

Oberhausen-Holten, den 8. Februar 1939

Abt. HL. Cl./Tm.

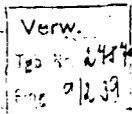
Herrn Professor Martin,

001043

Herrn Dr. Hagemann,

Herrn Direktor Alberts,

Herrn Dr. Goethel,



Betr.: Vergleichende Darstellung Sauerstoffbeständiger Öle aus  
oberer Schicht bzw. Vakuumrückstand mittels  $AlCl_3$ .

Die in der normalen Synthese hergestellten Öle erweisen sich in der Hitze als überempfindlich gegen Sauerstoffaufnahme. Es wurde deshalb auf die mannigfachste Weise versucht, den synthetischen Ölen durch Behandlung mit Granosil und nachträgliche Schwefelung eine erhöhte  $O_2$ -Stabilität zu verleihen. Da diese Öle jedoch keine genügende Lagerfestigkeit zeigten oder aber infolge Anwesenheit von aktivem Schwefel Kupferblech verfärbten, erschien es am aussichtsreichsten, dem demnächst anfallenden Schmierölbetrieb - RB eine Nachbehandlung mit  $AlCl_3$  vorzuschlagen.

Die Grundbedingungen dieser Nachbehandlung in bezug auf Kontaktmenge, Temperatur, Dauer u. dgl. wurden an einem aus Crackbenzin in der halbtechnischen Anlage des Hauptlaboratoriums gewonnenen  $8^\circ$  Rückstandsöl studiert. Wir werden über die Ergebnisse dieser Versuche gesondert berichten. Ein aus einem solchen Material hergestelltes, Sauerstoff - stabiles Autoöl wurde Mitte Dezember 38 dem Benzolverband zur Verfügung gestellt und erwies sich dort in Analyse und auf dem Prüfstand als vorzügliches Schmiermittel.

Die Nachbehandlung des abgetrennten Rückstandsöles bedeutet eine erhebliche Erweiterung der betrieblichen Massnahmen. Einfacher wäre es, im direkten Anschluss an die Synthese von der erhaltenen oberen Schicht auszugehen, das Restbenzin grossen teils abzutrennen und das so erhaltene niedrig viscoses Gemisch nachzubehandeln. - Der nachstehende Bericht bringt einen Vergleich dieser beiden Wege, vgl. Anlagen 1 - 4.

Da die Dubbs-Crackanlage des neuen Schmierölbetriebs noch nicht arbeitet, musste der Vergleich mit Ölen aus anderen vorhandenen Benzintypen durchgeführt werden. Wir verwendeten:

- 1) hochsiedende Fraktionen aus einem alten Crackbenzin, das in der halbtechnischen Ofenanlage des Hauptlaboratoriums hergestellt worden war.
- 2) von dem bei der Drucksynthese im Kreislauf anfallenden Primärbenzin den etwa bis  $150^{\circ}$  siedenden Anteil.

Wenn es sich auch nicht exakt um das der Grossfabrikation zugrundeliegende olefinische Ausgangsmaterial handelte, so schien es doch mangels dieses Materials gerechtfertigt, die beiden Vergleiche auf grundlegende allgemeine Erscheinungen hin auszuwerten und einen Analogieschluss zu ziehen.

1) Öl aus hochsiedendem Crackbenzin. (Anl. 1 und 2)

Die bei der Synthese und vergleichenden Nachbehandlung erhaltenen Daten sind aus Anlage 1 und 2 ersichtlich. Hohe Siedelage des Benzins, Zugabe von bereits gebrauchtem Kontaktöl und hohe Synthesetemperatur begünstigen die Bildung eines niedrigviscosen Öles. Bedingt durch die lange Lagerung des Benzins und die hierdurch veranlasste Bildung eines plastischzähen Kontaktschlammes war die Ausbeute nur mässig, also das verbleibende Restbenzin noch reich an Olefinen (Anl. 1). Durch hintereinandergeschaltete Destillationen fielen drei Produkte an:

- 1) obere Schicht, atmosphärisch abgetrennt bei  $170^{\circ}$
- 2) obere Schicht, atmosphärisch abgetrennt bei  $250^{\circ}$
- 3) Rückstandsöl, im Vakuum erhalten bei  $170^{\circ}\text{C. } v_{50} = 7,55^{\circ}$

Bei dieser für ein 8-er Öl auffallend tiefen Temperatur lag der Flammpunkt verhältnismässig niedrig =  $222^{\circ}$ . Die 3 Produkte wurden vergleichsweise zur Aufbesserung der Oxydationsbeständigkeit mit  $\text{AlCl}_3$  nachbehandelt. Bekanntlich ergeben hohe Benzinfraktionen Polymerisate von guter Polhöhe und etwas verbessertem  $\text{O}_2$ -Test. Hier lag für das Ausgangsöl die Induktionszeit auf immerhin schon 50 Minuten.

Die Nachbehandlung erfolgte im offenen Glasgefäß bei 170°, in Gegenwart von gebrauchtem Kontaktöl; die Zugabe von Eisenspänen sollte der etwaigen Einwirkung des Werkstoffes im Betrieb Rechnung tragen.

Wie die Zahlen der Anl. 2 dartun, sind die Verluste, bezogen auf eingesetztes 7,55° Öl die gleichen, ob man nun das Öl als 170° Vakuumrückstand oder als 270° Atm. Druck Rückstand nachbehandelt. (2 u. 3). Im Fall 7, in dem die obere Schicht noch olefinhaltiges Restbenzin enthielt, erfolgte eine Nachpolymerisation und Neubildung von Öl, sodass die Ausbeute von 88,7 auf 95,5 % stieg. Alle 3 Produkte erhalten mit 1,5 % AlCl<sub>3</sub> in 3 Std. die gleiche, überaus günstige Oxydationsbeständigkeit, sodass es möglich erschien, die Kontaktmenge von 1,5 auf 1 % herabzusetzen. (Anl. 2, b) Beide oberen Schichten werden dann sogar O<sub>2</sub>-stabiler als das Rückstandsöl; auch die Ausbeuten weisen darauf hin, besser von der oberen Schicht auszugehen, da die Neubildung von Öl die Nachbehandlungsverluste mehr oder weniger kompensiert.

## 2) Öl aus Kreislaufbenzin. (Anl. 3 und 4)

Während in der ersten Synthese aus hochsiedendem, langsam reagierendem Crackbenzin ein niedrigviscoses Rückstandsöl gewonnen wurde, das sich leicht nachbehandeln liess, handelt es sich hier um die Verarbeitung eines tiefer siedenden olefinreichen Primärbenzins aus Wassergaskreislauf-Drucksynthese-Versuchen, das von Dr. Bahr zur Verfügung gestellt wurde. Die Polymerisationen, die zuerst unter guter Eiskühlung eingeleitet wurden, führten zu einem <sup>hoch</sup>viscosen Öl von  $V_{50} = 19,0$  E. (Anl. 3) Für die Nachbehandlung vorgesehen waren einmal die vom Restbenzin grösstenteils abgetrennte obere Schicht ab 170°, ferner das daraus gewinnbare 19 er Rückstandsöl mit der üblichen grossen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff.- Die Nachbehandlung (Anl. 4 zeigt, daß 1,5 % AlCl<sub>3</sub> neben reaktionsschwachem Kontaktöl 3 Std. 170° nicht genügen, um die beiden Ausgangsmaterialien zu stabilisieren. Ein guter Effekt wurde erst erreicht, wenn 2 % AlCl<sub>3</sub> 4 bis 6 Std. zur Einwirkung kamen. Dieser Öltyp lässt sich also schwerer verarbeiten. Man gewinnt aus den Zahlen den Eindruck, daß auch hier die Verwendung der oberen Schicht weder nach den Verlusten noch nach der Qualität eine Verschlechterung der Ergebnisse bedeutet.

Durchschrift

001046

Zusammenfassung.

Die  $O_2$  Stabilisierung des Öles erfolgt besser nicht in der Form des endgültig abdestillierten auf die gewünschte Viscosität bereits eingestellten Öles, sondern geht von der oberen Schicht aus, in der durch Aufheizen auf die Nachbehandlungstemperatur  $170^\circ$  grösstenteils das Restbenzin abgetrennt wurde. Dieser Weg bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der technischen Operationen im Betrieb. - Wichtig ist die Beobachtung, dass Öle, die aus hochsiedenden Benzinfraktionen hergestellt wurden, anscheinend besonders leicht einer  $AlCl_3$  - Nachbehandlung zugänglich sind.

Anlagen.

Öl aus hochsiedendem Crackbenzin.

001047

A Herstellung.

Vers. 2563

Ausgangsbenzin	aus Crackofen HL. 80% Olefine. Es sieden : bis 100° 4,6 Vol% 150-200° 38,- Vol % 100-150° 36,4 " über 200° 21,- "
Synthese aus 100 Benzin	5 % AlCl <sub>3</sub> , dazu meist 5% altes Kontaktöl, 11 Std 90° C. Da gebildetes Kontaktöl zäh, nur mässiger Umsatz.
Atm. Destillation der geklärten ob. Schicht.	a) zunächst bis 170° (Fl.) Destillat 5,2% mit 32% Olefinen je 100 Destillat Rückstä. (1) = 87,9 % je 100 Benzin; 100 Teile enthalten 50,8 Teile Öl 7,55° E  b) dann weiter bis 250° (Fl.) Destillat 24,2 % mit 25,5 % Olefingehalt Rückstä. (2) = 63,5% je 100 Benzin; 100 Teile 2 enthalten 70,4 Teile Öl 7,55° E
Vak. Destillation des atm. Rstd. 250°	Destillat 250° Atm. bis 170° Vak. = 18,3% je 100 Bz Rückstä. (3) = 44,7 % je 100 Benzin V <sub>50</sub> = 7,55° Flammpt. = 222° V Polhöhe = 1,75 O <sub>2</sub> Test 140° 79 Min. = 4 19,9° C " Ind. Zeit = ca. 50 Min.

Öl aus hochsiedendem Crackbenzin.

001048

B Nachbehandlung

Mit 1,5% bzw. 1%  $AlCl_3$  wurden nachbehandelt:

- 1 obere Schicht, Rückstd. der atm. Destillation 170°(Fl.)  
 2 " " " " 250°(Fl.)  
 3 Öl 7,55° E " " Vak. " 170°(Fl.)

	1 Ob. Sch. ab 170°	2 Ob. Sch. ab 250°	3 Öl 7,55° E
<b>a) 1,5% <math>AlCl_3</math>, 3% gebrauchtes Kontaktöl, 1% Eisenspäne, 3 Std. 170°</b>			
erhaltenes Restöl, bezogen auf einge- setztes 7,55° Öl	95,5%	88,7%	88,7%
" V <sub>50</sub>	7,5°	7,4°	7,4°
" Flammpkt.	220°	215°	198°
" V Polhöhe	1,77	1,78	1,73
" Ramsbottom	0,17%	0,16%	0,20%
O <sub>2</sub> Test 140°	180 Min. + 2,3°	180 Min. + 4,6°	180 Min. + 1,5°
" Ind. Zeit	über 180 Min.	über 180 Min.	über 180 Min.
Öl destilliert Vak. bis C Fl.	220°	210°	200°
<b>b) 1% <math>AlCl_3</math>, 3% gebrauchtes Kontaktöl, 1% Eisenspäne, 3 Std. 170°</b>			
erhaltenes Restöl, bezogen auf einge- setztes 7,55° Öl	121%	100%	90,9%
" V <sub>50</sub>	7,3	7,3	7,8
" Flammpkt.	200°	207°	202°
O <sub>2</sub> Test 140°	180 Min. + 5,7°	180 Min. + 6,8°	170 Min. + 19,5°
" " Ind. Zeit	über 180 Min.	über 180 Min.	130 Min.
Öl destilliert Vak. bis C Fl.	200°	180°	180°

001049

Öl aus Kreislaufbenzin.

A Herstellung

Vers. 2564

Ausgangsbenzin	Aus Versuchen Dr. Bahr. 86% Olefine. Es sieden bis 70° 24%    100-130° 26 % 70-100° 27%    über 130° 23 % Benzin-sehr reaktionsfähig gegen AlCl <sub>3</sub>
Synthese aus 100 Benzin	4% AlCl <sub>3</sub> , dazu 5% altes, artfremdes Kontaktöl, 1° Std. bis 50°C. Zunächst Eiskühlung notwendig. Dünnes Kontaktöl gebildet.
Atm. Destillation der geklärten ob. Schicht	bis 170° (Fl.) Destillat 26%, mit 44 % Olefingehalt Rückstand (1) = 67,4 % je 100 Benzin 100 Teile 1 enthalten 84,3 Teile Öl 19,0
Vak. Destillation des atm. Rstd. 170°	Destillat 170° Atm. bis 170° Vak. = 9,8% je 100 Bz. Rückstd. (2) = 56,8% je 100 Benzin V <sub>50</sub> = 19,0    Flammpt. = 193° 0,2 Rest 140° 66 Min. + 20,3° "                    Ind. Zeit ca. 30 Min.

Öl aus Kreislaufbenzin.

B Nachbehandlung

001050

mit 1,5% bzw. 2%  $AlCl_3$  wurden nachbehandelt :

- 1 Obere Schicht, Rückstd. der atm. Destillation  $170^\circ$  (Fl.)  
2 Öl  $19,0$  " " Vak. Destillation  $170^\circ$  (Fl.)

	1,5% $AlCl_3$		2% $AlCl_3$	
	1 ob. Schicht	2 <sup>3</sup> Öl $19^\circ$	1 ob. Schicht	2 <sup>3</sup> Öl $19^\circ$
<u>Nachbehandlung</u>				
$AlCl_3$	1,5%	1,5%	2%	2%
gebrauchtes Kontaktöl	3%	3%	-	-
Eisenspäne	1%	1%	1%	1%
erhitzen	3Std. $170^\circ$	3Std. $170^\circ$	6Std. $170^\circ$	4Std. $170^\circ$
<u>Produkt</u>				
erhaltenes Rstdsöl, bezogen auf eingesetztes $19^\circ$ - Öl	95,6%	85,5%	79,5%	82,3%
$V_{50}$	$19,1^\circ$	$19,1^\circ$	$18,9^\circ$	$19,1^\circ$
Flammpkt.	228	225	230	240
$O_2$ Test $140^\circ$	114M. 20,2°	70M. 20,4°	180M. 7,4	180M. 12°
" " Ind.zeit	70 min.	26 min.	über 180M.	ca. 130 M
Öl destilliert Vak. bis $200^\circ$	$200^\circ$	$210^\circ$	$230^\circ$	$230^\circ$