

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

43/12/6

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

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 Einzelsynthese, 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 Betriebserfordernisse 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  $V_{50} = ca. 38^\circ$  erhalten wird. Wie sich in den Versuchen herausstellt sind für diese Feststellung einige Synthesen unzureichend; es 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 Crackbenzine, 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  $100^\circ$  siedende kurzkettige Anteil 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 %	$69^\circ$	$83^\circ$	$105^\circ$
" 95 %	$213^\circ$	$222^\circ$	$230^\circ$
" 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 <sub>50</sub>	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 V<sub>50</sub> 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: V<sub>50</sub> 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<sub>3</sub>-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<sub>3</sub>/100 Benzin angesetzten Reihen ist zu sagen:

Anlage 2:

2,5 % AlCl<sub>3</sub>, Kontaktölvorlage = 10 bis 100 %, Temperatur 15°, dann ansteigend bis 80°.

Vergleicht man die vier mit verschiedenem Kontaktöleinsatz, jeweils etwa sieben Synthesen umfassenden Versuchareihen, 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 <sub>50</sub>	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<sub>3</sub>, Kontaktölvorlage = 10 bis 40 %, Temperatur 15°, dann 80°.

Auch hier gibt die höchste Kontaktölmenge die besten Werte; durch die Vermehrung des AlCl<sub>3</sub>-Einsatzes erhöht sich bestenfalls die n-Öl-Ausbeute auf 59,6 %, dessen V<sub>50</sub> auf 24,7°. Diese Zähigkeitstufe entspricht einem Gehalt von etwa 65,- % 50°igen Brightstock.

Anlage 4:

3,5 AlCl<sub>3</sub>, 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 <sub>50</sub>	22,8°	16,3°	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  $50^{\circ}$ 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  $5^{\circ}$  oder  $15^{\circ}$  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  $60^{\circ}$  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  $50^{\circ}$ , 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 $V_{50}$	30,7	34,3	37,9	38,-
Brightstockgehalt %	78	84	89,4	89,5

d.h. bei 4 %  $AlCl_3$ , 100 % Kontaktölvorlage, 12 Std.  $15^{\circ}$ , dann 2 Std.  $50^{\circ}$  erhält man aus 100 Benzin in optimaler Ausbeute 56,7 % eines rund 38 grädigen n-Öles 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 %  $\text{AlCl}_3$  12 Std.  $15^\circ$ , 2 Std.  $50^\circ$  100 % Kontaktöl ein weitgehender Umsatz sehr wohl möglich ist. Die Viscosität schwankt und erreicht Beträge bis 43,-°E.

#### Zusammenfassung

Aus zahlreichen Synthesereihen, in denen der  $\text{AlCl}_3$ -Einsatz, das vorgelegte Kontaktöl und die Temperatur variiert wurden, ergaben sich als optimale Bedingungen, bezogen auf 100 Crackbenzin, Siedelage 51 -  $220^\circ$ :

4 %  $\text{AlCl}_3$ , 100 % Kontaktölvorlage, 12 Std.  $15^\circ$ , 2 Std.  $50^\circ$ .

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 Synthese einzusetzen.

Olav

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, BKZ = 151,6, Olefine = 70 %

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

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

	3417				
Temperatur →	1	2	3	4	5
	15°	15, 65°	15, 65, 95°	15, 65°	±0°
Benzintyp	II	II	II	I	I
$AlCl_3/100$ BKZ	3	3	3	3,2	3,2
Kontaktöl vergelegt %	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 ausgewer- teten Synthesen	6	6	7	10	7
Kontaktöl gebild. %	4,2	2,2	3,7	1,14	6,5
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 20°C D.</u>					
" Ausbeute %	47,1	54,4	55,1	57,3	47,3
" $V_{50}$ °E	24,-	22,-	18,6	21,5	23,6

Anlage 2Synthesereihen mit 2,5 % AlCl<sub>3</sub>  
und 10 bis 100 % Kontaktölvorlage

Crackbenzin III mit Natronkalk und Tonsil kalt vorgereinigt.

SEZ = 180,9, Olefine = 66 %. Lt. Englerdestillation siedet 5 Vol. %  
bis 105°C, 95 % bis 230°C.

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 <sub>3</sub> /100 BZ	2,5	2,5	2,5	2,5
" zugeben	auf einmal	auf einmal	auf einmal	auf einmal
Temperatur	8 h 15°	8 h 15°	8 h 15°	12 h 15°
	2 h 80°	2 h 80°	2 h 80°	2 h 50°
<u>Syntheseergebnis</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°C %	2,3	2,-	2,-	1,8
n-Öl Ausbeute %	57,3	57,9	58,7	58,9
" V <sub>50</sub> °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

Anlage 3Synthesereihen mit 3 % AlCl<sub>3</sub>  
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>			
AlCl <sub>3</sub> /100 BZ	3,-	3,-	3,-
" zugeben	in 2 Std.	in 2 Std.	in 2 Std.
Temperatur	8 h 15°	8 h 15°	8 h 15°
	2 h 80°	2 h 80°	2 h 80°
<u>Synthesergebnis</u>			
Kontaktöl gebildet %	6,7	5,7	5,8
SP-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
" $v_{50}$ °F	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 %  $\text{AlCl}_3$ ,  
 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
" $v_{50}$ °E	22,8	26,3	31,-	32,6
n-Öl enthält 50° Brightst.	61,4	68,-	78,5	81,2
Brightstook je 100 BZ	35,5	39,7	45,-	47,4

Synthesereihen mit 3,5 %  $\text{AlCl}_3$ ,  
 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>			
$\text{AlCl}_3$ /100 Bz.	3,5	3,5	3,5
" zugeben	auf einmal	auf einmal	auf einmal
Temperatur	je 2 Std. 20, 30, 40, 50, 60°C	je 2 Std. 20, 30, 40, 50, 60°C	je 2 Std. 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 <sub>50</sub> °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

Synthesereihen mit 4 %  $\text{AlCl}_3$ ,  
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>				
$\text{AlCl}_3$ /100 Bz.	4	4	4	4
" zugeben	auf einmal	auf einmal	auf einmal	auf einmal
Temperatur	12 h 15° 2 h 50°	12 h 15° 2 h 50°	12 h 15° 2 h 50°	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	5,6	49,4

\* Einzelheiten vgl. Anlage 7

Ablauf der optimalen Synthesereihe  
100 % Kontaktöl, 4 % AlCl<sub>3</sub>, 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 V <sub>50</sub>
	%	‰	%	%	°E
35951a/28	9,5	2	1,6	58,3	37,7
29	11,5	2	1,6	55,3	<u>40,6</u>
30	10,-	2	1,1	56,2	<u>41,-</u>
31	12,6	1	1,4	56,2	<u>43,-</u>
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	<u>40,8</u>
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

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

Betrifft: Modellversuch zu der vorgesehenen Ölproduktion  
unter Einsatz von Crackbenzin in Mischung  
mit Kreislaufbenzin.

(Zweiter Teil)

Die nachstehenden Versuche beziehen sich auf die durch eine  
Planung genau festgelegte Umstellung unserer Ölproduktion;  
nach Fertigstellung der entsprechenden betrieblichen Anlagen  
soll nicht mehr Crackbenzin allein, sondern ein bestimmtes  
Gemisch von

- 1) Crackbenzin aus Dieselöl
- 2) Crackbenzin aus Paraffingatsch
- 3) Kobalt-Kreislaufbenzin

als Ausgangsprodukt für die Ölsynthese dienen, da der Betrieb  
als Endprodukt einen Krichstock von  $V_{50} = 50^{\circ}$  liefern soll,  
müssen auch in den Versuchen des Laboratoriums die Bedingungen  
herausgearbeitet werden, unter denen bei der Polymerisation  
möglichst hochviscose n-ole entstehen.

Über die Feindestillation und die wichtigsten analytischen  
Daten der drei obigen Benzinproben berichteten wir unter der  
gleichen Überschrift bereits am 27. Januar 1943. Die dort  
gemachten Angaben müssen jedoch in Bezug auf den Typ 3) =  
Ko-Kreislaufbenzin ergänzt werden. Das in dem 1. Bericht dis-  
kutierte Material stammte aus der Zeit des 5. - 26. Produk-  
tionstages, war also ein junges Ofenprodukt mit, hinsichtlich  
der Polymerisation, besonders günstigen Eigenschaften. Um nun  
ein Öl zu erhalten, das möglichst dem Einsatz der Durchschnitt-  
lichen Ofenproduktion entspricht, wurde als 4. Mischungskom-  
ponente ein Kreislaufbenzin hinzugenommen, das aus der letzten  
Arbeitsperiode der 22. Füllung (den 10. stammte, in der also  
der Kobaltkontakt stark gealtert war; für das Planungsgemisch  
1) bis 3) wurde, da die Druckversuchsanlage einen effektiv  
gezogenen Durchseeritt nicht zur Verfügung stellen konnte, das  
 junge und alte Ofenprodukt im Verhältnis 1 : 1 vereinigt. Mit  
dieser Mischung gleicher Teile befinden wir uns bezüglich der  
Kreislaufkomponente auf der sicheren Seite; denn nach Auf-  
fassung der DVA liegt der Mittelwert der gesamten Ofenproduk-  
tion näher an dem Verhältnis 2 jung : 1 alt.

Im vorliegenden Schriftsatz bringt Anlage 1 ergänzende Angaben  
über das alte Kobaltbenzin, Anlage 2 - 8 die Ergebnisse zahl-  
reicher Reihensynthesen, die mit dem Planungsgemisch und Teil-  
ten desselben im Laboratoriumsstab durchgeführt wurden.

Zum Einsatz in diese Synthesen kamen die verschiedenen Benzine nicht etwa in der tatsächlich vorliegenden Zusammensetzung; vielmehr wurden die Siedefractionen C<sub>6</sub> bis C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> und C<sub>10</sub> etc. durch Destillation abgetrennt und in dem Mengenverhältnis wieder vereinigt, wie es aus der Anlage 1 des Berichtes v. 27.1.43 gemäß Planung ersichtlich ist.

Zu den einzelnen Versuchsabschnitten bemerken wir:

Untersuchung des Kreislaufbensins, alter Ofengang

(Anlage 1)

Der Qualitätsunterschied zwischen jungem und altem Ofenprodukt geht aus folgender Gegenüberstellung hervor:

	<u>alt</u>	<u>jung</u>
1) <u>Mischungsverhältnis</u> in Gew.%		
A.K.-Benzin	46,- %	33,- %
Wirkondensat	54,- %	67,- %
2) <u>SP-Zahlen</u> im Gesamtbenzin		
C <sub>6</sub>	59 %	69 %
C <sub>8</sub>	56 %	68 %
C <sub>10</sub>	47 %	54 %

Was im letzten Bericht von den übrigen drei Benzinproben hinsichtlich der Siedekurve des Ausgangsmaterials im Sektor C<sub>5</sub> bis C<sub>10</sub> gesagt wurde, gilt ebenso für die 4., aus der letzten Ofenproduktion stammende Probe, daß nämlich auch dieses Benzin nach seiner ursprünglichen Zusammensetzung weniger kurze Ketten und mehr lange Ketten enthält, als im Programm vorgesehen ist. Durchgängig ist also in der Planung das Mengenverhältnis der verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen sehr vorsichtig festgelegt worden.

Allgemeine Bemerkungen zu den Syntheseversuchen

(Anlage 2 bis 8)

Alle Kohlenwasserstoffgemische vom Typ Crackbenzin wurden vor der Polymerisation mit Natronkalk neutralisiert und mit Tonsil geklärt; beide Operationen erfolgten in der Kälte. Alle Kreislaufbenzine erfuhren eine Vorbehandlung mit konzentrierter, kalter HCl-haltiger Zinkchloridlauge; hierdurch sank die OH-Zahl auf 0,0 bis 0,6. Der jeweilige Benzineinsatz in die Synthese betrug 500 g, wobei insgesamt folgendes Mischungsverhältnis zu Grunde gelegt war:

9,75 Gew.T.	Dieselerackbenzin	C <sub>6</sub> bis C <sub>8</sub>
9,42 "	Paraffinrackbenzin	"
36,05 "	Kreislaufbenzin	"
11,00 "	Dieselerackbenzin	C <sub>9</sub> und >C <sub>9</sub>
15,00 "	Paraffinrackbenzin	"
18,78 "	Kreislaufbenzin	C <sub>9</sub> und C <sub>10</sub>
100,00 Gew.T.		

Als Katalysator wurde nicht chemisch reines, sondern technisches  $AlCl_3$  verwandt, das auch dauernd im Betrieb zur Anwendung kommt; nur besteht der Unterschied, daß das Chlorid im Kleinversuch fein gemahlen wurde, während die Ölanlage gleich die stückigen Brocken verarbeitet.

In den Versuchsreihen der Anlagen 2 - 5 setzten wir, wenn nicht anders vermerkt, die Synthese 1 ohne Kontaktvorlage mit  $AlCl_3$  allein an; diese Reihen sind also dadurch charakterisiert, daß die Menge des im Reaktionsgemisch vorliegenden Kontaktöles dauernd steigt. Die auf den Anlagen 2 - 5 wiederkehrenden Angaben " $AlCl_3/100$  Benzin" beziehen sich auf Synthese 2 bis 5, nicht auf 1.

Dagegen wurden bei den Reihen der Anlage 7 und 8 stets 500 g, also 100 Gew.T. Kontaktöl je 100 Gew.T. Benzin vorgelegt.

### Synthesen mit der Fraktion C<sub>6</sub> bis C<sub>8</sub> der verschiedenen Benzine.

#### (Anlage 2)

Die Versuche dieser Anlage beziehen sich auf die Ausführungsform der Planung, aus den kurzen Ketten C<sub>6</sub> - C<sub>8</sub> Autoöle von  $V_{50} = 7^\circ$  herzustellen. Also hohe Synthesetemperatur! In jeder Reihe vereinigten wir bei Synthese 2 bis 5 Benzin und Kontaktöl bei Zimmertemperatur und fügten alsdann das  $AlCl_3$  in 4 Staffeln innerhalb 1 Std. dem Polymerisationsgemisch zu. Nach der 1. Staffel stieg die Temperatur infolge der einsetzenden Reaktionen um  $20^\circ$ , sie wurde dann rasch auf  $65^\circ$  hochgetrieben.

Sie aus den Zahlen ersichtlich, ergeben die kurzkettigen Anteile der verschiedenen Benzintypen selbst bei Steigerung der Polymerisationstemperatur noch verhältnismäßig hochviscose Öle von  $V_{50} = 18 - 19^\circ$ ; nur das Kreislaufbenzin aus altem Ofengang (Nr. IV) hängt, mit bedingt durch  $AlCl_3$ -Mangel, mit 23,1 % n-Ölausbeute und  $6,4^\circ F$  weit zurück. Vereinigt man den Siedestreifen C<sub>6</sub> bis C<sub>8</sub> aus den beiden Crackbenzintypen und dem jungen Kreislaufbenzin zu einem Gemisch, so fällt lt. Versuch 3491 ein n-Öl an mit:

$V_{50} = 18,9$

VPH = 1,76

Als Polhöhe errechnet sich aus den Ölsynthesen der einzelnen Benzine I bis III ein Mittelwert von 1,78.

Da die Viscositäten unter den gewählten Polymerisationsbedingungen noch zu hoch ausfielen, wurden entsprechende Zulaufsynthesen durchgeführt. Läßt man (Anlage 2, letzte Zeile) das Gemisch der drei Benzine I, II und III bei  $65^\circ$  innerhalb 2 Std. in das vorgelegte Kontaktöl = 50 % des Benzineinsatzes einlaufen und gibt innerhalb weiterer 3 Std. das  $AlCl_3$  gestaffelt zu, so sinkt die  $V_{50}$  von  $11^\circ$  in der Synthese 1 stetig ab bis  $6,8^\circ$  in Synthese 5. Es können also wahrscheinlich die gewünschten Autoöle durch Zulauf hergestellt werden. Unter gleichen Bedingungen fanden wir

3487 = 2 Zulaufsynthesen	$V_{50} =$ ca. $9^\circ F$
3489 = 2 " "	= ca. $11^\circ F$
3485 = 2 " "	= ca. $9^\circ F$

Synthesen mit der Fraktion ab-0g der verschiedenen Benzine.

(Anlage 3)

Hier sind im Bereich der Planung die längeren C-Ketten einzeln oder in Mischung verarbeitet.

Wie bei den weiteren Reihenversuchen Anlage 4 und 5 erfolgte die Ölbildung hauptsächlich bei 15°C, zum Schluß wurde das Gemisch auf 65° aufgeheizt. Die Vereinigung von Benzin und Kontaktöl in Synthese 2 - 5 vollzog sich bei Zimmertemperatur, die nachträgliche Zugabe von AlCl<sub>3</sub> innerhalb 1 Std. in vier Staffeln. Durch Kühlung konnte die Temperatur von 15°C exakt gehalten werden.

Die höchste Viscosität liefert das Benzin II = Crackbenzin aus Paraffingatsch (V<sub>50</sub> = 27,8°), während beim Kreislaufotyp mit Alterung des Ofenkontaktes die V<sub>50</sub> von 11,5 auf 8,8° zurückgeht.

Interessant ist ein Vergleich der Anlage 2 und 3 bezüglich der erreichten Viscositäten.

Benzin Nr.	kurze Ketten 65° Anlage 2	längere Ketten 15° Anlage 3
I	V <sub>50</sub> = 17,9°	V <sub>50</sub> = 19,9°
II	18,5°	27,8°
III	19,1°	11,5°
IV	6,4°	8,8°
I + II + III	18,9°	20,3°

Bei den Crackbenzinen überwiegt der günstige Einfluß der tieferen Synthesetemperatur: trotz längerer Ketten steigt die Viscosität. Bei den jungen Kreislaufbenzinen liefern die langen Ketten dagegen dünnere Öle als die kurzen. Im Gemisch I bis III setzt sich in der Kaltsynthese der gute Einfluß der Crackbenzine durch: die V<sub>50</sub> steigt auf 20-21°. Dagegen tritt auf beiden Anlagen klar der schädliche Einfluß zu Tage, den das alte Kreislaufbenzin IV auf die Viscosität ausübt.

Im Einzelnen bemerken wir:

I 3488: In drei Synthesen wurde Kontaktöl aufgenommen; wie Restolefine und Ausbeute andeuten, ist die AlCl<sub>3</sub>-Menge zu knapp bemessen.

II 3490: Crackbenzin aus Paraffingatsch ist im allgemeinen und auch hier durch besondere Polymerisationswilligkeit ausgezeichnet. Da in den 5 Synthesen die Viscosität des n-Öles ein ausgesprochen fallende Tendenz hat, ist im Dauerbetrieb nicht mit einem so günstigen Wert wie 27,8° zu rechnen.

IV 3554: Das Material aus der letzten Produktion des Ofens 10 läßt sich insofern schlecht verarbeiten, als die Neubildung von Kontaktöl immer mehr stockt: 6,2 5,2 5,- 3,4 0,2 %.



Polymerisation der beiden Kreislaufbenzine, C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>.

(Anlage 4)

Vereinigt man im jungen bzw. alten Ofenprodukt die kurzen und längeren Ketten zu der Gesamtbreite von C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>, so zeigt die Polymerisation wieder die erhebliche qualitative Überlegenheit des über dem frischen Kobaltkontakt gewonnenen Kreislaufbenzins:

	<u>junger Ofengang (I)</u>	<u>alter Ofengang (II)</u>
V <sub>50</sub>	17,9° und 16,3°	8,4°
VPH	1,67 " 1,65	1,94

Bei der Reihe 3557 wurde das AlCl<sub>3</sub> = 2,7 % nach Vereinigung des Benzins mit dem bereits gebildeten Kontaktöl nachträglich, in mehreren Portionen zugegeben. Als wir im Versuch 3570 die AlCl<sub>3</sub>-Gabe auf 3,5 % erhöhten und auf einmal zusetzten, sank überraschenderweise der Mittelwert der Viscosität von 17,9 auf 16,3°.

Mischt man gleiche Teile des jungen und alten Ofenproduktes, so entsprechen (3563) Viscosität und Polhöhe der erhaltenen Öle dem arithmetischen Mittel aus beiden Typen.

Synthesen mit dem Plamungsgemisch ohne Kontaktölvorlage, Brightstockanteile.

(Anlage 5 und 6)

In dieser Gruppe sind nur Gemische der beiden Crackbenzine mit Kreislaufbenzin polymerisiert; letzteres wurde als junges, als altes Ofenprodukt oder als gleichteiliges Gemisch von jungen und altem Ofenprodukt eingesetzt.

Synthesebedingungen:

Benzine und Kontaktöl bei 15° vereinigen, nachträglich-AlCl<sub>3</sub> zugeben und zwar bei Versuch 3571 auf einmal, sonst gestaffelt, innerhalb 1 Std. Die 1. Synthese nur mit AlCl<sub>3</sub> anfahren, also steigende Kontaktölmenge; in der 5. Synthese betrug die vorgelegte Kontaktölmenge, bezogen auf 1 Benzineinsatz:

3493	38 %
3556	31 %
3556a	32 %
3558	26 %
3558a	33 %
3571	40 %

Wie die Zahlenwerte der Anlage 5 erkennen lassen, wirkt sich auch hier wieder die Anwesenheit des alten Ofenproduktes im Benzinegemisch ungünstig aus:

<u>Mischungskomponente</u>	<u>V<sub>50</sub></u>
junges Ofenprodukt	19,1°
altes "	13,3°
1/2 jung, 1/2 alt	17,7 u. 14,9°

Was die Polhöhe betrifft, so liegen die gefundenen Werte stets günstiger, als sie sich aus den Ölen, die wir mit den einzelnen Benzinkomponenten erhielten, nach der Mischungsregel errechnen:

<u>Versuch</u>	<u>ber.</u>	<u>gef.</u>
3493	1,66	1,63
3556	1,79	1,77
3556a	1,79	1,72
3558	1,72	1,70
3558a	1,72	1,67
3571	1,72	1,70

Bei der Auswertung des wichtigen Versuches 3571, in dem das komplette Planungsgemisch auf Öl verarbeitet wurde, ist zu beachten, daß die V<sub>50</sub> in der Synthesereihe fallende Tendenz hat - 18,8 → 17,5 → 17,1 → 16,5° B. Der Wert 17,7° kann demnach nicht als tatsächliches Mittel angenommen werden. Dies würde bedeuten, daß lt. Anlage 6 eine Brightstockausbeute von 50 % je 100 n-Öl nicht ganz erreicht wird. - Enthält das Ausgangsbenzin die Kreislaufkomponente lediglich als junges Ofenprodukt, so sind aus dem n-Öl von V<sub>50</sub> = 19,1° etwa 54 % 50er Brightstock gewinnbar. Liegt sie im Syntheseeinsatz nur als altes Ofenprodukt vor, so beträgt der Gehalt des n-Öles 38 %.

Betrachtet man die Ölausbeuten der in Anlage 5 aufgeführten Synthesereihen, so fällt auf, daß bis auf Versuch 3493 die Restbenzine noch verhältnismäßig viel Olefine enthalten; ihre Konzentration liegt zwischen 11 und 23 %. Wir kommen auf diese Feststellung später noch zurück. Festzuhalten ist, daß die Ausbeute an n-Öl aus dem kompletten Planungsgemisch bestenfalls 48,3 % beträgt; dieser Wert entspricht 77 % der eingesetzten Olefine, ist also nicht als schlecht zu bezeichnen.

Polymerisation des kompletten Planungsgemisches bei 20 bis 30° unter Vorlage konstanter Kontaktölmengen.

(Anlage 7 und 8)

Die Synthesereihen der Anlagen 7 und 8 unterscheiden sich von allen bisher hier besprochenen Versuchen dadurch, daß dem Planungsgemisch vor jeder Polymerisation die gleiche Gewichtsmenge gebrauchtes Kontaktöl zugesetzt wurde. Wir haben bei zahlreichen, mit Crackbenzin allein durchgeführten Synthesen mit dieser Maßnahme gute Erfolge gehabt. Und zwar stieg die Viskosität des erzeugten n-Öles mit der Menge des konstant vorgelegten Kontaktöles. Wir geben zwei Beispiele:

<u>Erste Synthesereihe</u>	<u>Kontaktöl vorgelegt</u>	<u>V<sub>50</sub> des n-Öles, °</u>
2,5 % AlCl <sub>3</sub> ,	10 %	17,3°
8 Std. 15°, 2 Std. 50°	40 %	17,8°
	100 %	22,3°
<u>Zweite Synthesereihe</u>		
4 % AlCl <sub>3</sub> , 12 Std.	25 %	30,7°
15°, 2 Std. 50°	40 %	34,3°
	100 %	37,9°

Gerade bei tiefen Temperaturen, bei denen die sahe Beschaffenheit des Kontaktöles und der gebildeten oberen Schicht die Durchdringung dieser beiden flüssigen Phasen behindert, wirkt es sich auf Umsatz und Viscosität günstig aus, wenn das eingebrachte AlCl<sub>3</sub> von vorneherein weitgehend verteilt wird.

Bei den Synthesen der Anlage 7 und 8 waren 100-% Kontaktöl vorgelegt; kaltes Benzin und kaltes Kontaktöl wurden vereinigt, dann 3,5 - 5 % AlCl<sub>3</sub> auf einmal zugegeben. Die Synthesetemperatur betrug bei Anlage 7 genau 20°, bei Anlage 8 30°, nach 10 Std. erhöhten wir die Temperatur auf 60°. Der Vergleich der beiden Arbeitstemperaturen ergibt als Mittelwert aus neun Versuchen:

	<u>20°C</u>	<u>30°C</u>
n-Öl je 100 Planungsgemisch	Anl. 7 50,7	Anl. 8 49,7
" " 100 Olefine	80 %	79 %
" " V <sub>50</sub>	17,4°	16,7°

Durch die Vorfllage des Kontaktöles ist also die mittlere Ausbeute von ~~45,4 + 48,3~~ = 46,9 % (Anlage 5) um 3 bis 4 % gestiegen; die Vorfllage von Kontaktöl hat sich demnach günstig ausgewirkt. Trotzdem liegen die Konzentrationen der im Restbenzin ermittelten SP-Werte bei 14 bis 16 %. Vielleicht ist diese Zahl bedingt durch alkoholische Reste, die nach der ZnCl<sub>2</sub>-Behandlung noch im Ausgangsbenzin verblieben sind.

Was die Arbeitstemperatur betrifft, so zeigen sich 20°C gegenüber 30°C als, wenn auch in geringem Maße, überlegen.

### Zusammenfassung

Bei der Polymerisation der Komponenten des Planungsgemisches zeigte es sich, daß das aus der letzten Ofenproduktion stammende Co-Kreislaufbenzin die Viscosität des gewinnbaren Öles viel ungünstiger beeinflusst als das im frischen Ofen erzeugte Benzin.

Um hochviscose Öle zu erhalten, muß die Polymerisation bei tiefer Temperatur, möglichst 20°C und unter reichlichem Einsatz von  $AlCl_3$  durchgeführt werden. Gegen Schluß der Synthese wird das Gemisch auf mindestens 60°C hochgeheizt, um 1) die Umsetzung zu vollenden und 2) das Kontaktöl für weitere Umsetzungen zu aktivieren. Es empfiehlt sich, der besseren Verteilung wegen eine reichliche Menge gebrauchten Kontaktöles vorzulegen.

Die Fragen, in welcher Reihenfolge  $AlCl_3$ , Kontaktöl und Benzin zu vereinigen sind bzw. ob man durch gestaffelte oder einmalige Zugabe von  $AlCl_3$  die höchste Viscosität erreicht, sind noch nicht ganz entschieden. Ihre Beantwortung wird wohl durch die Größenordnung des Syntheseeinsatzes beeinflusst, also letzten Endes erst im Großbetrieb abgeschlossen.

Im Laboratoriummaßstab wurde mit dem kompletten Planungsgemisch bestenfalls eine n-Ölausbeute von

$$\underline{50,7 \text{ \%/100 Fz} = 80 \text{ \%/100 Olefine}}$$

sowie eine Viscosität von

$v_{50} = 17,4^\circ$  entsprechend etwa 45 % Brightstockanteilen erreicht.

*Clav*

Kreislaufbenzin über Co-Kontakt; altes Ofenprodukt.

Das Produkt stammt aus der letzten Periode des mit Wassergas durchgeführten Kreislaufdauerversuches im Ofen 10, 22. Fällung, und zwar aus der Zeit vom 1. - 9. Juli 43. Gemischt waren 170 Kg. A K Benzin (45,4% der flüssigen Ofenprodukte) mit 200 Kg Ölkondensat (55,4%)

1) Analyse:  $d_{20} = 0,731$  Olefine = 47%  $n_{D_{20}} = 1,4098$

2) Feinschnittanalyse

						3552
Fraktion		Voll %	Gew %	$d_{20}$	$n_{D_{20}}$	Olefine
C <sub>5</sub>	Hiefkond.	2,5	2,2	0,640	-	-
C <sub>5</sub>	31 bis 51	6,8	6,1	647	1,3692	60
C <sub>6</sub>	51 " 82	11,6	10,8	669	3810	59
C <sub>7</sub>	82 " 110	10,2	9,5	672	3978	54
C <sub>8</sub>	110 " 135	11,5	11,1	697	4030	56
C <sub>9</sub>	135 " 160	10,-	10,-	720	4100	50
C <sub>10</sub>	160 " 184	9,6	9,7	731	4160	47
C <sub>11</sub>	184 " 197	4,5	4,6	743	4252	44
C <sub>12</sub>	197 " 225	5,7	6,-	763	4247	38
C <sub>13</sub>	225 " 246	4,-	4,2	757	4261	36
C <sub>14</sub>	246 " 264	3,3	3,5	765	-	-
C <sub>15</sub>	264 " 283	3,2	3,4	772	4321	30
C <sub>16</sub>	283 " 298	2,9	3,1	778	4350	30
C <sub>17</sub>	298 " 312	2,9	3,2	784	4369	29
C <sub>18</sub>	312 " 334	2,4	2,6	790	4307	Paraffin
-	334 " 352	2,5	2,8	798	4391	"
-	Restd. 352°	6,4	7,2	808	4409	"
		100,-	100,-	-	-	-

Das Kreislaufkondensat enthält, bezogen auf den Siedeanteil  
bis einschließlich C<sub>10</sub>:

	<u>lt. Analyse</u>	<u>lt. Planung</u>
C <sub>5</sub>	10,7 Gew.%	19,5 Gew.%
C <sub>6</sub>	18,8 "	19,6 "
C <sub>7</sub>	16,6 "	17,4 "
C <sub>8</sub>	19,4 "	15,9 "
C <sub>9</sub>	17,5 "	14,2 "
C <sub>10</sub>	17,- "	13,4 "
	<u>100 Gew.%</u>	<u>100 Gew.%</u>

3) Englerdestillation

siedet ab	46°	60 Voll %	173
5 Voll %	66	70	200
10	76	80	238
20	93	90	290
30	109	95	345
40	128		
50	148	SK Ziffer =	167,2

Synthesereihen mit der Fraktion C<sub>6</sub> bis C<sub>8</sub> der  
verschiedenen Benzintypen.

Benzin I = Crackbenzin aus Gasöl

Benzin II = Crackbenzin aus Paraffinatsch

Benzin III = Kobaltkreislaufbenzin, junger Ofengang

Benzin IV = Kobaltkreislaufbenzin, alter Ofengang

Anfangstemperatur 25°, ansteigend bis 65°, Gesamtdauer 8 Std.

Das Mittel aus 5 Synthesen er gab:

Ausgangsbenzin Typ	Frakt.	Olefine %	Vers. Nr.	Synthese		n-Dl 200° ( D. )		
				Al Cl <sub>3</sub> / 100 Bz. olefine	Rest- %	Ausb. %	V <sub>50</sub> °K	VPH
I	C <sub>6</sub> bis C <sub>8</sub>	80	3487	3,6	9,4	67,3	17,9	1,81
II	"	86	3489	4,-	6,8	67,1	18,5	1,86
III	"	65	3485	3,-	2,2	52,4	19,1	1,74
IV	"	52	3553	2,3	18,6	23,1	6,4	1,99
I+II	"	74	3491	3,4	6,4	57,6	18,9	1,76
+III	"	74	3491	3,4	14,6	55,-	11→7 Ø = 9	1,75
Zu- lauf	"	74	3491	3,4	14,6	55,-	11→7 Ø = 9	1,75

Synthesereihen mit der Fraktion ab C<sub>9</sub> ausden verschiedenen Benzintypen.

Benzin I = Crackbenzin aus Gasöl

Benzin II = Crackbenzin aus Paraffingatsch

Benzin III = Kobaltkreislaufbenzin, junger Ofengang

Benzin IV = Kobaltkreislaufbenzin, alter Ofengang

Synthesedauer 12 Std. 15°, dann 2 Std. 65°.

Das Mittel aus 5 Synthesen er gibt:

Ausgangsbenzin		Vers. Nr.	Synthese		n-Cl 200° ( D. )		
Typ	Frakt. Olefine		Al Cl <sub>3</sub> / 100 Pt. olefine	Rest- olefine	Ausb.	V <sub>50</sub>	VPH
	%		%	%	O <sub>8</sub>		
I	C <sub>9</sub> + >C <sub>9</sub>	3488	3,-	10,8	39,4	19,9	1,55
II	"	3490	3,-	4,-	58,3	27,8	1,48
III	C <sub>9</sub> + C <sub>10</sub>	3486	2,4	4,-	42,5	11,5	1,53
IV	"	3554	2,1	7,4	34,8	8,8	1,77
I+II + III	C <sub>9</sub> + >C <sub>9</sub> + C <sub>10</sub>	3492	2,6	4,4	50,2	20,3	1,53



Synthesereihen mit Kreislaufbenzin allein, C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>Junges und altes Ofenprodukt.

Benzin I = Kobaltkreislaufbz., junges Ofen aus Nr. 126 a

Benzin II = " " alter Ofengang Nr. 156

Benzin III = " Gemisch 1 : 1 von Benzin I und II

Synthesedauer 12 Std. 15°, dann 2 Std. 65°.

Das Mittel aus 5 Synthesen ergibt:

Ausgangskreislaufbz. Typ	Frakt.	Alef.	Vers. Nr.	Synthese		n-D 200° (D. B.)		
				Al Cl <sub>3</sub> / 100 Bz	Rest- olefine	Ausab.	V <sub>50</sub>	VRH
I	C <sub>6</sub> bis C <sub>10</sub>	60	3557	1,7	4,4	51,8	17,9	1,67
" wieder- holt	"	" X	3570	3,5	5,6	50,4	16,3	1,65
II	"	50	3555	2,3	9,4	34,5	8,4	1,94
III	"	56	3563	4,3	5,-	42,5	12,8	1,81

X 10 Synthesen wurden durchgeführt.

Synthesereihen mit dem Planungsgemischohne Vorlage von Kontaktöl in der ersten Synthese.

Benzin I = Crackbenzin aus Gasöl C<sub>6</sub> bis C<sub>9</sub>  
 Benzin II = Crackbenzin aus Paraffingatsch C<sub>6</sub> bis C<sub>9</sub>  
 Benzin III = Co-Kreislaufbenzin, junger Ofen C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>  
 Benzin IV = Co-Kreislaufbenzin, alter Ofen C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>

Synthesedauer 12 Std. 15<sup>c</sup>, dann 2 Std. 65<sup>c</sup>;

Das Mittel aus 5 Synthesen ergab:

Typ	Ausgangsbenzin		Vers. Nr.	Synthese		n - Al Ausb.	200° (D.)	
	Kreisl. Olefine	1. Gem.		Al Cl <sub>3</sub> / 100 Bz	Rest- olef.		v <sub>50</sub>	VPH
I+		%			%	%	°K	
II+	jung	69	3493x	3,2	6,2	53,-	19,1	1,63
III								
I+								
II+	alt	60	3556x	2,7	10,8	44,3	12,5	1,77
IV								
"	"	"	3556a	4,3	17	41,1	13,3	1,72
I+II	1/2 jung							
+III	1/2 alt	63	3558x	2,8	23	40,8	13,4	1,70
+IV								
"	"	"	3558a	4,4	19	45,4	14,9	1,67
"	"	"	3571x	3,8	16	48,3	<17,7	1,70

x) Durch Molekulardestillation wurde der Brightstock bestimmt.

Bestimmung des Brightstockanteils in den  
n-Ölen der Anlage 5 durch Molekulardestillation.

Die Anteile an Brightstock  $V_{50} = 50^{\circ} E$  betragen:

Kreislaufkomponente im Ausgangshexzin-Gemisch	eingesetztes Nr.	n-1		Brightstock	
		$V_{50}$	VPH	VPH	Gew. %
		$^{\circ} E$			% ca
junger Ofengang	3493	19,1	1,63	1,62	54
alter Ofengang	3556	12,5	1,77	1,73	38
1/2 jung, 1/2 alt	3558	13,4	1,70	1,69	44
" "	3571	17,7	1,70	1,70	50

Syntheseriehe mit dem Planungsgemisch bei 20°Cunter Vorlage von konstant 100 Gew. % Kontaktöl.

vgl. Anl. 8

Ausgangsmaterial war Planungsgemisch 3558 Bz. I bis IV mit 63 % Olefinen ( Anlage 5 ). Synthesebedingungen: 3,5 bis 5% Al Cl<sub>3</sub>, 10 Std. 20°, 2 Std. 60°; 100 Gew. % gebrauchtes Kontaktöl vorliegen. Benzin und Kontaktöl auf Temperatur einstellen, vereinigen, dann Al Cl<sub>3</sub> auf einmal zugeben.

3574

Al Cl <sub>3</sub> →	Nr.1 - 3 3,5 %	Nr.4 - 6 4 %	Nr.7 - 9 5 %	Nr.1 - 9 Mittel
benzin g	500	500	500	100 %
Kontaktöl g	500	500	500	100 %
erhitzen	10 Std.20° 2 Std.60°	10 Std. 20° 2 Std. 60°	10 Std. 20° 2 Std. 60°	- -
Restolefine	16,3 %	15,- %	11,- %	14,1 %
<del>Ktöl-neu</del>	<del>+ 0,53 %</del>	<del>+ 0,6 %</del>	<del>+ 3,3 %</del>	<del>+ 1,1 %</del>
Vak. Dest. II	4,2 %	3,9 %	4,2 %	4,1 %
<u>n - 01</u>				
Ausbeute	50,5 %	51,7 %	49,9 %	50,7 %
V <sub>50</sub>	16,3 °	18,- °	18,- °	17,4 °
VPH	1,68	1,72	1,73	1,71

Syntheseriehe mit dem Planungsgemisch bei 30°0unter Vorlage von konstant 100 Gew. % Kontaktöl.

## Vg. Anl. 7

Ausgangsmaterial war Planungsgemisch 3558 Bz. I bis IV (Anlage 5).  
 Synthesebedingungen: 3,5 bis 5% Al Cl<sub>3</sub>, 10 Std. 30°, 2 Std. 60°;  
 100 Gew. % gebrauchtes Kontaktöl vorlegen. Benzin und Kontaktöl auf  
 Temperatur einstellen, vereinigen, dann Al Cl<sub>3</sub> auf einmal zugeben.

3573

Al Cl <sub>3</sub> →	Nr.1 - 3 3,5 %	Nr.4 - 6 4 %	Nr.7 - 9 5 %	Nr.1 - 9 Mittel
Benzin g	500	500	500	100 %
Kontaktöl g	500	500	500	100 %
erhitzen	10 Std. 30° 2 Std. 60°	10 Std. 30° 2 Std. 60°	10 Std. 30° 2 Std. 60°	- -
Restolefine	17,8 %	17,3 %	14,- %	16,4 %
Ktöl neu	-1,5 %	- 0,3 %	+ 3,4 %	+ 0,5 %
Vak. Dest. II	3,5 %	4,5 %	3,1 %	3,7 %
<u>n - Öl</u>				
Ausbeute	50,3 %	49,4 %	49,3 %	49,7 %
V <sub>50</sub>	16,2 °	16,3 °	17,5 °	16,7 °
VPH	1,69	1,72	1,72	1,71

Über die Stabilisierung von synth. Oleen durch Zugabe von Inhibitoren vor der Synthese.

Über unsere Versuche, Ole durch Zugabe von Inhibitoren zum Crackbenzin vor der Synthese unempfindlich gegen heißen Sauerstoff zu machen, berichteten wir zuletzt zusammenfassend am 3. Januar 1941. Nach dem damaligen Stand unserer experimentellen Erfahrungen erwiesen sich nur folgende Substanzen als wirksame Stabilisatoren:

- 1) Phenothiazin = Thiodiphenylamin
- 2) B - Thionaphthol
- 3) B - Naphthylamin bei Zusatz von 1
- 4) Anthrachinonyl-2-hydrosulfid (schwächer)

Die in Gegenwart dieser Körper durchgeführten Polymerisationen ergaben auch in ihren sonstigen Eigenschaften einwandfreie Schmiermittel, die einer 6 stündigen Alterung mit reinem Sauerstoff bei 160° ohne wesentliche Veränderung ihrer Analysewerte standhielten.

Wir haben in den letzten Jahren unser Interesse auf die Anwendung des Phenothiazins konzentriert, daneben jedoch die Frage bearbeitet, ob

- 1) noch andere aliphatische oder aromatische Körper gefunden werden können, die sich als Inhibitoren eignen.
- 2) an Stelle des Phenothiazins mit gleich guter Wirkung seine Bildungsbestandteile Schwefel und Diphenylamin dem Benzin zugesetzt werden können.

Die Ergebnisse unserer, auf diesen beiden Gebieten durchgeführten neuen Versuche sollen nachstehend erörtert werden.

1) Untersuchung zahlreicher Inhibitoren auf ihre Eignung. (Anlage 1 und 2)

Der Zusatz der verschiedenen Substanzen vor der Synthese betrug 0,3 - 0,5 je 100 Crackbenzin.

In den Versuchen der Anlage 1 wurde die nach der Polymerisation anfallende obere Schicht ohne Einschaltung einer zusätzlichen Massnahme in üblicher Weise entchlort und destilliert.

Von den untersuchten 50 Körpern verschiedenster Konstitution und Zusammensetzung erwiesen sich nur 3 als wirksam:

- 1) Phenothiazin
- 2) B-Thionaphthol
- 3) Anthrachinonyl - 2 SH

Ein bisher unbekannter, neuartiger Inhibitor mit guter stabilisierender Wirkung konnte also nicht gefunden werden. Unter diesen Umständen schien es uns Erfolg versprechend, die erhaltene obere Schicht nach Zusatz von 1 frischem AlCl<sub>3</sub> 2 Std. auf 200° zu erhitzen, ehe sie entchlort wurde, und so die Inhibitorwirkung mit der AlCl<sub>3</sub> - Nachbehandlung zu kombinieren. Wir haben diese Arbeitsweise mehrfach in unseren Berichten gestreift.

Wie Anlage 2 zeigt, kommen bei dieser Form der Anwendung zu den obigen bekannten Substanzen 4 weitere wirksame hinzu:

- 1) Trithioformaldehyd
- 2)  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol
- 3)  $\alpha$ -Naphthochinon
- 4) Thionallid

Ein interessanter Körper ist das unter 1) aufgeführte Trithioformaldehyd; es stellt nach seiner Konstitution einen Sechsering dar, in dem S und CH<sub>2</sub> abwechseln. Thionallid ist bekannt als Fällungsmittel für Schwermetallsalze.

2) Zugabe von Phenthiazin in Form seiner Bildungskomponenten.  
(Anlage 3 bis 7)

Bei die Versuche, an Stelle des gesondert hergestellten Phenthiazins zur Vereinfachung seiner Bildungskomponenten Schwefel und Diphenylamin dem Ausgangsbenzin zuzusetzen, berichteten wir zuletzt am 23. April 1941. Setzten wir die Mengen zu, die 0,5 % Phenthiazin entsprechen und erhitzen die erhaltene obere Schicht zusätzlich 1 Std. auf 180°, um die Bildung des Inhibitors zu fördern, so konnte zwar eine erhebliche Verbesserung der O<sub>2</sub>-Stabilität, aber doch nicht die hervorragende Wirkung des Phenthiazins erreicht werden. Der Vergleich der Alterungswerte 180° ergab:

	O <sub>2</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SR ab. Konicht 1 Std. 180°	Phenthiazin rein
O <sub>2</sub> verbraucht	3,2 %	0,4
+ VSO	16 %	3 %
Vz	0,9	1,3

Es sind noch einmal dem Verlauf dieser nachträglichen Erhitzung genauer nachgegangen. Es wurde im äquimolekularen Verhältnis soviel Schwefel und Diphenylamin dem Crackbenzin zugesetzt, als 0,3 % bzw. 0,5 % Phenthiazin entsprechen, und die erhaltene obere Schicht verschieden lange auf 180° oder 260° erhitzt.

Wir erhielten hierbei:

Anlage 3 + 4: Auf Basis 0,5 % Inhibitor werden durch Erhitzen 1 - 2 Std. auf 180° (Anl. 3) bzw. 2 Std. auf 260° (Anl. 4) tatsächlich die vorzüglichen Alterungswerte des reinen Phenthiazins erreicht. Ein längeres Erhitzen auf 260° indes wirkt sich ungünstig aus, obschon eine Menge von 0,5 % Inhibitor als recht hoch bezeichnet werden muß.

Anlage 5 + 6: Reicht man von der Basis 0,3 % Inhibitor aus, so ist gemäß Anl. 5 auch eine 3 stündige Erhitzung auf 180° nicht geeignet, der unzulänglichen Grad der Stabilisierung zu verbessern. Die Verdichtung bleibt bei + 30 %, die Vz bei 20. - Erhitzt man dagegen stärker, auf 260°, so erreicht die Alterungsfestigkeit nach 1 Std. zwar den Spitzenwert des Phenthiazins, fällt aber nach 6 und 8 Std. stark ab.

Demgegenüber leidet die Stabilität der mit 0,5 oder 0,3 % Phenthiazin inhibitierten Ole absolut keinen Schaden, wenn sie lt. Anl. 7 in der Form der oberen Schicht 8 Std. auf 180 - 260° erhitzt werden.

Zusammenfassung.

Die Gruppe der wirksamen Inhibitoren, die als Zusatz zum Crackbenzin vor der Synthese in Frage kommen, wurde um folgende Körper erweitert: Trithioformaldehyd, 2-Nitroso-8-naphthol, 2-Naphthochinon, Thionolid. Sie stabilisieren das Öl jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die obere Schicht noch einmal mit  $AlCl_3$  nachbehandelt wird.

Der Zusatz von Schwefel und Diphenylamin anstelle von Phentiazin ergibt wohl alterungsfestere Öle, indes ist die Stabilität des mit fertigem Phentiazin inhibierten Öles auf Grund seines Verhaltens bei längerer Erhitzung auf  $200^\circ$  als überlegen zu bezeichnen. Eine Veranlassung, die Bildungskomponenten direkt zu verwenden, liegt umso weniger vor, als die gesonderte Herstellung des Phentiazins keine technischen Schwierigkeiten mehr bereitet.

---

*Haas* *Clar*

Anlagen



Normale Verarbeitung der oberen Schicht.

1.) Erfolgreiche Inhibitoren.

<sup>2w</sup>  
Zusatz von Crackbenzin vor der Synthese.

Inhibitor	Zusatz	Vers.Nr.	Alterung O <sub>2</sub> 160°		
			+ V <sub>50</sub>	VZ	H <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>
Phenthiazin roh 1)	0,5	3455/8	3	0,83	0,3
" "	0,5	3455/19 I	3	0,95	0,05
" "	0,3	3012/1	2	1,2	0,7
β - Thionaphthol	0,5	3455/51 I	5	2,1	0,4
" "	0,3	3012/2	6	3,-	1,4
Anthrachinonyl -2 SH 1)	0,3	3012/4	13	9,6	3,8
<u>2.) Unzulängliche Inhibitoren</u>					
α - Nitroso-β-Naphthol 2)	0,3	3012/6	15	8,-	3,9
Trithioformaldehyd 3)	0,5	3455/11 I	26	11,8	4,9
" "	0,5	3455/52 I	31	16,7	4,7
γ-Thiokresol	0,3	3012/5	32	11,6	5,7
α-Thiobenzaldehyd	0,5	3455/31	44	23,1	7,1
Dibenzyläthylsulfid	0,5	3455/16 I	50	36,2	7,5
Thio-diglykoll	0,5	3455/50	53	27,4	6,4
Thio-benzaldehyd	0,5	3455/38	55	25,8	7,2
Diphenylsulfid	0,3	3012/10	58	30,6	11,9
Dimethylthiophen	0,5	3455/45	60	27,3	7,4
Thiosinamin reinst 4)	0,5	3455/37	63	31,-	6,3
Thionaphthen	0,5	3455/34	90	42,2	7,5
Diphenylamin	0,3	3012/9	93	29,9	13,1
Na-thiosulfat	0,5	3455/20 I	104	40,5	9,8
Phenol	0,5	3455/1	111	37,6	7,4
Dibenzylsulfid	0,5	3455/48	116	50,-	11,6
Diphenyl-thiosemicarbazid	0,5	3455/30 I	120	41,1	8,8
Diphenylen-oxid	0,5	3455/28 I	124	41,4	8,9
Diphenyl-α-Naphthylamin	0,5	3455/29 I	132	33,6	8,1

Inhibitor	Zusatz	Vers.Nr.	Alterung O <sub>2</sub> 160°		
			+ V <sub>50</sub>	VZ	H <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>
2-Amidothiazol	0,5	3455/44	141	39,4	8,6
" "	0,3	3012/7	94	17,9	9,9
<del>4</del> -Amino-benzaldehyd	0,5	3455/22 I	143	39,7	9,5
Acetonitril	0,5	3455/25 I	146	55,9	10,9
Di- <del>4</del> -tolyl-thioharnstoff	0,5	3455/40	148	47,8	9,3
" " "	0,3	3012/3	107	36,7	12,0
Kaliumcyanid	0,5	3455/57 I	132	26,9	9,1
<del>4</del> -Phenylthio-semicarbazid	0,5	3455/49	148	46,-	10,6
Rhodan ammonium	0,5	3455/21 I	150	46,5	11,5
Phenyl-thioharnstoff	0,5	3455/47	149	45,2	10,-
sym. Diphenylharnstoff	0,5	3455/33	191	46,2	7,7
Di-o-tolylthioharnstoff	0,5	3455/39	151	45,3	8,8
Diphenyl-thioharnstoff	0,5	3455/6	152	61,3	14,3
Thio-acetanilid	0,5	3455/46	153	62,5	11,6
Benzonitril	0,5	3455/26 I	153	46,8	8,4
Diphenyl-thiocarbazid	0,5	3455/42	154	57,4	12,5
Naphthonitril	0,5	3455/32	158	44,1	8,1
Thionalid	0,5	3455/36 I	161	51,1	9,1
2-Thiohydantoin	0,5	3455/35	165	52,3	9,3
Naphthylen-diamin	0,5	3455/15 I	167	42,3	8,-
<del>1</del> -Naphthochinon	0,5	3455/12 I	168	59,9	9,2
Hydrochinon	0,5	3455/3	168	47,1	10,4
Carbazol	5) 0,5	3455/23 I	187	65,2	10,3
Pyrogallol	0,5	3455/2	188	48,6	11,4
Benzylamin	0,5	3455/23 I	204	49,7	9,8
<del>3</del> -Amino-anthrachinon	0,5	3455/24 I	207	60,-	9,8
Naphthochinon	0,5	3455/53 I	214	58,3	9,5
Anilin	0,5	3455/4	216	64,-	11,8
Thiobenzamid	0,5	3455/7	218	55,3	12,5
Merkapto-benzthiazol	0,5	3455/41	236	64,5	12,5
" " "	6) 0,3	3012/8	81	30,9	11,4
Pyridin	0,5	3455/5	285	47,3	10,4

Anmerkungen.

1) Cl frei von korrosivem S.

2) Vorher: Conradson = 0,64% VZ = 1,7

3) " " " = 0,04% " = 0,02

4) Vorher: Conradson 0,79% VZ = 3,6

5) Cl durch Tonsil nicht aufzuhellen

6) Stockpunkt = - 23° C.

Zusatz von 1  $\text{AlCl}_3$  zur oberen Schicht und Erhitzen auf  $200^\circ$

1.) Erfolgreiche Inhibitoren.

Inhibitor	Zusatz	Vers.Nr.	Alterung +V50	$\frac{O_2}{VZ}$	$\frac{160^\circ}{H_2}$
Trithio-formaldehyd	0,5	3455/11 II	0	0,28	0,05
$\beta$ -Thionaphthol	0,5	3455/9	2	0,44	0,-
Anthrachinonyl-2 SH	0,5	3455/14	0	0,63	0,3
$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol	0,5	3455/13	3	0,66	0,15
$\alpha$ -Naphthochinon	0,5	3455/12 II	4	0,84	0,-
Thionalid 1)	0,5	3455/36 II	0	0,96	0,-

2.) Unzulängliche Inhibitoren.

Carbazol 2)	0,5	3455/23 II	2	1	0,-
Bibenzylsulfid	0,5	3455/16 II	12	11,2	1,2
Phenyl-Thiosemicarbazid	0,5	3455/30 II	45	23,3	3,5
<del>Na-Thioisulfat</del>	<del>0,5</del>	<del>3455/20 II</del>	<del>45</del>	<del>15,6</del>	<del>5,6</del>
Phenyl- $\alpha$ -Naphthylamin	0,5	3455/29 II	51	16,2	3,5
$\beta$ -Naphthylamin	0,5	3455/10	63	30,3	4,-
Diphenylen-oxyl	0,5	3455/28 II	66	30,8	5,6
$\alpha$ -Amino-benzaldehyd	0,5	3455/22 II	67	34,-	4,7
Kaliumcyanid	0,5	3455/57 II	68	28,7	3,8
Phenol	0,5	3455/55 II	69	41,5	6,4
Naphthylendiamin	0,5	3455/15 II	75	36,2	5,8
$\beta$ -Amino-Anthrachinon	0,5	3455/24 II	89	33,1	4,9
Rhodanammonium	0,5	3455/56 II	92	45,2	8,8
Benzonitril	0,5	3455/26 II	104	63,9	5,9
Acetonitril	0,5	3455/25 II	204	59,4	9,6

1) vorher: Conradson=0,1

2) vorher: VZ=0,59 ; Conradson = 0,50

Zugabe von S + (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH entsprechend 0,5 % Phentiazin zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht, verschieden lange auf 180° C.

Vom Crackbenzin 3477 wurden 0,17 % S und 0,43 % (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH zugefügt. Die nach Polymerisation mit 4 % AlCl<sub>3</sub> in 8 Std. 95° erhaltene obere Schicht wurde in 6 Teile geteilt und vor der Entchlörung verschieden lange auf 180° C erhitzt, alsdann bis zum n-Cl destilliert.

3530

	direkt entchlören	1 Std. 180°	2 Std. 180°	4 Std. 180°	6 Std. 180°	8 Std. 180°
<b>1) das erhaltene n-Cl ergab:</b>						
Ausbeute	57,4 %	55,9 %	55,9 %	56,-	56,3 %	55,9 %
V <sub>50</sub>	12,2°	11,7°	12,1°	11,9°	11,5°	12,-°
VZ	0,23	0,13	0,20	0,14	0,16	0,42
Conradson	0,03 %	0,06 %	0,06 %	0,05 %	0,06 %	0,05
<b>2) Alterung des n-Cl es 6 Std. O<sub>2</sub> 150°</b>						
O <sub>2</sub> verbr.	3,3 %	0 %	0,1 %	1,9 %	0,9	0,7 %
+ V <sub>50</sub>	13 %	3 %	2 %	10 %	7	6 %
VZ	14,2	1,7	1,7	3,9	2,-	3,1
H <sub>2</sub> O	3,3 cm <sup>3</sup>	0,4 cm <sup>3</sup>	0,5 cm <sup>3</sup>	2,-	0,7 cm <sup>3</sup>	1,2
Conradson	0,33 %	0,08 %	0,10 %	0,20	0,15	0,16 %

Zugabe von 2 + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH entsprechend 0,5 % Nenthiazin zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht verschieden lange auf 260° C.

Dem Crackbenzin # 212 wurden 0,17 % S und 0,43 % (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH zugefügt. Die nach Polymerisation mit 4 % AlCl<sub>3</sub> in 8 Std. 35° erhaltene obere Schicht wurde in 6 Teile geteilt und vor der Entchlörung verschieden lange auf 260° erhitzt, alsdann bis zum n-1 destilliert.

3589

ob. Schicht	direkt entchlort	1 Std. 260°	2 Std. 260°	4 Std. 260°	6 Std. 260°	8 Std. 260°
<u>1) das erhaltene n-1 ergab:</u>						
Ausbeute	50,6 %	52,3 %	50,6 %	52,1 %	53, - %	53,6 %
V50	14,3°	13,1°	12,3°	11,2°	13,5°	13,8°
V2	0,09	0,05	0,05	0,07	0,11	0,07
Conradson	0,07	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06
<u>2) Alterung des n-1es 6 Std. 0<sub>2</sub> 160°</u>						
O <sub>2</sub> verbr. + V 50	1,3	2,4	0, -	0, -	4,9	2,3
V2	7,6	8,5	0,89	0,45	15,1	11,2
H <sub>2</sub> )	1,8 cm <sup>3</sup>	1,9 cm <sup>3</sup>	0, - cm <sup>3</sup>	8,8 cm <sup>3</sup>	2,9 cm <sup>3</sup>	4,6 cm <sup>3</sup>
Conradson	0,21	0,19	0,08	0,06	0,30	0,42

Zugabe von S + (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH entsprechend 0,3 % Phenthiazin zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht verschieden lange auf 180° C.

In dem Crackbenzin 3477 wurden 0,12 % S und 0,26 % (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH zugefügt. Aufarbeitung sonst wie Anlage 5.

3531

ob. Schicht	direkt entchloren	1 Std. 180°	2 Std. 180°	4 Std. 180°	6 Std. 180°	8 Std. 180°
<u>1) das erhaltene n-Gl. ergab:</u>						
Ausbeute	53,4%	54,2 %	54,2 %	54,4 %	53,5 %	57,5 %
V50	10,3°	10,-°	10,4°	9,2°	10,5°	9,5°
VZ	0,12	0,23	0,42	0,22	0,27	0,19
Conradson	0,05 %	0,04 %	0,05 %	0,06 %	0,05 %	0,03 %
<u>2) Alterung des n-Gles 6 Std. O<sub>2</sub> 160°</u>						
O <sub>2</sub> verbr.	8,- %	6,2 %	6,2 %	6,9 %	8,2 %	8,3 %
+ V 50	30 %	33 %	18 %	34 %	27 %	28 %
VZ	20,4%	21,1%	12,8 %	14,4	17,2	18,1
H <sub>2</sub> O	5,-cm <sup>3</sup>	4,7 cm <sup>3</sup>	4,3 cm <sup>3</sup>	3,-cm <sup>3</sup>	4,5 cm <sup>3</sup>	4,8 cm <sup>3</sup>
Conradson	0,56 %	0,55 %	0,45 %	0,33 %	0,46 %	0,61 %

Zugabe von S + (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> NH entsprechend 0,3 % Phenthiazin zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht verschieden lange auf 260° C.

Dem Crackbenzin F 212 wurden 0,12 % S und 0,26 % (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> NH zugesetzt. Aufarbeitung sonst wie Anlage 3.

3590						
ob. Schicht	direkt entchlort	1 Std. 260°	2 Std. 260°	4 Std. 260°	6 Std. 260°	8 Std. 260°
<u>1) das erhaltene n-1 ergab:</u>						
Ausbeute	53,1 %	51,3 %	51,8 %	47,8 %	46,6 %	49,2 %
V 50	15,-°	13,2°	14,2°	11,5°	11,1°	11,9°
VZ	0,08	0,35	0,20	0,22	0,23	0,32
Conradson	0,05	0,05	0,05	0,07	0,08	0,05
<u>2) Alterung des n-1es 6 Std. 260°</u>						
O <sub>2</sub> verbr.	0,-	0,-	0,-	0,2	3,4	10,7
+ V 50	1	2	2	4	26	59
VZ	1,3	0,67	2,7	0,89	12,-	17,6
H <sub>2</sub> O	0,1 cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	2,7 cm <sup>3</sup>	7,- cm <sup>3</sup>
Conradson	0,09 %	0,07 %	0,07 %	0,09 %	0,36 %	0,58 %

Zugabe von 0,5 % bzw. 0,3 % Phenthiazin als Rohschmelze zum Crackbenzin und Erhitzen der erhaltenen oberen Schicht 8 Std. auf verschiedene Temperaturen.

Dem Crackbenzin F 212 wurden 0,5 bzw. 0,3 % rohes Phenthiazin zugesetzt. Die nach Polymerisation in 8 Std. 95° erhaltene obere Schicht wurde in 4 Teile geteilt und vor der Entchlörung 8 Std. lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt, alsdann bis zum n-Bl destilliert.

3600, 3609

obere Schicht	direkt entchlören	8 Std. 180°	8 Std. 220°	8 Std. 260°
<u>1) Zugabe von 0,5 % rohem Phenthiazin</u>				
Alterung O <sub>2</sub> 6 Std. 160°				
O <sub>2</sub> verbr.	0 %	0 %	0 %	0 %
+ V 50	3 %	1 %	6 %	3 %
VZ	3,2	1,-	1,1	1,1
H <sub>2</sub> O	0 cm <sup>3</sup>	0,1 cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>
Conradson v/n	0,18/0,23	0,09/0,15	0,12/0,27	0,09/0,19
<u>2) Zugabe von 0,3 % rohem Phenthiazin</u>				
Alterung O <sub>2</sub> 6 Std. 160°				
O <sub>2</sub> verbr.	0 %	0 %	0 %	0 %
+ V 50	4 %	0 %	0 %	8 %
VZ	0,67	0,30	0,26	0,51
H <sub>2</sub> O	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>	0,- cm <sup>3</sup>
Conradson v/n	0,06/0,07	0,12/0,16	0,14/0,18	0,20/0,20



Oberhausen-Holter, den 27.10.1943

Herren Prof. Martin  
Dir. Dr. Hagemann  
Dir. Dr. Schuff  
Dr. Ueethel  
Dr. Schaub

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht "Über die Stabilisierung  
von synth. Olen durch Zugabe von Inhibitoren vor der Synthese"  
vom 14.10.1943, J. Nr. 43/10/4.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Bdr.: Fr. 2x  
Cl ✓

A 51a 3500/10 2 2101/13 0102

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

Über die Herstellung von höchstviscosen Rückstandsölen aus  
vorgereinigtem Crackbenzin durch die Einzelsynthese.

Die ersten Versuche, die wir durchführten, um aus Crackbenzin durch einmaligen Umsatz mit  $AlCl_3$  Rückstandsöle von möglichst hoher Viscosität zu erhalten, fallen in das Jahr 1938. Ihre Ergebnisse faßten wir in dem Bericht vom 28. Mai 1938 zusammen.

Zu Anfang dieses Jahres haben wir die Arbeiten im Zusammenhang mit der Frage, an welche fabrikatorischen Bedingungen die Gewinnung von Heißdampfzylinderöl bzw. eines Brightstocks von  $V_{50} = 50^\circ E$  gebunden ist, wieder aufgenommen.

Im vorliegenden Bericht sollen nur die Synthesen ausgewertet werden, bei denen das olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch einmal mit frischem Aluminiumchlorid polymerisiert, das anfallende Kontaktöl also *erneut* zur Ölbildung eingesetzt wurde. In dieser letzteren Richtung haben wir ebenfalls zahlreiche längere Versuchsreihen durchgeführt. Die Arbeiten sind jedoch noch nicht ganz zum Abschluß gekommen, wir werden hierüber zu gegebener Zeit gesondert berichten. -

Als Ausgangsmaterial dienten zwei Crackbenzine, wie sie in der Dubbanlage des Ölbetriebes normalerweise anfallen. Ihre Hauptdaten sind folgende:

	<u>Crackbenzin I</u>	<u>Crackbenzin II</u>
d <sub>20</sub>	0,729	0,734
NZ	0,20	0,01
VZ	0,22	0,12
Olefine	70 %	66 %
Engleranalyse 5 %	69°	83°
" 95 %	213°	222°
" SKZ	151,6	168,3

<u>Feinschnittanalyse</u>	<u>Crackbenzin I</u>		<u>Crackbenzin II</u>	
	Gew. %	Olefine %	Gew. %	Olefine %
Tiefkondensat	9,8	-	3,7	-
29 bis 51°	-	-	1,6	88
51 " 82	7,2	89	6,5	89
82 " 110	11,5	90	7,7	87
110 " 139	11,3	88	9,1	87
139 " 160	12,9	83	9,2	85

	<u>Crackbenzin I</u>		<u>Crackbenzin II</u>	
	Gew. %	Olefine %	Gew. %	Olefine %
160 bis 184	13,3	73	11,7	77
184 " 205	13,8	57	15,3	59
205 " 220	14,1	35	23,2	31
Rstd. 220	<u>6,1</u>	24	<u>12,-</u>	24-
	100,-		100,-	

Um das unterschiedliche Verhalten kurzer und langer Ketten zu untersuchen, haben wir das Benzin I durch Destillation in drei, dem Gewicht nach gleiche Teile zerlegt und einerseits das tiefst-siedende Destillat a, andererseits den höchst-siedenden Rückstand b zur Polymerisation eingesetzt.

	<u>a</u>		<u>b</u>	
	<u>kurze Ketten</u>	<u>Zahlen</u>	<u>lange Ketten</u>	<u>Zahlen</u>
Olefine	86 %		43 %	
Engleranalyse, EZ, siedet ab	36°		156°	
"	5 %	54°	187°	
"	95 %	142°	216°	
"	SKZ	89,2	201,-	

Die verschiedenen Ausgangsbenzine werden vor dem Einsatz in die Synthese stets gereinigt, sei es mit Natronkalk neutralisiert und Tonsil geklärt (entharzt), oder auch über Natriummetall abdestilliert. Ferner tragen alle hier besprochenen 103 Einzelsynthesen zwei gemeinsame Merkmale: 1) Es wurde als Katalysator nicht ein chemisch reines, sondern ein technisches  $AlCl_3$  verwandt, so wie es auch der Ölbetrieb laufend verbraucht. Dieses Material enthält ca. 6 %  $FeCl_3$ , 2) erfolgte die Zugabe des  $AlCl_3$  bis auf wenige Ausnahmen nicht auf einmal, sondern innerhalb einer Stunde in vier Rationen; es wurde dabei sorgfältig darauf geachtet, daß die vorgesehene Synthesetemperatur, als Folge der auftretenden Polymerisationswärme, keinesfalls überschritten wurde. - Die Ergebnisse unserer diesjährigen Versuche sind aus den beigefügten Anlagen 1 - 8 ersichtlich. Zusammenfassend bemerken wir zu den einzelnen Versuchsgruppen:

Anlage 1

Von den drei gewählten Arbeitstemperaturen 65, 40 und 15°C liefert die letztere, als niedrigste, n-Öle mit der höchsten Viskosität. Steigert man den  $AlCl_3$ -Einsatz von 4 T. je 100 Olefine auf 6 oder gar 7 T., so nimmt bei dieser tiefen Temperatur sowohl im Ganzen die Ausbeute als auch die Viskosität zu; bestenfalls erhält man mit 7 T.  $AlCl_3$ /100 Olefine bei einer Ausbeute von 55,2 % ein n-Öl von  $V_{50} = 26,1^{\circ}E$ . Diese immerhin schon reichliche Katalysatormenge von 4,9 %/100 Benzin hat die Bildung von viel Kontaktöl zur Folge, die ja, so nötig sie für den Ablauf der Polymerisation sein mag, in der Olefinbilanz als Verlust zu buchen ist. Wenn auch diese Bildung bei 40° und 65° noch weiter fortschreitet, so beträgt doch die anfallende Kontaktölmenge bei 15°C bereits 9,8 %/100 Benzin.

### Anlage 2

Ein Zusatz von  $\text{SiCl}_4$ , der sich gemäß unserem Bericht vom 6.1.43 unter Umständen auf Ausbeute und Viscosität günstig auswirkt, hat hier keine wesentlichen Verbesserungen gebracht. Analog den Versuchen der Anlage 1 wurden die gleichen Temperaturen - 65, 40, 15° - und dieselben  $\text{AlCl}_3$ -Einsätze zu Grunde gelegt. Bestenfalls wird bei 15°C mit 9 T.  $\text{AlCl}_3/100$  Olefine eine Viscosität  $V_{50} = 29,6^\circ$  erreicht, also die 30°-Grenze nicht überschritten. Beachtlich ist die Feststellung, daß bei 40°C mit der Steigerung der  $\text{SiCl}_4$ -Gabe die Viscosität der erhaltenen n-Öle von 22,9° stetig auf 19,4° zurückgeht. -

Bei den nächsten Anlagen 3 und 4 handelt es sich um Synthesen, in denen die in der Einleitung beschriebenen Siedeanteile a und b verarbeitet wurden.

### Anlage 3

Setzt man statt des undestillierten Crackbenzins I das niedrigsiedende Drittel a, also kurze C-Ketten, ein, so entstehen bei 65° je nach dem  $\text{AlCl}_3$ -Zusatz 11 - 16°ige, dagegen bei +15° 32 - 36°ige Öle; hervorragende Zahlen geben die Versuche 65 - 67:

Nr. 65:	9 $\text{AlCl}_3/100$ Olef.	24 Std.	15°	$V_{50} = 39,7^\circ$
66:	"	32	"	40,1°
67:	"	40	"	44,-°

Kurze Kettenlänge begünstigt also die Bildung hochviscoser Öle; allerdings muß man eine an diese niedrigen Olefine gebundene schlechte Polhöhe - hier 1,87 - in Kauf nehmen. Die Zugabe von  $\text{SiCl}_4$  übrigens ist wirkungslos.

### Anlage 4

Bei Verarbeitung von langen Ketten (höchstsiedendes Drittel b) ist zu erkennen, daß eine Senkung der Polymerisationstemperatur von 65 auf 15° sich auf die Viscosität der n-Öle überhaupt nicht auswirkt. Die  $V_{50}$  bleibt bei etwa 14 - 17°, jedenfalls unter 20°E.

Die weiteren Einzelsynthesen Anlage 5 - 8 umfassen Versuche, in denen nur undestilliertes Crackbenzin (I oder II) polymerisiert wurde.

### Anlage 5

In allen Versuchen dieses Berichtes wurde das Crackbenzin vor der Ölsynthese mit Natronkalk neutralisiert und durch Schütteln mit Tensil entarzt. In dieser Gruppe (Anlage 5) steigerten wir die Vorreinigung des Benzins dadurch, daß wir es über metallischem Natrium abdestillierten. Ein besonderer Effekt wird nicht sichtbar; das Zahlenbild ist das gleiche wie Anlage 1. Die höchste Viscosität wird bei 15°, nach Einsatz von 7 - 9 T.  $\text{AlCl}_3/100$  Olefine erreicht:  $V_{50} = 26 - 28^\circ$ E. Wenn der mit größeren Mengen durchgeführte Versuch Nr. 74 ein dünneres Öl lieferte, so liegt der Grund wohl in schlechter Rührung.

### Anlage 6

Auf dieser Anlage sind eine Anzahl Synthesen zusammengestellt, die bei +15°, 0° und -15°C durchgeführt waren. Besondere gute Ergebnisse brachten bei +15° die Versuche 62 und 64:

Nr. 62: 6 AlCl<sub>3</sub>/100 Olef. 40 Std. 15° V<sub>50</sub> = 31,6°  
64: 9 " " 24 " " = 31,5°

Eine weitere Senkung der Temperatur auf +0° begünstigt die Bildung eines Brightstock-reichen n-Oles; mit der Rührdauer bauen die Öle ihre hohe Zähigkeit noch weiter aus:

Nr. 75: 24 Std. 0° V<sub>50</sub> = 32,7°  
76: 36 " " = 35,8° } vgl. 65 - 67 Anl. 3  
77: 48 " " = 37,6°

Versuche, die Synthesetemperatur noch stärker, bis -15°C, zu senken, scheiterten; das Kontaktöl verlor seine Beweglichkeit und wurde so steif, daß die Polymerisation der Olefine aufhörte oder exakter ausgedrückt: die Reaktion, durch die das feste kristalline AlCl<sub>3</sub> in die flüssigen Molverbindungen überführt wird, kam bei -15°C zum Erliegen. Die Temperatur mußte deswegen wieder bis 0° gehoben werden.

#### Anlage 7

Auch bei +15° konnte die Viscosität im Versuch 78 bis 37,3°E erhöht werden, wenn man nach 24 stündiger kalter Umsetzung das Polymerisationsgemisch 2-Std. auf 65° erhitzte. Betrachtet man das Zahlenbild der Anlage 4 oder 5, so stellt man beiderseits eine ziemlich große Streubreite gerade in der Viscosität der durch Destillation abgetrennten n-Öle fest. Diese erklärt sich aber zwanglos durch die Überlegung, daß gerade bei überaus zähen Ölen kleine Schwankungen in der Genauigkeit der Thermometerskalen, in der Geschwindigkeit des Destillierens oder der Einstellung auf die vorgeschriebenen 5 mm Hg sich auf die Viscosität des abgetrennten n-Oles auswirken. Dazu kommt, daß im Kleinversuch eine auf gleiche Bedingungen eingesteuerte Synthese nicht immer genau dasselbe Polymerisat ergibt. Trotzdem ist die mittlere Viscosität, die mit konstant +15° erreicht wurde (Anlage 6), ohne Zweifel tiefer, als diejenige, die wir bei nachträglichem Aufheizen des Synthesegemisches auf 65° beobachteten. Mit Crackbenzin I erhielten wir

lt. Anlage 6 konstant 15°, viel AlCl<sub>3</sub> 28 1/2 bis 31 1/2°E  
lt. Anlage 7 nachträglich 65° " 33 " 37°E.

Auf gleicher Höhe liegen gemäß Anlage 7 auch die Öle, die aus Crackbenzin II entstanden. Diese Feststellung ist sehr beachtlich! Sie legt den Gedanken nahe, daß, eine tiefe Anfangstemperatur vorausgesetzt, die als Aktivierung des AlCl<sub>3</sub> wirkende Erhöhung der Temperatur der Bildung hochviscoser Öle nicht schadet, wenn sie sich in bestimmten engen Grenzen hält.

Nach den vergleichenden, auf Anlage 7 zuletzt angeführten Versuchen, die jeweils von 2,5 Kg Benzin ausgingen, ist ein Sonder-effekt bei +0° nicht zu erreichen. Für den Betrieb wird sowieso eine derart niedrige Temperatur kaum praktisch in Frage kommen. Lt. Anlage 7 erhielten wir aus undestilliertem Benzin bestenfalls n-Öle mit folgenden Analysenzahlen:

Nr.	V <sub>50</sub>	d <sub>20</sub>	VPH	Flammp.
109	37,6	0,857	1,62	303°
78	37,3	0,857	1,66	277°
154	37,1	0,858	1,60	299°

Anlage 8

In dieser Reihe legten wir uns die Frage vor, ob nicht doch eine in ganz bestimmter Folge durchgeführte Temperaturerhöhung das  $AlCl_3$  derart aktiviert, daß ein Sondereffekt in der erreichbaren Viscosität eintritt. Außerdem wurde das  $AlCl_3$  nicht portionsweise sondern auf einmal zugegeben.

Den Anschluß an die bisherigen Versuche bilden die beiden bei konstant  $+15^\circ$  durchgeführten Synthesen 156 und 157. Bei den höchsten Gruppen ist die Temperatur innerhalb 12 Stunden entweder linear, oder in Form einer ansteigenden Kurve, die nach oben oder nach unten gebogen ist, verändert worden. Bestenfalls erreicht

$$V_{50} = 38, -^\circ E.$$

Die Zahlen beweisen, daß kein Sondereffekt zu erzielen ist; maßgebend bleibt wohl die, namentlich im Anfang herrschende Temperatur. Die bei  $0$  bis  $50^\circ$  gefahrenen Synthesen geben dickere Öle als bei  $15$  bis  $65^\circ C$ .

Brightstockanteil in verschiedenen hochviscosen Ölen.

Zum Schluß sei noch ein kurzes Wort über den Anteil an Brightstock  $V_{50} = 50^\circ E$  gesagt, den die bei niedrigerer Temperatur erhaltenen Rückstandsöle enthalten. Es wäre ja interessant gewesen, allesentlichen, unter verschiedenen Bedingungen im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Öltypen in der Molekulardestillation weiter aufzuteilen. Da Zeit und Arbeitskräfte fehlten, haben wir uns auf 8 Proben beschränken müssen, die auf den Anlagen 4 - 6 durch ein grünes Kreuz bezeichnet sind. Wir erhielten:

Nr.	Crackbenzin	Synthese	$V_{50}$	Brightstock
73+81	I höchstes Drittel	9 $AlCl_3$ , 24 Std. $15^\circ$	15,3	47 %
74	I undestilliert	" "	24,-	58 %
58	I	7 " "	27,8	70 %
57	I	9 " "	29,5	75 %
155	II	" " 24 Std. $0^\circ$	30,-	78 %
105	II	" " "	32,8	84 %
104	II	" " 24 h $15^\circ$ , 2 h $65^\circ$	35,2	74 %
154	II	" " "	37,1	88 %

Zusammenfassung

In der Einzelsynthese können aus undestilliertem Crackbenzin, Siedelage  $51 - 220^\circ$ , bestenfalls n-Öle mit der Viscosität  $V_{50} = 37 - 38^\circ E$  hergestellt werden. Derartige Öle enthalten etwa 90 % Brightstockanteile  $V_{50} = 50^\circ E$ . Entscheidend ist reichlicher  $AlCl_3$ -Einsatz, etwa 9 T. je 100 T. Olefine und das Einhalten tiefer Temperaturen; man gebirmt bei  $0$  bis  $15^\circ$  und steigert die Temperatur gegen Schluß der Polymerisation bis etwa  $50^\circ C$ .

Kurze Ketten liefern Öle mit noch höherer Viscosität, bis  $44^\circ E$ , indes muß eine schlechtere Polhöhe mit in Kauf genommen werden, hier 1,87.

Clar

Einfluß der Synthesetemperatur und der  $AlCl_3$ -Menge  
auf die erreichbare Viscosität des n-Öls.

Ausgangsmaterial:

Crackbenzin I, mit Natronkalk und Tensil gereinigt, Siede-KZ = 151,6, 70 % Olefine. Einsatz je 500 g  $AlCl_3$ -Zusatz erfolgte in 4 Vierteln innerhalb 1 Std. bei 40°, 30° bzw. 15°C je nach Gruppe 1) bis 3).

3417

Vers.-Nr.	$AlCl_3$ je 100 Olefine	Synthese	Kontaktöl gebildet %	n-Öl 200° Ausbeute %	(D.) $V_{50}$ °E
<u>1) Synthesen bei 65°C</u>					
1	4	8 Std. 65°	3,8	42,4	11,5
2	6	"	11,-	51,8	15,9
3	7	"	16,-	52,2	13,5
4	9	"	15,2	53,2	16,3
<u>2) Synthesen bei 40°C</u>					
5	4	12 Std. 40°	8,-	48,6	18,3
6	6	"	12,6	53,-	22,2
7	7	"	14,2	53,2	18,7
8	9	"	13,8	52,6	20,3
<u>3) Synthesen bei 15°C</u>					
17	4	24 Std. 15°	5,2	32,-	16,5
18	6	"	8,4	55,4	24,7
19	7	"	9,8	55,2	26,1
20	9	"	8,2	56,4	22,9

Die Visc.Poll.öhen der 12 Öle lagen bei 1,67

Zugabe von  $\text{SiCl}_4$ , dann Synthese bei verschiedenen Temperaturen.

Ausgangsmaterial:

Neutralisiertes und geklärtes Crackbenzin I mit 70 % Olefinen.  
Einsatz 500 g. Die eingeklammerte Zahl gibt den Wert des ohne  
 $\text{SiCl}_4$  angesetzten Parallelversuches.

Vers.Nr.	$\text{AlCl}_3$ je 100 Olefine %	$\text{SiCl}_4$ je 100 Benzin %	Synthese	3417	
				n- $\text{C}_{11}$ 200° Ausbeute %	(D.) V <sub>50</sub> °B
13	4	0,5	8 Std. 65°	51,2(42,4)	9,9(11,5)
14	6	"	"	52,2(51,8)	11,3(15,9)
15	7	"	"	52,4(52,2)	16,5(13,5)
16	9	"	"	50,2(53,2)	17,4(16,3)
9	4	0,5	12 Std. 40°	55,6(48,6)	17,3(18,3)
10	6	"	"	56,6(53,-)	16,9(22,2)
11	7	"	"	52,4(53,2)	20,6(18,7)
12	9	"	"	50,6(52,6)	22,5(20,3)
25	6	0	12 Std. 40°	55,-	22,9
26	"	0,5	"	54,6	20,4
27	"	1,-	"	55,8	20,1
28	"	2,-	"	54,8	19,4
21	4	0,5	24 Std. 15°	35,6(32,-)	18,5(16,5)
22	6	"	"	49,4(55,4)	20,4(24,7)
23	7	"	"	51,8(55,2)	21,3(26,1)
24	9	"	"	55,6(56,4)	29,6(22,9)



Synthesen mit dem tiefsiedenden Drittel des  
Crackbenzins I bei verschiedenen Temperaturen.

Ausgangsmaterial:

Das am tiefsten siedende (1.) Drittel des Crackbenzins I, SKZ = 89,2, siedend 36 bis 142°, mit 86 % Olefinen (a). Einsatz je 500 g Benzin, vorher neutralisiert und geklärt.

Vers.Nr.	AlCl <sub>3</sub> je 100 Olef.	SiCl <sub>4</sub> je 100 BZ	Synthese	Kontakt- öl geb.	n-Öl 200° Ausbeute	(D.) V <sub>50</sub> °E
	%	%		%	%	
49	4	-	8 Std. 65°	7,8	50,4	11,4
50	6	-	"	10,8	64,-	14,8
51	7	-	"	14,2	66,8	16,-
52	9	-	"	16,8	64,6	15,4
29	4	-	24 Std. 15°	5,8	23,2	32,-
30	6	-	"	13,6	66,8	34,6
31	7	-	"	14,4	70,-	33,7
32	9	-	"	13,6	71,2	36,-
33	4	0,5	"	6,8	24,-	32,4
34	6	"	"	13,4	69,4	31,5
35	7	"	"	13,-	69,8	30,5
36	9	"	"	13,6	70,2	30,3
65	9	-	24 Std. 15°	12,6	70,4	39,7
66	"	-	32 " "	12,8	69,8	40,1
67	"	-	40 " "	14,8	69,2	44,-
68	12	-	24 " "	14,8	69,6	39,4

Die Polhöhe lag bei 1,87

Synthesen mit dem höchst siedenden Drittel des  
Crackbenzin I bei verschiedenen Temperaturen.

Ausgangsmaterial:

Das am höchsten siedende (3.) Drittel des Crackbenzin I, SKZ = 201, siedend 156 bis 216 °, mit 43 % Olefinen (b), wie üblich gereinigt.

Vers.-Nr.	AlCl <sub>3</sub> je 100 Olef.	Benzin g	Synthese erhitzen	Kontakt- öl geb.	3417	
					n-öl 200° (D.) Ausbeute	v <sub>50</sub> °E
	%			%	%	
41	3,9	500	8 Std. 65 °	0,6	6,4	37,-
42	5,9	"	"	2,8	25,2	14,4
43	6,6	"	"	3,8	29,2	13,5
44	8,8	"	"	6,2	33,2	16,4
53	3,9	500	24 Std. 15 °	0,8	10,4	22,1
54	5,9	"	"	3,4	25,2	19,6
55	6,6	"	"	3,8	29,4	13,6
56	8,8	"	"	5,2	31,-	16,8
73	9	2500	"	2,6	27,8	16,2
81	"	"	"	2,7	25,5	15,2

Die Polhöhe der Öle betrug im Mittel 1,47

Vorreinigung des Benzins mit Natrium. Synthese bei verschiedenen Temperaturen.

Ausgangsmaterial:

Über Natrium abdestilliertes Crackbenzin I mit 68 % Olefinen; Einsatz je 500 g, nur Nr. 74 = 2500 g.  
Die eingeklammerte Zahl gibt den Wert der Parallelsynthese, in die das mit Natronkalk und Tonsil gereinigte Benzin I eingesetzt war. (Anl. 1)

Vers.-Nr.	AlCl <sub>3</sub> je 100 Olef. %	Synthese	Ausbeute %	3417	
				n-01 200 °	(I.) V <sub>50</sub> °E
37	4	8 Std. 65 °	42,2 (42,4)	12,5 (11,5)	
38	6	"	47,6 (51,8)	14,1 (15,9)	
39	7	"	50,2 (52,2)	16,- (13,5)	
40	9	"	49,- (53,2)	15,4 (16,3)	
45	4	24 Std. 15 °	28,2 (32,-)	18,4 (16,5)	
46	6	"	35,2 (55,4)	21,6 (24,7)	
47	7	"	53,6 (55,2)	26,6 (26,1)	
48	9	"	53,- (56,4)	28,2 (28,9)	
74	9	"	52,8	24,-	
2500 g BZ					

Synthesen unter verschiedenen Bedingungen bei  
+ 15 °C und darunter bis - 15 °C.

Ausgangsmaterial:

Neutralisiertes und geklärtes Crackbenzin I mit 70 % Olefinen.  
Bei - 15 °C war nach ca. 5 Std. das Kontaktöl so steif, daß die  
Temperatur auf 0 °C erhöht werden musste.

Vers.-Nr.	AlCl <sub>3</sub> je 100 Olef.	Einsatz g	Synthese erhitzen BZ	n-01 200 Ausbeute %	3417	
					° (D.) V <sub>50</sub> °E	
61	4	500	48 Std. 15 °	45,4	23,7	
62	6	"	40 " "	55,8	31,6	
58	7	2500	24 " "	54,6	27,8	
63	"	500	32 " "	56,6	28,4	
72	9	"	20 " "	53,6	29,6	
57	"	2500	24 " "	55,7	29,5	
64	"	500	24 " "	57,6	31,5	
71	12	"	16 " "	56,8	26,3	
75	9	500	24 Std. 0 °	55,2	32,7	
76	"	"	36 " "	55,8	35,8	
77	"	"	48 " "	55,2	37,6	
82	9	500	5 1/2 Std. -15 ° 18 1/2 " 0 °	51,8	34,7	
83	"	"	5 1/2 Std. -15 ° 30 1/2 " 0 °	55,4	28,7	
84	"	"	5 1/2 Std. -15 ° 42 1/2 " 0 °	54,6	29,7	

Synthesen mit verschiedenen  $AlCl_3$ -Mengen bei  
+ 15<sup>o</sup> bzw. 0<sup>o</sup> C.

Ausgangsmaterial bildete entweder Crackbenzin I SKZ = 151,6 mit 70 % Olefinen oder Crackbenzin II SKZ = 168,3 mit 66 % Olefinen. Beide wurden neutralisiert und geklärt. Einsatz 500 g, bei Nr. 104, 105, 154, und 155 je 2500 g.

Vers. Nr.	$AlCl_3$ je 100 <sup>3</sup> Olef. %	Crackbenzin Nr.	Synthese	Kontaktöl %	3417	
					n-1 200 <sup>o</sup> Ausbeute %	(D.) V <sub>50</sub> <sup>o</sup> E
80	6	I	24 Std. 15 <sup>o</sup> , 2 Std. 65 <sup>o</sup>	8,-	52,8	25,3
79	7	"	" "	10,4	54,-	33,3
78	9	"	" "	11,8	55,2	37,3
106	4	II	" "	4,6	28,-	23,9
107	6	"	" "	7,4	51,6	30,7
108	7	"	" "	9,-	49,6	35,8
108a	"	"	" "	10,-	51,8	33,8
109	9	"	" "	8,4	47,2	37,6
109a	"	"	" "	12,2	49,-	36,5
95	9	II	4 Std. 15 <sup>o</sup> , 2 Std. 65 <sup>o</sup>	11,4	46,4	31,7
96	"	"	8 " "	11,6	50,4	36,-
97	"	"	12 " "	11,8	51,-	35,4
98	"	"	16 " "	8,6	52,4	36,8
99	"	"	24 " "	7,8	53,-	32,4
104	9	II	24 Std. 15 <sup>o</sup> , 2 Std. 65 <sup>o</sup>	11,1	49,3	35,2
154	"	"	" "	5,8 <sup>?</sup>	52,4	37,1
105	"	"	24 Std. 0 <sup>o</sup>	6,-	53,5	32,8
155	"	"	" "	5,5	51,6	30,-

**Vergleich verschiedener Synthesebedingungen:  
a) konstante Temperatur, b) gleitende Temperaturskala.**

Ausgangsmaterial war neutralisiertes, geklärtes Crackbenzin II,  
SKZ = 168,3 mit 66 % Olefinen; Einsatz 500 g.  $AlCl_3$  = 9/100 Olefine.

Vers. Nr.	Synthese - Temperatur	Kontakt- Stl	3417	
			n-Öl 200° (D.) Ausbeute	$V_{50}$ °E
	<u>a) Temperatur konstant, 24 Std.</u>	%	%	
156	$AlCl_3$ innerhalb 1 Std. zusetzen konstant + 15 °C	8,6	53,-	34,4
157	$AlCl_3$ auf einmal zugeben konstant + 15 °C	8,4	52,6	35,1
	<u>b) ansteigende Temperatur 12 Std, <math>AlCl_3</math> auf einmal zugeben.</u>			
163	erst rasch, dann langsam steigend 15° → 65°	17,4	46,8	30,8
158	linearer Anstieg 15° → 65°	10,8	51,6	33,-
160	erst langsam, dann rasch steigend 15° → 65°	10,-	48,4	32,9
162	erst rasch, dann langsam steigend 0° → 50°	12,4	50,-	34,5
159	linearer Anstieg 0° → 50°	9,6	51,6	34,7
161	erst langsam, dann rasch steigend 0° → 50°	8,4	52,8	38,-

Herren Prof. M a r t i n  
Dir. H a g e m a n n  
Dr. S c h u f f  
Dr. G o e t h e l

Technische Maßnahme zur Gewinnung eines niedrigviskosen Rückstandöles.

Unter diesem Titel berichteten wir am 18. März über die Ausgestaltung einer neuartigen Zulaufsynthese, in der es uns gelang, Rückstandöle von besonders niedriger Zähigkeit herzustellen. Die auf diese Weise gewonnenen Öle hatten eine  $V_{50}$  von nur 5,9 bis 6,7 °E.

Nach Abschluss der 39 Synthesen umfassenden Versuchsreihe (Nr. 3519) bringen wir ergänzend noch einige Zeilen, aus denen hervorgeht, daß eine weitere Senkung der an sich schon beachtlich geringen Viscositätswerte erreicht wurde.

Wie die beigelegte Anlage zeigt, ist die Arbeitsweise grundsätzlich nicht geändert worden. Die Steigerung des Effektes läßt sich jedoch auf folgende Faktoren zurückführen:

- 1) bilden die 39 Synthesen eine geschlossene Reihe insofern, als das Kontaktöl des voraufgegangenen Versuches in den Nächsten immer wieder eingesetzt wurde. Die häufige Verwendung desselben Kontaktöles, die dessen katalytische Kraft naturgemäß schwächt, wirkt sich günstig für die Gewinnung tiefviscoser Öle aus. Bei längeren Reihen hat also die  $V_{50}$  eine sinkende Tendenz.
- 2) das  $AlCl_3$  wurde stärker aufgeteilt und erst nach 2 Stunden als kleine Dosis das 1. Viertel zugegeben.
- 3) haben wir das erhaltene Polymerisat im Vakuum nicht bis 200 °, gemessen im Öldampf, sondern nur bis 150 ° abdestilliert, also das sogenannte Vakuumdestillat II im Rückstandöl belassen.

Der erreichte Effekt geht aus der beiliegenden Anlage hervor.

Öl Nr. 1 war bei einem Einsatz von 2 % frischem  $\text{AlCl}_3$  je Synthese hergestellt und bis  $200^\circ$  abdestilliert worden. Die Viscosität des aus 5 Synthesen (Nr. 35 - 39) gemischten Produktes betrug:

$$V_{50} = 4,94^\circ \text{E}$$

Der Flammpunkt lag immer noch bei  $224^\circ$ .

Bei der Darstellung des Öles Nr. 2 war der jeweilige  $\text{AlCl}_3$ -Einsatz 2,5 %, das Vakuumdestillat II wurde im Produkt belassen. Wir erhielten ein Rückstandsöl von :

$$V_{50} = 3,77^\circ \text{E}$$

$$\text{Flammp.} = 212^\circ \text{C}$$

~~Die übrigen Analysenwerte wie Stockpunkt, Conradson und Asche sind vorzüglich. Der Anteil an Brightstock wird in derartigen Ölen unserer Schätzung nach unter 10 % liegen, berechnet auf ein Material  $V_{50} = 50^\circ \text{E}$ . Die genaue Feststellung war bisher noch nicht möglich, da eine derartige Analyse in der Molekulardestillation 1 Woche in Anspruch nimmt. Das im Bericht vom 18. März zitierte 5,9er Öl hatte einen Brightstockanteil von 14 %.~~  
Das hierbeschriebene Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

Anlage

*Clav*



Herstellung von niedrigviscosen Rückstandölen.

Als Ausgangsmaterial diente das aus der Anlage bezogene, durch Spaltung von Gasöl gewonnene, Crackbenzin Nr. 3477, siedend von 45 ° bis 220 ° C, Siedekennziffer = 155,8 mit 69,5 % Olefinen. Es wurde neutralisiert und mit Tonsil geklärt.

3519

	Öl Nr. 1 Nr. 35 bis 39	Öl Nr. 2 Nr. 30,31,32,34
<b>Zulaufsynthese</b>		
Kontaktöl vorgelegt 50%	600 g 100° heiß	600 g 100° heiß
AlCl <sub>3</sub> Einsatz je 100 Benzol	2 %	2,5 %
AlCl <sub>3</sub> Zugabe	in 4 Vierteln n. 2,3,4,5 Std.	in 4 Vierteln nach 2,3,4,5 Std.
Benzin Einsatz = 100%	1200 g, auf 100° vorgewärmt	1200 g, auf 100° vorgewärmt
" zulaufen lassen	in 2 Std.	in 2 Std.
Gesamtrühdauer	2 + 6 = 8 Std.	2 + 6 = 8 Std.
<b>erhaltenes Rückstandöl</b>		
<del>3-aa-Hg</del>		
destilliert bis Temperatur (D.)	200 °	150 °
Ansbeute	53,5 %	59,8 %
d <sub>20</sub>	0,850	0,846
V <sub>50</sub>	4,84 °	3,77 °
VPH	1,72	1,77
Flammp.	224 °	212 °
Stockp.	- 56 °	- 53 °
Conradson	0,07 %	0,08 %
Asche	0,000 %	0,000 %

*ll*

Oberhausen-Holten, den 29. Juni 1943  
Verw. Hg/Hst

Herrn Mr. Weibel

Betr.: Herstellung von Flug-Brightstock anstelle von normalem Flugmotorenöl.

In der gestrigen Besprechung, an der die Herren Alberts, Tramm, Clar, Göthel und Schuff teilgenommen haben, wurde festgestellt, dass wir mit Sicherheit in der Lage sind, 7.000 t Brightstock pro Jahr herzustellen unter entsprechender Vergrößerung der Autoölproduktion, wobei insgesamt ~~in~~ die gleiche Menge Öl erzeugt wird. Es ist also festzustellen, dass ein Teil des Flugmotorenöls als Autoöl untergebracht wird, was sich selbstverständlich auf dem Brightstock stark verheerend auswirkt. Es kann zwar sofort eine vergrößerte Brightstock-Produktion erhalten werden, wenn zusätzlich Kogasinrohstoff, der zur Zeit für die Mersol- und Werts unreinerzeugung eingesetzt wird, für die Schmieröl-erzeugung freigegeben wird. Ob das Reichsluftfahrtministerium in der Lage ist, diese Kogasinmengen freizumachen, muss demingestell-bleiben. Jedenfalls kann dem RLM eine solche Erweiterung der Brightstock-Produktion vorgeschlagen werden.

Die Qualität des Autosles ist normal, sodass Absatzschwierigkeiten für dieses Öl wohl nicht zu ergatten sind. Das Brightstocköl mit einer Viskosität von 6 E bei 100°C kann selbstverständlich nicht die Viskosität haben, wie sie das normale Flugmotorenöl haben sollte; vielmehr wird die Viskositätszahl bei etwa 1,80 - 1,85 liegen. Herr Dr. Tramm wird sich mit der Entwicklungsabteilung des RLM in Verbindung setzen und sich erkundigen, ob eine solche Viskositätsanforderungen des RLM entspricht. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss das Benzin-Einsatzprodukt für die Synthese von einem Teil der leichter siedenden Bestandteile befreit werden, wodurch die Viskosität des Brightstocks in dem vom RLM gewünschten Ausmasse gesenkt werden kann, allerdings unter Verminderung der Clausbeute.

Wohl Herr Dr. Göthel als auch Herr Clar werden mit den Benzinern, die sie späterhin in der Grossanlage zum Einsatz kommen, Modell-syntheseversuche durchführen, um genau festzustellen, mit welchen maximalen Mengen an Brightstock und mit welcher Qualität zu rechnen ist. Ich bin der Ansicht, dass unter optimalen Synthesebedingungen die Brightstock-Produktion ganz erheblich gesteigert werden kann. Die Versuche werden in etwa 6 Wochen so weit durchgeführt sein, dass man einen ersten Anhaltspunkt über die Höhe der Brightstock-Produktion bekommt. Ich stelle anheim, die Verhandlungen mit dem RLM so lange auszunutzen, bis dass diese Versuche ein klares Bild über die Verteilung von Brightstock und Autoöl ergeben haben.

Oberhausen-Holten, den 23. Juni 1943  
Abt. HL Cl/Se.

Herrn Direktor Dr. H a g e m a n n

Betrifft: Herstellung von höchstviscosen Ölen.

Über diesen Sektor berichteten wir am 28. Mai und 22. Juni 1938. Die Gewinnung von synthetischen Brightstocks und die Darstellung von Rückstandsölen mit möglichst hoher Viscosität hängen aufs engste zusammen. Denn naturgemäß wird man mit einer umso besseren Ausbeute an Brightstocks z.B. von  $V_{50} = 50^{\circ}E$  rechnen können, je zähflüssiger das durch Polymerisation oder Kondensation gewonnene Öl an sich ist. - Da synthetische Öle bereits bei etwa  $320^{\circ}$  sich aufzuspalten beginnen, hat eine normale Vakuumdestillation nur beschränkte Bedeutung für die Aufarbeitung; erst als uns eine Molekulardestillation zur Verfügung stand, konnten im Laboratorium brauchbare Ausbeutezahlen geschaffen werden. -

Will man n-Öle von maximaler Viscosität auf dem Wege der Polymerisation gewinnen, so muß man vor allen Dingen bei tiefen Temperaturen arbeiten. Vergleichsweise erhält man z.B. in der Einzelsynthese bei  $65^{\circ}$  eine Viskosität  $V_{50} = 13^{\circ}$ , bei  $40^{\circ}$   $20 - 22^{\circ}$ , dagegen bei  $+15^{\circ}$  aus Gesamtbenzin  $31 - 36^{\circ}E$ . In dem Maße, wie die Synthesetemperatur gesenkt wird, muß die Dauer, etwa bis 24 Std. verlängert werden, wobei es sich empfiehlt, zum Schluß zur Erfassung der letzten Olefinanteile die Temperatur zu steigern. Ein weiteres Senken auf  $+0^{\circ}$  oder gar  $-15^{\circ}$  erhöht die Zähigkeit nicht mehr weiter, hat sogar bei längeren Reihensynthesen den Nachteil, daß die Polymerisationsvorgänge zum Erliegen kommen.

Wesentlich ist fernerhin ein kräftiger  $AlCl_3$ -Einsatz und, was nicht übersehen werden darf, die Vermeidung eines Überschusses an Kontaktöl. Z.B. in einer Reihe mit 3% Zusatz an frischem  $AlCl_3$ , Temperatur  $15^{\circ}C$ , sank in der 5. Synthese, wo das Kontaktöl bereits auf 43% des jeweiligen Benzineinsatzes angestiegen war, die  $V_{50}$  von  $34^{\circ}$  auf  $17^{\circ}$ ; andererseits, will man die Viscosität auf sagen wir  $26^{\circ}E$  dauernd halten, so darf die Kontaktölmenge 10% des Benzineinsatzes nicht überschreiten, sonst werden bei  $15^{\circ}C$  die zugesetzten 2%  $AlCl_3$  zu stark verdünnt. Mit anderen Worten: Je höher die gewünschte Zähigkeit des Öles im Dauerbetrieb liegen soll, umso mehr Kontaktöl fällt an, das ausgeschaltet und für sich verarbeitet werden muß.

Eine extrem hohe  $V_{50}$  wird erhalten, wenn man von niedrigsiedenden Benzinanteilen, also kurzen Kohlenstoffketten ausgeht. Man muß hier also eine schlechtere Polhöhe in Kauf nehmen; vergleichsweise ergab die Einzelsynthese bei  $+15^{\circ}C$ :

Aus Gesamtbenzin ein n-Öl von  $V_{50} = 31 - 36^{\circ}$  und  $VPH = 1,66$   
" dem tiefsied. Drittel "  $36 - 44^{\circ}$  " "  $1,88$

Anscheinend fördert auch die Reinigung der Ausgangskohlenwasserstoffe mit Fonsil und Natronkalk die Bildung besonders hochviscöser n-Öle.

Was nun die Mengenbeziehung zwischen der Viscosität des n-Öles und der Ausbeute an gewinnbaren Brightstock betrifft, so ist wohl zwischen Crackbenzin und Kreislaufbenzin zu unterscheiden.

1) Crackbenzintyp:

Hier liegt ein umfangreicheres Zahlenmaterial vor, das etwa folgendes Bild gibt:

n-Öl V <sub>50</sub>	= enthält Brightstock
	V <sub>50</sub> = 50°E
5,9°	ca. 15 %
6,7	24
9,1	34
13,7	40
16,0	33
16,6	46
16,9	47
24,0	58
25,2	66
27,8	70
29,5	75
32,8	84 !
35,2	74

Charakter des Ausgangsmaterials und Synthesebedingungen sind hier außer Acht gelassen. Anscheinend handelt es sich um eine Beziehung, deren kurvenmäßige Einsinnigkeit noch nachgewiesen werden müßte. Bisher herrscht der Eindruck vor, daß die Zusammensetzung zumindest der Öle, die aus Benzinien verschiedener Siedegrenzen hergestellt wurden, gewissen Schwankungen unterliegt.

2) Kreislaufbenzintyp.

Aus einigen Versuchsreihen ist uns lediglich das über Eisen hergestellte Benzin vertraut geworden. Der Kobalttyp müßte noch untersucht werden. Anscheinend liegen die Aussichten für eine gute Brightstockausbeute ungünstiger als auf Basis Crackbenzin. Denn erstens geht bei einem Ofengang mit der Alterung des Kontaktes die V<sub>50</sub> des unter normalen Synthesebedingungen erhaltenen n-Öles stark zurück, z.B.:

Ofen 14a, 3.	Füllung Fe	in 140 Tagen	von 14 auf 6°E
" 10, 11.	" Co	" 200 "	" 25 " 10°E

~~Zweitens enthält ein auch bei tiefen Temperaturen hergestelltes n-Öl viel weniger Brightstock als ein Öl von gleicher Viscosität, das aus Crackbenzin polymerisiert wurde:~~

Öl 13°	aus jüngeren Ofenprodukten	ergab 27 % 50er Brightstock
" 10°	" älteren "	" 15 % " "

Wieweit diese Zahlen verallgemeinert werden können, läßt sich schwer sagen. Jedenfalls erscheint es recht fraglich, ob es gelingt, im Dauerbetrieb aus Kreislaufbenzin ein so hochviscoses n-Öl herzustellen, das bei der Destillation 50 % Brightstock von V<sub>50</sub> = 50°E liefert.

V  
Oberhausen-Holtten, den 4. Mai 1945

Ruhemirie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

Herren Professor Dr. Martin  
— Direktor Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dr. Gosthel  
Mr. Schuff

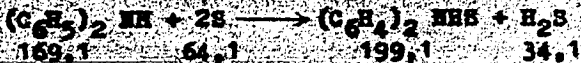
In der Anlage übersenden wir Ihnen einen Bericht von Herrn  
Dipl.-Ing. Claar über Ölsynthese; Zusatz von Phenthia-  
zin in Form seiner Bildungskomponenten zum Krackbenzin."

G. Claar

1.4. 43/15/6

**Betrifft: Olsynthese. Zusatz von Phenthiazin in Form  
seiner Bildungskomponenten zum Crackbenzin.**

Das Thiodiphenylamin, auch Phenthiazin genannt, das sich als Inhibitor besonders gut bewährt hat, wird durch Zusammenschmelzen von Diphenylamin und Schwefel nach folgender Reaktionsgleichung gewonnen:



Nach Ackermann DRP 222 879 kann die Umsetzungstemperatur von 250° auf 150° gesenkt werden, wenn man dem Gemisch  $AlCl_3$  als Katalysator ansetzt. Der Gedanke lag nahe, anstelle des gesondert hergestellten Phenthiazins die beiden Bildungstoffe dem Öl bzw. dem Crackbenzin zuzusetzen. Vgl. unseren Monatsbericht vom November 1939 S. 2 und Versuchsergebnisse in dem Bericht "Verbesserte Stabilisierung von nachbehandelten Ölen mittels Inhibitoren" v. 23. Aug. 1940 S. 2 und S. 8. Es stellte sich damals heraus, daß ein Öl, welches ohne Einsatz von Diphenylamin geschwefelt wird, praktisch die gleiche Stabilisierung erfährt wie ein Öl, dem auch das Amin zugefügt wurde. Die Parallelität der guten Wirkung von Phenthiazin einerseits und Schwefel andererseits erschwert ohne Zweifel die Bewertung der hier besprochenen Maßnahmen.

Veranlaßt durch Herrn Professor Martin, haben wir in den letzten Monaten die Versuche über den Zusatz von Diphenylamin und Schwefel zum Benzin vor der Olsynthese noch einmal aufgenommen und zum experimentellen Abschluß gebracht.

Die Ergebnisse sind den Anlagen 1-5 zu entnehmen. Sie schließen sich an unseren Bericht vom 29. Dezember 1942 an: "Die Stabilisierung von Ölen durch Zusatz von Schwefel zum Crackbenzin vor der Polymerisation".

Als Ausgangsmaterial dienten normale Crackbenzine aus der Öl-anlage; zum Einsatz kam meist das undestillierte Benzin, für die Versuche der Anlage 4 die Fraktion 60-200°.

Im Nachfolgenden geben wir eine Erläuterung der durchgeführten Versuchsreihen.

**Anlage 1**

Vergleich: Zusatz von 0,5 % fertigem Phenthiazin bzw. seinen Bildungskomponenten zu Crackbenzin vor der Polymerisation. Gegebenenfalls obere Schicht erhitzen.

Die hier aufgeführte Reihe gibt eigentlich schon eine Antwort auf die Kernfrage, ob man ohne zusätzliche Maßnahmen das fertige Phenthiazin durch seine Bildungskomponenten ersetzen kann. Die Versuche sind abgestellt auf die Substanzmengen, die zur Bildung von 0,5 % Phenthiazin notwendig sind. Es wird also, da bereits 0,2 - 0,3 % dieses Inhibitors starke Wirkung zeigen, bewußt mit Überschüssen gearbeitet. Die Temperatur betrug 95° C. Der Vergleich ergibt, daß die Sauerstoffstabilität des Öles durch Diphenylamin überhaupt nicht, durch 0,17 % S mäßig, durch 0,17 % S + 0,43 %  $(C_6H_5)_2NH$  vielleicht in etwas höherem Grade

verbessert wird. Um dem Einwand zu begegnen, daß sich bei einer Synthesetemperatur von 95° C das Phenthiazin nicht bilden könnte, wurde als obere Schicht in Versuch 5, und zwar ohne erneuten Zusatz von  $AlCl_3$ , 1 Std. auf 180° erhitzt. Die Alterungsfestigkeit, gemessen gegen Sauerstoff bei 160°, wurde zwar gesteigert, erreichte aber bei den gewählten Bedingungen durchaus nicht die Wirkung des unabhängig von der Synthese gesondert hergestellten reinen Phenthiazins.

	<u>Schwefel + Diphenylamin</u>		<u>Phenthiazin</u>
	- ob. Sch. 1 Std. 180°		rein
	<u>Nr. 2</u>	<u>Nr. 3</u>	<u>Nr. 4</u>
$O_2$ verbr.	4,6 %	3,2 %	0 %
+ V50	25 %	16 %	3 %
VZ	12,7	9,9	1,3

Vir schließen aus diesem Befund, daß der Ersatz des Phenthiazins durch seine Bildungstoffe mit einer Verminderung des Stabilisierungseffektes verbunden ist, selbst wenn man die obere Schicht noch einmal 1 Stunde auf höhere Temperatur erhitzt.

#### Anlage 2

Zusatz von 0,5 % fertigen Phenthiazin bzw. seinen Bildungskomponenten zu Crackbenzin und Erhitzen der gebildeten oberen Schicht nach Zugabe von  $AlCl_3$ .

Dem Crackbenzin waren vor der Polymerisation 0,17 % S + 0,43 %  $(C_6H_5)_2NH$  zugesetzt worden; um die Bildung von 0,5 % Phenthiazin zu begünstigen, wurde die entstandene obere Schicht mit 0,1 % frischem  $AlCl_3$  versetzt und 2 Std. auf 150° erhitzt. Überraschenderweise blieb die erwartete Steigerung der Alterungsfestigkeit aus; die Nachbehandlung der oberen Schicht bei 250° führte sogar zu einer Verschlechterung der Zahlenwerte. Auch in dieser Reihe erwies sich Phenthiazin als weit überlegen selbst wenn es in Form der Rohschmelze zur Anwendung kam.

Es steht demnach fest, daß Phenthiazin nicht ohne weiteres durch ein äquimolekulares Gemisch von Schwefel und Diphenylamin ersetzt werden kann.

Die Versuche der restlichen Anlagen 3-5 bezwecken, den Zusatz von S +  $(C_6H_5)_2NH$  zu vergleichen mit Schwefel allein. Hierbei wurde die  $AlCl_3$ -Gabe bei der oberen Schicht erhöht und damit die  $AlCl_3$ -Nachbehandlung gegenüber der Inhibitorwirkung mehr und mehr in den Vordergrund geschoben.

#### Anlage 3

Zusatz von 0,1-0,5 % S, bzw. auch Diphenylamin, zu Crackbenzin vor der Synthese und Erhitzen der oberen Schicht 2 Std. auf 200° nach Zugabe von 0,17 %  $AlCl_3$ .

Die Beschreibung des jeweils ersten Versuches soll den Charakter der beiden hier aufgeführten Reihen erläutern.

Versuch 19: Man versetzt das Benzin mit 0,5 % S + 1,32 %  $(C_6H_5)_2NH$  sowie  $AlCl_3$  und gewinnt durch Polymerisation bei 95°

eine obere Schicht, diese wird nach Zugabe von 0,17 %  $AlCl_3$  2 Std. auf  $200^\circ$  erhitzt, dann in der üblichen Weise antschlört und destilliert.

Bei Versuch 10 wird nur Schwefel, kein Amin zugesetzt. Sonst ist der Ablauf der gleiche wie 9.

Setzt man den Schwefel (bzw. die äquimolekulare Menge des Amins) von 0,5 % auf 0,3 % und 0,1 % herab, so geht auch die Aufbesserung der Alterungsfestigkeit erheblich zurück; werden die Öle bei  $160^\circ$  mit Sauerstoff gealtert, so beträgt z.B. die VZ bei

	0,5 % S	0,3 % S	0,1 % S
mit Amin	2,0	8,6	30,9
ohne "	6,4	19,3	28,5

Ein Sondereffekt des Aminzusatzes ist nicht festzustellen. Die verschiedenen analytischen Werte der gealterten Öle reihen sich parallel immer in dieselbe Größenordnung ein.

Anlage 4

Zusatz von 0,1-0,5 % S, bzw. auch Diphenylamin zu Crackbenzin vor der Synthese und Erhitzen der oberen Schicht 2 Std.  $200^\circ$  nach Zugabe von 1%  $AlCl_3$ .

Die Versuche haben den gleichen Aufbau und Ablauf wie die in Anlage 3 geschilderten. Der einzige Unterschied besteht darin, daß den oberen Schichten nicht 0,17 %, sondern 1%  $AlCl_3$  zugesetzt wurde. Diese ausgesprochene Betonung der  $AlCl_3$ -Nachbehandlung hatte 2 Folgen: 1. die Stabilität erreichte in beiden Reihen, mit bzw. ohne Amin, einen sehr hohen Wert; 2. der Zusatz von 0,1 % S erwies sich als durchaus genügend. Betrachten wir bei den gealterten Ölen z.B. die Werte für die Eindickung und die VZ:

+ V50	bei 0,5 % S	0,3 % S	0,1 % S
mit Amin ca.	5 %	6 %	1 %
ohne " ca.	0 %	2 %	3 %
V Z			
mit Amin	1,2	0,40	0,36
ohne "	0,53	0,29	0,88

So vorzüglich diese Zahlenwerte sind, bleibt doch zu bedenken, daß die Clausbeute bei Zusatz von 1 %  $AlCl_3$  zur oberen Schicht bedingt durch Neubildung von Kontaktöl und durch Cracking, eine gewisse Minderung erfährt.

Anlage 5

Vergleich von zwei längeren Synthesereihen 1) mit wenig S + Amin, 2) mit wenig S allein.

Die bisherigen Versuche - Anlage 1-4 - waren stets mit Frischaluminiumchlorid angesetzte Einzelsynthesen, bei denen also das anfallende Kontaktöl nicht wieder benutzt wurde. Um vielleicht doch noch einen Einfluß des Diphenylamins sichtbar zu machen, führten wir gemäß Anlage 5 eine längere Reihe von je 10 Synthesen mit und ohne  $(C_6H_5)_2NH$  durch. Die Zusätze entsprechen den Mengen, die zur Bildung von 0,2 % Phanthiasin



erforderlich sind.

Wie aus den Zahlenwerten der Vergleichsversuche hervorgeht, entscheidet über die Alterungsfestigkeit nicht die Anwesenheit des Amins, sondern die Intensität der  $AlCl_3$ -Nachbehandlung, d.h. die Höhe des  $AlCl_3$ -Zusatzes zur oberen Schicht. Tatsächlich ist, daß bei 1 %  $AlCl_3$  die geringfügige Menge von 0,07 % S genügt, um ein hochstabiles Öl zu erzeugen. Demgegenüber ist die verbessernde Wirkung des Amins als sehr klein anzusehen.

	<u>S allein</u> ob. Sch. 1 % $AlCl_3$ Ø 3 Synth.	<u>S + Amin</u> ob. Sch. 1 % $AlCl_3$ Ø 2 Synth.
$O_2$ verbr.	0,3 %	0 %
+ $V_{50}$	2,7	0,8
$H_2O$	0,5	0,-

Zusammenfassung

Vergleichsversuche zeigen, daß Phenthiakin nicht ohne wesentliche Verminderung des Stabilisierungseffektes durch seine Bildungskomponenten ersetzt werden kann, selbst wenn man die erhaltene obere Schicht für sich oder mit kleinen Mengen  $AlCl_3$  einige Zeit auf 200° erhitzt. Erst wenn man 1 %  $AlCl_3$  der oberen Schicht zufügt und so die Wirkung des Inhibitors mit der  $AlCl_3$ -Nachbehandlung kombiniert, erhält man mit S +  $(C_6H_5)_2NH$  oder auch mit S allein hochstabile Öle. Es genügen dann schon 0,07 % S. Ein Sondereffekt des Diphenylamins war praktisch nicht festzustellen.

Die Versuche werden in einer bestimmten Richtung noch weiter fortgeführt, die aussichtsreich zu sein scheint. Nach Abschluß der Versuche werden wir ergänzend berichten.

Anlagen.

*Rubigen Aktiengesellschaft*  
*Wabmann-Kolten*

Vergleich: Zusatz von 0,5% fertigem Phenthiazin bzw. seinen Bildungskomponenten zu Crackbensin vor der Polymerisation. Eventuellfalls obere Schicht erhitzen.

Das Crackbensin wurde mit dem betreffenden Zusatz und 4 - 5% Al Cl<sub>3</sub> 6 Std. 95° polymerisiert. Bei Versuch 5 erfolgte eine 1 stündige Erhitzung der erhaltenen oberen Schicht auf 180°.

S + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH

3290

	Diphenylamin	Schwefel	Schwefel +	Diph.amin ab.Sch.180°	Phenthiaz. rein
Versuch Nr.	3	1	2	5	4
Zusatz zu 100. Bz.					
Diphenylamin	0,43%	-	0,43%	0,43%	-
Schwefel	-	0,17%	0,17%	0,17%	-
Phenthiazin	-	-	-	-	0,5%
obere Schicht	direkt ent- chloren	direkt ent- chloren	direkt ent- chloren	1 Std. 180°	direkt ent- chloren
n - Öl V 50	11,0°	10,1°	7,7°	8,5°	10,2°
" S lt. Cu T.120	-	Spuren	frei	frei	Spuren
Conradson	0,04%	0,04%	0,05%	0,05%	0,07%
Alterung O <sub>2</sub> 6 Std. 160°					
O <sub>2</sub> verbr.	17,2%	6,1%	4,6%	3,2%	0%
+ V 50	179%	38%	25%	16%	3%
VZ	59	20	12,7	9,9	1,3
H <sub>2</sub> O	12,7	5,	4,4	3,1	1,-
Conradson	1,06%	0,72%	0,56	0,34	0,14

Vergleich: Zusatz von 0,9% festem Phentiazin bzw. seinen Bildungs-  
 Komponenten zu Crackbenzin und Erhitzen der gebildeten oberen Schicht  
 nach Zugabe von  $AlCl_3$ .

Crackbenzin 5566 wurde mit 4%  $AlCl_3$  + 0,17% S + 0,43%  $(C_6H_5)_2NH$   
 6 Std. auf 95° erhitzt. Die gebildete obere Schicht wurde nach Zusatz  
 von 0,1%  $AlCl_3$  auf 150° bzw. 250° erhitzt, dann wie üblich entchloriert  
 und destilliert. Als Vergleich diente Versuch 9 = Zugabe von  
 Phentiazin = Rohschmelze,

	6		Phentiazin zum Bs.
	8 + $(C_6H_5)_2NH$ zum Bz.ob.Sch. mit $AlCl_3$ erhitzen auf 150°	8 auf 250°	
Zusatz zum Benzin	0,17% S	0,17% S	0,6% Roh- schmelze
" " " "	0,43% Diph.am.	0,43% Diph.am.	
obere Schicht erhitzen	mit	mit	-
	0,1% $AlCl_3$	0,1% $AlCl_3$	-
	2 Std. 150°	2 Std. 250°	-
n - Öl v 50	8,8°	8,3°	10,-°
" S lt. Ca T. 120°	Spuren	Spuren	Spuren
" Conradson	0,05%	0,05%	0,10%
<b>Alterung <math>O_2</math> 6 Std. 160°.</b>			
$O_2$ verbr.	5,2%	8%	0%
+ v 50	16%	37%	2%
VZ	14,8	23,9	1,5
$H_2O$	3,6	6,6	1,1
Conradson	0,34%	0,59	0,23%

Zusatz von 0,1 - 0,5 % S bzw. auch Diphenylamin, zu Crackbenzin vor der Synthese und Erhitzen der oberen Schicht 2 Std. 200° nach Zugabe von 0,17 %  $AlCl_3$ .

Das Crackbenzin wurde nach Zugabe von 4 %  $AlCl_3$ , S bzw.  $(C_6H_5)_2NH$  6 Std. bei 95° polymerisiert, die erhaltene obere Schicht nach Zusatz von 0,17 %  $AlCl_3$  2 Std. auf 200° erhitzt.

3390

	S und $(C_6H_5)_2NH$ zum Bz.			S allein zum Bz.		
	0,5 % S	0,3 % S	0,1 % S	0,5 % S	0,3 % S	0,1 % S
Versuchs Nr.	39	23	22	30	21	18
zum Bz. S	0,5 %	0,3 %	0,1 %	0,5 %	0,3 %	0,1 %
" $(C_6H_5)_2NH$	1,32 %	0,79 %	0,26 %	-	-	-
n-Öl V <sub>50</sub>	6,3°	8,9°	13,5°	8,1°	9,6°	11,8°
S lt. Cu F-120	frei	frei	frei	Spuren	Spuren	Spuren
Conradson	0,12 %	0,07 %	0,04 %	0,05 %	0,08 %	0,05 %
Jodzahl	106	-	-	83	-	-
Alterung O <sub>2</sub> 6 Std. 160°						
O <sub>2</sub> verbr.	0,2 %	1,9 %	7,3 %	1,1 %	1,0 %	7,4 %
+ V <sub>50</sub>	8 %	11 %	61 %	14 %	8 %	50 %
VZ	2,0	8,6	30,9	6,4	19,3	28,5
H <sub>2</sub> O	0,5	4,0	6,6	2,7	2,7	6,2
Conradson	0,19 %	0,30 %	0,35 %	0,23 %	0,37 %	0,70 %

Zusatz von 0,1 - 0,5 % S bzw. auch Diäthylamin zu Crackbenzin vor der Synthese und Erhitzen der oberen Schicht 2 Std. 200° nach Zugabe von 1 %  $AlCl_3$ .

Das Crackbenzin, meist Fraktion 60 - 200°, wurde nach Zugabe von 1 %  $AlCl_3$  ferner S, gegebenenfalls auch  $(C_6H_5)_2NH$  6 Std. bei 95° polymerisiert, die erhaltene obere Schicht nach Zusatz von 1 %  $AlCl_3$  2 Std. auf 200° erhitzt.

3390

	S und $(C_6H_5)_2NH$ zum Bz.			S allein zum Bz.		
	0,5% S	0,3% S	0,1% S	0,5% S	0,3% S	0,1% S
Versuchs-Nr.	39	38	42	36	35	44
Crackbenzin	60-200°	60-200°	undest.	60-200°	60-200°	60-200°
" Zusatz S	0,5 %	0,3 %	0,1 %	0,5 %	0,3 %	0,1 %
" " $(C_6H_5)_2NH$	1,32 %	0,79 %	0,26 %	-	-	-
n-51 V <sub>50</sub>	9,8°	9,1°	10,6°	10,0°	8,6°	10,4°
S lt. Cat. 120	frei	frei	Spuren	frei	frei	frei
Conradson	0,26 %	0,24 %	0,13 %	0,20 %	0,17 %	0,16 %
Jodsahl	42	18	13	23	16	12
Alterung O <sub>2</sub> 6 Std.	160°					
O <sub>2</sub> verbr.	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,2 %
+ V <sub>50</sub>	5 %	6 %	1 %	0 %	2 %	3 %
VZ	1,2	0,40	0,36	0,53	0,29	0,88
H <sub>2</sub> O	0,3	0,-	0,05	0,1	0,2	1,-
Conradson	0,43 %	0,27 %	0,19 %	0,22 %	0,19 %	0,21 %

Vergleich von zwei höheren Syntheserufen: 1) mit wenig Schwefel und Diphenylamin, 2) mit wenig Schwefel allein.

Reihe 1) 10 Synthesen; Zugabe von 0,07 % S u. 0,17 % (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH vor der Polymerisation 7 Std. 95°, obere Schicht mit AlCl<sub>3</sub> 2 Std. auf 200° erhitzen.

Reihe 2) 10 Synthesen; Zugabe von 0,07 % S allein zum Benzol; obere Schicht mit AlCl<sub>3</sub> 2 Std. auf 200° erhitzen.

3429

obere Schicht Zusatz zum Bz.	kein AlCl <sub>3</sub>		+ 0,5% AlCl <sub>3</sub>		+ 1 % AlCl <sub>3</sub>	
	S. + D.	S allein	S allein	S. + D.	S allein	
obere Schicht	direkt	direkt	+ 0,5 %	+ 1 %	+ 1 %	
	entchlor-	entchlor-	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	
	ren	ren	2 h 200°	2 h 200°	2 h 200°	
Mittel aus-Synthese	5	V	VII, IX	8, 10	IV, VIII, I	
n-Öl V <sub>50</sub>	12,4°	11,8°	10,4°	12,6°	12,3°	
" S lt. CuT, 120	frei	frei			frei	
" Conradson	0,05 %	0,06 %	0,07 %	0,26 %	0,19 %	
Jodzahl	65	65	79	17	17	
Alterung O <sub>2</sub> 6 Std. 160°						
O <sub>2</sub> verbr.	5,6 %	10,2 %	9,7 %	0 %	0,3 %	
+ V <sub>50</sub>	48 %	70 %	61 %	2 %	4 %	
VZ	20,5	27,2	23,4	0,8	2,7	
H <sub>2</sub> O	6,-	7,4	6,1	0,-	0,5	
Conradson	0,65 %	0,75 %	0,84 %	0,30 %	0,29 %	

18. März 1943

Herren Professor M a r t i n  
Dr. H a g e m a n n  
Dir. Alberts  
Dr. S c h u f f  
Dr. G o e t h e l

Technische Massnahme zur Gewinnung eines niedrigviscosen  
Rückstandsöles.

Bei der Ölsynthese wird die Frage, ob ein niedrig- oder hochviscoses Öl entsteht, massgeblich durch die Temperatur beeinflusst, die zur Beginn der Ölbildung herrscht. Je höher diese Temperatur liegt, umso mehr senkt sich im allgemeinen die Viscosität des erhaltenen n-Öles. Wo also die Herstellung eines dicken Öles beabsichtigt ist, wird man möglichst bei tiefer Temperatur arbeiten, gegebenenfalls dann diese steigern, um die Polymerisationsvorgänge zu beschleunigen, bzw. den Umsatz zu Ende zu bringen.

Geht es aber um die Gewinnung eines dünnen Öles, so muss gerade der Beginn der Ölbildung in ein höheres Temperaturgebiet fallen. Ferner muss vermieden werden, dass das frische  $AlCl_3$  in seiner Gesamtheit auf das Benzin spontan zur Wirkung kommt; diese katalytische Wirksamkeit ist vielmehr möglichst durch allmähliche Zugabe zu verteilen und abzuschwächen.

Wir sind diesen beiden Forderungen durch eine Massnahme gerecht geworden, die sich im Kleinen sehr gut bewirkt hat und die Durchführung ~~ausserhalb~~ von Betriebsversuchen unseres Erachtens durchaus lohnt.

Man legt in dem Synthesegefäss eine bestimmte Kontaktölmenge vor = 50 % des zu verarbeitenden Benzins, setzt nur einen Teil des erforderlichen Frischaluminiumchloride zu, zum Beispiel die Hälfte, erhitzt auf ca 100° C und lässt nun das zu polymerisierende Benzin allmählich innerhalb einiger Stunden unter Aufrechterhaltung der obigen Temperatur zufließen. Ist die Hauptreaktion verklungen, so füllt man das nor

fehlende  $\text{AlCl}_3$  nach und rührt solange bei  $100^\circ$ , bis die Umsetzung beendet ist.

Die ersten Kleinversuche, bei denen das eingesetzte Kontaktöl mehrere Male nacheinander in der obigen Weise verwandt wurde, verliefen überaus günstig und erfolgversprechend:

Ausgangsmaterial: Crackbenzin 3477, neutralisiert und mit Tonsil geklärt; 69,5 % Olofine.

Synthese: vorgelegt 600 g Kontaktöl + 15 g  $\text{AlCl}_3$ , auf  $100^\circ$  erwärmt  
Zulauf 1200 g Benzin in 2 Std.  
dann 15 g  $\text{AlCl}_3$  zusetzen, weitere 6 Std. bei  $100^\circ$  rühren

erhaltenes n-Öl:  $V_{50} = 5,9$  bis  $6,7^\circ\text{E}$

VPH = 1,73

Flp =  $234^\circ$

Stockp. =  $-53$  bis  $-55^\circ$

Jodz. = 80

Ausbeute: n-Öl = 57,7 %

Vak. Dest. II = 8,5 %

Man erhält also ein besonders niedrigviscoses n-Öl, dessen Viskosität  $V_{50} = \text{ca } 6^\circ\text{E}$  und dessen Flammpunkt  $234^\circ(1)$  beträgt.

~~Es wird also möglich sein, je nach den gestellten analytischen Anforderungen noch einen Teil des Vak. Destillates II diesem Öl beizufügen.~~



Abt.: HL - 01/Ps  
J.-Nr. 43/3/3

15. März 1943

Herren: Professor Martin  
Dr. Ragemann  
Hr. Alberts  
Dr. Schuff  
Dr. Goethel

Versuche zur Herabsetzung der Synthesedauer bei  
der Schmierölproduktion.

In den nachfolgenden Versuchen beschäftigten wir uns mit der Frage, ob und wie weit die Zeitdauer unserer Synthese, ohne Schaden für die Produktion, herabgesetzt werden kann.

Nach der Arbeitsregel, die uns der Betrieb vor Beginn dieser Versuche übermittelt, beansprucht die Durchführung der Synthese 14 Stunden, d.h.

1 Std.	40°
2 "	60°
4 "	80°
7 "	100°

14 Stunden Gesamtdauer

In insgesamt 74 Synthesen, die auf den Anlagen 1-5 zusammengestellt sind, haben wir die Dauer der Ausbildung mehr oder weniger verkürzt. Diese Vielzahl schien uns notwendig, um die bei einem Einsatz von nur 700 g Crackbenzin unvermeidlichen Schwankungen des einzelnen Kleinversuches in einer längeren Reihe auszugleichen.

Als Ausgangsmaterial dienten nacheinander 3 unter sich sehr ähnliche normale Crackbenzine des Betriebes mit folgenden Hauptdaten:

	<u>Nr. 3449</u>	<u>3460</u>	<u>3477</u>
siedet ab	55°	50°	45°
Engleranalyse 95%	218°	227°	220°
Siedekennziffer	156,7	172,4	155,8
d20	0,730	0,735	0,731
Gleifingehalt	67 %	66 %	69 %
NZ	0,11	0,26	0,14
VZ	0,27	0,26	0,16

Da also das Benzinkmaterial wechselte und die Versuche sich über einen Zeitraum von 2 Monaten hinsogen, war es notwendig, jede in der Zeitdauer verkürzte Reihe nach stets parallel

geführten 14 stündigen Synthesen zu bewerten. Das Benzol wurde mit KOH kalt neutralisiert und desgleichen kalt mit Tonasol geklärt, ferner das anfallende Kontaktöl immer wieder verwendet. Es entstanden so 2 geschlossene Reihen 1) Nr.1-36 = 14 stündige Synthesen  
2) Nr.I-XXVIII = Synthesen von kürzerer Polymerisationsdauer.

Sobald das Kontaktöl die Menge von 350 g erreicht hatte, entsprechend der Hälfte des Benzolansatzes, wurde der durch Neubildung eingetretene Überschuss entfernt, d.h. die Katalysatormenge konstant erhalten.

Als Dauer der Synthese wählten wir 3, 4, 6 und 7 Std. Fassen wir die Ergebnisse, wie sie auf den Anlagen 1-5 detailliert wiedergegeben sind, in einer kurzen tabellarischen Übersicht zusammen, so ergibt sich für die Hauptwerte: Ausbeute und Viskosität des n-les sowie für die Konzentration der nicht umgesetzten Olefine im Restbenzol folgendes Bild:

Anlage	Synthesen	Rest- olefine	n-C1	
			Ausbeute	v <sub>50</sub>
1	14 Std. 40,60,80,100°	4,7 %	53,4 %	16,40°
	3 Std. 9500	6,3 %	51,6 %	13,20°
	erreicht gegenüber 14 Std.	134 %	96,6 %	81 %
2	14 Std. 40,60,80,100°	5 %	54,7 %	15°
	4 Std. 40,60,80,100°	8,1 %	53,1 %	14,20°
	erreicht gegenüber 14 Std.	162 %	97,1 %	95 %
3	14 Std. 40,60,80,100°	4,3 %	55,5 %	15°
	6 Std. 40,60,80,100°	5,3 %	54,5 %	15°
	erreicht gegenüber 14 Std.	123 %	98,2 %	100 %
4	14 Std. 40,60,80,100°	6,6 %	61,- %	11,40°
	6 Std. 40,60, 100°	7,4 %	61,- %	11,-°
	erreicht gegenüber 14 Std.	112 %	100 %	96 %
5	14 Std. 40,60,80,100°	6,7 %	61,3 %	12,30°
	7 Std. 40,60,80,100°	6,1 %	61,3 %	13,10°
	erreicht gegenüber 14 Std.	91 %	100 %	107 %

Betrachten wir die erreichte Ausbeute an n-Bl als das Entscheidende, so besagen die aus den Reihen vorstehend erhaltenen Mittelwerte, dass nach 3-stündiger Synthese "erst" 96,6 % nach 4 Std. 97,1 % und nach 6 Std. 98,2 % des 14 Stundenwertes erreicht wurden. In diesen 6 Std. sind die Temperaturen etwa so aufgeteilt (Anl.3): 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 1 Std. 80°, 2 Std. 100°C. Erhöht man die Geschwindigkeit der Abilungsvorgänge durch Steigerung der Temperatur nach dem Verteilungsschema (Anl.4): 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 3 Std. 100°, so kann man die gleiche n-Blmenge erhalten, wie nach der auf 14 Std. abgestellten Arbeitsregel des Betriebes: 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 4 Std. 80°, 7 Std. 100°.

Anlage 5 gibt in seinen gut übereinstimmenden Ergebnissen die Bestätigung, dass offenbar die Dauer der Synthese von 14 auf 6 bis 7 Std., also auf rund die Hälfte abgekürzt werden kann.

Eine wichtige Voraussetzung für die Möglichkeit, in der gleichen Apparatur die Blproduktion auf das Doppelte zu steigern, ist unseres Erachtens eine starke Rührung des Reaktionsgemisches, die dauernd den Katalysator durch die gesamte Benzinschicht hindurch verteilt. - Fördernd wirkt naturgemäß auch eine Erhöhung des AlCl<sub>3</sub>-Zusatzes, die aber Kosten verursacht und vermieden werden muss, wenn ein Bl nicht zu hoher Viskosität angestrebt wird. In den vorliegenden Versuchen betrug die AlCl<sub>3</sub>-Gabe 2,5 gew. T/100 Benzin oder bei 68% Olefinen 3,7 gew. T/100 Olefine; diese Menge kann schon deswegen nicht als Überschuss gewertet werden, weil in 3 Synthesen Anteile des Kontaktöles vom Benzin aufgenommen wurden, also die Neubildung aussetzte. Die Bedeutung einer Temperaturerhöhung für den rascheren Ablauf der Polymerisationsvorgänge streiften wir bereits oben.-

Bemerkenswert war die Beobachtung, dass das Kontakt-Bl bei den 14 Std. dauernden Langsynthesen, etwa ab Versuch Nr.23, merklich eindickte. Offenbar wird der Kontakt durch die 7 stündige Erhitzung auf 100°, im offenen Gefäße jedenfalls, stärker beansprucht und verliert so seine leichte Beweglichkeit.

Zur Ergänzung des Gesamtbildes haben wir bei hoher Temperatur (95°C) noch einmal je 1 Synthese mit 3 Std. und 1 Std. durchgeführt (Anl.5, letzte Zeilen). Die Zahlen dieser Einzelversuche

zeigen, dass nach einer Stunde bereits etwa 95% des erreichbaren n-les fertig gebildet vorliegen. Die Synthese ist demnach als ein chemischer Prozess zu charakterisieren, der zunächst recht schnell, fast stürmisch verläuft, für die letzten Ausbeuteanteile aber eine ganz erhebliche Anzahl von Stunden benötigt.

Es erhebt sich noch die Frage, ob die analytischen Eigenschaften der Ole durch die Verkürzung der Synthesedauer etwa eine Schädigung erfahren. Diese Gefahr besteht offenbar nach den Zahlen der Anl. 6 nicht. Die Polhöhe, der Stockpunkt, auch der Conradson oder die Jodzahl etc. sind für die 14 Std. und 1 Std. Synthesedauer praktisch die gleichen.

Ebenso werden die Alterungswerte unter der Wirkung von 140° heissem Sauerstoff nicht beeinflusst.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Umfangreiche Versuchsreihen zeigen, dass die Synthesedauer, wenn die Temperatur fortschreitend von 40° auf 100° gesteigert wird, von 14 Std. auf 6 bis 7 Std. ohne Schaden für die Ausbeute oder die Qualität des Oles verkürzt werden kann. Es ist damit im Sinne der kriegsbedingten Forderung auf Leistungssteigerung eine wesentliche Erhöhung der Ölproduktion möglich.

Wurde ein neutralisiertes und mit Tonsil geklärtes Crackbenzin (69,5% Olerine) mit 2,5%  $AlCl_3$  im Dauerbetrieb 7 Std. lang nach dem Temperaturschema 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 1 Std. 80°, 3 Std. 100° gerührt, so fiel ein n-1 in der Ausbeute von 61,3% und der Viskosität  $V_{50} = 13,1^{\circ}$  an.

Es wurden nach 1 Std. Polymerisationsdauer etwa 95%, nach 3 Std. 96%, nach 4 Std. 97% der erreichbaren Ausbeute als n-1 von etwas geringerer Viskosität erhalten.

Anlagen.

*Blom*

Anlage 1.

Vergleich 14 Std. und 3 Std. Synthesedauer.

Das Ausgangsmaterial, Crackbenzin 3449, wurde kalt mit festem KOH neutralisiert und kalt mit Tomasil filtriert. Olefine=67 % Die Synthesen der Reihe 1), Nr. 1 bis 8 und folgende, dauerten jeweils 14 Stunden, die der Reihe 2), Nr. I-VIII, nur 3 Stunden. Das Kontaktöl der Synthese 8 diente dem Ansatz von Nr. 9 Anlage 2, das von VIII für Nr IX Aml. 2.

3459

lfd. Nr.	AlCl <sub>3</sub> je 100 g	Kont. I gebildet	Rest- olefine	Var. Ess- dilat II	n-1 Anzahl	v 50
<u>1) Lange Synthesedauer, 14 Std. 40°</u>						
1	4	14,3	-	-	-	-
2	3	6,7	5	4,-	57,9	16,1
3	3	6,1	6	3,8	51,1	14,9
4	3	6,2	7	4,9	49,8	15,9
5	3	5,-	6	4,-	53,1	14,5
6	2,5	2,-	3	2,6	56,6	16,6
7	2,5	4,-	3	2,-	55,-	16,4
8	2,5	0,4	3	1,8	57,3	16,2
Mittel	2,9	5,6	4,7	3,3	53,4	16,4°
<u>2) Kurze Synthesedauer, 3 Std. 95°</u>						
I	4	14,7	-	-	-	-
II	3	7,1	7	5,8	47,9	12,9
III	3	6,4	5	4,5	50,5	14,7
IV	3	7,8	8	3,6	48,9	13,6
V	3	5,5	6	4,2	50,6	12,5
VI	2,5	4,8	6	3,5	51,7	10,7
VII	2,5	4,-	5	4,2	55,4	14,2
VIII	2,5	3,4	5	3,1	55,5	14,1
Mittel	2,9	6,7	6,3	4,1	51,6	13,2°

Anlage 2.

Vergleich 14 Std. und 4 Std. Synthesedauer.

Das Ausgangsmaterial, Crackbenzin 1460, wurde neutralisiert und mit Tonsil kalt filtriert. Olefine = 66%. Die Synthesen der Reihe 1) Nr. 1 bis 16 und fg. dauerten jeweils 14 Std., die Synthesen der Reihe 2) in dem Abschnitt Nr. IX-XVI 4 Std. Weiterverwendung der Kontaktöle 16 und XVI vgl. Anlage 3

1459

lfd.Nr.	AlCl <sub>3</sub> je 100 BZ	Kont.-Öl gebildet	Rest- Olefine	Vak.Des- tillat II	n-1 Ausbeute	v <sub>50</sub>
<u>1) Lange Synthesedauer. 14 Std. = 1 Std. 40°. 2 Std. 60°. 4 Std. 80°. 7 Std. 100°</u>						
9	2,5	2,8	-	-	-	-
10	2,5	4,-	3	1,2	57,2	18,2
11	2,5	3,5	3	2,6	56,4	18,6
12	2,5	1,6	4	2,7	57,5	17,2
13	2,5	5,8	3	1,6	55,5	15,1
14	2,5	3,8	6	3,2	53,9	13,2
15	2,5	1,8	8	4,2	50,9	11,9
16	2,5	1,4	8	4,2	51,4	11,-
Mittel	2,5 %	3,1 %	5,-	2,8 %	54,7%	15,-°
<u>2) Kurze Synthesedauer. 4 Std. = je 1 Std. 40. 60. 80. 100°</u>						
II	2,5	7,-	6	1,7	54,3	15,-
X	2,5	6,5	10	3,3	51,9	16,9
XI	2,5	3,5	-	2,4	57,4	14,8
XII	2,5	5,-	8	2,5	53,6	15,6
XIII	2,5	4,5	7	2,2	55,3	15,8
XIV	2,5	2,2	10	7,2	49,4	12,4
XV	2,5	0,5	7	3,4	53,3	11,8
XVI	2,5	3,6	9	3,9	49,7	11,3
Mittel	2,5 %	4,1 %	8,1%	3,3%	53,1%	14,2°

Vergleich 14 Std. und 6 Std. Synthesedauer

Ausgangsmaterial war neutralisiertes Crackbenzin 3460 mit 66° Olefinen.- Die Synthesen der Reihe 1) Nr.1 bis 22 dauerten jeweils 14 Stunden, die Synthesen der Reihe 2) in dem Abschnitt Nr.XVII bis XXII 6 Stunden. Weiterverwendung der Kontakte 22 und XXII vgl. Anlage 4

3459

Ird.Nr.	Alkyl je 100 EE	Kont. 1 gebildet	Rest- olefine	Vak. Res- tillat II	n=1	
					Ausbeute	v <sub>50</sub>
<u>1) Lange Synthesedauer. 14 Std. = 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 4 Std. 80°, 7 Std. 100°</u>						
17	2,5	2,8	4	1,5	57,1	16,-
18	2,5	9,7	3	1,2	52,7	16,2
19	2,5	-0,1	5	2,-	57,3	13,9
20	2,5	2,9	5	2,7	55,7	14,4
21	2,5	3,3	4	3,1	55,3	15,5
22	2,5	1,6	5	2,7	55,1	13,9
Mittel	2,5 %	3,4 %	4,3 %	2,2 %	55,5 %	15,-

<u>2) Kurze Synthesedauer 6 Std. = 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 4 Std. 80°, 7 Std. 100°</u>						
XVII	2,5	4,6	5	1,7	56,-	16,2
XVIII	2,5	3,7	6	2,4	52,4	16,3
XIX	2,5	4,6	5	1,6	52,3	15,3
XX	2,5	2,6	5	2,9	55,6	13,4
XXI	2,5	2,4	6	3,-	55,-	15,1
XXII	2,5	3,9	5	2,-	55,7	14,-
Mittel	2,5 %	3,6 %	5,3 %	2,3 %	54,5 %	15,-

Anlage 4

Vergleich 14 Std. und 6 Std. Synthesedauer.

Ausgangsmaterial war neutralisiertes Crackbenzin 3477 mit 69,5% Olefinen.- Die Synthesen der Reihe 1 Nr. 1 bis 30 dauerten jeweils 14 Std., die Synthesen der Reihe 2) in dem Abschnitt XVII bis XXX 6 Std. Weiterverwendung der Kontaktöle 30 und III vgl. Anlage 5

3459

lfd.Nr.	AlCl <sub>3</sub> je 100 SZ	Kont.öl gebildet	Rest- olefine	Vsk.Des- tillat II	n-Öl Ausbeute	V <sub>50</sub>
<u>1) Lange Synthesedauer. 14 Std. = 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 4 Std. 80°, 7 Std. 100°</u>						
23	2,5	7,6	-	-	-	-
24	2,5	2,1	6	2,9	62,6	11,7
25	2,5	5,3	6	3,1	60,8	11,6
26	2,5	3,6	6	3,-	61,1	11,9
27	2,5	1,4	7	3,3	60,3	12,6
28	2,5	0,-	7	5,1	61,3	11,1
29	2,5	0,1	7	3,4	63,4	10,5
30	2,5	7,9	7	3,6	57,7	10,3
Mittel	2,5 %	2,8 %	6,6 %	3,5 %	61,- %	11,4°
<u>2) Kurze Synthesedauer. 6 Std. = 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 3 Std. 100°</u>						
XXIII	2,5	2,-	-	-	-	-
XXIV	2,5	2,4	7	3,4	61,7	12,2
XXV	2,5	6,-	7	3,9	60,-	10,8
XXVI	2,5	3,1	7	3,4	63,9	10,8
XXVII	2,5	1,3	8	5,-	60,6	12,-
XXVIII	2,5	9,1	9	4,2	56,6	10,7
XXIX	2,5	1,7	8	4,-	61,4	10,7
XXX	2,5	2,4	6	3,6	62,6	10,-
Mittel	2,5%	3,5%	7,4%	3,9%	61,- %	11,-°



Vergleich 14 Std. und 7 Std. Synthesedauer  
Reihe 2 Kurzsynthesen

Ausgangsmaterial war neutralisiertes Brackbonzin 3477 mit 69,5% Olefinen. Die Synthesen der Reihe 1) Nr. 1 bis 36 dauerten je 14 Stunden, die Synthesen der Reihe 2) in dem Abschnitt XXI bis XXVI 7 Stunden; anschliessend lief 1 Hr. XXVII 3 Stunden, Hr. XXVIII ca. 1 Stunde.

3459

lfd.Nr.	AlCl <sub>3</sub> je 100 HZ	Kont. 1 gebildet	Rest- olefine	Vak. Res- tillat II	n-1 Ausbeute	$\gamma_{50}$
<u>1) Lange Synthesedauer 14 Std. 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 4 Std. 80°, 7 Std. 100°</u>						
31	2,5	7,4	9	3,3	61,6	9,6
32	2,5	0,3	6	3,4	62,6	12,9
33	2,5	3,4	7	3,-	60,8	11,7
34	2,5	3,6	7	2,9	62,1	11,-
35	2,5	6,4	5	3,7	59,1	13,9
36	2,5	3,6	6	3,-	61,3	14,4
Mittel	2,5%	2,8%	6,7%	3,2%	61,3%	12,3°
<u>2) Kurze Synthesedauer 7 Std. 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 1 Std. 80°, 2 Std. 100°</u>						
XXI	2,5	0,-	6	3,6	61,2	11,8
XXII	2,5	1,6	6	3,1	62,-	12,5
XXIII	2,5	3,1	10	3,-	61,6	9,5
XXIV	2,5	7,4	4	2,3	50,-	14,2
XXV	2,5	4,1	5	3,3	61,3	15,4
XXVI	2,5	0,9	6	3,7	61,8	15,-
Mittel	2,5%	2,6%	6,3%	3,2%	61,3%	13,1°
<u>3) Noch kürzere Synthesen bei 95°</u>						
XXVII 3 Std.	2,5%	5,3%	8%	4,1%	58,-%	10,8°
XXVIII 1 Std.	2,5%	2,4%	10%	2,9%	58,8%	10,4°

Anlage 6

Analyse und Alterung von Rettsölen aus verschieden  
langen Synthesen.

	Synth.Dauer 14 Std.	Synth.Dauer 6 Std.	Synth.Dauer 3 Std.	Synth.Dauer ca. 1 Std.
<b>1) Analyse</b>				
d <sub>20</sub>	0,852	0,853	0,852	0,852
v <sub>50</sub>	11,1°	11,2°	10,8°	10,4°
VPH	1,64	1,63	1,63	1,64
Stockp.	-48°	-47°	-49°	-50°
Flammp.	244°	250°	253°	251°
Conradson	0,04%	0,05%	0,04%	0,03%
Jodzahl	64	71	70	64
EZ	0,01	0,03	0,01	0,01
VZ	0,04	0,04	0,04	0,02
<b>2) Alterung O<sub>2</sub>, 6 Std. 140°</b>				
O <sub>2</sub> verbr.	11,3%	11,7%	-	-
+ v <sub>50</sub>	123%	123%	-	-
NZ	17,6	16,1	-	-
VZ	38,-	39,1	-	-
+BK	1,12	1,15	-	-
H <sub>2</sub> O	6,3	7,7	-	-
Conradson	0,51%	0,36%	-	-

17. Februar 1943

Abt. HL - Ol./Fk.  
J.-Nr. 43/2/4.

Herren Professor M a r t i n  
Dr. H a g e m a n n  
Direktor A l b e r t s  
Dr. S c h u f f  
Dr. G o e t h e l  
Dipl.-Ing. Schayen

Über die ersten Ergebnisse der künstlichen Alterung von Ölen  
mit Druckluft bis 20 atü.

Zu der künstlichen Alterung äussert sich Kadmer in seinem Buch  
"Schmierstoffe und Maschinenschmierung" 1940 auf S. 145 wie  
folgt:

"Sie bezweckt, in verkürzter Zeit gegenüber normaler Beanspruchung die Öle, nach Massgabe ihrer Widerstandsfähigkeit und ihrer vermeintlichen Güte, zu innerem Verschleiss zu veranlassen. Man bedient sich in jedem Fall gesteigerter Temperaturen, um Veränderungen im untersuchten Schmieröl hervorzurufen, man bedient sich häufig der Behandlung mit bemessenen Mengen Luft oder Sauerstoff und wendet bei besonderen Verfahren auch noch die Erhöhung des Druckes oder die alterungsbeschleunigende Wirkung gewisser Metalle an."

Als normale Bedingungen benutzten wir bis jetzt die Anwendung von 160°C und die Einwirkung von 15 l/h reinem Sauerstoff unter Atmosphärendruck auf 150 g Öl für die Dauer von 6 Stunden. -

Schwierigkeiten bei der Schmierung der Luftkompressoren im Ammoniakbetrieb veranlassten uns, die Bedingungen für die Untersuchung der Öle im Laboratorium zu verschärfen. Da in diesen Maschinen Temperaturen von über 200° und Drucke bis 36 atü herrschen, schien es uns notwendig, die Alterung der Ölproben in einem Temperaturgebiet über 160°C und unter Druck zu vollziehen. In Annäherung an die betrieblichen Bedingungen und aus Sicherheitsgründen wurde nicht mehr reiner, unverdünnter Sauerstoff, sondern Druckluft gewählt.

In Anlehnung an die Alterungsapparatur entwickelten wir die Druckapparatur, die nun nicht mehr aus Glas, sondern aus Eisen aufgebaut werden musste. Als Werkstoff wurde für das eigentliche Oxydationsrohr ein Chrom-Molybdän-Wolframstahl von Krupp Marke FKDM 8 verwandt. Dieses vertikal angeordnete Rohr ist von einem geschlossenen luftleeren Wassermantel umgeben, der als Wärmeüberträger dient und durch Zuführung von elektrischer Energie hochgeheizt wird. Ist die Wasserfüllung des Mantels zum Sieden gekommen, so stellt sich entsprechend der Temperatur in dem geschlossenen Mantelsystem ein bestimmter Druck ein, der dazu benutzt wird, die bei der Oxydation der Ölprobe etwas auftretende Wärme automatisch durch entsprechende Kühlluftmengen zu kompensieren, so dass also die eingestellte Alterungstemperatur im Oxydationsrohr konstant erhalten bleibt. Zur Untersuchung kommen jeweils 200 g Öl. -

Beim Anfahren eines Versuches wird der Apparat unter Einleiten von Stickstoff so beheizt, und eingestellt, dass die vorgesehene Tempe-

ratur im Rohr bzw. der Druck des Gases unverändert bleibt. Nach der Entspannung soll die Stickstoffmenge 15 l je Std. betragen, Ist dieser Punkt erreicht, wird der  $N_2$  durch Luft ersetzt und während der 6-stündigen Oxydation die Abluft alle 15 Minuten auf ihren Gehalt an Restsauerstoff bzw.  $CO_2$  untersucht.

Wir bringen auf den beigefügten Anlagen 1 - 6 die Zahlenwerte, die wir bis jetzt bei der Untersuchung verschiedener Mineralöle und synthetischer Öle, vorwiegend bei  $200^\circ C$  und 20 atü, erhalten. Ein Abschluss durch eine eindeutige, überzeugende Auswertung konnte bisher schon deswegen nicht erreicht werden, weil es bei vielen Ölen an praktischen Beobachtungen und betrieblichen Erfahrungen, die sich aus einer längeren Schmierung von Kompressoren oder auch anderen Maschinentypen ergeben, fehlt. Auch sind wir uns klar darüber, dass das Verhalten eines Öles gegen Sauerstoff für die Beurteilung desselben zwar wichtig ist, dass aber auch ein alterungsfestes Öl als Schmiermittel aus anderen Gründen Mängel zeigen oder versagen kann. Ferner ist zu bedenken, dass eine Verschärfung der Bedingungen, hier durch Steigerung der Temperatur und des Druckes, besonders leicht zu einer Überspitzung führt, da bei keiner Methode des Laboratoriums die betrieblichen Bedingungen, auch eines Luftkompressors, exakt nachgeahmt werden können.

## 1. Druckalterung von Mineralölen bei $200^\circ C$ 20 atü.

### Anlage 1

Wie aus den unter "v" (=vor der Alterung) aufgeführten Analysen hervorgeht, handelt es sich bei den 8 untersuchten Mineralölyproben um ganz verschiedene Typen, namentlich hinsichtlich Viskosität und Conradsonrest. Die Marke Shell 3x ist gefettet, nimmt also schon aus diesem Grunde eine Sonderstellung ein. Die Öle sind auf der Anlage 1 nach steigender Sauerstoffaufnahme geordnet. Wie aus den Analysen der gealterten Proben ersichtlich ist, werden also alle Öle unter den gewählten Bedingungen:  $200^\circ C$  20 atü Luft-Partialdruck des Sauerstoffs demnach 4 atü- merklich angegriffen. Schon die analytische Auswertung wird nun dadurch erschwert, dass die verschiedenen Analysenwerte wie Eindickung,  $V_2$ , Conradson etc. mit steigendem  $O_2$ -Verbrauch nicht in der gleichen mengenmässigen Reihenfolge verändert werden. Nicht einmal die gebildete  $CO_2$  geht mit der gemessenen  $O_2$ -Aufnahme konform. Alles in allem erleidet wohl Grünring die geringsten chemischen Veränderungen und kann auch seiner Ausgangsanalyse nach als Spitzenwert gelten.

Vielleicht spielt bei der Eindickung auch die ursprüngliche Viskosität der eingesetzten Ölprobe eine Rolle; denn im allgemeinen nimmt die  $V_{50}$  um etwa 8 - 7 E zu. Bei Grünring beträgt diese Zunahme nur 2,9 E, bei dem Fabrikat der Nerag dagegen ca. 15 E.

Um die Reproduzierbarkeit der Methode zu prüfen, haben wir das Grünringöl in 3 Parallelversuchen gealtert und fanden eine verhältnismässig geringe Streuung:

O <sub>2</sub> verbr. l	CO <sub>2</sub> l	+ V <sub>50</sub>	NZ	VZ	Conradson
5,14	0,82	3 %	2,7	5,9	0,62
5,16	1,21	8 %	3,5	6,-	0,75
5,79	1,23	28 %	5,1	7,7	0,81
Ø 5,36	1,09	13 %	3,8	6,5	0,73

Was die Bedeutung der ermittelten Alterungswerte für die Praxis betrifft, so ist ein Urteil zur Zeit noch nicht möglich, da, wie oben angeführt, die Öle nur zum Teil an Maschinen systematisch und parallel zur Laboratoriumsuntersuchung als Schmiermittel ausprobiert wurden. Als besonders brauchbar erwies sich vor dem Kriege der pennsylvanische Brightstock; beachtlich ist, dass gerade dieses Öl nicht an der Spitze der Alterungsteste, sondern auf Grund seines O<sub>2</sub>-Verbrauches an 4. Stelle steht. - Was die Methode Tyool betrifft, so stammt die vorliegende Probe noch aus älteren Lieferungen; im Verlauf des Krieges sind unter diesem Namen Mischungen von sehr wechselnder Qualität geliefert worden. Tyool war nach Angabe des Kompressorenhauses in seiner Schmierwirkung an sich, nicht zu beanstanden. Betriebsstörungen traten vielmehr dadurch auf, dass Produkte der Oxydation, also nicht Ölteile als solche, mit der Luft aus dem Kompressor in die Trenner eingeschleppt wurden und die Böden verlegten. Da es sich um prozentual kleine Mengen handelt, ist die experimentelle Erfassung dieser Erscheinungen sehr erschwert.

## 2. Mischungsdiagramm Grünring-synthetisches Flugöl.

### Anlage 2

Verschiedene Mischungen von Grünring mit einem normalen Rückstandsöl RCH gleicher Viscosität wurden ebenfalls mit Druckluft von 20 atü 6 Std. bei 200° gealtert. Dieselben Proben haben wir lt. Bericht vom 20. Dezember 42 der Einwirkung von unverdünntem Sauerstoff bei 160° während des gleichen Zeitraumes ausgesetzt. Es fällt auf, dass auch bei der Druckalterung der erwartete stetige Übergang der Analysenzahlen von dem stabilen Mineralöl zum O<sub>2</sub>-empfindlichen Syntheseöl ausbleibt. Während bei der Behandlung mit Sauerstoff 160° Grünring ohne Schaden mit der gleichen Menge Polymerisat vermischt werden kann, steigt dieser Betrag bei der Alterung mittels Druckluft 200° auf den 3-fachen Betrag d.h. ein Gemisch von 25 % Grünring mit 75 % synth. Flugöl ergab lt. Anlage 2 noch dieselben massigen Verschiebungen in Eindickung, NZ, VZ wie reines Grünring. Unsere normale O<sub>2</sub>-Alterung ist demnach empfindlich und gibt stärkere Veränderungen des Oles. Vergleichsweise erhalten wir bei Untersuchung des synthetischen Oles V<sub>50</sub> = 21,7°.

	nach Alterung O <sub>2</sub> 160°	nach Alterung Druckluft 20 atü 200°
Eindickung	+ 134 %	+ 16 %
NZ	18,7	10,9
VZ	38,2	21,8

3. Einfluss des Inhibitors Phenthiazin auf die O<sub>2</sub>-Stabilität  
einiger hochviscoser synthetischer Rstdsöle.

Anlage 3 bis 5.

Verglichen wurden zunächst bei verschiedenen Drucken und Temperaturen 2 Flugöle, die im Rahmen des Japanvertrages aus Crackbenzin, Rückstandsöl > 150°, also aus langen Ketten, hergestellt waren. Das eine Öl - K 1879 Anlage 3 - war nicht inhibiert, das andere - K 1880 Anlage 4 - hatte vor der Polymerisation einen Zusatz von 0,2 % Phenthiazin erfahren. -

Dass der Inhibitor das Öl verbessert hat, wird ersichtlich, wenn man die bei 180° 10 atü gealterten Öle vergleicht:

	<u>K 1879 ohne Inhib.</u>	<u>K 1880 mit Inhib.</u>
O <sub>2</sub> verbraucht	12,35 l	0,47 l
CO <sub>2</sub> gebildet	1,22 l	0,15 l
Eindickung	35 %	ca. 2 %
VZ	18,1	0,82
Flammpkt. fällt	103°C	0°C.

0,2 % Phenthiazin schützen also bei 180° 10 atü das synthetische Öl noch recht gut. Dagegen wird auch dieses Öl bei 200° 20 atü ganz erheblich durch Druckluft angegriffen (Anl. 4, letzte Zeile):

	<u>O<sub>2</sub></u>	<u>CO<sub>2</sub></u>	<u>+ V<sub>50</sub></u>	<u>VZ</u>	<u>Conradson</u>
Öl K 1880 bei 200° 20 atü 6 Std. gealtert)	11,83 l	1,93 l	18 %	21,-	1,21 %

Ganz ähnliche Zahlen ergibt das auf Anlage 5 zuerst aufgeführt ebenfalls durch 0,2 % Rohphenthiazin geschützte Öl. In Übereinstimmung mit dem Alterungsbeobachtung wurde im Betrieb (Kompressorenhaus) festgelegt, dass sich dieses inhibierte Öl für die Schmierung der Luftkompressoren nicht eignet.

Günstiger fallen die Druckteste aus, wenn man lt. Anl. 5 dem fertigen Öl 0,5 % Inhibitor zusetzt oder gar das Phenthiazin 2mal zugibt 1) vor der Synthese 2) nach Destillation des fertigen Öles. Ein solches Öl, das mit einer Viscosität V<sub>50</sub> = 29,9° eingesetzt wurde, ergab bei der Alterung 200° 20 atü (Anl. 5 letzte Zeile):

	<u>O<sub>2</sub></u>	<u>CO<sub>2</sub></u>	<u>+V<sub>50</sub></u>	<u>VZ</u>	<u>Conradson</u>
2mal inhibiertes Öl ) 400 l 1409/7 )	4,12 l	0,84 ltr.	5 %	4,5	0,40 %

Diese Qualität entspricht also analytisch dem Grünring. Allerdings liegen praktische Erfahrungen über die Schmierwirkung dieses Materials im Luftkompressor nicht vor.

4. Untersuchung einiger geschwefelter Öle bei 200°

Anlage 6.

Ein Sondereffekt wird bei der Synthese erreicht, wenn man dem Crackbenzin vor der Polymerisation etwas Schwefel zusetzt und die erhaltene obere Schicht erneut in Gegenwart von frischem  $AlCl_3$  auf 200° erhitzt. (vgl. unseren Bericht vom 29.12.42). 2 Typen dieser Gruppe wurden nun der Druckalterung ausgesetzt:

1) Geht man von dem undestillierten Crackbenzin aus, das also in breiter Siedefolge die Kohlenwasserstoffe  $C_4$  bis  $C_{13}$  enthält, so ergibt die Druckalterung 6 Std. 200° 20 atü<sup>4</sup> im wesentlichen nach Anl. 6 folgende Werte:

Öl aus: undestill. ) Benzin + 0,5 % S. ) ob.Schicht nachbeh.)	$O_2$	+ V <sub>50</sub>	VZ	Conradson
	11,31	9 %	10,2	0,96 %

2) setzt man dagegen in die Ölsynthese die Benzinfraktion 135 - 200 d.h. in etwa die Kohlenwasserstoffe  $C_9$  bis  $C_{11}$  ein, so erhält man in Form dieser geschwefelten,  $AlCl_3$ -nachbehandelten Rückstandsöle Produkte von hervorragender  $O_2$ -Stabilität. Sie zeigen nach der Alterung mit Druckluft von 20 atü bei 200° noch geringere Veränderungen als Grünring!

	$O_2$	$CO_2$	+ V <sub>50</sub>	VZ	Conradson
3390/46 = 0,1 % S	2,51	0,42	2 %	2,20	0,32 %
3390/47 = 0,5 % S	2,53	0,43	4 %	2,86	0,44 %
Grünring Ø	5,36	1,09	13%	6,5	0,73 %

Wir brachten diese guten Ergebnisse bereits in dem eben erwähnten Bericht vom 29. 12. 42 S. 5.

5. Einfluss einer weiteren Temperatursteigerung über 200° hinaus.

Wir erhöhten bei der Druckluftalterung sowohl für Grünring wie für das unter Abschnitt 3 beschriebene, 2mal inhibierte technische Produkt die Temperatur von 200 aus 220° und beobachteten eine starke Zunahme in der analytischen Veränderung der Öle:

	$O_2$	+ V <sub>50</sub>	VZ	Conradson
Grünring 200°	5,16	8 %	5,9	0,81 %
" 220°	12,1	15	14,9	1,47 %
2mal inhib. ) synth. Öl )	200° 4,12 220° 15,8	5 % 13 %	4,5 18,5	0,40 1,27

Demnach spielt auch im Betriebe wohl die Temperatur eine bedeutende Rolle für das Versagen oder erfolgreiche Wirken eines Schmiermittels. Auch nach der Auffassung des Betriebes ist Viel gewonnen, wenn es gelingt, in den Kühlern und im Zylinder des Luftkompressors die Kompressionswärme gut abzuführen und so die starke Überhitzung der bewegten Teile zu dämpfen.

#### Zusammenfassung.

Es wurden in einer neu geschaffenen Apparatur aus Spezialstahl eine Reihe von Mineralölen sowie inhibierten und nicht inhibierten synthetischen Ölen durch Druckluft bis 20 atü bei einer Temperatur bis 220° gealtert und analytisch auf Sauerstoffverbrauch, Eindickung, NZ, VZ, Conradson und Flammpunkt untersucht.

#### Anlagen

1 Skizze wird nachgereicht.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'H. Müller', is written over a horizontal line.



Anlage 1

Druckalterung von Mineralölen bei 200°C 20 atü

200 g Öl wurden 6 Std. lang mit 15 l Luft (Abluft) bei 200°C 20 atü gealtert.

v = vor der Alterung

n = nach der Alterung

3367

Öltyp	Nr.	O <sub>2</sub> ver- braucht	CO <sub>2</sub> ge- bildet	V <sub>50</sub> o <sub>2</sub>	NZ	VZ	Conrad- son	Flpkt.
Tycol	15	4,16	0,77	v = 35,5 n = 41,8 = +18 %	0,42 6,-	1,- 11,2	2,5 3,8	298° -10°
Grünring	21 30 32	5,36	1,09	v = 22,5 n = 25,4 = + 13 %	0,01 3,8	0,10 6,5	0,26 0,73	279° -12°
Neragöl	16	6,26	0,92	v = 37,2 n = 52,7 = + 42 %	0,05 6,3	0,13 13,7	1,3 3,2	289° -20°
Pennsylvan. Brightstock	28	8,40	1,31	v = 40,6 n = 46,1 = + 14 %	0,02 5,3	0,03 12,6	0,35 2,5	299° -65°
Derop	26	8,68	1,33	v = 40,5 n = 47,9 = + 18 %	0,02 5,6	0,05 10,4	1,4 2,5	300° -32°
Rotring	20	9,69	1,97	v = 17,- n = 23,1 = + 36 %	0,03 9,6	0,11 19,4	0,30 2,1	275° -16°
Stanavo	27	10,76	1,49	v = 23,1 n = 28,6 = + 24 %	0,02 7,-	0,04 14,8	0,89 2,6	271° -78°
Shell 3mal (gefettet)	25	12,3	1,82	v = 12,4 n = 19,- = + 53 %	0,05 9,9	0,05 19,-	0,59 2,3 x)	223° -18°

x) In der Alterungsapparatur ausserdem Abscheidung von 4,8 % Ölkohle,

Anlage 2

Druckalterung von Gemischen Grünring + synth. Flugöl

bei 200° 20 atü.

200 g Ölgemisch wurden 6 Std. lang mit 15 l Luft (Abluft) bei 20 atü 200° C gealtert. Die Analyse ergab vorher:

	V <sub>50</sub>	NZ	VZ	Conradson	Flammpunkt
Grünring	22,5°	0,01	0,10	0,26 %	279°
synth. Öl	21,7°	0,01	0,02	0,10 %	320°

l = Liter      n = nach der Alterung      3414

Mischung	Nr.	O <sub>2</sub> ver-	CO <sub>2</sub> ge-	V <sub>50</sub>	NZ	VZ	Conr.	Flpkt.
synt, Öl	Grünr.	braucht	bildet	+5%				fällt
		l	l		n.	n.	n.	
0	100	30	0,82	8	3,5	5,9	0,81	3°
50	50	44	0,89	3	1,3	3,-	0,37	6°
66,7	33,3	47	0,46	3	2,8	5,7	0,31	±0°
75	25	46	0,71	4	2,9	5,7	0,37	5°
90	10	48	2,05	13	8,4	16,-	0,62	90°
100	0	52	2,42	16	10,9	21,8	0,76	138°

x) Die mit Kreuz versehenen beiden Ölproben verbrauchen in der 6. Stunde den meisten Sauerstoff, die anderen 4 in der 1. Std.

Anlage 3

Druckalterung eines nicht inhibierten, aus langen Ketten hergestellten synthetischen Flugöles K 1879 bei verschiedenen Temperaturen und Drucker

Öl war hergestellt aus Crackbenzin (Einsatz Kaltpressöl), Destillationsrückstand  $> 150^\circ$ , sogen. "Japanöl", bezeichnet mit K 1879.  
200 g Öl wurden mit 15 l/h (Abluft) 6 Std. gealtert.

v = Öl vor der Alterung, n = Öl nach der Alterung mit Druckluft 3367

Alterung bei	Nr.	O <sub>2</sub> verbraucht	CO <sub>2</sub> gebildet	V <sub>50</sub>	NZ	VZ	Conradson	Flpkt. fällt
		1	1	<sup>o</sup> E			%	<sup>o</sup> C
160° C 5 atü	2	1,35	0,09	v = 16,5 n = 20,1 = + 22 %	0,12 2,20	0,16 5,4	0,21 0,36	301 5
160° 7.5 atü	3	1,30	0,00	v = 22,1 = + 34 %	4,50	11,2	0,59	90°
160° 10 atü	18	4,47	0,33	n = 19,1 = + 16 %	7,9	11,6	0,45	58°
170° 10 atü	6	5,89	0,44	n = 21,- = + 27 %	10,9	21,5	0,50	61°
180° 10 atü	7	12,35	1,22	n = 22,2 = + 35 %	6,-	18,1	0,89	103

Anlage 4

Druckalterung eines mit Phentiazin vor der Synthese inhibierten, aus langen Ketten hergestellten synthetischen Kugöles K 1880 bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.

Ölherstellung: Crackbenzin aus Kaltpressöl Fr.  $>150^{\circ}$  + 0,2 % Phentiazin roh vor Synthese (K 1880). Alterung: 6 Std. 15 l Abluft.

3367

Alterung bei	Nr.	O <sub>2</sub> verbraucht	CO <sub>2</sub> gebildet	V <sub>50</sub>	VZ	NZ	Conradson	Flpkt. fällt
		1	1	<sup>o</sup> E			%	0
180° 10 atü	8	0,47	0,15	v = 16,5 n = 16,8 = + 2 %	0,03 0,40	0,07 0,82	0,21 0,50	30 0
180° 15 atü	13	0,55	0,07	n = 16,5 = + 0 %	0,58	1,2	0,30	3
180° 20 atü	14) 35) 36)	0,76	0,03	n = 16,9 = + 2 %	0,71	1,4	0,28	4
190° 20 atü	37) 38) 39)	1,66	0,21	n = 17,1 = + 4 %	1,64	3,1	0,35	2°
200° 10 atü	9	5,55	0,95	n = 17,4 = + 6 %	3,1	8,1	0,63	0°
200° 15 atü	10	8,41	1,41	n = 17,9 = + 9 %	7,3	15,4	0,79	47°
200° 20 atü	11	11,83	1,93	n = 19,5 = + 18 %	10,2	21,-	1,21	86°

Anlage 5

Druckalterung von mit Phentiazin inhibierten synth. Ölen bei 200°C.

3367

Ölprobe	Nr. atü	O <sub>2</sub> verbr.	CO <sub>2</sub> geb.	V <sub>50</sub>	NZ	VZ	Conrads.	Flpkt. fällt
synth. Öl + 0,2 % Inhib. ohne AlCl <sub>3</sub> , 400 l Vers. III Kompr. Haus	22	14,8	2,61	v= 25,4 n= 28,- =+ 10 %	0,16 10,5	0,17 21,2	0,20 1,6	98
	—	1	1					
	20 atü							
K 1879 + 0,5 % Inh. ohne AlCl <sub>3</sub> Versuch 3375	12	2,82	0,52	v= 16,5 n= 16,5 =+ 0 %	0,03 2,8	0,07 4,7	0,21 0,63	51
	—	10						
	10 atü							
"	24	8,30	1,16	v= 16,5 n= 18,- = 9 %	0,03 7,4	0,07 13,1	0,21 1,-	67
	—	15						
	15 atü							
"	19	6,99	2,18	v= 16,5 n= 17,6 = 7 %	0,03 4,9	0,07 8,3	0,21 0,71	49
	—	20						
	20 atü							
K 1879 + 0,5 % Inh. + AlCl <sub>3</sub> er- hitzen Vers? 3374	17	13,3	3,13	v= 16,2 n= 21,5 = 33 %	0,58 16,6	0,66 31,4	0,36 2,-	76°
	—	20						
	20 atü							
2mal inhibiertes Öl OKH Nr. 3409/7	43	4,12	0,84	v= 29,9 n= 31,3 = 5 %	0,03 2,1	0,07 4,5	0,22 0,40	3
	—	20						
	20 atü							

Anlage 6

Druckalterung von geschwefelten, als obere Schicht nochmals

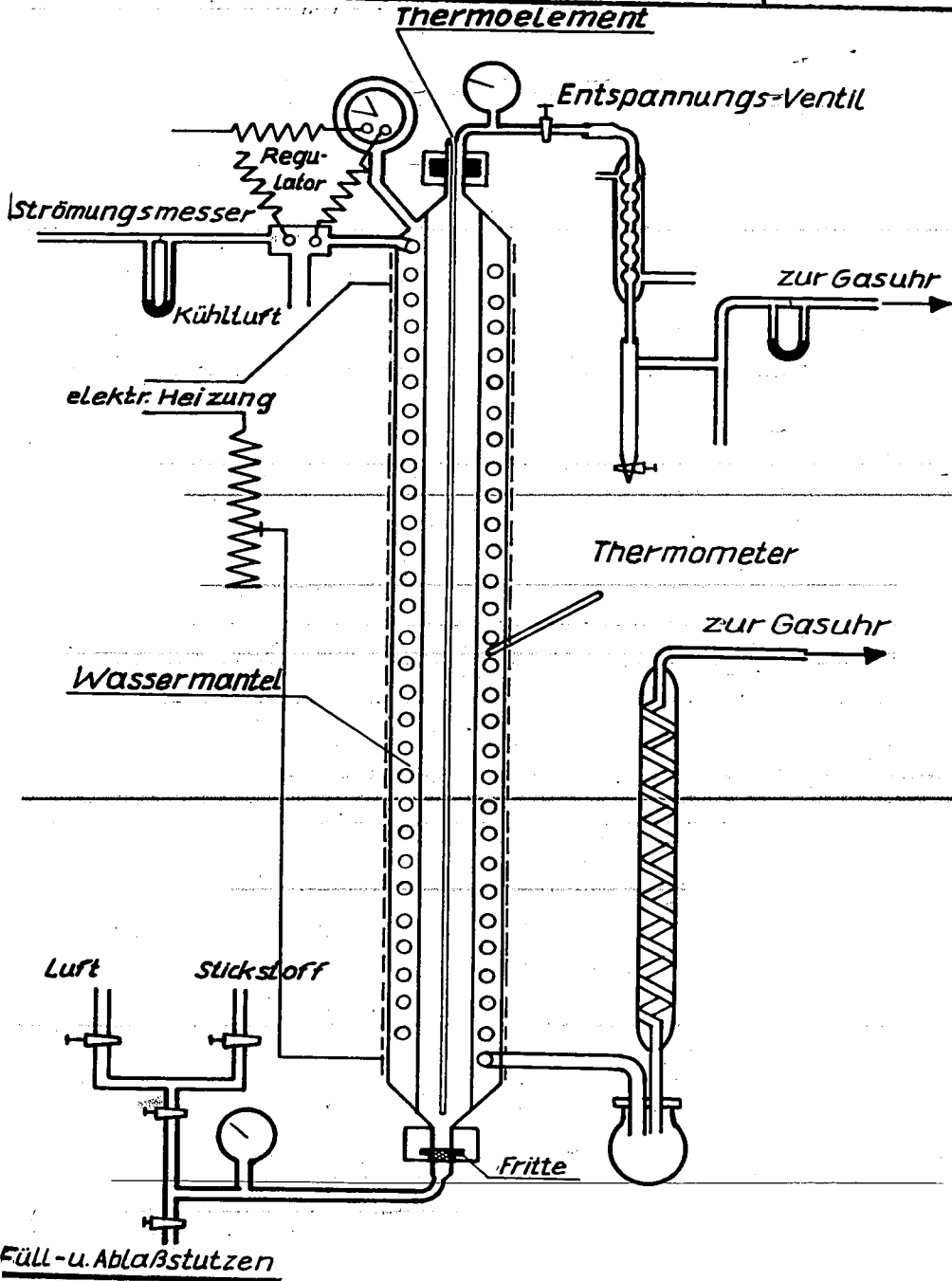
mit 1 % AlO<sub>3</sub> 2 Std. auf 200° erhitzten Ölen.

Das Crackbenzin wurde vor der Synthese mit 0,1 bis 0,5 % S versetzt; die erhaltene obere Schicht wurde mit 1 % AlO<sub>3</sub> versetzt und 2 Std. auf 200° erhitzt. - Die Druckalterung erfolgte stets bei 200° C, 10 bzw. 20 atü.

3367

Ölprobe	Nr. atü	O <sub>2</sub> verbr.	CO <sub>2</sub> geb.	V <sub>50</sub>	NZ	VZ	Conr.	Flpkt. fällt
<u>Nr. 3390/32.</u> Aus undest. Bz. + 0,5 % S	34	2,63	0,35	v=8,8	0,02	0,10	0,16	6°
	10 atü			n=9,5 =+ 8 %	1,2	3,2	1,54	
sgl.	31			v=8,8	0,02	0,10	0,16	24°
	20 atü	11,3	2,10	n=9,6 =+ 9 %	6,1	10,2	0,96	
<u>Nr. 3390/47.</u> Aus Bzfraction 135-200° + 0,5 % S	41			v=9,7	0,02	0,06	0,27	0°
	20 atü	2,53	0,43	n=10,1 =+ 4 %	1,13	2,86	0,44	
<u>Nr. 3390/46</u> Aus Bzfraction 135-200° + 0,1 % S	40			v=13,2	0,02	0,04	0,16	7°
	20 atü	2,51	0,42	n=13,4 =+ 2 %	1,06	2,20	0,32	

Bemerkung:



Füll- u. Ablassstutzen

Herren Professor M a r t i n  
Dr. H a g e m a n n  
Dir. A l b e r t s  
Dr. S c h u f f  
Dr. G o e t h e l

Ergänzende Versuche über die Auswertung einer einmaligen  
Synthese. Olefinbilanz, Kontaktöluntersuchung.

Der vorliegende Schriftsatz hat eine Fortsetzung der Syntheseversuche zum Inhalt, über die wir unter dem Titel "Notiz über die Auswertung einer einmaligen Synthese" unter dem 18. November 1942 berichteten. Die damaligen Versuche hatten gezeigt, wie sich eine starke Staffelung des  $AlCl_3$ -Einsatzes auf die verschiedenen Teile des aus 2 flüssigen Phasen bestehenden Polymerisationsgemisches, so auf die Kontaktölmengde, das Restbenzin, den Umsatz der Ungesättigten, das niedrigviscose "Vakuumdestillat II" und das n-Öl qualitativ und quantitativ auswirkt. Während mit steigender Katalysatormenge das Kontaktöl kräftig zunimmt, fällt die n-Öl-Ausbeute nach einem erreichten Maximum um mehrere volle Prozente zurück. Es haftet also der Auswertung einer einmaligen "Ursynthese" eine grössere Unsicherheit an, als wenn über dem erhaltenen Kontaktöl eine längere Synthesereihe durchgeführt wird.

Die immerhin bemerkenswerten Einblicke, die uns die Versuche des obigen Berichtes in das Wesen der Ölsynthese gaben, veranlassten uns, sie unter präzisierten apparativen Bedingungen fortzusetzen.

Die Ergebnisse sind aus Anlage 1 - 4 ersichtlich.

1. Bestimmung der Olefine im Benzin.

Anlage 1

Man findet in der Literatur Hinweise, wonach bei höheren Temperaturen auch die gesättigten Anteile der zur Ölsynthese eingesetzten Kohlenwasserstoffe durch  $AlCl_3$  angegriffen, dehydriert und so, wenn auch in geringem Umfang, zu der Ölbildung durch Polymerisation mit herangezogen würden. Zur Klärung dieser Frage versuchten wir eine Olefinbilanz aufzustellen und zunächst einmal die Streuung der Kettwinkelmethode bei der Bestimmung der Ausgangsolefine festzulegen. Zu diesem Zweck wurde das in den vorliegenden Versuchen verwandte Crackbenzin 3449 unverdünnt im Verhältnis 1 : 4 mit  $P_2O_5$ -Schwefelsäure geschüttelt. 15 Parallelversuche ergaben als Mittel 67 Vol.%, die Werte streuten immerhin von 66 bis 68 %, also absolut um 3 %. Nach unse-



ren Erfahrungen ist die Methode von mässiger Genauigkeit, eine exakte Bilanz der Olefine wird man nicht erwarten können.

## 2. Einfluss verschiedener AlCl<sub>3</sub>-Mengen auf die Synthese.

### Anlage 2

Wir variierten das AlCl<sub>3</sub> zwischen 2,5 3,5 4 und 6 %, bezogen auf 100 Crackbenzin. Um eine schärfere Trennung bei der Aufteilung der oberen Schicht zu erreichen, wurde die Destillation unter Atmosphärendruck in einem Kolben vollzogen, der mit einem isolierten Raschigaufsatz versehen war. Für gewöhnlich trennen wir das Restbenzin in einem einfachen Glaskolben, ohne Dephlegmator, ab; dieser arbeitet zwar unscharf, hat aber den Vorteil, dass bei der geringeren Temperaturspanne zwischen kochender Flüssigkeit und den zur Kondensation austretenden Dämpfen Benzine mit hochliegendem Siedende nicht überhitzt bzw. die Öldämpfe nicht gecrackt werden. Im vorliegenden Fall - Siedende 218°C - lag diese Gefahr nicht vor.

Die Zahlen der Anlage 2 zeigen, dass durchweg in dieser Reihe die Ergebnisse des Berichtes v.18.11.42 ihre Bestätigung finden: Mit steigender AlCl<sub>3</sub>-Menge nimmt das Kontaktöl zu, die Menge Restbenzin, der nicht polymerisierte Anteil der eingestzten Olefine sowie auch der Anfall des Destillatiles II\* (150 - 200° 5 mm Hg) ab, während die Ausbeute an n-Öl durch ein Maximum geht. Dieses Maximum liegt hier bei etwa 4 % AlCl<sub>3</sub>/100 Benzin = 6 % AlCl<sub>3</sub>/100 zur Synthese eingesetzte Olefine. Auch die Auswertung der Ölanalyse führt zum gleichen Bild: Ansteigen der Viscosität, Absinken der Jodzahl und Auftreten eines Optimums beim Stockpunkt.

Beim Kontaktöl ist recht auffallend, dass das Mengenverhältnis von flüssigen Anteilen zum AlCl<sub>3</sub> nicht etwa konstant bleibt, sondern im Zahlenwert stark ansteigt:

	<u>2,5 %</u>	<u>3,5 %</u>	<u>4 %</u>	<u>6 % AlCl<sub>3</sub></u>
Flüssige Anteile				
= Fl	2,5 %	8,1 %	13,9 %	18,4 %
Fl				
AlCl <sub>3</sub>	1	2,3	3,5	3,1

Diese Beobachtung veranlasste uns, der Zusammensetzung des Kontaktöles näher nachzugehen.

### 3. Zersetzung und Analyse der Kontaktöle.

#### Anlage 3

Durch Zugabe von angesäuertem Wasser kann man die mehr oder weniger dünnflüssige Katalysatorschicht zersetzen und die ölige Flüssigkeit von den Aluminiumverbindungen abtrennen. Diese Flüssigkeit lässt sich dann durch Destillation bis  $218^{\circ}$  in ein niedrigviscoses Destillat und einen schwarzen, öllartigen höherviscosen Rückstand aufteilen. Der flüssige Anteil des Kontaktöles erinnert in seinem Aufbau also sehr an die, die andere flüssige Phase bildende " obere Schicht ". Beide Phasen gehen nun auffallend konform miteinander: Je mehr  $AlCl_3$  der Synthese zugesetzt wurde, umso geringer ist das dem Restbenzin entsprechende niedrigviscose Destillat (Anlage 3 Punkt 1) und umso kleiner dessen ungesättigter Anteil. (Anlage 3 Punkt 2). Was den öligen Destillationsrückstand  $> 218^{\circ}$  betrifft, der aus dem zersetzten Kontaktöl abgetrennt werden kann, so nimmt mit steigendem  $AlCl_3$ -Einsatz seine Menge und seine Viscosität ( $v_{50}$ ) zu. Es muss besonders darauf hingewiesen werden, dass dieses Rückstandsöl eine schlechtere Polhöhe hat als das n-Öl, das als reguläre Ausbeute aus der oberen Schicht anfällt: 1,83 bis 2,06 (Anlage 3 Punkt 3) gegen 1,70 bis 1,75 (Anl. 2 letzte Zeile).

### 4. Überschlägige Olefinverteilung.

#### Anlage 4

Nachdem die verschiedenen Teile des Synthesegemisches untersucht wurden, lässt sich nunmehr in etwa eine Bilanz der Olefine aufstellen. Wie aus den Endzahlen der Anlage 4 hervorgeht, wird in 3 Fällen ein Gesamt-Olefinbetrag von 66,2 bis 66,9 % nachgewiesen; nur bei 3,5 %  $AlCl_3$  (2. Spalte) bleibt mit 64,3 % eine grössere Differenz gegen den Olefin-Einsatz von 67 %.

Wir schliessen aus diesem Zahlenbild, dass das Polymerisat sich lediglich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen gebildet hat und dass gesättigte Anteile wohl nicht zum Aufbau des Öles mit herangezogen wurden.

Setzen wir in dem Beispiel optimaler n-Ölausbeute - 49,7 % bei 4 %  $AlCl_3$  - die in die Synthese eingebrachten Olefinmengen = 100, so ergibt sich folgende Verteilung:

als n-Öl gewonnen	74,3 %	der Olefine
als Restd. > 218° im Kontaktöl vorh.	14,2 %	" "
als Udestillat I b. 150° Vak.gew.	4,6 %	" "
" " II 150-200° Vak.gew.	4,5 %	" "
" unges.Bz. i. Kontaktöl vorh.	1,3 %	" "
" Restbenzin < 218° aus ob.Schicht	0,9 %	" "
Destillat u. Verlust b.d. Synthese	0,2 %	" "
67 % Olefine/100 Benzin	100,0 %	

Zusammenfassung.

In der einmaligen Synthese wird der  $AlCl_3$ -Einsatz zwischen 2,5 % und 6 % variiert. In Ergänzung der Beobachtungen, über die wir am 18.11.42 berichteten, werden die Benzin- und Ölanteile der Katalysatorschicht (des Kontaktöles) getrennt und untersucht. Nach Aufstellung einer Olefinbilanz zeigt es sich, dass aus dem vorliegenden Crackbenzin optimal 74,3 % der Olefine als n-Öl gewonnen werden konnten, gleichzeitig aber 14,2 % der Olefine im Kontaktöl festgelegt waren.

Anlagen

Streuung bei der Bestimmung der Olefine im Benzol nach  
Kettwinkel.

10 ccm normales Crackbenzol aus dem Betrieb (Nr. 3449) wurden mit 40 ccm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schwefelsäure im Eggertsrohr in der üblichen Weise geschüttelt. Die 15 Parallelbestimmungen ergaben:

1.	=	67	Vol. %	Olefine
2.	=	67	"	"
3.	=	66	"	"
4.	=	66,5	"	"
5.	=	67,5	"	"
6.	=	67	"	"
7.	=	66	"	"
8.	=	68	"	"
9.	=	67	"	"
10.	=	67,5	"	"
11.	=	67	"	"
12.	=	67	"	"
13.	=	67	"	"
14.	=	66	"	"
15.	=	67,5	"	"
<hr/>				
Mittel	=	<u>67</u>	Vol. %	Olefine
Maximum	=	68	"	"
Minimum	=	<u>66</u>	"	"

Anlage 2

Einsatz verschiedener AlCl<sub>3</sub>-Mengen in die Synthese.

Ausgangsmaterial war Crackbenzin aus Betrieb Nr. 3449, siedend von 55 - 218°, Siedekennsiffer = 158,7, 67 % Olefine, HZ = 0,11, VZ = 0,27. Die Synthesen erfolgten in offenen Glasgefäß mit je 2000 g, 6 Std. bei 95°, die Destillation unter Atmosphärendruck in einem 1,5 l -Kolben mit isoliertem Raschigaufsatz.

3456

	2,5 % AlCl <sub>3</sub>	3,5 % AlCl <sub>3</sub>	4 % AlCl <sub>3</sub>	6 % AlCl <sub>3</sub>
Kontaktöl neu gebild. } gerechn. ohne AlCl <sub>3</sub>	2,5 %	8,1 %	13,9 %	18,4 %
Destillat + Verlust	0,8 %	0,5 %	0,1 %	0,2 %
obere Schicht erhalten	96,7 %	91,4 %	86,- %	81,4 %
Restbenzin/100 Benzin	50,8 %	38,8 %	28,9 %	30,1 %
Olefine/100 Restbenzin	35,- %	13,- %	2,- %	2,- %
Anteil nicht umgesetz- tes Olefin	27,- %	7,6 %	0,9 %	0,9 %
Vakuumdestillat II	7,9 %	4,1 %	3,- %	3,4 %
n-Öl bei 200°(D.)	32,5 %	46,3 %	<u>49,7 %</u>	45,3 %
<u>n-Öl: Vak. Dest. II</u>	4,1	11,3	16,6	13,3
n-Öl V <sub>50</sub>	11,6°	14,2°	17,7°	17,-°
" Jodzahl	86	63	41	40
" Stockpunkt	-44°	-45°	<u>-47°</u>	-39°
" VPH	1,75	1,70	1,70	1,73

Anlage 3

Zersetzung und Analyse der Kontaktöle.

Die 4 Kontaktöle wurden mit Wasser + HCl zersetzt; die feuchte, ölige tonerdefreie Schicht wurde dann destilliert und untersucht.

3456

	2,5 % AlCl <sub>3</sub>	3,5 % AlCl <sub>3</sub>	4 % AlCl <sub>3</sub>	6 % AlCl <sub>3</sub>
<b>1) Al-freie Ölschicht (= 100 gesetzt)</b>				
Einsatz siedet ab °C	54 g 72 °	169 g 71 °	279 g 71 °	335 g 74 °
Anteil Destillat b. 218° (entsprechend Restbenzin)	37 %	33,7 %	30,1 %	28,3 %
Rückstand 218°	63 %	66,3 %	67,8 %	71,1 %
Destillat-Verlust	-	-	2,1 %	0,6 %
<b>2) Destillat bis 218° (= 100 gesetzt)</b>				
Olefingehalt	46 %	30 %	20 %	19 %
also gesättigte Ant.ca.	54 %	70 %	80 %	81 %
	100 %	100 %	100 %	100 %
<b>3) Destillationsrückstd. 218°</b>				
V <sub>50</sub>	10,6°	9,5°	13,2°	17,6°
VPH ca.	2,06	1,83	1,89	1,93

Anlage 4Überschlägige Olefinverteilung

Die 67 % Olefine des Benzins verteilen sich etwa wie folgt:

	2,5 % AlCl <sub>3</sub>	3,5 % AlCl <sub>3</sub>	4 % AlCl <sub>3</sub>	6 % AlCl <sub>3</sub>
<b>1) Im Kontaktöl</b>				
unges. Anteil des Destillates bis 218°	0,4 %	0,8 %	0,9 %	1,- %
Destillat. Rückstd. 218°	1,6 %	5,4 %	9,5 %	13,1 %
<b>2)</b>				
Destillat + Verlust während d. Synthese	0,8 %	0,5 %	0,1 %	0,2 %
<b>3) Olefine i. Restbenzin</b>				
	17,8 %	5,1 %	0,6 %	0,6 %
<b>4) Polymerisate</b>				
Vak. Destillat I	5,3 %	2,1 %	3,1 %	2,6 %
" " II	7,9 %	4,1 %	3,- %	3,4 %
n-Öl	32,5 %	46,3 %	49,7 %	45,3 %
<b>Gesamtolefine gefunden</b>	<b>66,3 %</b>	<b>64,3 %</b> <i>zu tief</i>	<b>66,9 %</b>	<b>66,2 %</b>

Oberhausen-Holteln, den 27.1.43

Abt. HL - Ol./Pk.

Jr.-Nr. 43/1/16

Herren Professor M a r t i n  
Dr. H a g e m a n n  
Direktor A l b e r t s  
Dr. S e h u f f  
Dr. G o e t h e l

Betr.: Modellversuch zu der vorgesehenen Ölproduktion und Einsatz von Crackbenzin in Mischung mit Kreislaufbenzin.

Nach Fertigstellung der erweiterten Betriebsanlagen ist eine erhöhte Schmierölproduktion vorgesehen, bei der nicht mehr ausschliesslich Crackbenzin, sondern ein bestimmtes Gemisch von

- 1) Crackbenzin aus Dieselöl
- 2) Crackbenzin aus Paraffin
- 3) Kreislaufbenzin über Kobaltkontakt

polymerisiert werden soll. - Das Hauptlabor ist z.Zt. damit beschäftigt, an Hand des festgelegten Fabrikationsplanes einen Modellversuch mit sorgfältig ausgewählten Proben dieser 3 Benzinqualitäten im halbertechnischen Maassstab durchzuführen.

Im vorliegenden Schriftsatz wird zunächst über die Analyse der Ausgangsbenzine berichtet (Anlage 2 - 7). Aus der Anlage 1 ist ersichtlich, in welchem Mengenverhältnis nach der Planung die Siedefractionen der obigen 3 Benzinarten zu einander stehen, gerechnet nach Jahrestonnen und nach Gew. %. Dieses Verhältnis übt ja hinsichtlich der zu erwartenden Ölqualität einen gewissen Einfluss auf die Viscositätspolhöhe aus.

Zur Prüfung dieser Beziehungen wurden aus der Ölanlage bzw. DVA grössere Mengen Benzin ausgesucht, die möglichst dem Durchschnitt der für die zukünftige Produktion zu erwartenden Benzine entsprechen, durch Feinschnittanalyse in die Fraktionen C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> ..... zerlegt und einzeln auf Gewichtsanteil, Olefingehalt, Dichte und Brechungsindex untersucht.

Zur Erläuterung der in den Anlagen aufgeführten Analysenwerte ist zu sagen:

1) Crackbenzin I aus Dieselöl (Anl. 2 und 3). Die beiden Mischungskomponenten Spaltbenzin und Kühlbenzin wurden am 10. November 42 der Ölanlage entnommen. Als Crackeinsatz diente an diesem Tage in der entsprechenden Zeit von 6 - 18 Uhr ein Dieselöl folgender Beschaffenheit:

Siedebeginn 212°		
bis 220°	sieden	5 %
" 240		23 %
" 260		32
" 280		71
" 300		84
" 320		92

$d_{15} = 0,777$   
Stockpkt. =  $\pm 0^{\circ}\text{C.}$

Die auf der Anl. 3 zuerst beschriebene Mischungskomponente, das Spaltbenzin, ist durch einen an sich hohen Olefingehalt gekennzeichnet, der aber in den Siedefractionen ab C<sub>11</sub> rasch zurückgeht:

./.



C<sub>7</sub> hat 78 Vol % Olefine  
C<sub>11</sub> " 58 "  
C<sub>12</sub> " 34 "

Für die beiden andestillierten Mischungskomponenten gelten folgende Gehalte: Spaltbenzin = 65 %, Kühlbenzin = 88 Olefine. Nach den Angaben der Ölanlage sind entsprechend der Produktion am Tage der Probenahme 79 Vol.T. Spaltbenzin mit 21 Vol.T. Kühlbenzin zum Crackbenzin I zu vereinigen. In diesem für die Ölanlage einzusetzenden Mischprodukt sind lt. Anlage 3 die tief-siedenden Fraktionen geringer, die hochsiedenden umfangreicher, als die Planung vorsichtigerweise annahm.

2) Crackbenzin II aus Paraffin (Anl. 4 und 5). Gemäss den Produktionsbedingungen am 12. Nov. 42, dem Tag ihrer Herstellung und Entnahme sind 86 Vol. Spaltbenzin mit 14 Vol. Kühlbenzin zu versetzen. Als Crackeinatz diente ein Paraffin wie folgt:

	Siedebeginn	277°	
bis 280°	sieden	1 %	
" 300°	"	12 %	d <sub>15</sub> = 0,788
" 320°	"	36 %	Stoepkt. = + 33° C.
" 360°	"	76 %	

Was die beiden Mischungskomponenten betrifft, so enthält das Spaltbenzin 69 %, das Kühlbenzin 86 % Olefine; wird ersteres in die erwähnten Siedefraktionen zerlegt, so hält sich in Richtung der steigenden C-Zahl, der ungesättigte Anteil hier länger auf grosser Höhe als bei 1) (Anl. 4):

C<sub>6</sub> hat 80 Vol.% Olefine  
C<sub>11</sub> " 79 "  
C<sub>12</sub> " 70 "

Wie bei dem im 1. Abschnitt beschriebenen, fertig gemischten Benzin I ist auch das Benzin II ärmer an C<sub>6</sub> und C<sub>7</sub>, jedoch reicher an Kohlenwasserstoffen > C<sub>8</sub>, als der Vofanschlag gemäss Anl. 1 vorsah.

3) Kreislaufbenzin, hergestellt über Kobaltkontakt (Anl. 6 u. 7)  
Das Material stammte aus der Druckversuchsanlage und war gesammelt aus Ofen 10, 22. Füllung; entsprechend der Produktion wurden 64,5 Vol. T. Ölkondensat mit 35,5 Vol. T. AK-Benzin vermischt. Die markanten Olefingehalte für die beiden Mischungskomponenten sind:

	<u>Ölkondensat</u>	<u>AK-Benzin</u>
C <sub>6</sub>	69 %	68 %
C <sub>8</sub>	70 %	66 %
C <sub>10</sub>	54 %	53 %

Was die mengenmässige Verteilung der Siedefraktionen betrifft, so liegt sie auch hier günstiger, als in der Planung angenommen wurde:

	<u>vorgesehen</u>	<u>lt. Analyse</u>
$C_5 + C_6$	39,1 %	26,8 %
$C_9 + C_{10}$	27,6 %	36,6 %

### Zusammenfassung

Zwecks Durchführung eines Modellversuches wurden die drei, der Ölsynthese dienenden Benzintypen, 1) Crackbenzin aus Dieselöl 2) Crackbenzin aus Paraffin 3) Kreislaufbenzin Co-Kontakt durch Feinschnittdestillation in schmale Siedestreifen aufgeteilt und jeweils auf Gewichts %, Dichte, Brechungsindex und Olefingehalt untersucht.

Anlagen.



Anlage 1

Verteilung der Benzinfraktionen gemäss Planung

1) Gerechnet nach Jato

	Crackbenzin I aus Dieselöl	Crackbenzin II aus Paraff.gatsch	Kreislaufbenzin über Cobalt
	t	t	t
C <sub>5</sub>	1770	1070	5250
C <sub>6</sub>	1365	1420	5300
C <sub>7</sub>	1290	1130	4700
C <sub>8</sub>	1215	1190	4300
C <sub>9</sub> C <sub>10</sub>	>C <sub>8</sub> = 4370	>C <sub>8</sub> = 5950	C <sub>9</sub> = 3830 C <sub>10</sub> = 3600
	10010 t	10760 t	26980 t

2) Gerechnet in Gew. %

	%	%	%
C <sub>5</sub>	17,7	9,9	19,5
C <sub>6</sub>	13,6	13,2	19,6
C <sub>7</sub>	12,9	10,5	17,4
C <sub>8</sub>	12,1	11,1	15,9
C <sub>9</sub> C <sub>10</sub>	>C <sub>8</sub> = 43,7	>C <sub>8</sub> = 55,3	14,2 13,4
	100 Gew. %	100 Gew. %	100 Gew. %

Anlage 2

betr. Crackbenzin I aus Dieselöl.

Feinschnittanalyse der Mischungskomponenten.

Die vom Ölbetrieb bezogenen Komponenten Spaltbenzin bzw. Kühlbenzin wurden getrennt untersucht, dann zu Crackbz. I vermischt (Anl.5).

Fraktion	Vol %	Gew. %	$n_d^{20}$	$d_{20}$	Olefine Vol %
					3412
<u>1) Feinschnittanalyse der Spaltbenzinkomponente</u>					
TK	5,9	4,8	-	0,600	-
C <sub>5</sub>	0,4	0,3	-	0,667	-
C <sub>6</sub>	8,6	8,1	1,3902	0,668	75
C <sub>7</sub>	8,5	8,3	1,4027	0,715	78
C <sub>8</sub>	10,6	10,4	1,4153	0,728	88
C <sub>9</sub>	14,2	14,4	1,4160	0,741	88
C <sub>10</sub>	12,3	12,6	1,4195	0,747	74
C <sub>11</sub>	15,2	15,7	1,4201	0,752	58
C <sub>12</sub>	21,1	22,-	1,4220	0,757	34
>C <sub>12</sub>	3,2	3,4	1,4322	0,787	42
	100 Vol.%	100 Gew.%	-	-	-

<u>2) Feinschnittanalyse des Kühlbenzins</u>					
x)					
TK	28,5	25,7	-	0,600	-
C <sub>5</sub>	13,3	13,-	1,3736	-	80
C <sub>6</sub>	30,7	31,2	1,3882	0,682	84
C <sub>7</sub>	19,8	21,4	1,4042	0,717	82
>C <sub>7</sub>	7,7	8,7	1,4219	0,758	71
	100 Vol %	100 Gew.%	-	-	-

x) enthält 44,1 Gew.-% C<sub>4</sub> und 55,9 % C<sub>5</sub>.

betr. Crackbenzin I aus Dieselöl

1) Analyse der beiden Mischungskomponenten

	<u>Spaltbenzin</u>	<u>Kühlbenzin</u>
d <sub>20</sub>	0,746	0,667
n <sub>D,20</sub>	1,4173	1,3959
NZ	0,51	0,05
VZ	0,68	0,20
Olefina	65 %	88 %
 <u>Engleranalyse</u>		
siedet ab	47°	31°
20 %	116°	47
40	156	59
60	188	77
80	204	110
95	218	90% = 155°

2) Das Crackbenzin I. Gemischt aus 79 Vol. Teilen Spaltbenzin + 21 T. Kühlbenzin enthält, bezogen auf Gesamtbenzin

	<u>lt. Analyse</u>	<u>lt. Planung</u>
C <sub>5</sub>	11,5 Gew. %	17,7 Gew. %
C <sub>6</sub>	12,6 "	13,6 "
C <sub>7</sub>	10,8 "	12,9 "
C <sub>8</sub>	10,- "	12,1 "
> C <sub>8</sub>	55,1 "	43,7 "
	100 Gew. %	100 Gew. %

Anlage 4

Betr.: Crackbenzin II aus Paraffin

Feinschnittanalysen der Mischungskomponenten.

Die vom Betrieb bezogenen Komponenten Spaltbenzin bzw. Mühlbenzin wurden getrennt untersucht, dann zu Crackbenzin II vermischt (Anl. 5) 3412

Fraktion	Vol. %	Gew. %	$n_D^{20}$	$d_{20}$	Olefine Vol. %
<b>1) Feinschnittanalyse der Spaltbenzinkomponente</b>					
TK	5,1	4,9	-	0,600	-
C <sub>5</sub>	1,2	1,1	1,3841	0,664	79
C <sub>6</sub>	6,5	6,-	1,3879	0,684	80
C <sub>7</sub>	8,1	7,9	1,4033	0,717	81
C <sub>8</sub>	8,2	8,1	1,4109	0,730	81
C <sub>9</sub>	10,6	9,9	1,4174	0,744	83
C <sub>10</sub>	9,4	9,5	1,4213	0,753	82
C <sub>11</sub>	5,4	5,6	1,4337	0,759	79
C <sub>12</sub>	14,4	15,2	1,4399	0,772	70
C <sub>12</sub>	29,1	30,8	1,4359	0,783	45
	100 Vol%	100 Gew. %	-	-	-

<b>2) Feinschnittanalyse des Mühlbenzins</b>					
TK x <sup>1)</sup>	16,7	15,-	-	0,600	-
C <sub>5</sub>	23,7	23,-	1,3712	0,648	76
C <sub>6</sub>	35,3	35,-	1,3867	0,681	78
C <sub>7</sub>	19,5	14,3	1,4012	0,711	80
C <sub>8</sub>	7,5	8,1	1,4081	0,727	79
C <sub>9</sub>	2,5	2,7	1,4186	0,745	72
C <sub>9</sub>	0,8	0,9	1,4367	0,785	68
	100 Vol%	100 Gew. %			

x) enthielt 0,2 Gew.-% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 10,3 % C<sub>3</sub> + 30,1 % C<sub>4</sub> + 59,4 % C<sub>5</sub>.

Betr.: Crackbenzin II aus Paraffin

1) Analyse der beiden Mischungskomponenten

	<u>Spaltbenzin</u>	<u>Kühlbenzin</u>
d <sub>20</sub>	0,741	0,673
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4187	1,3856
NZ	0,46	0,04
VZ	0,54	1,10
Olefine	69 %	86 %

Engleranalyse

siedet ab	44°C	30°C
20 %	104	43
40	165	51
<del>60</del>	<del>214</del>	<del>68</del>
80	250	94
95	270	90 % = 145°

2) Das Crackbenzin II, gemischt aus 86 Vol. Teilen Spaltbenzin + 14 Vol. Kühlbenzin enthält, bezogen auf Gesamtbenzin:

	<u>lt. Analyse</u>	<u>lt. Planung</u>
C <sub>5</sub>	10,2 Gew. %	9,9 Gew. %
C <sub>6</sub>	9,8 "	13,2 "
C <sub>7</sub>	8,7 "	10,5 "
C <sub>8</sub>	8,2 "	11,1 "
C <sub>8</sub>	63,1 "	55,3 "
	100 Gew. %	100 Gew. %

Anlage 6

Betr.: Kreislaufbenzin über Co-Kontakt

Feinschnittanalysen der Mischungskomponenten

Die von der Druckversuchsanlage bezogenen Komponenten Ölkondensat und AK-Benzin stammten aus der Produktion Ofen 10, 22. Füllung; sie wurden getrennt untersucht, dann zu Kreislaufbenzin vermischt (Anl.7).

Fraktion	Vol %	Gew. %	$n_d^{20}$	$d_{20}$	Olefine Vol. %
----------	-------	--------	------------	----------	----------------

1) Feinschnittanalyse des Ölkondensates

TK	1,-	0,7	-	0,600	-
C <sub>6</sub>	1,5	1,3	1,3820	0,683	69
C <sub>7</sub>	2,5	2,3	1,3930	0,709	72
C <sub>8</sub>	4,-	3,9	1,4028	0,732	70
C <sub>9</sub>	9,1	8,9	1,4082	0,743	56
C <sub>10</sub>	10,-	9,8	1,4126	0,741	54
C <sub>11</sub>	10,-	9,9	1,4170	0,751	51
C <sub>12</sub>	7,8	7,8	1,4200	0,755	49
C <sub>13</sub>	9,3	9,4	1,4252	0,769	48
C <sub>14</sub>	9,3	9,5	1,4290	0,775	43
C <sub>15</sub>	9,3	9,5	1,4342	0,777	41
C <sub>16</sub>	4,4	4,5	1,4305	0,780	40
C <sub>16</sub>	21,8	22,5	1,4420	0,786	36
	100 Vol%	100 Gew%	-	-	-

2) Feinschnittanalyse des AK-Benzins

TK x)	20,-	17,5	-	0,600	-
C <sub>5</sub>	1,5	1,4	-	0,660	-
C <sub>6</sub>	18,9	18,9	1,3810	0,680	68
C <sub>7</sub>	21,6	22,-	1,3922	0,694	68
C <sub>8</sub>	21,1	22,-	1,4008	0,715	66
C <sub>9</sub>	9,2	9,7	1,4088	0,728	60
C <sub>10</sub>	7,7	8,5	1,4220	0,761	53
	100 %	100 %	-	-	-

x) enthält 32,- % C<sub>4</sub> + 32,4 C<sub>5</sub> + 35,6 C<sub>5/6</sub>



Betr.: Kreislaufbenzin über Co-Kontakt.

1) Analyse der beiden Mischungskomponenten

	<u>Ölkondensat</u>	<u>AK-Benzin</u>
d <sub>20</sub>	0,769	0,687
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4234	1,3916
NZ	1,31	0,09
VZ	1,96	0,60
Olefine	50 %	65 %

Engleranalyse

siedet ab	83°	40°
20 %	172°	73°
40	206°	88°
60	246	108
80	Paraffin	136
95	"	205°

2) Das Kreislaufbenzin, gemischt aus 64,5 Vol. Teilen Ölkondensat + 35,5 Vol. T. AK-Benzin enthält, bezogen auf den Siedeanteil bis C<sub>10</sub> einschliesslich:

	<u>lt. Analyse</u>	<u>lt. Planung</u>
C <sub>5</sub>	13,- Gew. %	19,5 Gew. %
C <sub>6</sub>	13,8 "	19,6 "
C <sub>7</sub>	17,2 "	17,4 "
C <sub>8</sub>	19,4 "	15,9 "
C <sub>9</sub>	18,- "	14,2 "
C <sub>10</sub>	18,6 "	13,4 "
	<u>100 Gew. %</u>	<u>100 Gew. %</u>

6. Januar 1943

Abt. HL - Cl./Fr.  
J.-Nr. 43/1/4

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Albert  
Dr. Goethe

Über einige, spezifisch wirkende Zusätze zur Ölsynthese.

Die Eigenschaften des synthetischen Öles sind in erster Linie durch die Natur (Struktur, Siedelage etc.) der olefinischen Kohlenwasserstoffe bestimmt, die der Polymerisation unterworfen werden. Demgegenüber tritt die Möglichkeit, den Ablauf der Synthese durch Variation der Bedingungen, entscheidend abzuwandeln, in diesem genetischen Zusammenhang stark in den Hintergrund, Umsomehr ist man versucht, durch Zusätze vor der Synthese Einfluss auf die Fabrikation des Öles zu nehmen. Diese zugesetzten Substanzen sollen in erster Linie als Inhibitoren wirken, d.h. die durch Polymerisation gewonnenen Öle unempfindlich gegen die Einwirkung von Sauerstoff machen.

Aber auch andere Wirkungen können beabsichtigt sein. In dem vorliegenden Bericht wurde versucht, nachzuweisen,

1. ob gewisse Chloride das  $AlCl_3$  als Polymerisationskontakt aktivieren
2. ob Tetrachlorkohlenstoff den Stockpunkt günstig beeinflusst
3. dass bestimmte Körper als Kontaktgift wirken.

Die Anlagen 1 - 4 enthalten die bei diesen Versuchen ermittelten Zahlen.

1. Aktivierung des  $AlCl_3$  durch gewisse Chloride.

Anlage 1 - 3

Nach Ott, Z. f. angew. Chemie 54 (1941) S. 142 fg. wird  $AlCl_3$  bei den Reaktionen nach Friedel und Crafts durch Zugabe bestimmter Chloride stark aktiviert; und zwar handelt es sich hier um die Elemente der 4. Vertikalreihe (Period. System) wie C, Si, Ti, Zr. Sollte diese günstige Wirkung auch bei der Ölgewinnung eintreten, so müsste die Ausbeute einer bei tiefer Temperatur durchgeführten Synthese steigen oder, anders ausgedrückt, es müsste eine Synthesedauer, die sich ohne Zusatz als unzulänglich erwies, mit Zusatz alle Olefine erfassen. -

Um die Bedingungen zu finden, unter denen der etwaige günstige Einfluss derartiger Zusätze sichtbar wird, haben wir lt. Anlage 1 bei verschiedenen Temperaturen jeweils 3 Synthesen nacheinander durchgeführt. Die gemeinsame Basis war eine Dauer von 12 Std. Das Ergebnis war sehr interessant; an n-Öl entstanden im Mittel:

bei 0°C	50,1 %	$V_{50} = 26, -^{\circ}E$
" 50°	55,5	= 21, -
" 95°	57,4	= 17,8
bei Staffelung 0, 50, 95°	59,4	= 22,2.

Die beste Ausbeute an hochviscossem Rstdöl ergibt also die im Betrieb normalerweise angewandte, durch eine Temperaturstaffel gekennzeichnete, Fahrweise. Dagegen verläuft bei  $\pm 0^\circ\text{C}$  die Öl- und Kontaktöl-Bildung langsamer; in der 3. Synthese hört letztere bereits ganz auf. Die gewählte Dauer kann zugrunde gelegt werden,-

Führt man nun die Synthese mit dem gleichen Crackbenzin nach Zusatz der oben aufgezählten Chloride bei  $0^\circ\text{C}$  durch, so erweisen sich  $\text{SiCl}_4$  als stark,  $\text{OCl}_4$  als schwächer wirksam, während  $\text{TiCl}_4$  und namentlich  $\text{ZrCl}_4$  direkt schädlich sind. Wie sehr die Anwesenheit von Siliciumtetrachlorid die Ausbeute und Viscosität des N-Öles sowie auch die Bildungsgeschwindigkeit des Kontaktöles begünstigt, geht aus folgendem Zahlenvergleich hervor:

	12 Std., ohne Zusatz	12 Std., 0,05 - 0,5 % $\text{SiCl}_4$
n-Öl Ausbeute	50,1 %	57,7 - 57,9 %
" V <sub>50</sub>	26,-°	34,2 - 34,8°
Ktöl gebildet	5,1 %	6,8 - 6,9 %

Die an sich geringe  $\text{O}_2$ -Stabilität der n-Öle wird durch die Anwesenheit der Chloride nicht beeinflusst (Anl. 2). - Bei einer weiteren, 10 Synthesen umfassenden Versuchsreihe (Anl. 3) ist im Gegensatz zu Anl. 2 von einer günstigen Wirkung des  $\text{C Cl}_4$  allerdings nichts zu merken!

## 2. Verbesserung des Stockpunktes durch $\text{C Cl}_4$

### Anlage 4

Nach einer vertraulichen Mitteilung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau ~~xx~~ wollen Suida und Haura bei der Polymerisation von Ceten eine Verbesserung des Stockpunktes von  $-5^\circ$  auf  $-18^\circ\text{C}$  festgestellt haben, wenn sie das Ausgangsmaterial mit  $\text{C Cl}_4$  stark verdünnten. Wie aus der Anl. 4 ersichtlich ist, führten wir einen ähnlichen Vergleich mit der Fraktion 60 - 200 durch; die Verdünnung dieser Fraktion betrug 1:1. Als Bedingungen der Synthese wählten wir: 30 Std.  $20^\circ\text{C}$ . Die erwartete Verbesserung des Stockpunktes blieb aus (Versuch 3445):

	Stockpunkt des n-Öles
Synthese 30 Std. $20^\circ$ ohne $\text{C Cl}_4$	$-40^\circ\text{C}$
" " " mit $\text{C Cl}_4$	$-32^\circ$

Jedoch machte sich hier der aktivierende Einfluss des  $\text{C Cl}_4$  auf die Kontaktölbildung sowie auf die Ausbeute und Viscosität des n-Öles merklich geltend:

	ohne $\text{C Cl}_4$	mit $\text{C Cl}_4$
Kontaktöl gebildet	6,8 %	10,4 %
n-Öl Ausbeute	42,6 %	45,2 %
V <sub>50</sub>	20,7°	26,1°

### 3. Über die schädliche Wirkung einiger Stoffe

#### Anlage 5

In diesem Zusammenhang sei noch auf die geradezu gäufige Wirkung hingewiesen, die Athanol, Acetaldehyd oder Aceton auf den Ablauf der Synthese ausüben. In Mengen von 1 % der  $C_7$ -Fraktion vor der Synthese zugesetzt, machen sie die Bildung eines reaktionsfähigen, dünnflüssigen Kontaktöles unmöglich. Mit Athanol bilden sich schwarze Krusten, mit Acetaldehyd entsteht eine dickflüssige Paste bzw. mit Aceton ein körniger Schlamm; und die Ölausbeute geht auf  $\frac{2}{3}$  bis die Hälfte zurück (Anl. 5). Da somit die Kontaktölbildung die entscheidende Voraussetzung für das Gelingen einer Ölsynthese ist, möchten wir annehmen, dass die polymerisierten olefinischen Anteile intermediär als Molverbindungen an das  $AlCl_3$  angelagert werden.

Wie sehr übrigens die alkoholischen Verbindungen die Ölausbeute drücken und in welcher Weise sie vor der Synthese entfernt werden (durch Dehydratation über Tonerde oder durch ein Lösungsverfahren mittels  $ZnCl_2$ ), das haben wir in unseren Arbeiten über Kreislaufbenzin eingehend behandelt.

#### Zusammenfassung.

Unter Ausschluss der Inhibitoren wird die Wirkung einiger Zusätze zum Benzin vor der Synthese behandelt,  $SiCl_4$  aktiviert bei tiefer Temperatur besser als  $CCl_4$ , das  $AlCl_3$ . Eine den Stockpunkt verbessernde Wirkung des letzteren konnte nicht festgestellt werden. Als Kontaktgifte wirken  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3 \cdot COH$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Anlagen:

Clar

Anlage 1

Einfluss der Synthesetemperatur

Ein aus Kaltpressöl in der Ölanlage hergestelltes Craackbenzin 3186 wurde bei verschiedenen Temperaturen in Reihen von je 3 Synthesen 12 Std. lang polymerisiert. Zur Synthese I jeweils 30 % Kontaktöl zusetzen.  $AlCl_3$  = 5 %, 2,5 %, 2,5 %.

	S I	S II	S III	Mittel S I - II
<u>1) Synthesen je 12 Std. + 0°C.</u>				
Kontaktöl neu gebildet	14,4 %	2,4 %	-1,6 %	5,1 %
Restolefine	4 %	22 %	32 %	19 %
n-Öl	48,8 %	47,6 %	53,8 %	50,1 %
" V <sub>50</sub>	22,3°	32,7°	22,8°	26,-°
" Flammpunkt	245°	298°	256°	266°
<u>2) Synthesen je 12 Std. 50°C.</u>				
Kontaktöl neu gebildet	8,- %	6,4 %	0,4 %	4,9 %
Restolefine	2 %	6 %	11 %	6 %
n-Öl	51,6 %	58,4 %	56,4 %	55,5 %
" V <sub>50</sub>	22,5°	23,-°	17,5°	21,-°
" Flammpunkt	268°	280°	270°	272°
<u>3) Synthesen je 12 Std. 95°C</u>				
Kontaktöl neu gebildet	15,- %	3,4 %	4,- %	7,5 %
Restolefine	4 %	2 %	4 %	3,3 %
n-Öl	51,4 %	61,8 %	59,- %	57,4 %
" V <sub>50</sub>	23,-°	15,1°	15,4°	17,8°
" Flammpunkt	262°	247°	285°	264°
<u>4) Synthesen 4 Std. 0°, 4 Std. 50°, 4 Std. 95°, zusammen je 12 Std.</u>				
Kontaktöl neu geb.	17,- %	5,4 %	3,4 %	8,6 %
Restolefine	2 %	5 %	8 %	5 %
n-Öl	50,8 %	64,- %	63,6 %	59,4 %
" V <sub>50</sub>	29,7°	20,5°	16,5°	22,2°
" Flammpunkt	287°	269°	262°	272°

VPH war Ø 1,58.

Anlage 2

**Einfluss verschiedener Chloride auf Ausbeute und Viscosität eines bei 0°C erzeugten n-Öles.**

**Ausgangsmaterial Crackbenzin 3186**

**Synthese 12 Std. ± 0°C bei überall gleichem AlCl<sub>3</sub>-Einsatz  
S I = 5 %, S II und III = 2,5 %.**

	ohne Zusatz	SiCl <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	O Cl <sub>4</sub>	O Cl <sub>4</sub>	Tl Cl <sub>4</sub>	ZrCl <sub>4</sub>
Zusatz	-	0,5 %	0,05 %	0,5 %	0,05 %	0,05 %	0,05 %
Vers.Nr.	3186	3233	3233	3236	3235	3281	3232
Synthesen	I-III	I-III	I-III	I-III	I-III	I-II	I-III
Kont.Öl neu	5,2 %	6,8 %	6,9 %	7,3 %	6,6 %	9,7 %	6,1 %
Restolefine	19 %	9,7 %	12 %	12,4 %	18 %	-	45 %
n-Öl	50,1%	57,9 %	57,7 %	56,5 %	54,4 %	43,-%	38,1%
! V <sub>50</sub>	26,-°	34,8°	34,2°	34,4°	30,2°	24,8°	23,2°
" VPH	1,57	1,59	1,59	1,60	1,60	1,57	1,63

Alterung 6 Std. O<sub>2</sub> 140°

O verbraucht ?		5,9%			11,7 %	-	7,5 %
<sup>2</sup> +V <sub>50</sub>	75%	62 %			59 %	-	96 %
NZ	8,-	7,4			8,9	-	13,1
VZ	16,8	14,9			23,2	-	29,6
+DK	0,41	0,32			0,40	-	0,47
H <sub>2</sub> O	3,9	4,8			4,1	-	5,3
Conradson v.0,08		0,04			0,06	-	0,04
" n.0,24		0,15			0,16	-	0,23

Anlage 3

Aktivierung des  $AlCl_3$  durch Zugabe von  $C Cl_4$ .

**Ausgangsmaterial:** undestilliertes Crackbenzin 3447 mit 67 % Olefinen, 0,11 NZ, 0,27 VZ, Siedekennziffer = 158,7.

Zum Vergleich wurden je 10 Synthesen nacheinander durchgeführt

1) ohne  $C Cl_4$ , 2) nach einem Zusatz von je 0,5 %  $C Cl_4$  zu jeder der 10 Synthesen, -

3408

	Mittel aus 10 Synthesen ohne $C Cl_4$	Mittel aus 10 Synthesen mit je 0,5 % $C Cl_4$
$AlCl_3$ Zugabe	2,6 %	2,66 %
Dauer	12 Std. 0°	12 Std. 0°
Kontaktöl gebildet	4,2 %	3,4 %
Restolefine	41 %	45 %
Rstd. Norm. Destill.	45,-%	43,-%
Vak. Destillat	9,4 %	9,8 %
n-Öl	35,6 %	33,2 %
" V <sub>50</sub>	22,7°	21,5°
" VPH	1,75	1,76
" Flammpunkt	252°	252°
" Stockpunkt	-39°	-39°
" Conradson	0,06 %	0,07 %

Anlage 4

Verbesserung des Stockpunktes durch Zugabe von  $C_2Cl_4$ .

**Ausgangsmaterial:** Fraktion 60 - 200° des Crackbenzins 3449 mit 68 % Olefinen. Zum Vergleich wurde eine einmalige Polymerisation  
 1) ohne  $C_2Cl_4$ , 2) mit  $C_2Cl_4$  bei 20°C durchgeführt.

5445

	1 ohne $C_2Cl_4$	2 mit $C_2Cl_4$
BzFraktion 60 - 200°	800 g = 100 %	800 g = 100 %
$AlCl_3$	4 %	4 %
$C_2Cl_4$	-	800 g = 1 : 1
Dauer	30 Std. 20°C	30 Std. 20°C
Ktöl gebildet	6,8 %	10,4 %
Restolefine	40 %	22 %
Rückstd. norm. Destillat.	49, -%	53,5%
Vak. Destillat	6,1 %	8,3 %
n-Öl	42,6 %	45,2 %
" $V_{50}$	20,7°	26,1°
" VPH	1,67	1,72
" Jodzahl	61	53
" Conradson	0,06 %	0,08 %
" Stockpunkt	-40°C	-32°C.



Anlage 5

Synthese unter Zugabe schädlicher Zusätze.

Die Fraktion C<sub>7</sub>, hergestellt aus Kaltpressöl durch Cracken und Destillation, wurde nach der Raffination mittels Natrium, ohne und mit verschiedenen Zusätzen zur Synthese angesetzt.

	1	2	3	4
	ohne Zusatz	Äthanol	Acetaldehyd	Aceton
	3134			
Einsatz C <sub>7</sub> = 100 %	400 g	400 g	400 g	400 g
AlCl <sub>3</sub>	5 %	5 %	5 %	5 %
Zusatz	-	1 %	1 %	1 %
Dauer der Synthese	12 Std.70°	12 Std.70°	12 Std.70°	12 Std.70°
Kont.Öl gebildet	18,8 %	-	7,5 %	6,- %
" Aussehen	dünnflüssig	schwarze Krusten	dickflüssig	körniger Schlamm
Restolefine	15 %	62 %	54 %	63 %
Rückst. norm. Destill.	57,2 %	38,3 %	39,5 %	25,5 %
Vak. Destillat	12,- %	9,5 %	5,8 %	9,5 %
n-Öl	45,2 %	28,3 %	33,7 %	16,- %
" V <sub>50</sub>	11,6°	12,5°	11,2°	11,8°
" VPH	1,70	1,71	1,78	1,81
" Conradson	0,06 %	0,05 %	0,07 %	-
" Harzasphalt	2,2 %	6,- %	4,1 %	-
" Flammpunkt	242°	250°	229°	-