Die Rauchgasmenge  
wird durch Drosselung in Ansaugstutzen der Rauc geleitung  
geregelt.

Da die Kühlwasserpumpen vorhanden sind, hat die GHH nur die  
Kondensatpumpen mit anzubieten.

Von der GHH wird eine Lieferzeit von 15 - 18 Monaten angegeben.  
Dr. Tramm weist darauf hin, dass GHH wegen des Russland und  
Italien-Projektes selbst Interesse daran hat, dass die Anlage  
schnellstens erstellt wird und bittet, zu versuchen, die Lie-  
ferzeit bedeutend zu verkürzen.

Die GHH reicht in etwa 8 Tagen das Angebot ein.

Von Herrn Heine wird mir telef. durchgegeben, dass die der  
GHH bei der Bestellung der Gebläse zur Verfügung gestellten  
Materialmengen in Höhe von 32100 kg Guss und 21300 kg Wals-  
werkzeugnisse von der GHH gegen eine Kennziffer für das  
IV. Quartal eingetauscht wurden und noch zur Verfügung stehen.  
Soll diese Menge nicht verloren gehen, müsste noch bis Ende  
des Monats bestellt werden.

Faw

ABG. NR. 4. G. K. Nr. - 6076

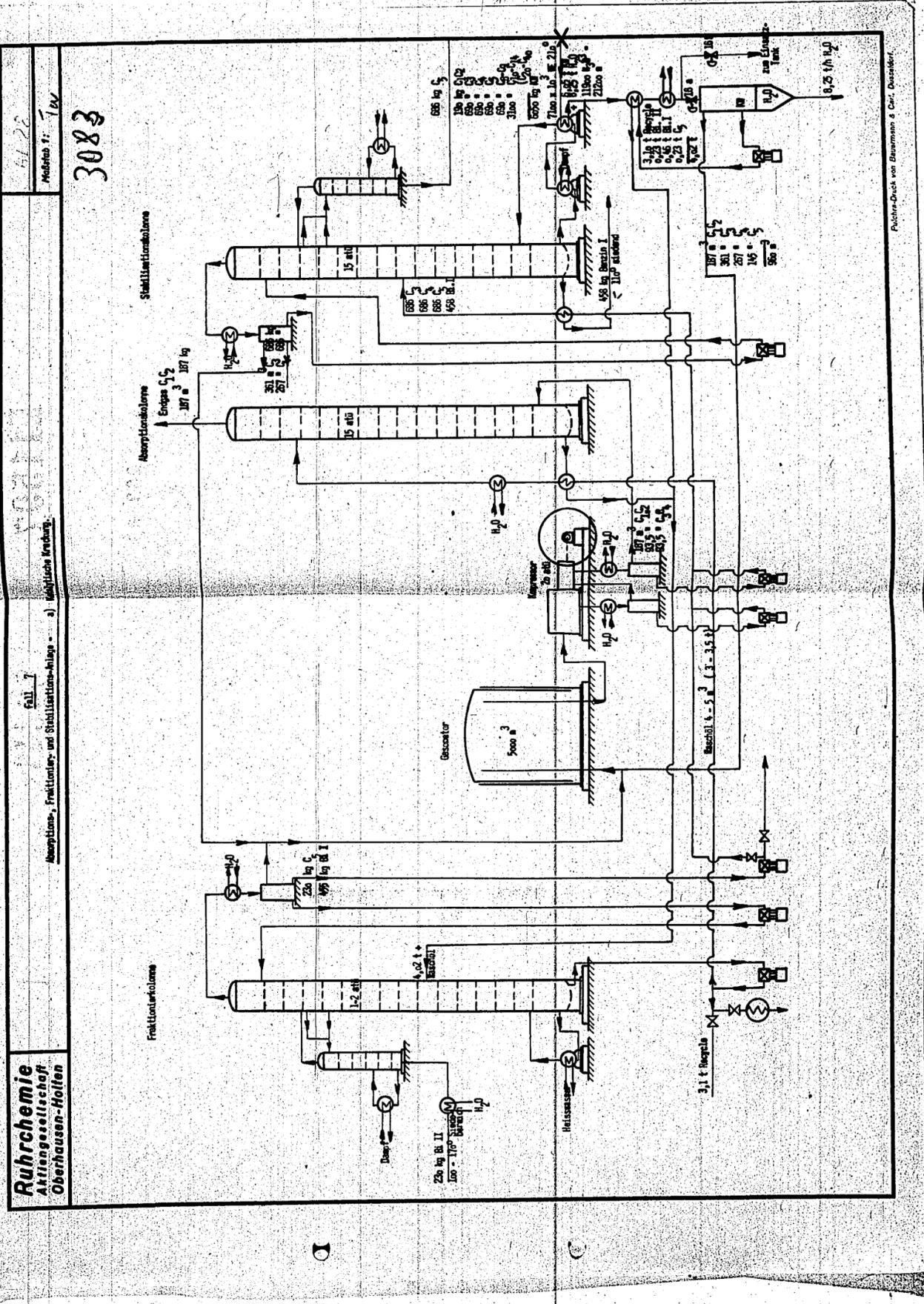
**Ruhrchemie**  
**Aktiengesellschaft**  
**Oberhausen-Holten**

Absorptions-, Fraktionier- und Stillierkolonne - a) Maßstäbliche Anordnung

Fall 7

Meßstab: 1/4

3083



Fabrik-Druck von Beitzmann & Co., Dessau

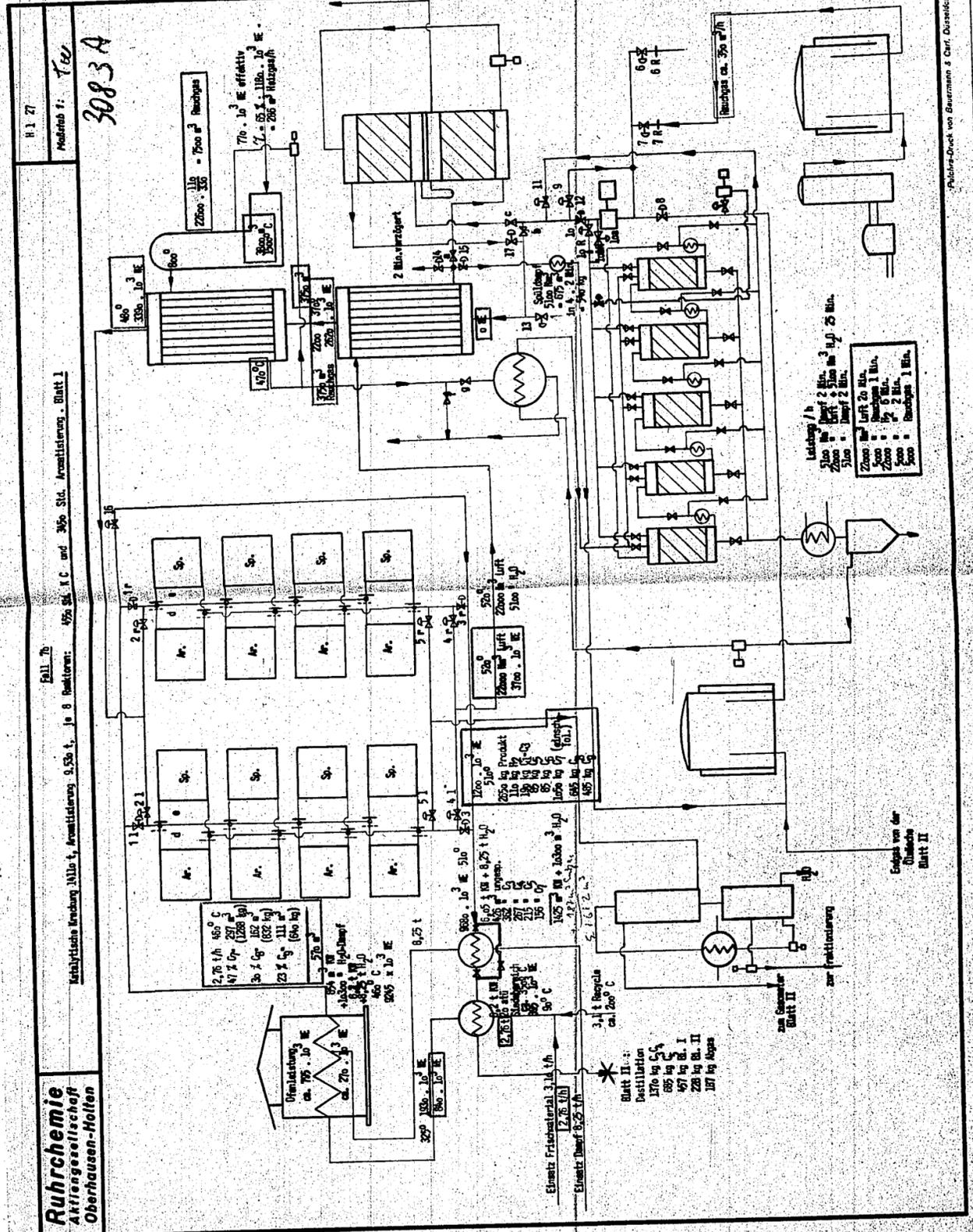
**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Fall 7b  
Katalytische Kreckung M10 4, Anmilderung 9,56 t, je 8 Reaktoren: 476 Stk. I.C. und 360 Stk. Anmilderung, Blatt 1

H 1 27

Modell: Tee

3083 A



Pulsdruck von Beermann & Co. Dresden

**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten.

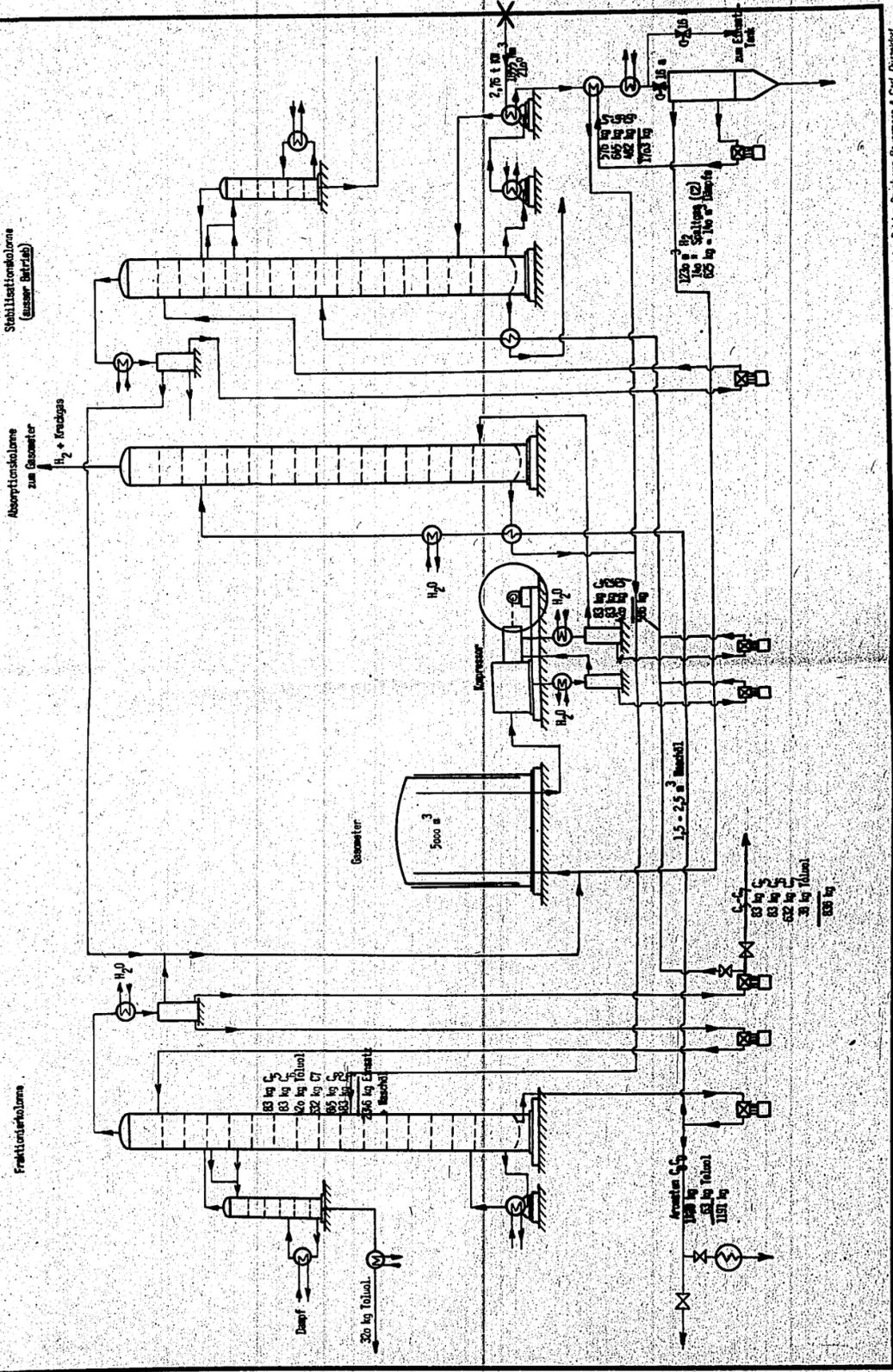
Fall 7

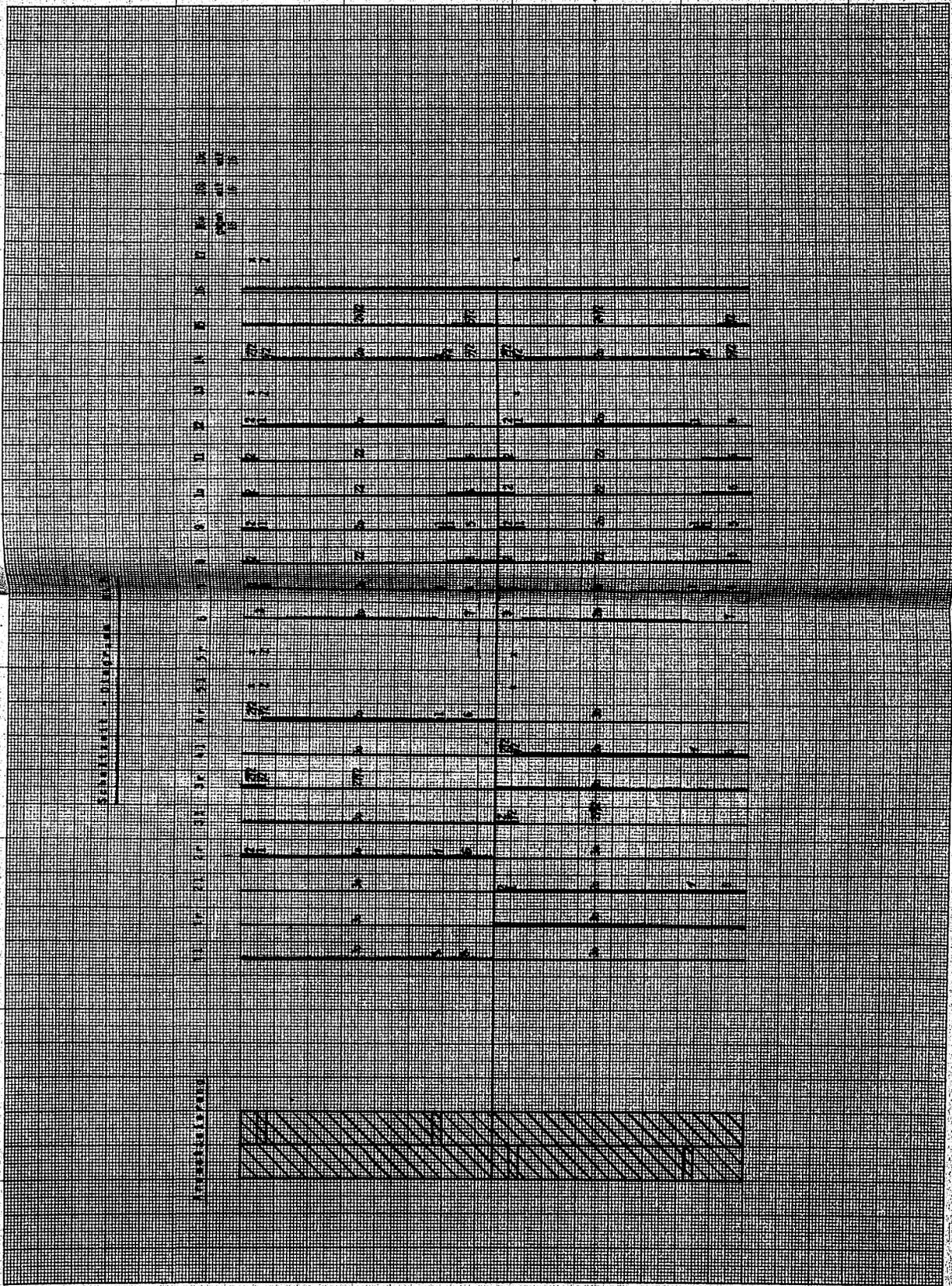
Absorption-, Fraktionier- und Stabilisations-Appar. b) Ametisierung

H. L. 26

Modell 1: *Tou*

3083 B

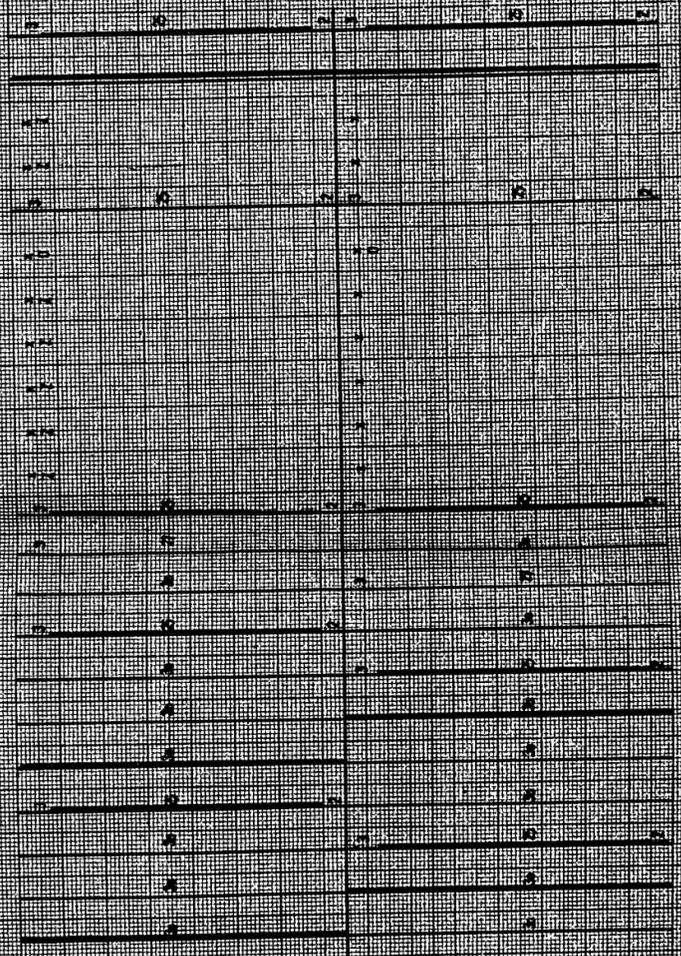




3084A

STATIONARY BATTERY

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100



Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

X/MS.

Oberhausen-Holten, den 24.4.1942.

1599

003085

Herrn Dr. T r a m m

Betr. Neuanmeldung " Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen " (Ihr Schreiben vom 13.4.1942)

Der mir übersandte Entwurf für die oben genannte Neuanmeldung muss m.E. bestimmter zum Ausdruck bringen, in welcher Weise die angestrebte Wirkung der Verhinderung einer Zyklisierung der Olefine erzielt wird. Wenn hier nun allgemein vorgeschlagen wird, die Kohlenwasserstoffe zusammen mit Zusatzgasen über den Kontakt zu leiten, so würden sämtliche Verfahren einem solchen Anspruch entgegengehalten, bei denen nicht absolut reine Kohlenwasserstoffe angewandt werden, sondern ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit irgendwelchen anderen Gasen oder Dämpfen. Auch der Anspruch 2 ist nicht sehr viel anders zu beurteilen, da in ihm ja auch ein Zusatz fast aller denkbaren anderen Stoffe aufgeführt wird. Je allgemeiner man den Anspruch hält, desto schwieriger dürfte es sein, seine Gewährung durchzusetzen. Wenn man sich dann später auf bestimmte genannte Zusatzstoffe beschränkt, läuft man dabei immer noch Gefahr, dass die Prüfungsstelle glaubt, diese Beschränkung sei ausschliesslich unter dem Druck der Verhältnisse erfolgt, und es seien nur diejenigen Stoffe aufrechterhalten, für deren Verwendung der Nachweis der druckschriftlichen Vorveröffentlichungen nicht erbracht werden konnte. In dem Falle werden dann besonders stenge Anforderungen an den Nachweis des technischen Fortschrittes gestellt. Es werden Vergleichsversuche erforderlich. Allen diesen Schwierigkeiten geht man aus dem Wege, wenn man von vornherein den Anspruch auf die Arbeitsweise abstellt, die erprobt ist und von der man annehmen kann, dass sie praktisch wohl auch nur in Frage kommen könnte. Aufgrund unserer heutigen Unterredung würde man zweckmässig wohl den Anspruch darauf richten, dass die Kohlenwasserstoffe über stark zyklisierende Kontakte zusammen mit solchen Gasen geleitet werden, die Sauerstoff in freier oder gebundener Form derart enthalten, dass sich am Kontakt Wasser bilden kann.

Ich bitte noch um nähere Angaben, auf welche speziellen Stoffe Sie sich in der Beschreibung beschränken wollen.

V13  
c  
13. April 1942

Abt. HL - Rg/Mm.

003986

42/4/5

Patentstelle.

11600

Betrifft: Neuanmeldung "Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen".

Die Dehydrierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe mittels Chromoxyd, Molybdäntrioxyd wie überhaupt Katalysatoren, die zugleich dehydrierenden und zyklisierende Eigenschaften besitzen ist bekannt. Derartige Kontakte werden entweder in reiner Form oder zweckmäßig auf gewissen Trägersubstanzen, wie z.B. Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd usw. in feiner Verteilung angewendet, wobei in der Herstellungsweise die verschiedenartigsten Verfahren bekanntgeworden sind, u.a. Fällung, thermische Zersetzung von Salzen der Aktivatoren im Gemisch mit den Trägersubstanzen oder allein, nachheriges Mischen der zersetzten Oxyde wie z.B. Chromoxyd mit Aluminiumoxyd und erneuten Calcinieren usw. Die gute Aktivität und verhältnismäßig lange Lebensdauer derartiger Katalysatoren legte auch ihre Verwendung für höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Hexan, Heptan oder überhaupt Kohlenwasserstoffe mit mehr als 5 Kohlenstoffatome nahe. Es zeigte sich jedoch bald, daß die zyklisierenden Eigenschaften derartiger Kontakte erheblich größer waren als ihre Fähigkeit, allein Olefine zu bilden, d.h. die Dehydrierung nur bis zur Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen zu katalysieren. Man kann zwar durch außerordentlich hohe Kontaktbeaufschlagung, wie z.B. 100 - 1000 Vol.-% Flüssigeinsatz und mehr pro Stunde, die Aromatisierung in nennenswertem Umfange zurückdrängen, da die Aromatisierung viel stärker

1601

von der Verweilzeit des Einsatzproduktes am Kontakt abhängig ist, als die Dehydrierung, d.h. die Bildung von Olefinen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Jedoch ist die Konzentration an Aromaten noch in allen Fällen beträchtlich, was auch verständlich ist, da sich bei thermodynamischen Berechnungen ergibt, daß über 300° praktisch nur die Aromaten beständig sind (Umsatz Paraffine Aromaten), daß dagegen das Gleichgewicht für Olefine (Umsatz Paraffine Olefine) in nennenswertem Umfang auf Seiten der Olefine erst bei Temperaturen oberhalb 500° für Heptan - Hepten und oberhalb 470° für Cetan - Ceten liegt, wobei als für die Dehydrierung ungünstiger Faktor hinzukommt, daß die Spaltgleichgewichte in annähernd denselben Temperaturbereichen erheblichen Umfang annehmen.

Es war daher überraschend, daß es unter Verwendung der vorgeschriebenen Kontakte gelingt, die Aromatisierung praktisch völlig zu unterdrücken bei restloser Erhaltung der dehydrierenden Eigenschaften, wenn man während der Reaktion kleine Mengen Wasser, oder wasseraspaltende Substanzen mit über den Kontakt leitet. Man erreicht auf diese Weise eine "selektive Dehydrierung" oder besser gesagt: Olefinisierung, wie sie in diesem Maße bisher noch nicht bekannt war. Der Effekt muß aus dem Grunde als besonders überraschend bezeichnet werden, da in einigen amerikanischen Patenten, beispielsweise der U.O.P., gerade die Zugabe kleiner Wassermengen als für die Aromatisierung besonders wesentlich hingestellt worden war. Nach diesen Angaben lassen sich optimale Ausbeuten nur beim Vorhandensein gewisser Wassermengen während der Reaktion erreichen.

Man arbeitet nach der neuen Verfahrensweise am besten so, daß man während der Reaktion durch einen zweiten Anschluß das Wasser mit in den Benzinverdampfer einführt und beide zusammen verdampft, man kann aber auch Benzin und Wasser voneinander getrennt verdampfen und erst in gasförmigem bzw. verdampftem Zustand miteinander mischen. Nimmt man als wasserabspaltende Substanzen z.B. Alkohole, kann man diese vor dem gemeinsamen Verdampfen mit dem Benzin mischen, jedoch läßt sich auch ein voneinander getrenntes Verdampfen ohne weiteres durchführen. Man kann als "Aromatisierungsinhibitor" auch Gemische wie beispielsweise  $H_2O$ -Alkohole und Benzin verwenden, ferner ist es möglich, anstelle von  $H_2O$  z.B. verdünnte Salzsäure einzusetzen. Von organischen Substanzen seien u.a. Ester, Säuren, Acetate, Aldehyde, Ketone u.a.m., vor allem in hydratisierter Form, wie z.B. Chloralhydrate, einzeln, im Gemisch miteinander und / oder  $H_2O$  als Beispiele erwähnt.

Das Verfahren läßt sich bei Über-, Normal- und Unterdruck durchführen, zweckmäßig bei Normaldruck oder partiellem Vakuum. Die Kontaktbelastung läßt sich innerhalb weiter Grenzen variieren. Nimmt man  $H_2O$  als Zusatz, so wird das Reaktionsprodukt durch einfaches Absitzeblassen davon abgetrennt, bei Verwendung von Alkoholen ist es vorteilhaft, niedrig molekulare Alkohole anzuwenden wie z.B.  $C_3$ - oder  $C_4$ -Alkohole. Die entstehenden Olefine können durch Anlagerung von Wasser wieder in Alkohole überführt werden, sie können auch in Polymerisations- oder Alkylierungsreaktionen eingeschaltet werden. In manchen Fällen dienen die entstehenden Olefine auch als  $H_2$ -Akzeptoren, da das Gleichgewicht bei niedrig molekularen

Kohlenwasserstoffen und den angegebenen Versuchstemperaturen weitgehend auf Seiten der Paraffine liegt - im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen mit 6 und mehr C-Atomen. In der gleichen Weise, wie voranstehend beschrieben, sind ferner CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und andere anorganische Gase anwendbar.

Beispiele.

- 1.) Über 30 ccm eines aus 80 % aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 20 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehenden Aromatisierungskontaktes leitet man stündlich 7 ccm eines Gemisches, bestehend aus 9 Volumina Heptan und 1 Vol. n-Propylalkohol, bei 500°. Das anfallende Reaktionsprodukt besaß eine Dichte von 0,698 und einen Olefingehalt von 12 %, im Endgas waren 72 Vol.%H<sub>2</sub> vorhanden.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen ohne Propylalkohol, so besitzt das Reaktionsprodukt eine Dichte von ca. 0,81 und enthält entsprechend weniger Olefine.

3. wie 2. :  
Anstelle von  
Propylalkohol die  
gleiche Menge Me-  
thyl-Athylketon.  
Ergebnis: D<sub>20</sub> =  
0,705, 18 Vol %  
Olefine.

- 2.) Über den gleichen Kontakt wie in Beispiel 1 leitet man stündlich 56 ccm eines Gemisches, das aus je 1 Vol.C<sub>7</sub> und 1 Vol. Propylalkohol besteht. Die Reaktionstemperatur beträgt hierbei 550°. Das anfallende Kondensat mit einer Dichte von 0,702 enthält ca. 20 Vol.% Olefine. Arbeitet man ohne Zusatz von Alkohol, sinkt der Olefingehalt auf ca. 5 - 6 %, die Dichte des Reaktionsproduktes liegt in der Größenordnung von 0,780.

- 3.) Über den gleichen Kontakt, der sich in einem Quarzrohr befindet, wie zu Beispiel 1, leitet man bei 550° stündlich 28 ccm Heptan und 4 ccm H<sub>2</sub>O, die getrennt voneinander

1604

verdampft werden. Das Reaktionsprodukt enthält ca. 17 Vol% Olefine bei einer Dichte von 0,695.

Ohne Wasserzusatz steigt die Dichte auf 0,8 bei stark verringertem Olefingehalt.

A n s p r u c h :

Verfahren zur katalytischen Abspaltung von Wasserstoffen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 6 und mehr C-Atomen unter praktischer ausschließlicher Bildung von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, das man während der Reaktion zu einem normalerweise stark cyclisierenden Kontakt gewisse Zusatzgase mit über den Kontakt leitet, die in selektiver Weise die Cyclisierung des Zusatzproduktes weitgehend verhindern unter Aufrechterhaltung der olefinbildenden Eigenschaften des Kontaktes.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzgase vor allem spezifisch die Aromatisierung weitgehend unterdrückende Verbindungen, z.B. Wasser, verd. Säuren und wasserabspaltende organ. Verbindungen (u.a. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Acetate im freien oder hydratisiertem Zustande, Säuren, Ester u.s.w.) einzeln oder im Gemisch untereinander angewendet werden. Auch andere Gase wie z.B. VO, CO<sub>2</sub>, Stickstoffe usw. sind einzeln oder im Gemisch mit den übrigen anwendbar, Ferner können beispielsweise gewisse sauerstoffhaltige Vorfraktionen, die bei der Paraffinoxydation anfallen, mit eingesetzt werden.

Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch ge-

11605

003091

k e n n z e i c h n e t , daß bei Temperaturen von 400 -  
700° gearbeitet wird.

Verfahren nach Anspruch 1 - 3 , d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß bei Vakuum, Normaldruck oder er-  
höhtem Druck gearbeitet wird.

11. März 1942.

V/13  
c  
002092

1606

Herrn Dr. H a n p e l .

Betrifft: R 562 - Dehydrierung mit sauren Kontaktträgern.

Sämtliche Entgegenhaltungen des Vorprüfers laut den angegebenen Vorveröffentlichungen berühren nicht im geringsten das Hauptmerkmal unserer Anmeldung: Es gelingt, durch Kombination einer sauren oder mit Säure vorbehandelten Trägersubstanz mit einem normalerweise dehydrierenden und vor allem zyklisierenden Aktivator, wie beispielsweise  $Cr_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$  usw., in nicht vorherzusehendem Umfange, die Aktivität des Kontaktes derart selektiv zu gestalten, daß die ehemals vorherrschenden zyklisierenden Eigenschaften praktisch völlig unterdrückt werden und allein noch der dehydrierende Charakter erhalten bleibt. Es ist dies von außerordentlicher Wichtigkeit, da bei Kohlenwasserstoffen mit 6 und mehr C-Atomen und normalen Trägersubstanzen, wie beispielsweise  $Al_2O_3$ ,  $HgO$  usw., sonst fast ausschließlich Aromaten gebildet werden (Dehydrierung und Zyklisierung). Im Gegensatz dazu entstehen bei Verwendung der beanspruchten Kontakte mit sauren Trägermaterialien fast ausschließlich Olefine (selektive Dehydrierung). - Die Bezeichnung Dehydrierung in einer Anzahl von Patenten ist irreführend, wie nachstehend gezeigt werden wird, denn eine Zyklisierung ist immer eine Dehydrierung, eine Olefinisierung gleichfalls immer eine Dehydrierung; eine Olefinisierung aber fast nie eine Zyklisierung. Die Herstellung von Olefinen sollte zweckmäßig mit Olefinisierung und nicht mit Dehydrierung bezeichnet werden.

Wichtig ist bei unseren Kontakten, daß möglichst gute Nebogenisieren des Kontaktes bei der Herstellung, um die Berührungsfleichen innerhalb des Katalysators zwischen beispielsweise Chromoxyd und den sauren oder mit Säure aktivierten Trägersubstanzen möglichst groß zu gestalten.

Die Verwendung saurer oder mit Säure vorbehandelter Trägersubstanzen, beispielsweise für katalytische Spaltung,  
Durchschrift

1607  
3098

Isomerisierung usw., wie sie in den entgegengehaltenen Literaturstellen öfter beschrieben ist, wird als bekannter Stand der Technik angesehen. Nachstehend sei im einzelnen auf den Inhalt der Patente näher eingegangen.

Das DRP 699 925 beansprucht ein Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen unter Druck (Seite 1, Zeile 4, Seite 3, Zeile 96) unter Verwendung aktiver saurer Träger und Aktivatoren. Das Verfahren stellt im wesentlichen die Grundzüge des I.G.-Hochdruck-Hydrierverfahrens dar, bei dem bekanntlich keine Olefine, sondern u.a. Aromaten entstehen (wie ja bei einem Wasserstoffdruck von 200 atü die Bildung von Olefinen thermodynamisch und gleichgewichtsmäßig ausgeschlossen ist). Es kann also hier mit Dehydrierung nur Aromatisierung gemeint sein, da, wie bereits erwähnt, eine Aromatisierung praktisch immer eine Dehydrierung aber keine Olefinisierung darstellt. Lediglich das Beispiel Nr.7 beschreibt die Dehydrierung bei Normaldruck. Dieses stört aber nicht unsere Anmeldung, da Kobalt als ausschließlich dehydrierender und nicht cyclisierender Aktivator nicht mehr selektiv ist, unserer Anmeldung zu beeinflussen ist.

DRP 699 305 stellt gleichfalls ein ausschließlich cyclisierendes Verfahren dar, denn in keinem Falle sind Olefine auch nur erwähnt. Dagegen ist in allen Beispielen der wesentlichste Anstieg von aromatischen Kohlenwasserstoffen als einziges charakteristisches Merkmal herausgestellt. (Seite 2, Zeile 63, Zeile 91, Zeile 97, Zeile 111, Zeile 115, Seite 3, Zeile 7). Auch hier wird mit stark erhöhten Wasserstoffdrücken gearbeitet, eine Bildung von Olefinen dürfte bei den angegebenen Versuchsbedingungen somit ausgeschlossen sein.

Das P.P. 782 201 kann aus demselben Grund nicht entgegengehalten werden, weil es im Anspruch (Seite 3, Zeile 58) ausschließlich auf das Arbeiten in flüssiger Phase beschränkt ist, d.h. ebenfalls unter stark erhöhten Wasserstoffdruck arbeitet. Im übrigen ist dieses Patent nichts weiter als eine Zusammenfassung der beiden vorangehenden deutschen I.G.-Patente, wie aus den Daten der im Kopfblatt angegebenen deutschen I.G.-Anmeldungen eindeutig hervorgeht.

3094

Das A.P. 2 161 066 enthält einen speziellen Kontakt, der mit sauren Trägersubstanzen unter Verwendung von Selen als Aktivator arbeitet. Selen stellt in seinen ausschließlich dehydrierenden Reaktionen, wie z.B. auch zur Bildung von Selenwasserstoff führen, wodurch der Aktivator nach und nach aufgebraucht wird, bezüglich seiner Kontakteigenschaften für jeden Chemiker etwas völlig anderes dar, als Chromoxyd, Molybdänoxid, Wolframoxyd usw. und kann daher mit unseren Kontakten überhaupt nicht verglichen werden.

Schließlich beansprucht das A.P. 2 211 219 in seinen Ausführungen lediglich eine Kombination mehrerer ausschließlich dehydrierender Aktivatoren, z.B. Kupfer, Eisen, Alkali und sauren Trägern, vergleiche auch den allgemeinen Anspruch Seite 2, Z. 18 bis 25. Von einer selektiven Beeinflussung zyklisierender und dehydrierender Aktivatoren durch Anwendung saurer Träger im Sinne unserer Anmeldung ist nirgendwo die Rede. Somit dürfte auch diese Entgegenhaltung sachlich unzutreffend sein.

Der Anspruch unserer Anmeldung wäre also in vollem Umfange aufrecht zu erhalten.

*Wagner*

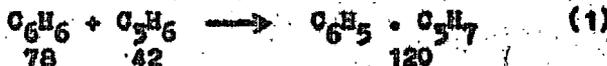
Herrn Professor Dr. Martin.

11608

003095

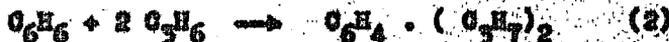
Betr.: Versuche über die Gewinnung von Propylbenzol.

Die nachstehenden Versuche bilden die Fortsetzung einer von Dr. Grizme angefangenen, durch seine Erkrankung unterbrochenen Arbeit. Problemstellung und Apparat sind also im großen Ganzen gegeben. Ein Abschluss konnte bei der Dringlichkeit anderer Probleme bis jetzt nicht gefunden werden. Die Arbeit hat die Aufgabe, Propylen an Benzol unter Bildung von Monopropylbenzol anzulegen:



Als Katalysator dienen  $\text{AlCl}_3$  in Kombination mit  $\text{HCl}$ -Gas. Durch letzteres soll im Sinne der Friedel-Crafts Synthese die intermediäre Bildung von Propylchlorid gefördert werden. Als Nebenprodukte kommen in Frage:

a) höher siedende Di- bzw. Polypropylbenzole, die sich mit überreichlichem Benzol möglichst in die Monoform umwandeln sollen:



b) hochsiedende Polymere des olefinischen Propylen, deren Entstehung als Verlust zu bewerten ist:



Das Propylen wird nicht in reiner Form, sondern als Fischer- oder Bahrgasol in die Reaktion eingeführt; es fallen deshalb auch eine Reihe verschiedener Alkylbenzole an, die insgesamt durch Siedeanalyse zu trennen sind.

n-Propylbenzol siedet bei  $158,5^\circ\text{C}$ , Dichte = 0,881 bei  $0^\circ$   
iso-Propylbenzol " "  $152-153^\circ\text{C}$ , " = 0,88 x

Als Ausbeute gilt deshalb die Fraktion von 130-160°C.  
Für die Durchführung der Versuche allgemein gilt:

1) Die übernommene Glasapparatur wurde trotz ihrer Mängel, denen bei den halbtechnischen Versuchen bereits Rechnung getragen wurde, doch beibehalten. Sie bestand aus einem etwa 1000 cm<sup>3</sup> fassenden Rundkolben, der mit Rührer, Kühler und Überlauf versehen war. Zwischen Reaktionsraum und Überlauf befanden sich 2 hintereinandergeschaltete kugelförmige Erweiterungen, um etwa mit übergehendes Kontaktöl zurückzuhalten. Die Genauigkeit wurde durch eine Reihe von Verbesserungen, so auch durch Einführen einer 4 Stunden-Periode, erhöht.

2) Das Benzol mußte, wie alle Reaktionskomponenten, sorgfältig getrocknet werden, da auch geringe Feuchtigkeit die Wirksamkeit des Kontaktes beeinträchtigt. Als Trockenmittel, diente Schütteln mit CaCl<sub>2</sub>; die Restfeuchtigkeit sank auf 11-14 mg/100 cm<sup>3</sup>. Von dem stets durch Siedeanalyse kontrollierten Benzol wurden im kontinuierlichen Einsatz stündlich meist 200, dann auch 400 cm<sup>3</sup> verwandt 2/2 - 5 Std. Aufenthaltsdauer im Reaktionsraum. Das im Überschuss notwendige, nach der Umwandlung nicht verbrauchte Benzol kann im Kreislauf neu verwandt werden.

3) Das Gasol lag als Fischer- oder Ruhrgasol vor; es wurde stets aus stehender Flasche, also aus der Gasphase entnommen; d.h. mit fortschreitender Entleerung ist, da der mittlere Siedepunkt der Dämpfe steigt, mit einer Zunahme der höheren Alkylbenzole zu rechnen. Da eine exakte Gasanalyse unumständlich ist, mußten wir uns damit begnügen, durch Schnellmethode lediglich CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> vor und nach der Anlagerung in etwa zu bestimmen. So enthielten vorher:

	Fischerasol	Ruhrgasol
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> volle Bombe	1%	5%
" später	1%	4%
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> voll	1)35%	2)28%
" " später	42%	42%
		59%

Bei voller Bombe mußte zuerst die CO<sub>2</sub> aus dem überstehenden Gas entfernt werden. Stündlich wurden etwa 30-90 l eingeleitet, verteilt durch ein einfaches offenes Glasrohr, da die Gefahr des Verstopfens bestand. Die Messung der Gasmenge erfolgte durch Strömungsmesser, später durch Trockengasuhren, die Trocknung durch Glykol, schließlich nach durch festen

$\text{CaCl}_2$  oder Silicagel.

4) Aluminiumchlorid wurde, vor Feuchtwerden geschützt, entweder einmal zu Beginn des Versuches oder mehrfach in kleinen Mengen zugesetzt. Neue wichtige Gesichtspunkte ergab die Untersuchung des Tonerdagehaltes im Reaktionsprodukt (Alkylbenzol).

5) Salzsäure als getrocknetes Gas entnahmen wir einem Kipp, später einer Bombe, in Mengen von 6 g/Stk. und weniger.

6) Die Temperatur im Reaktionskolben betrug konstant meist  $60^\circ\text{C}$ , in einigen Versuchen  $40^\circ$ .

7) Die Aufarbeitung der Alkylbenzole erfolgte in der Reihenfolge:

Reinigen und Bleichen durch Schütteln mit Wasser,  
Neutralisieren und Trocknen durch feste Soda,  
Trennen durch Destillation bei normalem Druck.

Das anfallende Kontaktöl wurde nicht untersucht.

Die Versuche teilen sich in 4 Gruppen auf:

I) Umsetzung mit vorgelegten 25 g  $\text{AlCl}_3$  bei kontinuierlichem Durchsatz.

II) Ergänzung des vorgelegten  $\text{AlCl}_3$  durch dauernde Zugabe kleiner Mengen

III) Rückbildung der höheren Polyverbindungen zu Monotypen.

IV) Einfluss der Salzsäure auf die Lagerung.

### I.

Versuche mit einmal vorgelegten 25 g  $\text{AlCl}_3$

Die Ergebnisse der hauptsächlichsten 7 Versuche sind auf Anlage 1-4 zusammengetragen. - Anlage 1 gibt für fünf dieser Versuche die Reaktionsbedingungen sowie die auf 1 g  $\text{AlCl}_3$  erhaltenen, nach Siedegruppen aufgeteilten Ausbeuten an Alkylbenzolen. Bestenfalls werden (Nr. 63) je 1 g  $\text{AlCl}_3$  nur 17,7 g Monopropylbenzol neben 75,7 g anderen Alkylbenzolen gebildet. Offenbar ist diese Ausbeute nicht allein von den gewählten Bedingungen, sondern auch von der mit der Entleerung der Gasflasche wechselnden Zusammensetzung des Gases abhängig. Nr. 61, 62, 63, 66 stehen ausserdem miteinander in Zusammenhang, als das Gas in dieser Reihenfolge derselben Flasche entnommen wurde. Man erkennt, wie die Ausbeute an Propylbenzol gegen Ende der Flasche rasch zurückgeht, während die Mengen der verschiedenen, über  $160^\circ$  siedenden Gruppen stetig in Richtung der Flaschenentleerung

11611

nehmen.

Günstig auf die Bildung von Propylbenzol wirkt die Verminderung des Benzoldurchsatzes von 400 auf 200  $\text{cm}^3/\text{h}$ . Laut Anlage 2 wurden im Versuch 70 bei niedrigerem Gasoldurchsatz

25,1 g Propylbenzol je 1 g  $\text{AlCl}_3$  gebildet. Der Grund für die Aufbesserung liegt in der Löslichkeit der Al-Verbindungen im Reaktionsprodukt, die wir im Versuch 70 genauer verfolgen bzw. in der Verwendung kleiner Benzolmengen. Zu Beginn des Versuches enthielt das Überlaufende, aus dem Reaktionsgefäß austretende Gemisch je 1 l etwa 2 g  $\text{AlCl}_3$ ; dieser Wert ging mit jeder 4 Std. Messung zwar stetig zurück. Jedoch enthielt das Kontaktöl nach 28 Std. statt 25 g nur noch 11,5 g  $\text{AlCl}_3$ . Laut Versuch 72 lösen sich in einem HCl gesättigten Alkylbenzolgemisch bei  $60^\circ$  2,24 g  $\text{AlCl}_3/\text{l}$ .

Erhöht man den Durchsatz des Gasols von 30 auf 60 l, (Nr. 71, Anl. 2) so nimmt die Ausbeute an höher siedenden Alkylbenzolen ganz erheblich zu, während die auf 1 g  $\text{AlCl}_3$  bezogene Menge  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_3\text{H}_7$  die gleiche bleibt; d.h. durch Erhöhung der Gasolkomponente wird naturgemäß die Reaktion nach Gleichung 2 S. 1 begünstigt.

Wie mit der Entleerung einer Gasolflasche die Tendenz zur Bildung der höheren Benzolhomologen zunimmt, so ist dies auch im Ablauf eines Versuches. - z.B. Nr. 53 Anl. 3 - zu beobachten. Anfänglich bilden sich in 4 Stunden insgesamt 227 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_3\text{H}_7$ , dann 90, dann nur 30 g. Andererseits steigt der Anteil der höher siedenden Produkte (160-230) von 20 auf 56 %.

Anlage 4 zeigt, daß bei allen 7 Versuchen nur ein geringer Teil des eingeführten Propylens als Monopropylbenzol gewonnen werden kann. In der verwandten Apparatur ist die Ausnutzung des Propylens unzulänglich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß

- 1) ein aus einer vorgelegten Menge  $\text{AlCl}_3$  gebildeter Kontakt automatisch bald zum Erliegen kommt, da sich die Al-haltigen Verbindungen in Alkylbenzol lösen
- 2) die Tendenz zur Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_3\text{H}_7$  am größten ist,
- a) wenn der Kontakt frisch gebildet wurde, also am Beginn eines Versuches

- b) wenn eine volle Flasche Gasol verwendet wird  
e) wenn der Gasoldurchsatz im Verhältnis zum Benzol niedrig gehalten wird.

Zum Schluss erwähnen wir die beiden ersten, nicht reproduzierbaren und schwer zu erklärenden 30 Std. Versuche 59 und 60. Hier wurden bei 60° Produkte gewonnen, die demnach über 90 %, bis 97 %, Äthylbenzol enthielten, trotz normaler Zusammensetzung des Gasols.

II.

Ergänzung des vorgelegten  $AlCl_3$  durch stetige Zugabe kleiner Mengen.

In dieser Gruppe wurde eine bestimmte Menge  $AlCl_3$  zu Beginn des Versuches vorgelegt und diese dann durch Zugabe kleiner Mengen - alle 4 Std. 4-8 g - demnach ergänzt. Die Durchführung der hier hergehörenden 6 Versuche ist aus den Anlagen 5-7 ersichtlich. Ihre Auswertung läßt sich dahin zusammenfassen:

An dem chemischen Bild ändert sich gegenüber der Gruppe I nichts. Es entsteht wiederum ein Gemisch verschiedener Alkylbenzole, der Anteil Propylbenzol macht ungefähr wieder die Hälfte aus (73/1 u. 73/2). Bestenfalls (Nr.73/2) werden bei Fischergasol

25 g Propylbenzol auf 1 g  $AlCl_3$  gewonnen; für Bahrgasol liegen die Zahlen trotz höheren Propylgehalte im Ausgangsgas ungunstiger: bestenfalls (Nr.81 Anl. 6)

16,9 g  $C_6H_5 \cdot C_3H_7$  auf 1 g  $AlCl_3$ .  
Mit fortschreitender Entleerung einer Gasolbombe nehmen die Polyverbindungen zu: der über 170° siedende Anteil im Reaktionsprodukt beträgt:

bei 73/1 Anl. 5	14 Gew. %
" 73/3 "	30 "
" 73 " 6	73 "

Dieses Vordringen der höheren Homologen zeigt auch der Vergleich der unter denselben Bedingungen (90 l Gasol je 1 Std) gefahrenen Versuche 73/1 und 73/4 Anl. 5

	73/1	73/4
Anteil Propylbenzol	61 %	26 % -
Anteil 160-170°	13 %	35 % +
Anteil über 170°	14 %	29 % +

tionsprodukt beträgt:  
 bei 73/1 Anl. 5 14 Gew. %  
 " 73/3 " 6 30 " "  
 " 73 " 6 73 " "

Dieses Vordringen der höheren Homologen zeigt auch der Vergleich der unter denselben Bedingungen (30 l Benzol je 1 Std) gefahrenen Versuche 73/1 und 73/4 Anl. 5

	73/1	73/4
Anteil Propylbenzol	61 %	25 %
Anteil 160-170°	13 %	25 %
Anteil über 170°	14 %	29 %

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
 Oberhausen-Holten

11613  
 003100

Durch die Zugabe des zwischen  $AlCl_3$  wird wohl die Wirkung des Kontaktes besser erhalten, denn

- a) bleibt der Anfall an Monopropylbenzol innerhalb eines Versuches gleichmäßiger
- b) läßt sich die Reaktion weitaus länger aufrecht erhalten so wurde Nr. 73 4-5 Tage gefahren.

Aber schließlich kommt der Umsatz aus einem anderen Grund zum Erliegen. Das Kontaktöl nimmt an Gewicht derart zu, daß der Reaktionsraum und damit die Aufenthaltsdauer des Benzols stark eingesengt werden. So betrug das Kontaktöl am Ende des Versuches 73 677 g = 2/3 des Kolbeninhaltes.

Der größte Vorteil der  $AlCl_3$  Erneuerung besteht offenbar in der besseren Ausnutzung des eingesetzten Gasols für die Gewinnung von Monopropylbenzol (Anl.7). Während 100 l Propylen ohne Erneuerung 65-200 g  $C_6H_5$ ,  $C_6H_7$  liefern (Anl.4) liegen diese Werte bei Erneuerung des  $AlCl_3$  bei 150-272 g (Anl.7).

III.

Rückumwandlung der Polyverbindungen zu Monopropylbenzol.

Die vorstehende Gruppe beschäftigt sich mit der Möglichkeit, wie weit die primär gebildeten höhersiedenden Homologen des Benzols als Bestandteil des Reaktionsproduktes durch geeignete sekundäre Behandlung dieses Gemisches in die niedrig siedenden Monoformen übergeführt werden können (vgl. Gleichung 3 S.1). Es würde betrieblich damit an die Stelle der Einfachbehandlung ein zweiphasiges Verfahren treten.

Eine erneute Behandlung des Restgases bei 60° mit Benzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  lohnt bei der oben beschriebenen Apparatur nicht. Leitet man 290 l Restgas aus Versuch 71 durch 800 cm<sup>3</sup> Benzol, so enthält das Reaktionsprodukt II

nur	100-125°	0 %
	125-150°	1 %
	150-160°	5 %
	über 160°	1 %

Andererseits erfährt das einmal bei 60° gebildete Reaktionsprodukt keine Änderung in seiner Zusammensetzung, wenn es mit seinem Kontaktöl weitere 3 Std. auf 60° erwärmt wird. (Nr.64 u.65)

Durchschrift

003101  
11614

Eine merkliche Verschiebung der Siedegrenzen dagegen ist zu beobachten, wenn ein bei 40° gewonnenes Reaktionsprodukt mit Benzol vermischt und mit seinem Kontaktöl zusammen 2 Std. bei 40° gerührt wird (Vers. Nr. 67); der bis 170° siedende Anteil steigt von 24 auf 45 %, der über 170° siedende dagegen fällt von 76 auf 55 %. - Erfolgt diese Nachbehandlung mit dem vorher gebildeten Kontaktöl ohne Benzolzugabe bei 80° (Vers. 68), so ist der Effekt ebenfalls deutlich:

	vorher	nachher
100-150°	8 %	1 %
150-160°	20 %	38 %
160-190°	37 %	60 %
über 190°	<u>35 %</u>	<u>1 %</u>
	100 %	100 %

Eine ähnliche Umlagerung wird erreicht, wenn das bei 40° primär hergestellte Gemisch der Alkylbenzole mit Benzol versetzt und mit seinem Kontaktöl 2 1/2 Std. auf 80° erwärmt wird (Nr. 69):

	vorher	nachher
100-150°	15,5 %	19,9 %
150-160°	17,2 %	35,2 %
160-230°	58,3 %	42,4 %
über 230°	<u>9,0 %</u>	<u>2,5 %</u>
	100,0 %	100,0 %

Das Kontaktöl wird naturgemäß mit gutem Erfolg durch Frisch-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersetzt. (Nr. 76)

Der Erfolg liegt also in der Richtung einer Zugabe von Benzol, Erhöhung der Temperatur und Zugabe von frischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### IV.

#### Einfluss der HCl auf die Anlagerung.

Der Zusatz von getrockneter Salzsäure bedeutet eine Belastung für Betrieb und Unkosten. Um zu erkennen, ob sie unter die bisher angewandten Mengen wesentlich vermindert oder überhaupt völlig entbehrt werden kann, wurden die auf Anl. 8 verglichenen Versuche 81, 82, 83 durchgeführt. Sie entsprechen dem Typ der Gruppe II = Vorlage von (8 g) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und deren Ergänzung alle 4 Std. durch Zusatz von weiteren 8 g. Mit fortschreitender Entleerung der Gasflasche stieg der Propylengehalt etwas an. Der Vergleich zeigt, daß die je 1 g

SAFETY FILM

11615

003102

$AlCl_3$  gewonnene Menge Monopropylbenzol bzw. Gesamtmenge Alkylbenzol von dem Zusatz der  $HCl$  nicht beeinflusst war. Beachtlich ist der Rückgang der Kontaktölmenge mit Verminderung der  $HCl$ . Die Salzsäure kann also bei dem Verfahren offenbar ohne weiteres ganz entbehrt werden.

**Ausblick.**

Bei einer etwaigen Fortführung der Untersuchungen sollte das Gasol nur aus der flüssigen Phase entnommen werden, damit sich auch für diese Reaktionskomponente konstante Verhältnisse ergeben, die eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse ermöglichen. - Die Ausnutzung des Gasols müßte durch Abänderung des Reaktionsgefäßes verbessert werden; es unterliegt keinem Zweifel, daß eine intensive Durchmischung von Kontaktöl, Gas, Benzol von großer Bedeutung ist. Mittel hierzu sind die richtige Wahl der Gefäßform, des Rührers und der Umdrehungszahl.

Für das Benzol gilt: Ein gewisser Überschuss ist zur Rückbildung der Polyform in die Monoalkylbenzole notwendig. Jedoch nehmen mit den gewählten Überschussmengen die  $AlCl_3$  Verluste zu, die sich dieses in Benzol löst. Es müßte festgestellt werden, wie sich die Löslichkeit mit der Temperatur ändert.

Da Feuchtigkeit grundsätzlich schadet, sind alle Komponenten gut zu trocknen. Wie weit mitgerissene Glykoldämpfe dem Kontakt schaden, müßte noch festgestellt werden.

Ein Durchleiten von  $HCl$  während der Umsetzung scheint sich zu erübrigen. Dies schließt jedoch die Möglichkeit nicht aus, daß das Kontaktöl für sich durch  $HCl$  reaktiviert werden könnte. Gegebenenfalls sind Zusätze zum  $AlCl_3$  zu probieren, wie  $BiCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $PbCl_2$ . Da alterndes Kontaktöl vorwiegend höher siedende Polyalkylverbindungen bildet und diese sich mit Frisch- $AlCl_3$  zur Monoform rückverwandeln lassen, scheint ein Gegenstromverfahren naheliegen. Um nicht auch frische Anteile zu verlieren, wird nach mehrfacher Behandlung mit Gasol das so entstandene Produkt als letzte Staffel mit Frisch- $AlCl_3$  umgesetzt.-

S. Anlagen.

D. F. : Cl.

Durchschrift

*Maurillon*

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

I

003103  
11616  
Anlage 1

5 Versuche mit vorgelegten 25 g  $AlO_3$ , ohne Erneuerung des Kontaktes

Allen 5 Versuchen gemeinsame Bedingungen waren:

25 g  $AlO_3$ , vorgelegt, keine weitere Zugabe  
400 cm<sup>3</sup> getrocknetes Benzol/Std.  
6 g  $HCl$ /Std.

	Nr. 61	Nr. 62	Nr. 63	Nr. 66	Nr. 68
<b>Sonder-Bedingungen</b>					
Temperatur	60°	60°	60°	40°	40°
Gasol/Std.	72 l	87 l	79 l	80 l	82 l
* /Flasche entleert sich					frisch
* Vol.-% $C_6H_6 + C_4H_8$	35-36%	35-37%	36-37%	37-42%	30-35%
Dauer /Std.	12	20	20	20	12
absorbierter Gasolanteil	23 %	42 %	29 %	33 %	23 %
Je 1 g $AlO_3$ erhaltenes Alkylbenzol ohne freies Benzol					
100-125°	2,8 g	12,5 g	12,1 g	7,5 g	1,8 g
125-150°	30,4	34,2	16,6	1,7	2,3
150-160°	5,8	16,6	17,7	3,7	15,1
160-170°	1,5	4,8	9,8	15,3	10,7
170-190°	2,-	5,6	11,3	17,0	5,2
190-230°	2,7	6,8	17,3	15,2	9,4
Std. 230°	0,6	2,1	8,6	10,5	3,3
Alkylbenzole	45,8 g	82,2 g	93,4 g	70,9 g	48,0 g

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

I

1161 Ablauf 2

003104

2 weitere Versuche mit vorgelegten 25 g AlCl<sub>3</sub>, ohne  
Erneuerung des Kontaktes.

Beiden Versuchen gemeinsame Bedingungen waren:  
25 g AlCl<sub>3</sub> vorgelegt, keine weitere Zugabe  
200 cm<sup>3</sup> getrocknetes Benzol/Std.  
6 g HCl/Std.  
60°C Temperatur

	Nr. 70 niederer Gasoldurch- satz	Nr. 71 höherer Gasol- durchsatz
Gasol je Std.	31 l	60 l
" Vol% C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	34,6 %	34,2 %
Dauer	28 Std.	28 Std.
absorbierter Gasolanteil	43 %	31 %
Je 1 g AlCl <sub>3</sub> erhaltene Alkylbenzol		
100-125°	1,4 g	5,2 g
125-150°	3,-	5,2
150-160°	25,1	25,1
160-170°	9,-	21,5 l
170-190°	5,6	11,7 l
190-230°	210° 3,5	20,7 l
Rstd. 230°	210° 2,4	9,6 l
Alkylbenzole	50,- g	97,- g

Durchschrift

REASTMAN 11 11

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

I 11618

Anlass 3

3105

Verteilung der Alkylbenzole im Ablauf eines Versuches (Nr. 63)  
in Abhängigkeit von der fortschreitenden Erwärmung des Kontaktes.

Die Werte beziehen sich auf Versuch Nr. 63 (vgl. Anl. 1); sie geben die Gesamtergebnisse aus vorgelegten 25 g  $AlCl_3$  wieder. Gesamtdauer 5X4 = 20 Std.

	1.-3. Std.	4.-7. Std.	8.-11. Std.	12.-15. Std.	16.-20. Std.
erhaltenes Alkylbenzol in g	g	g	g	g	g
100-125°	60	25	54	31	Kontakt erschöpft
125-150°	205	110	85	18	
150-160°	94	227	90	30	
160-170°	34	74	91	47	
170-190°	35	83	99	76	
190-230°	25	151	192	65	
Rstd. 230°	20	40	67	88	
Summe	471 g	700 g	678 g	355 g	
erhaltenes Alkylbenzol in Anteilen	%	%	%	%	%
100-150°	56	19	21	14	Kontakt erschöpft
150-160°	20	32	15	8	
160-230°	20	43	56	55	
Rstd. 230°	4	6	10	25	
Summe	100 %	100 %	100 %	100 %	

## Anlage 4

Annahme des als Fischeressol eingesetzten Propylens.

Es wird angenommen, daß der mit 95 %iger Schwefelstufe im Gasol gefundene Olefinanteil ganz aus Propylen besteht. Tatsächlich schwankt er in weiten Grenzen.

100 l  $C_3H_6$  entsprechen 175 g  $C_3H_6$  bzw. 500 g Propylbenzol. Die Werte sind geordnet nach fallender Annahme. Bei jedem Versuch waren 25 g  $AlO_3$  eingesetzt.

	Nr. 70	Nr. 68	Nr. 71	Nr. 67	Nr. 62	Nr. 61	Nr. 65
<b>Bedingungen</b>							
Temperatur	60°	60°	60°	60°	60°	60°	40°
Benzol $cm^3/h$	200	400	200	400	400	400	400
Gasol images. l	360	982	1673	1587	1749	868	1591
" l/Std.	31	82	60	79	87	72	80
" Vol% $C_3H_6 + C_4H_8$	34,6	33,5	34,2	36,7	36,2	36	38,9
<b>erhalten</b> Fraktion 150- 160° = Propyl- benzol auf 100 l $C_3H_6$ g	210	115	101	76	62	46	15

Anlage 3

Reinversuch mit Fischeressol unter Erhitzung von  $AlO_3$  (Nr. 71)

50 g  $AlO_3$  waren vorgelegt, 5 g  $AlO_3$  alle 4 Std. wurden nachgetan.  
 $t = 60^\circ C$ . Stets 200 cm<sup>3</sup> Benzol/Std., Gasleistung wurde variiert,  
die gleiche Flasche reichte für Versuch Nr. 66-77.

	1. Abschnitt	2. Abschnitt	3. Abschnitt	4. Abschnitt
Gasdurchsatz l/h	30	40	50	30
* $CO_2 + C_2H_6 + C_3H_8$ vorher	35,2	34,9	37,1	37,3
* $CO_2$ nachher	2,2	2,3	2,4	2,3
* absorb. Anteil	35 %	30 %	30 %	34 %
$AlO_3$ insgesamt ber.	51 g	51 g	36 g	34 g
Dauer	36 Std.	36 Std.	24 Std.	24 Std.
<u>Gewinnene Alkylbenzol</u>				
a) g insges. /je 1g $AlO_3$				
100-125° siedend	45	0,9	131	2,6
125-150°	146	2,9	165	3,2
150-160°	1043	20,4	1276	25,0
160-170°	223	4,4	448	8,8
über 170°	237	4,6	396	7,7
<b>Summe</b>	<b>1694</b>	<b>33,2</b>	<b>2576</b>	<b>50,6</b>
b) Aufteilung in Gew. %				
100-125°	3 %	5 %	6 %	4 %
125-150°	9	6	5	6
150-160°	61	30	37	35
160-170°	13	17	22	35
über 170°	14	22	30	35
	100 %	100 %	100 %	100 %

11621 Alkanol

Demeritversuche mit Fischer- und Schreiner- oder Sauerstoff

des  $AlO_3$

Gemeinsame Bedingungen waren

200 cm<sup>3</sup> Benzol/Std.

Temperatur 60°C

HCl Konzentration 5 g/Std.

$AlO_3$  je 4 Std. 4-5 g zugesetzt

	Fischerkatal.		Schreiner		Sauerstoff
	Nr. 74	Nr. 75	Nr. 75	Nr. 69	
Gasol. Flasche für	Versuch 75-75		Versuch 75-69		
" 1/Std.	48	47	30	40	40
" $C_2H_6+O_2$ vorh.	20,6	20,0	20,7	24,7	20,1
" " nachh.	2,6	1,4	6,7	3,3	0,1
$AlO_3$ zugesetzt vorgel.	5	5	5	5	5
Gasol absorbiert. Ant.	22	45	44	52	50
<u>Gasolanalyse Alkylbenzol</u>					
a) <u>Anteil i. g. <math>AlO_3</math></u>					
100-125°	2,98	0,36	3,36	2,78	2,7
125-150°	2,6	0,1	0,3	2,1	2,1
150-160°	16,2	0,2	16,6	17,9	16,2
160-170°	12,9	3,2	4,3	2,8	2,8
über 170°	15,4	10,3	17,9	12,3	12,3
<u>Summe d. Alkylbenzole</u>	47,9	14,1	41,2	30,8	30,8
b) <u>Anteilung i. g. <math>AlO_3</math></u>					
100-125°	6 %	2 %	7 %	10 %	9 %
125-150°	5 %	1 %	10	15	10
150-160°	34	1	39	58	34
160-170°	27	23	10	16	12
über 170°	28	73	36	21	36
	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

Durchschnitt

Ansetzung des als Gasol eingesetzten Fraktion.

Bei allen Versuchen  $t = 60^{\circ}\text{C}$ , 200 cm<sup>3</sup> Benzol/Std.,  
AlCl<sub>3</sub> vorlegen, dann regelmäßig ergänzen, HCl = 6 g/Std.

	73/1	73/2	73/3	73/4	74
<b>Fischerensol</b>					
<b>Bedingungen</b>					
AlCl <sub>3</sub> zuerst vorgel.	15	15	10	10	5
" insgesamt	51	51	36	34	33
Dauer / Std.	36	36	24	24	24
Gasol insgesamt	1090	1447	1204	735	1130
" 1/Std.	30	40	50	30	48
<b>erhalten Fraktion</b> 150-160° auf 100 g C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	272g	252 g	179 g	141 g	161 g
<b>Gasol-Typ</b>		78	79	80	81
<b>Gasol Typ</b>		Fisch.G.	Bahrg.	Bahrg.	Bahrg.
<b>Bedingungen</b>					
AlCl <sub>3</sub> zuerst vorgel.		50	50	25	5
" insgesamt		62	90	65	46
Dauer / Std.		12	40	24	24
Gasol insgesamt		564	2005	962	720
" 1/Std.		47	50	40	30
<b>erhalten Fraktion</b> 150-160° auf 100 g C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		5 g	167 g	173 g	150 g

Einfluss zugesetzter Halbsäure auf die Propylaldehyd...

Bedingungen der 3 Versuche:

Rehrgasol 40 l/Std.

Benzol 200 cm<sup>3</sup>/Std.

Temperatur 60°

AlCl<sub>3</sub> 8 g vorgelegt, alle 4 Std. weitere 8 g zugesetzt

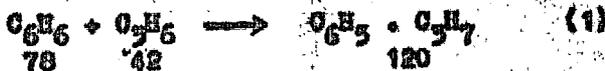
	Viel HCl Nr. 81	wenig HCl Nr. 82	keiner HCl Nr. 83
Rehrgasol vorher C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	55,6 g	54,1 g	55,6 g
" nachher "	6,2 g	6,0 g	6,2 g
" absorbiert	52 g	53 g	57 g
AlCl <sub>3</sub> insgesamt	48 g	48 g	48 g
Kontaktöl am Schluss	195 g	169 g	77 g
<u>Erhaltenes Produkt in g</u>			
AlCl <sub>3</sub> bis 100°	81,5 g	84,- g	85,6 g
100-125°	7,7	7,-	0,9
125-150°	4,1	7,2	2,1
150-160°	16,9	14,5	16,4
160-170°	6,1	5,7	4,2
170-200°	5,4	6,6	7,2
200-250°	8,3	11,4	11,7
Rückstand	5,4	6,6	5,7
<u>gewonnene Alkylbenzole</u>	49,5	49,0	47,8

Oberhausen-Holten, den 9. Juni 1936

Herrn Professor Dr. Martin.

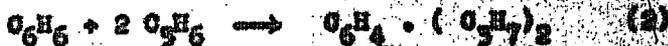
Betr.: Versuche über die Gewinnung von Propylbenzol.

Die nachstehenden Versuche bilden die Fortsetzung einer von Dr. Grimme angefangenen, durch seine Erkrankung unterbrochenen Arbeit. Probenstellung und Apparat sind wie im großen Ganzen gegeben. Ein Abschluss konnte bei der Dringlichkeit anderer Probleme bis jetzt nicht gefunden werden. Die Arbeit hat die Aufgabe, Propylen an Benzol unter Bildung von Monopropylbenzol anzulagern:



Als Katalysator dienen  $\text{AlCl}_3$  in Kombination mit  $\text{HCl}$ -Gas. Durch letzteres soll im Sinne der Friedel-Craft Synthese die intermediäre Bildung von Propylchlorid gefördert werden. Als Nebenprodukte kommen in Frage:

a) höher siedende Di- bzw. Polypropylbenzole, die sich mit überschüssigem Benzol möglichst in die Monoform umwandeln sollen:



b) hochsiedende Polymere des olefinischen Propylen, deren Entstehung als Verlust zu bewerten ist:



Das Propylen wird nicht in reiner Form, sondern als Fließgas oder Rahrgasol in die Reaktion eingeführt; es sollen deshalb auch eine Reihe verschiedener Alkylbenzole an, die insgesamt durch Siedeanalyse zu trennen sind.

n-Propylbenzol siedet bei  $158,5^\circ\text{C}$ , Dichte = 0,88; bei  $0^\circ$   
1sc-Propylbenzol " "  $152-153^\circ\text{C}$ , " = 0,88

Als Ausbeute gilt deshalb die Fraktion von 150-160°C.  
Für die Durchführung der Versuche allgemein gilt:

1) Die übernommene Glasapparatur wurde trotz ihrer Mängel, denen bei den halbertechnischen Versuchen bereits Rechnung getragen wurde, doch beibehalten. Sie bestand aus einem etwa 1000 cm<sup>3</sup> fassenden Rundkolben, der mit Rührer, Kühler und Überlauf versehen war. Zwischen Reaktionsraum und Überlauf befanden sich 2 hintereinandergeschaltete kugelförmige Erweiterungen, um etwa mit übergehendes Kontaktöl zurückzuhalten. Die Genauigkeit wurde durch eine Reihe von Verbesserungen, so auch durch Einführen einer 4 Stunden-Mesperiode, erhöht.

2) Das Benzol mußte, wie alle Reaktionskomponenten, sorgfältig getrocknet werden, da auch geringe Feuchtigkeit die Wirksamkeit des Kontaktes beeinträchtigt. Als Trocknungsmittel diente Schütteln mit CaCl<sub>2</sub>; die Restfeuchtigkeit sank auf 11-14 mg/100 cm<sup>3</sup>. Von dem stets durch Siedeanalyse kontrollierten Benzol wurden im kontinuierlichen Einsatz stündlich meist 200, dann auch 400 cm<sup>3</sup> verbraucht 2 1/2 - 3 Std. Aufenthaltsdauer im Reaktionsraum. Das im Überschuss notwendige, nach der Umwandlung nicht verbrauchte Benzol kann im Kreislauf neu verwendet werden.

3) Das Gasol lag als Fischer- oder Ruhrgasol vor; es wurde stets aus stehender Flasche, also aus der Gasphase entnommen; d.h. mit fortschreitender Entleerung ist, da der mittlere Siedepunkt der Dämpfe steigt, mit einer Zunahme der höheren Alkylbenzole zu rechnen. Da eine exakte Gasanalyse unumständlich ist, mußten wir uns damit begnügen, durch Schnellmethode lediglich CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> vor und nach der Anlagerung in etwa zu bestimmen. So enthielten vorher:

	Fischer Gasol	Ruhr Gasol	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> volle Bombe	1%	3%	
" später	1%	4%	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> voll	1) 35%	2) 26%	40%
" später	42%	42%	59%

Bei voller Bombe mußte zuerst die CO<sub>2</sub> aus dem überstehenden Gas entfernt werden. Stündlich wurden etwa 30-90 l eingeliefert, verteilt durch ein einfaches offenes Glasrohr, da die Gefahr des Vorstopfens bestand. Die Messung der Gasmenge erfolgte durch Strömungsmesser, später durch Trocknungsröhren, die Trocknung durch Glykol, zusätzlich noch durch festen

$\text{CaCl}_2$  oder Silicagel.

4) Aluminiumchlorid wurde, vor Feuchtwerden geschützt, entweder einmal am Beginn des Versuches oder mehrfach in kleinen Mengen zugesetzt. Neue wichtige Gesichtspunkte ergab die Untersuchung des Tonerdegehaltes im Reaktionsprodukt (Alkylbenzol).

5) Salzsäure als getrocknetes Gas entnehmen wir einer Kipp, später einer Bombe, in Mengen von 6 g/Stk. und weniger.

6) Die Temperatur im Reaktionskolben betrug konstant meist  $60^\circ\text{C}$ , in einigen Versuchen  $40^\circ$ .

7) Die Aufarbeitung der Alkylbenzole erfolgte in der Reihenfolge:

Reinigen und Bleichen durch Schütteln mit Wasser,  
Neutralisieren und Trocknen durch feste Soda,  
Trennen durch Destillation bei normalem Druck.

Das anfallende Kontaktöl wurde nicht untersucht.

Die Versuche teilen sich in 4 Gruppen auf:

I) Umsetzung mit vorgelegten 25 g  $\text{AlCl}_3$  bei konstantem Durchsatz.

II) Ergänzung des vorgelegten  $\text{AlCl}_3$  durch dauernde Zugabe kleiner Mengen

III) Rückbildung der höheren Polyvinylverbindungen am Monotypen.

IV) Einfluss der Salzsäure auf die Lagerung.

### I.

Versuche mit einmal vorgelegten 25 g  $\text{AlCl}_3$ .

Die Ergebnisse der hauptsächlichsten 7 Versuche sind auf Anlage 1-4 zusammengetragen. - Anlage 1 gibt für fünf dieser Versuche die Reaktionsbedingungen sowie die auf 1 g  $\text{AlCl}_3$  erhaltenen, nach Siedegruppen aufgeteilten Ausbeuten an Alkylbenzolen. Bestenfalls werden (Nr. 63) je 1 g  $\text{AlCl}_3$  nur 17,7 g Monopropylbenzol neben 73,7 g anderen Alkylbenzolen gebildet. Offenbar ist diese Ausbeute nicht allein von den gewählten Bedingungen, sondern auch von der mit der Entleerung der Gasflasche wechselnden Zusammensetzung des Gases abhängig. Nr. 61, 62, 63, 66 stehen ebenfalls miteinander in Zusammenhang, als das Gasol in dieser Reihenfolge derselben Flasche entnommen wurde. Man erkennt, wie die Ausbeute an Propylbenzol gegen Ende der Flasche rasch zurückgeht, während die Mengen der verschiedenen, über  $160^\circ$  siedenden Gruppen stetig in stärkerer Richtung der Flaschenentleerung

11627

nehmen.

Günstig auf die Bildung von Propylbenzol wirkt die Verminderung des Benzoldurchsatzes von 400 auf 200  $\text{cm}^3/\text{h}$ . Laut Anlage 2 wurden im Versuch 70 bei niederm Gasoldurchsatz

25,1 g Propylbenzol je 1 g  $\text{AlCl}_3$  gebildet. Der Grund für die Aufbesserung liegt in der Löslichkeit der Al-Verbindungen im Reaktionsprodukt, die wir im Versuch 70 genauer verfolgen bzw. in der Verwendung kleiner Benzolmengen. Zu Beginn des Versuches enthielt das Überlaufende, aus dem Reaktionsgefäß austretende Gemisch je 1 l etwa 2 g  $\text{AlCl}_3$ ; dieser Wert ging mit jeder 4 Std. Messung zwar stetig zurück. Jedoch enthielt das Kontaktöl nach 28 Std. statt 25 g nur noch 11,8 g  $\text{AlCl}_3$ . Laut Versuch 72 lösen sich in einem BCl gesättigten Alkylbenzolgemisch bei  $60^\circ$  2,24 g  $\text{AlCl}_3/\text{l}$ .

Erhöht man den Durchsatz des Gasols von 30 auf 60 l, (Nr. 71, Anl. 2) so nimmt die Ausbeute an höher siedenden Alkylbenzolen ganz erheblich zu, während die auf 1 g  $\text{AlCl}_3$  bezogene Menge  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$  die gleiche bleibt; d.h. durch Erhöhung der Gasolkomponente wird naturgemäß die Reaktion nach Gleichung 2 S. 1 begünstigt.

Wie mit der Entleerung einer Gasolfiasche die Tendenz zur Bildung der höheren Benzolhomologen zunimmt, so ist dies auch im Ablauf eines Versuches, - s.B. Nr. 63 Anl. 3 - zu beobachten. Anfänglich bilden sich in 4 Stunden insgesamt 227 g  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , dann 30, dann nur 30 g. Andererseits steigt der Anteil der höher siedenden Produkte (160-230) von 20 auf 56 %.

Anlage 4 zeigt, daß bei allen 7 Versuchen nur ein geringer Teil des eingeführten Propylens als Monopropylbenzol gewonnen werden kann. In der verwendeten Apparatur ist die Annäherung des Propylens unzulänglich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß

- 1) ein aus einer vorgelegten Menge  $\text{AlCl}_3$  gebildeter Kontakt automatisch bald zum Erliegen kommt, da sich die Alkylhaltigen Verbindungen in Alkylbenzol lösen
- 2) die Tendenz zur Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$  am größten ist,
  - a) wenn der Kontakt frisch gebildet wurde, also am Beginn eines Versuches

- b) wenn eine volle Flasche Gasol verwendet wird  
c) wenn der Gasoldurchsatz im Verhältnis zum Benzol niedrig gehalten wird.

Zum Schluss erwähnen wir die beiden ersten, nicht repräsentativen und schwer zu erklärenden 30 Std. Versuche 59 und 60. Hier wurden bei 60° Produkte gewonnen, die demnach über 90 %, bis 97 %, Äthylbenzol enthielten, trotz normaler Zusammensetzung des Gasols.

## II.

### Ergänzung des vorgelegten $AlCl_3$ durch stetige Zugabe kleiner Mengen.

In dieser Gruppe wurde eine bestimmte Menge  $AlCl_3$  zu Beginn des Versuches vorgelegt und diese dann durch Zugabe kleiner Mengen - alle 4 Std. 4-8 g - allmählich ergänzt. Die Durchführung der hier hergehörenden 6 Versuche ist aus den Anlagen 5-7 ersichtlich. Ihre Auswertung läßt sich dahin zusammenfassen:

An dem chemischen Bild ändert sich gegenüber der Gruppe I nichts. Es entsteht wiederum ein Gemisch verschiedener Äthylbenzole, der Anteil Propylbenzol macht ungefähr wieder die Hälfte aus ( 73/1 u. 73/2). Bestenfalls (Nr.73/2) werden bei Fischer Gasol

25 g Propylbenzol auf 1 g  $AlCl_3$  gewonnen; für Rahrgasol liegen die Zahlen trotz höherem Propylgehalte im Ausgangsgas ungünstiger: bestenfalls (Nr.81 Anl. 6)

16,9 g  $C_6H_5 \cdot C_2H_5$  auf 1 g  $AlCl_3$ .

Mit fortschreitender Entleerung einer Gasolbohle nehmen die Polyverbindungen zu: der über 170° siedende Anteil im Reaktionsprodukt beträgt:

bei 73/1 Anl. 5	14 Gew. %
" 73/3 "	30 "
" 73 "	73 "

Diesem Vordringen der höheren Homologen zeigt auch der Vergleich der unter denselben Bedingungen (30 l Gasol je 1 Std) gefahrenen Versuche 73/1 und 73/4 Anl. 5

	73/1	73/4
Anteil Propylbenzol	61 %	36 %
Anteil 160-170°	13 %	35 %
Anteil über 170°	14 %	29 %

11629

Durch die Zugabe des zwischen  $AlCl_3$  wird wohl die Wirkung des Kontaktes besser erhalten, denn

a) bleibt der Anfall an Monopropylbenzol innerhalb eines Versuches gleichmäßiger

b) läßt sich die Reaktion weitern länger aufrecht erhalten so wurde Nr. 73 4-5 Tage gefahren.

Aber schließlich kommt der Umsatz aus einem anderen Grund zum Erliegen. Das Kontaktöl nimmt an Gewicht zu, daß der Reaktionsraum und damit die Aufenthaltsdauer des Benzols stark eingesengt werden. So betrug das Kontaktöl am Ende des Versuches 73 677 g = 2/3 des Kolbeninhaltes.

Der größte Vorteil der  $AlCl_3$  Erneuerung besteht offenbar in der besseren Ausnutzung des eingesetzten Gasols für die Gewinnung von Monopropylbenzol (Ant.7). Während 100 g Propylen ohne Erneuerung 65-200 g  $C_6H_5$ ,  $C_7H_7$  liefern (Ant.6) liegen diese Werte bei Erneuerung des  $AlCl_3$  bei 150-272 g (Ant.7).

### III.

#### Rückumwandlung der Polyverbindungen in Monopropylbenzol.

Die vorstehende Gruppe beschäftigt sich mit der Möglichkeit, wie weit die primär gebildeten höher siedenden Homologen des Benzols als Bestandteil des Reaktionsproduktes durch geeignete sekundäre Behandlung dieses Gemisches in die niedrig siedenden Konzefforen übergeführt werden können (vgl. Gleichung 3 S.1) . Es würde beträchtlich damit an die Stelle der Einfachbehandlung ein zweifaches Verfahren treten.

Eine erneute Behandlung des Restgases bei  $50^\circ$  mit Benzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  lohnt bei der oben beschriebenen Apparatur nicht. Leitet man 250 l Restgas aus Versuch 71 durch 800 cm<sup>3</sup> Benzol, so enthält das Reaktionsprodukt

nur	100-125 <sup>o</sup>	0 %
	125-150 <sup>o</sup>	1 %
	150-160 <sup>o</sup>	5 %
	über 160 <sup>o</sup>	1 %

Andererseits erfährt das einmal bei  $50^\circ$  gebildete Reaktionsprodukt keine Änderung in seiner Zusammensetzung, wenn es mit seinem Kontaktöl weitere 3 Std. auf  $60^\circ$  erwärmt wird. (Nr.64 u.65)

Eine merkliche Verschiebung der Siedegrenzen dagegen ist zu beobachten, wenn ein bei 40° gewonnenes Reaktionsprodukt mit Benzol vermischt und mit seinem Kontaktöl zusammen 2 Std. bei 40° gerührt wird (Vers. Nr. 57): Der bis 170° siedende Anteil steigt von 24 auf 45 %, der über 170° siedende dagegen fällt von 76 auf 55 % . - Erfolgt diese Nachbehandlung mit dem vorher gebildeten Kontaktöl ohne Benzolzugabe bei 80° (Vers. 68), so ist der Effekt ebenfalls deutlich:

	vorher	nachher
100-150°	8 %	1 %
150-160°	20 %	38 %
160-190°	37 %	60 %
über 190°	<u>35 %</u>	<u>1 %</u>
	100 %	100 %

Eine ähnliche Umlagerung wird erreicht, wenn das bei 40° primär hergestellte Gemisch der Alkylbenzole mit Benzol versetzt und mit seinem Kontaktöl 2 1/2 Std. auf 80° erhitzt wird (Nr. 69):

	vorher	nachher
100-150°	15,5 %	10,9 %
150-160°	17,2 %	35,2 %
160-230°	56,3 %	42,4 %
über 230°	<u>9,0 %</u>	<u>2,5 %</u>
	100,0 %	100,0 %

Das Kontaktöl wird naturgemäß mit gutem Erfolg durch frisch- $AlO_3$  ersetzt. (Nr. 76)

Der Erfolg liegt also in der Richtung einer Zugabe von Benzol, Erhöhung der Temperatur und Zugabe von frischem  $AlO_3$ .

#### IV.

#### Einfluss der $HCl$ auf die Anlagerung.

Der Zusatz von getrockneter Salzsäure bedeutet eine Belastung für Betrieb und Katalysator. Um zu erkennen, ob sie unter die bisher angewandten Mengen wesentlich vermindert oder überhaupt völlig entbehrt werden kann, wurden die auf Anl. 8 verglichenen Versuche 51, 52, 53 durchgeführt. Sie entsprechen dem Typ der Gruppe II = Vorlage von (8 g)  $AlO_3$ , und deren Ergänzung alle 4 Std. durch Zusatz von weiteren 8 g . Mit fortschreitender Entleerung der Gasolfiasche stieg der Propylengehalt etwas an. Der Vergleich zeigt, dass die je 1 g

11631

$AlCl_3$  gewonnene Menge Monopropylbenzol bzw. Gesamtmenge Alkylbenzol von dem Zusatz der  $HCl$  nicht beeinflusst war. Beachtlich ist der Rückgang der Kontaktölmenge mit Verminderung der  $HCl$ . Die Salzsäure kann also bei dem Verfahren offenbar ohne weiteres ganz entbehrt werden.

**Ausblick.**

Bei einer etwaigen Fortführung der Untersuchungen sollte das Gasol nur aus der flüssigen Phase entnommen werden, damit sich auch für diese Reaktionskomponente konstante Verhältnisse ergeben, die eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse ermöglichen. - Die Ausnutzung des Gasols müßte durch Abänderung des Reaktionsgefäßes verbessert werden; es unterliegt keinem Zweifel, daß eine intensive Durchmischung von Kontaktöl, Gas, Benzol von großer Bedeutung ist. Mittel hierzu sind die richtige Wahl der Gefäßform, des Rührers und der Umdrehungszahl.

Für das Benzol gilt: Ein gewisser Überschuss ist zur Rückbildung der Polyform in die Monoalkylbenzole notwendig. Jedoch nehmen mit den geübten Überschussmengen die  $AlCl_3$  Verluste zu, da sich dieses in Benzol löst. Es müßte festgestellt werden, wie sich die Löslichkeit mit der Temperatur ändert.

Da Feuchtigkeit grundsätzlich schadet, sind alle Komponenten gut zu trocknen. Wie weit mitgerissene Glycerindämpfe dem Kontakt schaden, müßte noch festgestellt werden.

Ein Durchleiten von  $HCl$  während der Umsetzung scheint sich zu erübrigen. Dies schließt jedoch die Möglichkeit nicht aus, daß das Kontaktöl für sich durch  $HCl$  reaktiviert werden könnte. Gegebenenfalls sind Zusätze zum  $AlCl_3$  zu probieren, wie  $BiCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $PbCl_2$ . Da alternierendes Kontaktöl vorwiegend höher siedende Polyalkylverbindungen bildet und diese sich mit Frisch- $AlCl_3$  zur Monoform rückverwandeln lassen, scheint ein Gegenstromverfahren naheliegen. Um nicht auch frische Anteile zu verlieren, wird nach mehrfacher Behandlung mit Gasol das so entstandene Produkt als letzte Staffel mit Frisch- $AlCl_3$  umgesetzt.

S. Anlagen:

Die. Cl.

*R. Clax*

5 Versuche mit vorgelegten 25 g  $AlO_3$ , ohne Erneuerung des Kontaktes

Allen 5 Versuchen gemeinsame Bedingungen waren:

25 g  $AlO_3$  vorgelegt, keine weitere Zugabe

400 cm<sup>3</sup> getrocknetes Benzol/Std.

6 g  $HCl$ /Std.

	Nr.61	Nr.62	Nr.63	Nr.65	Nr.68
<del>Sonder-Beding-</del> <del>ungen</del>					
Temperatur	60°	60°	60°	40°	40°
Gasol/Std.	72 l	67 l	79 l	80 l	82 l
" /Flasche	entleert sich				frisch
" Vol.-% $C_5H_6 + C_4H_8$	35-36%	35-37%	36-37%	37-42%	30-32%
Dauer /Std.	12	20	20	20	12
absorbierter Gasolanteil	23 %	42 %	29 %	33 %	23 %
Je 1 g $AlO_3$ er- haltenes Alkyl- benzol ohne frei- es Benzol					
100-125°	2,8 g	12,5g	12,1g	7,5 g	1,8 g
125-150°	30,4	34,2	16,6	1,7	2,3
150-160°	5,8	16,6	17,7	3,7	15,1
160-170°	1,5	4,8	9,8	15,3	10,7
170-190°	2,-	5,6	11,3	17,0	5,2
190-250°	2,7	6,8	17,3	15,2	9,4
Restd. 250°	0,6	2,1	8,6	10,5	3,5
Alkylbenzole	45,8 g	82,2 g	93,4 g	70,9 g	48,0 g

2 weitere Versuche mit vorkatalysiertem 25 g  $AlCl_3$ , ohne Erneuerung des Kontakts.

Beiden Versuchen gemeinsame Bedingungen waren:  
 25 g  $AlCl_3$  vorgelegt, keine weitere Zugabe  
 200 cm<sup>3</sup> getrocknetes Benzol/Std.  
 6 g HCl/Std.  
 60°C Temperatur

	Nr. 70 niederer Gasoldurch- satz	Nr. 71 höherer Gasol- durchsatz
Gasol je Std.	31 l	60 l
" Vol% $C_6H_6 + C_4H_8$	34,6 %	34,2 %
Dauer	28 Std.	28 Std.
absorbierter Gasolanteil	45 %	31 %
Je 1 g $AlCl_3$ erhaltenes Alkylbenzol		
100-125°	1,4 g	5,2 g
125-150°	3,-	5,2
150-160°	25,1	23,1
160-170°	9,-	21,5 l
170-190°	5,6	11,7 l
190-230°	210° 3,5	20,7 l
Std. 230°	210° 2,4	5,6 l
Alkylbenzole	50,- g	97,- g

**Verteilung des Alkylbennols in Abhängigkeit von der Temperatur (S. 21)**  
**in Abhängigkeit von der Temperatur (S. 21)**

Die Werte beziehen sich auf Versuch Nr. 65 (vgl. S. 21) und geben die Gesamtanteile aus vorgelegtem 25 g  $AlCl_3$  wieder.  
Gesamtmenge  $574 = 20$  Sd.

	1-3. Sd.	4-7. Sd.	8-11. Sd.	12-15. Sd.	16-20. Sd.
erhaltenes Alkylbennol in g	6	6	6	6	6
100-125°	60	25	34	21	
125-150°	209	110	85	66	
150-160°	94	227	99	30	
160-170°	34	74	91	47	
170-190°	35	85	39	74	
190-230°	25	151	192	88	
Rest. 230°	20	40	67	88	
<b>Summe</b>	<b>471 g</b>	<b>700 g</b>	<b>678 g</b>	<b>375 g</b>	
erhaltenes Alkylbennol in Anteilen	%	%	%	%	%
100-150°	56	19	27	14	
150-160°	20	32	13	8	
160-230°	20	43	28	23	
Rest. 230°	4	6	10	23	
<b>Summe</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>	

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

11635 003122

Anlage A

Ausnutzung des als Fischerbenzol eingesetzten Propylens.

Es wird angenommen, daß der mit 95 %iger Schwefelsäure in Gasol gefundene Olefinanteil ganz aus Propylen besteht. Tatsächlich schwankt er in weiten Grenzen.

100 l  $C_3H_6$  entsprechen 175 g  $C_3H_8$  bzw. 500 g Propylbenzol. Die Werte sind geordnet nach fallender Ausnutzung. Bei jedem Versuch waren 25 g  $AlO_3$  eingesetzt.

	Nr.70	Nr.68	Nr.71	Nr.65	Nr.62	Nr.61	Nr.56
<b>Bedingungen</b>							
Temperatur	60°	40°	60°	60°	60°	60°	40°
Benzol $cm^3/h$	200	400	200	400	400	400	400
Gasol insges.l	860	982	1673	1587	1749	868	1591
" 1/Std.	31	82	60	79	87	72	80
" Vol% $C_3H_6 + C_4H_8$	34,6	33,5	34,2	36,7	36,2	35	38,9
<b>erhalten</b>							
Fraktion 150-160° Propylbenzol auf 100 l $C_3H_6$	210	115	101	76	65	46	15

Durchschrift

Dauer Versuch mit Fischer Gasol unter Erhitzung des  $AlCl_3$  (Nr. 73)

50 g  $AlCl_3$  waren vorgelegt, 5 g  $AlCl_3$  alle 4 Std. wurden zugefügt.  
t = 60° . Stets 200 cm<sup>3</sup> Benzol/Std., Gasmenge wurde variiert;  
die gleiche Flasche reichte für Versuch Nr. 68-73.

	1. Abschnitt	2. Abschnitt	3. Abschnitt	4. Abschn.
Gasdurchsatz l/h	30	40	50	30
" % $C_2H_6 + C_4H_{10}$ vorher	35,2	34,9	35,1	35,5
" % " nachher	2,2	2,5	2,4	2,5
" absorb. Anteil	35 %	30 %	30 %	36 %
$AlCl_3$ insgesamt ber.	51 g	51 g	36 g	34 g
Dauer	36 Std.	36 Std.	24 Std.	24 Std.

Gewonnenes Alkylbenzol

a) g insges. / je 1g $AlCl_3$	1. Abschnitt		2. Abschnitt		3. Abschnitt		4. Abschn.	
100-125° siedend	45	0,9	131	2,6	120	3,3	59	1,7
125-150°	146	2,9	165	3,2	111	3,1	77	2,3
150-160°	1043	20,4	1276	25,0	756	21,0	364	10,7
160-170°	223	4,4	448	8,8	452	12,5	497	14,6
über 170°	237	4,6	556	11,0	614	17,0	409	12,1
Summe	1694	33,2	2576	50,6	2053	56,9	1406	41,4

b) Aufteilung in

Gew. %	1. Abschnitt	2. Abschnitt	3. Abschnitt	4. Abschn.
100-125°	3 %	5 %	6 %	4 %
125-150°	9	6	5	6
150-160°	61	50	37	26
160-170°	13	17	22	35
über 170°	14	22	30	29
	100 %	100 %	100 %	100 %

Dauerversuche mit Fischer- und Ruhrgasol unter Erregung  
des  $AlCl_3$

Gemeinsame Bedingungen waren

200 cm<sup>3</sup> Benzol/Std.

Temperatur 60°C

HCl Zusatz 6 g/Std.

$AlCl_3$  je 4 Std. 4-6 g zugesetzt

	Fischer gasol		Ruhr gasol		
	Nr. 74	Nr. 78	Nr. 79	Nr. 80	Nr. 81
Gasol Flasche für Versuch	73-78		Versuch 79-83		
" 1/Std.	48	47	50	40	40
" $C_7H_8 + C_4H_8$ vorh. %	28,8	38,0	30,7	54,3	55,6
" " nachh. %	2,8	1,4	6,7	3,5	8,2
$AlCl_3$ zuerst vorgel. g	5	50	50	25	8
Gasol absorbiert. Ant.	22	45	44	52	52
<u>Gewonnene Alkylbenzol</u>					
a) je 1 g $AlCl_3$					
100-125°	2,9g	0,3g	3,3g	3,7g	3,3 g
125-150°	2,4	0,1	4,5	5,1	4,1
150-160°	16,2	0,2	16,6	13,7	16,9
160-170°	12,9	3,2	4,9	3,9	6,1
über 170°	13,4	10,3	17,9	12,3	19,1
Summe d. Alkylbenzole	47,8	14,1	47,2	38,7	49,5
b) Aufteilung i. Gew. %					
100-125°	6 %	2 %	7 %	10 %	7 %
125-150°	5 %	1	10	13	8
150-160°	34	1	35	35	34
160-170°	27	23	10	10	12
über 170°	28	73	38	32	39
	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

Durchschrift