

Kunrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtan
Abt. HL - ol/Fk.

Holtan, den 1. Dezember 1941

~~Herren Professor M a r t i n~~
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l

In der Anlage wird ein Bericht betreffend
die Sauerstoffestigkeit verschiedener, mit Schwefel und
Aluminiumchlorid stabilisierter Öle nach 2-jähriger
Lagerung überreicht.

Holten, den 29. November 1941

Betr.: Sauerstoffestigkeit verschiedener, mit Schwefel und Aluminiumchlorid stabilisierter Öle nach 2-jähriger Lagerung.

Wir haben uns in den vergangenen Jahren, namentlich 1939, mit dem Problem beschäftigt, Öle durch Zugabe von elementarem Schwefel gegen die Einwirkung von Sauerstoff unempfindlich zu machen. Hierbei erhielten wir vornehmlich bei einer Kombination von $AlCl_3$ und Schwefel ganz vorzügliche Ergebnisse. Wir haben über diese Arbeiten eingehend am 20. und 23. August 1940 berichtet. -

~~Einige dieser so hergestellten Ölproben wurden nunmehr insgesamt 2 Jahre zur Prüfung ihrer Lagerfestigkeit in Blechkanistern bzw. in durchsichtigen Glasflaschen gelagert. Die hier beschriebenen 5 Öle sind ihrer Herstellung nach in 2 Gruppen unterzubringen:~~

Gruppe I umfasst die Öle der Anlage 1 - 3; hier wurde ein durch $AlCl_3$ -Vorbehandlung bereits verbessertes Öldestillat mit kleinen Mengen Schwefel - 0,01 bis 0,02 % - eventuell unter Zugabe eines Beschleunigers, längere Zeit auf 160° erhitzt, dann im Vakuum durchgeblasen.

Zur Gruppe II gehören die Öle Nr. 4 und 5, Anlage 4. Sie sind nach der Methode erhalten, die wir als die beste und sicherste Form der Schwefelung erkannt haben: Man erhitzt das durch normale Synthese erhaltene Öl mit 0,1 % S + 0,75 % $AlCl_3$ in einer 1. thermischen Stufe auf etwa 170° , entchlort, setzt eventuell Diphenylamin zu, führt dann in einer 2. Stufe bei 260° und destilliert im Vakuum die Spaltprodukte bis zur Erreichung der ursprünglichen Viscosität ab. Öl Nr. 4 wurde ohne, Nr. 5 mit $(C_6H_5)_2NH$ hergestellt. Der Vergleich der beiden Proben sollte die noch offene Frage beantworten, ob durch diesen Zusatz und die damit mögliche Bildung von

Phenthiazin C_6H_4 $\begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{S} \end{matrix}$ C_6H_4 ein erhöhter Stabilisierungseffekt erreicht werden kann.

Alle Öle übrigens waren, auch am Licht, klar geblieben und rochen einwandfrei.

Zur Nachprüfung der Stabilität wurden die Öle im Laufe der etwa 17 - 21 Monate währenden Lagerung an verschiedenen Zeitpunkten in der bekannten Weise 6 Std. lang bei 160° mit Sauerstoff gealtert. Im Nachfolgenden sind die Ergebnisse dieser Alterungen verglichen.

Gruppe I: Schwefeln eines AlCl_3 -vorbehandelten Destillatöles und Durchblasen. (Anl. 1 - 3)

Die untersuchten 3 Öle unterscheiden sich durch Art und Menge der Schwefelungszusätze:

- Öl 1 (Nr. 2819) : 0,02 % S + 0,01 % Diphenylguanidin
- Öl 2 (Nr. 2845) : 0,02 % S kein Beschleuniger
- Öl 3 (Nr. 2841) : 0,01 % S + 0,005 % Diphenylguanidin.

Während der lang andauernden Erhitzung auf 160°C wurde ein erheblicher Anteil des zugesetzten Schwefels in Form von H_2S wieder abgespalten. Die vom Öl aufgenommenen und angelagerten Schwefelmengen müssen demnach als ausserordentlich niedrig bezeichnet werden. Trotzdem ist und bleibt die erreichte Stabilität gegen Sauerstoff während der fast 2 Jahre dauernden Lagerung sehr hoch. Diese Feststellung, dass wenige Milligramm Schwefel das an sich gerade gegen die Sauerstoffeinwirkung so empfindliche synthetische Öl in dauerhafter Weise stabilisieren, ist gewiss für die Chemie des Öles von grösstem Interesse. -

Schädliche Folgen der Lichteinwirkung konnten bei den 3 Ölen nicht beobachtet werden. Eingünstiger Einfluss des Beschleunigers war nicht festzustellen; man kann ihn also fortlassen. Dagegen wirkt sich die Herabsetzung des Schwefel-

zusatzes von 20 auf 10 mg S je 100 g Öl ungünstig aus,
wie folgende Mittelwerte aus den gesamten Alterungstesten
zeigen:

	0,02 % S	0,01 % S
	<u>2819, 2845</u>	<u>2845</u>
Eindickung	4 %	9 %
NZ	0,7	2,0
VZ	3,2	8,5

Das Zahlenbild eines so stabilisierten Öles ist also sehr
günstig.

Gruppe II: Erhitzen eines Betriebsöles mit AlCl₃ und
Schwefel in 2 thermischen Stufen. Einfluss von Diphe-
nylamin. (Anl. 4)

Die beiden, in dieser Gruppe verglichenen, nach der
eingangs beschriebenen Methode mittels AlCl₃ und S in 2 Stufen
hergestellten Öle 2897/1 und 2897/2 unterscheiden sich
dadurch, dass dem 2. Öl vor der Erhitzung auf 260°C 0,2 %
Diphenylamin zugefügt wurde. Wie aus der Anlage 4 hervor-
geht, bedingt dieser Zusatz für die Alterung nach 17 Monaten
sowohl in der Kanne wie in der durchsichtigen Glasflasche
eine gewisse Verbesserung. Sie ist nicht gross, springt aber
deutlich in die Augen. Diese Verbesserung besteht für alle
analytischen Mittelwerte, die sich aus den 4 Alterungen nach
3 und 17 Monaten errechnen:

	<u>ohne $(C_6H_5)_2NH$</u>	<u>mit $(C_6H_5)_2NH$</u>
+ V ₅₀	12 %	6 %
HZ	1,9	1,0
VZ	7,3	4,6
+ DK	0,14	0,10
H ₂ O	3,5 cm ³	1,6 cm ³

Auch die Veränderung des Conradsontestes erfährt durch den Zusatz des Amins eine gewisse Verbesserung:

	<u>ohne $(C_6H_5)_2NH$</u>		<u>mit $(C_6H_5)_2NH$</u>	
Kanne 17 Monate	0,22	0,40 %	0,20	0,27 %
Flasche "	0,20	0,44 %	0,19	0,32 %

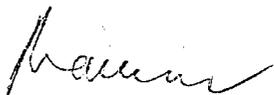
Wenn Öle also durch Schwefelung stabilisiert werden sollen, empfiehlt sich eine Beigabe von kleinen Mengen $(C_6H_5)_2NH$.

Schlussbetrachtung.

Unsere bisherigen Forschungen haben grundsätzlich 2 Wege ergeben, auf denen man die störende Empfindlichkeit unserer synthetischen Öle gegenüber Sauerstoff weitgehend beseitigen kann. Es geschieht dies entweder durch die beiden im vorliegenden Bericht beschriebenen Kombinationen von $AlCl_3$ -Nachbehandlung mit Schwefelbehandlung oder durch die Zugabe von Inhibitoren, insbesondere von Phenthiazin. Technisch ist über diese 3 Wege folgendes zu sagen:

Der Weg $AlCl_3$ -Vorbehandlung und nachträgliche Schwefelung gibt zwar ca. 10 % Nachbehandlungsverluste. Die $AlCl_3$ -Nachbehandlung kann aber in der oberen Schicht durchgeführt werden und es ist nicht notwendig, ausser dem eigentlichen Schwefelungsprozess, der wie oben beschrieben, aus Eintragen des Schwefels, längerem Erhitzen bei 160° und Durchblasen und Nachbleichen besteht, weitere Operationen durchzuführen. Der 2. Prozess gleicher Behandlung des Öles mit $AlCl_3$ und Schwefel hat den Vorteil, dass die Verluste bei der Nachbehandlung von 10 auf 5 % zurückgehen, dagegen ist der Prozess bisher nur am Öl selbst entwickelt worden und nicht in der oberen Schicht geprüft. Man könnte ihn auch in der oberen Schicht nur sehr schwer anwenden, weil die Gefahr besteht, dass der Schwefelgehalt auf diese Weise in das Benzin gelangt und dort die bekannten Schwierigkeiten, wie Verbleiung des Benzins usw. hervorrufen, d.h. das fertig destillierte Öl muss nochmals mit $AlCl_3$ behandelt werden, wobei gleichzeitig Schwefel zugesetzt wird. Das bedingt eine nochmalige Entchlorung und Vakuumdestillation, mithin einen unverhältnismässig grossen technischen Aufwand. Das 3. Verfahren, die Zugabe von Phenthiazin, arbeitet verlustfrei und erfordert keinerlei besonderen Arbeitsgang. Wie in früheren Berichten schon mitgeteilt, wird der Inhibitor am besten direkt in die Synthese gegeben. Lediglich die Filtration bei der Entchlorung wird schwieriger und man muss besonders sorgfältig darauf achten, dass keine Kontaktölreste mehr in die Entchlorungsgefässe gelangen. Selbstverständlich wäre die Herstellung des Inhibitors eine Sonderoperation die aber nicht erheblich ins Gewicht fällt, da bei einer Ölproduktion von 12 000 t wa. 20 t Phenthiazin benötigt werden, deren Herstellung im Laufe eines Jahres keinesfalls als grosse Operation angesehen werden kann, hauptsächlich, da durch die von Dr. Petri durchgeführten Versuche die Herstellung auch wesentlich vereinfacht ist.

Anlagen.



gez. Clar

Zusatz von Schwefel zu einem $AlCl_3$ -nachbehandelten Destillat
und Ausblasen

Ein mit $AlCl_3$ nachbehandeltes Destillat, $V_{50} = 5^\circ E$, wurde mit

0,02 % Schwefel und
0,01 % Diphenylguanidin

8 Std. lang auf 160° erhitzt. Hierbei entwichen 315 mg S = 29 % des Schwefels als Schwefelwasserstoff. Dann wurde das Öl 20 Min. im Vakuum bei 150° mit Stickstoff durchgeblasen und mit 0,5 % Floridin bei $30 - 40^\circ C$ geklärt (Vers. 2819 v. Oktober 39.)

Die Alterung 6 Std. 160° ergab:

Lagerung des Öles		2819					
in	Dauer	O_2 aufgen.	+ V_{50}	NZ	VZ	+ DK	H_2O cm ³
Kanne	2 Monate	0,9	4	0,4	2,6	0,06	1,1
"	8 "	0,8	0	0,4	3,1	0,06	0,9
"	8 "	1,8	6	0,3	2,8	0,04	0,9
"	21 "	1,-	6	1,3	3,5	0,06	1,1
Flasche 2	"	2,-	8	0,4	4,6	0,07	1,5
"	8 "	0,2	4	0,3	2,4	0,04	0,3
"	8 1/2 "	1,1	4	0,3	2,8	0,04	2,8
"	17 "	1,3	2	0,6	2,6	0,07	2,5
"	21 "	0,-	4	1,-	3,2	0,03	1,-
		mittel= 4		0,6	3,1		

Zusatz von Schwefel zu einem $AlCl_3$ -nachbehandelten Destillat und Ausblasen.

Ein mit $AlCl_3$ nachbehandeltes Destillat, $V_{50} = 5^{\circ}E$, wurde mit

0,02 % Schwefel

ohne Beschleuniger 24 Std. lang auf 160° erhitzt; alsdann mit Stickstoff im Vakuum 20 Min. bei 150° durchgeblasen und mit 0,5 % Floridin geklärt. (Versuch 2845 v. November 39)
Die Alterung 5 Std. 160° ergab:

2845

Lagerung des Öles	O_2	+ V_{50}	NZ	VZ	+ DK	H_2O
in Dauer	aufgenom.	%				cm^3
Kanne 8 1/2 Monate	1,8	4	0,6	2,6	0,11	1,2
Flasche 8 1/2 "	1,2	6	0,6	3,5	0,12	0,7
" 10 1/2 "	1,8	4	0,8	2,9	0,07	3,1
" 20 1/2 "	0,-	3	1,-	3,7	0,11	0,9
mittel =		4	0,8	3,2		

Zugabe von Schwefel zu einem $AlCl_3$ -nachbehandelten Destillat und Ausblasen.

Ein mit $AlCl_3$ nachbehandeltes Destillat, $V_{50} = 5^{\circ}E$, wurde mit

0,01 % Schwefel und

0,005 % Diphenylguanidin

16 Std. lang auf 160° erhitzt. Es folgte dann Ausblasen mit Stickstoff im Vakuum 20 Min. bei 150° und schliesslich klären unter Zusatz von 0,5 % Floridin bei $50^{\circ}C$. (Versuch 2841 v. November 39).

Die Alterung 6 Std. 160° ergab:

Lagerung des Öles in		2841					
Dauer	O_2 aufgen. %	+ V_{50} %	NZ	VZ	+ DK	H_2O cm^3	
Kanne 1 Monat	1,2	6	1,8	12,9	0,17	1,4	
" 9 "	2,5	8	1,3	6,9	0,20	2,4	
" 21 "	0,9	9	2,4	7,2	0,20	2,4	
Flasche 1 "	4,8	14	1,8	6,3	0,21	2,9	
" 9 "	3,7	8	1,6	9,2	0,12	2,9	
" 17 "	3,8	10	2,4	9,8	0,23	4,1	
" 21 "	4,2	9	2,8	7,4	0,17	4,-	
mittel =		9	2,0	8,5			

Zusatz von $AlCl_3$, Schwefel und gegebenenfalls Diphenylamin
zu einem unbehandelten Öl.

Ein normales Betriebsöl, $V_{50} = 11^\circ$, wurde mit 0,75 % $AlCl_3$ + 0,1 % S 3 Std. auf 170° erhitzt, entchlort, gegebenenfalls mit 0,2 % $(C_6H_5)_2NH$ versetzt und nunmehr 4 Std. bei 260° gerührt. Es folgen Vakuumdestillation und Bleichung mit Tonsil. (Versuch 2897 v. März 40).

Die Alterung 6 Std. 160° ergab:

Lagerung des Öles		O_2	+ V_{50}	NZ	VZ	+ DK	H_2O
in	Dauer	anigen.	%				cm^3
		%	%				
<u>1) ohne Diphenylamin</u>							
Kanne	3 Monate	3,8	7	0,8	5,8	0,12	3,4
"	17 "	2,7	19	2,6	8,8	0,18	3,7
Fläsche	3 "	0,8	10	1,6	7,4	0,14	3,5
"	17 "	2,6	13	2,7	7,2	0,12	3,7
		mittel =	12	1,9	7,3	0,14	3,5
<u>2) mit Diphenylamin</u>							
Kanne	3 Monate	1,7	8	0,6	2,5	0,10	0,4
"	17 "	0,6	8	1,1	4,4	0,08	1,5
Flasche	3 "	0,-	2	0,4	5,2	0,10	2,5
"	17 "	1,4	6	2,-	6,4	0,11	2,1
		mittels	6	1,0	4,6	0,10	1,6

2897

10.Oktober 1941

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

Betrifft: Versuch zur Herstellung von "Schmieröl II" im
Rahmen des Japanvertrages.

Nach § 5 des Japanvertrages garantiert die
Ruhrchemie eine Ausbeute von ca. 40 % für ein höchstwertiges
Schmieröl, "Schmieröl II", genannt, das folgende analytische
Werte zeigen soll:

d_{20} = ca. 0,86
V₅₀ = 8 - 22°E
VPH = 1,59 - 1,50
V-Index = 115 - 120
Stockpkt. = ca -25° bis -40°C
Flpkt. = über 230°C
Ramsbottom = unter 0,2 %
NZ = unter 0,1

~~Asphalt beim~~
Indianatest nach: unter 5 mg/10 g Öl
200 Stunden

Den Leistungsnachweis für eine geeignete Crackung hatte der
Ölbetrieb RB zu führen. Dem Hauptlaboratorium oblag die
Aufgabe, das Crackbenzin nach Abdestillieren der niedrig-
siedenden Anteile, zum Mindesten des C₃ und C₄, durch Poly-
merisation in ein Öl überzuführen, das in Ausbeute und Ei-
genschaften den vertraglichen Bedingungen entspricht.

1. Darstellung des Crackbenzins

Das für die Durchführung des Leistungsversuches erforderliche Crackbenzin, ein Gemisch von Spalt- und Kahlbenzin, wurde am 14.6.41 durch Einsatz von Kaltpressöl unter Benutzung der Betriebsapparatur hergestellt. Die in dem Schreiben des Herrn Dr. Goethel vom 26.6. festgelegte Mengenbilanz ist aus der hier beigefügten Anlage 1 ersichtlich. Hiernach ergaben 100 Gew.T. Craakeinsatz (Schema 1)

78,3 Gew.T. Gesamtbenzin.

Werden die bei den Wägungen ungedeckt verbliebenen 3,- % singemäss aufgeteilt, so fallen nach den Berechnungen des Betriebes auf 100 Gew.T. Kaltpressöl

79,1 Gew.T. Gesamtbenzin

an. Wir werden unserer Ausbeuteberechnung beide Werte zu Grunde legen.

2. Entfernung der niedrigsiedenden Benzinanteile durch Destillation.

Die Abtrennung der niedrigsiedenden Fraktionen, die nach Vorversuchen in etwa notwendig erschien, um die gewünschte Polhöhe von ca. 1,55 zu erreichen, erfolgte in der gasbeheizten, mit Kolonne und Dephlegmator ausgerüsteten Blase der LT-Anlage. Es wurden a) die Anteile bis einschliesslich C₅ b) die Anteile bis einschliesslich C₄ abdestilliert und Destillat sowie Benzinrückstand mit aller Sorgfalt gewogen. Hierbei fanden wir bei einem Einsatz von etwa 1800 kg:

	<u>Destillat bis C₄</u>	<u>Rstd. für Synthese ab C₅</u>
a)		
1. Wägung	5,4 Gew. %	94,6 Gew. %
b)		
1. Wägung	10,2 %	89,8 %
2. "	10,1 %	89,9 %
3. "	10,6 %	89,4 %
	Ø 10,3 %	Ø 89,7 %

Durchschnitt

Demgegenüber ergab die Feindestillation des Spalt- und Kühlbenzins für

den Anteil bis $C_4 = 3,8$ Gew. %

" " " $C_5 = 9,2$ Gew. %

Wir erhalten demnach aus den Zahlenwerten der Abschnitte 1 und 2 folgende Beziehung:

Crackbenzin > C_5	=	100.0,783.0,897	=	70,2 %	des Crackeinsatzes	
" "	"	=	100.0,791.0,897	=	70,9 %	"
Crackbenzin > C_4	=	100.0,783.0,946	=	74,1 %	"	
" "	"	=	100.0,791.0,946	=	74,8 %	"

3. Ölsynthesen aus dem Crackbenzin > C_5

Für den Leistungsnachweis konnten die Synthesen nur in der technischen Anlage des HL durchgeführt werden. Um zu guten Ergebnissen zu kommen, wurden vorher im Kg-Maßstab einige Versuchsreihen angesetzt, die auf Anlage 2 und 3 beschrieben sind. Eine gewisse, wenn auch nicht zwingende Orientierung gaben die Versuche der Anl. 2, in denen der Einfluss des $AlCl_3$ Zusatzes auf Ölkonzentration und Anfall des Kontaktöls verfolgt wurde. Wie wirkt sich in einer Reihe von 3 Synthesen der Gesamteinsatz von 8 bzw. 10 % $AlCl_3$ aus, wenn man diese Mengen in verschiedener Weise auf die 3 Synthesen verteilt? Die erste Synthese war in den Reihen I - IV jeweils mit frischem $AlCl_3$ angesetzt. Je grösser der $AlCl_3$ Zusatz hier gewählt wird, umso mehr Kontaktöl fällt an bzw. umso mehr sinkt die erste Ölausbeute.

I/1	4 % $AlCl_3$	=	13,5 %	Ktöl	und	54,2 %	Rstdsöl
IV/10	4	"	=	16,-	"	"	56,6
III/7	5	"	=	25,-	"	"	49,6
II/4	6	"	=	34,6	"	"	44,-

Diese gegenläufige Abhängigkeit von Ktöl und n-Öl ist verständlich, da ja beide Polymerisationsprodukte aus dem gleichen Material, nämlich den olefinischen Anteilen des Benzins

Durchschrift

sich aufbauen. - Die Zahlen der Anl.2 zeigen weiter, dass ein Einsatz von $4 + 2 + 2 \%$ AlCl_3 mengenmässig nicht genügt; Viscosität und Ausbeute können durch Erhöhung dieser Katalysatormengen gesteigert werden. Es schien uns ratsam, für den Leistungsversuch unter Vermeidung einer Frischsynthese 3 Synthesen mit Kontaktöl nach Zugabe von je $2,5 \%$ AlCl_3 zu fahren.

Für die Ausbeute war ferner bedeutsam, dass bei der Synthese die Temperatur nicht zu hoch gewählt wurde. Im Rahmen der Vertragsbedingungen war ein Öl von etwa $14 - 16^\circ\text{E}$ und mindestens 250° Flammpunkt anzustreben. Die Versuchsreihen der Anl. 3 waren bei 95° bzw. 60°C angesetzt; sie zeigen, dass die Polymerisationsvorgänge bei der tieferen Temperatur (60°) zu einem höher viscosen Restöl führen: $v_{50} = 16,9^\circ$ statt $15,3 - 15,9$ bei 95°C . Der Flammpunkt hingegen erfährt eine Depression von 289° auf ca. 265° . Die geringere Ausbeute von $60,8 \%$ bei III legt nahe, bei 60° die Dauer der Ölsynthese über 8 Std. hinaus zu verlängern.

Die Ergebnisse der Vorversuche veranlassten uns, für die Durchführung des eigentlichen Leistungsversuches, mit etwa 250 kg Benzineinsatz, jeweils ausser Kontaktöl $2,5 \%$ AlCl_3 zuzusetzen und 15 Std. lang bei $60-70^\circ\text{C}$ zu polymerisieren. ~~Es wurden lt. Anl. 4-3 Synthesen nacheinander gefahren,~~ wobei für die Ausbeuteberechnung die Materialverluste zwischen den einzelnen Operationen: Polymerisation, Entchlorung und Lurgidestillation natürlich gleich Null gesetzt werden konnten. - Es ergab sich so, bezogen auf den Syntheseeinsatz, eine mittlere Ölausbeute von $57,9 \text{ Gew.}\%$, d.h. 100 G.T. Crackeinsatz, hier Kaltpressöl, lieferten je nach der Beurteilung der Crackbilanz gerechnet,

$$100 \cdot 0,702 \cdot 0,579 = 40,6 \text{ Gew.T. Schmieröl II}$$

$$\text{bzw. } 100 \cdot 0,709 \cdot 0,579 = 41,1 \quad " \quad "$$

Bei der Analyse dieses Öles fanden wir:

$$d_{20} = 0,854$$

$$v_{50} = 14,0^\circ\text{E}$$

Durchschnitt

VPH = 1,56
 Vindex = 116
 Stockpkt. = -46°C
 Flammpkt. = 252°C
 Ramsbottom = 0,11 %
 NZ = 0,01
 Asphalt beim }
 Indianatest } = 5 mg /10 g
 nach 200 Std.

Eine Probe des Öles wurde mit Phenthiazin in der Weise stabilisiert, dass man einen Teil der im Leistungsversuch anfallenden oberen Schicht vor der Entchlorung mit 0,3 % Rohschmelze versetzte. Wie Abschnitt I der Anl.6 erkennen lässt, ist der Stabilisierungseffekt bei beiden Parallelproben auffallend gering. Wahrscheinlich ist diese Erscheinung mit bedingt durch die Anwesenheit niedrigsiedender, also kurzkettiger Kohlenwasserstoffe im Ausgangsbenzin, wie C₆ und C₇, über deren Einfluss wir am 24. September gesondert berichteten. -

Wir haben das obige "Schmieröl II", mit und ohne Inhibitorzusatz nach den Vorschriften des Indianatestes 200 Std. gealtert und finden

	Öl ohne Inhibitor	Öl mit Inhibitor
Asphaltgehalt	5,- mg/10g	5,4 mg/10 g
d ₂₀	0,894	0,883
V ₅₀	47,4	32,2
NZ	7,1	6,2
VZ	26,-	21,1
Harzasphalt	43,5 %	32,- %

Der Inhibitor hat also, mit Ausnahme des Asphaltgehaltes, auf die übrigen analytischen Daten des gealterten Öles aufbessernd gewirkt.

4. Ölsynthesen aus dem Crackbenzin > C₄

Die Garantievorsuche sind vorsichtigerweise auf ein Crackbenzin abgestellt, das C₅ nicht mehr enthält, also mit C₆ zu sieden beginnt. Man erhält jedoch auch noch die garantierte Polhöhe von 1,59 - 1,50, wenn das C₅ nicht durch Destillation entfernt wird. Eine gewisse Zurückhaltung scheint geboten, denn 1) könnte ein stärkeres Ansteigen des Kühlbenzinsanteils die Polhöhe gefährden 2) muss berücksichtigt werden, dass die Versuchsergebnisse bei der Ölsynthese gerade in bezug auf die Polhöhe günstiger erscheinen wenn Teile des leicht siedenden C₅ vor der Polymerisation durch Abdunsten verloren gingen. Anl.5 enthält die Daten einer längeren Versuchsreihe von 6 Synthesen. Die erreichte Polhöhe liegt bei 1,56 - 1,57. Auch dieses Öl wurde mittels Phentiazin inhibiert. Anl.6 Abschnitt II enthält Alterungsteste 160° für 2 Proben, die erhalten waren durch Zugabe von 0,1 bzw. 0,2 % Rohschmelze zur oberen Schicht. Aus h hieraus der erreichte Beständigkeitsgrad als mäßig bezeichnet werden.

Anlagen.

Bilanz der Spaltanlage 14.6.41, Gemäss Schr.b.Goethel 26.6.41

1.) Bilanz lt. Betriebsmessungen

Einsatzmenge	125 000 kg	= 100 %
Ausbringen		
Spaltbenzin	93 400 kg	= 74,7 %
Kühlbenzin	<u>4 470 kg</u>	= <u>3,6 %</u>
Gesamtbenzin	97 870 kg	= 78,3 %
Spaltgas	23 350 kg	= 18,7 %
Restmenge	<u>3 780 kg</u>	= <u>3,0 %</u>

2.) Bilanz nach Aufteilung der Restmenge

Spaltbenzin	93 400 kg	= 75,5 %
Kühlbenzin	<u>4 470 kg</u>	= <u>3,6 %</u>
Gesamtbenzin	97 870 kg	= 79,1 %
Spaltgas	23 350 kg	= 18,9 %
Spalttrsd. + Koks	1 250 kg	= 1,- %
Verlust	<u>1 250 kg</u>	= <u>1,- %</u>
Spalteinsatz=100%	123 720 kg	
für Auffüllung der Apparatur }	1 280 kg	

Laborsynthesen mit Crambensin > C₇

Einfluss des AlCl₃-Zusatzes auf Ölkonzentrationen und Kontakt-
Ölmengen. Versuchsreihe 3093.

Alle Synthesen: 500 g Bensin 8 Std. bei 95° polymerisieren.

Vers.Nr.	Zusatz AlCl ₃	Zusatz Kont.Öl	Bildung Kont.Öl	im Vakuum erhaltenes Rstdsöl V50	Flammpkt.	Ausbeute
<u>I 4 + 2 + 2 = 8 % AlCl₃</u>						
1	4 %	-	13,6 %	11,4°	262°	54,2 %
2	2 %	von 1	Abnahme	9,3	263	49,2 %
3	2 %	" 2	"	11,5	265	65,4 %
				Ø 10,7		Ø 56,1 %
<u>II 6 + 2 + 2 = 10 % AlCl₃</u>						
4	6 %	-	34,6 %	19,7	271	44,- %
5	2 %	von 4	Abnahme	20,1	275	70,- %
6	2 %	" 5	"	12,3	255	67,6 %
				Ø 17,4		Ø 60,5 %
<u>III 5 + 2½ + 2½ = 10 % AlCl₃</u>						
7	5 %	-	25,- %	20,5	291	49,6 %
8	2,5 %	von 7	4,8 %	15,9	266	66,- %
9	2,5 %	" 8	0,- %	14,2	256	65,4 %
				Ø 16,8		Ø 60,3 %
<u>IV 4 + 3 + 3 = 10 % AlCl₃</u>						
10	4 %	-	16,- %	17,-	271	56,6 %
11	3 %	von 10	9,- %	19,2	266	60,6 %
12	3 %	" 11	2,- %	14,7	248	66,- %
				Ø 17,-		Ø 61,1 %

Laborsynthesen mit Crackbenzin > C₇

Einfluss der Temperaturen und des AlCl₃-Zusatzes.

Versuchsreihe Nr. 3121

Nr.	Zusatz AlCl ₃	Zusatz Kont.Öl	Bildung Kont.Öl	im Vakuum erhaltenes Restöl			Ausbeute %
				V ₅₀	VPH	Flammpkt.	
<u>I. Je 500 g Crackbenzin 8 Std. bei 95° polymerisieren</u>							
1	..5 %	-	18,- %	22,2	1,56	289°	53,4 %
2	2,6 %	von 1	0,8 %	14,7	1,56	-	68,8 %
3	2,6 %	" 2	Abnahme	10,7	1,55	-	66,6 %
				Ø 15,9°			Ø 62,9 %
<u>II. Je 500 g Crackbenzin 8 Std. bei 95° polymerisieren</u>							
4	3,- %	von 3	1,- %	16,2	1,54	-	65,- %
5	3,- %	" 4	7,- %	15,6	1,54	276	60,4 %
6	3,- %	" 5	9,- %	14,2	-	279	59,- %
				Ø 15,3°			Ø 61,5 %
<u>III. Je 500 g Crackbenzin 8 Std. bei 60° polymerisieren</u>							
7	3,- %	von 6	9,- %	16,8	-	261	60,2 %
8	3,- %	" 7	7,- %	16,1	-	263	59,2 %
9	3,- %	" 8	7,- %	17,9	-	268	63,- %
				Ø 16,9°			Ø 60,8 %

Leistungsversuch

3 Synthesen mit Crackbensin > C₅ in technischer Anlage
des Hauptlaboratoriums

15 Std. 60 - 70°C

	1. Synthese		2. Synthese		3. Synthese	
	gef. kg.	ber.	gef. kg.	ber.	gef. kg.	ber.
Einsatz Nr. > C₅	270,-		228,-		250,-	
AlCl ₃ 2,5 %	6,8		5,7		6,3	
Ktölzusatz	<u>55,-</u>		<u>75,-</u>		<u>91,5</u>	
	329,8		308,7		347,8	
Verlust	3,8	0	0	0	4,8	
Ktöl	75,-	111,5	111,5	125,-		
obere Schicht	<u>251,-</u>	<u>197,8</u>	<u>197,4</u>	<u>218,-</u>		
	329,8	309,3	308,7	347,8		
<u>Entchlörung</u>						
Einsatz	240,-	251,-	169,-	197,4	229,-	218,-
Destillat	2,6	2,7	1,6	1,9	2,3	2,2
Verlust	7,6	7,9	3,5	4,1	5,4	5,1
Flüssigk. im Kuchen	17,6	18,4	17,9	20,9	15,5	14,8
Filtrat	<u>212,2</u>	<u>222,-</u>	<u>146,-</u>	<u>170,5</u>	<u>205,8</u>	<u>195,9</u>
	240,-	251,-	169,-	197,4	229,-	218,-
<u>Lurgidestillation</u>						
Einsatz	212,2	240,4	145,4	191,4	205,8	210,7
Destillat	64,3	72,8	38,9	51,2	58,9	60,3
Raschigkühler	3,7	4,2	1,9	2,5	3,-	3,1
Verlust	6,2	7,-	3,6	4,7	3,4	3,5
Rstdsöl	<u>138,-</u>	<u>156,4</u>	<u>101,-</u>	<u>133,-</u>	<u>140,5</u>	<u>143,8</u>
	212,2	240,4	145,4	191,4	205,8	210,7
Ausbeute bezogen auf Syntheseeinsatz	57,9 %		58,3 %		57,5 %	

Ausbeute Rstdsöl bz. auf Syntheseeinsatz $\varnothing = 57,9 \%$

Laboranalysen mit Crackbenzin > C₄.

Versuchsreihe 3132

Alle Synthesen: 500 g Benzin 12 Std. bei 60° polymeris.

Vers.Nr.	Zusatz AlCl ₃	Zusatz Kont.Öl	Bildung Ktöl.	n-Öl im Vakuum 200°D.			
				Ansbeute	Flammpkt. V ₅₀	VPH	
1	5 %	-	25,6 %	49,8 %	277°	19,7	1,55
2	2,6 %	von 1	3,- %	67,4 %	273°	17,7	1,56
3	2,6 %	" 2	Abnahme	62,8 %	271	13,6	1,56
4	2,6 %	" 3	"	59,- %	295	18,4	1,56
5	2,6 %	" 4	"	70,2 %	258	11,-	1,56
6	2,6 %	" 5	0,4 %	65,2 %	261	14,2	1,57
				Ø 62,4 %	Ø 272°	Ø 15,7°	Ø 1,56

Zusatz von Phenthiasin als Rohschmelze zur oberen Schicht

Die Zugabe der Rohschmelze erfolgte zur oberen Schicht nach Abtrennung vom Kontaktöl. Man erhitze dann langsam auf 150°, kühlte ab, setzte Tonsil und Zinkoxyd zu, entöhlerte und destillierte erst unter Atmosphärendruck, dann im Vakuum.

Es bezieht sich:

Abschnitt I auf Verarbeitung des Crackbz. über C₅,
also ab C₆ (Garantierversuche) Vers.Nr. 3135;

Abschnitt II auf Verarbeitung des Crackbz. über C₄,
also ab C₅. Vers. Nr. 3135.

Die Alterung 6 Std. 160° ergab:

<u>I. Obere Schicht aus Crackbenzin über C₅</u>		
Zusatz Rohschmelze	0,3 %	0,3 %
gealtertes Öl:		
O ₂ aufgenommen	8,1 %	8,- %
Bindung (+ V ₅₀)	67 %	76 %
NZ	14,3	14,8
VZ	28,8	29,3
+ DK	0,54	0,51
Oxydationswasser	8,9 cm ³	8,3 cm ³
<u>II. Obere Schicht aus Crackbenzin über C₄</u>		
Zusatz Rohschmelze	0,1 %	0,2 %
gealtertes Öl:		
O ₂ aufgenommen	12,- %	11,9 %
Bindung (+V ₅₀)	92 %	112 %
NZ	16,-	19,7
VZ	37,2	40,-
+ DK	0,78	0,86
Oxydationswasser	10,4 cm ³	11,5 cm ³

24. September 1941

Abt. HL - Ol./Fk.

Herrn Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Dr. G o e t h e l

Über die Abhängigkeit der Inhibitorwirkung von der Siedelage des zur Ölsynthese verwandten Crackbensins.

Wie zahlreiche Versuche beweisen, hat sich das Phenthiazin = Thiodiphenylamin $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\text{C}_6\text{H}_4$ als Inhibitor vorzüglich bewährt. Es setzt die Empfindlichkeit unserer synthetischen Öle gegen Sauerstoff auf ein Mindestmass herab. Lässt man auf derartig inhibierte Öle Sauerstoff in Mengen von $15\frac{1}{h}$ 6 Std. lang bei 160° einwirken, so erfahren V_{50} , NZ und VZ nur noch ganz geringfügige Erhöhungen.

Auch im Motorenversuch hat sich der Zusatz bewährt.

Um Trübungen und nachträgliche Veränderungen des Öles beim Lagern zu vermeiden, wird das Phenthiazin, sei es als reine Substanz, sei es als AlCl_3 -haltige Rohschmelze entweder vor der Synthese oder auch vor der Entchlorung zugesetzt.

Es erhebt sich nun die Frage, ob diese gute Wirkung des Inhibitors unabhängig ist von der Siedelage, also der Kettenlänge des zur Polymerisation eingesetzten Bensins oder nicht. Zur Klärung dieser Frage wurde die vorliegende Versuchsreihe 3123 angesetzt, deren Ergebnisse aus der beigefügten Anlage ersichtlich sind. Als Ausgangsmaterial dienten Siedeanteile eines aus Kaltpressöl hergestellten Crackbensins. Es wurden zur Ölsynthese eingesetzt:

die Fraktion	bis 100°
"	$100 - 150^\circ$
"	$150 - 200^\circ$

der Siederückstand bei 200° .

Der Zusatz an Phenthiazin, in Form des durch Umkristallisieren gereinigten Körpers, betrug nur 0,07 %, also 0,7 g

Durchschrift

-2-

Je 1 kg Bensinfraction. Die durch Polymerisation gewonnenen Flugöle zeigen die erwarteten, bekannten Unterschiede in der Polhöhe: VPH = 1,95 für das Öl aus der tiefst siedenden Fraction, VPH = 1,45 für das Produkt aus dem über 200° siedenden Benzinsrückstand usw.

Vergleicht man nun das Verhalten dieser Öle bei der Alterung im Sauerstoffstrom (Absatz 2 der Anlage) so machen sich bemerkenswerte Unterschiede geltend: Je höher das Ausgangsbensin siedet, d.h. je länger die Kohlenstoffkette ist, umso intensiver vermag eine bestimmte Menge Inhibitor das Öl zu stabilisieren. Es wirkt sich mit anderen Worten die durch die Polhöhe gekennzeichnete Qualität des Öles auch auf den Bedarf an Inhibitor aus. Die Unterschiede in den Alterungszahlen sind s.T., namentlich bei Sauerstoffaufnahme und Eindickung, erheblich:

	<u>Es.-Fraktion bis 100°</u>	<u>BZrückstand 200</u>
O ₂ aufgenommen	12,1 ‰	4,5 ‰
Eindickung (+ v ₅₀)	158 ‰	57 ‰

Es wäre abwegig, den Mehrbedarf an Inhibitor in seiner Auswirkung für den Betrieb deswegen zu vernachlässigen, weil es sich nur um geringe Zuschläge in der Größenordnung von Zehntel Prozent handelt. Durch die Bedarfssteigerung von 0,1 auf 0,2 oder gar auf 0,3 ‰ nehmen die Filtrationschwierigkeiten erheblich zu; auch fällt ein viel dunkleres Öl an, dessen Aufhellung auch mit viel Bleicherde nur in beschränktem Umfang gelingt.

Anlage.

Plan

Durchschrift

Abhängigkeit der Inhibitorwirkung von der Siedelage des
 zur Ölsynthese verwandten Crackbensins

Als Ausgangsmaterial dienten Fraktionen eines Crackbensins aus Kaltpressöl Wagen 507722. Sie wurden je mit 0,07 % reinem Phenthiazin versetzt und mit 5 % Al₂O₃ 8 Std. lang bei 95° polymerisiert. Die erreichte Stabilität wurde durch 6-stündige Einwirkung von 15 l / h Sauerstoff bei 160° bestimmt.

3123

	1	2	3	4
<u>1) Ölsynthese mit je 1000 g Benzinfraktion</u>				
Fraktion Crackbz.	bis 100°	100 - 150°	150 - 200°	Rstd. > 200°
Ktöl-gebildet	14,3 %	13,8 %	16,3 %	nicht zu trennen
Restolefine	24 %	14 %	4 %	?
Flugöl Ansbeute	60, - %	43,1 %	44,7 %	?
" d ₂₀	0,857	0,861	0,859	0,857
" Flpkt.	238°	279°	299°	280°
" V ₅₀	19,5°E	17,4	17,6	23,3
" VPH	1,93	1,80	1,60	1,43

2) Alterung des Öles 6 Std. 160° O₂

O ₂ aufgenommen	<u>12,1 %</u>	9,3 %	6,2 %	<u>4,5 %</u>
+ V ₅₀	<u>158 %</u>	128 %	67 %	<u>57 %</u>
NZ	14,5	13,9	11,3	9,7
VZ	<u>35,7</u>	30,1	23,4	<u>22,5</u>
+ DK	0,72	0,49	0,30	0,45
Wasser kondens.	11,1 cm ³	8,5 cm ³	4,8 cm ³	5,5 cm ³
Öl "	3,3 "	1,1 "	0,6 "	0,6 "
Conradson vor/nach	0,02 / 0,35 %	0,06 / 0,44	0,11 / 0,37	0,51 / 1,40

Durchschrift

1. August 1941

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

Betrifft: Fremdprodukt,
Herstellung von Öl aus Kreislaufbenzinen der
Firma Hoesch.

Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf die Untersuchung und Verarbeitung von 2 Produkten:

- I) einem Synthesegaskreislaufbenzin
- II) einem Wassergaskreislaufbenzin,

die beide bei der Firma Hoesch hergestellt waren. Die Daten der analytischen Untersuchung sind aus den Anlage 1 und 2 ersichtlich.

Das Produkt I (Anl.1) entspricht in bezug auf Olefingehalt (=50 %) und OH Zahl (=23) weitgehend dem Benzin, das der Versuchsofen 10, mit einem Kobaltkontakt als 10. Füllung zuletzt, vor dem Abstellen Februar 1941 lieferte. Die CO Zahl dagegen liegt niedriger = 2, während unsere Produkte im allgemeinen 5 bis 7 haben. Nur die ersten Produkte des frisch angefahrenen Ofens 10, 11. Füllung zeigen eine CO Zahl von etwa 2½.

Das Hoeschbenzin II (Anl.2) mit höherem Olefingehalt = 64 % und verhältnismässig tiefer OH Zahl = 12, lässt an sich schon eine bessere Ausbeute und ein günstigeres Verhalten bei der Ölsynthese erwarten. Auch hier ist die CO Zahl (=1) sehr niedrig.

Die Ölsynthese wurde lt. Anl.3 vergleichsweise einmal mit dem unveränderten, dann mit dem durch metallische Natrium gereinigten Benzin durchgeführt. Als Einsatz diente der über 60°C siedende Anteil. Benzin I ergibt in beiden Fällen ein Öl mit einer Viscositätspolhöhe von etwa 2,-. Das Öl ist also gleichwertig mit dem Syntheseprodukt aus

dem oben erwähnten Benzin, das der Ofen 10, 10.Füllung vor dem Abstellen lieferte. Dort war die VPH ebenfalls 2,00. Auffallend ist jedoch, dass das unbehandelte Benzin I bei der Polymerisation durch den hohen Alkoholgehalt = OH Zahl = 23 - wider Erwarten wenig gestört wird. Mit oder ohne Natriumreinigung bilden sich 45 % Polymerisate. Von diesen sind nach Vorbehandlung 35 % hochviscoses, ohne diese 4 % weniger = 31 % hochviscoses. Dieser Unterschied ist also, von der OH Zahl aus gesehen, überraschend gering. Die Synthesen wurden mit normalen Katalysatormengen gefahren. Ebenso überraschend war für uns die Feststellung, dass entgegen dem Verhalten unserer Kreislaufbenzine sich trotzdem erhebliche Mengen eines vorzüglichen, dünnflüssigen Kontaktöles gebildet hatten. Wir nehmen daraus die Erkenntnis, dass offenbar die Voraussetzung für reichliche Kontaktölbildung eine niedere CO Zahl ist. Dieser Wert ist für die Beurteilung einer Vorbehandlungsmethode zum mindesten von der gleichen Bedeutung wie die OH Zahl.

Das Bild, das das olefinreichere und alkoholärmere Benzin II erwarten lässt, muss naturgemäss günstiger sein als bei I. Die Ausbeute an n-Öl beträgt, wenn man das Benzin direkt ohne Vorbehandlung zur Synthese einsetzt, bereits 46,1% Durch die Na-Reinigung verschieben sich lediglich die unter und über 200° im Vakuum siedenden Polymerisatanteile gegeneinander. Die Polhöhe beträgt 1,73, erreicht also noch nicht den guten Wert von 1,65, den wir bei der Umsetzung unserer Kreislaufbenzine aus Ofen 10, 11.Füllung bis 30.Juni, also während 119 Ofentagen, beobachten konnten. Auch bei Benzin II bildet sich, ohne Vorbehandlung, mit normalen $AlCl_3$ -Mengen in grossen Mengen dünnflüssiges Kontaktöle

Anlagen.

Analyse der Probe I : Synthesegaskreislaufbenzin

1.) Hauptdaten

d_{20}	= 0,681
Olefine	= 50 %
OH Zahl	= 23 10
CO Zahl	= ca. 2
NZ	= 0,08
VZ	= 0,57

2.) Englerdestillation

siedet ab	48°
5 Vol %	60
10	66
20	74
30	82
40	90
50	98
60	107
70	118
80	135
90	156
95	168

3.) Feinschnittanalyse

3113

Fraktion	Vol %	Gew. %	d_{20}	Olefine	n_D^{20}
Tiefkondensat	13,6	12,1	0,600	-	-
bis 51°	28,4	27,6	661	-	-
51 bis 82°	9,8	9,8	684	57	1,3780
82 " 110	21,6	22,-	692	51	3957
110 " 135	12,3	12,9	711	47	4048
135 " 160	9,7	10,5	725	44	4112
Rstd. 160°	4,6	5,1	753	35	4244

Das Tiefkondensat enthält vor allem 2 - n-Buten, daneben Butan, Pentane und Isopenten.