

2,029

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

...V...
... 3721

**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 $V_{50} = 50^{\circ}E$ 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 sieden 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

2, 2, 2

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

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

Einsatz 2,2 % AlCl₃ (Anlage 1).

Da eine Viskosität in der Größenordnung von 20 - 25°E angestrebt wurde, war eine Senkung der AlCl₃-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 $V_{50} = 19,9^{\circ}E$ mit ca. 49 % Brightstockanteilen $V_{50} = 50^{\circ}E$. 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 AlCl₃-Mengen von 2,2 % nicht, um das gewünschte Öl mit 50 % Brightstockanteilen laufend zu erzeugen.

Einsatz 2,5 % AlCl₃ (Anlage 2).

Die Steigerung der AlCl₃-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 aus (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 verwandt, 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 derzeit nicht zur Verfügung.

Zusammenfassung

s. nächste Seite

2,051

Zusammenfassung

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

- 100 % Kontaktöl vorlegen,
- 4 T. AlCl_3 /100 T. Olefine zusetzen,
- 12 Std. auf $20 - 25^{\circ}\text{C}$, dann 2 Std. auf 50° erhitzen.

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

Blaw

Anlagen

Reihensynthesen bei Einsatz von 2,2 % $AlCl_3$:

Bedingungen: 2,2 T. $AlCl_3$ /100 T. Benzin = 3,2 T. $AlCl_3$ /100 T. Olefine.
12 Std. $15^\circ C$, dann 2 Std. 50° ; Kontaktölvorlage =
100 Gew.T./100 T. Benzin.

| - Nummer | Kont.Öl gebildet % | Vak.Dest. II % | n-Öl 200° Dampf 5 mm Hg | | | |
|--------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------|---|
| | | | Ausbeute je 100 Bz % | Ausbeute aus 1 % $AlCl_3$ | V_{50} $^\circ E$ | Brightstock $V_{50} = 50^\circ E$ % |
| 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 HeiB-Synthese 4 % $AlCl_3$,
 $50^\circ C$.

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. Kontaktoilvorlage = 100 % / 100 Bz.

| Nummer | Temperatur | Kont.Öl gebildet | Vak. Dest. II | n-Öl 200°, 5 mm Hg | | | |
|---------------------|--|------------------|---------------|---------------------|-----------------------|-----------------|-------------|
| | | | | Ausbeute je 100 Bz. | | V ₅₀ | Brst. 50° E |
| | | % | % | % | 1 % AlCl ₃ | °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.

1,032

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

$AlCl_3$ = 2,7 T./100 Benzin 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 | | V ₅₀ °E | Brst. 50°E |
|--------------------|--------------------------------|---|------------------------|---------------------|-----------------------------------|------|-----------------------|---------------|
| | | | | | Ausbeute je 100 Bz 1% $AlCl_3$ | % | | |
| x) 3615 24 - 29 | 12 h 15° 2 h 50° | Benzin kalt mit Natronkalk und Tonsil schütteln | 6,2 | 2,6 | 55,- | 20,4 | 22,8 | 57 |
| 3615 30 - 33 | 10 h 15° 1 h 50° 2 h 75° | | 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°C.

325

Untersuchung von Ölen aus Crackbenzin und Kreislaufbenzin

Der Stockpunkt unserer synth. Öle

Der Stockpunkt (Stp.) ist die Temperatur, bei der das Öl so steif wird, dass es unter Einwirkung der Schwerkraft nicht mehr fließt. Der Prüffehler beträgt nach DIN DVM 3662 „Richtlinien“ $\pm 2^{\circ}\text{C}$, Toleranz $+5^{\circ}\text{C}$.

Synthetische Öle zeichnen sich gegenüber Mineralölen durch einen wesentlich günstigeren Stp. aus erstere haben z.B. bei $V_{50} = -10^{\circ}\text{E}$ Stp. = -46°C , bei 20°E = -41° , letztere z.B. Grünring bei 22°E nur -18°C .

Faktoren, die die Lage des Stp. beeinflussen können, sind Reinheitsgrad oder Siedegrenzen des Ausgangsbenzins, Führung der Synthese, Viskosität des betreffenden Öles. Manche Anteile des Benzins scheinen verbessernd zu wirken, andere wie Paraffin schaden. Grundsätzliche Wertunterschiede zwischen den beiden Typen Crackbenzin und Kreislaufbenzin bestehen offenbar nicht; dagegen wärt sich innerhalb desselben Typs der individuelle Charakter der betreffenden zur Ölgewinnung eingesetzten Benzinsprobe bei sonst gleichen Verhältnissen auf den Stp. aus.

Eine einfache Beziehung zwischen Siedelage des Benzins bzw. der mittleren C - Zahl und dem Stockpunkt besteht nach den Ergebnissen der bisherigen Reihenversuche wie 2909, 3003, 3031, 3127) nicht. In der Synthesereihe „Crackbenzin aus Gasöl C₆ bis C₁₁“ lagen die Stp. ziemlich auf konstanter Höhe nach Reinigung des Benzins mittels Natrium wurden die Stp. aus C₆, 7, 8 schlechter; die Verunreinigungen wirken demnach als Stockpunktniedriger. (3137). Ein Optimum bei C₉ und C₁₀ hebt sich heraus. — In der Versuchsgruppe C₆ bis C₁₄ Crackbenzin aus Kaltpressöl liegen die besten Stockpunktwerte, unabhängig von der Na-Vorreinigung, bei C₁₀ und C₁₁ (3003, 3031). Bei Fe - Kreislaufbenzin konnte die obere Siedegrenze bis 280° ohne Schädigung des Stp. gehoben werden: bei $V_{50} = 10^{\circ}\text{E}$ blieb Stp. -45°C . (3691).

(23)

Untersuchung von Benzin aus Crackbenzin und Methyläthylbenzol

In der Reissynthese 95° hebt sich bei einem bestimmten $AlCl_3$ - Einsatz ein Optimum des Stp. heraus (3756)

| | | | | |
|------------------------|-------|-------|--------------|-------|
| $AlCl_3$ / 100 Crackbz | 2.5 % | 3.5 % | 4 % | 6 % |
| Stockpunkt | - 44° | - 45° | <u>- 47°</u> | - 39° |

Stellt man aus einer oberen Schicht durch Destillation Rückstandsöle verschiedener Viskosität her, so sinkt mit steigender V_{50} der Stp. Hier ist die zwangsläufige Abhängigkeit klar und eindeutig. Leichter ist dagegen diese Relation bei der Auswertung der unabhängig voneinander geführten Syntheseveruche. Wohl sinkt der aus 191 Versuchen als Mittelwert errechnete Stp. mit steigender Viskosität; (vgl. Blatt 88 a)

| | |
|----------------------------|--------------------------|
| <u>V_{50}</u> | <u>Stp. bei Crackbz.</u> |
| 6 bis 8° | - 50° |
| 18 " 20° | - 41° |
| 40 " 50° | - 35° |

Jedoch ist die Streuung der Einzelwerte so breit, dass die Lage des Stp. für eine bestimmte V_{50} nicht vorausgesagt werden kann.

Ein vorzüglicher Stp. wird erhalten, wenn man anstelle von $AlCl_3$ mit aktiviertem Aluminium und Chlorwasserstoffgas polymerisiert; bei $V_{50} = 10^\circ - 51^\circ C$ (3474).

Die tiefsten = besten Stockpunkte haben Destillatöle: bis $- 70^\circ C$ bei $V_{50} = 1,5$ bis $2,2^\circ$ %. Wurden diese Fraktionen aus einem bestimmten Öl abgetrennt, so verschlechtern sich die Stp. mit steigender V_{50} .

Werden verschiedene Benzine variierter Siedelage polymerisiert und die erhaltenen Öle analog in eine Reihe von schmalen Fraktionen aufgeteilt, so zeigt ein Vergleich: Bei gleicher V_{50} haben die Öldestillate, die aus einem Benzin Siedelage 140 bis $160^\circ C$ stammen, bessere Stp. als solche aus Benzin, unter $60^\circ C$ siedend (2935 fg). Lange Ketten sind also für ein tiefstockendes Destillatöl

31037

...
Untersuchung von Olen aus Crackbenzin und Kreielaufbenzin

ein besseres Ausgangsmaterial als kurze Ketten. Im Gebiet des normalen Schmierölverlaufs liegt für eng geschnittene Öldestillate ein Stockpunktmaximum, ausgedrückt in ° C, bei etwa $V_{50} = 1,2$ beobachtet wurden z.B. $- 12^{\circ}$ C. Ein Destillat $V_{50} = 2,5^{\circ}$ Stp. $- 60^{\circ}$ wird durch heisse Zinotropfsynthese in verbesserter Ausbeute gewonnen. Gegebenenfalls lässt sich ein breitsiedendes Rückstandsöl im Stp. verbessern, wenn man die ersten tiefsiedenden Anteile abdestilliert und durch ein tiefstockendes Spindelöl ersetzt (3140).

Manche Inhibitoren wie Phenthiazin, β - Thionaphthol, 1,8-Naphthylendiamin oder Diphenylharnstoff senken den Stp. (3455) ; dagegen ist die Zugabe von CCl_4 zur Synthese nach unsern Beobachtungen ohne Wirkung.

Durch $AlCl_3$ - Nachbehandlung wird mitunter der Stp. verschlechtert.