

3450 - 30/5.01 - 21

Collected Experimental

WORK ON LUBRICATING
OIL SYNTHESIS

Oberhausen-Holten, den 9. Januar 1945
31/3e.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Schuff
Dr. Goethel

Betrifft: Umsetzung von Crackbenzin in Reihensynthesen
zu Rückstandsölen, die 50 % 50er Brightstock
enthalten.

In umfangreichen Versuchen haben wir nachgewiesen, daß man bei der Herstellung von Ölen aus Crackbenzin je nach den Synthesebedingungen die Viskosität des n-Öles weitgehend - von $V_{50} = 4^{\circ}E$ bis $38^{\circ}E$ - variieren kann. Was die höchstviskosen Öle betrifft, ist die Gewinnung eines Produktes von $38^{\circ}E$ an die Einhaltung folgender Bedingungen geknüpft: 4 % $AlCl_3/100$ Bz bei etwa 66 % Olefinen, 100 % Kontaktölvorlage, Temperaturfolge bei der Polymerisation 12 Std. 15° , dann 2 Std. $50^{\circ}C$. Man muß hierbei gewisse Nachteile und Erschwernisse in Kauf nehmen; 1) den Einsatz hoher Katalysatormengen, 2) die Einhaltung einer tiefen Temperatur, die zusätzliche Kühlvorrichtungen voraussetzt, 3) den Anfall von viel Kontaktöl = mehr als 10 %, das gesondert aufgearbeitet werden muß.

Unter diesen Umständen erschien es angezeigt, die Anforderungen an die Viskosität herabzusetzen und sich mit einem Rückstandsöl (n-Öl) zu begnügen, das nicht 85 - 90 %, sondern nur etwa 50 % Brightstock von der Viskosität $V_{50} = 5^{\circ}E$ enthält. Entsprechende Versuche sind in dem vorliegenden Bericht (Anlage 1 - 3) zusammengestellt. -

Um einen genauen Vergleich zu haben, diente als Ausgangsmaterial das gleiche Crackbenzin, aus dem das 38er Öl hergestellt war und das nur wenig Kühlbenzin enthielt. Seine Hauptdaten waren: es siedet bis 105° 5 %, bis 190° 50 %, bis 230° 95 Vol.-% SKZ = 180,9, Olefine = 66 - 68 %, $d_{20} = 0,750$, NZ = 0,01, VZ = 0,54, OH-Zahl = 1,7. Das Benzin war vor der Umsetzung

kalt mit Natronkalk und Tonsil geschüttelt worden; diese Maßnahme war besonders notwendig, da das Material längere Zeit gelagert hatte.

50

Bei allen Synthesen betrug die Kontaktölvorlage 100 %; im einzelnen erhielten wir:

Einsatz 2,2 % AlCl_3 (Anlage 1).

Da eine Viskosität in der Größenordnung von 20 - 25°E angestrebt wurde, war eine Senkung der AlCl_3 -Zugabe unter 4 % angebracht. Wir begannen mit 2,2 % je 100 Benzin, kühlten während 12 Stunden auf exakt +15°C und erhitzen dann das Polymerisationsgemisch 2 Stunden lang auf 50°C. Die erste Reihe von fünf Synthesen, Nr. 8 - 12, ergab im Mittel ein n-Öl von $V_{50} = 19,9^\circ\text{E}$ mit ca. 49 % Brightstockanteilen $V_{50} = 50^\circ\text{E}$. Da die Ausbeute sank, frischen wir den bereits häufig angewandten Katalysator bei Nr. 14 durch eine Heißsynthese von konstant 50°C wieder auf. Trotzdem sanken Ausbeute und Viskosität weiter ab (Nr. 15 und 16); diese rückläufige Bewegung setzte sich bei Nr. 17 - 20 fort. Offenbar genügten die AlCl_3 -Mengen von 2,2 % nicht, um das gewünschte Öl mit 50 % Brightstockanteilen laufend zu erzeugen.

Einsatz 2,5 % AlCl_3 (Anlage 2).

Die Steigerung der AlCl_3 -Zugabe auf 3,7 T/100 Olefine erhöhte den Brightstockanteil auf 55 % (Versuchsreihe 3615/4 - 7). Dieser Wert blieb, wenn man die Synthesetemperatur von 15° auf 25°C erhöhte! Man kommt also mit einer geringeren Kühlung des Reaktionsgemisches auf (Nr. 2626/3 - 5 und 8 - 13). Die Kontaktölbildung sank auf etwa 7 %. Besonders wirksam erwies sich die Maßnahme, wenn von dem durch längere Lagerung verharzten Benzin 10 % Rückstand durch Destillation abgetrennt wurden: Die Viskosität V_{50} stieg auf 24,4°E, der in der Molekulardestillation erhaltene Brightstockanteil auf etwa 60 % (Versuch 3626/16 - 21 als Mittel von sechs Synthesen). -

Wie erwartet, sank die Viskosität auf 16 - 18°E, wenn von 30° oder 40° beginnend höhere Temperaturen bei der Synthese angewandt wurden (3635/2 - 5 und 3620/3 - 7).

Einsatz 2,7 % AlCl₃; zusätzliche Maßnahmen.

(Anlage 3)

Verstärkt man die Menge des Katalysators auf 4 T. AlCl₃/100 Olefine und polymerisiert das Kohlenwasserstoffgemisch 12 Std. bei 15°, dann 2 Std. bei 50°, so bildet sich im Mittel von sechs Synthesen ein n-Öl von 22,8°E; dies entspricht einem Brightstockgehalt im Öl von ca. 57 % (Versuch 3615/24 - 29). -

In Anbetracht des reichlichen Katalysatoreinsatzes kann die Temperatur im Ablauf der Synthese ohne Schaden bis 75° erhöht werden (3615/30 - 33). Selbst eine Steigerung der anfänglichen Polymerisierungstemperatur auf 30° ermöglicht noch die Gewinnung eines 21-grädigen n-Öles (Nr. 3681/2 - 5).

Die Reinigung des Benzins, namentlich von den durch die OH-Zahl 1,7 angezeigten alkoholischen Bestandteilen, mittels Natriummetall brachte nicht die erwartete Verbesserung (3682).

Eine Zugabe von aktiviertem Aluminium während der Synthese senkte die V_{50} auf 18,1°E (3639).

Abschließend ist zu den Versuchen Anlage 1 - 3 Folgendes zu sagen:

Die Zahlen liegen aus zwei Gründen auf der sicheren Seite: 1) wurde ein älteres, länger gelagertes Crackbenzin verwendet, das bei der Polymerisation erst nach erneuter Destillation und Entfernung der harzreichen, hochsiedenden Rückstände seine volle Wirkung entfaltet, 2) fehlten dem an sich ungewöhnlichen Ausgangsmaterial die tiefsiedenden kurzen Ketten, die in der Synthese bevorzugt hochviskose Öle liefern. - Ein frisches, normal siedendes Benzin stand derselbst nicht zur Verfügung.

Zusammenfassung

s. nächste Seite

- 4 -

Zusammenfassung

Nach den vorliegenden, 50 Synthesen umfassenden Versuchen erhält man aus Crackbenzin ein n-Öl $V_{50} = 20 - 22^{\circ}E$ mit 50 - 55 % Brightstockanteilen $V_{50} = 50^{\circ}E$ auf folgendem Wege:

100 % Kontaktöl vorlegen,

4 T. AlO_3 /100 T. Olefine zusetzen,

12 Std. auf $20 - 25^{\circ}C$, dann 2 Std. auf 50° erhitzen.

Um das Kontaktöl nach langem Gebrauch zu aktivieren, empfiehlt es sich, bisweilen eine Heißsynthese von $50 - 70^{\circ}C$ einzulegen.

Olten

Anlagen

Leihensynthesen bei Einsatz von 2,2 % AlCl₃.

Bedingungen: 2,2 T. AlCl₃/100 T. Benzol = 3,2 T. AlCl₃/100 T. Olefine.
12 Std. 15°C, dann 2 Std. 50°C; Kontaktölvorlage =
100 Gew.T./100 T. Benzol.

Nummer	Kont.Öl gebildet %	Vak. Dest. II %	n-Öl 200° Dampf 5 mm Hg			
			Ausbeute je 100 Bz %	aus 1% AlCl ₃ aus 1% AlCl ₃	V ₅₀ °E	Brightstock V ₅₀ = 50°E %
3615/8-12	< 5,2	2,4	55,4	25,2	19,9	49
3615/15,16 ^{x)}	7,3	2,9	47,7	21,7	17,7	43
3615/17-20	3,6	2,8	53,5	24,3	14,7	35

x) Nr. 14: Auffrischung des Katalysators durch Heiß-Synthese 4 % AlCl₃,
50°C.

Reihensynthesen bei Einsatz von 2,5 % AlCl₃.

AlCl₃ = 2,5 T./100 Bz bzw. 3,7 T./100 Olefine.

Für die einzelnen Reihen wurden verschiedene Temperaturfolgen eingehalten. Kontaktölvorlage = 100 % / 100 Bz.

Nummer	Temperatur	Kont. Öl gebildet	Vak. Dest. II	n-Öl 200°, 5 mm Hg			
				Ausbeute je 100 Bz. 1 % AlCl ₃		V ₅₀	Brst. 50°E
		%	%	%		°E	%
3615 4 - 7	12 h 15°, 2 h 50°	4,3	1,8	58,9	23,6	22,3	55
3626 3 - 5	12 h 25°, 2 h 50°	1,6 ?	2,7	58,2	23,3	22,7	56
x) 3626 8 - 13	12 h 25°, 2 h 50°	7,-	2,5	54,9	22,-	21,7	54
xx) 3626 16 - 21	12 h 25°, 2 h 50°	7,7	2,2	58,5	23,4	24,4	61
3635 2 - 5	je 2 h bei 30,40,50,60,70°	5,5	2,3	56,1	22,4	16,5	40
3620 3 - 7	1 h 40°, 2 h 60°, 4 h 80°, 7 h 100°	3,3	2,8	57,8	23,1	17,9	44

x) Nr. 7: Auffrischung des Kontaktes durch Synthese bei konstant 50°C.

xx) Nr. 16-21: Für die Reihe wurden vom Benzin 90 % frisch abdestilliert und so 10 % Rückstand entfernt.

Reihensynthese bei Einsatz von 2,7 % $AlCl_3$,
zusätzliche Maßnahmen.

$AlCl_3$ = 2,7 T./100 Bzsin bzw. 4 T./100 Olefine. Kontaktölvorlage
stets 100 %/100 Bz. Es wurden verschiedene Temperaturfolgen gewählt.

Nummer	Temperatur	sonstige Maßnahmen	Kont. Öl gebild.	Vak. Dest. II	n-Öl 200° 5 mm Hg			
					Ausbeute je 100 Bz 1% $AlCl_3$		V ₅₀	Brst. 50°E
			%	%	%		°E	%
x) 3615 24 - 29	12 h 15° 2 h 50°	Bzsin	6,2	2,6	55,-	20,4	22,8	57
3615 30 - 33	10 h 15° 1 h 50° 2 h 75°	kalt mit Natronkalk und Tonsil schütteln	6,3	2,6	56,3	20,8	22,2	55
3681 2 - 5	10 h 30° 1 h 50° 1 h 75°		6,7	2,8	55,-	20,4	21,3	53
3682 2 - 6	10 h 25° 1 h 50° 2 h 75°	Bz mit 3% Na reinig.	3,1	2,9	58,3	21,6	21,6	54
3639 2 - 5	10 h 25° 1 h 50° 2 h 75°	bei Synth. 0,5 % akt. Al zusetz.	4,1	2,9	53,7	19,9	18,1	45

x) Nr. 22 = Synthese zur Auffrischung des Katalysators mit 3 % $AlCl_3$,
8 Std. 95°G.

Oberhausen-Holten, den 19. Dezember 1944
Bl. 20.

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Wegmann
Dr. Schuff
Dr. Goethel

Betrifft: Aufteilung der Synthese aus Crackbenzin
in sieben Stufen nacheinander.

Bekanntlich entsteht bei der Polymerisation von Crackbenzin aus den olefinischen Bestandteilen im Ablauf der Synthese nicht nur ein Produkt mit 1 von gleichbleibenden analytischen Eigenschaften. Vielmehr bildet sich als erster Anteil ein Öl, das durch erheblichen Paraffin Gehalt, ungünstige Siedhöhe, schlechten Sotopunkt und hohe Viskosität charakterisiert ist. Wir haben über diese Erscheinung am 25. November 1944 berichtet.

Um diesen Fragenkomplex weiter zu klären und einen tieferen Einblick in das Wesen der Synthese zu tun, schien es uns notwendig, den Ablauf der Polymerisation in sieben Stufen aufzuteilen. Demzufolge wurde das Benzin siebenmal jeweils nur eine kleine Menge Al_2Cl_3 zugesetzt, das erhaltene Polymerisat durch Destillation im Vakuum abgetrennt und das verbleibende Restbenzin, zusammen mit dem bis 15° (5 mm Hg.) anfallenden "Vakuumdestillat I" immer wieder mit Al_2Cl_3 , ohne Kontaktölzugabe, zur Synthese eingesetzt.

Es erschien uns notwendig, das Vakuumdestillat I deswegen dazuzunehmen, weil es nach unserer Feststellung zur größeren Hälfte aus Restbenzin besteht; wir verwenden zur Vakuumdestillation in der Regel einen normalen Leisunkolben, also eine Destillationsvorrichtung, die keinen Heblauf hat und deshalb eine nur geringe Trennschärfe besitzt.

1. Katalysatormengen verwendeten wir:

In der 1. Polymerisationsstufe	0,2 g Al_2Cl_3 / 100 Bz.
" 2. - 5.	0,4 "
" 6. u. 7.	0,8 "

Der Gesamteinsatz an Katalysator betrug also in den verschiedenen siebenstufig aufgeteilten Synthesen 3,4 bis 11,1 % Toluolbenzin. Das gebildete Kontaktöl wurde, wie gesagt, nicht mit in die nächste Stufe übernommen, um den Charakter der jeweils gebildeten Öle nicht zu verschleiern. Die Ergebnisse der fünf, derartig durchgeführten Synthesen sind aus den Anlagen 1 - 3 ersichtlich.

Anlage 1 bringt im Einzelnen für alle sieben Stufen das analytische Zahlenmaterial, das sich ergibt, wenn ein normales, nicht neutralisiertes Crackbenzin des Petrolates in der geschilderten Weise polymerisiert wird. Die Auswertung zeigt Zweierlei: 1) Rechnet man aus, wieviel n-Bl bei einem Einsatz von 1% $AlCl_3$ bzw. entsteht, so sind diese Verhältniszahlen nicht in allen Stufen gleich; vielmehr nehmen sie in der 6. und 7. Stufe sprunghaft zu, d.h. die ersten anfallenden 11 % Bl benötigen zu ihrer Bildung viel Aluminiumchlorid; mit fortschreitender Umsetzung nimmt dann der Bedarf an $AlCl_3$ stetig ab bzw. liefert die Inhalt Katalysator immer mehr n-Bl. 2) Von Stufe zu Stufe ändern sich Viskosität, Sackpunkt, Conradson und Parzaspalt bzw. sich in Viskosität, Viskosität und Jouzahl.

Die Anlage 2 bestätigt und sichert die vorher beschriebenen bemerkenswerten Ergebnisse; sie bringt in verkürzter Form neben dem Versuch der Anlage 1 eine Stufen-Synthese mit neutralisiertem Crackbenzin sowie mit dem neutralisierten Crackbenzin bei 60 - 200°C. In allen drei Synthesen führt die Auswertung zu den gleichen Schlüssen 1) und 2).

Unter den Zahlen interessieren besonders folgende:

1% $AlCl_3$ liefert					
bei 3833	1. Stufe	8,4	n-Bl	6. Stufe	2,7 = 2,5 fache
3837	"	4,2	"	"	33,7 = 8 "
3838	"	8,1	"	"	56,1 = 7 "

Ob hier Niedergrenzen und Einwirkungsgrad des Ausgangsbenzins entscheidend mitsprechen, wollen wir dahingestellt sein lassen. Ein weiterer Hinweis: Die Viskosität V_5 liegt bei 3837 in der 1. Stufe ganz besonders hoch = 167°C, trotzdem sinkt sie in der

A.5 10000 10 41 50083 07073.1e auf 16,1°C, in der 6. auf 14,1°C ab.

Ferner: Das aus der neutralisierten Fraktion 6^o - 200^o gewonnene 1 hat in der 1. Stufe besonders niedrige Werte für V₅₀, VP, Conradson und Harzasphalt. Vielleicht macht sich hier die erneute Destillation, das Entfernen der niederen Glieder bei der Viskosität und Polhöhe bzw. das Abtrennen der hochsiedenden Anteile bei Conradson und Harzasphalt geltend.

Die exakte Beantwortung der Frage, ob sich die abweichenden Eigenschaften der zuerst anfallenden 10% Anteile aus Dodelefinen, kurzen Ketten oder aus den 2- und 3-Glefinen verschiedener Siedelage ableiten, kann nur erfolgen, wenn die jeweiligen Hauptbenzine durch Fraktiondestillation aufgeteilt und im Einzelnen untersucht werden. Hierzu war bis jetzt keine Gelegenheit.

Jedenfalls läßt sich die Formelsynthese durch einen Schritt so aufteilen, daß eine kleine Menge unreines, eine große Menge hochwertiges 1 gewonnen wird. -

Die Anlage 3 bringt noch zwei Versuche mit einem langkettigeren zweiten Benzin; hier liegen die Harzasphaltgehalte besonders hoch. Sonst bestätigen die Zahlenwerte im allgemeinen die Ergebnisse der Anlage 1 und 2. -

Zusammenfassung

Setzt man einem Stockbenzin die für die völlige Umsetzung der in ihm erhaltenen Dolefine erforderliche Menge Al₂Cl₃ nicht auf einmal, sondern in sieben Stufen in kleinen Mengen (0,2 - 0,8 % je 100 Benzin) zu und trennt jedes Mal das gebildete Polymerisat ab, so ergeben sich folgende Erkenntnisse:

- 1) Der Verbrauch an Al₂Cl₃ ist bei den zunächst anfallenden 10% Al besonders groß; er klingt dann in der 6. und 7. Stufe stark ab.
- 2) In den sieben Stufen nehmen die Werte für Dichte, Viskosität, Polhöhe, Conradson, Jodzahl und Harzasphalt stetig ab; der Stockpunkt verbessert sich entsprechend.

Um einwandfrei die Gründe für dieses Verhalten zu erkennen, wäre es notwendig, die Stufensynthese in der Größenordnung von etwa 5 l durchzuführen. Es bestünde dann auch die Möglichkeit, nicht allein die jeweiligen Restbenzine durch Feindestillation aufzuteilen und genauer zu untersuchen, sondern auch die verschiedenen in den sieben Stufen erhaltenen Anteile auf ihr Verhalten 1) bei der Alterung, 2) bei hohen Temperaturen sowie 3) im Motor zu studieren.

Dem Bericht entsprechende Versuche mit Kreislaufbenzin sind begonnen, aber noch nicht abgeschlossen.

Klar

Anlagen

Synthese aus nicht neutralisiertem Crack-
benzin I in sieben Stufen nacheinander.

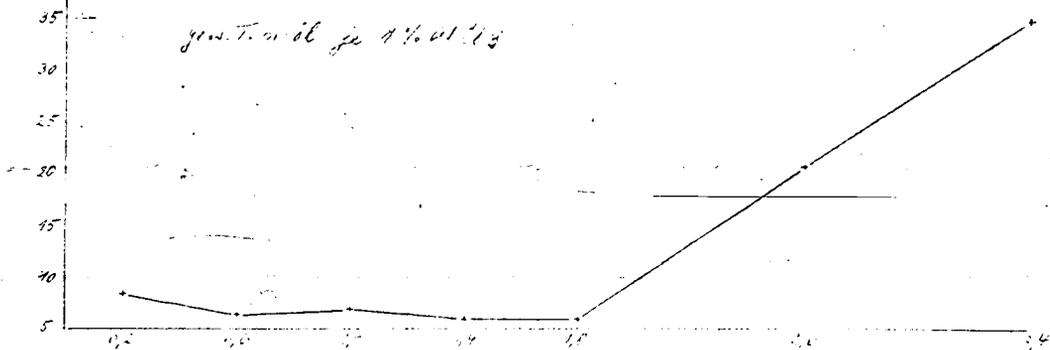
Benzin: BKZ = 159,7, Olefine = ca. 7%

Synthese: Einsatz = Kostbenzin + Vakuumdestillat I, Temperatur-
folge = 4 Std. 25°, 1 Std. 40°, 1 Std. 50°, Entchlorung jeweils
bei 50°.

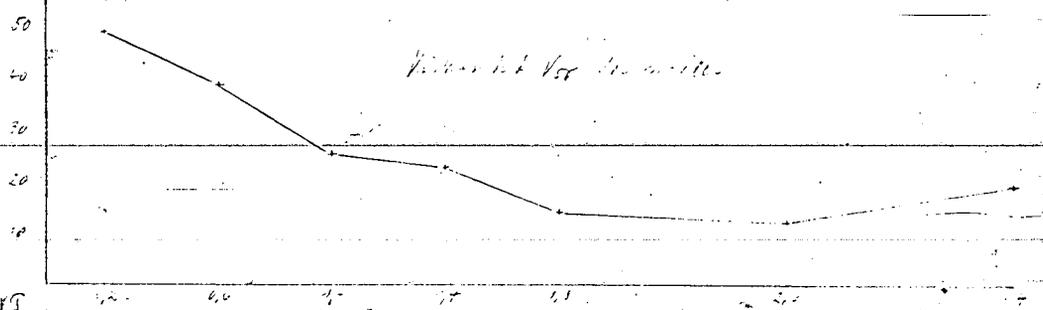
3833

A. AlCl ₃ →	,2	,4	,4	,4	,4	,8	,8
Einsatz	Bz	Bz+VI	Bz+VI	Bz+VI	Bz+VI	Bz+VI	Bz+VI
" g	2500	2427	2331	2219	2133	2043	1553
Olefine/100 Kostbz.	70	68	67	66	-	54	11
n-1 Ausbeute %	1,68	2,64	2,81	2,4	2,4	16,56	27,87
" aus 1 * AlCl ₃ ber.	8,4	6,6	7,-	6,-	6,-	2,7	34,9
" d ₂₀	89°	882	865	860	860	849	844
" v ₅₀	48,5	38,6	25,-	22,4	14,1	11,9	18,9
" v ₁₀	2,22	2,8	1,78	1,79	1,69	1,62	1,5
" Siedepunkt °C	-3°	-13°	-24°	-24°	-	-40°	-44°
" Conradson %	-	,73	,11	,1	-	,3	,5
" Jodzahl	116	82	59	53	56	48	33
" Herzasphalt %	-	2,6	13,1	6,9	9,-	-	3,8

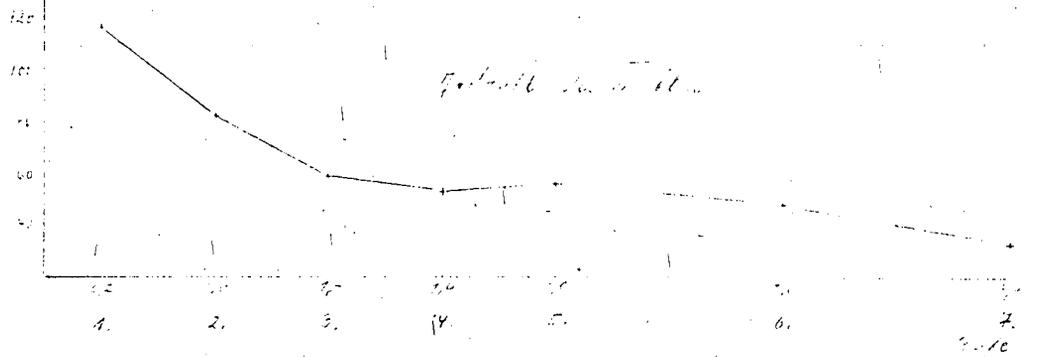
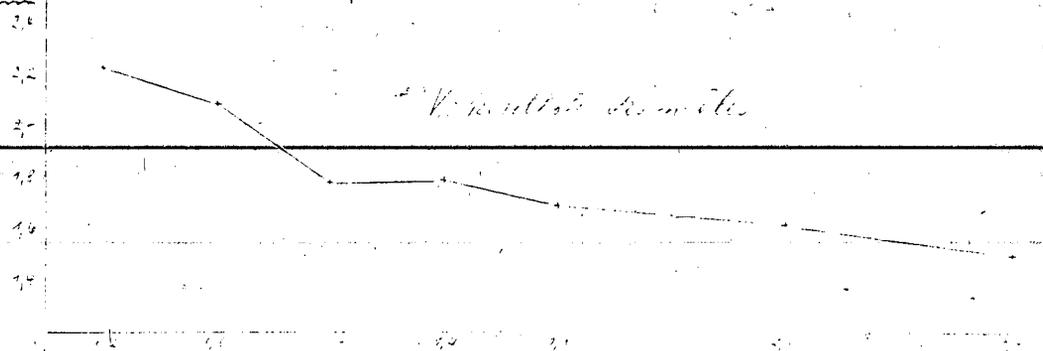
T. wöl



V₅₀



V₁₀



Synthese aus Crackbenzin I
in sieben Stufen nacheinander.

Crackbenzin 3833: es siedet 5 % bis 70°, 50 % bis 172°, 95 % bis 221°.

Synthese: 4 Std. 25°, 1 Std. 40°, 1 Std. 50°

		3833	3837	3838
		39 bis 221° nicht neutral.	39 bis 221° neutralis.	60 bis 200° neutralis.
Einsatz	1. Stufe 2.-5. " 6. "	Benzin Bz. + Vak. I " "	Benzin Bz. + Vak. I " "	Benzin Bz. + Vak. I " "
AlCl ₃	1. Stufe 2.-5. " 6. "	0,2 % 0,4 % 0,8 %	0,2 % 0,4 % 0,8 %	0,2 % 0,4 % 0,8 %
n-Hl 200° 5 mm Hg				
Ausbeute	1. Stufe 4. " 6. "	1,68 % 2,40 % 16,56 %	0,84 % 3,16 % 27,- %	1,62 % 2,42 % 44,9 %
aus 1 % AlCl ₃	1. Stufe 4. " 6. "	8,4 % 6,- % 20,7 %	4,2 % 7,9 % 33,7 %	8,1 % 6,1 % 56,1 %
V ₅₀	1. Stufe 4. " 6. "	48,5° 22,4° 11,9°	167,-° 16,1° 14,1°	34,2° 22,2° 17,6°
VP	1. Stufe 4. " 6. "	2,22 1,79 1,62	2,60 1,69 1,56	1,95 1,68 1,57
Stockpunkt	1. Stufe 4. " 6. "	- 3° - 24° - 40°	+ 5° - 33° -	- 9° - 24° - 35°
Conradson	2. Stufe 4. " 6. "	0,73 % 0,01 % 0,03 %	0,29 % 0,06 % -	0,17 % 0,10 % 0,01 %
Jodzahl	1. Stufe 4. " 6. "	116 53 48	99 56 43	- 69 44
Harzasphalt	2. Stufe 4. " 6. "	20,6 % 6,9 % -	14,2 % 5,3 % 2,5 %	11,4 % - 2,9 %

Synthese aus Crackbenzin II
in sieben Stufen nacheinander.

Crackbenzin 3683, am siedend 5 % bis 87°, 50 % bis 163°, 95 % bis 224°.

Synthese: 4 Std. 25°, 1 Std. 40°, 1 Std. 50°.

		3776	3825
		65 bis 224° nicht neutralis.	60 bis 200° neutralisiert
Einsetzung	1. Stufe	Benzin	Benzin
	2.-5. "	Restbz.+ Vak. I	Restbz. + Vak. I
	6. "	" "	" "
AlCl ₃	1. Stufe	0,2 %	0,2 %
	2.-5. "	0,4 %	0,4 %
	6. "	0,8 %	x) 0,8 %
<u>n-Bl 200° 5 mm Hg</u>			
Ausbeute	1. Stufe	0,96 %	1,44 %
	4. "	4,- %	3,88 %
	6. "	31,28 %	-
" aus 1 % AlCl ₃	1. Stufe	4,8 %	2,9 %
	4. "	10,- %	9,7 %
	6. "	39,1 %	-
V ₅₀	1. Stufe	107,-°	76,3°
	4. "	15,3°	15,8°
	6. "	16,4°	-
VP	1. Stufe	2,90	3,04
	4. "	1,77	1,68
	6. "	1,58	-
Stockpunkt	2. Stufe	-19°	-24°
	4. "	-32°	-33°
	6. "	-4°	-
Conradson	1. Stufe	0,85 %	1,55 %
	4. "	0,10 %	0,74 %
	6. "	0,01 %	-
Jodzahl	1. Stufe	121	150
	4. "	57	53
	6. "	42	-
Harzasphalt	1. Stufe	44,5 %	34,- %
	4. "	4,8 %	-
	6. "	2,5 %	-

x) ob. Schicht verunglückt.

Oberhausen-Holten, den 16. Dezember 44.
Cl/Se.

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Schuff
r. Goethel

Betrifft: Einfluss des Eisenschaltens im Aluminiumchlorid
auf die Polymerisation des Crackbenzins.

In der Anlage, desgleichen auch normalerweise bei unseren Laboratoriumsversuchen, wird als Katalysator für die Gewinnung von synthetischem Öl ein Aluminiumchlorid von nur technischer Reinheit angewandt, d.h., ein Produkt, das einige Prozent FeCl₃ enthält. Wir haben im Laboratorium bis jetzt durch Einzelbeobachtungen nicht feststellen können, daß die Verwendung eines eisenfreien, chemisch reinen Produktes bezgl. Ausbeute oder Qualität des erzeugten Oles besondere Vorteile böte.

Die systematischen Versuchsreihen zur Klärung dieses Fragenkomplexes könnten noch nicht abgeschlossen werden; was bis jetzt an Material vorliegt, ist im Nachfolgenden zusammengestellt.

Vergleich eines eisenfreien mit einem eisernen Katalysator.

(Anlage I)

In einer Versuchsgruppe 356^a, 356^b, die je 7 Synthesen umfaßt, wurde ein chemisch reines AlCl₃ mit einem Chlorid verglichen, dem 3,1 Gew.-% FeCl₃ zugeetzt waren. Die Zahlen der Anlage I erkennen lassen, werden Ausbeute und Viskosität des erhaltenen n-Oles nicht beeinflusst. Die Zahlen zeigen, auch hinsichtlich Kontolterzeugung und Vakuumdestillat II (150 - 200^o bei 5 mm Hg) weitgehende Übereinstimmung.

Sobald es die Verhältnisse erlauben, werden analoge Versuche mit 1 - 5 % Eisenchloridgehalt im Polymerisationskatalysator durchgeführt.

2.

Stufenweiser Ersatz des $AlCl_3$ durch $FeCl_3$.

(Anlage 2)

In dieser Gruppe, die nur Einzelsynthesen umfaßt, haben wir das Aluminiumchlorid gestaffelt durch das entsprechende Eisensalz ersetzt; die Menge des Katalysators war, da es sich um die Herstellung eines hochviskosen n-les in der Elite handelt, an sich noch, -nämlich in Summe stets gleich = 6 T./100 T. Benzol entsprechend 9 T./100 T. Olefine. Man ersieht aus der Anlage 2, daß 20 % des $AlCl_3$ durch $FeCl_3$ ersetzt werden können, ohne daß die V_5 des n-les zurückgeht, die Leistung indes noch ca. 35% dagegen läßt die Kontaktüblichkeit stetig nach.

Eisenchlorid ist eben kein Polymerisationskatalysator, dies zeigt der zuletzt aufgeführte Versuch 116. Hier wurden mit 6 % $FeCl_3$ allein je 100 Benzol nur 4,6 T n-51 gebildet. Die Bestätigung hierfür gibt der aus dem November 1940 stammende Versuch 3017/1:

Benzol	Fraction bis 200°
$FeCl_3$	5 %
Synthese	10 Stunden 95°
n-51 Ausbeute	nur 5,5 %

Unsere Vermutung, wir würden aus diesem n-51 ein niedrigviskoses n-51destillat in besonders hoher Ausbeute erhalten können, erfüllte sich damals nicht:

Vakuum I bis 15°	Ausbeute = 7,2 %	$V_2 = 1,7$
" II 15 - 20°	" = 2,3 %	" = 1,51

Sehr ähnlich negativ verhielt sich $AlCl_3$.

Bei einem stufenweisen Ersatz von $AlCl_3$ müssen deshalb Ausbeute und Viskosität des n-les zurückgehen (Versuch 365):

Katalysator	6 T $AlCl_3$	4 T $AlCl_3$ + 2 T $FeCl_3$
n-51 Ausbeute	54, - %	18,5 %
" V_5	3,7°	18,8°

Zusammenfassung

$AlCl_3$ kann in der Synthese ohne Schaden bis zu 20 % Anteil durch $FeCl_3$ bei reichlichem Einsatz ersetzt werden. Das Eisensalz allein wirkt nicht als normaler Polymerisationskontakt.

Ergänzende Feibensynthesen mit einem $AlCl_3$, das etwa 5 % Eisensalz enthält, stehen noch aus.

Blaw

Anlagen

Vergleich eines eisenfreien mit einem eisenarmen Katalysator.

ausgangsmaterial war Crackbenzin (65 % Olefine), es wurde kalt mit Fonsil und Natronkalk gereinigt. Synthese: 8 Std. 65°.

	1.	2	3	4	5	6	7	7
1) Chemisch reines $AlCl_3$ (Nr. 356)								
$AlCl_3$ /100 Bz.	6	3	4	4	4	4	4	4,14
Kontaktöl neu	15,8	-3,2	6,4	13,4	10,8	14,4	13,6	10,2
Gesamtkontaktöl	-	21,8	21,6	32,-	49,4	64,2	62,6	-
Restolefine	4	9	5	2	2	3	3	4,-
Vak. Restl. II	2,8	2,8	2,2	2,2	2,6	2,4	2,2	2,5
n-öl Ausbeute	44,8	57,6	53,2	47,6	49,6	47,4	48,6	49,8 x)
" V_{50}^{OE}	24,2	16,8	20,5	24,2	21,5	22,3	21,8	21,5
" VP	1,62	1,66	1,63	1,63	1,61	1,60	1,64	1,63
2) Zusatz von 0,1 % $FeCl_3$ /100 $AlCl_3$ (Nr. 356)								
$AlCl_3$ /100 Bz.	6	3	4	4	4	4	4	4,14
$FeCl_3$ /100 Bz.	0,6	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Kontaktöl neu	14,-	2	2,8	13,2	13,8	14,6	13,8	10,8
Gesamtkontaktöl	-	20,-	23,2	33,-	51,2	68,-	66,6	-
Restolefine	2	6	8	2	2	2	4	3,7
Vak. Restl. II	1,6	2,6	2,2	2,-	2,4	2,2	2,6	2,2
n-öl Ausbeute	46,6	58,4	53,4	47,-	47,-	47,-	48,4	49,7 x)
" V_{50}^{OE}	25,2	17,1	21,-	25,4	21,7	21,3	21,5	21,9
" VP	1,62	1,64	1,63	1,60	1,61	1,62	1,67	1,63

x) Ausbeute aus 100 Öl. Finan. Nr. 356 = 76,5

Nr. 3561 = 76,6

Stufenweiser Ersatz des $AlCl_3$ durch $FeCl_3$ in der Einzelsynthese.

Ausgangserohrbenzin hatte ca. 67 % Olefine. Es wurde kalt mit Tonsil und Natronkalk geschüttelt. Synthese: 24 Std. 15°C.
Der Gesamtzusatz an Katalysator betrug 6 T. 100 T. Benzin = 9 T. 100 T. Olefine.

3477

Er. →	100	101	102	103	110	116
$AlCl_3$ 10% Benzin	6,-	5,94	5,7	5,4	4,8	0
$FeCl_3$ "		1,06	1,3	1,6	1,2	6,-
$AlCl_3$ Anteil %	100	99	95	90	80	0
$FeCl_3$ "	0	1	5	10	20	100
Kontaköl neu %	11,4	10,8	8,6	9,-	8,6	6,4
Restolefine %	7	10	5	3	2,5	58
n-Bl Ausbeute %	51,2	49,6	51,-	53,-	51,2	4,6
" V50	33,8	35,3	36,6	34,5	34,9	15,8
" VP	1,60	1,6	1,62	1,62	1,64	-
" Flammpt.	287°	293°	282°	272°	285°	-

Oberhausen-Holten, den 25. Nov. 1944
Cl/Se.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Schuff
Dr. Goethe

Die Aufteilung der Benzolpolymerisation zu Öl in
einem kurzen Stoß und eine Hauptsynthese.

Aus der Literatur und eigenen Versuchen geht hervor, daß sich im Ablauf einer Synthese, namentlich bei Crackbenzin, in den verschiedenen Phasen der ablaufenden Polymerisation nicht stetig ein Öl der gleichen Eigenschaften und Qualität bildet. Vielmehr entsteht zunächst ein kleiner Anteil eines höchstviscosen, harzreichen Produktes, dann sinken Viskosität und Harzasphaltgehalt des Polymerisates mit zunehmender Menge auf die normalen Werte ab.

Im Nachfolgenden sind unsere Beobachtungen auf diesem Gebiet zusammengestellt und das Verhalten von Crackbenzin und Kreislaufbenzin miteinander verglichen.

1.

Versuche mit Crackbenzin

Anlage 1, 2

Anlage 1, Erster Stoß mit $AlCl_3$: Setzt man dem Ausgangsbenzin 0,2 % $AlCl_3$ zu, erhitzt 3 Std. auf 65° , entchloriert und destilliert erst unter Atmosphärendruck das Restbenzin, dann im Vakuum die Vorpolymerisate ab, so bleibt bei 200° ein Rückstand, der seinen Eigenschaften nach kaum als ein synthetisches Öl angesprochen werden kann: VP = 3,80, Stockpunkt = $+11^\circ$, Harzasphalt 37,9 %, d.h. über ein Drittel, Jodzahl = 234, $V_{50} = 171^\circ$.

Erhöht man den $AlCl_3$ -Einsatz auf 0,4 % bzw. 0,8 % und trennt den viskosen Rückstand in analoger Weise ab, so bessern sich in dem Maße, wie die anfallende Menge "n-1" beim ersten Stoß

summiert, alle vorherin aufgeführten analytischen Daten; für die Polhöhe und den Stockpunkt z.B. gilt:

AlCl ₃	0,2 %	0,4 %	0,8 %
VP	3,80	3,62	2,7-
Stockpunkt	+11°	+5°	-15°

Für die Hauptsynthese werden nun die jeweils bis 220° unter Atmosphärendruck destillierten Restbenzine nach Zusatz von 4 % AlCl₃ weiter polymerisiert. Die hierbei anfallenden n-Öle zeigen gute analytische Daten, z.B. Nr. 2: VP = 1,70, Stockpunkt = -33°, Harzasphalt = 2,3 %, Jodzahl = 40, V₅₀ = 24,1°.

Offensichtlich bedeutet also die Abtrennung des "ersten Stoßes" eine Reinigung des synthetischen Öles. Die in dieser Weise abgetrennte Menge ist sehr klein; für Nr. 2 (erste Vertikalspalte) z.B. gilt:

Ausbeute/100 Bz. erster Stoß	1,3 %	=	2 %
" " Hauptsynthese	56,5 %	=	98 %
	57,8 %	=	100 %

Anlage 2, Erster Stoß mit FeCl₃: Führt man die Vorpolymerisation mit wasserfreiem Eisenchlorid durch, so steigt auch bei hohem Katalysatoreinsatz die Menge des gewonnenen Vakuumrückstandes nur sehr langsam an (Nr. 3713):

FeCl ₃ /100 Benzin	0,2	0,5	1	2,5	5	10
n-Öl / " " "	1,2	2,-	1,9	2,8	3,5	4,4

FeCl₃ ist eben überhaupt kein Katalysator, der sich für die Darstellung von synthetischem Öl eignet. Aber auch im ersten Stoß ist seine selektive Wirkung bezüglich Abtrennung der Verunreinigungen geringer, als sie AlCl₃ zeigt:

	0,2 % FeCl ₃	0,2 % AlCl ₃
n-Öl V ₅₀	51,9°	171°
" VP	3,45	3,8°
Harzasphalt	32,9 %	37,9 %

In der Hauptsynthese, die natürlich mit AlCl₃ durchgeführt wurde, liegen gegenüber Anlage 1 zwar die Stockpunkte etwas "besseren", jedoch die Werte für Ausbeute und V₅₀ ungünstiger.

Ein analoger Vergleich, in dem der erste Stoß mit FeCl_3 (Nr. 3688) bzw. mit AlCl_3 (Nr. 3690), die Hauptsynthese mit AlCl_3 durchgeführt wurde, zeigt ein ganz ähnliches Bild, sodaß Einzelheiten sich erübrigen. Die in der Hauptsynthese erhaltenen Öle wurden bei 140° 6 Std. mit O_2 gealtert:

AlCl_3 für I. Produkt	0,2 %	0,4 %	0,8 %
O_2 Aufnahme	14,1 %	12,2 %	11,4 %
Eindickung (+ V_{50})	138 %	109 %	91 %
VZ	57,3	47,-	38,2
H_2O	8,1 cm^3	7,- cm^3	6,- cm^3
Conradson	0,29 %	0,20 %	0,08 %

Die Entfernung der besonders sauerstoffempfindlichen I. Polymerisate macht sich also wohl in steigendem Maße bei dem Hauptprodukt geltend; indes ist der Effekt zu geringfügig.

2.

Versuche mit Kreislaufbenzin.

Anlage 3, 4.

Anlage 3. Über Tonerde raffiniertes, nicht neutralisiertes Co-Kreislaufbenzin; erster Stoß mit AlCl_3 .

Der mit 0,2 % AlCl_3 durchgeführte erste Stoß ergibt folgendes Produkt: VP = 1,69, Stockpunkt = -2° , Harzasphalt = 14,- %, Jodzahl = 39, $V_{50} = -13,9^\circ\text{F}$. Im Gegensatz zu Crackbenzin hat also dieses erste Produkt die gleiche Polhöhe wie das Hauptöl und im übrigen wesentlich günstigere analytische Daten als das aus Crackbenzin gewinnbare erste Polymerisat. Für die Hauptsynthese wurde übrigens nicht das Restbenzin allein eingesetzt, sondern ein Gemisch mit dem bis 150° 5 mm Hg anfallenden Vakuumdestillat I.

Anlage 4. Über Tonerde raffiniertes, in Gasphase neutralisiertes Co-Kreislaufbenzin; erster Stoß mit AlCl_3 .

Die Beobachtungen der Anlage 3 werden bestätigt: Die mit kleinen Mengen AlCl_3 erhaltenen I. Produkte haben die gleiche Viskosität, polhöhe wie das Hauptöl, die Jodzahl liegt um 35, der Harzasphalt

gehalt geht von 13,4 % mit steigendem Katalysatoreinsatz stetig auf 3,4 % zurück. Vgl. auch 3152, 3350.

Sobald das Laboratorium die durch die letzten Luftangriffe angerichteten Schäden überwunden hat, sollen die Kreislaufbenzine noch mit FeCl_3 bzw. BiCl_3 vorbehandelt werden.

Auch sind längere Reihen im Umfang von je 10 Synthesen vorgesehen, die exakt zeigen sollen, wie sich vergleichsweise die Entfernung des ersten Vorproduktes auf die analytischen Daten des Hauptöles im Dauerbetrieb auswirkt.

Zusammenfassung.

Die Zugabe von kleinen Mengen FeCl_3 oder besser AlCl_3 zu Crackbenzin liefert ein stark ungesättigtes, sehr hochviskoses, harzreiches Vorprodukt von der Polhöhe 3 - 4. Ob seine gesonderte Abscheidung dem Schmierwert des synthetischen Öles nützt oder schadet, kann nur durch einen praktischen Versuch im Motor entschieden werden.

Dagegen zeigt ein derartiges, im Vakuum als Rückstand erhaltenes erstes Polymerisat bei Kreislaufbenzin die gleiche Polhöhe (1,6 - 1,7) wie das Hauptöl. Dieses Verhalten läßt auf eine größere Reinheit des über Tonerde raffinierten Ausgangsbenzins schließen.

Anlagen

Blaw

2-stufige Synthese mit normalem Crackbenzin.

Benzin 3683, SRZ = 141,6, 5 % siedend bis 60°, 50 % bis 145°,
95 % bis 221°, Olefine = 69 %, OH-Zahl = 1,8.

3709

	2	3	5
<u>1) I. Stos Synthese 3 h 65°, Entchlorung 180°</u>			
AlCl ₃	0,2 %	0,4 %	0,8 %
Kontaktöl neu ca.	0,4 %	1,8 %	0,8 %
n-Öl Ausbeute	1,3 %	> 1,2 %	5,8 %
" V ₅₀	171°	140,5°	39,4°
" VP	3,80	3,62	2,70
" Stockpunkt	+11°	+5°	-15°
" Jodzahl	234	232	168
" Conradson	-	-	-
" Harzasphalt	37,9 %	34,- %	19,9 %

2) Hauptsynthese mit Restbenzin, 10 h 25°, 1 h 50°, 2 h 75°,
Entchlorung 180°.

AlCl ₃	4,- %	4,- %	4,- %
Kontaktöl neu	8,8 %	7,- %	6,- %
n-Öl Ausbeute	56,5 %	55,- %	51,9 %
" V ₅₀	24,1°	22,6°	24,8°
" VP	1,70	1,71	1,69
" Stockpunkt	-33°	-35°	-34°
" Jodzahl	40	43	43
" Conradson	0,03 %	0,01 %	0,01 %
" Harzasphalt	2,3 %	2,3 %	2,- %

2-stufige Synthese mit normalem Crackbenzin.

Benzin 3683

3710

	6	1	2
<u>1) I. Stoß 3 h 65°, Entchlorung 180°.</u>			
FeCl ₃	0,2 ‰	0,5 ‰	1 ‰
Kontaktöl neu ca.	0,6 ‰	1,- ‰	1,8 ‰
n-Öl Ausbeute	1,2 ‰	2,- ‰	1,9 ‰
" V ₅₀	51,9°	46,6°	38,4°
" VP	3,45	3,20	3,30
" Stockpunkt	-12°	-9°	-12°
" Jodzahl	194	237	241
" Conradson	1,89 ‰	1,59 ‰	2,82 ‰
" Harzasphalt	32,9 ‰	36,2 ‰	35,1 ‰

2) Hauptsynthese mit Restbenzin, 10 h 25°, 1 h 50°, 2 h 75°, Entchlorung 180°.

AlCl ₃	4 ‰	4 ‰	4 ‰
Kontaktöl neu	6,8 ‰	6,2 ‰	4,- ‰
n-Öl Ausbeute	51,9 ‰	53,7 ‰	43,5 ‰
" V ₅₀	11,2°	15,5°	11,9°
" VP	1,74	1,68	1,70
" Stockpunkt	-39°	-41°	-42°
" Jodzahl	41	50	61
" Conradson	0,25 ‰	0,21 ‰	0,23 ‰
" Harzasphalt	2,6 ‰	2,2 ‰	2,2 ‰

2-stufige Synthese von über Al_2O_3 raffiniertem,
nicht neutralisiertem Co-Kreislaufbenzin.

Benzin Fr. 60 - 200°, FaB 31, wurde über Al_2O_3 raffiniert und nicht neutralisiert: OH-Zahl = 0,99, Olefine = 59 %.

3772

	2	3	4	6
<u>1) 1. Stoz, Synthese 3 h 65°, Entchlorung 50°.</u>				
$AlCl_3$	0,2 %	0,4 %	0,6 %	1 %
Kontaktöl neu ca.	0,4 %	0,6 %	1,4 %	1,2 %
n-ll Ausbeute	1,4 %	1,7 %	4,4 %	9,4 %
" V ₅₀	13,9°	12,3°	17,1°	15,7°
" VP	1,69	1,68	1,68	1,68
" Stockpunkt	-2°	-	-17°	-17°
" Jodzahl	39	42	39	37
" Conradson	0,16 %	0,14 %	0,07 %	0,03 %
" Harzasphalt	14,- %	14,3 %	14,1 %	7,8 %
<u>2) Hauptsynthese mit Restbenzin + Vak. I, 10 h 25°, 1 h 40°, 1 h 50°, Entchlorung 180°.</u>				
$AlCl_3$	3,8 %	3,6 %	3,4 %	3,8 %
Kontaktöl neu	8,7 %	10,1 %	12,6 %	9,5 %
n-ll Ausbeute	45,9 %	43,3 %	47,- %	37,2 %
" V ₅₀	15,1°	15,7°	18,8°	18,-°
" VP	1,66	1,58	1,63	1,68
" Stockpunkt	-35°	-34°	-32°	-35°
" Jodzahl	26	26	21	23
" Conradson	0,03 %	0,05 %	0,02 %	0,01 %
" Harzasphalt	2,6 %	6,6 %	7,3 %	3,4 %

Anlage 4

2-stufige Synthese von über Al_2O_3 raffiniertem, dann neutralisiertem Co-Kreislaufbenzin.

Benzin Fr. 60 - 200°, Paß 31, wurde 1) über Tonerde raffiniert, 2) über Natronkalk bei 200° neutralisiert. OH-Zahl = 0,90, Olefine = 58 %.

3777

	2	3	4	7
<u>1) I. Stoß, Synthese 4 h 25°, 1 h 40°, 1 h 50°, Entchlorung 50°C.</u>				
Al_2O_3	0,2 %	0,4 %	0,6 %	1 %
Kontaktöl-neu-ca.	1,5 %	0,8 %	1,- %	1,3 %
n-1 Ausbeute	2,40 %	4,16 %	5,64 %	8,88 %
" V ₅₀	-	24,7°	22,-°	16,6°
" VP	-	1,68	1,64	1,62
" Stockpunkt	-13°	-14°	-15°	-13°
" Jodzahl	34	32	33	38
" Conradson	-	0,04 %	0,05 %	0,02 %
" Harzasphalt	13,4 %	-	8,6 %	3,4 %
<u>2) Hauptsynthese mit Restbenzin + Vak. 1, 10 h 25°, 1 h 40°, 1 h 50°, Entchlorung 18°.</u>				
Al_2O_3	3,8 %	3,6 %	3,4 %	3 %
Kontaktöl neu	12,5 %	13,- %	10,6 %	5,4 %
n-1 Ausbeute	42,- %	40,5 %	41,3 %	39,9 %
" V ₅₀	19,4°	19,4°	19,8°	14,-°
" VP	1,68	1,68	1,66	1,70
" Stockpunkt	-32°	-34°	-40°	-35°
" Jodzahl	23	25	23	28
" Conradson	0,01	0,01	0,01	0,01
" Harzasphalt	2,9 %	3,2 %	2,8 %	0,93 %

Oberhausen-Holten, den 24. Oktober 44
Ol/Se.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Schuff
Dr. Goethel

Betrifft: Aufteilung der Crackbenzinfraction C₇ durch Destillation in mehreren Stufen und Polymerisation der erhaltenen Feinschnitte, insbesondere des 1-Heptens.

Ein wichtiges Kapitel in den Entwicklungsarbeiten über synthetisches Schmieröl ist in steigendem Maße die Raffination des gesamten Ausgangsbenzins oder bestimmter Anteile durch Reinigung und Destillation geworden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Aufgabe, unter Benutzung der vorhandenen Apparatur aus dem Crackbenzinanteil, der zwischen 80 und 100° siedet, ein Feindestillat abzutrennen, das in möglichst reiner Form 1-Hepten, also ein α -Olefin mit endständiger Doppelbindung, enthält. Dieses Ziel kann bestimmt nicht in einer Destillation erreicht werden; wir haben hier drei Fraktionierungsstufen gewählt.

Die gewonnenen Ergebnisse sind aus den beigefügten Anlagen 1 - 4 ersichtlich.

Abtrennen eines Feinschnittes 80 - 100°
durch 2-stufige Fraktionierung

Als 1. Stufe wurde aus 1000 l normalem Crackbenzin in einer mit Aufsatz und Dephlegmator versehenen, aber ohne Rücklauf arbeitenden 200 l-Blase der von 80 bis 100° siedende Anteil 165 l roh herausgeschnitten. Als 2. Stufe wurde dieser Anteil in zwei Portionen in die gleiche Blase eingesetzt und bei der 1. Portion in kleinen Mengen von je etwa 2 Litern, zusammen 26 Rationen, abgenommen. Nach Ausschaltung der Grenzfractionen, deren Siedekennziffer bei der Englerdestillation

unter 80 bzw. über 100 lag, wurden die Nummern 7 bis 24 zum Feinschnitt 80 - 100° vereinigt. Nach diesen Anhaltspunkten erfolgte die Rektifizierung der 2. Portion. Aus 165 Litern gewannen wir insgesamt von diesem, etwa 88 % Olefine enthaltene Material, 71 l, also 7,1 Vol. %, bezogen auf das Crackbenzin des Betriebes. Die Englerdestillation ergibt für das Produkt folgendes Bild:

Siedebeginn	88°
5 Vol. %	90°
10	90°
20	91°
30	92°
40	92°
50	93°
60	93°
70	94°
80	94°
90	96°
95	98°

Synthesereihen mit dem Feinschnitt 80 - 100°

Anlage 1

In der ersten Synthesereihe erhielten wir bei einem Zusatz von durchschnittlich 3,57 % $AlCl_3$ /100 Benzin 70,9 % n-Öl = 81 Gew.T. Öl aus 100 Gew.T. Olefinen. Der Kontaktölbestand stieg in der 7. Synthese auf 65 %, bezogen auf 100 eingesetztes Benzin. Die Viskositätspolhöhe betrug durchschnittlich 1,83. Auffallend ist der hohe Gehalt des anfallenden Restbenzins an Olefinen; wie aus den Zahlen der Anlage 3 hervorgeht, werden eben gewisse Anteile des Feinschnittes bei der Polymerisation schlecht umgesetzt. Wird der Einsatz an $AlCl_3$ auf 4 oder gar 7,9 % erhöht, so sinkt die n-Öl-Ausbeute auf 67,6 bzw. 67,1 % zu Gunsten einer vermehrten Kontaktölbildung.

Dritte Destillationsstufe: Aufteilung des Feinschnittes in schmale Streifen von 1°C

Anlage 2

Die exakte Aufteilung des in der 2. Fraktionierungsstufe erhaltenen Feinschnittes 80 - 100° erfolgte in der 2 m-Säule,

Abteilung Buschmann, deren Trennschärfe mit der der Bamagkolonne in der IT-Anlage auf die gleiche Stufe gestellt werden kann.

Die größte Menge fällt lt. Anlage 2 bei 94 - 95° an = 58,73 Gew. %. Es handelt sich offenbar um das endständige 1-Hepten. Es folgen die Schmalfraktionen:

93 - 94°	mit 10,06 %
97 - 98°	" 4,06 %
95 - 96°	" 3,27 %
96 - 97°	" 2,83 %
98 - 99°	" 2,34 %

Nach der Literatur siedeln 1-Hepten bei 94,9°, 3-Hepten bei 95,9°, 2-Hepten bei 98,2°, Heptan bei 98,4°C. Wie schon aus den Olefingehalten hervorgeht, ist eine völlige Trennung dieser verschiedenen C₇-Kohlenwasserstoffe nicht möglich gewesen.

Dichte und Brechungsindex ändern sich in den 1° breiten Siedestreifen im gleichen Sinn: Sie senken sich bis auf ein Minimum bei etwa 95° und steigen dann wieder stetig an. *Gl. Kurvenbild.*

Synthese der 1° breiten Siedestreifen

Anlage 3

Die Ergebnisse der Einzelsynthesen sind sehr bemerkenswert: Sie zeigen, daß in der 1-Heptenfraktion 94 - 95°, die über die Hälfte des Feinschnittes 80 - 100° ausmacht, die Polhöhe sich von 1,83 (Anlage 1) auf 1,64 (Anlage 3) verbessert hat! Die dieser 1°-Fraktion benachbarten Schnitte ergeben Polhöhen von

93 - 94°	= 1,83
95 - 96°	= 1,78

In Richtung auf 80° bzw. 100° werden sie noch schlechter; die VP-Kurve hat also eine ganz ähnliche Gestalt, wie wir sie bei der Dichte und dem Brechungsindex der 1° breiten Benzinfraktionen feststellten. Einzelne Siedestreifen liefern nur ganz geringfügige Mengen Polymerisat; hierdurch erklärt sich die Erscheinung, daß der "Feinschnitt 80 - 100°" derart hohe Konzentrationen an nicht umgesetzten Olefinen im Restbenzin zeigte.

- 4 -

Verschiedene Einzelsynthesen mit der Fraktion 94 - 95°C.

Anlage 4

Besonders interessante Ergebnisse werden erhalten, wenn man das mit Natrium gereinigte 1-Hepten unter verschiedenen Temperaturbedingungen polymerisiert und dabei den Zusatz von AlCl_3 immer weiter herabsetzt. Es zeigt sich, daß in der Kaltsynthese 20°C. der ein kurzes Aufheizen folgt, 2 % AlCl_3 /100 Hepten genügen, um etwa 92 % n-Öl $V_{50} = 28,8^\circ\text{E}$ zu bilden. Kontaktöl wird hierbei praktisch überhaupt nicht gebildet. Mit 1 % AlCl_3 geht die Ausbeute auf 72 - 75 %/100 Hepten zurück.

Die Polhöhe liegt im Mittel der 12 Synthesen bei 1,61.

Zusammenfassung

Die Crackbenzinfraction 80 - 100°C wird mittels 3 Destillationsstufen in 1° breite Siedestreifen aufgeteilt. Ihre Polymerisation ergibt Öle, deren Polhöhen zwischen 2,21 und 1,61 auseinandergezogen sind. Die 1-Hepten-Fraktion, von 94 - 95°C siedend, braucht zur Umsetzung zu etwa 92 % Öl nur 2 % AlCl_3 ; hierbei entsteht praktisch kein Kontaktöl.

Blaw

Anlagen

Anlage 1

Synthesereihen mit Feinschnitt 80 - 100°
bei Einsatz verschiedener AlCl₃-Mengen.

Ausgangsbenzin 80 - 100° hatte: $d_{20} = 0,709$, $n_{D20} = 1,4040$,
NZ = 0,02, VZ = 0,11, Olefine = 88 %.

Synthesen: 10 Std. 20°, 1 Std. 50°, 1 Std. 70°

3669

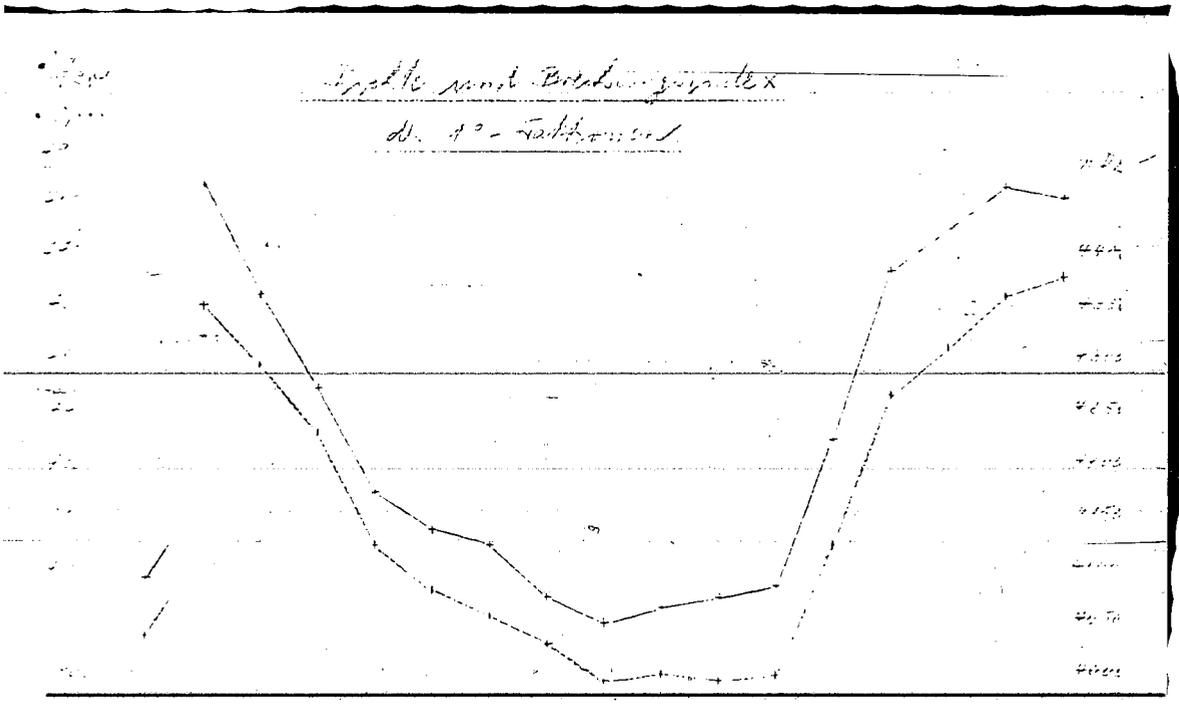
Kontaktölvorlage	Gruppe 1 steigend	Gruppe 2 konstant	Gruppe 3 konstant
Anzahl Synthesen	7	4	4
AlCl ₃ /100 Benzin	Ø 3,57 %	4 %	7,9 %
Kontaktölvorlage/100 Bz.	bis 65 %	70 %	70 %
Kontaktöl gebildet	7,5 %	9,- %	12,3 %
Restolefine	23 %	22 %	5,3 %
n-Öl Ausbeute/100 Bz.	70,9 %	67,6 %	67,1 %
" " /100 Olef.	81 %	77 %	76 %
" V ₅₀	24,6°	18,4°	25,6°
" VP	1,83	1,86	1,84
" Stockpunkt	-35°	-36°	-34°
" Harzasphalt	2,1 %	-	-
" Conradson	0,04 %	-	-
" Verdampfbarkeit	3,7 %	-	-

Exakte Aufteilung des Feinschnittes 80 - 100
in der 2 m-Säule (Dritte Destillationsstufe)

In der 2 m-Säule (Ablg. Buschmann) wurden 13,300 l durch
 Destillation in schmale Streifen von 1°C aufgeteilt
 durch Synthese untersucht (Anlage 3)

3666

Fraktion	Vol. %	Gew. %	d ₂₀ 0,...	n _{D20} 1,...	SP-Zahl %
bis 79	5,42	5,40	708	4036	83
79 " 80	0,30	0,30	-	-	-
80 " 81	0,30	0,30	-	-	-
81 " 82	0,75	0,83	783	4350	92
82 " 83	0,68	0,73	762	4292	92
83 " 84	0,45	0,48	744	4227	92
84 " 86	0,45	0,48	-	-	-
86 " 87	0,30	0,32	-	-	-
87 " 89	0,23	0,23	-	-	-
89 " 90	1,43	1,46	724	4121	91
90 " 92	0,45	0,45	717	4077	-
92 " 93	0,23	0,22	714	4052	91
93 " 94	10,15	10,06	704	4024	91,5
94 " 95	59,45	58,73	699	3990	91,5
95 " 96	3,31	3,27	702	3995	75
96 " 97	2,86	2,83	704	3989	53
97 " 98	4,06	4,06	706	3995	40
98 " 99	2,26	2,34	734	4119	49
99 " 101	0,23	0,24	766	4262	61
101 " 102	0,53	0,55	-	4308	71,5
102 " 103	0,45	0,49	782	4357	71
Rstd. 103	5,26	5,78	780	4375	-
Verlust	0,45	0,45	-	-	-
	100,- %	100,- %			



Synthese der aus dem Feinschnitt 80 - 100°
erhaltenen 1° breiten Siedestreifen.

Je 1. Synthese mit 5 % $AlCl_3$ /100 Bz. 10 Std. 20°, 1 Std. 50°,
1 Std. 70°. Einsatz 100 g Benzinfraction, nicht mit Tonsil und
Natronkalk behandelt.

3678

Fraktion	Kontaktöl gebildet	n-51 200° 5 mm Hg			
		Ausbeute	d_{20}	v_{50}	VP
bis 79°	15,7 %	23,9 %	0,881	6,3°	2,20
89 - 90°	15,- %	Rstd. Normaldestillation = 24,- % feste harzige Brocken			
93 - 94°	10,- %	42,8 %	0,859	43,9°	1,83
94 - 95°	15,4 %	75,7 %	0,848	20,4°	1,64
	10,- %	84,- %	0,846	25,1°	1,67
95 - 96°	11,6 %	51,4 %	0,849	14,8°	1,78
96 - 97°	2,3 %	21,1 %	-	18,-°	2,21
97 - 98°	16,2 % krustig	Rstd. Normaldestillation nur 7,7 % keine Vakuumdestillation möglich			
98 - 99°	10,- %	Rstd. Normaldestillation nur 17 %			
Rstd. 103°	10,7 %	18,8 %	Rstd. schwerflüssig, nicht analysierbar		

Anlage 4

Verschiedene Einzelsynthesen mit der Fraktion
94 - 95°C = 1-Hepten

In den Einzelsynthesen mit je 100 g Benzin wurden die Dauer, die Temperatur und der AlCl₃-Zusatz variiert. Benzin war mit 3 % Natrium vorbehandelt.

Nr.	AlCl ₃ je 100 Bz. %	Synthese	Kontaktöl gebildet %	n-Öl 200°D.		
				Ausbeute %	V ₅₀ °E	VP
1	5	10 h 20°, 1 h 50°, 1 h 70°	20	70,-	42,3	1,63
2	3	"	0	92,5	30,7	1,63
3	3	5 h 20°	1	84,5	34,2	1,60
4	3	2 1/2 h 20°	4	81,5	19,1	1,61
5	3	1 h 20°	2	84,-	33,8	1,61
6	3	1 h 20°, 1 h 50°	0	92,4	25,5	1,61
7	2	10 h 20°, 1 h 50°, 1 h 70°	0	92,5	28,8	1,62
8	1	"	0	75,-	21,9	1,62
9	1	10 h 20°, 1 h 50°, 1 h 70°	7	72,-	21,5	1,62
10	1	10 h 20°, 1 h 50°, 1 h 70°	3	44,-	21,2	1,61
11	0,5	10 h 20°, 1 h 50°, 1 h 70°	-	-	-	-
12	0,5	10 h 20°, 1 h 50°, 1 h 70°	-	-	-	-

Herrn-Direktor r. H a g e m a n n
r. Schuff
r. G e t h e l

Betrifft: Entchlorsversuche.

Aufgrund unserer 1937 im Laboratorium durchgeführten Versuche wird seit Jahren in der Anlage die chlorsierte Mischung von Zinkoxyd und Tensil entchlort. Zwar ist eine vollkommene Entfernung des Chlors nicht möglich, aber es werden auf diesem Wege mit sehr geringem Ergebnis nach 90 % und mehr dieses Teils freigesetzt; eine genaue analytische Bestimmung des Restchlors ist schwer, da es sich um sehr niedrige Konzentrationen - 0,005 - 0,02 Gew. % - handelt.

Inwieweit das Verfahren der technischen Entchlorsung eine Zweifel noch Verbesserungsfähig.

Bei den damaligen Versuchen 1937 fanden wir in der Folge mannigfacher Zusätze besonders zwei wirksame Mittel:

- 1) Zinkspäne + Tensil,
- 2) Aluminiumspäne + Tensil.

Hier wurden meist Werte in der Größenordnung von 100 mg/kg Cl₂ erreicht. Eine laterale Wirkung, die durch die Reaktion hervorgerufen werden konnte, veranlaßte uns, zu Anfang dieses Jahres, die Wirkung von Zink allein mit der eines Gemisches Zinkspäne + Tensil zu vergleichen. Es zeigte sich, daß in beiden Fällen der Entchlorsungsgrad mit steigender Temperatur zunimmt, wobei das Zink + Tensil - Gemisch bei gleicher Temperatur ein noch günstigeres Resultat erzielt.

Der nächste Vorschlag, das entchlorsende Gemisch mit Zink und Zink + Tensil - Mischung einzeln in der technischen Anlage durchzuführen, wurde abgelehnt, da die Kosten ausichtslos sind. Die metallische Oberfläche der Zinkspäne blüht nach unseren Beobachtungen in der Praxis zu einer Reaktion mit dem Chlor, das Zink mit Aluminiumspänen, die ebenfalls entchlorsend wirken, sind ebenfalls zu vermeiden. Die Filteration des Chlors liefert ein sehr gutes Resultat, wenn 1. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird, 2. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird, 3. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird, 4. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird, 5. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird, 6. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird, 7. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird, 8. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird, 9. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird, 10. das Filter mit dem Zink + Tensil - Gemisch vorbehandelt wird.

Unter Berücksichtigung der Kosten der Zinkspäne und Tensil ist die Verwendung von Zinkspänen + Tensil als das günstigste Mittel zur Entchlorsung zu empfehlen.

Clar

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Spr.-Gtz/Pm.

21. März 1944

Herren Dipl.-Ing. Clar }
Dipl.-Chem. Kühnel } je besonders

Am 3. d.M. reichten Sie uns Beschreibung und Skizze eines Apparates zur Prüfung der Sauerstoffbeständigkeit von Schmierölen ein. Wir haben uns dieserhalb mit der Patentstelle in Verbindung gesetzt, von dort aus wird zurzeit geprüft, ob Ihr Apparat patentmässig geschützt werden kann.

Wir danken Ihnen für Ihre Mitarbeit; Sie werden von der Patentstelle noch Näheres hören.

Für die Erfinderbetreuung und das Vorschlagswesen:

Günther *Götz*

Herren Professor Dr. Martin

Direktor Dr. Hagemann

Dr. Schuff

Dr. Goethel

Betrifft: Erfahrungen bei der künstlichen Alterung normaler
synthetischer Öle in unserer Testapparatur.

Seitdem wir uns im Laboratorium mit dem Studium und der Verbesserung der synthetischen Öle beschäftigen, nimmt naturgemäß die Messung der Sauerstoffbeständigkeit einen bedeutenden Platz ein. Zu ihrer quantitativen Erfassung benutzten wir folgende drei bekannte Methoden:

- 1) Die „air ministry“-Methode, herausgegeben vom britischen Luftfahrtministerium; hier wird das Öl 12 Stunden lang bei 200° mit Luft behandelt.
- 2) Den Indianatest; man erhitzt die Probe während 40 Std. bei 172° im Luftstrom.

- 3) Die Alterung nach dem Vorschlag des Feinölverbandes = Erhitzen des Öles 30 Std. lang auf 150° unter Durchleiten von Luft, in Gegenwart von Ferrum reductum. Wir waren aber von Anfang an bestrebt, auch eigene Wege in der Methodik der künstlichen Alterung einzuschlagen. Dem „2. Test 140°“, der lediglich den Temperaturverlauf des auf 140° erwärmten und dann mit Sauerstoff behandelten Öles festlegte, folgte im August 1939 der exaktere Alterungstest.

Nachdem dieser Test uns seit Jahren ein brauchbarer Wegweiser, insbesondere bei der Schaffung eines O₂-festen Öles, gewesen ist, scheint es an der Zeit, die erhaltenen Zahlenwerte als Ergebnis vieler Alterungsversuche zusammenzustellen und auszuwerten.

Die künstliche Alterung ist ein unstrittiges Gebiet. Es fehlt die klare Brücke von dem Befund im Laboratorium zum praktischen Betrieb. Die zahlreichen Alterungsmethoden führen nicht zu der gleichen Wertungsfolge. Je schärfer die Alterungsbedingungen gewählt werden, umso markanter treten zwar hochstabile Öle hervor und fallen unzulänglich stabilisierte Typen ab; auf der anderen Seite aber nimmt mit überspiteten Bedingungen, die sich von den Betriebsverhältnissen zu weit entfernen, die Gefahr fehlerhafter Rückschlüsse zu.

Apparat und Arbeitsweise

(Anlage 1 und 2)

Nach Anlage 1 besteht unser Alterungsapparat aus einem mit elektrischer, regulierbarer Heizung versehenen Glasgefäß; es sind noch vorhanden eine Zu- und Ableitung für Sauerstoff oder Stickstoff, eine Glasspirale für indirekte Kühlung, ein Nebengeber, je ein Thermometer für die Temperaturmessung bzw. für die automatische Steuerung der Kühlluft. -

Der Apparat arbeitet (Anl. 2) folgendermaßen: Nach Einfüllen der Ölprobe (175 g) und Einstellen von 15 l/h Stickstoff wird die elektrische Heizung so einreguliert, daß im Öl genau und konstant die gewünschte Meßtemperatur z.B. 140°C, herrscht. Nunmehr wird die Ölprobe 6 Std. gealtert, indem man von H₂ auf die gleiche Menge O₂ umschaltet. Bis bei der einsetzenden Oxydation frei werdende Reaktionswärme, deren Menge mit der O₂-Empfindlichkeit des betreffenden Öles zunimmt, wird durch die Kühlluft abgeführt. Alle 2 Std. werden die analytischen Veränderungen des gealterten Schmiermittels, so Viskosität, H₂, H₂O, Oxydationswasser ermittelt. -

Es entspricht dem Zweck des Alterungstestes, daß in erster Linie nachbehandelte und durch Zusatz von Inhibitoren stabilisierte Öle untersucht wurden. Die in diesem Zusammenhang ermittelten Ergebnisse sind in verschiedenen Berichten dargelegt worden.

Wir beschränken uns daher hier darauf, die Beobachtungen auszuwerten, die wir bei der Untersuchung normaler, un behandelter Rückstandsöle und Destillate machten. Als Ausgangsmaterial dieser Öle diente lediglich Crackbenzin. Über das Verhalten der aus O₂- oder Fe-Kreislaufbenzin gewonnenen Schmiermittel wollen wir erst später berichten, da das vorliegende Zahlenmaterial noch der Ergänzung bedarf.

Streuung der Alterungswerte bei 140°C

(Anlage 3)

Untersucht man die gleiche Ölprobe wiederholt, hier viermal, so sind die Abweichungen der einzelnen analytischen Werte, wie Anlage 3 zeigt, durchaus als normal zu bezeichnen. Der Vorgang der Alterung, bei dem Sauerstoff auf ein vielseitiges Gemisch mehr oder weniger hochmolekularer Stoffe einwirkt, verläuft nicht einheitlich. Es wäre überraschend, wenn die verschiedenen Reaktionsprodukte stets genau in derselben anteiligen Menge entstehen würden.

In guter Bereinstimmung wird jeweils in der 2. Stunde der meiste Sauerstoff verbraucht. Diese Feststellung eines Maximums war auch bei der RV-Methode - vgl. oben 3) - charakteristisch.

Einfluß der Viskosität

(Anl. 4 und 5)

Teilt man die bei 140°C untersuchten 50 Ölproben in 3 Viskositätsgruppen auf, so überschneiden sich zwar die zugehörigen Alterungswerte weitgehend. Der Mittelwert aber steigt für jede Viskositätsgruppe die gleiche klare Tendenz: η fällt mit steigender mittlerer Viskosität z.B.

V ₅₀	+V ₅₀ = Viskosität
<u>η</u>	<u>η</u>
7,1°C	108
10,7°C	103
24,3°C	85

Das gleiche Prinzip wird in der Aufteilung der bei 100°C gealterten 29 Ölproben sichtbar, nämlich starke Streuung der Einzelwerte und stetiger Rückgang des rechnerisch ermittelten Durchschnittes,

V ₅₀ Ø	Oxydationswasser Ø
7,6°	12,1 cm ³
14,1°	10,3 "
21,1°	7,8 "

Die Temperatur von 160° liegt im allgemeinen angesichts der lebhaften Oxydationsneigung unserer Ole etwas hoch. Eisweilen müssen wir, um die Meßtemperatur aufrecht erhalten zu können, die zugeführte Sauerstoffmenge willkürlich herabsetzen. Um ein klareres Bild über die bei 140° beobachteten Streubreiten zu geben, sind die für Indickung, Esterbildung und Oxydationswasser erhaltenen Werte in 4 Gruppen zusammengefaßt, wobei die Anzahl der untersuchten Proben = 100 gesetzt wurde (Anl. 5). Die Verlagerung des Schwerpunktes wird am besten

für +V ₅₀ in Gruppe 1		
" VZ "	" "	2 und 1
" H ₂ O "	" "	2

sichtbar.

Rückstandsöle aus einzelnen Benzinfraktionen
(Anlage 5)

Bisher war nur von solchen Rückstandsölen die Rede, die aus undestillierten Crackbenzinen hergestellt waren. Die Niedbreite dieser in die Synthese eingesetzten Kohlenwasserstoffgemische reichte also von etwa 0° (Kühlbenzin) bis 220° oder 270°, je nachdem ob Gasöl oder Kaltpressöl ge-crackt worden war.

Gemäß Anl. 6 sind nun Rückstandsöle bei 140° destilliert, die aus einzelnen schmalen Niedrestreifen C₆, C₉ u.s.w. durch Glykalisierung gewonnen wurden. Hier zeigt sich deutlich, daß die langen Ketten ab C₁₂ ein wesentlich C₂-stabileres Öl liefern. Der Sprung in der Zahlenreihe ist auffallend; er bleibt auch bestehen, wenn die Benzine mit metallischem Natrium vorbehandelt wurden. Inwieweit es trotzdem für durchaus möglich, daß für die Stabilität nicht allein die Kettenlänge, sondern auch das obere Molekulargewicht in den hohen Niedelagen bestimmend ist.

Verhalten von Destillat und Richtstock
(Anlage 7)

Wählt man ein normales Betriebsöl nacheinander in drei Destillate z.B. von 2, 5 und 110° auf, so verbleibt ein Destillationsrückstand V₅₀ = 45,9°. Die 140°-Alterung zeigt, daß die Destillate erheblich stärker der Oxydation zugänglich sind als der hochviscose Rückstand:

	Destillate	Richtstock
O ₂ -Verbrauch	15,3-20,7 %	4,4 %
Indickung	95 - 112 %	20 %

Einfluß der Temperatur

(Anlage 8)

Da in diesem Bericht die künstliche Alterung vornehmlich vom analytisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet wird, sei als Abschluß der Untersuchung die Frage beantwortet, wie sich die Einwirkung des Sauerstoffs auf ein normales Betriebsöl mit steigender Temperatur ändert.

Wie die Zahlen der Anl. 8 zeigen, ist doch immerhin die synthetische Ölsubstanz strukturell so stabil, daß sie bei 120°C durch unverdünnten Sauerstoff in 6-stündiger Einwirkung nicht angegriffen wird. Mit bis 140°C steigender Temperatur nehmen die Veränderungen der charakteristischen Analysenwerte stetig zu. Die Reaktionen verliefen auch hier bei 160°C unter so erheblicher Wärmeabgabe, daß der zugeführte Sauerstoff auf 2/3 reduziert werden mußte.

Was den stündlichen Verbrauch an Sauerstoff betrifft, so verkürzt sich mit steigender Temperatur die Induktionszeit, und gleichzeitig verschiebt sich das Maximum dieses Verbrauchs an den Anfang der Alterung (vgl. Anl. 8).

Zusammenfassung

Die Untersuchung zahlreicher normaler, also nicht-mit AlCl_3 nachbehandelter oder durch Zusätze inhibitorter, aus Brackbenzin gewonnener synth. Öle ergab: Bei der künstlichen Alterung, deren Ergebnisse gut reproduzierbar sind,

- 1) geht der O_2 -Verbrauch im Anfang durch ein Maximum,
- 2) nimmt die Stabilität trotz sehr großer Streuung der Einzelwert im Mittel doch mit steigender Viscosität zu,
- 3) erweisen sich die aus langen Ketten hergestellten Öle als merklich stabiler (z.B. 11 gegen 16),
- 4) werden die niedrigsiedenden, schwach viscosen Anteile der Öle stärker angegriffen als der Highstock,
- 5) werden synthetische Öle erst ab 120°C merklich angegriffen und verändert. Mit steigender Temperatur integrieren sich die Alterungsvorgänge stetig. Bereits bei 160°C ist eine getrennte Messung oft nicht mehr durchführbar.

Anlagen

Clar

Streuung der Werte nach der Alterung
des Rückstandsöles P 451 bei 140°

Das Öl wurde im Zeitraum von 3/4 Jahren vier mal untersucht.
V₅₀ = 8,-°, Jodzahl = 67,-

		2791	2794	2794	2853
O ₂ verbr.	%	14,6	13,8	15,5	18,9
+ V ₅₀	%	130	115	112	110
VZ		41,7	35,4	39,4	46,2
+ DK		0,95	1,14	0,98	0,73
H ₂ O	ccm	6,6	5,2	6,1	5,4
<u>O₂-Verbrauch bez. auf 100 l O₂</u>					
1. Std.	%	0,9	2,4	2,-	2,8
2. "	%	<u>3,5</u>	<u>3,6</u>	<u>4,2</u>	<u>4,3</u>
3. "	%	3,1	2,4	2,8	3,5
4. "	%	2,6	2,8	2,4	2,9
5. "	%	2,5	1,3	2,1	3,1
6. "	%	2,-	1,3	2,-	2,3

Einfluß der Viskosität auf die analytischen Werte
der bei 140° oder 160° gealterten Rückstandsöle

1. Bei 140° 6 Std. gealterte Öle.

	V ₅₀ °E	Anzahl Stück	Öl nach Alterung 6 Std. 15 l O ₂ /h 140°			
			O ₂ verbr. Je 100 O ₂	+ V ₅₀ %	VZ H ₂ O com	
Bereich	4,6 - 8,3	24	5,6 - 18,9	56 - 178	23,9 - 52,6	4,4 - 15,0
Mittel	7,1		11,5	108	36,4	7,7
Bereich	7,9 - 15,5	21	5,6 - 15,3	40 - 145	21,7 - 53,6	4,1 - 13,6
Mittel	10,7		10,9	103	33,-	6,8
Bereich	16,0 - 36,8	13	5,7 - 13,8	36 - 146	12,8 - 51,4	2,7 - 7,0
Mittel	24,3		9,1	85	26,6	5,4

2. Bei 160° 6 Std. gealterte Öle.

	V ₅₀ °E	Anzahl Stück	Öl nach Alterung 6 Std. 15 l O ₂ /h 160°			
			O ₂ verbr. Je 100 O ₂	+ V ₅₀ %	VZ H ₂ O com	
Bereich	5,9 - 8,6	10	11,1 - 21,6	87 - 314	27,9 - 74,1	8,7 - 17,6
Mittel	7,6		16,5	178	46,-	12,1
Bereich	10,6 - 17,4	9	11,2 - 21,6	68 - 214	32,1 - 50,7	8,2 - 12,9
Mittel	14,1		15,4	131	41,8	10,3
Bereich	19,0 - 22,3	10	6,7 - 17,2	66 - 147	16,6 - 40,5	4,4 - 11,1
Mittel	21,1		10,4	94	30,7	7,8

Streuung der Analysenwerte nach der Alterung 140°

Die Anzahl der untersuchten Proben wurde = 100 % gesetzt;
Aufteilung der Proben in vier Gruppen.

$\bar{\phi}$ V ₅₀	Anzahl Proben	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4
<u>1) Auswertung + V₅₀</u>					
		36 - 99	100 - 119	120 - 139	140 - 178
7,1°	24 = 100 %	38 %	25 %	29 %	8 %
10,7°	21 = 100 %	43 %	24 %	28 %	5 %
24,3°	13 = 100 %	69 %	23 %	-	8 %

<u>2) Auswertung VZ</u>					
		12,8 - 20	20 - 30	30 - 40	40 - 53,6
7,1°	24 = 100 %	-	34 %	29 %	37 %
10,7°	21 = 100 %	-	48 %	33 %	19 %
24,3°	13 = 100 %	23 %	54 %	15 %	8 %

<u>3) Auswertung H₂O</u>					
		2,7 - 5,0	5,1 - 7,0	7,1 - 9,0	9,1 - 15,0
7,1°	24 = 100 %	8 %	50 %	21 %	21 %
10,7°	21 = 100 %	19 %	48 %	24 %	9 %
24,3°	13 = 100 %	23 %	77 %	-	-

Alterung von Rückstandsölen aus
schmalen Siedefractionen bei 140°

1. Crackbenzin aus Kaltpreßöl.

		3003, 3031					
		C ₆	C ₉	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
<u>Vor der Alterung</u>							
V ₅₀	°E	21,4	15,4	18,6	16,1	19,6	16,4
Conradson	%	0,01	0,04	0,14	0,19	0,21	0,29
<u>Nach der Alterung</u>							
- O ₂ verbr.	%	14,4	9,9	9,-	1,2	0,9	1,6
+ V ₅₀	%	105	77	52	2	6	9
VZ		29,3	31,-	21,4	0,3	3,9	3,3
H ₂ O	ccm	6,-	6,2	4,3	0,6	1,6	0,2
Conradson	%	0,15	0,27	0,59	0,19	0,31	0,36

2. Crackbenzin aus Gasöl.

		3127			
		C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₁
<u>Vor der Alterung</u>					
V ₅₀	°E	17,1	9,2	18,6	18,2
Conradson	%	0,02	0,05	0,07	0,15
<u>Nach der Alterung</u>					
O ₂ verbr.	%	8,3	10,5	8,1	2,7
+ V ₅₀	%	105	134	92	52
VZ		31,6	39,-	39,3	22,5
H ₂ O	ccm	7,6	7,7	7,-	4,9
Conradson	%	0,15	0,36	0,35	0,31

Aufteilung eines Betriebsöles durch
Destillation und Alterung der Fraktionen bei 140°

Ein Betriebsöl F 451 wurde nacheinander in 3 Destillate und einen höchstviscosen Rückstand aufgeteilt. Die Alterung ergab:

	1.	2.	3.	2763 Rückstand
	Destillat	Destillat	Destillat	
<u>Vor der Alterung</u>				
V ₅₀ °E	2,16	5,-	11,1	45,9
Gew. %	24,8	26,2	16,8	32,-
<u>Nach der Alterung</u>				
O ₂ verbraucht %	20,7	16,6	15,3	4,4
+ V ₅₀ %	95	112	102	20
NZ	27,-	18,9	18,5	2,4
VZ	62,8	50,4	55,4	7,5
+ DK	1,70	1,10	0,64	0,13
H ₂ O ocm	6,3	8,1	5,3	0,7

Alterung von Rückstandsöl bei verschiedenen Temperaturen

175 g eines Betriebsöles $V_{50} = 7,5^{\circ}$ wurden 6 Std. lang mit O_2 gealtert.

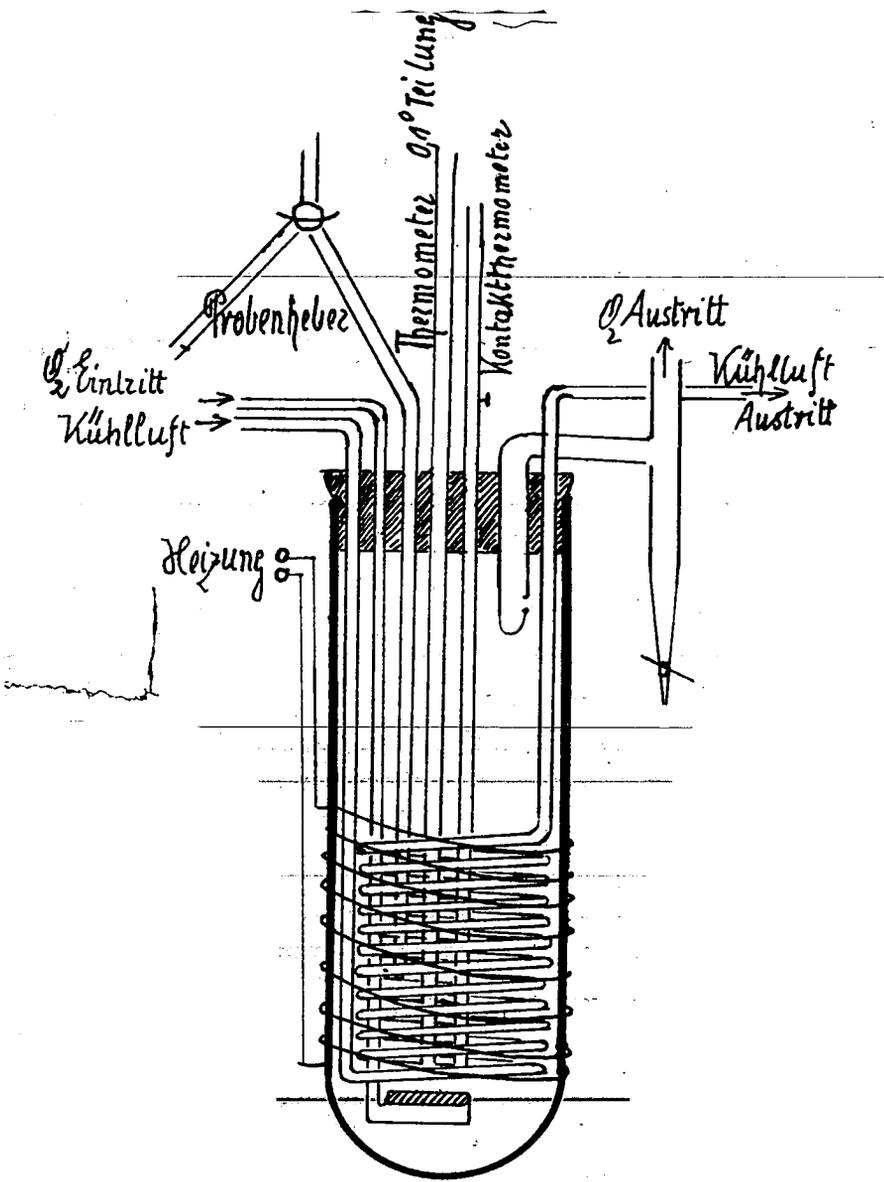
3564

Temperatur →	100°	110°	120°	130°	140°	160°
Liter O_2 eingel.	90,-	90,-	90,-	90,-	80,5	67,4
O_2 verbraucht %	0,-	2,4	4,8	9,4	14,2	17,9
+ V_{50} %	1	40	72	112	130	175
RZ	0,05	2,6	7,9	14,4	18,7	21,4
VZ	0,05	13,4	23,8	35,3	43,2	31,7
H_2O com	0,-	1,1	2,7	5,3	7,8	9,9
Conradson %	0,06	0,17	0,25	0,29	0,53	0,54

Verteilung des O_2 -Verbrauches, bez. auf 100 O_2 :

1. Std.	%	0	0	0	0	1,8	<u>3,5</u>
2. "	%	0	0	0	<u>2,1</u>	<u>3,2</u>	<u>3,5</u>
3. "	%	0	0,2	0,8	<u>2,1</u>	2,6	3,-
4. "	%	0	<u>0,8</u>	<u>1,5</u>	1,7	2,6	3,-
5. "	%	0	0,6	1,3	1,8	2,-	<u>2,7</u>
6. "	%	0	<u>0,8</u>	1,2	1,7	2,-	2,2
Summe	%	0	2,4	4,8	9,4	14,2	17,9

Anal. 1



Oberhausen-Holten, den 3. März 1944
Abt. HL Cl/Se.

Abteilung Vorschlagswesen.

Betrifft: Apparat zur Prüfung der Sauerstoffbeständigkeit
von Schmierölen.

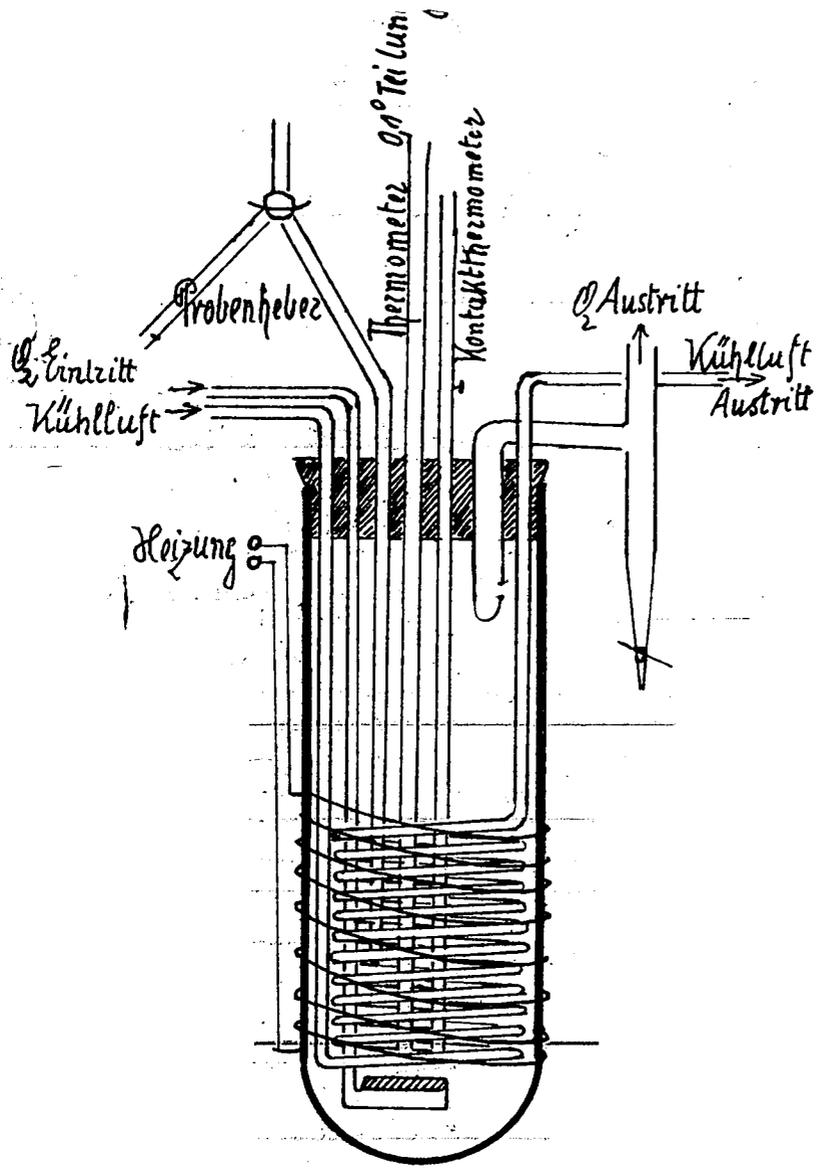
Von den Herren Dr. Tramm, Dipl.-Ing. Clar und Dipl.-Chem. Kühnel ist ein Testapparat konstruiert worden, der es ermöglicht, im Laboratorium innerhalb kurzer Zeit und auf einfachem Wege die für das betriebliche Verhalten überaus wichtige Alterungsbeständigkeit von synthetischen und mineralischen Schmierölen zu messen.

Gemäß Anlage 1 besteht der Apparat aus einem mit elektrischer Heizung versehenen Glasgefäß; außerdem sind vorhanden: eine Zu- und Ableitung für Sauerstoff oder Stickstoff, eine Spirale für Kühlluft, ein Probenheber, je ein Thermometer für die Temperaturmessung bezw. die automatische Steuerung der Kühlluft.

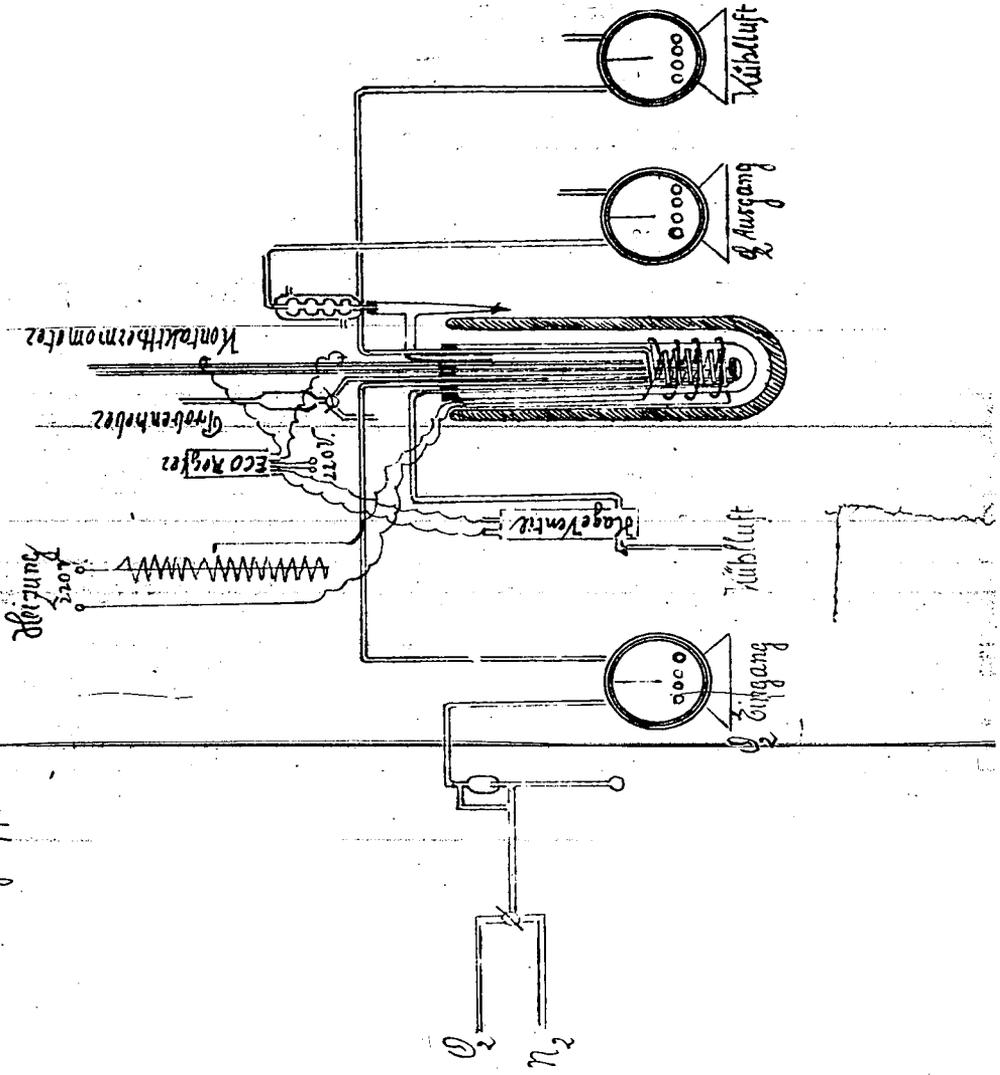
Die Wirkungsweise ist (Anlage 2) folgende: Nach Einfüllen der Ölprobe (175 g) und Einstellen von 15 l Stickstoff/h wird die elektrische Heizung so einreguliert, daß im Öl genau und konstant die gewünschte Meßtemperatur, z.B. 160°C, herrscht. Nuncmehr wird die Ölprobe 6 Std. gealtert, indem man von Stickstoff auf die gleiche Menge Sauerstoff umschaltet. Die bei dieser Alterung frei werdende Reaktionswärme, deren Menge mit der Oxydationsneigung des betreffenden Öles zunimmt, wird durch die Kühlluft abgeführt. Das für diese Kühlung verwandte Luftquantum ist also direkt ein Maß für die Sauerstoffempfindlichkeit des Öles. Ferner werden die analytischen Veränderungen des gealterten Schmiermittels, namentlich Eindickung, NZ, VZ und Conradson, alle 2 Std. ermittelt.

Der Grundgedanke, den der Apparat verkörpert, ist der, das Öl 6 Std. lang bei Temperaturen von 140 - 160° mit großen Mengen unverdünntem Sauerstoff, also unter bewußt scharfen Bedingungen künstlich zu altern. Nur wesentlich aufgebosserte synthetische Öle halten dieser Belastung stand. Wie beabsichtigt, ist diese Prüfmethode der Wegweiser für hochstabile synthetische Öle geworden. Es ist uns gelungen, mit Hilfe dieser Prüfmethode Öltypen zu entwickeln, die an Stabilität sogar den bekannten mineralischen Markenölen überlegen sind. Auch im Betrieb bewährten sich die neuen Schmiermittel. So konnte den KW-Betrieben ein Öl zur Verfügung gestellt werden, das über 1000 Arbeitsstunden einwandfrei arbeitete, während das normale Ruhrchemie-Öl nach 200 Std. ausgewechselt werden mußte.

Clar



Alternierapparat



21. 11. 1944

Oberhausen-Holten, den 3. März 1944
Abt. HL Cl/Se.

Abteilung Vorschlagswesen.

Betrifft: Apparat zur Prüfung der Sauerstoffbeständigkeit von Schmierölen.

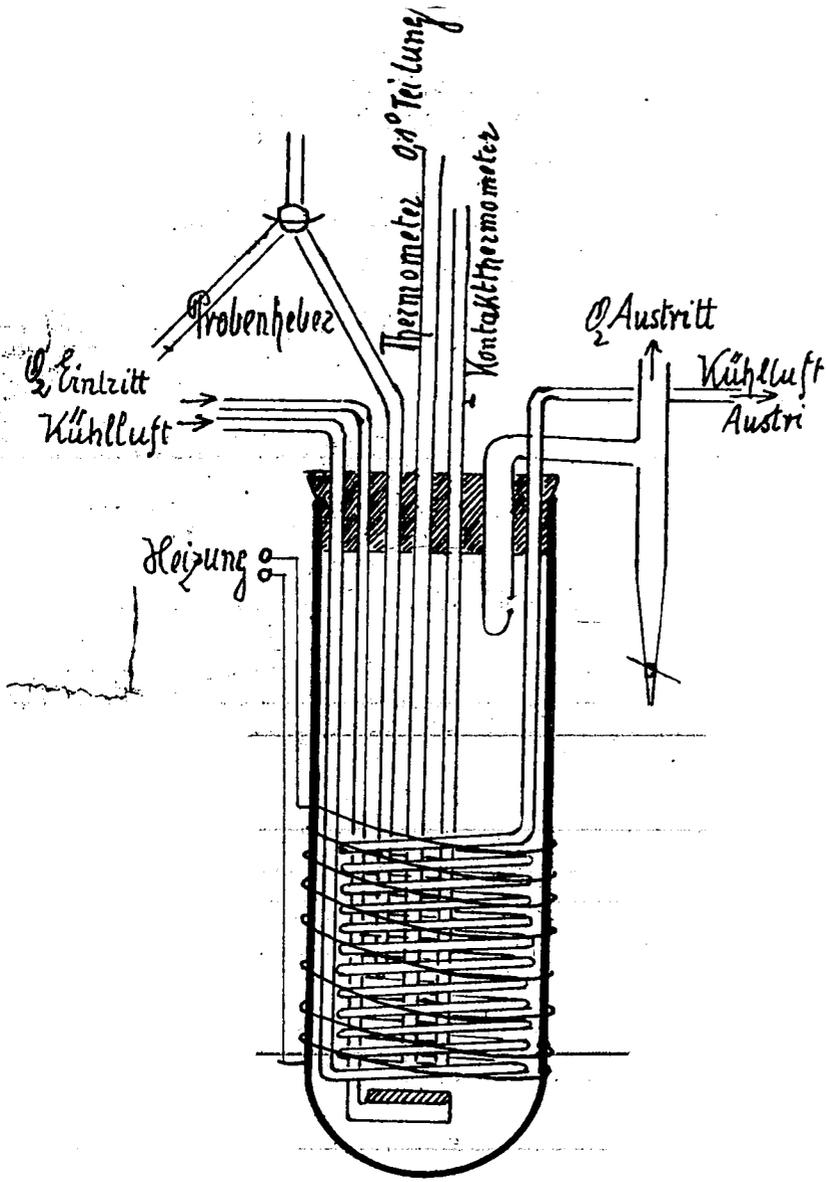
Von den Herren Dr. Tramm, Dipl.-Ing. Clar und Dipl.-Chem. Kühnel ist ein Testapparat konstruiert worden, der es ermöglicht, im Laboratorium innerhalb kurzer Zeit und auf einfachem Wege die für das betriebliche Verhalten überaus wichtige Alterungsbeständigkeit von synthetischen und mineralischen Schmierölen zu messen.

Gemäß Anlage 1 besteht der Apparat aus einem mit elektrischer Heizung versehenen Glasgefäß; außerdem sind vorhanden: eine Zu- und Ableitung für Sauerstoff oder Stickstoff, eine Spirale für Kühlluft, ein Probenheber, je ein Thermometer für die Temperaturmessung bzw. die automatische Steuerung der Kühlluft

Die Wirkungsweise ist (Anlage 2) folgende: Nach Einfüllen der Ölprobe (175 g) und Einstellen von 15 l Stickstoff/h wird die elektrische Heizung so einreguliert, daß im Öl genau und konstant die gewünschte Meßtemperatur, z.B. 160°C, herrscht. Nunmehr wird die Ölprobe 6 Std. gealtert, indem man von Stickstoff auf die gleiche Menge Sauerstoff umschaltet. Die bei dieser Alterung frei werdende Reaktionswärme, deren Menge mit der Oxydationsneigung des betreffenden Öles zunimmt, wird durch die Kühlluft abgeführt. Das für diese Kühlung verwandte Luftquantum ist also direkt ein Maß für die Sauerstoffempfindlichkeit des Öles. Ferner werden die analytischen Veränderungen des gealterten Schmiermittels, namentlich Eindickung, NZ, VZ und Conradson, alle 2 Std. ermittelt.

Der Grundgedanke, den der Apparat verkörpert, ist der, das Öl 6 Std. lang bei Temperaturen von 140 - 160°C mit großen Mengen unverdünntem Sauerstoff, also unter bewußt scharfen Bedingungen künstlich zu altern. Nur wesentlich aufgebosserte synthetische Öle halten dieser Belastung stand. Wie beabsichtigt, ist diese Prüfmethode der Wegweiser für hochstabile synthetische Öle geworden. Es ist uns gelungen, mit Hilfe dieser Prüfmethode Öltypen zu entwickeln, die an Stabilität sogar den bekannten mineralischen Markenölen überlegen sind. Auch im Betrieb bewährten sich die neuen Schmiermittel. So konnte den KW-Betrieben ein Öl zur Verfügung gestellt werden, das über 1000 Arbeitsstunden einwandfrei arbeitete, während das normale Ruhrchemie-Öl nach 200 Std. ausgewechselt werden mußte.

Dr. Kühnel



Oberhausen-Holten, den 1.3.44
Abt. HL - Cl/Schr.

Herrn Dir. Dr. Hagemann.

Betr.: Herstellung von Ölen aus Olefin-reichen Feinschnitten.

In der Anlage übersende ich Ihnen, wie besprochen, den Auszug
aus dem I. Teil der Dissertation: Wilhelm Gilfert : „Beitrag“
~~zur Kenntnis der Schmierölsynthese aus den beim Fischer - Terpsch-~~
Verfahren entstehenden Monoolefinen.“

Clay

Oberhausen-Holteln, den 29. Februar 1944
Abt. HL Cl/Se.

Herren-Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
stellv. Betriebsdirektor Dr. Schuff

Betrifft: Ölarbeiten.

Beifolgend überreiche ich Ihnen eine Mappe, in der die gesamten, seit Jahren auf dem Gebiet der Ölsynthese und Öluntersuchung durchgeführten Arbeiten in konzentrierter Form zusammengefaßt sind. Das Material wurde in folgende sieben Abschnitte unterteilt:

1. Ausgangsbenzin
2. Ölsynthese
3. Obere Schicht
4. AlCl_3 -Nachbehandlung
5. Sonstige Verbesserung des Öles
6. Untersuchung
7. Alterung

Die vorliegende Zusammenfassung soll eine Orientierung über den erreichten Stand unserer Erkenntnisse bzw. über noch bestehende Lücken erleichtern.

Der Bericht ist nicht abgeschlossen; er soll zu-gegebener
Zeit laufend durch neu ermitteltes, weiteres Zahlenmaterial ergänzt werden.

Oberhausen-Holten, den 28. Januar 1944
Abt. HL Cl/Se.
44/1/10

Herren Professor Dr. M a r t i n
Direktor Dr. H a g e m a n n
Dr. S c h u f f -
Dr. G o e t h e l

Betrifft: Spaltversuche mit einigen Ruhrchemie-Produkten sowie mit einer Gatschmischung der Nerag.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war die Aufgabe, ein bestimmtes Gemisch, das uns Herr Dr. Weller - Nerag zugestellt hatte, auf seine Eignung zur Herstellung von Schmieröl zu prüfen. Über die ersten Ergebnisse berichtete das Hauptlaboratorium am 3. 7. 1942.

Die Notwendigkeit, durch Cracking unserer eigenen Produkte in derselben Versuchsapparatur eine Vergleichsbasis zu schaffen, gab uns die Möglichkeit, einen Einblick in den für die Herstellung unserer synthetischen Öle so wichtigen Prozeß des Crackens zu gewinnen, wenigstens soweit es sich um drucklos gewonnene primäre Fischerprodukte handelt.

Ein systematischer Ausbau der Versuche steht noch aus. Vorerst beschränkten wir uns darauf, die verschiedenen Produkte im einfachen Durchgang zu 20 - 30 % aufzuspalten, die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe bis einschließlich C₅ abzutrennen und das verbleibende Spaltbenzin durch eine einmalige Synthese in Öl zu überführen. Als obere Siedegrenze galt die Temperatur, bei der der jeweilige Crackeinsatz in der für das Spaltprodukt benutzten Destillationsapparatur zu sieden begann.

Zum Cracken im Laboratorium diente ein vertikales, in vier Abteilungen elektrisch beheiztes Sioromalrohr; das Einstellen der Temperatur erfolgte mittels Regulierwiderstand in jeder Abteilung. Die aus dem Rohr unten austretenden Spaltprodukte wurden in drei Stufen erfaßt: 1) Flüssigkeit (Wasserkühlung), 2) Tiefkondensat (-60°C durch feste CO₂ + Alkohol), 3) Gase (im Vakuum aufgefangen und durch Uhr gemessen).

Die im Rohr abgeschiedene Ölkohle konnte durch Einleiten von Luft bei etwa 450°C leicht ausgebrannt und über die entstandene CO₂ mengenmäßig erfaßt werden.

Zur Erzeugung des Vordruckes diente Stickstoff.

Die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen sind aus den Anlagen 1 - 4 ersichtlich. Hierzu bemerken wir:

1

Cracken von Paraffingatsch Ruhrchemie.

(Anlage 1 und 2)

Zur ersten Orientierung wurde der Paraffingatsch, dessen Siedelage in allgemeinen Zügen auf der Anlage 1 angegeben ist, bei verschiedenen Temperaturen und gleichem Durchsatz von 175 ccm/h,

Druck 10 atü, ge crackt. Mit der Temperatur steigt der Spaltungsgrad, der Anteil an Gasen im Spaltprodukt und der Olefin-gehalt in der für die Ölsynthese wichtigen Fraktion 51 - 225°. In der gleichen Richtung fällt im Spaltprodukt der Anteil an dieser Benzinfraktion; auch verschlechtert sich mit steigender Temperatur die Polhöhe der aus der genannten Fraktion gewonnenen n-Öle. Es wird also der angestrebte Spaltgrad von 25 - 30 % bei 455°C erreicht. Erhöht man bei dieser Temperatur den Durchsatz auf das Doppelte und verkürzt so die Reaktionszeit auf die Hälfte, so verbessert sich die Polhöhe von 1,70 auf 1,62. Eine weitere Steigerung des Durchsatzes war mit der vorhandenen Apparatur nicht möglich, da die übertragene Energie des Heizstromes nicht ausreichte, um die gewünschte Reaktions-temperatur aufrechtzuerhalten.

Der beste Versuch (3443/7 Anl. 1) bei 460 - 470° lieferte ein Spaltbenzin 51 - 225° mit 62 % Olefinen, von denen ca. 82 % in ein n-Öl mit der Polhöhe VPH = 1,62 umgesetzt wurden. Einzelheiten sind aus der Anlage 2 zu entnehmen.

Mit diesen Zahlen ist eine gute Übereinstimmung gegenüber den Betriebswerten erreicht, denn die gleiche Benzinfraktion 51 - 225° aus dem Spaltfen des Ölbetriebes ergibt gemäß Versuch 3463 folgende Werte:

Olefingehalt in Fr. 51 - 225°	=	66 %
n-Öl/100 Olefine	=	80 %
" VPH	=	1,61

Der Versuchsofen entspricht also in seiner Wirkungsweise durchaus den Verhältnissen des Großbetriebes.

2

Cracken einer Nerag-Gatschmischung

(Anlage 3)

Als Spalteinsatz diente in dieser Gruppe ein Gemisch, bestehend aus 15 % Nerag-Gatsch S + 35 % Nerag-Gatsch N + 50 % ostmärkisches Gasöl. Charakteristisch für jeden einzelnen Versuch ist weniger die Temperatur, die nicht genau eingestellt werden konnte und in einer Breite von etwa 10°C streute, als vielmehr der Spaltgrad. Nach dieser Größe sind die Versuche geordnet. Man erkennt, wie mit steigendem Spaltgrad die Polhöhen sichtlich schlechter werden; sie liegen, wenn man die Fraktion 51 - 265° polymerisiert, in der Spanne zwischen 2,02 und 2,23. Ein Zusatz von Wasserdampf (Nr. 7) hat keine Verbesserung herbeigeführt, sondern lediglich den Spaltgrad gedrückt. Wie nach der Theorie zu erwarten stand (vgl. Fussteig Theorie und Technik des Crackens) bewirkte die Steigerung des Druckes im Spaltfen auf 17 atü eine Senkung des Olefingehaltes, von 65 auf 60 % (Nr. 6). Umgekehrt stieg bei 3 atü die Ausbeute an n-Öl auf 48,8 %! Hier liegt also ein wichtiger Fingerzeig für den weiteren Ausbau der Versuche. Leider ging gerade bei diesem interessanten, in der Anlage 3 nicht aufgezählten Versuch Nr. 5 ein Teil des Materials verloren.

Der beste Versuch (Nr. 4) ergab bei $\varnothing 463^\circ$ und 10 atü eine Aufspaltung von ca. 26 %; es wurden 31,2 % n-Öl je 100 Spaltprodukt, VPH = 2,02 erzeugt; dies entspricht einer Ausbeute von 67 % aus 100 Olefinen. Bemerkenswert ist noch die hohe Dichte der aus der Neraemischung erzeugten Öle; sie liegt für die Viscosität $V_{50} = 15 - 25^\circ$ zwischen 0,875 - 0,894.

3

Cracken von sekundärem Dieselöl aus Ölanlage

(Anlage 4)

Während das primäre, über dem Fahrbenzin siedende Dieselöl (Gasöl) durch seine laufende Verarbeitung im Dubbsofen sehr wohl bekannt ist, liegen über das Verhalten des sekundären Dieselöls beim Spalten unseres Wissens keine Erfahrungen vor. Es wurde aus dem Schmierölvorlauf der Ölanlage durch Abdestillieren von 80 % gewonnen, unteres Siedeende 185°C bei atm. Druck, oberes $330^\circ = 180^\circ$ bei 5 mm Hg. Die vorliegende Reihe erhebt auf Vollständigkeit keinen Anspruch, zumal die Temperatur des Ofens sich nur grob einstellen ließ. Auch hier wird die Abhängigkeit der Polhöhe vom Spaltgrad in dem oben beschriebenen Sinn sichtbar:

	Versuch 2	8	1
Spaltgrad	15 %	20 %	30 %
VPH des n-Öles	1,77	1,92	2,01

Die verschiedenen Bedingungen sind noch nicht genügend aufeinander abgestimmt; immerhin liegen die Polhöhen etwa bei 1,83 - 1,93, also überraschend niedrig; und von den eingesetzten Olefinen wurden bestenfalls 72 % in n-Öl umgesetzt.

Über das Spalten der 20 % betragenden Destillationsrückstände liegen nur wenige Zahlen vor. Dieses Material mit einer V_{50} von $1,83^\circ$ hat bereits ausgesprochenen öligen Charakter. Zwei unter Zusatz von Wasserdampf durchgeführte Versuche ergaben:

	3509/5	3509/6
Temperatur	460 - 465°	450 - 455°
Druck	10 atü	10 atü
Durchsatz/h	350 ccm	350 ccm
H ₂ O D.	10 %	10 %
Spaltgrad	48 %	36 %
Olefine Fr. 51 - 330°	72 %	70 %
n-Öl VPH	2,51	2,45

Der Crackeffekt war also auch bei 450 - 455° noch zu groß, die Temperatur müßte noch weiter gesenkt werden. Es bestätigt sich also hier bei dem Vergleich der 80 % Destillate gegenüber dem höher siedenden, höher molekularen Rückstand, daß die Spaltung bei umso tieferer Temperatur verläuft, je größer das Molekulargewicht des Einsatzes ist.

Abschließend ist zu sagen: Die hier besprochenen Versuche sind nur ein Anfang. Bei ihrer Fortsetzung, die praktisches und theoretisches Interesse hat, sind folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

- 1) Den Ofen stärker wickeln, damit der Durchsatz gesteigert - bzw. die Reaktionsdauer verkürzt werden kann, und die Temperatureinstellung verfeinern;
- 2) Versuchsdauer verlängern, um größere Mengen an Produkten zu erhalten;
- 3) Im Kreislauf arbeiten, statt nur im geraden Durchgang;
- 4) Aus theoretischen Gründen auch das sekundäre Dieselöl aus der Ölsynthese mit Kreislaufbenzin zum Cracken einsetzen. Vielleicht wird hierbei der stärker paraffinische Charakter dieser Kwst. gegenüber dem gleichen Material aus Crackbenzin sichtbar.

Zusammenfassung

In einem Laboratoriumsofen, der gut in seiner Wirkungsweise dem Betrieb entspricht, wurden im einfachen Durchgang verschiedene Produkte bis etwa 30 % ge crackt, dann auf Öl verarbeitet. Die Versuche ergaben bei 10 atü:

- 1) Paraffingatsch Ruhrchemie: bei ca. 465°C 28 % Spaltgrad; Fraktion 51 - 225° mit 62 % Olefinen lieferte 82 T. n-Öl je 100 T. Olefine, VPH = 1,62.
- 2) Nerag-Gemisch aus 15 Gatsch S + 35 Gatsch N + 50 Gasöl; bei ca. 463°C 26 % Spaltgrad; Fr. 51 - 265° mit 65 % Olefinen lieferte 67 T. n-Öl je 100 t. Olefine, VPH = 2,02.
- 3) Sekundäres Dieselöl Ruhrchemie: bei ca. 460° 16 - 20 % Spaltgrad; Fr. 51 - 185° mit 61 - 64 % Olefinen lieferte bestenfalls 72 T. n-Öl/100 Olefine, VPH = 1,83 - 1,93. Ein zwischen dem sek. Dieselöl und n-Öl liegendes Öldestillat $V_{50} = 1,83$ ließ sich leichter spalten; bei der Synthese fielen Öle mit der VPH = 2,5 an.

Clar

Cracken von Paraffingatsch Rohchemie.

Ofen: Elektrisch in 4 Abteilungen beheiztes, vertikales Sicro-malrohr; Reaktionsraum 750 ccm, gefüllt mit Quarzsplitt.

Paraffingatsch: siedet in Raschigkolonne ab 225°. Anglerdestillation = 5 % bis 252°, 10 % 257°, 20 % 272°, 30 % 285°, 40 % 293°C. Es wurde stets nur frischer Gatsch eingesetzt.

Versuch Nr. 3443 →	1	3	2	6	7	9	8
1) Crackbedingungen							
Temperatur \varnothing °C	430	455	490	453	465	465	465
Druck atü	10	10	10	10	10	10	10
Durchsatz Gatsch ccm/h	175	175	175	350	350	350	350
" Wasser Gew. %	-	-	-	-	-	3	10
Dauer des Crackens Std.	7	13	13	8	11,5	10	8
2) Spaltprodukt							
Spaltungsgrad %	14	28	63	21	28	25	24
Spaltprodukt besteht aus:							
Fraktion 51 - 225° %	83	65	41	63	62	66	66
" C ₅ %	4	5	2	10	7	7	7
Gase u. Tiefkondensat %	13	30	57	27	31	27	27
	100	100	100	100	100	100	100
Frakt. 51 - 225° im Bodenprodukt Gew. %	11,8	19,3	39,7	13,5	17,9	17,5	16,9
3) Ölsynthese aus Frakt. 51 - 225°							
Olefine in Fraktion %	51	65	74	55	62	59	59
n-Ölausbeute/100 Frakt.	25,9	39,9	34,4	38,-	51,-	45,8	44,4
" /100 Spaltprod.	21,5	25,8	13,9	23,9	31,6	30,2	29,3
i-ÖL VPH	1,61	1,70	1,90	1,62	1,62	1,61	1,63

Cracken von Paraffingatsch Rohchemie

Genauere Angaben über den optimalen Versuch 3443/7.

1) Durchführung des Spaltversuchs

Temperatur im Rohr	460 - 470°
Druck " "	10 atü
Gesamtversuchsdauer	11,5 Std.
Gatschdurchsatz je Std.	350 com
" gesamt	2 960 g
<hr/>	
erhalten Bodenprodukt	2 690 g
" Tiefkondensat	115 "
" Gas 90 l, % N ₂	= 102 "
Crackverlust + C	53 "
Summe = Einsatz	2 960 g

2) Analyse des erhaltenen Gases

Dichte	= 1,315
<hr/>	
N ₂	= 15,6 Vol. %
O ₂	= 0,8 "
H ₂	= 3,8 "
CH ₄	= 11,8 "
C _n H _{2n}	= 30,9 "
C _n H _{2n} + 2	= 35,1 "
CO	= 2,- "
	<hr/>
	100,- Vol. %

C-Zahl = 1,87

3) Atmosph. Destillation des Bodenproduktes

nach Engler:

in Raschigkolonne:

siedet ab	68° C	Tiefkühlung	1,- Gew. %
5 Vol. %	114°	Fraktion C ₅	1,9 "
10 "	178°	" 51 - 160°	8,4 "
15 "	213°	" 160 - 225°	9,5 "
20 "	240°	Spaltprodukt < 225°	20,8 Gew. %
25 "	256°		
30 "	269°	Rückstand 225°	74,8 "
35 "	276°	Verlust	4,4 "
40 "	284°		<hr/>
			100,- Gew. %

4) Berechnung des Spaltgrades

Spaltprodukt bis 225°

a) Gase und Tiefkondensat aus Versuch und Bodenprodukt	31 %
b) Fraktion C ₅ aus Bodenprodukt	7 %
c) Fraktion 51 - 225° aus "	62 %
Summe 776 g	<u>100 %</u>

Spaltgrad

$$\frac{776 + 53}{2960} \cdot 100 = \text{Ca. } 28 \%$$

5) Ölsynthese aus Fraktion 51 - 225°

Olefingehalt der Fraktion	62 %
Synthese: 4 % AlCl ₃ 6 Std. 95°	
n-Öl Ausbeute/100 Fraktion	51 %
" d ₂₀	0,851
" v ₅₀	<u>12,1°</u>
" VPH	1,62

Cracken einer Nerag-Gatschmischung

Spalteinsatz: 15 % Gatsch S + 35 % Gatsch N + 50 % Gasöl aus der Ostmark; Gemisch siedet in der Raschigkolonne ab 265°C. Englerdestillation = 10 % bis 306°, 40 % bis 326°, 50 % bis 334°C. - Gasöl siedet 265 - 332°.

Versuch Nr. 3533 →		7	4	1	3	2	6
1) Crackbedingungen							
Temperatur \varnothing	°C	465	463	463	462	474	465
Druck	atü	10	10	10	10	10	10
Durchsatz Gatschm.	com/h	350	350	350	350	350	350
" Wasser	Gew. %	3	-	-	-	-	-
Dauer des Crackens	Std.	11	10	13,5	12,5	10	11
2) Spaltprodukt							
Spaltungsgrad	%	18	26	26	27	29	33
Spaltprodukt besteht aus:							
Fraktion 51 - 265°	%	69,8	71,7	72,8	63,6	58,-	74,1
" C ₅	%	4,1	5,1	5,3	6,8	4,1	2,6
Gase u. Tiefkondensat	%	25,6	22,8	21,6	27,6	37,3	22,8
Kohlenstoff	%	0,5	0,4	0,3	2,-	0,6	0,5
Frakt. 51 - 265° im Bodenprodukt	Gew. %	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-
	Gew. %	13,3	19,2	19,7	18,-	17,5	25,-
3) Olsynthese aus Frakt. 51 - 265°							
Olefine in Fraktion	%	65	65	64	66	66	60
n-Ölausbeute/100 Frakt.		44,-	43,4	41,2	42,2	47,7	39,5
" /100 Spaltprod.		30,7	31,2	30,-	26,9	27,7	29,2
n-Öl VPH		2,03	2,02	2,12	2,10	2,13	2,23
4) VPH n-Öl aus Fr. 51 - 185°		-	2,11	-	2,14	-	2,27
" " 185 - 265°		-	2,16	-	2,10	-	2,25

Cracken von sekundärem Dieselöl aus Ölanlage

Ofen: vgl. Anlage 2.

Spalteinsatz: Vom Schmierölvorlauf des Ölbetriebes wurden 80 % abdestilliert. Diese beginnen in Raschigkolonne bei 185° zu siedeln.
Engleranalyse: 5 % bis 212°, 25 % bis 224°, 50 % bis 245°, 75 % bis 281°, 95 % bis 319°C.

Versuch Nr. 3509 →		2	4	3	8	9	1
1) Crackbedingungen							
Temperatur \varnothing	°C	450	458	460	462	472	468
Druck	atü	10	10	10	10	10	10
Durchsatz Dieselöl	ccm/h	350	350	350	350	350	350
" Wasser	Gew. %	-	3,1	10	-	-	-
Deuer des Crackens	Std.	10,5	13	12	10	9,5	6
2) Spaltprodukt							
Spaltungsgrad	%	15	16	17	20	24	30
Spaltprodukt besteht aus:							
Fraktion 51 - 185°	%	45,2	54,8	44,1	47,8	45,-	44,2
" C ₅	%	5,9	11,-	11,9	13,3	9,-	7,2
Gase u. Tiefkondensat	%	48,4	33,7	43,5	38,3	45,-	47,8
Kohlenstoff	%	0,5	0,5	0,5	0,6	1,-	0,8
Frakt. 51 - 185° im Bodenprodukt	Gew. %	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-
		6,8	9,2	7,8	10,2	11,4	14,7
3) Ölsynthese aus Fraktion 51 - 185° incl. C₆							
Olefine in Fraktion	%	60	61	63	64	65	60,5
n-Ölausbeute/100 Fraktion		31,5	40,-	45,5	42,5	40,-	24,7
" /100 Spaltprod.		14,2	21,9	20,-	20,3	17,9	10,9
n-Öl VPH		1,77	1,92	1,83	1,92	1,93	2,01

Oberhausen-Holten, den 20. Januar 1944
Abt. HL Cl/Se.

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Schuff
Dr. Goethel

Betrifft: Vergleich zwischen Crackbenzin und primärem Kreislaufbenzin bezgl. Analyse und synth. Öl.

Für die Fabrikation unseres Schmieröles wird in Zukunft neben Crackbenzin auch primäres Kreislaufbenzin als Ausgangsmaterial eingesetzt. Es erscheint daher notwendig, die Frage zu klären, ob und inwieweit sich diese beiden Benzine bzw. die aus ihnen durch Polymerisation gewinnbaren Öle voneinander grundsätzlich unterscheiden. Wenn auch gemäß Anlage 1 - 10 bereits umfangreiches analytisches Material vorliegt, werden schon deshalb weitere Untersuchungen notwendig sein, weil sich die Gewinnung des primären Kreislaufbenzins erst im halbtechnischen Versuchsstadium befindet und der endgültige Betriebstyp noch nicht im Großen hergestellt wird.

Im Nachfolgenden beschränken wir die Auswertung auf die wesentlichsten Feststellungen.

1.

Analyse der in schmale Fraktionen aufgeteilten Benzine.

(Anlage 1 - 3)

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Benzinproben durch Feindestillation in schmale Fraktionen aufgeteilt und vielseitig analysiert. Von den werten interessieren hier Jodzahl, Dichte und Brechungsindex, deren arithmetische Mittel und Streubreiten aus den Tabellen und Kurvenblättern 1 - 3 ersichtlich sind. Nach der Jodzahl (Anlage 1) sind die untersuchten Crackbenzine in allen Fraktionen olefinreicher als die Kreislaufbenzine. Da nach der Literatur Dichte und Brechungsindex der aliphatischen Mono-Olefine größer sind als die der entsprechenden paraffinkohlenwasserstoffe, so entspricht es der Erwartung, wenn das olefinreichere Crackbenzin für d_{20}^4 (Anl. 2) und n_{D20}^4 (Anl. 3) einen höheren Wert aufweist. Entscheidend wird sein, wie diese Konstanten für die entsprechenden Öle liegen. Die meisten Zahlen der drei Anlagen streuen sehr, sodass die beiden Benzintypen oft nicht scharf voneinander zu trennen sind (vgl. vertikale Streubreite der 3 Kurven).

2.

Analyse der in schmale Fraktionen aufgeteilten oberen Schichten.

(Anlage 4 und 5)

Untersucht man die schmalen Fraktionen, in welche verschiedene obere Schichten durch Feindestillation aufgeteilt wurden, so ergibt der Vergleich: d_{20} und n_{D20} liegen bei den Ölen aus Crackbenzin höher als bei den Ölen, die aus Kreislaufbenzin gewonnen wurden; z.B.

1) <u>Dichte</u>	<u>Crackbenzin-Öl</u>	<u>Kreislaufbenzin-Öl</u>
Fr. 80 - 100°	0,761	0,751 - 757
200 - 220°	0,836	0,821 - 824
2) <u>Brechungsindex</u>		
Fr. 80 - 100°	1,4283	1,4229 - 4266
200 - 220°	1,4671	1,4587 - 4600

Das analoge Zahlenbild dieser beiden Meßgrößen bei den Benzinen selbst (Anl. 2 und 3) ist also wohl nicht durch den Olefingehalt, sondern durch grundsätzliche, wahrscheinlich strukturelle Verschiedenheiten zu erklären.

Als dritte Meßgröße sind hier die Anilinpunkte (AP) zu nennen. Sie liegen für die Öle aus Kreislaufbenzin (Anl. 5 S. 3) höher als für die aus Crackbenzin (Bericht vom 7.2.41 S. 11).

<u>AP der Öle aus</u>	<u>Kreislaufbenzin</u>	<u>Crackbenzin</u>
Fr. 100 - 120°	86	ca. 82
Fr. 160 - 180°	97	" 90
Fr. 200 - 220°	104	" 98

In unserem Bericht vom 7.2.41 S. 12 schlossen wir aus der überhöhten Lage der d_{20} und n_{D20} sowie den tiefen AP, daß sich bei den aus Crackbenzin gewonnenen Öldestillaten ein naphthenischer Charakter bemerkbar macht. Für die Öldestillate aus Kreislaufbenzin müssen wir also folgern, daß sie graduell mehr paraffinischer Natur sind, da d_{20} und n_{D20} tiefer, die AP höher liegen!

Was die Polhöhen der untersuchten Öldestillate betrifft, so steigen die Werte bei beiden Typen, im Ganzen gesehen, mehr oder weniger regelmäßig an.

Von großem Interesse ist die Verschiebung, welche die Stockpunkte in den Ölfraktionen erfahren. Beide Benzintypen liefern tiefstockende Öle, bis -70°C. Die Stockpunktkurven (Anl. 5) der Typen Crackbenzin, Kreislaufbenzin b und c sind sich in ihrer Wellenform recht ähnlich. Das eigenartige Minimum und Maximum besprachen wir in unseren Berichten vom 7.2.41 und 20.8.42. Dagegen verbessern sich die Stockpunkte bei Kreislaufbenzin a vom Minimum stetig bis zum besten Wert, -62°C bei der höchst siedenden Ölfraktion 300 - 314°C (vgl. Kurventblatt Anl.5).

3.

Beurteilung der Rückstandsöle
verschiedener Viscosität.

(Anlage 6a, 6b, 7)

Im Abschnitt 2) wurden Öldestillate bis $V_{50} = 7^{\circ}\text{E}$ betrachtet. Gegenstand des vorliegenden Abschnitts 3) sind Rückstandsöle ab 7°E bis etwa 60°E . Die Reihen der Anlagen 6a und 7 zeigen, wie sich verschiedene Analysenwerte ändern, wenn ein bestimmtes dünnes Rückstandsöl durch stufenweises Abdestillieren auf immer höhere Viscosität gebracht wird. Die Anlage 6b bezieht sich lediglich auf die bei dieser Steigerung der Viscosität beobachtete Veränderung der Polhöhe. Wesentlich für den Vergleich der beiden Öltypen sind folgende Feststellungen:

Die Dichte der aus Kreislaufbenzin hergestellten höherviscosen Rückstandsöle ist, bezogen auf die gleiche V_{50} , auch hier stets niedriger als die Dichte der aus Crackbenzin gewonnenen Öle.

Die Polhöhe nimmt bei beiden Öltypen zu; die Überführung z.B. eines Motorenöles in ein Flugöl bedeutet also in der Regel eine Verschlechterung des Temperatur-Viscositäts-Verhältnisses.

Was die Stockpunkte betrifft, so ergibt die Auswertung des in der Versuchsabteilung geschaffenen analytischen Materials für die beiden Öle folgende Abhängigkeit des Stockpunktes von der Viscosität V_{50} :

Rückstandsöl aus Crackbenzin			Rückstandsöl aus Kreislaufbenzin		
V_{50} $^{\circ}\text{E}$	Anzahl	Stockpunkt $^{\circ}\text{C}$	V_{50} $^{\circ}\text{E}$	Anzahl	Stockpunkt $^{\circ}\text{C}$
4 bis 6	6	-55			
6 " 8	15	-50	6 bis 10	8	-47
8 " 10	56	-49			
10 " 12	20	-46	10 " 14	7	-46
12 " 14	18	-44			
14 " 16	24	-44	14 " 18	6	-44
16 " 18	15	-42			
18 " 20	9	-41	18 " 22	2	-46
20 " 25	16	-39			
25 " 30	4	-39	26 " 30	2	-37
30 " 40	3	-37			
40 " 50	1	-35			
50 " 60	4	-26			
191			25		

Es besteht also weitgehende Übereinstimmung zwischen den beiden Ölarten. Diese Übereinstimmung kommt allerdings in den Anlagen 6a und 7 nicht in dem Maße zum Ausdruck: Das Crackbenzinöl (Anl. 6a) hat ein überraschendes Optimum bei etwa 16°E ; und die untersuchten Öle aus Kreislaufbenzin zwischen 24 und 28°E stocken bei verhältnismäßig hohen Temperaturen (Anl. 7, Spalte 4).

Weitere Vergleichsanalysen sind notwendig.

Der Conradson liegt bei den Ölen aus Kreislaufbenzin besonders günstig, da dieses Ausgangsmaterial vor der Polymerisation eine Vorreinigung mit $ZnCl_2$ oder Al_2O_3 erfährt. Bei hoher V_{50} nehmen die Werte beiderseits zu.

4.

Thermische Stabilisierung der oberen Schicht

(Anlage 8 und 9)

Normale synthetische Öle sind gegen Temperaturen über $300^\circ C$ empfindlich; nach Behandlung mit $AlCl_3$ bei $170 - 200^\circ$ werden sie, gemessen durch 3-stündige Erhitzung auf 330° , thermisch stabiler. Gemäß Anlage 8A wurde die Fraktion $60 - 200^\circ$ der verschiedenen Benzintypen unter gleichen Bedingungen polymerisiert, und unter B wurde die erhaltene obere Schicht entweder wie üblich direkt zu n-Öl aufgearbeitet (a) oder vorerst mit verschiedenen Mengen $AlCl_3$ bei 175° , also mäßig, nachbehandelt (b, c, d). Bei der direkten Verarbeitung (a) fällt auf, daß unter den gleichen Synthesebedingungen (15° steigend bis 80°) aus Crackbenzin ein 23er, dagegen aus den Kreislaufbenzinen (II und III) ein wesentlich dünneres n-Öl ($9 - 13^\circ E$) erhalten wird. Dieser wichtige Unterschied bestätigt sich in dem Vergleichsversuch der Anl. 10.

Die thermische Stabilität der unbehandelten synth. Öle hängt, wie Anl. 9 zeigt, bestimmend vom Viscositätsgrad ab. Je niedriger die V_{50} liegt, umso stabiler bei starker Erhitzung ist das Öl. Diese Regel besteht für beide Öltypen. Anscheinend sind aus Kreislaufbenzin hergestellte Motorenöle etwas stabiler

Durch die Nachbehandlung der oberen Schicht werden die drei Öle unter ziemlich gleichen Verlusten auf denselben Stabilitätsgrad ($V_{50} = ca. 80 \%$) gebracht.

5.

Herstellen eines höchstviscosen Rückstandsöles.

(Anlage 10)

Erzeugt man aus der gleichen Benzinfraktion in der Kaltsynthese mit viel $AlCl_3$ unter Vorlage von 100 % Kontaktöl ein höchstviscoses Öl, so treten im Reihenversuch die großen Unterschiede von Crackbenzin und Kreislaufbenzin zu Tage: Während ersteres ein n-Öl von durchschnittlich $37,9^\circ E$ liefert, vermag das eingesetzte Fe-Kreislaufbenzin nur ein entsprechendes Öl von durchschnittlich $10,7^\circ E$ zu erzeugen. Dieser Mangel tritt umso stärker hervor, je länger der Kobalt- bzw. Eisenkontakt bei der Benzingerwinning belastet wurde (vgl. Berichte über Benzine der BVA). Die Polymerisation setzte übrigens bei dem Kreislaufbenzin mit besonderer Heftigkeit ein.

Zusammenfassung

Der Vergleich von sekundärem Crackbenzin (I) und primärem Kreislaufbenzin (II) im Rahmen der Ölgewinnung ergibt in vielen Punkten gleiche Eigenschaften und gleiche Verwendbarkeit. Bemerkenswerte Unterschiede sind: für II tiefere d_{20} und n_{D20} bei dem Benzin und den in schmale Fraktionen aufgeteilten Öldestillaten, höhere Anilinpunkte bei letzteren, bei hochviscosen Rückstandsölen ($V_{50} > 25^{\circ}E$) anscheinend mitunter schlechtere Stockpunkte.

In der Katalyse tritt bei II eine heftigere Katalyseentwicklung auf; es entstehen Öle von tieferer Zähigkeit, die umso mehr abfällt, je länger der Katalysator für die Benzingerinnung arbeitet. Dies bedeutet einen Mangel für die Herstellung hochviscoser Öle!

Clar

Anlagen

Untersuchung von Crackbensin
und primärem Kreislaufbensin

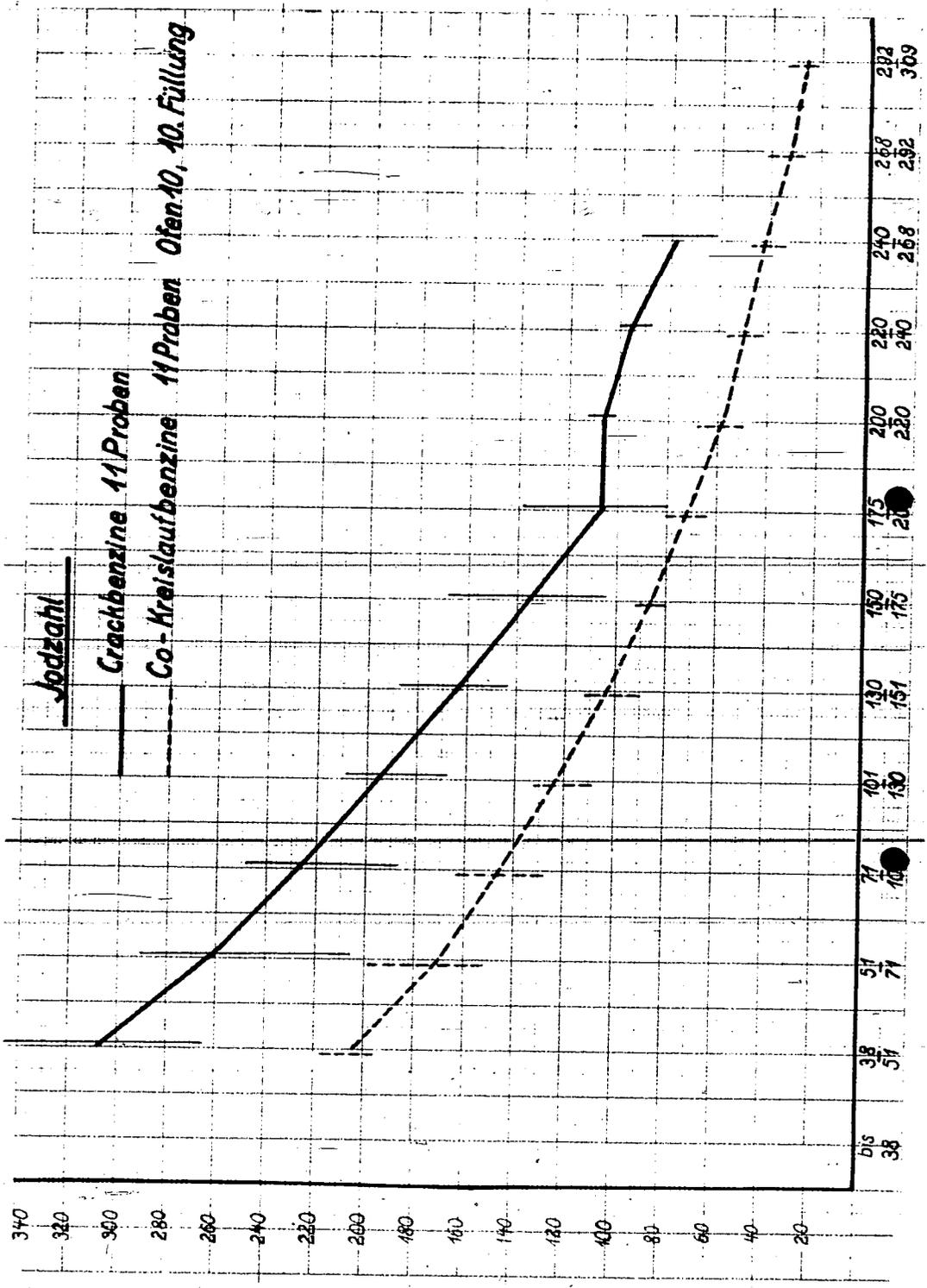
Analyse der beiden Benzintypen nach Aufteilung durch
Feindestillation.

Jodzahl

Crackbensin aus Ölanlage: 11 Proben ab Nr. 2925

Kreislaufbensin aus DVA Kobalt: 11 Proben des Ofens 10,
10. Füllung

Fraktion	Crackbensin		Kreislaufbensin	
	Ø	Streuung	Ø	Streuung
38 bis 51	309	265 bis 348	205	196 bis 217
51 " 71	262	206 " 290	170	152 " 198
71 " 101	227	187 " 249	145	128 " 163
101 " 130	195	168 " 208	123	109 " 132
130 " 151	165	145 " 187	103	90 " 111
151 " 175	136	105 " 168	87	80 " 92
175 " 200	107	80 " 138	72	64 " 80
200 " 220	107	102 " 112	59	50 " 68
220 " 240	95	88 " 104	49	42 " 56
240 " 268	77	62 " 92	41	34 " 47
268 " 292	-	-	33	27 " 41
292 " 309	-	-	27	22 " 34



**Untersuchung von Crackbenzin
und primärem Kreislaufbenzin**

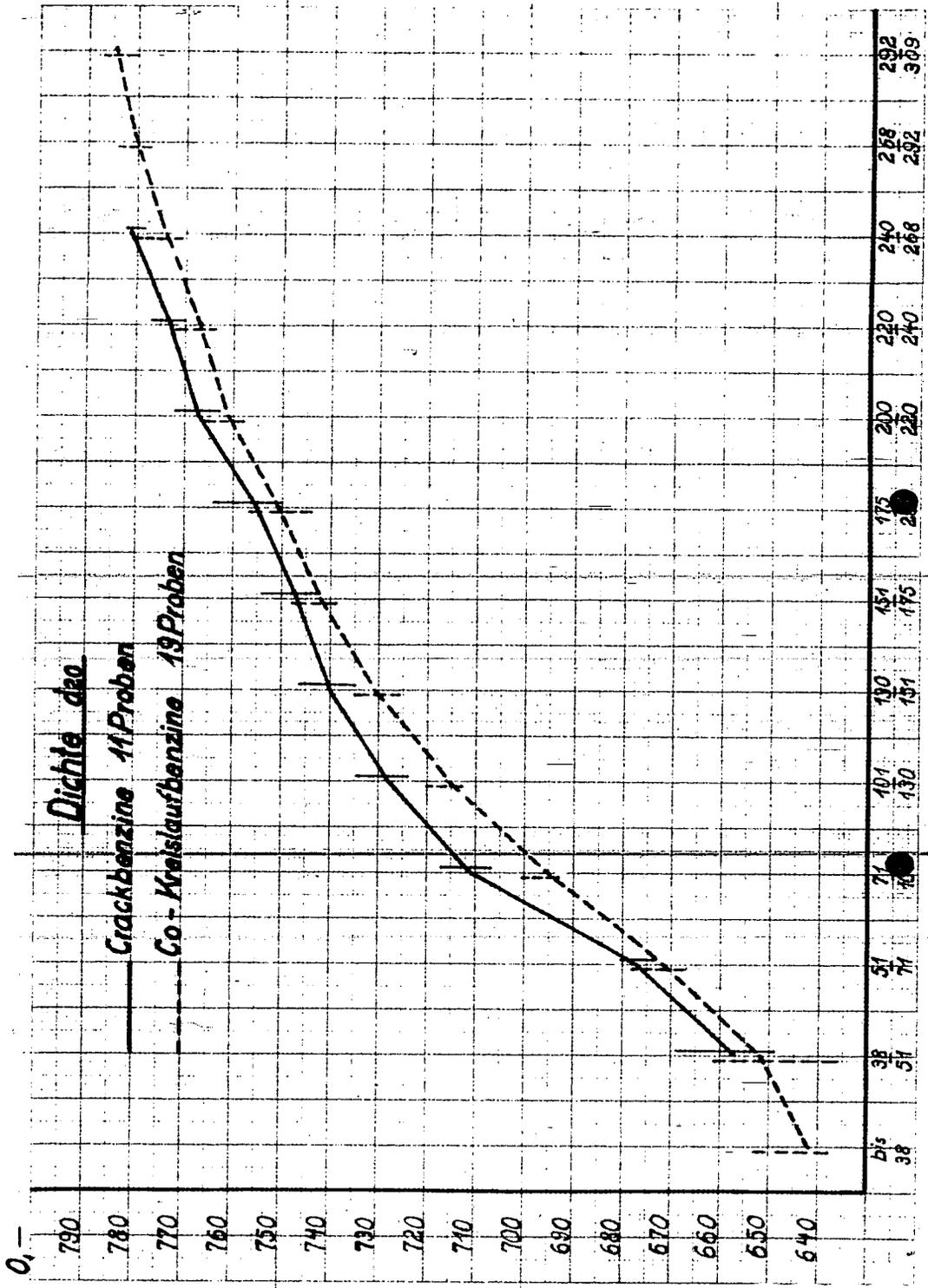
**Analyse der beiden Benzintypen nach Aufteilung durch
Feindestillation.**

Dichte d_{20}

Crackbenzin aus Ölanlage: ¹¹16 Proben ab Nr. ²⁷²⁵2950
 Kreislaufbenzin aus Druckversuchsanlage Kobalt: 19 Proben aus
 Ofen 9, 3. Füllung / Ofen 10, 9., 10. u. 11. Füllung / Ofen 11,
 8. Füllung.

Fraktion	Crackbenzin		Kreislaufbenzin	
	\varnothing	Streuung	\varnothing	Streuung
bis 38°	-	-	642	638 bis 653
38 bis 51	657	649 bis 669	652	636 " 661
51 " 71	677	674 " 680	672	667 " 678
71 " 101	711	707 " 717	696	694 " 700
101 " 130	728	724 " 735	716	713 " 720
130 " 151	740	735 " 746	731	726 " 735
151 " 175	747	743 " 754	742	739 " 748
175 " 200	755	750 " 764	751	744 " 756
200 " 220	767	763 " 772	761	758 " 766
220 " 240	773	770 " 777	767	764 " 772
240 " 268	781	779 " 782	774	771 " 780
268 " 292	-	-	780	777 " 784
292 " 309	-	-	784	780 " 787

Die Mittelwerte für Crackbenzin liegen bei allen Fraktionen höher als für Co-Kreislaufbenzin.



Untersuchung von Crackbenzin
und primärem Kreislaufbenzin

Analyse der beiden Benzintypen nach Aufteilung durch
Feindestillation.

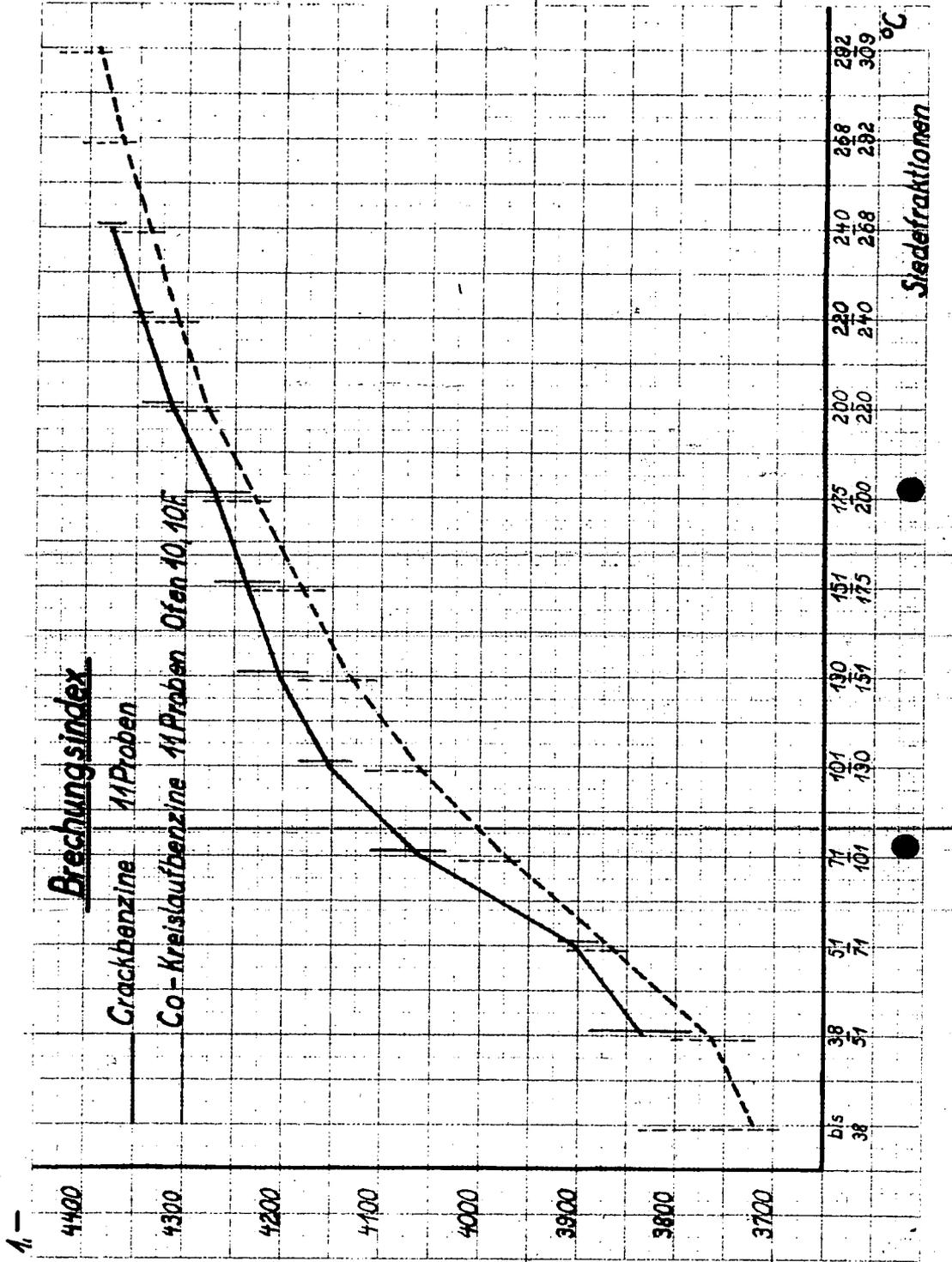
Brechungsindex

Crackbenzin aus Ölanlage: 12 Proben ab Nr. 2925

Kreislaufbenzin aus DVA Kobalt: 11 Proben des Ofens 10,10.Pfllung

Fraktion	Crackbenzin		Kreislaufbenzin	
	$\bar{\rho}$	Streuung	$\bar{\rho}$	Streuung
	1,....	1,....	1,....	1,....
bis 38	-	-	3722	3697 bis 3834
38 " 51	3834	3786 bis 3887	3766	3719 " 3802
51 " 71	3903	3881 " 3920	3869	3851 " 3913
71 " 101	4065	4034 " 4110	3974	3962 " 4023
101 " 130	4155	4131 " 4182	4064	4052 " 4115
130 " 151	4206	4176 " 4248	4132	4105 " 4182
151 " 175	4238	4204 " 4270	4183	4160 " 4230
175 " 200	4273	4234 " 4325	4230	4217 " 4283
200 " 220	4316	4304 " 4348	4282	4269 " 4317
220 " 240	4343	4332 " 4350	4309	4289 " 4348
240 " 268	4382	4366 " 4393	4340	4327 " 4379
268 " 292	-	-	4369	4355 " 4407
292 " 309	-	-	4389	4379 " 4431

Die Mittelwerte für Crackbenzin liegen bei allen Fraktionen höher als für Co-Kreislaufbenzin.



Aufteilung einer aus Crackbensin hergestellten oberen Schicht.

Auszug aus Bericht vom 20.8.1942

Fraktion	d ₂₀ 0,....	v ₅₀ °E	VPH	Stock- punkt °C	Jod- zahl	RD ₂₀ 1,....
bis 80°	750	1,04	-	-34	12	4218
80 " 100	761	1,07	-	-31	18	4283
100 " 120	777	1,12	-	-37	36	4365
120 " 140	798	1,21	-	-41	58	4477
140 " 160	812	1,33	-	-46	79	4553
160 " 180	823	1,49	1,42	-63	88	4598
180 " 200	830	1,75	1,55	-70	101	4635
200 " 220	836	2,11	1,66	-67	109	4671
220 " 240	843	2,74	1,75	-61	109	4698
240 " 260	846	3,6	1,76	-59	112	4724
260 " 280	851	5,4	1,83	-53	107	4747
Rest."	862	23,3	1,86	-32	66	4798

Anlage 5

Aufteilung verschiedener aus Kreislaufbenzin
hergestellter oberer Schichten.

Ausgangsmaterial Co-Kreislaufbenzin Fraktion 60 - 200°
Ofen 10, 22. Füllung.

a = Nr. 126a junges Ofenprodukt n-51 VPH = 1,65 (Nr. 3598)
b = Nr. 111+148 " " " " = 1,67 (Nr. 3597)
c = Nr. 156 altes " " " " = 1,94 (Nr. 3596)

Der Einsatz in die Vak. Destillation betrug:

a = 57,1 % b = 49,2 % c = 47,1 %

Fraktion Vakuum	Benzin	Gew. % je 100 Bz	d ₂₀	V ₂₀	V ₅₀	VPH
bis 80°	a	3,7	743	1,08	1,02	-
	b	0,4	751	1,11	1,03	-
	c	2,7	741	1,07	1,01	-
80 bis 100°	a	1,1	751	1,12	1,04	-
	b	0,7	757	1,13	1,05	-
	c	2,7	752	1,11	1,05	-
100 bis 120°	a	0,6	766	1,18	1,08	-
	b	0,6	769	1,20	1,08	-
	c	1,3	769	1,20	1,09	-
120 bis 140°	a	0,6	782	1,26	1,14	-
	b	0,7	786	1,35	1,15	-
	c	1,5	785	1,32	1,14	-
140 bis 160°	a	0,7	796	1,45	1,19	-
	b	1,-	799	1,58	1,25	-
	c	1,7	800	1,56	1,24	-
160 bis 180°	a	1,1	808	1,92	1,32	-
	b	1,-	808	1,93	1,36	-
	c	2,3	812	2,20	1,42	-
180 bis 200°	a	0,8	814	2,49	1,50	1,18
	b	1,2	816	2,47	1,49	-
	c	2,1	819	2,96	1,58	1,54

Fortsetzung

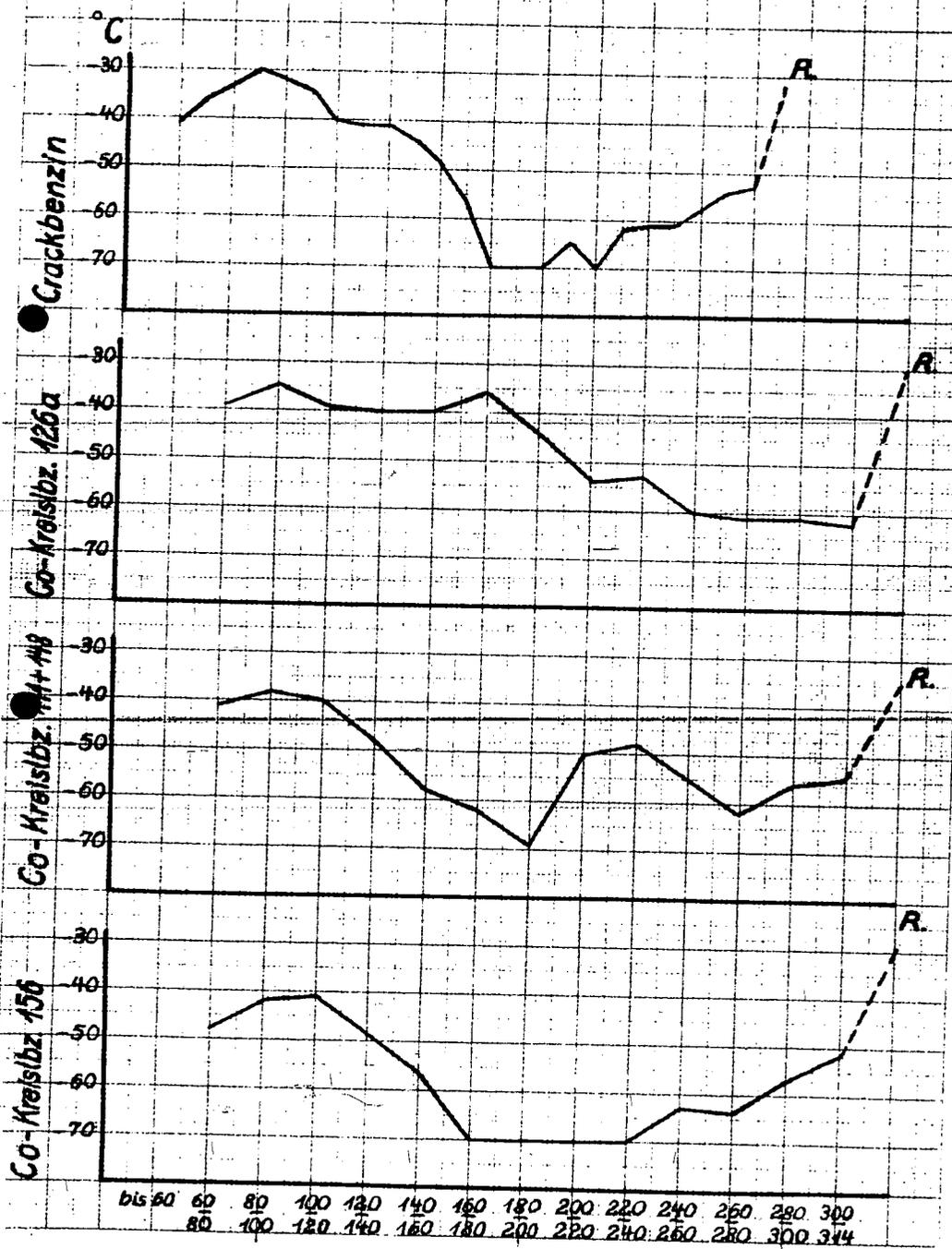
Fraktion Vakuum	Benzin	Gew. %, d ₂₀ , V ₂₀ , V ₅₀ , VPH				
		Gew. % je 100 Bz.	d ₂₀ 0,...	V ₂₀	V ₅₀	VPH
200 bis 220°	a	0,9	821	3,45	1,73	1,33
	b	1,6	821	3,59	1,73	1,40
	c	3,1	824	4,54	1,86	1,73
220 bis 240°	a	1,2	825	5,44	2,07	1,65
	b	1,5	825	5,40	2,06	1,49
	c	3,7	830	7,95	2,40	1,87
240 bis 260°	a	1,1	829	8,45	2,57	1,77
	b	1,8	829	7,78	2,50	1,60
	c	3,2	833	11,9	3,07	1,87
260 bis 280°	a	1,7	832	11,9	3,19	1,72
	b	2,4	832	12,5	3,29	1,67
	c	3,8	836	19,7	4,34	2,05
280 bis 300°	a	1,6	833	14,9	3,89	1,58
	b	1,8	833	21,7	4,95	1,69
	c	2,-	838	28,8	5,77	2,01
300 bis 314°	a	1,-	835	19,7	4,70	1,62
	b	0,6	837	24,-	5,33	1,67
	c	1,9	840	40,8	7,45	1,98
Restdschl 314°	a	40,9	849	181,6	28,2	1,67
	b	33,7	848	148,7	23,6	1,70
	c	15,-	851	224,-	28,3	2,00

Fortsetzung

Flammpunkt, Stockpunkt, Conradson, Jodzahl, Anilinpunkt, nD₂₀

Fraktion Vakuum	Benzin	Flamm- punkt	Stock- punkt	Conrad- son	Jodzahl	Anilin- punkt	nD ₂₀
200 bis 220°	a	186	-54	0,-	31	103	4587
	b		-50	0,-	58	106	4589
	c		-70	0,01	81	104	4600
220 bis 240°	a	204	-53	0,-	32	110	4610
	b		-48	0,-	60	110	4610
	c		-70	0,01	82	110	4630
240 bis 260°	a	221	-60	0,-	35	114	4628
	b		-55	0,-	64	114	4632
	c		-63	0,01	80	114	4643
260 bis 280°	a	237	-61	0,-	39	122	4640
	b		-62	0,-	58	119	4650
	c		-64	0,01	75	118	4660
280 bis 300°	a	260	-61	0,01	45	123	4644
	b		-56	0,01	59	125	4670
	c		-57	0,01	68	122	4675
300 bis 314°	a	282	-62	0,03	43	126	4656
	b		-55	0,02	54	128	4722
	c		-52	0,01	65	126	4680
Restsöl 314°	a	308	-35	0,05	37	143	4722
	b		-35	0,05	37	143	4722
	c		-29	0,05	42		

Stöckpunkte der Ölfraktionen.



**Veränderung der Analysenwerte von Rückstandsölen
bei Einstellen verschiedener Viscositäten.**

Öl aus Crackbensin.

Eine entchlorte obere Schicht der Ölanlage wurde durch Destillation auf Restöle von $V_{50} = 6^\circ$ bis $37^\circ E$, eingestellt. (3539)

$V_{50} =$	1 6,8°	2 9,3°	3 11,2°	4 16°	5 23,8°	6 36,8°
1) Analyse der Rückstandsöle						
d_{20}	0,847	0,851	0,853	0,856	0,859	0,865
V_{50}	6,8°	9,3°	11,2°	16,-°	23,8°	36,8°
VPH	1,66	1,65	1,74	1,80	1,80	1,84
Flammpunkt	211°	244°	270°	290°	304°	320°
Stockpunkt	-46°	-53°	-52°	-47°	-45°	-36°
Conradson %	0,06	0,07	0,06	0,09	0,12	0,27
Harzasphalt %	-	2,5	3,6	2,7	4,-	6,5
Jodsahl	79	72	70	63	45	49
2) Alterung 150 g 6 Std. O₂ 140°C						
O ₂ verbraucht %	13,4	12,8	11,7	12,3	13,8	13,4
+ V_{50} %	128	145	113	146	89	115
VZ	44,4	53,6	44,3	50,4	26,3	30,8
H ₂ O cm ³	6,9	7,5	5,-	6,3	5,1	5,6
Conradson nachher %	0,36	0,49	0,31	0,45	0,34	0,76

Verschiebung der Polhöhe mit der Viscosität
bei Rückstandsölen aus Crackbenzin.

1.

Nr. 3040. Eine Ölprobe aus dem Betrieb wurde in der Lurgi HL in Portionen von 6 - 8 kg abdestilliert. Die Rückstandsöle ergaben:

<u>V₅₀</u>	<u>VPH</u>
13,6°E	1,78
15,2	1,79
19,2	1,80
25,4	1,82
32,3	1,81
42,4	1,82

2.

Nr. 3382. Eine obere Schicht wurde im Vakuum auf Rückstandsöle verschiedener Viscosität abdestilliert.

<u>V₅₀</u>	<u>VPH</u>
7,2°E	1,76
8,1	1,76
12,4	1,77
20,4	1,83

3.

Nr. 3306. Ein noch Spindelöl enthaltendes Betriebsöl V₅₀ = 6,6°E wurde in die Molekulardestillation eingesetzt. Die Polhöhen waren:

Ausgang	V ₅₀ = 6,6°E,	VPH = 1,67
Brightstock "	= 47 °E,	" = 1,77

**Veränderung der Analysenwerte von Rückstandsölen
bei Einstellen verschiedener Viscositäten.**

Öle aus Kreislaufbenzin Fraktion 60 - 200°

a = Co-Kreislaufbenzin Nr. 126a (3598)

b = Co- " " Nr. 111 + 148 (3597)

c = Co- " " Nr. 156 (3596)

		1 180°	2 230°	3 280°	4 314°
1) Analyse der Rückstandsöle					
d ₂₀ 0,	a	844	845	846	849
	b	840	844	847	848
	c	840	844	847	851
V ₅₀	a	14,-	17,-	21,9	28,2
	b	8,8	12,3	17,4	23,6
	c	6,4	10,8	17,6	28,3
VPH	a	1,63	1,64	1,65	1,67
	b	1,63	1,71	1,73	1,70
	c	1,89	1,93	2,00	2,00
Flammpunkt	a	243	271	303	320
	b	238	273	302	308
	c	216	248	281	304
Stockpunkt	a	-41°	-40°	-41°	-30°
	b	-51°	-48°	-45°	-35°
	c	-44°	-42°	-36°	-29°
Conradson	a	0,02	0,02	0,03	0,03
	b	0,03	0,03	0,03	0,05
	c	0,02	0,03	0,02	0,05
Jodzahl	a	30	30	28	26
	b	45	44	38	37
	c	61	55	53	42

Vergleich von Crackbenzin, Co- und Fe-Kreislaufbenzin.

A

Gewinnung von oberer Schicht durch Polymerisation
der Benzinfraction 60 - 200°

Als Ausgangsmaterial diente die Fraktion 60 - 200°, die aus folgenden 3 Benzinproben durch Destillation abgetrennt wurde:

I Crackbenzin (3595) aus Ulanlage.

II Co-Kreislaufbenzin (111 + 148) aus DVA, Ofen 10, 17. und 22. Füllung.

III Fe-Kreislaufbenzin (106) aus DVA, Ofen 14a, 3. Füllung.

Nach Vorbehandlung wurden die 3 in gleichen Grenzen siedenden Benzinfractionen mit 4 % $AlCl_3$ in der Temperaturfolge: 2 Std. 15°, 2 Std. 30°, 2 Std. 45°, 2 Std. 60°, 2 Std. 80° polymerisiert. Verarbeitung der frisch erhaltenen oberen Schicht vgl. nächste Seite.

	I Crackbenzin	II Co-Kreislbz.	III Fe-Kreislbz.
1) Benzinfraction 60 - 200°			
Vorbehandlung	kalt Natronkalk u. Tonseil	HCl-ZnCl ₂ -Lauge	HCl-ZnCl ₂ -Lauge
SK-Ziffer	156,5	140,6	139,-
Olefine	81 %	56 %	62 %
2) Synthese 4 % $AlCl_3$ 150° → 80° 10 Std.			
Versuchsnummer	3608	3606	3607
Kontaktöl gebildet	11,2 %	5,6 %	7,2 %
obere Schicht	88,5 %	93,5 %	92,6 %

B

$AlCl_3$ -Nachbehandlung der oberen Schichten unter
verschiedenen Bedingungen.

Die aus den Benzin I - III erhaltenen, frischen oberen Schichten wurden jeweils in vier Teile aufgeteilt:

- a = entchlort und destillieren
- b = 0,8 % $AlCl_3$ 3 Std. 175°, dann wie a
- c = 1,8 % " " "
- d = 3 % " " "

		I	II	III
		Crackbensen	Co-Kreislsbz.	Fe-Kreislsbz.
<u>Untersuchung des n-Öles 200°D. 5 mm Hg.</u>				
Ausbeute/100 Bz fr.	a	65,3	42,4	44,-
	b	57,4	35,-	39,4
	c	53,-	31,5	33,8
	d	49,1	29,8	31,7
Ausbeute/100 Olefine	a	81	76	71
Verluste/100 a	b	12	17	10
	c	19	26	23
	d	25	30	28
d ₂₀ °...	a	856	843	841
	b	857	844	841
	c	852	841	840
	d	851	840	839
V ₅₀ °E	a	23,2	13,-	9,3
	b	23,6	13,-	10,2
	c	17,3	11,6	8,9
	d	16,4	11,7	9,3
VPH	a	1,61	1,67	1,72
	b	1,61	1,65	1,74
	c	1,60	1,63	1,73
	d	1,62	1,66	1,70
Stockpunkt °C	a	-33	-42	-49
	b	-35	-40	-50
	c	-43	-46	-51
	d	-41	-49	-50
Conradson	a	0,02	0,01	0,01
	b	0,10	0,08	0,04
	c	0,07	0,04	0,03
	d	0,03	0,01	0,01
Jodzahl	a	38	34	39
	b	10	8	20
	c	4	3	3
	d	4	2	2
Therm. Stabilität 3 Std. 330°, V ₅₀	a	50 %	69 %	63 %
	b	78 %	75 %	76 %
	c	79 %	80 %	80 %
	d	74 %	83 %	75 %

Anlage 9Thermische Stabilität normaler synth. Öle

200 g Öl 3 Std. 330° erhit.

Öl aus Crackbenzin			Öl aus Kreislaufbenzin			
Versuchs-Nr.	V ₅₀	Rückgang auf	Versuchs-Nr.	Typ	V ₅₀	Rückgang auf
	°E	%			°E	%
2268	151	34				
2246	145	48				
3608	23,2	50				
2314	21,6	48				
2185	21,4	59				
"	"	56				
2035	21,3	68				
1965	"	45				
3382/3	20,8	56				
3382	20,4	56	3389/3	Co	19,8	54
3382/3	19,2	45				
2256	18,8	51				
3382	12,4	57	3606/1	Co	13,-	69
3382/2	12,3	57	3389/2	Co	11,9	66
			3346/1	Co	10,4	75
			3348/2	Fe	9,7	80
			3607/1	Fe	9,3	63
3319	8,8	60				
"	"	66				
3396/2	8,5	69				
3396/4	8,4	71				
3396/1	8,2	69				
3396/7	7,8	71	3348/1	Fe	7,6	79
3382	7,2	67				
2292	7,1	72	3389/1	Co	7,-	73

Betr.: Vergleich Crackbenzin und Fe-Kreislaufbenzin

Herstellen eines höchstviscosen n-Öles bei gleichen Siedegrenzen der Benzine und gleichen Synthesebedingungen.

Crackbenzin (3595) aus Ölanlage, sehr arm an Kühlbenzin.

Fe-Kreislaufbenzin (106) aus DVA, Ofen 14a, 3. Füllung, die Siedegrenzen wurden in etwa auf das Crackbenzin eingestellt = 75 bis 235°C.

	Crackbenzin	Fe-Kreislaufbenzin
1) Ausgangsbenzin		
Vorbehandlung	kalt mit Natronkalk und Tonsil	kalt mit HCl-haltiger ZnCl ₂ -Lauge
5 % sieden bis	105°	103°
95% " "	230°	230°
SK-Ziffer	180,9	157,6
SP-Zahl	66 %	58 %
2) Synthesereihe 4 % AlCl₃		
100 % Kontaktöl vorlegen, 12 Std. 15°, dann 2 Std. 50°.		
Versuchsnummer	35951a/26 - 39	3636/1 - 7
Anzahl Synthesen	14	7
Kontaktöl neu gebild.	10,7 %	9,- %
Restolefine	2,7 %	2,7 %
3) n-Öl 200°D. 5 mm Hg		
Ausbeute / 100 Bs.	56,7 %	46,1 %
" / 100 Olefine	86 %	80 %
V ₅₀	37,9°	10,7°
d ₂₀	0,857	0,842
Stockpunkt	-36°	-46°
VPH	1,62	1,63
Conradson	0,05 %	0,03 %

Oberhausen-Holten, den 11. Januar 1944
Abt. HL Tr/Se.

44/1/5

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

Betrifft: Mögliche Flugölherstellung.

Unter Zugrundelegung der Gesamtplanung Ruhrchemie gelangen für die Ölsynthese zum Einsatz 39.600 t Benzin, die sich folgendermaßen zusammensetzen:

Spaltbenzin aus Gasöl	20,75 %
" " Paraffin	24,42 %
Kreislaufbenzin	54,83 %.

Der mittlere Olefingehalt beträgt 63 %. Die gesamte n-Öl-Ausbeute beträgt rechnerisch sowie nach Versuchen 50 %, einschließlich Spindelöl 53,5 %. Mithin können aus 39.600 t Benzin 21.200 t Öl erzeugt werden. Die Überzeugung ist um ca. 1.000 t geringer als in der Planung angegeben. Das ist darauf zurückzuführen, daß bei der Aufstellung der Planung der außerordentlich starke Rückgang der Ölausbeute durch Kontaktalterung beim Kreislaufbenzin noch nicht entsprechend bekannt war. Die gewonnenen 21.200 t Öl können aufgeteilt werden in

- 45% (8.900 t Brightstock mit einer Viscosität von 50°E bei 50° und 6,3°E bei 100° entsprechend einer Polhöhe von 1,72,
- 55% (10.900 t Destillatöl mit einer Viscosität von 8°E bei 50° und einer Polhöhe von 1,72,
- 35% = 1.400 t Spindelöl mit einer Viscosität von 1,6°E bei 50° und einer Polhöhe von ca. 1,50.

Aus diesen drei Grundölen, die in der Destillation gewonnen werden, lassen sich folgende Verkaufsprodukte mischen:

- 1) 8.900 t Flugöl-Brightstock, *spezifiziert*
- 2) 6.500 t Autoöl mit 7°E bei 50° und einem Flammpunkt über 200, *hell*
- 3) 5.800 t Autoöl mit 8,5°E bei 50° und einem Flammpunkt über 175.

Die angegebenen Zahlen sind errechnet aufgrund einer von Herrn Dipl.-Ing. Clar, Herrn Dr. Goethel und Herrn Dr. Tramm durchgeführten kritischen Auswertung der besten zur Verfügung stehenden Versuchszahlen. Sie enthalten keinerlei Reserven.

Clar
Goethel