

Die obere Schicht

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

Nach Beendigung der Synthese wird die gebildete obere Schicht von der unten befindlichen, spezifisch-schwereren Katalysatorschicht (= Kontaktöl) durch Abgießen getrennt. Sie enthält

- 1) Restbenzin, bestehend aus den nicht polymerisierten Olefinen ferner den gesättigten Anteilen des Ausgangsbenzins und Beistoffen wie Säuren, Ester, Al-Verbindungen, HCl u. Änd.
- 2) Polymerisate d.h. Dieselöl, Spindelöl, höher viscosen Produkte bis zum höchstviscosen Brightstock.

Das Hauptmittel zur Untersuchung und Aufarbeitung der oberen Schicht ist die Destillation, die zunächst, bei Abtrennung des Restbenzins, unter Atmosphärendruck vollzogen wird, bei den öligen Produkten aber nur im Vakuum 2-5 mm Hg stattfinden darf, da diese sich bei etwa 300° zu zersetzen beginnen. Vorerst muß die obere Schicht geklärt und entchlort werden; hierdurch verschwindet auch die schmutzig braune Farbe, die noch vertieft wird durch Anteile Kontaktöl, von denen die ob. Schicht sich selbst nach längerem Absitzen nicht exakt abtrennen läßt.

Am einfachsten klärt man lediglich mit Tonsil. oder aber man schüttelt mit Wasser, bis die dunkle Färbung nach hellgelb umschlägt, bindet das Wasser durch Zugabe von calcinierter Soda und filtriert nach Hinzufügen von etwas Tonsil. Auch Tonsil + NH₃ bewährten sich. Eine Anwendung von Na OH ist nicht ratsam, da sie abgetrennten Öle zum Trübwerden neigen. Übrigens tritt völlige Entfärbung auch dann ein, wenn eine ungeklärte ob. Schicht, die also noch Tonerdeverbindungen enthält, bis 200° unter normalem Druck destilliert wird.

Die nun folgende Operation ist die Entchlörung; sie verläuft glatter und vollständiger, wenn die ob. Schicht gut geklärt und entsäuert wurde. Das Chlor ist so fest gebunden, daß eine einfache Wäsche mit Wasser, auch Erwärmen in Kombination mit Alkalien, Metallen oder Wasserdampf keinen Reinigungseffekt hervorbringt. Die analytische Bestimmung des Chlors kann deshalb nicht auf dem Wege einer einfachen Titration, sondern nur durch totale Verbrennung mittels Sauerstoff erfolgen.

Chlor muß aus dem Öl entfernt werden, weil es sonst beim Cracken oder bei der Schmierung im Motor die Werkstoffe korrodieren würde.

Durch Entchloren und Bleichen werden im Öl N₂, VZ, Asche und Conradson günstig beeinflusst (2554) jedoch der "O₂ Test" nicht verbessert.

Zur Entchlörung erhitzt man die obere Schicht mit 2% Tonsil, (Granosil), dem man die gleiche Menge Zink, ZnO oder MgO zufügt, 3 Std. auf 180-200°. Neben dem durch Verbrennung zu ermittelnden Gesamtchlor bestimmen wir noch das korrosive Cl₂, das als HCl titriert wird, wenn man das Benzin bis 300° (Fl.) destilliert und den

Verarbeitung und Untersuchung der oberen Schicht.

Dämpfen vor der Kondensation Wasserdampf zumischt. Die obere Schicht enthält bestenfalls noch 40 - 60 mg Cl_2/Kg , davon 1 - 3 mg korrosives Chlor. Der Betrieb entchlort in geschlossenen Apparaten, also unter Druck; das Versuchslaboratorium im offenen Glasgefäß d.h. im letzteren Fall destillieren die bis zur Entchlortemperatur flüchtigen Benzinanteile ab und bleiben Chlorhaltig.

Anschließend wird der entchlorte, bei 180 - 200° verbleibende Rückstand unter atmosphärischem Druck weiter destilliert, bis die obere Siedegrenze des in die Synthese eingesetzten Benzins erreicht ist. Man benutzt hierzu einen einfachen Kolben ohne Aufsatz, um eine Cracking des Kolbeninhaltes sicher zu vermeiden. Das hierbei anfallende Destillat, mit dem Destillat der offenen Entchlortung vereinigt, ergibt das Restbenzin, der Rückstand umfaßt die gebildeten Polymerisate (Öle). Das Restbenzin enthält etwa 3500 - 4000 mg Cl_2/Kg . Sollte seine Entchlortung notwendig sein, so leitet man es als Dampf bei 200° über Natronkalk bezw. über ein Gemisch von Granosil und metallischem Zink (3321, 3436, 3437, 3448). Der Cl_2 -Gehalt sinkt auf bestenfalls 20 mg/Kg. CaO wirkt nicht. Auf das Nachpolymerisieren der im Restbenzin noch vorhandenen Olefine kommen wir weiter unten zu sprechen.

Der Rückstand der Atmosphärendestillation stellt die Gesamtausbente an öligen Polymerisaten dar. Je nach den Erfordernissen können aus diesem Gemisch mittels Vakuum-, Lurgi- oder Molekulardestillation die verschiedenartigsten Rückstandsöle und Brightstocks hergestellt oder Öldestillate wechselnder Breite herausgeschnitten werden. Die bisher bei einem Öldestillat durch Vakuumdestillation 2 mm Hg erreichte höchste Viscosität betrug $V_{50} = 21^\circ\text{E}$. In der Molekulardestillation wurden sogar Destillate bis $V_{50} = 75^\circ$ erhalten.

Aufschlußreich für die Charakterisierung eines Öles ist auch die Methode, es in mehrere, aufeinanderfolgende Destillate und einen höchstviscosen Rückstand (Brightstock) aufzuteilen. (vgl. Sonderblatt). Einen exakteren Einblick gibt die Aufteilung einer oberen Schicht in viele schmale, z. B. 32, je 10°C breite Fraktionen und deren Analyse (vgl. Sonderblatt Versuch 3382).

Bei der normalen Aufarbeitung der Versuchssynthesen im Labor wird der Rückstand der Atmosphärendestillation = Summe der Polymerisate im Vakuum 5 mm Hg wie folgt destilliert:

- a) Destillat I bis 150° (Dampf)
- b) Destillat II 150 - 200° (Dampf)
- c) Rstd. bei 200° (D.) = n - Öl.

a und b zusammen bilden den Schmierölvorlauf (vgl. dessen Untersuchung Sonderblatt Vers. 2898).

Im kleinen wird das Ergebnis mengenmäßig 1) von der Destillationsgeschwindigkeit 2) von dem Füllungsgrad der Gefäße beeinflusst; z. B. zu 1) 500 cm³ Polymerisat ergaben bei raschem Destillieren (35 Min.) 50,1 % n-Öl, bei langsamerem Arbeiten (75 Min.) nur 44,7 %; zu 2) normalerweise werden in einen 2l Kolben 1200 g eingesetzt.

<u>Im 2l Kolben</u>	<u>n - Öl</u>	<u>V₅₀</u>
1200 g	71,4 %	11,8°
800 "	70,8 %	12,4°
400 "	67,- %	12,6°

Es erhebt sich die Frage, wie weit aus Teilen der oberen Schicht wie Restbenzin oder Schmierölvorlauf durch erneutes Polymerisieren noch Schmieröl gewonnen werden kann. Nach den bisherigen Versuchen sind die Aussichten nicht günstig (3376, 3436, 3437). So lieferte das Restbenzin des Ölbetriebes bei einem Olefingehalt von 10 % etwa 3,3 % n - Öl mit einer Polhöhe von 2,53 (gegenüber VPH = 1,70 für das Hauptöl). Die Menge ist zu gering, die Qualität zu schlecht. Richtiger ist es, von vorneherein in der Hauptsynthese für einen guten Umsatz zu sorgen und so die Konzentration der nicht umgesetzten Restolefine in ein Minimum zu drängen. Auch scheiterten bisher die Versuche, mit Crackbenzin, den Vorlauf <200°, also die Vak. Destillate I und II durch konstanten oder steigenden Zusatz zur Hauptsynthese in höherviscoses Öl umzuwandeln (2265, 2289) Bei 60° blieb ein Teil der Destillate unverändert, ein Teil spaltete auf und vermehrte das atmosphärische Destillat, vielleicht bedingt durch seine naphthenische Struktur. Interessant ist, daß die dünnen Öldestillate aus Polymerbenzin sich ganz anders verhalten; sie liefern mit 5 % Al Cl₃ 10 Std. 150° 19,4 % Rstdsöl V₅₀=52,2°E!
~~Über die Nachbehandlung der gesamten oberen Schicht mit Al Cl₃~~

Verarbeitung und Untersuchung der oberen Schicht.

bei 70° vgl. Sonderblatt

Eine Versuchsgruppe (3534, 3535, 3543, 3585) beschäftigte sich mit dem Problem, an die gesamte obere Schicht 10 % Chlor anzulagern und das Produkt bei 60, 95 oder 130° mit aktiviertem Aluminium (+ Al Cl₃) zu hochviscosen Ölen zu kondensieren. Das n-Öl erreichte zwar eine Viscosität V_{30} bis 62° E; indes gelang es bis jetzt nicht, das Produkt chlorfrei zu bekommen; ferner erfuhren die Werte für Stockpunkt, Conradsen und Harzgehalt eine untragbare Verschlechterung.