

3450 - 30 / 5.01 - 26

Report on Synthesis of
Lubricating Oils

Ölversuchsanlage
Ol./Stee.

O.-Holtzen, den 8. Dezember 1944

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

Frankfurt

Betr.: Sammelbericht über Öl.

In der Anlage überreiche ich ein Blatt, auf dem unsere Erfahrungen über die Gewinnung höchstviscoser Öle durch Reihensynthesen zusammengefaßt sind.

Das Blatt ist als Seite 48a in den bei Ihnen vorliegenden Sammelbericht einzufügen.

Anlage

Blax

Ölversuchsanlage

21. September 1944
Cl/Schr.

Herrn Professor Dr. M a r t i n
Dir. Dr. H a g e m a n n
Dir. Dr. S c h u f f

Retr.: Steckpunkt (vgl. Mein Schrb. v. 26.7.1944).

In der Anlage überreiche ich Ihnen eine Zusammenstellung der Erfahrungen und Beobachtungen, die sich aus unseren bisherigen Versuchen und Analysen ergeben haben.

Das Zahlenmaterial bedarf noch der Ergänzung, so hinsichtlich der Steckpunkte von höchstviscosen Ölen namentlich bei Eisenkreislaufbenzin.

Die eingereichten Blätter sind als Seite Nr. 88 b bis d dem Sammelbericht über „Öl“ beizufügen.

Blatt

Anlagen

Oberhausen-Holten, den 22. August 1944
Cl/Se.

Herren Professor Dr. Martin
Dr. Hagemann
Dr. Schaff

Betrifft: Schmieröl.

In der Anlage überreiche ich drei Blätter, die in den "Sammelbericht für Öl" unter Abschnitt 7 hinter Seite 104 als 104a, b, c, einzufügen sind.

Der Inhalt der drei Blätter betrifft die künstliche Alterung der synthetischen Öle mit unverdünntem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur und damit die Testmethode, die wir, zur Beurteilung der Alterungsfestigkeit von Ölen überhaupt, in meiner Abteilung ausgebildet haben.

Blatt 104a gibt eine Charakteristik der Testmethode und die aus der Anwendung abgeleiteten wesentlichsten Erkenntnisse.

Blatt 104b soll zeigen, wie sich 1) die bei der Messung eingesteuerte Temperatur, 2) die Siedelage, d.h. die C-Zahl der zur Ölsynthese eingesetzten Crackbenzine auf die Alterungswerte auswirkt.

b.w.

A u s g a n g s b e n z i n

U n t e r s u c h u n g , R e i n i g u n g

Beide Blätter entstammen dem Ihnen zugeleiteten Bericht vom
14. März 1944.

Die Reihen der Anlage 104c sollen zeigen, in welcher Weise sich
bei den Hauptalterungstemperaturen 140° bzw. 160° , mit der Wer
der Sauerstoffeinwirkung - 1 bis 24 Std. - die Analysenwerte Wand.
eines gealterten synthetischen Öles ändern, also wie die
Testzeit von 6 Std. im Zeitrahmen zu beurteilen ist.

W

Inhaltsangabe

1 Ausgangsbenzin

Untersuchung, Reinigung

2 Ablauf der Synthese

Einfluß der Siedegrenzen; Dauer, Temperatur,
Al Cl₃, Kontaktöl, Zusätze, Zulaufsynthese,
Brightstockanteil, Polymerbentin

3 Die obere Schicht

Verarbeitung, Restbenzin, Entchlorung,
Vakuumdestillat, (Untersuchung vgl. 6)

4 Al Cl₃ - Nachbehandlung

der ob. Schicht und des Öles, Ktölzugabe,
Destillation, Inhibitoren, S,

5 Sonstige Verbesserung

des Fertigöles

Schwefelsäure

6 Untersuchung

Restbenzin, ob. Schicht, Schmierölvorlauf,
Öl, Destillation, therm. Beständigkeit

7 Alterung des Öles

mit Luft oder Sauerstoff

Untersuchung der Benzine

Untersuchung und Reinigung der für die Ölsynthese bestimmten Benzine.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des synthetischen RCH-Öles dient zur Zeit Crackbenzin, in Zukunft auch Kreislaufbenzin. Andere, fernliegende Typen sind am Ende dieses Abschnittes aufgeführt. Crackbenzin wird im Betrieb nach dem Dubbsverfahren entweder aus primärem Gasöl (Siedegrenzen 5% bis 220°, 95% bis 325°) oder aus Kaltpressöl gewonnen. Letzteres beispielsweise siedete 1942: Beginn 292°C, 3% bis 300°, 10% bis 320°, 40% bis 350°, 52% bis 360°. Ende 1943 lagen die Werte im Ganzen tiefer.

Da die Struktur der Olefine und die Zusammensetzung des Crackbensins mit Einschluss der Verunreinigungen mehr oder weniger Einfluss auf die analytischen Werte des durch Polymerisation erhaltenen Öles nimmt, ist genetisch das Cracken als der erste an sich wichtige Teil der Ölgewinnung anzusehen. Was für die Polymerisation vorgesehene Crackbenzin darf kein Primärprodukt enthalten, d.h. seine obere Siedegrenze muss tiefer als der Siedebeginn des Crackeinsatzes liegen. Überschneiden sich diese Grenzen, so tritt, wie Versuchsgruppe 3399 erkennen liess, eine Schädigung der Synthese ein: Die Bildung von Kontaktöl war behindert, und trotz reichlichem $AlCl_3$ -Einsatz liess die Ausbeute an Öl zu wünschen übrig.

Störend ist auch die Anwesenheit von festem Paraffin, das bei unzureichender Trennschärfe der Destillationsapparatur mit den Dämpfen in das Benzin mit übergeht und in dem durch Polymerisation gewonnenen Öl den Stockpunkt ungünstig beeinflusst.

Alle Benzine stellen im wesentlichen ein Gemisch olefinischer und gesättigter Kohlenwasserstoffe dar. Ihre Siedelage und Konstitution wirken entscheidend auf die Polhöhe der gewinnbaren Polymerisate. Je höher die untere und die obere Siedegrenze des Benzins liegt, d.h. also je grösser der Betrag der Siedekennziffer ist, umso besser fällt die Viscositätspolhöhe des Öles aus. Nur bei einem Einzelbenzin kann diese Abhängigkeit streng kurvenmässig erfasst werden.

Untersuchung der Benzine

Bei dem Vergleich verschiedener Benzinproben tritt deutlicher hervor, daß die Polhöhe auch noch durch die Konstitution der Olefine beeinflusst wird. Wenn auch die ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe größtenteils in Form gerader Ketten vorliegen und die Menge der verzweigten Isomeren oder der Aromaten sehr gering ist, so haben doch die geradkettigen Olefine die Doppelbindung an verschiedenen Stellen. Die beste Polhöhe liefern die 1-Olefine, die also die Doppelbindung am Ende der Kette tragen. Nun gelingt es im Betrieb nicht, den Crackprozeß so zu steuern, daß nur diese wertvollste Form entsteht. Daher werden bei der Ölanthese nie die Polhöhen erreicht, die dem Einsatz reiner 1-Olefine entsprechen, z.B. ergibt C_6 1,97 statt 1,76 und C_9 1,61 statt 1,35.

Die normalen, undestillierten Crackbenzine enthalten stets kurzkettige Kohlenwasserstoffe in verschiedener Konstitution, wie C_3 , C_4 , C_5 , sie sind als Gase im Benzin gelöst, gehen beim Stehen durch Abdunsten leicht verloren und setzen bei der analytischen Erfassung sorgfältige Tiefkühlung voraus. Als Beistoffe und Verunreinigungen können in allen Benzintypen enthalten sein; Diolefine, Peroxyde, Wasser gelöst oder in Tropfenform, organische Schwefelverbindungen, Säuren,* Ester, Harze. Überraschenderweise finden sich Alkohole, deren Feststellung und Beseitigung bei den Kreislaufbenzinen eine wichtige Rolle spielt, ebenso, wenn auch in kleinen Mengen, in Crackbenzin.

Beim längeren Stehen, nicht nur am Licht in der Glasflasche sondern auch im geschlossenen Kanister, zeigen die Benzine gewisse Veränderungen: sie färben sich infolge Harzbildung gelb bis braun, und die Gehalte an Peroxyden, Säuren und Estern nehmen stetig zu. Auch trüben sie sich meistens. Frische Benzine lassen sich besser polymerisieren als durch Lagern gealterte Kohlenwasserstoffgemische.

Die laufende Untersuchung der Benzine bezieht sich auf folgende Feststellungen:

- 1) Die Siedelage im Groben durch die Englerdestillation, daraus Ableitung der Siedekennziffer, exakt durch die Feindestillation, die auch das Tiefkondensat erfäßt.

* Ketone, Aldehyde, nachweisbar durch Fuchsin-schweflige Säure.

Untersuchung der Benzine

- 2) Olefingehalt durch Schütteln mit $P_2O_5 - H_2SO_4$ nach Kattwinkel; hierbei werden Alkohole und Aromaten mitgemessen. In Richtung steigender Siedelage gehen durchgängig die Werte zurück z.B. Crackbenzin, siedend $45 - 212^\circ$, SKZ = 152,8 (Versuch 3399)

<u>Benzin</u>	<u>SP-Zahl</u>
undestilliert	70 %
Frakt. $< 140^\circ$	85 %
$> 80^\circ$	68 %
$> 100^\circ$	65 %
$> 130^\circ$	61 %
$> 140^\circ$	60 %
$> 150^\circ$	57 %
$> 180^\circ$	49 %

Der Olefingehalt gibt die maximal mögliche Ölausbeute an; er läßt sich auch aus der Jodzahl berechnen.

- 3) Die analytische Aufklärung über die chemische Struktur der Olefine ist umständlich; am sichersten führt man eine Polymerisation durch und benutzt die Feststellung der Polhöhe in einer einmaligen Synthese als Test.
- 4) Es kommen ferner in Frage Dichte (d_{20}), Brechungsindex (n_{D20}), NZ, VZ, OH-Zahl und Co-Zahl, Gumtest, weniger die Dielektrizitätskonstante (DK). Die Größenordnung ist etwa folgende:

	<u>C6</u>	<u>d11</u>
SP-Zahl	82 %	46 %
d_{20}	0,674	0,752
n_{D20}	0,3925	0,4280
N7	0,9 ist selten	
V7	6 - 7 sehr hoch	
DK	2,00 - 2,16	

(vgl. Analyse von Crackbenzinen, die in schmale Siedestreifen aufgeteilt wurden.)

Vergleicht man die Zahlen, die man nach Aufteilung durch Feindestillation in den gleichen Fraktionen erhält, so liegen die aus etwa 2 x 12 Proben errechneten Mittelwerte sowohl für den Brechungsindex (n_{D20}) wie für die Dichte (d_{20}) bei Crackbenzin höher als bei Co-Kreislaufbenzin. Allerdings sind die Streubreiten

Untersuchung der Benzine

ten nicht getrennt, sondern greifen ineinander über:

1) <u>Brechungsindex</u>	<u>Crackbenzin</u>	<u>Co-Kreislaufbenzin</u>
Frakt. 38 - 51°	1,3786 - 3887 ϕ = 1,3834	1,3719 - 3802 ϕ = 1,3766
Frakt. 51 - 175°	1,4204 - 4270 ϕ = 1,4238	1,4160 - 4230 ϕ = 1,4183
Frakt. 240 - 268°	1,4366 - 4393 ϕ = 1,4382	1,4327 - 4379 ϕ = 1,4340
2) <u>Dichte</u>		
Frakt. 38 - 51°	0,649 - 669 ϕ = 0,657	0,636 - 661 ϕ = 0,652
Frakt. 151 - 175°	0,743 - 754 ϕ = 0,747	0,739 - 748 ϕ = 0,742
Frakt. 240 - 268°	0,779 - 782 ϕ = 0,781	0,771 - 780 ϕ = 0,774

5) Die Polymerisationswilligkeit wird dadurch bestimmt, daß man 20 cm³ Benzin im Dewargefäß mit 1 g AlCl₃ schüttelt und die freiwerdende Wärmemenge mißt. -

So viele Anhaltspunkte die genaue Untersuchung der Benzine auch liefern mag, so gibt es doch keinen analytischen Wert, der bei der Beurteilung eines Benzins die tatsächliche Durchführung einer Ölsynthese überflüssig machte. -

Es erhebt sich die Frage, wie weit Benzine als Ausgangsmaterial für die Ölsynthese durch Vorreinigung verbessert werden können.

Liegt ein gealtertes Material vor, so kann es durch Destillation entharzt und aufgefrischt werden. Derart raffinierte Benzine sind besonders empfindlich, denn ihr durch den Gumtest kontrollierbarer Harzgehalt nimmt beim Lagern rasch wieder zu.

Setzt man vor der Lagerung Substanzen wie β-Naphthylamin, β-Thionsphthol oder Phenthiazin zu, so bildet sich ein Niederschlag, der mit der Zeit stark zunimmt und als eine raffinierende Reinigung aufgefaßt werden muß. Am besten verarbeitet man das Benzin in frischer Form; aber auch frisch hergestellte, feuchte olefinische Kohlenwasserstoffgemische müssen, beispielsweise mittels CaCl₂, getrocknet werden, um so einen Mehrverbrauch an AlCl₃ zu vermeiden.

Eine leichte Refination unter milden Bedingungen tritt ein, wenn man das Benzin kalt mit Natronkalk und Tonsil partiell neutralisiert und entharzt.

Untersuchung der Benzine

Ein größerer Gehalt an Säuren und Estern, erkennbar an hohen Werten der NZ und VZ, wirkt störend auf den Ablauf der Synthese (Versuchsgruppe 3399 bei Öl SS 2010); durch Behandlung mit Natronkalk oder festem KOH wird diese Störung beseitigt.

Kreislaufbenzine enthalten so erhebliche Mengen Beistoffe aus der Gruppe der Alkohole, daß diese unbedingt mittels Zinkchlorid oder durch Dehydratation über Tonerde entfernt werden müssen (vgl. entsprechendes Sonderblatt); diese Notwendigkeit liegt beim Crackbenzin, wo die OH-Zahlen nicht bis >200 , sondern etwa bis 1 ansteigen, anscheinend nicht vor, jedenfalls nicht in der Heißsynthese. Bei OH-Zahlen über 1 oder in der Kaltsynthese macht sich die Anwesenheit von Alkoholen durch einen Mehrverbrauch von $AlOCl_3$ störend bemerkbar.

Eine radikale, wenn auch für die Praxis weniger geeignete Form der Reinigung ist das Erhitzen und Abdestillieren des Benzins über Natriummetall; hierdurch werden Aldehyde, Säuren, Alkohole, Ester und Harze größtenteils entfernt. So gereinigte Benzine ergeben Öle mit verbesserten Werten für Polhöhe, Conradson und Harzasphalt (vgl. Sonderblatt).

Für alle Formen der Benzinreinigung gilt, daß keinesfalls als Nebenwirkung eine Isomerisation der Olefine und damit eine Verschlechterung der Polhöhe eintreten darf. Umgekehrt ist eine ~~Verbesserung, also eine Vermehrung der endständigen Monoole-~~ fine noch nie beobachtet worden.

Als wirksam und aussichtsreich erwiesen sich zwei Methoden:

Man destilliert das Benzin über einem Gemisch von Mg und wenig $AlCl_3$ (3088) oder

man leitet die Benzindämpfe, denen wenig HCl zugesetzt wurde, bei ca. 175° über Aluminiummetall (2424, 2771). In beiden Fällen wird das Material überaus reaktionsfähig zur Polymerisation. Die eben erwähnte 2. Methode ist sehr nahe verwandt mit dem Verfahren, mit kleinen Katalysatormengen in einer "1. Stufe" ein minderwertiges, stark klebendes Öl von schlechter Polhöhe abzuscheiden und die Hauptmenge des Öles in gereinigter Form aus dem Benzin zu gewinnen, das von dem 1. Polymerisat abdestilliert wurde (vgl. Ausführungen über Synthese).

Untersuchung der Benzine

Der Weg, das Kohlenwasserstoffgemisch in der Gasphase mittels Kupfer bei ca. 200° zu desoxydieren, müßte auch noch weiter verfolgt werden (2695, 2702, 2727).

Eine einfache Maßnahme ist die kalte Behandlung des Ausgangsbenzins mit Chlorwasserstoff; sie führt zur Abscheidung einer schwarzbraunen Schmiere und zu einer kräftigen Steigerung der Polymerisationswilligkeit (2930, 2989); Beispiel: 20 cm³ Crackbenzin mit 1 g AlCl₃ geschüttelt erwärmen indirekt ein bestimmtes Quantum Wasser in 18 Min. um nur 3,2°C. Nach HCl-Behandlung dagegen steigt die Temperatur in 3 Min. bereits um 12°. Dieser Wert bleibt so hoch, auch wenn man das Benzin mit Toksil schüttelt, mit Wasser wäscht oder gar mit n/1 Natronlauge 2 Std. kocht.

Der Vollständigkeit halber seien einige andere Benzintypen aufgezählt, deren Polymerisationsprodukte indes wegen ihrer schlechten Polhöhe keine technische Bedeutung gewinnen können:

- 1) A.K.-Benzin, also das Primärprodukt aus der Fischer-Tropsch-Synthese, liefert ein n-Öl von der Polhöhe 3,0.
- 2) Leitet man Crackbenzin in Dampfform bei etwa 250° über aktives Granosil, so tritt Isomerisation ein, die Doppelbindung verschiebt sich vom Ende zur Mitte hin. Ein so isomerisiertes Material gibt in Ausbeute, V₅₀, VPH wesentlich schlechtere Öle, es wärmt sich bei gleichem Olefingehalt mit AlCl₃ weniger auf als unbehandeltes Benzin (2217, 2218).

Unterwirft man A.K.-Benzin einer solchen Behandlung, so sinkt wertmäßig die Polhöhe von 3,0 weiter auf 3,3 (Nr. 2227).

- 3) Polymerbenzin entsteht, wenn man nach Egloff und Ipatieff C₃H₆ und C₄H₈ bei 230 - 260° und 7 - 14 atü über Phosphorsäurekontakt leitet. Diese durch hohe Klopfestigkeit ausgezeichneten Kohlenwasserstoffgemische erwiesen sich für die Ölsynthese als ungeeignet (vgl. Sonderblatt). Vergleich:

	<u>Crackbenzin</u>	<u>Polymerbenzin</u>
Olefingehalt	89 %	87 %
Öldestillat	16,6 %	54,1 %
n-Öl-Ausbeute	56,5 %	16,5 %
" VPH	1,84	4,48

Untersuchung von Crackbenzin.

Analyse schmalen, nicht vorgereinigter Siedefraktionen.

Crackbenzin aus Gasöl. Nicht mit Na-Metall gereinigt.

Versuch Synthesen aus C₆.....C₁₁.

	3127					
	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
Siedekennziffer	57,5	87,-	111	142	168	193
d ₂₀	0,674	0,708	0,724	0,744	0,745	0,752
H ₂ SO ₄ -P ₂ O ₅ -Zahl %	82	78	75	67	59	46
NZ	0,05	0,12	0,36	0,92	0,36	0,21
VZ	0,99	1,91	4,37	67	2,09	1,12
n _D 20 = 1,	3900	4060	4148	4210	4218	4256

Dichte: nimmt mit der C-Zahl zu.

Olefine: Viel stärkeres Absinken der Zahlen bei C₁₀ und C₁₁ als bei Crackbenzin aus Kaltpressöl.

NZ: besonders hoch bei C₉; der Wert sinkt nach Na-Behandlg. auf 0,09.

VZ: Maximum bei C₉.

Brechungsindex: steigt mit der C-Zahl. Bei C₁₁ ist Index tiefer als bei C₁₁ aus Kaltpressöl, Grund ist der höhere Olefingehalt bei letzterem.

C₁₁ aus Gasöl 1,4256 46 % Olefine

" " Kaltpröl 1,4299 67 %

8

Untersuchung von Crackbenzin.

Analyse schmaler, mit Na gereinigter Siedefractionen.

Crackbenzin aus Gasöl.

Versuch Synthesen aus C₆ C₁₁

3127

	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
d ₂₀ = 0,	674	705	720	735	743	750
H ₂ SO ₄ -P ₂ O ₅ -Zahl %	80	76	74	70	59	44
NZ	0,02	0,01	0,08	0,09	0,12	0,07
VZ	0,05	0,13	0,41	1,71	1,76	1,24
n _D ₂₀ = 1,	3920	4050	4132	-	4227	4250

Dichte: Durch die Na-Reinigung werden - ausser C₆ - die d₂₀ gesenkt.

Olefine: Viel stärkeres Absinken der Zahlen bei C₁₀ und C₁₁ als bei Crackbenzin aus Kaltpressöl.

NZ: Werte sind alle durch Na stark erniedrigt.

VZ: C₆ - C₉ Zahlen nach Na-Reinigung wesentlich gesenkt.

Brechungsindex: Steigt mit der C-Zahl.

Untersuchung von Crackbenzin.

Analyse schmaler, nicht vorgereinigter Siedefractionen.

Crackbenzin aus Kaltpressöl.

Versuch Synthesen aus C₆ --> C₁₄. Die Fraktionen sind durch Lücken getrennt; ihre Summe bildet also nicht das gesamte Ausgangsbenzin.

	3003, 3031									
	C ₆	C ₇	C ₈ + C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄		
SK Ziffer	60,9	85,1		139	164	191				
d ₂₀	0,680	0,710	0,738	0,739	0,745	0,757	0,767	0,775	0,783	
SP Zahl	72 %	72 %	74 %	74 %	76 %	67 %	60 %	55 %	48 %	
NZ	0,11	0,36	0,13	0,08	0,08	0,08	0,04	0,26	0,16	
VZ	1,45	7,47	2,64	1,53	0,63	0,46	0,08	0,61	0,43	
DK	2,04	2,16	2,15	2,13	2,10	2,08	2,06	2,06	2,10	
n _D ₂₀	1,3952	1,4068	1,4212	1,4219	1,4265	1,4299	1,4364	1,4380	1,4394	
Aldehyd	++	+++	++	•	•	•	•	•	•	•
OH - Zahl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Dichte: Steigt mit der C-Zahl.

SP Zahl: Olefine fallen mit der C-Zahl. Methode ungenau.

NZ: Auffallend hoher Wert bei C₇ und C₁₃.

VZ: Sehr hoch bei C₇, daher n-Öl Ausbeute nur 31,9 %.

DK: C₇ fällt heraus, Streuung 2,04 bis 2,16.

n_D₂₀: Steigt mit der C-Zahl.

Aldehyd: Mehr oder weniger starke Rötung mit Fuchsin-schwefliger Säure.

OH-Zahl: Hier keine Alkohole vorhanden.

Untersuchung von Crackbenzin.

Analyse schmaler, mit Na gereinigter Siedefractionen.

Crackbenzin aus Kaltpressöl.

Versuch Synthesen C₆ → C₁₄. Die Fraktionen sind durch Siedelücken voneinander getrennt.

3003, 3031

	C ₆	C ₇	C ₈ + C ₉	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
d_{20}	0,676	0,695	0,733	0,735	0,746	0,756	0,768	0,770	0,775
SP Zahl	78 %	76 %	74 %	73 %	74 %	68 %	57 %	53 %	50 %
NZ	0,03	0,15	0,09	0,05	0,07	0,06	0,01	0,04	0,01
VZ	0,14	3,41	0,88	0,59	1,82	1,04	0,12	0,17	0,15
DK	2,00	2,02	2,06	2,06	2,09	2,06	2,05	2,05	2,05
$n_{D_{20}} = 1,$	3945	4024	4196	4204	4246	4302	4364	4374	4394
Aldehyde	0	++	+	+	++	+	0	0	0
OH - Zahl	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Dichte: Nach Entfernung der Beistoffe durch Na senken sich bei C₆-C₉ die Dichten.

SP Zahl: Olefine fallen mit der C-Zahl. Methode ungenau.

NZ: Durch Na senken sich alle Werte, besonders C₇ und C₁₃.

VZ: Durch Na senken sich die Zahlen bei C₆-C₉.

DK: Durch die Reinigung mit Na vermindern sich die Werte (2,04 - 2,16) auf (2,0 - 2,09).

$n_{D_{20}}$: Zahlen verschieben sich durch Na-Reinigung praktisch gar nicht.

Primäres Kreislaufbenzin (Co Kontakt) aus Druckversuchsantl.

Analyse des Co-Kreislaufbenzins nach Aufteilung durch Feindestillation.

Dichte d_{20}°

Der Mittelwert wurde aus allen (19) untersuchten Ofenproben berechnet; dies waren: Ofen 9, 3. Füllung./Ofen 10, 9. 10. 11. Füllung./ Ofen 11, 8. Füllung.

Fraktion	Mittelw. ^{at}	Streuung
bis 38°	0,642	638 bis 653
38 bis 51°	652	636 " 661
51 " 71	672	667 " 678
71 " 101	696	694 " 700
101 " 130	716	713 " 720
130 " 151	731	726 " 735
151 " 175	742	739 " 748
175 " 200	751	744 " 756
200 " 220	761	758 " 766
220 " 240	767	764 " 772
240 " 268	774	771 " 780
268 " 292	780	777 " 784
292 " 309	784	780 " 787

Primäres Kreislaufbenzin (Co-Kontakt) aus Druckversuchsanlage.

Analyse des Co-Kreislaufbenzins nach Aufteilung durch Feindestillation.

Brechungsindex und Jodzahl

Zusammengestellt sind die 11 Proben des Ofens 10, 10. Füllung.

Fraktion	Jodzahl		Brechungsindex	
	∅	Streuung	∅	Streuung
bis 38°	-		1,3722	3697 bis 3834
38 " 51	205	196 bis 217	3766	3719 " 3802
51 " 71	170	152 " 198	3869	3851 " 3913
71 " 101	145	128 " 163	3974	3962 " 4023
101 " 130	123	109 " 132	4064	4052 " 4115
130 " 151	103	90 " 111	4132	4105 " 4182
151 " 175	87	80 " 92	4183	4160 " 4230
175 " 200	72	64 " 80	4230	4217 " 4283
200 " 220	59	50 " 68	4282	4269 " 4317
220 " 240	49	42 " 56	4309	4289 " 4348
240 " 268	41	34 " 47	4340	4327 " 4379
268 " 292	33	27 " 41	4369	4355 " 4407
292 " 309	27	22 " 34	4389	4379 " 4431

Untersuchung des primären Kreislaufbenzins aus DVA.

Analyse des Co-Kreislaufbenzins nach Aufteilung durch Fein-
destillation.

SP Zahl = Olefine + Alkohole.

Zusammengestellt aus den 11 Proben des Ofens 10, 10. Füllung.

Fraktion		Mittel-	Streuung
Tiefk.		wert	
bis 38°		%	%
		58	55 bis 63
38 "	51°	61	56 " 68
51 "	71	59	54 " 66
71 "	101	58	53 " 64
101 "	130	58	52 " 62
130 "	151	57	52 " 61
151 "	175	54	49 " 58
175 "	200	49	44 " 56
200 "	219	46	40 " 53
219 "	240	43	38 " 48
240 "	272	40	35 " 46
272 "	293	37	32 " 46
293 "	309	35	31 " 46

Reinigung des Kreislaufbenzins vor der Ölsynthese.

Entfernung der alkoholischen Bestandteile des Co-Kreislaufbenzins
(Fr. 60-200°) durch Überleiten des Dampfes über Al_2O_3 bei $220^{\circ} \rightarrow 320^{\circ}$

Die Alkohole werden, unter Zwischenbildung von Äthern, durch Dehydratation aufgespalten in Olefine + Wasser. Als Katalysator dient Tonerde (Al_2O_3); man fällt $Al(OH)_3$ aus verdünnter Aluminatlauge mit CO_2 bei $25-35^{\circ}$ und calciniert das geformte Hydrat bei 700° . Die optimal-aktivierende Temperatur muß noch gesucht werden.

Bei der Vorbehandlung ist die Temperatur so zu wählen, daß die OH-Zahl im Benzin bestimmt unter 1,0 möglichst unter 0,5 gesenkt, aber andererseits Isomerisierung, also eine schlechte Polhöhe des Öles vermieden wird. Der frische Kontakt ist überempfindlich; man fährt ihn zunächst bei ca 230° ein, wobei es sich empfiehlt, die sauren und verseifbaren Verunreinigungen nicht durch Natronkalk (Neutralisierung) zu entfernen; sie bilden einen gewissen Schutz gegen Isomerisierung. Innerhalb 8-12 Std. steigert man die Ofertemperatur stetig bis 300° und arbeitet nunmehr konstant bei $300-320^{\circ}$.

Ein 50 tägiger Dauerversuch mit der Fraktion 60-200° (Nr. 5280) ergab:

$$\frac{\text{Benzindurchsatz je Std.} = 320}{\text{Reaktionsraum} = 300} = 1,07$$

Benzin hatte: 65 % Olefine, OH - Zahl = 24

Über 147 g Al_2O_3 wurden als Dampf 315,68 l Flüssigkeit geleitet d. h. über 1 Kg Al_2O_3 -Kontakt 2140 l Benzin. 290° als Dauertemperatur war etwas zu niedrig.

Ausbeute n-Gl=52,5% $V_{50}=11,5^{\circ}$ VPH=1,61. OH-Zahl meist < 0,5.

Die Wiederbelebung des Kontaktes, die etwa alle 10 Tage notwendig war, erfolgte mit Luft, nach Aufheizung auf 300° , und machte keine Schwierigkeit. Mit Rücksicht auf gute Kontaktölbildung, gute Ölausbeute und Einsparung von $AlCl_3$ ist es gut, das Benzin nach der Vorbehandlung mit Al_2O_3 anschließend in Gasphase bei 200° über Natronkalk zu neutralisieren. Also Neutralisation nicht vor, sondern nach der Tonerdevorbehandlung. Entfernt man die schützenden Verunreinigungen fälschlicherweise vor der Tonerdebehandlung, so tritt schon bei tiefen Temperaturen 225° Isomerisierung (VPH=2,3) ein, die durch rasches Überleiten nicht etwa vermieden werden kann.

Es gelang nicht, die OH-Zahl dauernd und ganz auf Null zu senken; je höher der restliche OH Wert bleibt, umso mehr wird der Ablauf der

15

Reinigen des Kreislaufbenzins vor der Ölsynthese.

Ölsynthese störend beeinflusst. Eine OH Zahl von 2,- erwies sich als untragbar. Selbst 1,- darf keinesfalls überschritten werden.

Im Großen sind 2 Tonerdeöfen vorgesehen, der eine spaltet die Alkohole auf, der andere wird mit Luft regeneriert. Damit hierbei die Temperatur nicht bis 1000° steigt, wird stark mit Rauchgas verdünnt, von dem ein Teil im Kreislauf direkt durch Wasserberieselung gekühlt wird (Vorschlag Tramm).