

Einheit des synthetischen **Abschnitt II** Alkylbenzolen.

Mit Cyro-VORBEHANDLUNG DES SPALT BENZINS ODER ~~bestimmte Menge~~

hohen Prozentsatz DES BEHÄLTUNGSGUTES ~~an diesen Stoffen ent-~~

halten, kann eine wirkliche Verbesserung erzielt werden

durch ~~Entfernung der~~ **Als wir mit den Versuchen begannen, wurden** ~~es~~

stets Spaltbenzine aus Rohölen mit einem niedrigen

Paraffingehalt verwandt, ^{und} diese Spaltbenzine einer Vor-

behandlung unterzogen, wie in unserem vorigen Bericht

Nr. 5180 geschildert wurde. In der Regel wurde eine

bestimmte Menge $AlCl_3$ (u. n. 5 g pro Liter) für diese

Behandlung bei etwa $50^{\circ}C$ benutzt (wobei der Ausgangsstoff

nach Abscheidung des Schlammes rückdestilliert wurde);

hierdurch wurden bessere Ergebnisse als mit anderen

Raffinationsmitteln erzielt. In einigen Fällen konnten

die Schlammrückstände eines vorherigen Polymerisations-

versuches Verwendung finden. Diese Vorbehandlung scheidet

hauptsächlich die sehr ^(s. vorheriges Diagramm) aktiven Bestandteile aus, die

sonst die Polymerisation verhindern würden und die Beschaf-

Reinheit des synthetischen Oeles herabsetzen könnten.

Mit Gyrb- und T.V.P.-Benzinen, die einen verhältnismäßig hohen Prozentsatz an Diolefinen und anderen Stoffen enthalten, kann eine merkliche Verbesserung erzielt werden durch Entfernung bestimmter Fraktionen; dennoch ist es selbst nach dieser Entfernung ratsam, den Ausgangsstoff mit $AlCl_3$ vorzubehandeln. Es ist jedoch nicht notwendig, aus Spaltbenzine-Ausgangsstoffen, die nur einen geringen Anteil ringförmiger Bestandteile enthalten, einer Vorbehandlung zu unterziehen, da die Verbesserung nicht ins Gewicht fällt. So können in diesem Falle erhebliche Raffinationsverluste, besonders bei $AlCl_3$, vermieden werden, was der Ausbeute an synthetischem Oel zugute kommt.

Spaltbenzol Eine Vorbehandlung mit $AlCl_3$ entfernt in der Hauptsache die sehr reaktiven Bestandteile und keine Aromaten. Ist, wenn man von weniger guten Ausgangsstoffen ausgeht, der Zweck des Verfahrens dennoch darin zu sehen, das synthetische Oel mit einem hohen Viskositäts/Tempe-

ratur-Verhältnis erzielt werden sollen, dann ist es notwendig, den größeren Teil der Aromaten aus den Spaltbenzinen zu entfernen; ein Mittel dazu besteht in der Extraktion durch SO_2 . Dies beschränkt sich praktisch auf die höheren Fraktionen, da die niedrigeren Olefine sich zu schnell auflösen und außerdem schwer von dem SO_2 zu befreien sind. Das ist kein Nachteil, da die niedrigeren Fraktionen den Hauptanteil der Diolefine enthalten und daher besser mit AlCl_3 oder schwefliger Säure behandelt werden; man kann in diesem Falle auch eine Behandlung mit Benzol-Sulphonsäure vorschlagen. In Aufstellung 4 sind die Ergebnisse der Raffination mit AlCl_3 und der Extraktion mit SO_2 bei den höheren Fraktionen eines Spaltbenzins aufgeführt, das einem verhältnismäßig guten Ausgangsstoff entstammt. Spaltbenzin aus dem Spaltversuch III-46 aus rumänischem, paraffinischem Pacura P.O.D. + weichen BP-Paraffin (bis zu 50 % Paraffingehalt) wurden für diese Versuche verwandt.

Aufstellung 4

RAFFINATION UND POLYMERISATION VON SPALTFRAKTIONEN AUS DEM

SPALTVERSUCH II-46 (Ausgangsstoff rund Pacura P.O.D. + B.P.-
Paraffin)mit $AlCl_3$ zu behandeln, wohingegen die SO_2 -Extraktion

Fraktionseigenschaften-Tabelle zu 200°C bei 200°C 200-250°C 250-300°C

Prozent	125,4	63	58,2	29,3
Versuch Nr.	P 46a RP 46a LP 46a RP 46a P 46a LP 46a RP 46a P 46a RP 46a			

Behandlung:

AlCl ₃ , g/l	nicht	5	5	5	5
Temperatur, °C	60°	60°	nicht	60°	nicht
Dauer, Std	6	6	nicht	6	nicht
Ausbeute, Gew.-%	86,0	78,5	81,8	89,1	

Bei Extraktionen niedrigeren Fraktionen vorhanden ist, wurde

Extraktionsmenge, Vol.	-	3x 0,75	-	3x 2/3	-
Extraktionstemperatur, °C	-	-15	-	-15	-
Ausbeute an Raffinat, Gew.-%	-	23,8	-	76,2	-

Polymerisation:

Temperatur, °C	80°	80°	80°	80°	80°	80°	80°	80°	80°
Dauer, Std	6	2,5	3	3,5	3	3	3	3	3
AlCl ₃ , g/liter	40	40	40	40	40	40	40	40	40

Synthetisches Öl, welches C₁₀ AlCl₃ nachfolgend, und die Fraktionen

Synthetisches Öl:

Ausbeute, Gew.-% der									
ursprünglichen Fraktion	66,5	58,2	33,6	50,9	61,7	40,8	41,1	40,8	29,6
bei 50°	10,4	12,8	10,6	11,5	10,1	10,4	9,6	11,7	10,7
bei 15/4	0,865	0,860	0,850	0,864	0,880	0,861	0,877	0,896	0,896
bei 100° (99,89°C)	61,9	65,8	60,1	73,9	63,0	58,0	60,0	65,5	68,0
bei 210° (98,89°C)	73	78,5	81	83	74	80	74	74	72
Viskositätszahl	103	109	124	112	107	125	111	104	124
Schmelzpunkt, °C	103	104	101	100	100	100	100	100	100
Conradsonwert	0,02	0,04	0,08	0,06	0,20	0,07	0,19	0,15	0,16
Farbe Union	1,5	1	1,54	1,54	2	1,5	3	3	24

Hoffmann-Versuch bei 250°C, wie es war, polymerisiert, ein

Vordampferverlust	40	41	33	40	40	32	41	36	37
Asphalt im Rückstand	0	0	0	Spuren	0	0	0	0	0
Asphalt im Rückstand	Spur	0	Spur	Spur	2,6,7	Spur	2,0	4,8	0

Bei diesen Fraktionen sind verhältnismäßig niedrig, als die Ergebnisse zu niedriger Tempera-
turen zu Beginn der Polymerisation.

In beiden Fällen verbesserte sich die

Der Vergleich zeigt, daß es wenig Zweck hat, die Fraktionen von 150-200°, 200-250° und 250-300° C mit AlCl_3 zu behandeln, wohingegen die SO_2 -Extraktion das Viskositäts-Temperatur-Verhalten, die Conradson-Werte, Farbe und Heilmann-Werte verbessert, wenn auch auf Kosten der Ausbeute.

Daß eine Anhäufung stark ungesättigter Bestandteile in den niedrigeren Fraktionen vorhanden ist, wurde klar während der Polymerisation von Spaltbenzin aus rumänischem Pecura POD (Nr. 19 im Anhang I) u.a. Zum mindesten 6 % AlCl_3 waren notwendig, und die Viskositäts-
polhöhe des erzielten Gelas belief sich auf nur 56. Der Teil des Spaltbenzins, der oberhalb von 100° C siedete, wurde dann mit SO_2 extrahiert. Ein Teil des entstehenden Raffinates wurde so, wie es war, polymerisiert, ein anderer Teil wurde polymerisiert nach Zusetzung der unraffinierten Fraktion unterhalb von 100° C im ursprünglichen Verhältnis. In beiden Fällen verbesserte sich die

Viskositäts/Temperatur-Abhängigkeit (77 bzw. 71), aber beim Hinzusetzen der Fraktion unterhalb von 100° C wurden wiederum 6 % AlCl_3 zur vollkommenen Polymerisation notwendig, wohingegen im anderen Falle 4 %, d.h. die übliche Menge, ausreichten waren. Paraffine weitere Verbesserungen. Bei der Prüfung der besseren Ausgangsstoffe, aus Balikpapan oder aus anderen Quellen, stellte es sich heraus, daß es in diesen Fällen überflüssig war, die Spaltbenzine zu raffinieren, und damit begann der Gedanke Grund zu gewinnen, daß die Raffination von Spaltbenzinen soweit als irgend möglich zu vermeiden sei, daß es vielmehr vorzuziehen wäre, die Ausgangsstoffe zu verbessern. Allgemein einen erheblichen Anteil an aromatischem Hierzu genügt es im allgemeinen nicht, den Ausgangsstoff zu extrahieren, da hierdurch hauptsächlich die Aromaten entfernt werden, wohingegen die Naphthene im Raffinat zurückbleiben und erneut Aromaten ergeben (wahrscheinlich auch noch Didecane), wenn der Ausgangsstoff

gespalten wird. Der Paraffingatsch, der aus den Duosol-raffiniert aus Rückständen von La-Concepcion (Nr. 14) und aus Herbert Green's ähnlichen Ausgangsstoffen (Nr. 22) erzielt wurde, sind Beispiele hierfür. Die Dampfdestillation kann bei derartigen Rückstandsparaffinen weitere Verbesserungen ermöglichen, muß dies jedoch nicht unbedingt tun; so z.B. verbesserte die Dampfdestillation den Ausgangsstoff Nr. 14 erheblich, während sie Stoff Nr. 22 kaum günstiger beeinflusste. Es ist von selbst klar, daß von der Dampfdestillation mit Paraffinkuchen aus Destillatoelen wenig zu erwarten ist. Der Hauptzweck jedoch besteht darin, alle Ölbestandteile so gründlich wie möglich zu entfernen, da diese im allgemeinen einen erheblichen Anteil an aromatischen und naphthenischen Ringen enthalten. So war z.B. Wood-River-Vaseline als solche ungeeignet, da selbst die Spaltung in der Dampfphase an sich bereits erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Trotzdem ein Dampfdestillat aus diesem Ausgangsstoff (78 Gew.%) ohne Schwierigkeiten

gekrackt werden könnte, benötigte die Polymerisation des Spaltbenzins viel AlCl_3 , und die anfallenden synthetischen Öle waren nicht gut, besonders im Hinblick auf ihre Neigung zur Kohlebildung im Verlaufe des Extraktionsversuches. Jedoch war es möglich, durch wiederholte Rekristallisation aus Azeton 35 Gew.% Öl folgenden Aufbaues aus der ursprünglichen Vaseline abzuscheiden:

16 % C in aromatischen Ringen

24 % C in Naphthenringen

60 % C in Paraffinketten

Dieses Erzeugnis hat einen zu hohen Ringgehalt,

um für die Herstellung synthetischer Schmieröle geeignet zu sein. Es ist jedoch, da es ein Viskositäts/Temperatur-Verhalten von 75 aufweist, besser in seiner ursprünglichen Verfassung als Schmieröl zu verwenden.

Aus dem Vorhergesagten ist klar, daß es außerordentlich wichtig ist, gute Filtermittel zu verwenden.

white spirit in gelbster Form schwabte, unter dem...