

6236

Oberhausen-Holten, den 20. Dezember 1943
Abt. HL Cl/Se.
43/12/6

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Schuff
Dr. Goethel

23.12.43
1593

Betrifft: Herstellung höchstviscoser Rückstandsöle aus
vorgereinigtem Crackbenzin durch Reihensynthesen.

Am 16. September ds. Jrs. berichteten wir über das Ergebnis unserer Versuche, aus Crackbenzin in der Einzel synthese, also mit $AlCl_3$ als Katalysator, ohne Zugabe von Kontaktöl, höchstviscose Öle zu gewinnen. Da hier der frische Katalysator in der Form höchster Wirksamkeit angewendet wird, läßt sich aus diesen Einzelversuchen die grundsätzliche Frage beantworten, welche Viscosität überhaupt durch die Polymerisation von normalem Crackbenzin mittels Aluminiumchlorid bestenfalls erzielt werden kann. Wir erhielten aus einem Benzin, Siedelage $51 - 220^\circ$, $V_{50} = 37 - 38^\circ E$; ein solches Öl liefert etwa 90 % Brightstock von $V_{50} = 50^\circ E$.

Im unmittelbaren Anschluß an diese Beobachtungen und in Annäherung an die Betriebsanfordernisse beschäftigen wir uns nunmehr mit der Frage, wie weit diese optimale Viscosität der n-Öle absinkt, wenn das erhaltene Kontaktöl in Form längerer Synthesereihen immer wieder mit eingesetzt wird, oder anders ausgedrückt solche Polymerisationsbedingungen zu suchen, unter denen in der Dauersynthese eine Viscosität von $V_{50} \approx ca. 38^\circ$ erhalten wird. Wie sich in den Versuchen herausstellte, sind für diese Feststellung einige Synthesen unzureichend; man muß mindestens sechs nacheinander durchführen. Im vorliegenden Bericht sind im Ganzen 179 Synthesen ausgewertet.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche der Anlage 1 dienten zwei aus dem Ölbetrieb bezogene Crackbensine, deren Eigenschaften auf S. 1 und 2 des oben herangezogenen Berichtes vom 16.9.1943 im Einzelnen aufgeführt sind. Für die weiteren Reihen (Anlage 2 - 7) wurde ein anderes Benzin (III) verwendet, das nur wenige, unter 100° siedende kurzkettige Anteile, also offenbar kein Kühlbenzin enthält. Die Hauptdaten sind:

	<u>Crackbenzin I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
SP-Zahl	70 %	66 %	66 %
Englerdest. 5 %	69°	83°	105°
" 95 %	213°	222°	230°
" Siedekennziffer	151,6	168,3	180,9
OH-Zahl	4,6	4,-	1,7

Die analytische Prüfung ergab also in allen drei Fällen das Vorhandensein von alkoholischen Bestandteilen. Diese Feststellung überraschte; waren wir doch bisher der Auffassung, daß die Anwesenheit derartiger Beistoffe lediglich für die Kreislaufbenzine charakteristisch sei.

In Anlehnung an die vorausgegangenen Einzelversuche mit $AlCl_3$ wurden die Crackbenzine I - III stets vorher mit Natronkalk und Tonsil kalt gereinigt.

Wie aus den nachfolgenden Ergebnissen hervorgeht, erschloß sich der Bereich der höchstviscosen n-Öle (200° Dampf, 5 mm Hg) erst dann, als wir die $AlCl_3$ -Gaben stark steigerten und von vorneherein erhebliche Mengen gebrauchten Kontaktöles vorlegten.

I.

Einige Versuche mit Crackbenzin I und II

(Anlage 1)

Die ersten drei Reihen wurden mit 3 % $AlCl_3$ je 100 Benzin, zur Hauptsache bei 15° C, gefahren und gegen Schluß der Polymerisation mehr oder weniger in der Temperatur gesteigert. Der Vergleich zeigt, wie ein stärkeres Erwärmen die Ausbeute an n-Öl begünstigt, dagegen der Viscosität schadet:

	Reihe 1 bis 15°	Reihe 2 bis 65°	Reihe 3 bis 95°
Ausbeute	47,1 %	54,4 %	55,1 %
V ₅₀	24,-°	22,-°	18,6°
Restolefine	19,8 %	9,5 %	5,6 %

Offenbar genügt der Katalysatoreinsatz noch nicht, denn in der Reihe 2 zum Beispiel geht die V₅₀ von 34,3° (Synthese I) auf 20,9° E zurück, in der Reihe 3 von 33,3° (Synthese I) auf 17,2°.

Steigert man die $AlCl_3$ -Menge auf 3,2 % und legt bereits bei der Synthese I 50 T. Kontaktöl / 100 Bz. vor, so wirken sich diese beiden Maßnahmen noch nicht auf die Viscosität des n-Öles aus: V₅₀ bleibt auf 21,5°. Was die Ausbeute betrifft, so muß sie als sehr gut bezeichnet werden, denn sie beträgt bei Reihe 3 durchschnittlich 83 %, bei 4 durchschnittlich 82 % der eingesetzten Olefine.

Das Arbeiten bei 0° führt trotz vorgelegten Kontaktöles und 3,2 % $AlCl_3$ zu einer unzulänglichen Ausbeute von nur 47,3 %.

II.

Systematische Reihen mit Steigerung des AlCl_3 -Einsatzes und der Kontaktölvorlage.

(Anlage 2 - 7)

Allen Versuchen liegt das schwach vorgereinigte, an kurzen Ketten arme Crackbenzin III zu Grunde. In jeder Reihe wurde bereits bei der I. Synthese ein konstantes Quantum von gebrauchtem Kontaktöl in Höhe von mindestens 10 % vorgelegt. Über die mit 2,5 → 4, - % AlCl_3 /100 Benzin angesetzten Reihen ist zu sagen:

Anlage 2:

2,5 % AlCl_3 , Kontaktölvorlage = 10 bis 100 %, Temperatur 15°, dann ansteigend bis 80°.

Vergleicht man die vier mit verschiedenem Kontaktöleinsatz, jeweils etwa sieben Synthesen umfassenden Versuchsreihen, so ergibt sich hinsichtlich Anfall und Zähigkeit des n-Öles folgendes interessante Bild:

Konstante Kontaktölmenge →	10 %	25 %	40 %	100 %
n-Öl-Ausbeute	57,3 %	57,9 %	58,7 %	58,9 %
" V_{50}	17,3°	17,9°	17,8°	22,3°

d.h. je mehr sich die beiden Reaktionskomponenten, die Benzin- und die Katalysatorschicht, in ihrer Menge angleichen, umso günstiger gestalten sich Ausbeute und Viscosität des n-Öles.

Anlage 3:

3 % AlCl_3 , Kontaktölvorlage = 10 bis 40 %, Temperatur 15°, dann 80°.

Auch hier gibt die höchste Kontaktölmenge die besten Werte; durch die Vermehrung des AlCl_3 -Einsatzes erhöht sich bestenfalls die n-Öl-Ausbeute auf 59,6 %, dessen V_{50} auf 24,7°. Diese Zähigkeitsstufe entspricht einem Gehalt von etwa 65, - % 50°igem Brightstock.

Anlage 4:

3,5 AlCl_3 , Kontaktölvorlage = 10 bis 100 %.

Der Einfluß der Katalysatormenge hebt sich in diesen Reihen besonders kräftig heraus:

Kontaktölvorlage →	10 %	25 %	40 %	100 %
Temperatur	5 - 55°	5 - 55°	5 - 55°	15 - 50°
n-Öl, V_{50}	22,8°	26,3°	31,-°	32,6°
Brightstock/100 Bz.	35,5	39,7	45,-	47,4

Wir haben damit die Viscositätsgrenze $V_{50} = 30^{\circ}E$ überschritten; bei 100 Gew. % Kontaktölvorlage wird ein n-Öl von $32,6^{\circ}E$ gewonnen, das zu etwa 80 % aus 50° igem Brightstock besteht. Je nach der eingesetzten Katalysatormenge liefern 100 Gew. Teile Crackbenzin 35,5 bis 47,4 Gew. Teile des eben erwähnten Brightstocks.

Anlage 5:

3,5 % $AlCl_3$, Kontaktölvorlage = 10 bis 40 %.

Die Aufrechterhaltung niedriger Synthesetemperaturen wie 5° oder 15° erfordert eine gründliche Kühlung und damit besondere betriebliche Maßnahmen. Wir haben deswegen versucht, die Anfangstemperatur auf $20^{\circ}C$ zu verlegen und das Polymerisationsgemisch innerhalb 10 Stunden gleichmäßig bis 60° aufzuheizen. Trotz 3,5 % $AlCl_3$ fällt jedoch die Viscosität wieder in den Bereich von $22 - 24^{\circ}$ zurück.

Anlage 6:

kehrt man zu der an sich niedrigen Temperatur von $+15^{\circ}C$ zurück und arbeitet gegen Schluß der Synthese mit 50° , so erreicht man mit dem allerdings erheblichen Einsatz von 4 % $AlCl_3/100$ Benzin = 6 $AlCl_3/100$ Olefine folgende Höchstwerte:

Kontaktölvorlage	25 %	40 %	100 %	200 %
n-Öl V_{50} OE	30,7	34,3	37,9	38,-
Brightstockgehalt %	78	84	89,4	89,5

d.h. bei 4 % $AlCl_3$, 100 % Kontaktölvorlage, 12 Std. 15° , dann 2 Std. 50° erhält man aus 100 Benzin in optimaler Ausbeute 56,7 % eines rund 38 grädigen n-Oles bzw. aus 100 Benzin rund 50 Teile 50er Brightstock. Eine weitere Steigerung der Kontaktölmenge von 100 auf 200 % ist ohne Effekt. Sie würde nur den Nutzraum der Apparatur weiter einengen.

Zu beachten ist, daß gemäß Anlage 6 die in gegenläufiger Bewegung zur Kontaktölneubildung stehende n-Ölausbeute nur langsam mit steigendem Kontaktöl zurückgeht; gleichzeitig nimmt die V_{50} von 30,7 bis 38,- zu; es werden aus 100 T. Benzin steigende Mengen Brightstock erhalten:

Kontaktölvorlage	25 %	40 %	100 %
Brightstock/100 Benzin	45,3	47,3	50,6

Es ist somit erwiesen, daß die Polymerisationsvorgänge mit 100 % Kontaktöl am weitesten vorgetrieben werden. Ob dieser Effekt auf den hohen Verteilungsgrad, den das eingebrachte $AlCl_3$ erfährt, zurückzuführen ist, oder ob hierbei die katalytische Kraft der großen Kontaktölmenge zusätzlich wirkt, läßt sich schwer entscheiden.

Anlage 7:

Mit Rücksicht auf die Bedeutung dieser abschließenden, 12 Synthesen umfassenden Reihe Nr. 35951a/28-39 haben wir sie im Einzelnen hier aufgeführt. Die Neubildung des Kontaktöles beträgt im Mittel 10,7 %/100 Benzin, liegt also hoch. Die niedere

Schwefel-Phosphorsäurezahl von 2,7 % beweist, daß bei beiden gewählten Bedingungen 4 % $AlCl_3$, 12 Std. 15° , 2 Std. 50° 100 % Kontaktöl ein weitgehender Umsatz sehr wohl möglich ist. Die Viscosität schwankt und erreicht Beträge bis $43, -^\circ E$.

Zusammenfassung

Aus zahlreichen Synthesereihen, in denen der $AlCl_3$ -Einsatz, das vorgelegte Kontaktöl und die Temperatur variiert wurden, ergaben sich als optimale Bedingungen, bezogen auf 100 Crackbenzin, Siedelage 51 - 220° ,

4 % $AlCl_3$, 100 % Kontaktölvorlage, 12 Std. 15° , 2 Std. 50° .

Die dargestellten n-Öle zeigten im Mittel $V_{50} = 38, -^\circ$, also die gleiche Viscosität, die gemäß Bericht vom 16.9.1943 die Einzelsynthese mit Frischaluminiumchlorid ergeben hatte.

Dieser überraschende Effekt wurde weitgehend durch unsere Maßnahme erreicht, das gebrauchte Kontaktöl in Mengen von 100 %/100 Benzin immer wieder in die Ölsynthese einzusetzen.

Clav

Anlage 1

Synthesereihen mit kalt vorbehandeltem Crackbenzin.
 Einfluß der Temperatur auf die Viscosität.

Das Crackbenzin wurde kalt mit Natronkalk und Tonsil vorgereinigt.

Benzin I = Nr. 200575 1. Lieferung, SKZ = 151,6, Olefine = 70 %

Benzin II = Nr. 200575 2. Lieferung, SKZ = 168,3, Olefine = 66 %

Die Reihen 1, 2, 3 wurden frisch, ohne Kontaktöl, mit $AlCl_3$ begonnen.

3417

	1	2	3	4	5
Temperatur →	15°	15, 65°	15, 65, 95°	15, 65°	10°
Benzintyp	II	II	II	I	I
$AlCl_3/100$ BZ	3	3	3	3,2	3,2
Kontaktöl vorgelegt %	0 → 50	0 → 50	0 → 50	stets 50	28 → 50
Temperatur	12 h 15°	10 h 15° 2 h 65°	8 h 15° 2 h 65° 2 h 95°	24 h 15° 2 h 65°	24 h 0°
Zahl der ausgewerteten Synthesen	6	6	7	10	7
Kontaktöl gebild. %	4,2	2,2	3,7	1,14	6,3
Restolefine %	19,8	9,5	5,6	11,7	24,5
Vak. II %	3,3	2,8	2,3	3,4	3,7
<u>n-Öl 200°D.</u>					
" Ausbeute %	47,1	54,4	55,1	57,3	47,3
" V_{50} °E	24,-	22,-	18,6	21,5	23,6

Synthesereihen mit 2,5 % AlCl₃
und 10 bis 100 % Kontaktölvorlage

Crackbenzin III mit Natronkalk und Tonsil kalt vorgereinigt.
SKZ = 180,9, Olefine = 66 %. Lt. Englerdestillation sieden 5 Vol. %
bis 105°, 95 % bis 230°.

Kontaktölvorlage →	10 %	25 %	40 %	100 %
Versuchsgruppe	3595/1	3595/2	3595/3	3615
Nummer	8, 10 - 13	13 - 16	13, 15 - 18	4 - 7
<u>Synthesebedingungen</u>				
AlCl ₃ /100 BZ	2,5	2,5	2,5	2,5
" zugeben	auf einmal	auf einmal	auf einmal	auf einmal
Temperatur	8 h 15° 2 h 80°	8 h 15° 2 h 80°	8 h 15° 2 h 80°	12 h 15° 2 h 50°
<u>Synthesergebnis</u>				
Kontaktöl gebildet %	5,5	5,-	4,3	4,3
SP-Zahl/100 Restbz.	6,8	13,2	6,8	9,5
Vak-Destillat 150-200° %	2,3	2,-	2,-	1,8
n-Öl Ausbeute %	57,3	57,9	58,7	58,9
" v ₅₀ °E	17,3	17,9	17,8	22,3
{n-Öl enthält 50° {Brightstock %	49,5	51,-	50,5	60,5
Brightstock je 100 BZ	28,4	29,5	29,6	35,6

Synthesereihen mit 3 % AlO_3
und 10 bis 40 % Kontaktölvorlage.

Crackbenzin III gemäß Anlage 2

Kontaktölvorlage →	10 %	25 %	40 %
Versuchsgruppe	3595/1	3595/2	3595/3
Nummer	3 - 7	4 - 10	7 - 12
<u>Synthesebedingungen</u>			
AlO_3 /100 BZ	3,-	3,-	3,-
" zugeben	in 2 Std.	in 2 Std.	in 2 Std.
Temperatur	8 h 15° 2 h 80°	8 h 15° 2 h 80°	8 h 15° 2 h 80°
<u>Synthesergebnis</u>			
Kontaktöl gebildet %	6,7	5,7	5,8
SE-Zahl/100 Restbz.	7,2	5,2	6,7
Vak. Destill. 150-200° %	1,7	1,9	2,-
n-Öl Ausbeute %	58,3	58,-	59,6
" v_{50} °E	21,9	23,8	24,7
n-Öl enthält 50° Brightst.	59,5	63,-	65,-
Brightstock je 100 BZ	34,7	36,5	38,7

Synthesereihen mit 3,5 % AlCl_3 ,
 Temperatur 5 - 55°C, 10 - 100 % Kontaktölvorlage

Crackbenzin III

Kontaktölvorlage →	10 %	25 %	40 %	100 %
Versuchsgruppe	3595/1	3595/2	3595/3	3616
Nummer	14 - 20	20 - 23	20 - 24	2 - 7
<u>Synthesebedingungen:</u>				
$\text{AlCl}_3/100$ BZ	3,5	3,5	3,5	3,5
" zugeben	auf einmal	auf einmal	auf einmal	auf einmal
Temperatur	je 2 Std. 5, 15, 25, 35, 45, 1 h 55°C	je 2 Std. 5, 15, 25, 35, 45, 1 h 55°C	je 2 Std. 5, 15, 25, 35, 45, 1 h 55°C	12 Std. 15°C 2 Std. 50°C
<u>Syntheseergebnis:</u>				
Kontaktöl gebildet %	7,9	7,-	9,2	7,5
SP-Zahl/100 Restbz.	5,4	4,8	3,6	4,7
Vak. Destill. 150-200°C %	1,7	1,5	1,5	1,4
n-Öl Ausbeute %	57,9	58,5	57,3	58,4
" $v_{50}^{\circ E}$	22,8	26,3	31,-	32,6
n-Öl enthält 50°C Brightst.	61,4	68,-	78,5	81,2
Brightstock je 100 BZ	35,5	39,7	45,-	47,4

0775

Synthesereihen mit 3,5 % $AlCl_3$,
Temperatur 20 - 60°, 10 - 40 % Kontaktölvorlage.

Crackbenzin III

Kontaktölvorlage →	10 %	25 %	40 %
Versuchsgruppe	3595/1	3595/2	3595/3
Nummer	21 - 25	25 - 29	27 - 29, 31
<u>Synthesebedingungen:</u>			
$AlCl_3/100$ Bz.	3,5	3,5	3,5
" zugeben	auf einmal	auf einmal	auf einmal
Temperatur	je 2 Std.	je 2 Std.	je 2 Std.
	20, 30, 40, 50, 60°C	20, 30, 40, 50, 60°C	20, 30, 40 50, 60°C
<u>Syntheseergebnis:</u>			
Kontaktöl gebildet %	7,9	6,1	7,3
SP-Zahl/100 Restbz.	4,2	5,2	4,-
Vak. Destill. 150-200° %	1,7	1,8	1,9
n-Öl Ausbeute %	57,6	58,7	58,6
" V_{50} °E	22,4	21,8	24,-
n-Öl enthält 50° Brightst.	60,7	59,-	63,5
Brightstock je 100 Bz.	35,-	34,6	37,2

Anlage 6

Synthesereihen mit 4 % AlCl₃,
und 25 - 200 % Kontaktölvorlage.

Ausgangsmaterial war Crackbenzin III (vgl. Anlage 2)

Kontaktölvorlage →	25 %	40 %	X 100 %	200 %
Versuchsgruppe	3595/2	3595/3	3595/1a	3617
Nummer	32 - 35	35,37 - 40	28 - 39	2 - 7
<u>Synthesebedingungen:</u>				
AlCl ₃ /100 Bz.	4	4	4	4
" zugeben	auf einmal	auf einmal	auf einmal	auf einmal
Temperatur	12 h 15° 2 h 50°			
<u>Synthesergebnis:</u>				
Kontaktöl gebildet %	8,4	8,5	10,7	12,4
SP-Zahl / 100 Restbz.	4,7	11,4	2,7	3,6
Vak. Destill. 150-200° %	1,3	1,8	1,4	1,3
n-Öl Ausbeute %	58,1	56,3	56,7	55,2
" V ₅₀ °E	30,7	34,3	37,9	38,-
n-Öl enthält 50° Brightst.	78,-	84,-	89,4	89,5
Brightstock je 100 Bz.	45,3	47,3	50,6	49,4

X Einzelheiten vgl. Anlage 7

6777

Ablauf der optimalen Synthesereihe
100 % Kontaktöl, 4 % AlCl₃, 12 Std. 15°, 2 Std. 50°

Nr. 35951a / 28 - 39

vgl. Anlage 6

Versuchs-Nr.	Kontaktöl gebildet	SP-Zahl	Vak. Dest. 150-200°	n-Öl Ausbeute	n-Öl V50
	%	%	%	%	°E
35951a/28	9,5	2	1,6	58,3	37,7
29	11,5	2	1,6	55,3	40,6
30	10,-	2	1,1	56,2	41,-
31	12,6	1	1,4	56,2	43,-
32	11,6	3	1,7	54,6	38,1
33	18,2	4	0,9	51,1	39,6
34	7,3	3	1,4	59,6	40,8
35	11,-	3	1,7	56,-	38,4
36	6,-	3,5	1,6	60,2	34,1
37	14,1	-	1,-	58,1	36,4
38	5,6	3,5	1,8	58,6	30,2
39	11,1	2,5	1,4	55,8	35,-
Mittel 12 Synthesen	10,7	2,7	1,4	56,7	37,9