

26.11.40

~~000000~~ 6450

Sekretariat Hg.	
Eingang:	30. 11. 1940
Lfd. Nr.:	1025
Beantw.:	6

Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dipl.-Ing. v. Asbeth
Dr. Schuff
Dr. Velde
Dr. Goethel

Über die Herstellung von Olen aus Erdölprodukten der
Benzin-Druckkathode (1. Fortsetzung).

Die erste Zusammenfassung über unsere, in der obigen Richtung durchgeführten Versuche geben wir am 31. Oktober ds.Js. Aus diesem Bericht ist ersichtlich, dass sich für die Vorbehandlung des durch eine hohe OH Zahl gekennzeichneten Benzins folgende Mittel gut bewähren:

- a) NaHSO_3 , dann Natrium
- b) Siliciumtetrachlorid, SiCl_4
- c) Mit HgCl_2 aktiviertes Aluminium.

Unterlassen sind die Vorbehandlungs- und Synthes-Versuche in der am Schluss des ersten Berichtes skizzierten Richtung weiter fortgesetzt worden. Sie ergaben weitere interessante Möglichkeiten, die OH-Zahlen im Benzin zu senken und praktisch das gesamte olefinische Material in ein Schmieröl von vorzüglicher Fellhöhe umzusetzen. Das entsprechende Zahlenmaterial ist in dem beigefügten Anlagen 1 bis 3 enthalten.

1.) Olen 9. 3. Mollens Niederdruck. Benzolbenzin-
lauf 1 + 3. 4./5.10.40 (Anl. 1)

Das vorliegende Niederdruck-Benzin hat eine überaus tiefe OH-Zahl = 2,5, steht also einem normalen Crackbenzin so nahe, dass es einer intensivierten Vorbehandlung nicht bedarf. In der Tat liefert es auch nach Schütteln mit

Chlorcalcium unter reichlicher Kontaktbildung, eine hohe Oleumbente, die durch Abdestillieren des Benzins über aktivierten Al oder über SiCl_4 bis 200° nicht weiter gesteigert werden kann. Die Polhöhe der 3 Vergleichsstile liegt um 1,75.

2.) Ofen 10. 10. Füllungs Mitteldruck. Benzins Kreislauf
1 + 3. 2./3.10.40 (Anl. 2.)

Es handelt sich um eine spätere Produktion aus der gleichen Offenfüllung, über die wir am 31.10.40 unter Punkt 5 und 6 berichteten. Untersucht wurden verschiedene übereinanderliegende Destillationsstreifen, lediglich nach Schütteln mit CaCl_2 . Lt. Anl. 2 nehmen mit steigender Siedelage die Oleringehalte ab, die OH Zahlen dagegen zu:

<u>Fraktion</u>	<u>Oleringehalte nach</u> <u>Katzenberg</u>	<u>OH-Zahlen</u>
bis 150°	65 %	13
150 - 220°	50 %	34
220 - 275°	33 %	36,5

Wie ersichtlich, erfahren diese OH Zahlen durch die Einwirkung des CaCl_2 nur eine geringfügige Senkung; bei der Synthese bildet sich daher kein Kontaktöl, und die Anbente an n-Öl bleibt niedrig. Der Versuch, das Benzin durch Überleiten als Gas über Kupferdrahtnetz bei 200° zu verbessern, brachte keinen Erfolg.

3.) Ofen 10. 10. Füllungs Mitteldruck Benzins Kreislauf
1 + 3 14./15.10.40 (Anl. 3.)

Ein unter gleichen Bedingungen wie 2.) hergestelltes, nur später gewonnenes Benzin gab und Veranlassung, noch einmal die guten Ergebnisse mit HCl_2 -aktiviertem Al bzw. mit

SiCl_4 zu bestätigen. Mit beiden Substanzen sinkt die OH Zahl auf Null. Die nachfolgende Synthese ergibt gute Ölausbeuten, liefert reichlich Kontaktöl und erfasst alle Olefine. Bemerkenswert ist, dass die Jodzahlen der Öle eine Senkung erfahren, wenn das Ausgangsmennin anstelle von CaCl_2 mit aktiviertem Al oder SiCl_4 behandelt wurde:

	Bericht 31.10. <u>Anl. 4</u>	Bericht 31.10. dieser Bericht <u>Anl. 4</u>	<u>Anl. 5</u>
CaCl_2	62	37	60
SiCl_4	50	21	34
aktiv. Al	49	15	20

4.) 500 l aus Ofen 9 und 10. Co-Kontakt. Mitteldruck und Niederdruck (Anl. 4 und 5)

Eine umfangreiche, noch nicht abgeschlossene Reihe befasst sich mit der Verarbeitung eines Mischproduktes, das aus den Ofen 9 und 10 stammt. Als Ausgangsmaterial diente stets das bis 200° abdestillierte Mennin. Da es uns in erster Linie wichtig erschien, grundsätzlich die verschiedenen Möglichkeiten einer wirksamen Mennin-Verbehandlung abzugreifen, haben wir unter Hintansetzung einer für den Betrieb geeigneten Methode zunächst die behandelten Mennine einfach von dem betreffenden Zuckte bis 200° unter Nühren abdestilliert. Es bedeutet dies also, dass die niedrig siedenden Anteile des Mennins verhältnismäßig am wenigsten der Einwirkung der Zuckte ausgesetzt waren und dass die Einwirkungsdauer mit steigender Siedelage zunahm. Anlage 4 bringt die wirksamen, Anlage 5 die unwirksamen bzw. unbefriedigenden Zuckte.

Erfolgreiche Verbehandlung (Anl. 4) Es bewährten sich ausser dem mit Sublimat aktivierten Aluminium noch

Zinkchlorid ZnCl_2
Phosphorpentachlorid PCl_5
Zinn-tetrachlorid SnCl_4

Bei allen diesen Substanzen Masserte sich die eintretende Reaktion durch eine starke Erwärmung des Benzins. In der grossen Linie gesehen, laufen Ölausbeute und Rückgang in der Konzentration der Restolefine miteinander parallel:

Zusatz	Ausbeute n-Öl	Olefine im Restbenzin
aktiv. Al	49,5 %	3 %
Zn Cl_2	49,4 %	6 %
PCl_5	42,8 %	7 %
SnCl_4	42,7 %	15 %

Günstig erscheint, dass bei aktiv. Al das gebildete Kontakt-Öl sich offenbar wiederholt verwenden lässt. (3014/3).

Nach der Literatur neigt Zinkchlorid besonders leicht zur Verschiebung der Doppelbindung. Bei den gewählten Bedingungen ist dieser Gefahr begegnet; denn das so hergestellte Öl hat eine unverändert günstige Polhöhe von 1,68. - Bei PCl_5 überrascht der hohe Conradsentest von 0,50 %. Die Werte für $\text{NZ} = 1,35$ und $\text{VZ} = 3,53$ weisen auf die Bildung von Phosphorsäureverbindungen im Öl hin. Diese lassen sich jedoch durch eine erhöhte Gabe von Zinkoxyd & Tonsil zerstören. Am wenigsten kommt für die betriebliche Verwendung wohl die Zinnverbindung in Frage; denn erstens ist sie devisenbelastet, zweitens destilliert sie bei dem niederen Siedepunkt des SnCl_4 = 114°C leicht mit über.

Unbefriedigende Vorbehandlung (Anl. 5), Hier sind zu nennen: HCl aktivierte Metalle wie Fe, Cu, Zn, Al, Chloride des Mg, Ca, Fe, auch $\text{Sr}(\text{OH})_2$, K-Alaun, Na-Acetat. In allen Fällen bildet sich kein Kontaktöl und bleibt die Konzentration der Olefine hoch.

3463
~~000002~~

Zusammenfassung

Nach unserem ersten Bericht vom 31.10.40 führt die Vorbehandlung des unter Druck hergestellten Benzins mit H₂SO₄ + H₂ aktivierten Al oder BiCl₃ zu einer wesentlichen Steigerung der Ölausbeute unter gleichzeitiger Bildung von Kontaktöl. Nach der vorliegenden Arbeit sind fernerhin ZnCl₂, FeCl₃ und SnCl₄ für die heisse Vorbehandlung des Benzins geeignet. Durch diese Vorbehandlung werden anscheinend Benzinbestandteile von Alkoholcharakter, die die Ölsynthese stören, durch Alkoholatbildung, Aufspaltung in Olefin und Wasser u.dgl. entfernt. Es sind noch eine Reihe Vorbehandlungen des Benzins durchgeführt worden, über deren Ergebnis wir nach Abschluss berichten werden. Auch lag es nahe, eine Aufspaltung der Alkoholate dadurch herbeizuführen, dass man die Produkte der Benzindrucksynthese dampfstromig bei geeigneter Temperatur über Silicagel, Tonerdehydrat bzw. Tonscherben leitet. Bei der Benitzung des ersten Kontaktes fiel ein Öl mit einer Polhöhe von 2,49 an. Es war also Verlagerung der Doppelbindung oder Isomerisierung zu verzweigten Ketten eingetreten. Das Überleiten von Benzin über Silicagel lässt sich demnach anscheinend wenn nicht zur Erhöhung der Ölausbeute, so doch für die Verbesserung der Klopfestigkeit von Benzin mittels Isomerisierung verwenden.

Clar

Anlagen:

Ofen 9. 3. Füllung Nieddr. Wassergas Kreislauf 1 + 3
4/5.10.40

					2999
Vers.-Nr.	Vorbehandlg.	Fraktion Analyse	Synthese AlCl ₃ , Ktöl Bader	Ktölbildg. Restolef.	Restöl Analyse
2999/1	mit 5 % CaCl ₂ 10 Std. schmelzen	bis 200° 66 % Olef. OHZ.=2,7	5 % AlCl ₃ 11 Std. 95°	10,3 % Ktöl 1 % Restöl.	51,1 % V ₅₀ = 17,6 VPH = 1,74 Johd= 30
2999/2	10 % HgCl ₂ - aktiv, Al bis 200° destillieren	bis 200° 74 % Olef. OHZ.=2,5	5 % AlCl ₃ 11 Std. 95°	15,1 % Ktöl 4 % Restöl.	48,5 % V ₅₀ = 20,6 VPH = 1,77 Johd= 12
2999/3	5 % Si Cl ₄ bis 200° ab- destillieren	bis 200° 67 % Olef. OHZ.=2,5	5 % AlCl ₃ 11 Std. 95°	7,4 % Ktöl 1 % Restöl.	51,5 % V ₅₀ = 19,7 VPH = 1,73 Johd= 12

Ofen 10. 10. Füllung Mitteldr. Kammer. Kreislauf 1 + 2
2./3.10.40.

2998

Vers.Nr.	Vorbehandlg.	Fraktion Analyse x)	Synthese AlCl ₃ , Ktöl Dauer	Ktölbildg. Restolef.	Restöl Analyse
2998/1	mit 5 % CaCl ₂ 10 Std. schüt- teln	bis 150° 65 % Olef. OHZahl v=13 OHZahl n=9,2 gewaschen	5 % AlCl ₃ 11 Std. 65° ob.Schicht	0 Ktöl -	21,9 % V ₅₀ = 20,6° VPH = 1,77 Jodn. = 51
2998/2	"	150 - 220° 50 % Olef. OHZ v.=34 OHZ n.=18,3	5 % AlCl ₃ 11 Std. 95° ob.Schicht gewaschen	0 Ktöl 26 % Resto.	15,1 % V ₅₀ = 12,8° VPH = 1,49 Jodn. = 48
2998/3	"	220 - 275° 35 % Olef. OHZ v.=36,5 OHZ n.=33	5 % AlCl ₃ 11 Std. 95° ob.Schicht gewaschen	0 Ktöl 17% Resto.	17,6 % V ₅₀ = 9,-° VPH = 1,40 Jodn. = 43
2998/4	Gasphase über Cu 200°	bis 150° 63 % Olef. OHZ = 27	5 % AlCl ₃ 10 Std. 95°	0 Ktöl 48 % Resto.	21,5 % V ₅₀ = 16,9 Jodn. = 53 Stockp. = 25°

x) v. = vor der Vorbehandlung
n. = nach der Vorbehandlung

Ofen 10. 10. Füllung Mitteldr. Wassergas Kreislauf 1 + 3
14./15.10.40.

3013

Vers.-Nr.	Vorbehandlg.	Fraktion Analyse	Synthese AlCl ₃ , Ktöl Dader	Ktölbildg. Restolef.	Restöl Analyse
3013/1	mit 5 % CaCl ₂ 10 Std. schüt- teln	bis 200° 62 % Olef. OHZ.= 17	5 % AlCl ₃ 10 Std. 95°	0 Ktöl 48 % Restöl.	17,6 % V ₅₀ = 13,7 VPH = 1,77 Jodn= 60
3013/3	10 % HgCl ₂ - aktiv.Al, bis 200° ab- destillieren	bis 200° 65 % Olef. OHZ.=0,-	2,5 % AlCl ₃ Ktöl 2999/2 10 Std. 95°	9.1 Ktöl 1 % Restöl.	42,5 % V ₅₀ = 10,4 VPH = 1,76 Jodn= 38
3013/2	4 % SiCl ₄ bis 200° ab- destillieren	bis 200° 60 % Olef. OHZ.=0,-	5 % AlCl ₃ 10 Std. 95°	15,8 % Ktöl 2 % Restolef.	36,8 V ₅₀ = 12,6 VPH = 1,73 Jodn= 34

Erfolgreiche Vorbehandlung.
500 l aus Ofen 9 und 10. Co-Kontakt. Mitteldruck und
Niederdruck.

Stets Fraktion bis 200°

3014					
Vers.Nr.	Vorbehandlg. bis 200° abd.	Rs-Analyse	Synthese AlCl ₃ Ktöl Dader	Ktölbildg. Restolef.	Restöl Ansbente Analyse
3014/3	über HgCl ₂ - aktiv. Al starke Wärme- tönung	63 % Olef. OHZ = 2	2,5 % AlCl ₃ Ktöl 3013/3 10 Std. 95°	5,9 % Ktöl 3 % Restol.	49,3 % V ₅₀ = 9,2° VPH = 1,65 Stpht. = -56° Conradson = 0,01
3014/8	über 8 % SnCl ₄ starke Wärme- tönung	63 % Olef. OHZ = 6	5 % AlCl ₃ 10 Std. 95°	6,3 % Ktöl 6 % Restol.	49,4 % V ₅₀ = 9,7° VPH = 1,68 Stpht. = -54° Conradson = 0,01
3014/12	über 10 % PCl ₅ starke Wärme- tönung	63 % Olef. OHZ = 4	5 % AlCl ₃ 10 Std. 95°	15,-- % Ktöl 7 % Restol.	42,8 % V ₅₀ = 9,4° VPH = 1,67 Stpht. = -47° Conradson = 0,25
3014/14	über 10 % SnCl ₄ starke Wärme- tönung	65 % Olef. OHZ = 10	5 % AlCl ₃ 10 Std. 95°	4,8 % Ktöl 15 % Restol.	42,7 % V ₅₀ = 16,8° VPH = 1,61 Stpht. = -36° Conradson = 0,10

Unbefriedigende Vorbehandlung.

**500 l aus Ofen 9 und 10, Co-Kontakt, Mitteldruck und
Niederdruck**

Stets Fraktion bis 200°

Vers.Nr.	Vorbehandlg.	Bz-Analyse	Synthese AlO ₃ , Ktöl Dader	Ktölbildg. Restöl.	3014 Restöl Ausbeute V ₅₀
3014/6	Über 10 % HCl- aktiv. Zn bis 200° destill.	66 % Olef. OHZ = 34	5 % AlO ₃ 10 Std. 95°	0 Ktöl 56 % Restöl.	14,5 % V ₅₀ = 22,8
3014/5	Über 10 % HCl- aktiv. Al bis 200° abdest.	64 % Olef. OHZ = 33	" "	0 Ktöl 53 % Restöl.	16,9 % V ₅₀ = 28,7°
3014/11	mit 10 % Br (OH) ₂ 4 Std. 60°	64 % Olef. OHZ = 34	" "	0 Ktöl 52 % Restöl.	20,4 % V ₅₀ = 21,3°
3014/4	mit 10 % Fe red. bis 200° abdest.	63 % Olef. OHZ = 34	"	0 Ktöl 52 % Restöl.	21,3 % V ₅₀ = 23,8°
3014/2	keine	63 % Olef. OHZ = 34	" "	0 Ktöl 52 % Restöl.	22,8 % V ₅₀ = 23,1°
3014/16	Über 10 % ge- trocknet. K-A- laun bis 200° abdest.	66 % Olef. OHZ = 31	"	0 Ktöl 52 % Restöl.	22,8 % V ₅₀ = 21,7°
3014/15	Über 10 % ge- schools. Na- Acetat bis 200° dest.	66 % Olef. OHZ = 30	" "	0 Ktöl 50 % Restöl.	23, - % V ₅₀ = 23,7°

Vers.Nr.	Vorbehandlg.	Bz-Analyse	Synthese AlCl ₃ , Ktöl Badew	Ktölbildg. Restolef.	Restolef. Ausbeute V ₅₀
3014/10	über 10 % Sr(OH) ₂ bis 200° abdest.	65 % Olef. OHZ = 37	5 % AlCl ₃ 10 Std. 95°	0 Ktöl 50 % Restol.	24, - % V ₅₀ = 20,6°
3014/1	mit 5 % CaCl ₂ 8 Std. schüt- teln	62 % Olef. OHZ = 15	5 % AlCl ₃ 10 Std. 95°	0 Ktöl 44 % Restol.	25,9 % V ₅₀ = 24,2°
3014/7	Gasphase 200° über Cu leiten	65 % Olef. OHZ = 34	" "	0 Ktöl 49 % Restol.	27,5 % V ₅₀ = 25, - °
3014/13	über 8 % ge- trocknet MgCl ₂ bis 200° dest.	66 % Olef. OHZ = 25	" "	0 Ktöl 45 % Restol.	33,6 % V ₅₀ = 23,1°
3014/9	über 10 % was- serfreien Fe Cl ₃ bis 200° destill.	65 % Olef. OHZ = 12	" "	0 Ktöl 32 % Restol.	37,1 % V ₅₀ = 19,7°