

30.12.42

Abt. H. Dr. G. P. 12/12

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

Betr.: Alterungsteste verschiedener Gemische von Grünringöl  
mit synthetischem Flugöl RCH.

Bekanntlich ist das normale, aus Crackbenzin oder Kreislaufbenzin hergestellte synthetische Öl im Gegensatz zum Mineralöl unter der Einwirkung von Sauerstoff nicht alterungsfest. Wir bestimmen den Grad der O<sub>2</sub>-Stabilität in der Weise, dass wir nach eigener Methode 150 g Öl 6 Std. lang der Einwirkung von unverdünntem Sauerstoff bei 160° aussetzen.

Im Nachfolgenden wurde untersucht, wie sich der Zusatz eines typischen Mineralöles wie Grünring zu unserem im Betrieb aus Crackbenzin hergestellten Rückstandsöl bei verschiedenen Mischungsverhältnissen 0 - 100 % auf den Alterungstest auswirkt. Beide Ölproben hatten etwa die gleiche Viscosität um 22 E.

Die erhaltenen Zahlenwerte sind aus der beigelegten Tabelle bzw. dem Kurvenblatt ersichtlich.

Man könnte vielleicht erwarten, dass, ausgehend vom synthetischen Öl, über die ganze Breite des Mischungsdiagrammes verteilt, die Stabilität stetig in dem Maße zunimmt, wie der Grünringanteil sich verbreitert. Diese einfache Beziehung besteht jedoch nicht. Das für sich untersuchte synthetische Öl als die instabile Mischungskomponente wird als hochviscoses Öl von  $V_{50} = 21,2^{\circ}$  nicht mehr so stark durch die künstliche Alterung angegriffen wie ein 12er oder 8er Öl, immerhin steigt beispielsweise die NZ noch auf 18,7, die VZ auf 38,2. Setzt man nun 90 Teilen dieses Materials 10 Teile Grünring zu, so wirkt sich dieser Zusatz nicht als eine Verbesserung, sondern als Verschlechterung der Stabilität aus. Ausser der Eindickung werden im gealterten Ölgemisch alle analytischen Werte wie Sauerstoffverbrauch, NZ, VZ, Oxydationswasser und Conradson gegenüber dem reinen Syntheseöl erhöht! Diese Feststellung, die durch je 2 Parallelabestimmungen gesichert wurde, ist sehr auffallend. Bekanntlich lehrte die Erfahrung, dass man nicht ein Öl mit jedem beliebigen anderen vermischen darf; für dieses Mischungsverhältnis 9:1 scheint sich der schädigende Einfluss eines artfremden Zusatzes in der Tat analytisch auszuwirken, -

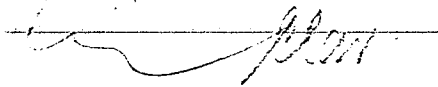
Bei einem stärkeren Zusatz von Grünring nimmt dann die Stabilität der mit Sauerstoff bei 160° gealterten Ölgemische rasch zu; in dem Masse, wie O<sub>2</sub>-Verbrauch und gebildetes Oxydationswasser zurückgehen, verarmt das untersuchte Öl an sauren und verseifbaren Bestandteilen. Bereits bei dem Gemisch 1:1 wird eine hohe Stabilität erreicht; die analytischen Veränderungen sind praktisch Null; Sauerstoff wird nicht mehr aufgenommen, d.h. ein Grünringöl kann mit steigenden Mengen Syntheseöl, bis zum Gewichtsverhältnis 1:1 versetzt werden, ohne dass seine Alterungsfestigkeit in wesentlichem

Umfang leidet. Auch diese Feststellung ist interessant. -

Besondere Beachtung verdient auch der Verlauf der Conradsonkurve. An sich liegt der Ausgangswert für das synth. Öl tief = 0,10 %, für das Mineralöl hoch = 0,23 %. Bei den gealterten Ölen jedoch beobachteten wir ein Maximum an dem Punkt 90 synth. Öl + 10 Grünring und ein allmähliches Absteigen der Kurve bis zum reinen Grünring.

Es bleibt die Frage offen, ob die hier festgelegten Beobachtungen allgemein für die gesteigerte Zumischung von Mineralöl schlechthin zu unserem Produkt gelten oder sich in den Kurven charakteristische Merkmale einer bestimmten Mineralölmarke zeigen.

Anlagen.

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

Alterungsteste verschiedener Gemische von Grünringöl mit  
 synthetischem Öl BCH gleicher Viscosität.

150 g Ölgemisch wurden unter Atmosphärendruck mit 15 l Sauerstoff  
 je Std. 6 Std. lang bei 160° C gealtert.

Grünring hatte: V<sub>50</sub> = 22,5<sup>0</sup>, NZ = 0,01, VZ = 0,01, Conradson = 0,23;  
 synth. Öl " : "50 = 21,2<sup>0</sup>, " = 0,01 " = 0,03 " = 0,10

Die Untersuchung der gealterten Öle ergab:

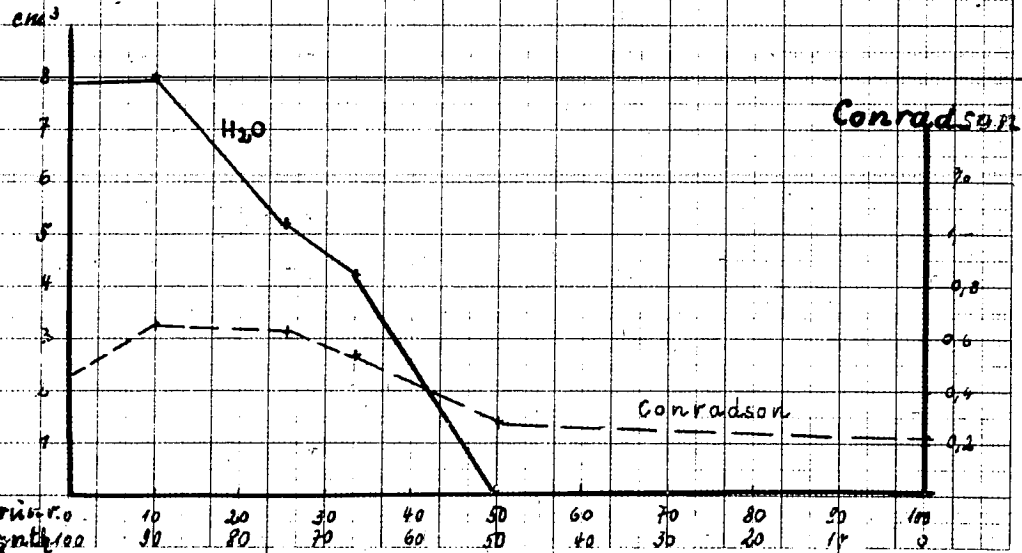
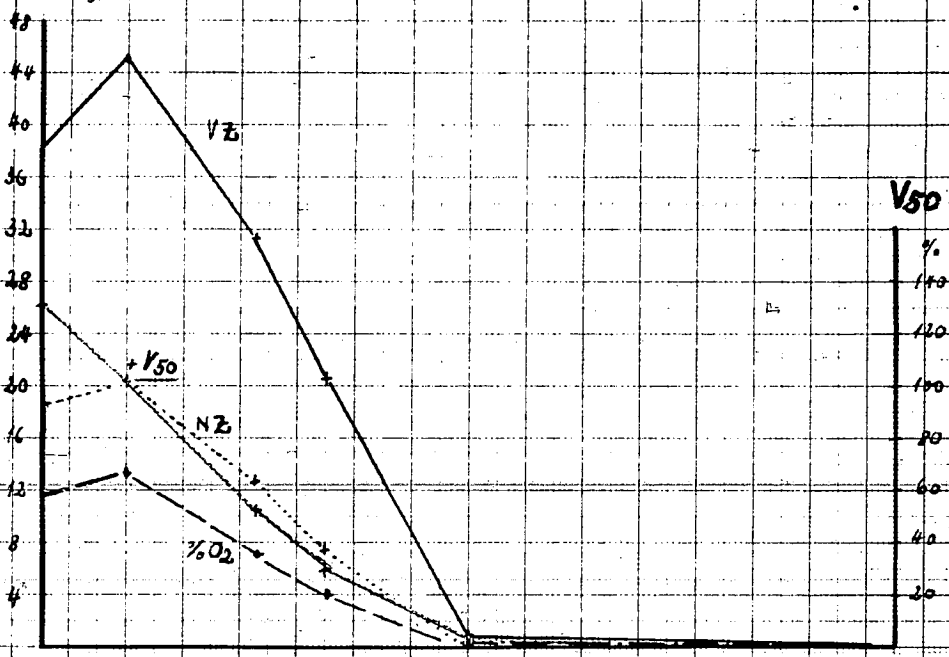
							3414
Gemisch	O <sub>2</sub>	+V <sub>50</sub>	NZ	VZ	H <sub>2</sub> O	Conradson	
Grünr.synth.	verbraucht						
%	%	%	%		cm <sup>3</sup>	%	
x) 0	100	12,-	134	18,7	38,2	7,9	0,46
x) 10	90	13,6	103	20,5	45,4	8,-	0,65
25	75	7,4	54	13,1	31,7	5,2	0,63
33,3	66,7	4,4	32	7,7	20,6	4,2	0,54
50	50	0,-	2	0,4	1,2	0,-	0,28
100	0	0,-	3	0,08	0,2	0,-	0,23

X) Mittel von 2 Testen.

# Alterungsteste von Mischungen

## Grünring + synth. Öl

Analysewerte der mit O<sub>2</sub> gealterten Öle.



Grünring: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100  
 synth. Öl: 30, 20, 10, 0

29. Dezember 1942

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Cl./Fk.

J.-Nr. 42/12/14

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dr. Goethel

Betr.: Die Stabilisierung von Ölen durch Zusatz von Schwefel  
zum Crackbenzin vor der Polymerisation.

Das Problem, den synthetischen Ölen durch Zugabe von bestimmten artfremden organischen Körpern die ausgeprägte Empfindlichkeit gegen heissen Sauerstoff zu nehmen, hat uns in den letzten Jahren wiederholt und mit Erfolg beschäftigt. Nur ganz wenige Stoffe wie Thiodiphenylamin,  $\beta$ -Thionaphthol, Anthrachinonyl-2-hydrosulfid,  $p$ -Thiokresol sowie elementarer Schwefel sind nach unseren Versuchen befähigt, die Öle zu stabilisieren. Bedenkt man, dass die so inhibierten Produkte 6 Stunden lang der Einwirkung von 160 heissem unverdünntem Sauerstoff ausgesetzt werden können, ohne dass sich charakteristische Messwerte wie Viscosität, NZ, VZ, Conradson wesentlich verändern, so muss dieser Stabilisierungseffekt, als auffallend gross bezeichnet werden. Beachtlich bleibt ja auch, dass diese Zugabe von Inhibitoren eine von den wenigen Möglichkeiten darstellt, die Eigenschaften des synthetischen Öles bewusst zu beeinflussen und in verbesserndem Sinn abzuändern. -

Eine besonders interessante Stellung nimmt hierbei der Schwefel ein. Als billiges Ausgangsmaterial und chemisches Element gibt er aus wirtschaftlichen und theoretischen Überlegungen heraus den Anreiz, die Grenzen seiner Wirksamkeit gegenüber Öl besonders genau zu fassen. Wir haben deshalb unsere Versuche über die Zugabe von kleinen Mengen Schwefel zum Crackbenzin vor der Polymerisation, über die wir zuletzt am 26. August 1942 berichteten, durch einige Reihen und Untersuchungen weiter ausgebaut. -

Anlage 1 gibt eine kurze Zusammenfassung der in diesem August-Bericht aufgeführten Versuche; die Anlagen 2 - 9 umreissen die neuen Versuchsreihen. -

### I. Ergebnis laut Bericht vom 26. August 1942 (Anl. 1)

Die früheren Versuche hatten gezeigt; Eine Zugabe von 0,2 % S zu 100 Teilen Crackbenzin, Fraktion 60 - 200, verbesserte die Öle nur bis zu einem gewissen Grad, die Steigerung des S-Einsatzes auf 0,5 % führte erst zu einem hochstabilen Öl. Ganz hervorragende Zahlen im Alterungstest 160 wurden erhalten, wenn man die Synthese stetig bis 150°C hochheizte, allerdings damit auf eine wiederholte Verwendung des Kontaktöles mehr oder weniger verzichtete.

II. Neue Versuchsreihen.

1) Zusatz verschiedener S-Mengen. Alterungstest-140° (Anl.2)

Während bei allen weiteren Untersuchungen das geschwefelte Öl einer Alterungstemperatur von 160° oder mehr ausgesetzt wurde, erfolgte bei den Proben dieser Anlage die Sauerstoffeinwirkung bei nur 140°. Gemessen unter diesen leichteren Bedingungen wirkte sich ein Zusatz von 0,07 % S nicht, dagegen von 0,17 % S bereits recht günstig aus.

2) Schwefelmenge variieren. Obere Schicht mit wenig AlCl<sub>3</sub> erhitzen (Anlage 3)

Erhöht man den S-Zusatz vor der Polymerisation von 0,1 % beginnend bis 0,5 % je 100 T. undestilliertes Crackbenzin, so nimmt nach den Zahlen der Anlage 3 die Schutzwirkung des Schwefels gegen Oxydation zu:

	<u>0,1% S</u>	<u>0,3% S</u>	<u>0,5% S</u>
O <sub>2</sub> verbraucht	6,1 - 7,4 %	1 - 3,3 %	0,9 - 2,2 %
VZ	19,5 - 28,5	7,9 - 19,3	5,3 - 10,2
Conradson	0,59 - 0,70 %	0,37 - 0,39 %	0,23 - 0,33 %

Ferner wurde in dieser Versuchsgruppe die jeweils erhaltene obere Schicht in 3 Teile aufgeteilt und 1) in normaler Weise verarbeitet oder 2) ohne Zusatz einige Zeit auf 200° erhitzt, bzw. 3) mit 0,17 % AlCl<sub>3</sub> bezogen auf 100 T. obere Schicht - versetzt und auf 200° erhitzt; dann erst erfolgte die übliche Entschlorung und Destillation. Die 3 Massnahmen führen im allgemeinen zu keinerlei Verschiedenheit in der Stabilisierung des n-Oles. Man sieht also, dass weder die in der ungeklärten oberen Schicht vorhandenen AlCl<sub>3</sub>-Molverbindungen noch die ausserdem zugesetzten 0,17 % AlCl<sub>3</sub> genügen, um den gewünschten Sondereffekt herbeizuführen.

3) 0,5 % S zum Benzin. AlCl<sub>3</sub>-Zusatz zur oberen Schicht variieren. (Anlage 3)

Dieser Sondereffekt in der Stabilisierung jedoch tritt ein, wenn zur oberen Schicht grössere Mengen AlCl<sub>3</sub> - 0,5 % oder gar 1 % - vor der Erhitzung auf 200° zugefügt werden. Gerade der Sprung von VZ auf 1 % bedingt eine auffallende Steigerung der Stabilisierung:

z.B. nach der Alterung		<u>0,17 %</u>	<u>0,5 %</u>	<u>1 % AlCl<sub>3</sub></u>
VZ	om <sup>3</sup>	6,4	5,5	0,42
H <sub>2</sub> O		2,7	2,-	0,4

Damit tritt also die quantitative Bedeutung nicht des Schwefels, sondern der AlCl<sub>3</sub>-Nachbehandlung in den Vordergrund. Die hochstabilen Öle sind dementsprechend durch eine niedrige Jodzahl charakterisiert.

4) Verwendung der Benzinfraktion 60-200°. Überlegenheit des grösseren AlCl<sub>3</sub>-Zusatzes zur oberen Schicht. (Anlage 5 und 6)

In dieser Versuchsgruppe sollte unter Verwendung einer Benzinfraktion und unter Variierung der Schwefelgabe noch einmal nachgeprüft werden, ob wirklich der Zusatz von 1 % AlCl<sub>3</sub> zur oberen Schicht gegenüber kleineren Mengen Chlorid alterungsfestere Öle ergibt. In der Tat liess sich dieser Nachweis erbringen.

Nach Anlage 5 wurde die Benzinfraktion mit AlCl<sub>3</sub> + 0,5 % bzw. 0,3, 0,2 oder 0,1 % S zur Polymerisation auf 95° erhitzt; die erhaltene obere Schicht erhielt einen erneuten AlCl<sub>3</sub>-Zusatz von nur 0,17 %, wurde 2 Std. auf 200° erhitzt und dann entchlort sowie destilliert. Alle so erhaltenen n-Öle zeigen, auch wenn (bei Versuch 44) die AlCl<sub>3</sub>-Gabe 0,5 % betrug, nach der Alterung 160° nur mittelgute Werte in folgender Grössenordnung (Anl. 5):

O <sub>2</sub> -Verbrauch	1,8 %	bis	7,9 %
Eindickung	18 %	"	35 %
VZ	7,1	"	19,1

~~Wird dagegen die AlCl<sub>3</sub>-Menge auf 1 % je 100-T-obere Schicht gesteigert, so entstehen durchweg Rückstandsöle von bester Stabilität; die bei 160° gealterten Öle zeigen lt. Anlage 6 mit 1, 0,5, 0,3, 0,2, 0,1 % S:~~

O <sub>2</sub> -Verbrauch	0	bis	1 %
Eindickung	0	"	6 %
VZ	0,3	"	3,5

Der Unterschied im Zahlenbild der beiden Anlagen ist überraschend gross. Was die Jodzahl der geschwefelten Öle betrifft, so ist sie umso kleiner, je weniger Schwefel zugesetzt wurde. Wir entnehmen aus dieser Feststellung, dass offenbar der Schwefel nicht einfach an der Doppelbindung an das Molekül angelagert wird; sonst müsste mit fallendem S-Zusatz die Jodzahl nicht sinken, sondern steigen!

Beachtlich ist in dem Bereich dieser Versuchsgruppe zwar die Beobachtung, dass die, die unter besonders hohem Einsatz von Schwefel hergestellt wurden, wie Nr. 41 Anl. 6 1 % S, trotzdem niedrige Werte für KZ und VZ aufweisen und dass sie ferner frei sind von korrosiven, durch dunkelfärbung von Kupferstreifen nachweisbarem Schwefel. Wichtiger indessen scheint uns die Tatsache, dass die Stabilität des Öles mit der Reducierung des Schwefels bis 0,1 %, also auf den zehnten Teil, durchaus nicht nachlässt. (Anl. 6). War die obere Schicht der Wirkung einer hinreichenden Menge AlCl<sub>3</sub> ausgesetzt, so wird die hervorragende Sauerstoff-Festigkeit schon durch kleine Mengen Schwefel hervorgerufen.

5) Herabsetzung der Schwefelmenge in einer längeren Synthesereihe auf weniger als 0,1 % (Anl. 7)

Wenn hier der S-Zusatz zum undestillierten Crackbenzin auf 0,068 % festgelegt wurde, so geschah es deshalb, weil in einem anderen Zusammenhang gleichzeitig die inhibierende Wirkung von elementarem

Schwefel und Ithentiazin - aus  $S + (C_6H_5)_2NH$  - verglichen werden sollte. Die obige Menge von 0,068 %  $S$  entspricht 0,2 % Thiodiphenylamin. Wir werden über diesen Komplex gesondert berichten.

Die in der Reihe von 10 Synthesen anfallenden S-haltigen oberen Schichten wurden entweder mit 0,5 % oder 1 %  $AlCl_3$  auf  $200^\circ$  erhitzt. Die Anlage 7 zeigt eindeutig, dass selbst mit solch geringfügigen S-Mengen eine ausgezeichnete Stabilisierung erreicht werden kann - vgl. Nr. IV, VIII und - wenn genügend  $AlCl_3$  zur Nachbehandlung vorhanden war, so dass die Sedzahl auf etwa 20 sank.

Herstellung von 2 extrem stabilen, sogar den Mineralölen überlegenen Schwefelölen. Vergleich mit nachbehandeltem Öl.  
Analyse, Druckalterung. (Anl. 8 und 9)

Die Beobachtungen unter Abschnitt 5 drängen zu der Frage, wie sich ein nachbehandeltes Öl in der Alterung mit Sauerstoff verhält, wenn ihm überhaupt kein Schwefel zugesetzt wurde. - wie aus Anl. 8 ersicht - bricht ein derartiges Öl nach 4-stündigem Erhitzen auf  $160^\circ$  im Sauerstoffstrom rasch zusammen. Die Probe nahm zwar in den ersten 2 Stunden keinen Sauerstoff auf, in der 3. Stufe jedoch begannen die exothermen Alterungsvorgänge, die eine immer stärkere Kühlung erforderten. Nach 4 Stunden musste die Prüfung abgebrochen werden, da die Temperatur auf  $180^\circ$  gestiegen war! -

In der Annahme, dass die Verwendung lediglich langer Ketten sich günstig auswirken müsste, stellten wir gemäss Anl. 8 zwei Öle aus der Crackbenzinfraction 135 -  $200^\circ$  her, der 0,1 % bzw. 0,5 % S zugefügt wurden. Die entstandenen oberen Schichten erhitzen wir nach wie alle von 1.  $AlCl_3$  in der üblichen Weise auf  $200^\circ$  C. Diese beiden Öle erwiesen sich, wie weiter unten dargelegt wird, als Sauerstoff-unempfindlich, dass sie sogar hierin die Mineralöltypen übertrafen. Ihr vorzügliches Verhalten gegen reinen  $O_2$  bei  $160^\circ$  geht aus den Testzahlen der Anl. 8 hervor. -

Nachdem im Hauptlabor eine entsprechende Apparatur beschaffen wurde, habe wir einige markante Öltypen auf ihren Schwefelgehalt prüfen lassen und folgende überraschende Ergebnisse erhalten:

Vers.-nr.	Anlage	S-Gehalt	Behandlung	S im Öl
339 / 41	-	1	nur entchloren dann normal- und Vakuumdestillation	0,2
" 41	6	1	+ 1% $AlCl_3$ 2 Std. dann entchloren und destillieren	0,19
" 47	8	0,5	" " "	0,07
" 46	8	0,1	" " "	0,03
3433/1 V.1117	0,068	-	" " "	0,00

d.h. alle enthalten sind nur noch geringe Anteile des zugesetzten Schwefels im Rückstandsöl vorhanden.



Der ausserordentliche Fortschritt, der durch Schwefelung der synthetischen Öle erreicht wurde, tritt besonders deutlich in Erscheinung, wenn die Stabilität nach dem Verhalten gegen Druckluft bei 200°C beurteilt wird. Nach dieser Methode werden 200 g Öl in einer Apparatur, die seit dem Sommer ab. J. benutzt wird, mit Luft unter konstantem Druck - bis 20 atü - bei Temperaturen von etwa 200°C 6 Std. lang künstlich gealtert. Auf diesem Wege sind bisher eine Reihe von synthetischen Ölen sowie Mineralöle wie Grünring, Rotring, Shell 3x, Stanavo, Tycol, Perop u.A. verglichen; hierbei zeigten sich letztere wesentlich überlegen.

wir haben nunmehr die neuen S-Öle bei 20 atü 200°C eingesetzt; die erhaltenen Testzahlen sind aus Anlage 9 zu ersehen. Hiernach ergibt sich folgende Steigerung in der Unempfindlichkeit gegen Druckoxydation; relativ am stärksten leidet das mit Phentiazin inhibierte Öl A 1880, das aber im Motor als Flugöl bereits sich bestens bewährte; auf gleicher Stufe steht Rotring, es folgt in kurzem Abstand das aus undestilliertem Crackbenzin gewonnene Schwefelöl 3390/32, alsdann Grünring. Wesentlich stabiler als dieses und alle sonst untersuchten Mineralöle sind jedoch die aus der Fraktion 135 - 200, also aus langen Ketten hergestellten, durch eine tiefe Jodzahl charakterisierten Schwefelöle 46 und 47. Hier hat der bei 200°C wirkende, unter einem Partialdruck von 20/5 = 4 atü stehende Sauerstoff erstaunlich geringe Veränderungen der Öl-Analysenwerte bewirkt:

V <sub>50</sub>	stieg um	2 bis	4 %
VZ	"	"	2,2 " 2,8
Conradson	"	"	0,16 " 0,17 %
Flammpkt.	sank um	einige	°C.

#### Zusammenfassung

Durch eine Kombination verschiedener Massnahmen: 1) Verwendung einer hochsiedenden Crackbenzinfraction 2) Zugabe kleiner Schwefelmengen vor der Polymerisation 3) Erhitzen der mit genügend AlCl<sub>3</sub> versetzten oberen Schicht auf ca. 200°C gelang es, hervorragend stabile Öle zu erzeugen, die sauerstofffester sind als die bekannten Mineralöle. Die Bewertung erfolgte durch eine bestimmte 6-stündige Alterung mit Druckluft 20 atü 200°C. Die Rückstandsöle (n-Öle) enthielten nur noch geringe Teile des dem Ausgangsbenzin zugesetzten Schwefels. Eine Schädigung der sonstigen wertvollen, den synthetischen Ölen eigenen Analysenwerte war nicht eingetreten.

Anlagen.

Kurze Zusammenfassung der im Bericht vom 26.8.42 aufgeführten  
Versuche über die Zugabe von Schwefel zum Crackbenzin vor  
der Ölsynthese.

Vers.Nr.	Fraktion Crackbenzin	S %	Synthese	Alterung des Öles		6 Std. O <sub>2</sub> VZ	H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>
				t	°C		
3185	45 - 200°	0,05	8 h 95°	160°	103	34,8	8,7
"	100- 200°	"	"	"	74	52,1	9,-
"	150- 200°	"	"	"	49	38,5	9,9
3296	160 - 200° Ø 6 Synth}	0,2	8 h 95°	140°	28	17,9	5,5
160°				43	16,9	4,4	
3355	160 - 200° Ø 3 Synth} mit ZnCl <sub>2</sub> gerein.	0,2	8 h 95°	160°	18	14,4	2,6
Ø 3 Synth}							
3316	160 - 200° Ø 3 Synth}	0,5	8 h 95°	140°	10	7,5	0,5
Ø 3 Synth}				160°	9	4,7	2,1
3316	160 - 200° Ø 3 Synth}	0,2	An 8 Std. bis 150°	140°	2	2,4	1,-
Ø 3 Synth}				160°	3	2,9	1,2

Zusatz von verschiedenen Schwefelmengen zu Crackbenzin. Kein Erhitzen der oberen Schicht. Alterungstest 140°.

Synthesedauer 9 Std. 95°

3339

	4 kein Zusatz	5 wenig S	6 mehr S
Zusatz a.100 Crack- benzin )			
Zusatz AlCl <sub>3</sub>	4,5 %	4,5 %	5 %
" ferner	-	0,07 % S	0,17 % S
n-Öl Ausbeute	54,1 %	55,6 %	52,6 %
S lt. Cu Test 120°	Spuren	Spuren	frei
V <sub>50</sub>	13,8	14,-	12,3
NZ	0,-	0,10	0,03
VZ	0,10	0,20	0,15
Jodzahl	46	47	53
VPH	1,70	1,73	1,68
<u>Alterung 6 Std. 140° O<sub>2</sub></u>			
O <sub>2</sub> verbraucht	10,- %	11,3 %	0,- %
+V <sub>50</sub>	67 %	103 %	4 %
VZ	31,7	35,9	4,-
+DK	0,77	0,78	0,05
H <sub>2</sub> O	5,2	6,2	1,9
Conradson v/n %	0,02 / 0,38	0,07 / 0,42	0,05 / 0,15

Zusatz von 0,1 - 0,5 % S zum Crackbenzin; Erhitzen der oberen Schicht mit und ohne  $AlCl_3$  auf  $200^\circ$ .

Das Crackbenzin wurde mit 4 %  $AlCl_3$  + 0,1 bis 0,5 % S 6 Stunden bei  $95^\circ$  polymerisiert. Die gebildete obere Schicht wurde in 3 Teile aufgeteilt.

1. Teil: nicht erhitzen, direkt entchloren, dann destillieren.

2. " : vorher 2 Std.  $200^\circ$  erhitzen,

3. " : nach Zusatz von 0,17 %  $AlCl_3$  2 Std. auf  $200^\circ$  erhitzen, dann wie 1.

Das erhaltene n-Öl mit  $V_{50} = 9-12^\circ E$ , einwandfreier NZ und VZ, Spuren korrosivem Schwefel laut Cu-Test 24 Std. geschlossen  $120^\circ$ , wurde bei  $160^\circ$  gealtert.

3390

S zum Crackbz. %	obere Schicht	Versuchs-Nr.	Alterung $O_2$ %	n-Öl $O_2 + V_{50}$ %	6 Std. 160°C NZ %	$H_2O$ cm <sup>3</sup>	Conradson %
0,1	1. Teil	16	6,1	34	19,5	5,2	0,59
"	2. "	17	7,4	42	26,1	6,8	0,60
"	3. "	18	7,4	50	28,5	6,2	0,70
0,2	1. Teil	24	3,8	22	14,2	4,6	0,37
"	2. "	25	4,5	20	16,-	4,9	0,56
"	3. "	26	4,-	25	14,9	4,-	0,40
0,3	1. Teil	19	2,7	15	9,5	3,9	0,38
"	2. "	20	3,3	20	7,9	4,8	0,39
"	3. "	21	1,-	8	19,3	2,7	0,37
0,5	1. Teil	28	2,2	20	10,2	4,4	0,33
"	2. "	29	0,9	8	5,3	2,6	0,23
"	3. "	30	1,1	14	6,4	2,7	0,23

Zusatz von 0,5 % S zum Crackbenzin; Erhitzen der oberen Schicht mit 0,17 bis 1 % AlCl<sub>3</sub> auf 200°C.

Crackbenzin 3399 wurde mit 4 % AlCl<sub>3</sub> + 0,5 % S 7 Std. bei 95° polymerisiert. Die gebildete obere Schicht wurde aufgeteilt und mit verschiedenen Mengen AlCl<sub>3</sub> auf 200° erhitzt, dann entchlort und destilliert.

	3399			
	33 0,17% AlCl <sub>3</sub> 4 Std. 200°	30 0,17% AlCl <sub>3</sub> 2 Std. 200°	0,5 31 0,15% AlCl <sub>3</sub> 2 Std. 200°	32 1% AlCl <sub>3</sub> 2 Std. 200°
Zusatz AlCl <sub>3</sub> auf 100 T. obere Schicht	0,17 %	0,17 %	0,5 %	1 %
obere Schicht erhitzen	4 Std. 200°	2 Std. 200°	2 Std. 200°	2 Std. 200°
Vak. Destillat	13,8 %	17,1 %	17,3 %	21,4 %
n-Öl-Ausbeute	55,6 %	53,7 %	52,8 %	47,5 % x)
S lt. Cu Test 120°	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
V <sub>50</sub>	7,9°	8,1°	8,6°	9,5°
NZ	0,01	0,01	0,01	0,02
VZ	0,04	0,02	0,06	0,07
Jodzahl	79	83	70	25
<u>Alterung 6 Std. 160° 0</u>				
1/2 verbraucht	2,2 %	1,1 %	0,7 %	0,- % x)
+ V <sub>50</sub>	33 %	14 %	7 %	5 %
VZ	14,1	6,4	5,5	0,42
+ DK	0,34	0,21	0,18	0,02
H <sub>2</sub> O om <sup>3</sup>	3,9	2,7	2,-	0,4
Conradson v/n %	0,05/0,64	0,05/0,23	0,08/0,23	0,10/0,21

x) mittel aus 2 Versuchen  
x) mittel aus 3 Testen

Zusatz von 0,1 - 0,5 % S zum Crackbenzin, Fraktion 60 - 200°.  
Erhitzen der oberen Schicht mit 0,17 - 0,5 % AlCl<sub>3</sub> auf 200°.

Die Fraktion 60 - 200° des Crackbensins wurde mit 4 % AlCl<sub>3</sub> + verschiedene Schwefelmengen 7 Std. auf 95° erhitzt. Die geilldete obere Schicht wurde mit 0,17 (0,5) % AlCl<sub>3</sub> 2 Std. auf 200° erhitzt, dann wie üblich entchlort und destilliert.

	36	35	34	44 3390
zum Benzin	0,5 % S	0,3 % S	0,2 % S	0,1 % S
zur ober. Schicht	0,17 % AlCl <sub>3</sub>	0,17 % AlCl <sub>3</sub>	0,17 % AlCl <sub>3</sub>	0,5 % AlCl <sub>3</sub>
Benzin Nr.	3399	3399	3399	3449
ob. Schicht/loo Bz.	90,1 %	89,3 %	88,1 %	89,2 %
AlCl <sub>3</sub> /loo ob. Schicht	0,17 %	0,17 %	0,17 %	0,5 %
Vak. Destillat	14,4 %	14,4 %	12,2 %	11,- %
1-Öl Ansbeute	59,6 %	59,4 %	60,6 %	52,- %
3 lt. Cu Test 120°	Spuren	Spuren	frei	frei
" V <sub>50</sub>	8,2°	10,6°	10,6°	11,4°
" NZ	0,01	0,01	0,01	0,01
" VZ	0,02	0,02	0,02	0,02
" Judzahl	69	72	86	44
<u>Alterung 6 Std. 160° O<sub>2</sub></u>				
O <sub>2</sub> verbraucht	1,8 %	2,9 %	3,7 %	7,9 %
+ V <sub>50</sub>	18 %	24 %	29 %	35 %
+ VZ	7,1	9,1	12,3	19,1
+ DK	0,27	0,31	0,35	-
H <sub>2</sub> O	3,-	3,5	3,5	5,7
Jonradson v/n %	0,05/0,30	0,04/0,33	0,04/0,44	0,12/0,58

Zusatz von 0,1 - 1,0 % S zum Crackbenzin, Fraktion 60 - 200°.  
Erhitzen der oberen Schicht mit 1 % AlCl<sub>3</sub> auf 200°C.

Die Fraktion 60 - 200° des Crackbenzins wurde mit 4 % AlCl<sub>3</sub> + verschiedene Schwefelmengen 7 Std. auf 95° erhitzt. Die gebildete obere Schicht wurde mit 1 % AlCl<sub>3</sub> 2 Std. auf 200° erhitzt, dann wie üblich aufgearbeitet.

3390

	41 zum Benzin → 1 % S zur ob. Schicht → 1 % AlCl <sub>3</sub>	36 0,5 % S 1 % AlCl <sub>3</sub>	35 0,3 % S 1 % AlCl <sub>3</sub>	34 0,2 % S 1 % AlCl <sub>3</sub>	44 0,1 % S 1 % AlCl <sub>3</sub>
Benzin Nr.	3399	3399	3399	3399	3449
ob. Schicht / 100 Bz.	93, - %	94,4 %	94,8 %	-	89,2 %
AlCl <sub>3</sub> /100 ob. Sch.	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %
Vak. Destillation	22,6 %	19,7 %	22,1 %	18,3 %	7,2 %
n-Öl Ausbente	43,1 %	50,9 %	49,6 %	50,3 %	49,4 %
S lt. Cu T. 120°	frei	frei	frei	frei	frei
- V <sub>50</sub>	7,7°	10, -°	8,6°	10,9°	10,6°
NZ	0,01	0, -	0,01	0,03	0,02
VZ	0,01	0, -	0,09	0,07	0,02
Jodzahl	52	23	16	13	12
<u>Alterung 6 Std. 160° O<sub>2</sub></u>					
O verbraucht	1 %	0 %	0 %	0 %	0,2 %
2 + V <sub>50</sub>	6 %	0, %	2 %	6 %	3 %
VZ	3,3	0,5	0,3	0,3	0,9
+ DK	-	0,10	0,04	0,07	-
H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>	1,1	0,1	0,2	0,6	1, -
Conradson v/n %	0,17/0,31	0,20/0,22	0,17/0,19	0,17/0,19	0,16/0,21

x) Gesamtbenzin

Synthesereihe unter Zusatz von nur 0,068 % S. Erhitzen der oberen Schicht mit 0,5 % bzw. 1 %  $AlCl_3$ .

In einer Reihe von 10 aufeinanderfolgenden Synthesen wurden je 700 g Crackbenzin unter Verwendung des anfallenden Kontaktöles und nach Zusatz von jedesmal 0,068 % S polymerisiert. Bei den Synthesen Nr. V, VII, VIII, IX und X wurden die erhaltenen oberen Schichten mit  $AlCl_3$  erhitzt und zu n-Öl aufgearbeitet. Dauer der Synthese 6 Std. 95° 3439

Synthese Nr. V VII VIII IX X

1) Durchführung der Synthesen:

zum Benzin					
" $AlCl_3$	3 %	3 %	3 %	3 %	3,6 %
" S	0,068 %	0,068 %	0,068 %	0,068 %	0,068 %
zur oberen Schicht					
" $AlCl_3$	-	0,5 %	1 %	0,5 %	1 %
erhitzen	-	2 h 200°	2 h 200°	2 h 200°	2 h 200°
n-Öl	58,- %	55,5 %	51,7 %	58,7 %	49,- %
" V <sub>50</sub>	11,8°	10,7°	11,1°	10,2°	12,9°
" Jodzahl	85	80	22	79	16
Conradson	0,06 %	0,06 %	0,23 %	0,07 %	0,14 %

2) Alterung 150 g 6 Std. 160° C  $O_2$

$O_2$ verbraucht	10,2 %	9,3 %	0 %	10,2 %	1 %
+ V <sub>50</sub>	70 %	74 %	1 %	48 %	6 %
VZ	27,2	28,6	3,-	18,2	4,4
$H_2O$	7,4	6,8	0,7	5,4	0,7
Conradson	0,75 %	0,87 %	0,29 %	0,82 %	0,32 %



Verhalten des S-freien nachbehandelten Öles. Herstellen von 2 S-Ölen aus der Benzinfraktion 135 + 200°.

3390

	nachbehandeltes Öl	geschwefelte Öle, zum Benzin	
		0,1 % S	0,5 % S
Versuchsnummer	3390/43	3390/46	3390/47
Crackbenzin	undestilliert	Fr. 135-200°	Fr. 135-200°
" S-Zusatz	-	0,1 %	0,5 %
obere Schicht	+ 1 % AlCl <sub>3</sub>	+ 1 % AlCl <sub>3</sub>	+ 1 % AlCl <sub>3</sub>
" erhitzen	2 Std. 200°	2 Std. 200°	2 Std. 200°
n-Öl Ausbeute	46,1 %	39,8 %	44,4 %
" V <sub>50</sub>	11,4 %	15,0°	9,7°
" NZ	0,01	0,01	0,01
" VZ	0,01	0,02	0,02
" Jodzahl	12	9	14
S lt. Cu T.120°	-	frei	frei
<u>Alterung 6 Std. 160° O<sub>2</sub></u>			
	nach 2 Std.	nach 4 Std.	
O <sub>2</sub> verbraucht	0,-%	7,8%	0 %
+ V <sub>50</sub>	2 %	38 %	2 %
VZ	1,-	18,1	0,03
H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>	0,3	2,-	0,5
Conradson v/n	-	-	0,15/0,17 %
			0,09/0,16 %
	nach 4 Std. abgestellt, da 180° erreicht !		

Druckalterung verschiedener Ölproben

200 g 15 l Abluft, 6 Std. 20 auf 200°C.

- 1: K 1880, Japanöl, Crackbenzin aus Kaltpressöl, Fraktion >150 vor Synthese + 0,2 % Phentiazin roh; obere Schicht normal aufarbeiten
- 2: Nr. 3367/20, Rotring
- 3: Nr. 3390/32, undestilliertes Crackbenzin vor Synthese + 0,5 % S, obere Schicht + 1 % AlCl<sub>3</sub> 2 Std. 200°.
- 4: Nr. 3367 Grünring, mittel aus 3 Alterungstesten
- 5: Nr. 3390/47 Crackbenzin Fraktion 135-200° vor Synthese + 0,5 % S obere Schicht + 1 % AlCl<sub>3</sub> 2 Std. 200°.
- 6: Nr. 3390/46 Crackbenzin Fraktion 135-200° vor Synthese + 0,1 % S, obere Schicht + 1 % AlCl<sub>3</sub> 2 Std. 200°.

	1	2	3	4	5	6
	Phentiaz. öl	Rotring	S-öl	Grünring ø	S-öl	S-öl
Ölbezeichnung	K 1880	3367/20	3390/32	3367	3390/47	3390/46
O <sub>2</sub> aufgenommen l	11,8	9,69	11,3	5,36	2,53	2,51
CO <sub>2</sub> gebildet l	1,93	1,97	2,1	1,09	0,43	0,42
V <sub>50</sub> vorher °E	16,5°	17,-°	8,8°	22,5°	9,7°	13,2°
" nachher %	+18	+36	+9	+13	+4	+2
NZ vorher	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02
" nachher	+10,2	+9,6	+6,1	+3,8	+1,1	+1,-
VZ vorher	0,07	0,11	0,10	0,10	0,06	0,04
" nachher	+20,9	+19,3	+10,1	+6,4	+2,8	+2,2
Flammpkt. vorher °C	301°	275°	229°	279°	230°	275°
" nachher °C	-86°	-16°	-24°	-12°	0°	-7°
Conradson vorher %	0,21	0,30	0,16	0,26	0,27	0,16
" nachher %	+1,-	+1,8	+0,8	+0,5	+0,17	+2,16

0,16

27. November 1942

Abt. HL - KU./Pk.

Herren Dr. Hagemann  
Dipl.-Ing. Schayen  
Dipl.-Ing. Sprünker  
Dr. Henke-Stark

Betr.: Bestimmung der im Silicagelfilter aufgefangenen  
ölgigen Anteile bei Schmieröl mit Tycel.

Zwischen Luftkompressor und Trenner nach den Vorkühlern  
sind Luftfilter eingebaut, die die in der komprimierten Luft mit-  
gerissenen Verunreinigungen auffangen sollen. Filter 1 ein  
Rohr von ca. 28 l Inhalt, gefüllt mit KOH in Stücken.  
Filter 2 ein Rohr derselben Größe, gefüllt mit Silicagel,  
zum Teil grobkörnig, zum Teil geförnte Stüchchen.  
Filter 3 ein mit Baumwollfilter umspanntes Rohr zum Auffangen  
von Ölschwebeln und sehr feinen Verunreinigungen.

Untersucht wurde das Silicagelfilter. Das Filter steht senk-  
recht, die Luft strömt von oben nach unten. Die Filterschicht  
ist am Lufttritt und Austritt durch eine Siebplatte ab-  
geschlossen. Es wurden 3 Proben entnommen. Probe a) vom  
oberen, Probe b) in der Mitte und Probe c) vom unteren Teil der  
Silicagelfällung.

Probe a) Farbe: schwach gelb  
Geruch: rüch nach Buttersäureester  
Schüttgewicht: 1 Ltr. = 597 g.

100 g Silicagel wurden im Soxhlet mit Aether extrahiert.  
Silicagelgewicht nach der Extraktion 94,5 g. Aetherlösliche An-  
teile 5,7 g. Der nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleiben-  
de Extrakt riecht sehr stark nach Buttersäureester. NZ = 107,  
VZ = 142.

Probe b) Farbe: kräftig gelb  
Geruch: wie a) mit einer Mischung mit Terpentinöl  
(Pfeffermin.)  
Schüttgewicht: 1 Ltr. = 757 g.

100 g Silicagel wurden mit Aether extrahiert. Gewichtsabnahme  
4 g. Extrakt hat starken Ester- und Terpentinergeruch.  
NZ = 129, VZ = 208.

Probe c) Farbe: kräftig gelb, wie b.  
Geruch: wie Buttermilch  
Schüttgewicht: 1 Ltr. = 760 g.

100 g Silicagel mit Aether extrahiert. Gewichtsabnahme 2 g.  
Extrakt riecht wie b), mit hervortretendem Kampfergeruch.  
NZ = 103, VZ = 158.

Zum Vergleich wurden die ähnlich riechenden ölgigen Asphalt-  
produkte aus der O<sub>2</sub>-Alterung untersucht. NZ = 124, VZ = 190.

Alle 3 Extrakte aus dem Silicagel sind leichtbewegliche  
Flüssigkeiten, die ziemlich tief sieden (Größenordnung 100°C).

18. November 1942

Abt. Hl - Ol./Pk.

12/11/7

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dr. Goethel

Notiz über die Auswertung einer einmaligen Synthese

Bei der Prüfung eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches auf seine Eignung für die Ölherstellung ist es nach unseren Erfahrungen ratsam, in Annäherung an die Betriebsbedingungen eine Reihe von mindestens 5 Synthesen nacheinander durchzuführen, d.h. das in der Synthese I gebildete Kontaktöl mehrfach für die Polymerisation einzusetzen. Nur so erhält man zuverlässige Werte über Bildung und Qualität der verschiedenen Syntheseprodukte: Schmieröl, Öldestillat und Kontaktöl.

Oft jedoch steht für eine derartige Versuchsreihe nicht genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung. Die Materialfrage ist wahrscheinlich auch meist der Grund, dass in der Literatur der letzten Jahre alle Betrachtungen über die Polymerisation von Olefinen mittels  $AlCl_3$  etc. auf der einmaligen Synthese fussen.

Der Ablauf der Synthese wird bekanntlich von verschiedenen Faktoren z.B. der gewählten Temperatur oder Temperaturfolge, der Dauer, der Intensität der Rührung, vielleicht auch der Verdünnung beeinflusst. Ein besonders wichtiger Faktor ist die Menge des angewandten  $AlCl_3$  als Katalysator. Ihr Einfluss wird in der nachfolgenden Versuchsreihe noch einmal aufgezeigt.

Als Ausgangsmaterial diente ein Crackbenzin, das dem Betrieb am 10. August 1942 entnommen war. Nach der Englerdestillation siedete es von 45 - 212°, Siedekennziffer 152,8. Der Olefingehalt war 70%. Dieses Benzin wurde nun in 7-stündiger Synthese bei 95°C mit 1% bis 7%, also von unzureichenden Mengen bis zum ausgesprochenen Überschuss an  $AlCl_3$  polymerisiert. Die Ergebnisse der 7 Einzelversuche sind aus der beigefügten Anlage ersichtlich; sie besagen: Mit dem Einsatz an  $AlCl_3$  als Katalysator nimmt die Bildung von Kontaktöl stark zu:

1 % $AlCl_3$	geben	0,14 %	Kontaktöl
3,5 %	"	6,1	"
7 %	"	26,4	"

Erst von einem gewissen Einsatz an Chlorid ab hat das Kontaktöl die dunnflüssige Beschaffenheit, die eine gute und rasche Umsetzung des Benzins gewährleistet. -

Mit der gesteigerten  $AlCl_3$ -Gabe nimmt die Konzentration der nicht von der Polymerisation erfassten Olefine im Restbenzin ab. Bei 4%  $AlCl_3$  sinkt diese Konzentration im vorliegenden Versuch auf 5%, was einer Umsetzung der gesamten Olefine von ca. 99,1% entspricht.

Selbst bei Überschüssen von  $AlCl_3$ , entziehen sich gewisse kleine Mengen Olefine im Restbenzin auf Grund ihrer Konstitution der Umsetzung.

Was nun die viscosen Produkte der Synthese betrifft, so entstehen 1) im Vakuum zwischen 150 und 200° übergehende Destillate "Vak. Destillat II", Spindelöle mit niedriger  $v_{50} = ca. 1,8^{\circ}E$  2) als Rückstand bei 200° die sogen. "n-Öle". Das Spindelöl durchläuft mengenmässig bis in Abhängigkeit von dem  $AlCl_3$ -Einsatz ein Maximum, hier von 6,9 % bei 3 %  $AlCl_3$ , um dann wieder abzusinken, bis 1,9 % bei 7 %  $AlCl_3$ . Besonders wichtig ist nun die Verschiebung der n-Öl-Ausbeute. Auch sie erreicht bei einem bestimmten Aufwand an  $AlCl_3$  ein Maximum; hier bei 3,5 %. Bei einem Überschuss an  $AlCl_3$  steigert sich die Kontaktölbildung ganz erheblich und die Olausbeute erscheint zu niedrig. Tatsächlich nimmt sie immer mehr zu. Jedoch wird der Anteil des Öles, der in der Katalysatorschicht gelöst ist, absolut und relativ d.h. im Verhältnis zur oberen Schicht grösser. Es muss also auch bei einer Einzelsynthese das eingesetzte  $AlCl_3$  in einem bestimmten Verhältnis zum Wert der Ausgangsolefine stehen. In unserer Reihe wurde die höchste Ausbeute an n-Öl (54,4 %) mit 5 %  $AlCl_3$ /100 Olefine d.h. 3,5 %/100 Benzin erreicht. Dieser Wert mag mit der Natur des jeweiligen Ausgangsbenzins schwanken. H. Koch-Mülheim geht bei seinen Arbeiten, über die er in der Brennstoffchemie 25 (1942) S. 67 berichtet, von dem Verhältnis 6  $AlCl_3$ /100 Olefine aus. -

Wie weiter aus den Zahlenwerten unserer Anlage zu schliessen ist, nimmt das Mengenverhältnis n-Öl : Vak. Destillat II mit steigendem  $AlCl_3$ -Aufwand zu, z.B.

bei 2,5 % $AlCl_3$	Verhältnis =	$\frac{42,4}{4,4}$	= 9,6
" 3,5 "	" "	$\frac{54,4}{4,7}$	= 11,6
" 6 "	" "	$\frac{49,1}{2,-}$	= 24,6

Was das gebildete n-Öl betrifft, so ordnet sich dessen Viscosität in eine steigende, seine Jodzahl in eine fallende Reihe ein. Bei nimmt das mit 1 %  $AlCl_3$ , also im 1. Stoss erhaltene Produkt eine Sonderstellung ein. Mit  $v_{50} = 20,2^{\circ}$  und VPH = 2,14 ist es eine stark klebrige Substanz und wahrscheinlich aus kurzkettigen, niedrigsiedenden Bestandteilen des Benzins entstanden. Demgegenüber beträgt die Polhöhe des n-Öles, das in etwa aus allen im Benzin vorhandenen Olefingruppen gebildet wurde, 1,68. -

Unter dem Einfluss höheren  $AlCl_3$ -Einsatzes erfährt der Stockpunkt eine Verschlechterung von etwa 10°C. Diese Verschlebung entspricht der Beobachtung, dass bei der Nachbehandlung von Ölen mit  $AlCl_3$  auch die Stockpunkte sich verschlechtern, d.h. nach dem Nullpunkt hin verschieben.

### Zusammenfassung

In einer Versuchsreihe einmaliger Synthesen mit variiertem  $AlCl_3$ -Einsatz werden die Veränderungen festgestellt, welche das Kontaktöl und Öl in Menge und Qualität erfahren. Wichtig ist die Feststellung, dass bei einem  $AlCl_3$ -Überschuss die Ausbeute an n-Öl zu niedrig erscheint, da ein Teil des Öles sich in der Katalysatorschicht ansammelt.

Anl.-e.

*Hann Blaw*

Einsatz verschiedener  $AlCl_3$ -Mengen in die Synthese

Ausgangsmaterial Crackbenzin aus Betrieb, Probe v.lo.8.42.  
siedend von 45 - 212°; 70 % Olefine; 10 Gew. % Tiefkondensat.  
Die Synthese erfolgte in offenen Glasgefäß mit 700 g. 7 Std.  
bei 95° C.

3441

	1 % $AlCl_3$	2,5 % $AlCl_3$	3 % $AlCl_3$	3,5 % $AlCl_3$	4 % $AlCl_3$	6 % $AlCl_3$	7 % $AlCl_3$
Kont. Öl neu gebildet	0,14 %	0,29 %	3,7 %	6,1 %	10,7 %	23,2 %	26,4 %
Aussehen des Kötles	Schlamm	dichte Paste	dünfl.	dünfl.	dünfl.	dünfl.	dünfl.
Restbz. je 100 Bz.	74,- %	31,2 %	18,- %	17,7 %	12,- %	13,3 %	15,6 %
Olefine je 100 Restbz.	62,- %	42 %	15 %	14 %	5,- %	3 %	2 %
Anteil nicht un- gesetztes Olefin	65 %	19 %	3,9 %	3,5 %	0,9 %	0,6 %	0,4 %
Vak. Dest. II n-Öl	2,6 % 7,-	4,4 % 42,4%	6,9 % 50,6%	4,7 % <u>54,4%</u>	3,2 % 52,3 %	2,- % 49,1 %	1,9 % 46,5%
n-Öl V. Dest. II	2,7	9,6	7,3	11,6	16,3	24,6	24,5
n-Öl V <sub>50</sub> Jodzahl	20,2°	7,5°	8,8°	10,-°	15,9°	19,4°	22,2°
Stockpkt.	-28°	-49°	-42°	<u>-48°</u>	-39°	-38°	-38°

31. Oktober 1942

Abt. HL - Cl./Fk.

J.M. 421.11/23

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dr. Goethel

Bez.: Schmierölbildung aus den Restolefinen der Ölsynthese

Bekanntlich werden nach den Erfahrungen des Labors und Betriebes nicht alle olefinischen Kohlenwasserstoffe des Crackbenzins bei der Synthese erfasst; vielmehr bleibt ein geringer Anteil der Umgesättigten im Restbenzin zurück, der zwar nur einige wenige Prozen- te des ungesättigten Ausgangsmaterials ausmacht, da wenig Restbenzin anfällt, dessen Konzentration im Restbenzin jedoch immerhin beachtlich erscheint. Über diese Konzentration macht der Betrieb "Ölanlage" für den Lauf dieses Jahres folgende Angaben:

Ø Olefine im Restbenzin  
der Ölproduktion

1942	Januar	9,4 %
	Februar	10,5 %
	März	9,7 %
	April	8,8 %
	Mai	8,6 %
	Juni	7,5 %
	Juli	8,4 %
	August	7,5 %
	September	7,1 %
	Oktober	7,4 %

Veranlasst durch Herrn Professor Martin (Schr. v. 25.8.42) haben wir uns mit der Frage beschäftigt, wie weit die sogenannten Restolefine auch noch zur Schmierölbildung zu bringen sind bzw. welche Qualität das so hergestellte Schmieröl besitzt.

Aus früheren Orientierungsversuchen des Hauptlabors und Betriebes geht hervor, dass, im Grossen und Ganzen gesehen, die Polhöhe dieses durch Nachpolymerisation gewonnenen Restöles schlechter ist als die des Hauptproduktes. Diese Wertdifferenz wird geringer, wenn es sich um ein olefinreicheres, also primär schlecht umgesetztes Benzin handelt. -

Wir haben noch einmal einige Syntheseveruche durchgeführt und sind hierbei von einem Restbenzin ausgegangen, das im Grossbetrieb im Oktober ds. Js. anfiel. Mit einem Olefingehalt von etwa 10 % liegt das Material etwas <sup>un-</sup>günstiger als der Betriebsdurchschnitt. Sonstige Analysendaten sind aus Anlage 1 ersichtlich.

Zur Herstellung von Öl wurde dieses Restbenzin gemäss Anlage 2 mehrfach nacheinander

- 1) unbehandelt
- 2) nach Neutralisation mit Natronkalk bei 200°
- 3) nach Neutralisation gemäss 2) und Raffination über Tonerde bei 200°

ohne vorausgegangene Enttholung mit  $AlCl_3$  polymerisiert.

Wie die Zahlen der Anlage 2 erkennen lassen, werden die Olefine des Restbenzins weitgehend bei der Umsetzung erfasst; ihre Konzentration sinkt von 10 auf 1 - 2 %. Als Produkt entstehen neben etwas Kontaktöl rund 5 % n-Öl und etwas mehr - etwa 4 % - Oldestillat. Die Polhöhe des n-Öles liegt bei 2,5. Die schlechte Qualität dieses Öles bietet also keinen Anreiz zu seiner Gewinnung. Auch erhebt sich die Frage, ob bei einer solch geringen Ausbeute der Aufwand an  $AlCl_3$ , Entchlorungssubstanzen, Wärme für mengenmässig ungünstige Destillationen nach wirtschaftlich ist.

Ein Nachpolymerisieren erübrigt sich umso eher, je mehr es im Grossbetrieb gelingt, den Gehalt an Restolefinen noch weiter zu senken. Wirft man einen Blick auf das umfangreiche Zahlenmaterial des Versuchslaboratoriums, so sind bei einer einfachen Umsetzung im Rührgefäss, so wie ja auch die Betriebsanlage arbeitet (d.h. Prinzip der Einzelcharge und des Gleichstroms) oft tiefere Zahlen als die anfangs genannten 7 - 8 %, so 4 - 5 % oder noch weniger erreicht worden. Ohne Zweifel zeigen sich aber andere Benzine der Polymerisation nicht so leicht zugänglich; und es bleiben bis 20 % Olefine unverändert.

Der wesentlichste Faktor, der die völlige Erfassung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe begünstigt, ist sicher der Einsatz an  $AlCl_3$ . Folgende Reihe zeigt diese Beziehung deutlich:

Das Ausgangs-crackbenzin hatte 70 % Olefine:

$AlCl_3/100$ Benzin	Olefine/100 Restbz.	Restbenzin	von Olefinen nicht umgesetzt
1 %	62 %	74 %	65 %
2,5 %	42 %	31,2 %	19 %
3 %	15 %	18,- %	3,9 %
3,5 %	14 %	17,7 %	3,5 %
4 %	5 %	12,- %	0,9 %
6 %	3 %	13,3 %	0,6 %

Ferner wirken sich günstig aus: öftere Erneuerung des Kontaktöles, Reinigen des Benzins mit Tonsil, Entfernen der Feuchtigkeit durch Trocknung, Senken der NZ und VZ durch Neutralisation, selbstverständlich Intensivierung der Rührung, sodass Benzin und Katalysator sich innig durchdringen. Auch das Arbeiten im Gegenstrom in mehreren Gefässen, also eine grundsätzlich andere Fahrweise würde zu einer besseren Ausnutzung der Restolefine führen.

Anlagen.



Analyse eines Restbenzins aus Betrieb

1) Englerdestillation

siedet ab	40°	60 Vol %	122°
5 Vol. %	54	70	139
10	60	80	151
20	71	90	162
30	81	95	173
40	93	Siedekz.	110,1
50	107		

2) Feinschnittanalyse

Fraktion	VOL %	Gew. %	d <sub>20</sub>	Olefine	n <sub>D</sub> 20	DK
Tiefk.	19,8	17,4	0,600	-	-	-
31 - 51	2,8	2,6	660	9	1,3780	-
51 - 82	18,2	18,-	684	8	3868	2,02
82 - 110	21,-	21,6	706	11	3969	2,03
110 - 135	9,5	9,9	716	11	4029	2,05
135 - 160	14,6	15,4	725	11	4079	2,07
160 - 174	8,6	8,1	734	9	4114	2,11
Rstd. 174	6,5	7,-	738	6	4138	2,11

Das Tiefkondensat besteht vor allem aus: 84,5 % C<sub>5</sub> und 13,1 % C<sub>4</sub>

3) Sonstige Zahlen:

d <sub>20</sub>	= 0,692
Olefine	= 10 %
n <sub>D</sub> 20	= 1,3940
DK	= 2,04
Cl <sub>2</sub> lt. Verbr.	= 694 mg/kg
NZ	= 0,07
VZ	= 0,16

betr.: Ölbildung aus Restbenzin

Die aus dem Betrieb "Ölanlage" stammende Probe mit 10 % Olefinen wurde ohne vorausgegangene Entchlorung, 2 oder 3mal nacheinander mit  $AlCl_3$  unter Benutzung des entstandenen Kontaktöles zur Ölsynthese im offenen Glasgefäß angesetzt. Verarbeitung der oberen Schicht: 1) Entchlorung 2) normale Destillation 3) Vakuumdestillation bis  $200^\circ (D)$  5 mm Hg. Vorbehandlung erfolgte in Gasphase über aktiver Tonerde bei  $200^\circ C$ .

	unbehandelt	neutralisiert $200^\circ$	neutralisiert u. vorbehand. $200^\circ$
Benzin NZ	0,07	0,-	0,-
" VZ	0,16	0,-	0,01
Anzahl Synthesen	3	2	2
ges. Einsatz Benzin	8050 g	2500 g	2500 g
$AlCl_3$ Synthese I	1,7 %	1,5 %	1,5 %
" " I und II	0,86	0,75	0,75
erhitzen	8 Std. $50-60^\circ$	7 Std. $50-60^\circ$	7 Std. $50-60^\circ$
Kontaktöl neu $\emptyset$	1,58 %	2,- %	1,8 %
Restolefine	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Destillatöl	4,61 %	3,75%	4,2 %
n-Öl	3,27 %	2,45%	2,8 %
" V <sub>50</sub>	8,- <sup>o</sup>	8,- <sup>o</sup>	7,7 <sup>o</sup>
" VPH	2,53	2,47	2,42

Durchschrift

19. Oktober 1942

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Albert  
Dr. Schuff  
Dr. Goethe  
Dr. Schaub

Betr.: Vorversuche zu der technischen Herstellung eines durch einen  
Inhibitor stabilisierten Flugöles SS 2010 für RL M.

Die nachfolgenden Versuche sind als Vorarbeiten für eine Aufgabe aufzufassen, die dem Ölbetrieb in diesem Sommer gestellt wurde. Aus einem bestimmten Anteil des Crackbenzins sollte für das RLM unter der Bezeichnung SS 2010 ein Flugöl mit folgenden Eigenschaften hergestellt werden:

- 1)  $v_{50}$  = ca.  $10^{\circ}E$
- 2) VPH = ca. 1,52
- 3) Öl alterungsfest d.h. Sauerstoff-stabil
- 4) Stockpunkt möglichst unter  $-40^{\circ}E$ .

Die von uns durchgeführten Versuche beziehen sich namentlich auf die Punkte 2) und 3). Die Alterungsfestigkeit wurde durch Zugabe kleiner Mengen Phenothiazin in der Form einer ölhaltigen Rohschmelze erreicht. Die Herstellung der im Betrieb benötigten Menge Inhibitor ca. 700 kg - erfolgte im Hauptlaboratorium. -

Darüber hinaus gaben die vorliegenden Versuche Gelegenheit zu Beobachtungen, die für die Kenntnis der Öle von Bedeutung sind.

Die unter 4) angegebene Bedingung konnte ohne weiteres dadurch erfüllt werden, dass die den Stockpunkt durch ihren Paraffingehalt ungünstig beeinflussenden tiefsten Siedeanteile im Vakuum entfernt und durch geeignetes Spindelöl ersetzt wurden. Auf diesem Wege konnte gleichzeitig die Viscosität im Sinne der Lieferungsbedingungen korrigiert werden. -

Als Ausgangsmaterial für die Versuchsreihen dienten 3 unter sich ähnliche Crackbenzine aus der Ölanlage, deren wesentliche Eigenschaften jeweils auf der ersten Anlage des betreffenden Abschnittes beschrieben werden. Der Bericht umfasst Versuche

- 1) mit Benzin I (3366) Anlage 1 - 3
- 2) mit Benzin II (Fass 185) Anlage 4 - 8
- 3) mit Benzin III (Rstd. > 140, Tank 8,) Anlage 9 - 12.

Das Material II sollte dem Betriebsdurchschnitt entsprechen, erwies sich aber, gemessen an der Siedekennziffer, als zu hochsiedend, Benzin II dagegen war dem im Betrieb für die Herstellung der ersten 100 te vorbereiteten und dann tatsächlich verwandten Destillationsrückstand III sehr ähnlich.

## 2) Synthesen mit Crackbenzin 3366

### Anlage 1 - 5

#### Anlage 1: Analyse und Destillation des Benzins

Die Werte für NZ = 0,47 und VZ = 0,58 liegen auffallend hoch; wie erwartet wurde durch diesen hohen Gehalt an Verunreinigungen die Synthese störend beeinflusst. Vgl. z.B. Anlage 2.

In der Siedelage entspricht die Benzinprobe nicht dem im Betrieb anfallenden Normaltyp, denn die aus der Englerdestillation abgeleitete Siedekennziffer liegt wesentlich höher: bei 159,7 gegen 146,7. Es besteht also die Gefahr, dass der Benzinanteil, der scheinbar abdestilliert werden muss, um zu einem Öl mit der VPH = 1,52 zu kommen, zu gering angenommen wird. Da wir schätzten, dass das Ausgangsmaterial für das Flugöl SS 2010 eine untere Siedegrenze von etwa 140° haben müsste, destillierten wir das Benzin bis 130°, 140° und 150° ab (Tabelle 2, Anl. 1). Der Rückstand bei 140° betrug 63,2 Gew.% und enthielt 55 % Olefine; die Siedekennziffer war 190,5. -

#### Anlage 2: Ölsynthesen mit dem ungeschwefelten Benzin und den Fraktionen der Anl. 1.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, verläuft die Polymerisation nicht so glatt, wie wir es bei reaktionswilligen Crackbenzinen gewohnt sind. Denn in den 3 aufeinanderfolgenden Synthesen fällt mit 2 % AlCl<sub>3</sub> die Kontaktölmehlbildung rasch ab, während die nicht umgesetzten Olefine stark ansteigen. Wir haben in früheren Versuchsreihen nachgewiesen, dass die Ölbildung begünstigt wird, wenn die hohen NZ und VZ Werten des Ausgangsbenzin über Natronkalk neutralisiert wird. -

Unsere Absicht, durch wenige Versuche die untere Siedegrenze zu ermitteln, die eingehalten werden muss, um ein Öl VPH = 1,52 zu erhalten, wurde bei der Tabelle 3b nicht erreicht. Die ermittelten Polhöhen ordnen sich nicht in eine mit der unteren Siedegrenze fallende Reihe. Die bei 130°, 140°, 150° erhaltenen Benzinrückstände liegen eben zu dicht nebeneinander, besonders wenn man bedenkt, dass die Polhöhe erfahrungsgemäß nur mit einer Genauigkeit von etwa 0,04 Teilen angegehen werden kann. -

#### Anlage 3: Umstellung der Polhöhe bei Verwendung des über Gesamtbenzin im Betrieb gewonnenen Kontaktöles.

Der Betrieb beabsichtigte zunächst, das über dem undestillierten Benzin laufend gewonnene Kontaktöl für die Sonderproduktion SS 2010 mit einzusetzen. Die Anl. 3 lässt erkennen, dass sich bereits nach 1 Synthese mit dem Bz.-Rückstd. > 140° die Polhöhe 1,53 eingestellt hat. Eigentlich ist auch hier, dass das Kontaktöl mit 2 % AlCl<sub>3</sub> nicht zu-, sondern stark abnimmt.

III) Synthesen mit Crackbenzin, Probe vom 10.8.42

Anlage 4 - 8

Anlage 4.5: Analyse und Destillation des Benzins

Diese Benzinprobe ist ebenfalls durch stärkere schädliche Beimischungen gekennzeichnet: NZ = 0,47, VZ = 0,57. Die SKZ liegt mit 152,8 tiefer als Benzin-I. Um eine breitere Übersicht zu erhalten, wurde ab 80° eine Reihe verschiedener Siederrückstände bis 180° hergestellt und polymerisiert. Der so erhaltene Destillationsrückstand >140° zeigt etwas günstigere Zahlen als das im Betrieb für die Flugölfabrikation verwandte Material III:

	<u>Benzin II</u>	<u>Benzin III</u>
Rstd. > 140° Olefine	60 %	59 %
" " SK Ziffer	179,7	174,5

In dem durch Feindestillation abgetrennten Tiefkondensat sind vor allem C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, dann Butylen enthalten (Anl.5).

Anlage 6: Abhängigkeit der Polhöhe von der Siedelage des Benzins.

Die mit den verschiedenen Destillationsrückständen durchgeführten Ölsynthesen ergeben folgende Polhöhen:

<u>Benzinstd.</u>	<u>Anteil v. Bz.</u>	<u>VPH</u>
> 80°	86,3 %	1,62
> 100	76,6	1,53
> 130	64,2	1,50
> 140	59,1	1,52 (aus 9 Werten)
> 150	53,9	1,50
> 180	36,8	1,48

Es ist auffallend, dass die Verlegung der unteren Siedegrenze von 100 bis 150° nicht mehr anspricht. Es können so ab 100° 20 % des Benzins abdestilliert werden, ohne dass diese Massnahme die Polhöhe des Öles verbessert!

Ferner wiederholt sich in der Tabelle 4a die Beobachtung, dass bei der Reihensynthese infolge mangelhafter Kontaktölbildung die Restolefine rasch ansteigen und damit die Clausbeute sinkt. Die normale Zusatzmenge von 2 % AlCl<sub>3</sub> reicht also für die Dauersynthese nicht aus. Diese Schwierigkeit in der Kontaktölbildung nimmt nach Tabelle 4b mit der Steigerung der unteren Siedegrenze des Benzins selbst bei reichlichem AlCl<sub>3</sub>-Zusatz noch zu. Wir haben die verschiedenen Benzinrückstände trotz abfallenden Olefingehaltes ohne Kontaktölzusatz jeweils mit 4 % AlCl<sub>3</sub> polymerisiert:

<u>Benzinrstd.</u>	<u>Olefine</u>	<u>Kontaktöl neu</u>
> 80°	68 %	11,8 %
> 100	65	(7,3)
> 130	61	8,8
> 140	60	7,8
> 150	57	7,-
> 180	49	3,5

Durchschrift

Die Erklärung für dieses Verhalten bzgl. Polhöhe und Kontaktölbildung ist höchstwahrscheinlich darin zu suchen, dass das Crackbenzin in seinen oberen Siedelagen noch Primärprodukte (Crackeinatz) enthält. Während an sich die Polhöhe mit steigender Siedelage d.h. mit zunehmender Länge der C-Ketten immer besser wird, wird sie durch den anteilmässig immer stärkeren Einfluss der Primärprodukte derart verschlechtert, dass fast eine Kompensation eintritt.

#### Anlage 7: Umstellung der Polhöhe mit Betriebskontaktöl

Setzt man wie bei Anl. 3 das im Dauerbetrieb der Anlage erhaltene, mit Gesamtbenzin gebildete Kontaktöl im Verhältnis 1 Gew.T. Ktöl : 2 Gew.T. Benzinrückstand  $> 140^\circ$  ein, so ist auch hier der Wechsel der Polhöhe bereits nach einer Synthese vollzogen.

#### Anlage 8: Qualität des für den Betrieb im Hauptlaboratorium hergestellten Rohphenthiazins als Inhibitor.

Die Fabrikation des für die ersten zu Flugöl erforderlichen Inhibitors erfolgte in einem 150 l Rührkessel mit einer Charge von 74 kg dergestalt, dass äquimolekulare Mengen von Diphenylamin und Schwefel unter Zusatz von 8 %  $AlCl_3$  zusammen mit vorgelegtem Flugöl durch Erhitzen auf  $150 - 180^\circ$  zu Thiodiphenylamin umgesetzt wurden. Die nach dem Erkalten erstarrte, ziemlich weiche ölhaltige Rohschmelze, dem Ausgangsbenzin zugesetzt, diente als Inhibitor. Wie aus der Anlage 8 hervorgeht, ist die Wirkung von 0,2 % Rohschmelze gerechnet ohne Öl, auf 100 Gew.T. Benzinrückstand  $> 140^\circ$  aus den ersten Chargen ganz ausgezeichnet. Die Alterungszahlen 6 Std.  $160^\circ$  erfüllten alle Erwartungen. -

Eine weitere Prüfung der gesamten Phenthiazinproduktion erfolgte gemäss Anlage 12.

### III) Synthesen mit dem Benzinrückst. aus Tank 8

#### Anlage 9 - 12

Wir kommen nunmehr zur Polymerisation des Benzins, das im Betrieb tatsächlich auf 100 to Öl SS 20% verarbeitet wurde. Es war ein Destillationsrückstand  $> 140^\circ$ .

#### Anlage 9: Analyse und Destillation des Benzinrückst.

Wie die beiden Proben I und II hebt sich auch III mit seinen hohen NZ- und VZ-Zahlen als ein besonders unreines Benzin ab. Die sonst übliche Reinigungsmaßnahme, einen grossen Teil, hier 70 %, erneut abzudestillieren, führte zu keinem verbesserten Ausgangsmaterial für die Ölsynthese: die NZ und VZ blieben nach wie vor hoch.

Übrigens machte sich auch bei dem Benzin III die unter Anlage 6 besprochene Anwesenheit von Primärprodukten in störender Weise geltend: Die Polymerisation des Destillationsrückstandes (30 %) ergab trotz hoher Siedelage ein Öl mit der Polhöhe von nur 1,53!

Anlage 10 und 11: Vergleich einer längeren Synthesereihe mit und ohne Betriebskontaktöl.

Zur Klärung der Frage, welche Polhöhe nun mit dem Benzin III erzielt werden kann und wieviel  $AlCl_3$  benötigt wird, wurden nacheinander 10 Synthesen angesetzt und zwar zunächst eine Reihe (Anl. 10) unter Zugabe von 300 g Kontaktöl auf 600 g Benzin, Tank 8, das über normalem Gesamtorackbenzin in der Ölanlage gewonnen war. Bildete sich neues Kontaktöl, so wurde die zusätzliche Menge entfernt, andererseits bei Gewichtsverminderung des Kontaktes die fehlende Menge wieder ergänzt. Es blieb also der Katalysator dauernd auf konstant 300 g. Um nun zu einer jedesmaligen Neubildung von Kontaktöl zu kommen, bedurfte es eines  $AlCl_3$ -Einsatzes von  $\varnothing$  3,4 %. Bei 5,9 % Restolefinen bildete sich n-Öl in einer Ausbeute von 50,1 % mit der Viskositätszahl 1,55. Die Bedingungen des RLM sind also hier kaum erreicht. Die Umstellung mit dem Betriebskontaktöl ging rasch vor sich: sie dauerte nur 1 Synthese. -

In der Parallel hierzu geführten Synthesereihe - Anlage 11 - wurde der Kontaktölsatz 1:2 zur Synthese I unterlassen. Der Vergleich ergab: Bei einer Steigerung der  $AlCl_3$ -Zugabe bis 4 %, im Mittel 3,6 %, fiel zwar das Kontaktöl etwas reichlicher an (3,1 % statt 2,4 %), indes blieb die n-Öl-Ausbeute nur  $\varnothing$  47,6 %, also  $2\frac{1}{2}$  % tiefer. Die Restolefine stiegen entsprechend von 5,9 auf 7,5 %. Die Fahrweise des Betriebes (1 Teil Kontaktöl auf 2 Teile Benzin) wirkt sich also günstig aus. In dem Maße, wie die Menge des Katalysators in der Folge der Synthesen zunimmt, sinkt der Bestand an Restolefinen ab:

<u>Synthese Nr.</u>	<u>Kontaktölbestand</u>	<u>Restolefine</u>
II	75 g	16 %
IV	95 g	10 %
VI	127 g	4 %
VIII	238 g	3 %

Anlage 12: Prüfung der Inhibitorproduktion

In der Apparatur des Hauptlabors wurden insgesamt etwa 1000 kg des ölhaltigen Rohphenothiazins hergestellt. Um zu prüfen, ob die Rohmasse den erreichbaren Stabilisierungseffekt zeigt, wurde ein Durchschnitt der gesamten Produktion in verschiedenen Mengen dem Benzin  $> 140^\circ$  Tank 8 vor der Polymerisation zugefügt. Die Anlage zeigt, dass 0,2 %, gerechnet ohne Öl, einen ganz ausgezeichneten Effekt gaben, gemessen am Alterungstest 160, dagegen 0,15 % oder gar 0,1 % nicht genügen.

### Zusammenfassung

Ausgehend von bestimmten Siedeanteilen wurden mit 3, durch hohe NZ und VZ charakterisierten Crackbenzinen der Ölanlage Synthesen durchgeführt, um zu einem Flugöl von der Polhöhe 1,52 zu gelangen. Die Benzine verbrauchten trotz Kontaktölzusatz auffallend viel  $AlCl_3$  (3,5 - 4 %) und ergaben bei einem unteren Siedeende von  $140^{\circ}$  eine VPH von 1,54. Eine Verschiebung dieses unteren Siedepunktes in weiten Grenzen wirkte sich überraschend wenig auf die Polhöhe aus. Die Verwendung von Betriebskontaktöl 1 : 2 zum Benzin verbessert die Ölausbeute; die Umstellung des artfremden Kontaktöles vollzieht sich bereits nach 1 oder 2 Synthesen. Die bisherigen technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Phenthiazin aus S,  $(C_6H_5)_2NH$  und  $AlCl_3$  wurden durch Vorlegen der gleichen Menge Öl weitgehend überwunden. Die Inhibitorwirkung dieser so erhaltenen Rohmasse ist sehr gut.

Anlagen.





Vorversuche für die Umstellung des Ölbetriebes auf Flugöl SS 2o1o

I. Crackbenzin Nr. 3366

Ausgangsmaterial bildete das Crackbenzin 3366 aus der Ölanlage, das allerdings etwas höher siedet, als der vom Betrieb angegebene Normaltyp. Um ein Öl VPH = 1,5o - 152 zu erhalten, wurde im Versuchslabor in der Fraktionierkolonne ein Teil des Benzins abdestilliert. Benzin 3366 hatte:  $d_{20} = 0,730$ , NZ = 0,47, VZ = 0,58.

1) Engleranalyse

3399

	Normaltyp lt. Betrieb	Gesamt- Benzin I	Dest. Rstd. > 13o	Dest. Rstd. > 14o	Dest. Rstd. > 15o
siedet ab	-	5o	142o	15o	155o
5 Vol %	64	71	154	16o	165
1o	75	88	158	163	169
2o	95	1o8	167	172	175
3o	115	128	176	179	18o
4o	137	151	183	185	187
5o	153	171	19o	191	192
6o	169	186	197	198	196
7o	182	198	2o1	2o3	2o1
8o	193	2o5	2o7	2o8	2o6
9o	2o8	215	213	214	213
95	218	223	219	22o	217
Siedekz.	146,7	159,7	188,-	19o,5	191,-
Olefine	-	66,-%	57 %	55 %	53 %

2) Atmosphärische Destillation

3399

	> 13o	> 14o	> 15o
Destillat	33,1 %	36,7 %	41,1 %
Rückstand	66,6 %	63,2 %	58,8 %
Verlust	o,3 %	o,1 %	o,1 %
	1oo %	1oo %	1oo %

Durchschrift

I. Crackbenzin Nr. 3366

3a) Ölsynthesen mit dem undestillierten Benzin.

Es wurden 5 Synthesen angesetzt; das bei S.I anfallende Kontakt-  
öl diente für S II usw. Dauer 8 Std. 95°.

	S I	S II	S III
Einsatz Benzin	500 g	500 g	510 g
AlCl <sub>3</sub>	4 %	2 %	2 %
Kontaktölzusatz	-	69 g aus S I	73 g aus II
Kont.öl neu	+ 98 %	-12 %	+ 0,2 %
Restolefine	7 %	12 %	32 %
n-Öl Ausbeute	50,- %	56,6 %	48,9 %
" V <sub>50</sub>	9,2°	7,6°	7,9°
VPH	1,64	-	1,63

3371

3b) Ölsynthesen mit verschiedenen Benzinfraktionen

Dauer 7 Std. 95°, Bzeinsatz 400 g

	>130° S I	>140° S I	>140° S II	>150° S I
AlCl <sub>3</sub>	4 %	4 %	2 %	4 %
Ktölzusatz	-	-	von S I	-
Ktöl neu	+ 5,7 %	+ 7,5 %	-4,5 %	+ 2,8 %
Restolefine	4 %	3 %	-	-
n-Öl Ausbeute	48,- %	45,7 %	33,7 %	41,5 %
" V <sub>50</sub>	15,3°	17,7°	13,5°	14,7°
" VPH	1,51	1,52	1,52	1,50

3399

Durchschrift

I. Crackbenzin Nr. 3366

3c) Umstellung der Polhöhe bei Verwendung von Kontaktöl-Betrieb,  
hergestellt aus Gesamtbenzin.

Es war festzustellen, wie rasch die Umstellung der Polhöhe auf 1,52 erfolgt, wenn man für die Polymerisation des Benzinrückstandes > 140 ein Kontaktöl des Betriebes verwendet, das bei der Umsetzung mit Gesamtbenzin gewonnen war. (Versuch 3371/6):

Einsatz Crackbz. > 140° 1000 g = 100 %  
AlCl<sub>3</sub> 2 % = 20 g  
Kontaktöl aus Betrieb 500 g  
erhitzen 1 Std. 40°, 2 Std. 60°, 4 Std. 80°, 7 Std. 100°  
Kontaktöl neu 100 g aufgenommen = -10 %  
Restolefine = 13 %  
n-Öl Ausbeute = 47,7 %  
" d<sub>20</sub> = 0,853  
" V<sub>50</sub> = 7,4°  
" VPH = 1,53

Die Umstellung ist hier also bereits nach 1 Synthese erreicht!

Dürchschrift

II. Wackbenzin, Probe v. 10.8.42 F 185

Am 10. August wurde im Betrieb eine Probe Bz, genommen, die dem Normaltyp (Anl. 1) näherkommt. Ausser dem Destillationsrstd.  $> 140^\circ$  wurden auch noch verschiedene andere Anteile untersucht und zur Polymerisation eingesetzt. - Bz. hatte:  $d_{20} = 0,750$ ,  $NZ = 0,47$ ,  $VZ = 0,57$ .

1) Engleranalyse

3399

	ges. Bz.	$< 140^\circ$	$> 80$	$> 100$	$> 130$	$> 140$	$> 150$	$> 180$
siedet ab	$45^\circ$	$57^\circ$	$80^\circ$	$104^\circ$	$142^\circ$	$145^\circ$	$154^\circ$	$180^\circ$
5 Vol %	78	55	97	123	152	152	165	187
10	88	61	106	127	154	153	166	188
20	108	71	120	137	160	160	175	190
30	126	78	135	145	163	168	179	191
40	144	85	149	160	170	173	183	193
50	161	92	163	167	176	179	187	196
60	175	100	173	178	183	185	192	198
70	185	113	183	187	190	191	197	201
80	194	125	196	194	196	198	201	205
90	204	163	205	202	203	204	208	210
95	212	172	209	210	207	208	213	213
SKZ	152,8	99,3	158,1	167,-	177,9	179,7	188,3	197,4
Olefine	70 %	85 %	68 %	65 %	61 %	60 %	57 %	49 %

2) Atmosphärische Destillation

3399

	$> 80$	$> 100$	$> 130$	$> 140$	$> 150$	$> 180$
	%	%	%	%	%	%
Destillat	12,9	22,7	35,4	40,7	45,8	62,6
Rstd.	86,3	76,6	64,2	59,1	53,9	36,8
Verlust	0,8	0,7	0,4	0,2	0,3	0,6
	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-

II. Crackbenzin, Probe v, lo.8.42 F.185

3. Feindestillation

Fraktion	Gew. %	$d_{20}$	Tiefkondensat	
<b>a) Gesamtbenzin <math>d_{20} = 0,725</math></b>			das Tiefkondensat enthält	
TKondensat	10,-	0,600	$C_3H_8$	0,8 %
67 - 82	6,7	687	$C_4H_{10}$	3,1 %
82 - 110	12,8	714	$C_3H_6$	3,7 %
110 - 135	13,2	729	$C_4H_8$	14,2 %
135 - 160	11,4	738	1- $C_4H_8$	1,- %
160 - 184	12,9	745	$C_5$	32,7 %
184 - 205	15,7	751	$C_6$	44,5 %
205 - 224	16,2	755		
Rstd. 224°	1,1	787		
	100 Gew. %			100 Gew. %
<b>b) Feindestillat <math>&lt; 140^\circ</math> <math>d_{20} = 0,699</math></b>			das TK enthält	
T Kondensat	15,8	0,600	$C_3H_8$	2,1 %
78 - 82	12,6	679	$C_4H_{10}$	6,3 %
82 - 110	28,-	712	$C_3H_6$	2,5 %
110 - 135	19,6	728	$C_4H_8$	12,5 %
135 - 160	21,4	740	1 $C_4H_8$	0,7 %
Rstd. 160°	2,6	755	$C_5$	40,8 %
			$C_6$	35,1 %
	100 Gew. %			100 Gew. %
<b>c) Destillationsrückstd. <math>&gt; 140^\circ</math> <math>d_{20} = 0,751</math></b>				
bis 110°	1,9	0,732		
110 - 135	13,7	735		
135 - 160	30,-	744		
160 - 184	23,4	752		
184 - 205	9,1	755		
205 - 229	13,2	766		
Rstd. 229°	8,7	780		
	100 Gew. %			

Durchschrift

II. Frankbenzin, Probe v. 10.8.42.

4a) Ölsynthesen mit dem Bzrückstand > 140°

Kein Zusatz von Kontaktöl aus Betrieb oder Inhibitor. Dauer 7<sup>h</sup> 95°  
3372, 3399

	S I	S II	S III	S IV	SI	S II
Einsatz Bz.	500 g	500g	500 g	500 g	400 g	400 g
AlCl <sub>3</sub>	5 %	2 %	4 %	2 %	4 %	2 %
Ktölszusatz	-	von I	von II	von III	-	von I
Ktöl neu	+ 9,4 %	-9 %	+ 3 %	+ 2 %	+ 7,8 %	-5 %
Restolefine	7 %	18 %	28 %	43 %	-	39 %
n-Öl	52,6 %	44,4 %	37,8 %	35,- %	43,- %	28,5 %
" V <sub>50</sub>	18,2°	8,5°	16,4°	12,3°	13,9°	14,5°
" VPH	1,53	1,54	1,55	1,52	1,53	1,54

Als Mittel von 9 Werten ergab sich die Polhöhe von 1,52

4b. Ölsynthesen mit den sonstigen Bz.-Rückständen

Kein Zusatz von Kt-Öl aus Betrieb oder Inhibitor. Dauer 7<sup>h</sup> 95°

	<140°	>80°	>100°	>130°	>150°	>180°
Eins.Bz.	400 g	400 g	400 g	400 g	400 g	400 g
AlCl <sub>3</sub>	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %
Ktölszusatz	-	-	-	-	-	-
Ktöl neu	+ 11,5 %	+ 11,8 %	+ 7,3 %	+ 8,8 %	+ 7,- %	+ 3,5 %
Restolefine	18 %	4 %	5 %	-	-	5 %
n-Öl	64,7 %	53,2 %	54,5 %	48,3 %	40,- %	40,7 %
" V <sub>50</sub>	16,4°	10,5°	10,9°	13,-°	15,9°	13,4°
" VPH	1,78	1,62	1,53	1,50	1,50	1,48

Durchschrift

II. Crackbenzin, Probe v. 10.8.42

4a) Umstellung der Polhöhe bei Verwendung von Kontaktöl-Betrieb  
Hergestellt aus Gesamtbenzin.

In der mit Kontaktöl-Betrieb durchgeführten Reihe wurden zunächst 2 Synthesen mit undestilliertem Benzin durchgeführt, dann wurde auf den Destillationsrückstand  $>140^{\circ}$  umgestellt.

3371

	Ges.Bz. S I	Ges.Bz. S II	$>140^{\circ}$ S III	$>140^{\circ}$ S IV	$>140^{\circ}$ S V	$>140^{\circ}$ S VI
Einsatz Bz.	800 g	800 g	800 g	800 g	800 g	800 g
AlCl <sub>3</sub>	2 %	2 %	4 %	2 %	2 %	2,5 %
Ktölzusatz	400 g	400 g	325 g	401 g	430 g	418 g
" neu	+1,3 %	-10,7 %	+3,9 %	+0,1 %	-1,- %	+1,- %
Restolefine	12 %	27 %	7 %	15 %	40 %	28 %
n-Öl	61,3 %	58,- %	51,- %	51,5 %	49,9 %	42,8 %
" V <sub>50</sub>	6,2 <sup>o</sup>	5,1 <sup>o</sup>	13,7 <sup>o</sup>	8,4 <sup>o</sup>	9,- <sup>o</sup>	10,4 <sup>o</sup>
" VPH	1,62	1,62	1,50	1,49	1,52	1,52

Beim Wechsel stellt sich die VPH sofort auf 1,50 ein.

Durchschrift

II. Crackbenzin, Probe v. 10.8.42

4d) Prüfung von 3 Phenthiazinproben durch Zugabe zum Benzinrückstand >140° vor der Synthese

Bei der Herstellung des Inhibitors waren 2 Teile Öl auf 1 Teil Inhibitor vorgelegt worden. Es wurden auf 100 T. Bz. >140° 0,2 % (T.) Phenthiazin, das Öl nicht gerechnet, als Rohschmelze zugesetzt.

Anbei 2 getrennte Versuche je 3 Synthesen, Dauer 8 Std. 95°.

5372

	Inhibitorprobe Nr. 3			Inhib.1	Inhib.2	Inhib.3
	S I	S II	S III	S I	S II	S I
Einsatz Bz. >140°	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g
AlCl <sub>3</sub>	5 %	2 %	4 %	4 %	4 %	4 %
Ktölzus.	-	aus I	aus II	-	-	-
Inhibitor	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
Ktöl neu	+15,8 %	-12,6 %	-0,4 %	+0,2 %	+2,8 %	+ 2,2 %
zöl neu	48,-%	49,-%	48,-%	28 %	31,-%	40,6%
V <sub>50</sub>	13,-°	9,6°	13,8°	11,-°	10,7°	12,4°
VPH	1,49	1,53	1,52	1,53	1,55	1,50
die 3 Öle wurden vereinigt			Die 3 Öle wurden verein.			
<u>Alterung des Gemisches 6 Std. 160°</u>						
O <sub>2</sub> verbr.		0 %			1,2 %	
+ V <sub>50</sub>		7 %			6 %	
VZ		4,5			2,1	
+ DK		0,08			0,05	
H <sub>2</sub> O		2,4			1,2	

Durchschrift



III. Crackbenzin, Betriebsrückstand >140° Tank 8 (3.9.42)

1) Analyse

Mit diesem im Betrieb durch Cracking und Destillation erhaltenen Benzinrstd. sollten die ersten 100 t Flugöl im Grossen hergestellt werden. Das Material wurde 1) direkt aus dem Tank ohne Veränderung 2) nach erneuter Destillation (30 Std. Rstd.) untersucht.

	3399		
	undestilliert Tank 8	im Vers.Lab. 70 % Destillat	destilliert 30 % Rückstand
Olefine	59 %	67 %	40 %
NZ	0,75	0,65	0,67
VZ	0,94	1,-	1,39
<u>Engleranalyse</u>			
siädet ab	132°	130°	186°
5 Vol %	144	137	192
10	148	140	193
20	155	145	195
30	159	152	197
40	167	157	198
50	174	163	200
60	181	168	201
70	187	175	204
80	194	182	206
90	203	190	210
95	206	195	213
Siedekennziffer	174,5	163,6	202,1

Durchschrift

III. Crackbenzin, Betriebsrückstand >140° Tank 8 + Ktöl Betrieb =

1) Synthesen unter Einsatz von Betriebskontaktöl

Synthese	AlCl <sub>3</sub>	Ktölmenge	Ktöl neu	Rest- ölsäure	n-Öl Ausbeute	n-Öl V <sub>50</sub>	3399/16
							n-Öl VPH
	%	g	%	%	%		
I	3	300	-3	8	55,5	9,4	1,58
II	3	300	+2,7	6	50,5	11,9	1,54
III	3,5	300	+ 2,-	7	48,-	11,6	1,54
IV	3,5	300	+15	6	49,7	12,8	1,54
V	3,5	300	+4,-	5	51,6	13,-	1,54
VI	3,5	300	+4,5	4	49,5	13,6	1,57
VII	3,5	300	+4,2	5	50,2	13,9	1,55
VIII	3,5	300	+3,7	4	48,3	15,2	1,56
IX	3,5	300	+3,2	7	48,7	13,6	1,53
X	3,5	300	+1,5	7	49,4	15,3	1,56
Mittel	3,4 %	-	+2,4 %	5,9 %	50,1 %	13,- <sup>o</sup>	1,55

Der für die ersten 100 to Feugöl vorgesehene Destillationsrückstand wurde mit Kontaktöl aus Betrieb, das über normalem Gesamtcrackbenzin erzeugt worden war, zur Synthese I - X angesetzt. Einsatz je 600 g Benzin; Dauer 7 Std. 95°

III. Craxkbenzin, Betriebsrückstand > 140° Tank 8

2) Kein Betriebskontaktöl zugesetzt

In der I - X wurde das bei der ersten Synthese gebildete Kontaktöl der zweiten zugesetzt usf.

Einsatz je 600 g Benzin; Dauer 7 Std. 95°

Synthese	AlCl <sub>3</sub>	Ktöl- menge	Ktöl- neu	Rest- olefine	n-Öl Ausbeute	n-Öl V <sub>50</sub>	3399/12
							n-Öl KPH
	%	g	%	%	%		
I	4	-	+8,5	6	47,8	14,6	1,56
II	2,5	75	-3,3	16	46,8	10,-	1,53
III	3	70	+12	11	47,7	9,4	1,52
IV	3	95	-0,8	10	47,-	10,3	1,54
V	3,5	108	+1,-	12	46,7	12,5	1,54
VI	4	127	+4,3	4	49,5	13,8	1,54
VII	4	179	+5,8	4	48,7	12,6	1,53
VIII	4	238	+5,7	3	49,-	14,8	1,53
IX	4	296	+6,-	5	43,2	15,4	1,54
X	4	300	+2,3	4	49,7	15,6	1,54
Mittel	3,6 %	-	+3,1%	7,5 %	47,6 %	12,9°	1,54

Durchschrift

III. Crackbenzin Betriebsrückstand > 140° Tank 8

3) Prüfung der gesamten Inhibitorproduktion

Ein Gemisch aus den gesamten Tagesproben der ölhaltigen Phenthiazin-Rohschmelze wurde in verschiedenen Mengen dem Benzin III vor der Synthese zugesetzt. Bei den Mengenangaben ist das Öl nicht gerechnet.

Zugabe zum Benzin III	Synthese	Alterung 15 l O <sub>2</sub> /h 6 Std. 160°				
		O <sub>2</sub> Verbr. %	V <sub>50</sub> %	VZ + DK	H <sub>2</sub> O	cm <sup>3</sup>
ohne Inhibitor	I	15,8	198	48,4	0,72	8,7
ohne Inhibitor	IV	11,1	171	40,3	0,96	7,4
0,1 % Phenthiazin roh	I	13,4	140	62,9	0,88	10,5
0,1 % Phenthiazin roh	IV	8,6	80	30,8	0,74	5,8
0,15 % Phenthiazin roh	IV	5,6	51	18,4	0,47	2,2
0,2 % Phenthiazin roh	I	0,-	0,-	1,6	0,09	1,2
0,2 % Phenthiazin roh	III	0,-	2,-	2,8	0,12	1,-
0,2 % Phenthiazin roh	IV	0,-	9	3,4	0,10	0,7

7. Oktober 1942

Oberhausen-Holteln

Abt. HL - Öl./Fk.

J.Nr. 42/9/7

Herren Professor **M a r t i n**  
**Dr. H a g e m a n n**  
 Dipl.-Ing. Schayen  
 Dipl.-Ing. Sprünken  
 Niemann

Betr.: Versuche zur Beseitigung der Emulgierungsneigung von Tyool

Im Kompressorenhaus steht zur Zeit ein Beuteöl "Tyool" für die Schmirung der Kompressoren in grösseren Mengen zur Verfügung. Bemerkenswert an diesem Kriegsöl ist, dass es einerseits bei der Verwendung in den Kompressoren zu einer Staufferfett-ähnlichen Schmiere emulgiert und andererseits in den Luftkompressoren Alterungsprodukte bildet, die Anlass zu Betriebsstörungen geben.

Wir berichten im Nachfolgenden zunächst einmal über unsere Versuche, diese für normale marktgängige Öle ungewöhnliche Emulgierungsneigung zu beseitigen oder wenigstens zu vermindern.

Es stellte sich aber im Betrieb heraus, dass diese Eigentümlichkeit des Tyools, mit Wasser Emulsionen zu bilden, an sich unwesentlicher ist, als zunächst angenommen wurde. Bedeutsamer und bedenklicher dagegen ist die Empfindlichkeit des Öles, im Luftkompressor unter dem Einfluss der hohen Temperatur und des hohen Druckes mit dem Sauerstoff der komprimierten, heissen Luft zu reagieren und Alterungsprodukte zu bilden. Diese werden zunächst in die Kühler, dann trotz der räumlichen Entfernung vom Kompressor aus durch die Verbindungsleitung in die nachgeschaltete Apparatur eingeschleppt und verlegen die Böden der Trenner.

Besondere Massnahmen des Kompressorenhauses - Vorschalten von Silicagel, Kaliumhydroxyd und Stofffilter - werden studiert, um die Alterungsprodukte abzufangen und eine Verstopfung der Trenner zu vermeiden.

Untersuchungen über die Einwirkung der Luft auf Tyool und ähnliche Öle unter Druck sind angesetzt; wir werden nach Abschluss über das Ergebnis berichten.

Wir haben also zunächst eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Tendenz des Tyools, Emulsionen zu bilden, zu beseitigen. Keiner dieser Versuche brachte einen Erfolg. So wurden folgende Massnahmen im Laboratoriumsmaßstab probiert:

1) Reinigen mit Tonsil. Das Öl wurde mit 5 % Tonsil 15 Minuten lang bei verschiedenen Temperaturen gerührt, dann filtriert.

Ausgang	NZ =	VZ =
5 % Tonsil 15 Min. 100°	0,49	0,83
" " 150°	0,17	0,23
" " 200°	0,23	0,30
" " 200°	0,26	0,33

Also je höher die Behandlungstemperatur, umso gerin er war der Rückgang der NZ und VZ.

2) Raffinieren mit Schwefelsäure. Das Öl wurde mit 1 % konz. Schwefelsäure, die auf Tonsil verteilt war, bei 60°C 2 Std. lang erhitzt. Filtrat noch als mit 2 % Tonsil geklärt. NZ = 0,88, VZ = 0,45.

Durchschrift

3) Nachbehandlung mit  $AlCl_3$ . Bedingungen: mit 1 %  $AlCl_3$  4 Std. bei  $180^\circ$  rühren, dann entholoren und destillieren, bis  $V_{50} = 34^\circ E$ .

NZ vorher	= 0,49	nachher	= 0,33
VZ "	= 0,83	"	= 1,15
Conradson "	= 2,7 %	"	= 2,9 %.

4) Extrahieren mit Dioxan. 1:1 bei  $-17^\circ C$ . NZ und VZ wurden besser, Conradson lag bei 3,1 %.

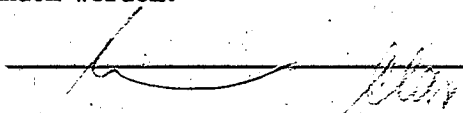
5) Extrahieren mit Anilin. 1 T. Öl mit 1 T. gesättigtem Benzin, dann mit 1 T. Anilin versetzen, später mit Tonsil klären. -

NZ	= 0,13
VZ	= 0,18
Conradson	= 2,4 %.

6) Zusatz eines Antiemulgierungsmittels. 0,5 % Pyrogallol hatten gar keinen Effekt. -

7) Vordestillat abtrennen. Erhitzt man Tycol im Vakuum 5 mm Hg, so geht auffallenderweise als erster Anteil nicht ein klares, dünnes Destillat, sondern eine vaseline-ähnliche Schmiere über. Diese zeigt NZ = 0,18, VZ = 0,63. Nach deren Entfernung haben sich die Eigenschaften des Tycols nicht geändert.

Eine Massnahme, die ungewöhnliche Emulgierungsneigung zu beseitigen, konnte demnach nicht gefunden werden.



Herren Professor Martin

Dr. Hagmann

Direktor Alberts

fr. Grottel

Betrifft: Einige Versuche über die Umsetzung von Dubbsgasol zu Schmieröl.

Auf Veranlassung von Herrn Direktor Alberts haben wir einige Polymerisationsversuche zur Klärung der Frage durchgeführt, welche Viskositätspolhöhe das Öl hat, das bei der Umsetzung von Dubbsgasol aus den KW-Betrieben mit  $AlCl_3$  bzw. Kontaktöl entsteht. -

Diese zunächst der Orientierung dienenden Versuche wurden in einem zur Verfügung stehenden, sonst anderen Zwecken dienenden Hochdruckautoklav mit Rührwerk durchgeführt, dessen Wassermantel nur eine mässige Kühlung ermöglichte. Es konnte daher die Absicht, die stark exotherme Polymerisation ausschliesslich bei Zimmertemperatur zu vollziehen, nicht voll erreicht werden. Es trat zu Beginn der Öl-bildung vorübergehend eine kurze Erwärmung und entsprechende Drucksteigerung auf.

Die Zusammensetzung des als Ausgangsmaterials dienenden Gasols ist aus der beigefügten Anlage 1 ersichtlich. Es besteht demnach zu 2/3 aus Olefinen, namentlich Propylen und 1-Butylen, zu 1/3 aus niederen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, vornehmlich Propan. Dieses Kohlenwasserstoffgemisch ist durch geringe Beimengungen von  $N_2$ , CO und Luft - insgesamt ca. 4 Vol % - verunreinigt.

Zur Durchführung der Ölsynthese wurde eine genau gewogene Menge Gasol in den Autoklaven bis 10 atü eingepresst, der vorher mit 700 g gesättigtem Benzin, Siedelage 130 - 130° beschickt worden war. Das aus dem zugesetzten  $AlCl_3$  entstandene Kontaktöl verblieb während der 4, nacheinander angesetzten Ölsynthesen in der Apparatur. Die jeweils gebildete obere Schicht wurde in der üblichen Weise - Entchlorung und Destillation - aufgearbeitet. Als Hauptprodukt galt das sogenannte "n-Öl", d.h. der bei 5 mm Hg 200° (Dampf) anfallende Ölrückstand.

Die Hauptdaten der 4 Synthesen sind aus der Anl. 2 zu entnehmen. Beginnend bei 10 atü stieg der Druck kurzzeitig zusammen mit einem steilen Temperaturstoss auf etwa 25 atü, um dann rasch bis 10 atü wieder abzufallen. Die Ausbeute an n-Öl beträgt etwa 32 - 39 %, d.h. die gute Hälfte der olefinischen Gasolanteile wird zu hochviscosen Astdsöl  $v_{50} = 15-17^{\circ}$  kondensiert; die Viskositätspolhöhe liegt um 2,8; es handelt sich also um ein minderwertiges Öl.

Wie bei Crackbenzin sänstiger Siedelagen entstehen neben dem Rückstandsöl auch unterhalb 200° bei 5 mm Hg siedende niedrigviscose Öldestillate. Wir haben bei Synthese I diese Nebenprodukte auf ihre Zähigkeit untersucht und fanden:

Durchschrift

<u>Siedelage</u>	<u>Gew. %</u>	<u>V<sub>50</sub></u>
bis 150°	1,7	1,22
150-175°	3,7	1,38
175-200°	3,6	1,72

Eine genaue mengenmässige Bilanz der Gasolverarbeitung konnte nicht aufgestellt werden, da beim Öffnen des Autoklaven und bei der Verarbeitung der oberen Schicht grössere Gasverluste unvermeidlich waren. Wir haben aber bei der Druckentlastung des Autoklaven aus den noch vorhandenen, durch eine Gasuhr gemessenen Gasresten einen Durchschnitt genommen und analysiert (Anl. 3). Nach den Zahlen dieser Anlage besteht bestenfalls das Restgas noch zu 1/5 aus Olefinen. Die Ausbeuten an Öl hätten noch etwas günstiger gelegen, wenn eine Aussparung im Boden des Autoklaven nicht die rasche Lösung des AlCl<sub>3</sub> und den Umlauf des aus ihm gebildeten Kontaktöles beeinträchtigt hätte. Charakteristisch an diesem Kontaktöl ist die hohe Zähigkeit und Unbeweglichkeit, wie wir sie bei normalen Synthesen aus Crackbenzin nicht kennen. Diese pastenartige Beschaffenheit erschwert den Umsatz und lässt es geraten erscheinen, die Polymerisation bei nicht tiefen Temperaturen durchzuführen.

#### Zusammenfassung

Unter mehrfacher Verwendung des anfallenden, aussergewöhnlich zähen, halbfesten Kontaktöles wurden nacheinander 4 Synthesen im geschlossenen Rührautoklav gefahren. Sie ergaben bei einer Ausbeute von bestenfalls 39,2 Gew.% ein n-Öl von der Polhöhe 2,71-2,85. Daneben entstehen in üblicher Weise Öldestillate (Vorpolymerisate) von niedriger Viscosität V<sub>50</sub> = 1,2 - 1,7 s.

#### Anlagen.



betr.: Analyse des als Ausgangsmaterial für die Ölsynthesen  
verwandten Dubbegasols aus Betrieb.

Die exakte Gasanalyse Abteilung Schmitz ergab:

$\text{CH}_4$	= 0,- Gew.-%
$\text{C}_2\text{H}_6$	= 5,9 "
$\text{C}_3\text{H}_8$	= 17,5 "
n- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	= 7,4 "
i- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	= 5,8 "

~~Summe gesättigte KW-Stoffe~~ 36,6 Gew.-%

~~36,6 Gew.-%~~

$\text{C}_2\text{H}_4$	= 4,4 Gew.-%
$\text{C}_3\text{H}_6$	= 24,- "
1- $\text{C}_4\text{H}_8$	= 28,2 "
2- $\text{C}_4\text{H}_8$	= 3,9 "
i- $\text{C}_4\text{H}_8$	= 2,9 "

Summe Olefine = 63,4 Gew.-%

63,4 Gew.-%  
100 %

1 Ltr. normal wiegt 2,07 g.

Durchsicht

Ölsynthesen I bis IV mit Dubbegasol im Autoklaven unter Druck

Als Reaktionsgefäß diente ein mit schwacher Wasserkühlung versehener Rührautoklav, in den für jede Synthese 700 g gesättigtes Benzin vorgelegt waren. In mehreren Teilmengen wurde das Gasol in das vorgelegte Benzin eingepresst. Die Aufarbeitung der gebildeten oberen Schicht erfolgte in der üblichen Weise: Entchlorung, Normal- und Vakuumdestillation. Das Kontaktöl blieb im Autoklaven für die nächstfolgende Synthese.

	Synthese I $AlCl_3$	Synthese II $AlCl_3 + Ktöl$	Synthese III $AlCl_3 + Ktöl$	Synthese IV $AlCl_3 + Ktöl$
vorgelegt. Benzin	700 g	700 g	700 g	700 g
Zusatz Gasol	1600 g	1600 g	1800 g	1350 g
$AlCl_3$	75 g = 4,7%	80 g = 5,-%	48 g = 2,7%	42 g = 3,1 %
Umsetzung	12 Std.	10 Std.	10 1/4 Std.	14 1/2 Std.
maximal	80° 25 atü	95° 24 atü	75° 20 atü	80° 28 atü
Vak. Destillation ) bis 200°	9,- %	11,4 %	11,- %	9,- %
n-Öl Ausbeute	32,- %	31,7 %	32,6 %	39,2 %
" $d_{20}$	0,850	0,849	0,853	0,849
" $v_{50}$	16,2°	14,6°	15,3°	17,4°
" VPH	2,71	2,77	2,85	2,80

Untersuchung der Dubbsgasolreste nach der Polymerisation.

	nach Synthese I	nach Synthese II	nach Synthese III	nach Synthese IV
	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
<b>1) gesättigte Kohlenwasserstoffe</b>				
CH <sub>4</sub>	0,-	0,8	0,-	0,-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7,7	21,1	25,5	22,2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	52,9	44,5	36,4	44,3
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ) 1-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	12,2	7,1	5,8	11,2
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,-	2,1	0,-	0,-
Summe	72,8	75,6	67,7	77,7
<b>2) ungesättigte Kohlenwasserstoffe</b>				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9,9	10,9	18,1	14,1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10,1	8,9	10,-	1,5
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) 2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	7,-	4,6	4,-	6,1
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,2	0,-	0,2	0,6
Summe	27,2	24,4	32,5	22,3
<b>Die Restgase enthalten also in Summa</b>				
Methan KV-St.	72,8 Gew. %	75,6 Gew. %	67,7 Gew. %	77,7 Gew. %
Olefine	27,2 "	24,4 "	32,3 "	22,3 "
zusammen	100 Gew. %	100 Gew. %	100 Gew. %	100 Gew. %
g/l	1,89	1,75	1,64	1,73

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
 Oberhausen-Holten  
 Abt. HL - Cl/Ko

16. September 1942

Herrn Betriebsleiter S c h a y e n.

Betrifft: Vergleich zwischen Neragöl und Tycol.

1. Thermische Beständigkeit 3 Std. 330° C

	<u>Neragöl</u>	<u>Tycol</u>
V <sub>50</sub> vorher/ nachher	37,2°/ 32,4°	35,5°/ 30,3°
" Rückgang auf	87 %	85 %
Flamm.vorh./nachh.	289°/ 279°	298°/ 270°
" Rückg. um	10° C	28° C

2. Alterungstest 6 Std. 160° C, 151 O<sub>2</sub>/h

O <sub>2</sub> verbraucht	2,6 %	0,2 %
+ V <sub>50</sub>	14 %	10 %
NZ	0,9	2,1
VS	1,7	3,8
+ DK	0,17	0,11
H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>	1,5	1,8
Conradson vorh./nachh.	1,34/ 1,75	3,08/ 3,33

3. Alterungstest Druckluft 20 atü 200° C

O <sub>2</sub> verbraucht	5,5 %	3,7 %
+ V <sub>50</sub>	42 %	18 %
VZ	13,7	11,2
Conradson v/n	1,34/ 3,15	2,46/ 3,77

4. Sonstige Daten

Emulgierbarkeit	schwach	sehr stark
Destillat bis 300°	dünn, klar	Salbenartig

Ddr.: Clay  
Niemann

Durchschrift

26. August 1942

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dr. Goethel

Die Stabilisierung von Ölen durch Zusatz von Schwefel bzw.  
Schwefelchlorür zum Crackbenzin vor der Polymerisation.

Nach unseren Versuchen hat sich Schwefel bei synthetischen Ölen als ein vorzügliches Stabilisierungsmittel bewährt. In geeigneter Weise geschwefelte Öle werden in hohem Grade unempfindlich gegen die Einwirkung von Sauerstoff. Über unsere Arbeiten, diese Schwefelung an fertigen synthetischen Ölen zu vollziehen, berichteten wir in 3 Schriftsätzen: am 20. August 1940, 23. August 1940 und 1. Dezember 1941. Am vorteilhaftesten erwies es sich danach, das Öl in Mengen wie 0,75 %  $AlCl_3$  + 0,2 % S zunächst auf 170° zu erhitzen, es dann zu entlocken und auf eine 2. höhere thermische Stufe, wie 260°, zu bringen. Durch diese kombinierte Einwirkung von Aluminiumchlorid mit elementarem Schwefel werden die an sich so sauerstoffempfindlichen Öle recht alterungsfest. Bestenfalls ergab unser Alterungstest 6 Std.  $O_2$  160° folgende Werte:

Bindiakang (+ V <sub>50</sub> )	= 4 %
VZ	= 1,5
+ IK	= 0,62
Oxydationswasser	= 0,6 cm <sup>3</sup>

Diese Stabilität behielten unsere Produkte auch nach 2-jähriger Lagerung. -

An Stelle von elementarem Schwefel haben wir in den Versuchen Nr. 2403, 2421, 2457, 2600 - August bis Oktober 38 und Februar 39 - als Stabilisierungsmittel Schwefelchlorür ( $S_2Cl_2$ ) verwandt; eine exaktere Bewertung dieses Mittels war uns indessen nicht möglich, da damals der Alterungstest von uns noch nicht ausgeführt war.

Wir haben neuerdings den Schwefel direkt in das Crackbenzin eingetragen, also vor der Ölsynthese zugesetzt. Herr Professor Martin veranlasst uns, in analoger Weise auch das  $S_2Cl_2$  den Ausgangskohlenwasserstoffen zuzufügen. (Schreiben vom 16. Dez. 41).

Der vorliegende Bericht bringt einen Vergleich, wie diese beiden Mittel unter verschiedenen Arbeitsbedingungen wirken. Die Ergebnisse der hierzu durchgeführten Versuchsreihen sind aus den beigefügten Anlage 1 - 6 zu ersehen.

1) Orientierende Vorversuche mit elementarem Schwefel

Anlage 1 und 2

Die auf Anlage 1 aufgeführten Synthesen fallen in eine Zeit, in der die Aufbesserung der Öle noch nach dem Sauerstofftest beurteilt wurde, d.h. man behandelte die Öle mit 140° heissem Sauerstoff und stellte fest, in welcher Zeit die Temperatur der Probe unter dem Einfluss der Sauerstoffeinwirkung um 20°, also bis 160° angestiegen war. Diese Erhöhung trat bei einem ungeschwefelten Öl 2444/2 vergleichsweise nach 45 Min. ein. Setzte man nun dem Ausgangsbenzin Schwefel zu, so schob sich bei den gebildeten Rückstandsölen der Zeitpunkt, in dem diese Temperaturerhöhung erreicht war, immer weiter hinaus, d.h. die "Induktionszeit" nahm zu:

	<u>0,05 % S</u>	<u>0,1 % S</u>	<u>0,2 % S</u>
Versuch Nr.	2721/1 u.2	2743 1 u.2	2484
Ø Induktionszeit	47 Min.	66 Min.	145 Min.
lt. O <sub>2</sub> Test 140°			

Ein Zusatz von 0,05 % ist also zu geringfügig, als dass er sich im O<sub>2</sub> Test auswirkte. Wichtig ist aber die Feststellung, dass selbst eine Schwefelmenge von 0,2 Gew. Teilen je 100 T. Crackbenzin den Ablauf der Ölsynthese in keiner Weise stört. Weder die Bildung von Kontaktöl noch die Ausbeute an viscosen Rstdsöl werden durch die Gegenwart von Schwefel oder seinen Reaktionsprodukten beeinträchtigt. Rückstandsöl und Öldestillat sind, wenn in offenen Gefäßen, bei Atmosphärendruck, gearbeitet wird, geruchlos und praktisch frei von aktivem Schwefel. Dagegen sind die Restbenzine, bedingt durch die Kondensationsvorgänge bei der Destillation, durch H<sub>2</sub>S und organische S-Verbindungen verunreinigt, müssen also vor ihrer Weiterverwendung entsprechend entschwefelt werden.

~~Dass in der Tat kleine Zusätze von 50-mg-Schwefel zu 100-g-Crackbenzin die Sauerstoffempfindlichkeit der Öle nicht beseitigen, wird in den 3 Synthesen der Anl. 2 bestätigt. Als Ausgangsmaterial wurden hier Benzinfraktionen verwendet, deren untere Siedegrenze bei 45°, 100° bzw. 250° C lag. Bei der Alterung von 175 g Öl mit 15 l O<sub>2</sub>/h 6 Std. lang bei 160° beginnt bereits in der 1. Stunde die Oxydation des Öles, die zu einem O<sub>2</sub>-Verbrauch von etwa 0,6 - 0,9 % der durchgeleiteten Sauerstoffmenge führt. Eine Stabilisierung ist nach dem gesamten Zahlenbild offenbar nicht eingetreten.~~

2. Vergleichende Syntheseveruche mit S und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Anlage 3. - 6.

Als Ausgangsmaterial diente bei allen Versuchen die Fraktion 60-200° verschiedener, aus dem Ölbetrieb stammender Crackbenzinproben. Um möglichst ein dünnflüssiges, wiederholt verwendbares Kontaktöl zu erhalten, waren wir bestrebt, bei der Synthese die Temperatur von 100° normalerweise nicht zu überschreiten; sämtliche Synthesen der Anl. 3 - 5 wurden während 8 Stunden bei 95° durchgeführt. - Bei der Vergleich auf dem Zusatz gleicher Schwefelmengen fasst und Schwefelchlorür 47,4 % S enthält, wurde von dieser Substanz die doppelte Menge gegenüber elementarem Schwefel dem Benzin zugesetzt. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist eine unangenehm riechende, die Augen zum Tränen reizende bei + 128° siedende Flüssigkeit. -

Im einzelnen ergaben unsere Vergleichssynthesen:

Anlage 3: Eine Zugabe von 0,2 % S zur normal durchgeführten Synthese wirkt sich als eine mässige Verbesserung des Öles in seinem Verhalten gegen Sauerstoff aus. Es bleibt eine gewisse Tendenz zur O<sub>2</sub>-Aufnahme und Eindickung bestehen, die selbst dann noch sichtbar wird, wenn man das Öl bei der verhältnismässig niederen Temperatur von 140° mit O<sub>2</sub> altert. Die erreichte Alterungsfestigkeit ist noch weit von den guten Werten entfernt, die wir nach unseren Ausführungen zu Beginn dieses Berichtes bei der Schwefelung des fertigen Öles bestenfalls erhielten:

Alterung 6 Std. 160°

	Schwefelung des Öles optimal, Bericht v. 20.8.40.	Schwefelung vor Synthese, dieser Bericht.	
		mit S	mit S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
+ V <sub>50</sub>	4 %	43 %	63 %
V <sub>2</sub>	1,5	16,9	22,4
Oxyd. Wasser	0,6 cm <sup>3</sup>	4,4	6,8

Schwefelchlorür bleibt nach diesen Zahlen im Ganzen etwas hinter der Wirkung des elementaren Schwefels zurück. Bei beiden S-Trägern behielt auch nach der Synthese das Kontaktöl seine dünnflüssige Beschaffenheit.

Anlage 4: In der Annahme, dass vielleicht die Gegenwart von Verunreinigungen die volle Entfaltung der Schwefelwirkung behindern könnte, haben wir das Ausgangsbenzin mit Zinkchlorid raffiniert. Eine wesentliche Veränderung der Alterungswerte konnte nicht festgestellt werden. Es bleibt der grosse Abstand zu den sehr guten Zahlen des Jahres 1940. Wie bei Anl. 3 erweist sich elementarer Schwefel als wirksamer, verglichen mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Anlage 5:** Erhöht man den Zusatz auf 0,5 % S bzw. 1 % S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und führt die Polymerisation unter normalen Bedingungen 8 Std. 95°C - durch, so tritt mit Schwefel ein recht guter Effekt ein, der sich den optimalen Werten früherer Versuche schon nähert:

Alterung 160°

	Schwefelung des Öles lt. Bericht v. 20.8.40	Schwefelung der Synthese 3316, Anl. 5
+ V <sub>50</sub>	4 %	9 %
VZ	1,5	4,7
Oxyd. Wasser	0,6 cm <sup>3</sup>	2,1

Das Öl ist frei von korrosivem Schwefel und hat einwandfreie analytische Daten.

Man kann also ein O<sub>2</sub>-stabiles Öl alternativ durch Schwefelung in der Weise herstellen, dass man den Schwefel entweder dem fertigen Öl oder vor der Synthese dem Crackbenzin zusetzt.

S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt lt. Anlage 5 schlechte Alterungswerte; auch die Ölaufbeute lässt zu wünschen übrig. Ferner wurde beobachtet, dass das Kontaktöl nach der III. Synthese eingedickt war, während es mit S dünnflüssig geblieben war.

Anlage 6: Bei beiden Zusatzmitteln wird auch mit kleineren Mengen (0,2 % S) ein Sondereffekt in der Alterungsfestigkeit erreicht, wenn man die Umsetzung des Schwefels mit den Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> durch stärkere Erhitzung intensiviert., beispielsweise das Synthesegemisch in stetigem Anstieg bis 190° aufheizt. Die Alterungswerte sind vorzüglich:

Alterung 160° 6 Std.:

	0,2 % S	0,4 % S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
O <sub>2</sub> verbraucht	0, -	0, -
+V <sub>50</sub>	3 %	3 %
VZ	2,9	2,6
Oxydat. Wasser	1,2 cm <sup>3</sup>	0,9 cm <sup>3</sup>

Allerdings hat diese Arbeitsweise den Nachteil, dass das Kontaktöl überhitzt wird. Man wird wohl diesem technischen Übelstand dadurch begegnen können, dass man die über 100° hinausgehende Erhitzung in die vom Kontaktöl abgetrennte obere Schicht verlegt. Entsprechende Versuche sind eingeleitet.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Zusammenfassung

Durch Zugabe von Schwefel bzw. Schwefelchlorür zum Crackbenzin vor der Ölpolymerisation können sehr Sauerstoff-stabile Öle gewonnen werden. Ein besonders guter Effekt wird durch Erhitzung des Synthesegemisches auf 150 erreicht. Elementarer S ist oft dem  $S_2Cl_2$  überlegen.

Anlagen.

*Klar*

betr.: Ölsynthese aus Crackbenzin nach Zusatz von Schwefel.  
Vorversuche; Beurteilung des Öles nach Sauerstofftest.

Als Ausgangsmaterial diente Crackbenzin Betrieb, Fraktion bis 200°. In üblicher Reihenfolge wurde die gebildete, abgetrennte obere Schicht erst entchlort, dann unter Normaldruck und Vakuum destilliert.

	2444/2	2484	2721/1	2721/2	2753/1	2743/2
Versuch aus	Okt. 38	Okt. 38	Juni 39	Juni 39	Juni 39	Juni 39
Bemerkung	gleiches Benzin		2 mit Ktöl von 1	1	2 mit Ktöl von 1	1
auf 100 Crackb.						
" % S	-	0,2 %	0,05 %	0,05 %	0,1 %	0,1 %
" % AlCl <sub>3</sub>	3,5 %	3,5 %	4 %	2 %	4 %	2 %
Synthesedauer	11 Std. 65°	3 Std. 65°	11 Std. 100°	11 Std. 100°	11 Std. 100°	11 Std. 100°
Kontaktöl neu	10,9 %	9,- %	10,1 %	6,9 %	14,7 %	13,8 %
Entchlort mit	nicht nur Tonsil	Ca S, 5% Tonsil	Tonsil + ZnO	Tonsil + ZnO	Tonsil + ZnO	Tonsil + ZnO
Ratdsöl bei	200°D.	230°Fl.	200°Fl.	200°Fl.	200°Fl.	200°Fl.
" Ausbeute	56,6 %	65,2 %	62,2 %	64,- %	58,- %	61,2 %
" V <sub>50</sub>	16,6	-	11,3	7,7	9,1	10,2
" NZ	0,03	-	0,01	0,01	-	-
" VZ	0,11	-	0,12	0,11	-	-
" Jodzahl	-	-	70	81	66	74
" Flpkt.	-	-	220°	203°	204°	234°
" Cu Test 150°	-	4	2,5	0,5	1,5	2
" O <sub>2</sub> Test 140°	an 45 Min.	145 Min.	58 Min.	35 Min.	80 Min.	51 Min.
	+ 19,6°C	+ 19,8°	+ 20,3°	+ 19,5°	+ 20,3°	+ 20,3°

Durchschrift

betr.: Ölsynthese nach Zusatz von 0,05 % Schwefel zu verschiedenen Fraktionen eines Crackbensins.

	Frakt. 45-200°	Frakt. 100-200°	Frakt. 150-200°
Auf 100 Crackbenzin			
" % S	0,05 %	0,05 %	0,05 %
" $\text{NiCl}_2$	5 %	5 %	5 %
Synthesedauer	8 Std. 95°	8 Std. 95°	8 Std. 95°
Kontaktöl neu	13 %	13 %	8 %
entchlort mit	Tonsil + ZnO	Tonsil + ZnO	Tonsil + ZnO
Restolefine	4 %	4 %	9 %
n-Öl 200°D.	59,2 %	50,2 %	39,2 %
" V <sub>50</sub>	148°	166°	23,6°

Alterung 6 Std. 160° mit 15 l O<sub>2</sub>/h

O <sub>2</sub> verbraucht	7,8 %	8,7 %	7,- %
" davon 1.Std.	0,6 %	0,8 %	0,9 %
+ V <sub>50</sub>	103 %	74 %	49 %
VZ	34,8	52,1	38,5
+ DK	0,62	0,67	0,51
H <sub>2</sub> O	8,7	9,-	9,9
Conradson v/n	0,03 / 0,53 %	0,08/074 %	0,18 / 1,35 %

Vergleichender Zusatz von Schwefel bzw. Schwefelchlorür zu Crack-  
benzin.

Nach Zugabe von 0,2 % S bzw. 0,4 % S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde die Fraktion 60-200 eines normalen Crackbenzins aus Öl-anlage mehrfach nacheinander über denselben Kontaktöl zur Synthese angesetzt. Die nachfolgenden Werte sind das Mittel von 3 oder 6 Ölsynthesen. Bz. hatte 82 % Olefine.

	ohne Zusatz Ø 3 Synthesen	0,2 % S Ø 6 Synthesen	3296 0,4 % S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ø 3 Synthesen	
Auf 100 Crackbz.				
Fr. 60 - 200°:				
" Zusatz	-	0,2 %	0,4 % S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
" AlCl <sub>3</sub>	I=5%, ab II=2,5%	I=5%, ab II=2,5%	I=5%, ab II=2,5%	
Synthesedauer	8 Std. 95°	8 Std. 95°	8 Std. 95°	
Kontaktöl neu	7,5 %	8,9 %	8,6 %	
Restolefine	7 %	10 %	19 %	
n-Öl	74,4 %	70,5 %	68,9 %	
" V <sub>50</sub>	12,-°	11,1°	8,-°	
" NZ	-	0,02	0,02	
" VZ	-	0,05	0,03	
" Cu Test 120°	-	0,5	0,5	
Alterung 6 Std. mit 15 l O <sub>2</sub> /h		140°	160°	140°
O <sub>2</sub> verbraucht	-	4,8 %	5,1 %	6,1 %
+ V <sub>50</sub>	-	28 %	43 %	46 %
VZ	-	17,9	16,9	18,6
+ DK	-	-	-	22,4
H <sub>2</sub> O	-	5,5	4,4	6,2
Conradson v/n %	-	0,04/0,36	0,04/0,49	0,04/0,32
				0,03/0,69

Zusatz von Schwefel bzw. Schwefelchlorür zu dem mit  $ZnCl_2$ -  
vorbehandelten Crackbenzin vor der Synthese.

Die Fraktion 60 - 200° der Anl. 4 und 5 wurde mit  $ZnCl_2$  raffiniert  
hierdurch sank die OH Zahl von 2,7 auf 0,4. Nach Zugabe von 0,2 %  
S bzw. 0,4 %  $S_2Cl_2$  folgte Synthese wie Anl. 3.

	3355		
	ohne Zusatz	0,2 % S	0,4 % $S_2Cl_2$
	Ø 3 Synthesen	Ø 3 Synthesen	Ø 3 Synthesen
<b>Auf 100 Crackbz.</b>			
Fr. 60 - 200°:			
" Zusatz	-	0,2 % S	0,4 % $S_2Cl_2$
" $AlCl_3$	I=5%; ab II=2,6%	I=5%; ab II=2,6%	I=5 %; ab II=2,6%
Synthesedauer	8 Std. 95°	8 Std. 95°	8 Std. 95°
Kontaktöl neu	13,- %	11,7 %	12,3 %
Restolefine	4 %	5 %	4 %
n-Öl	47,9 %	46,6 %	48,8 %
" V <sub>50</sub>	12,5°	12,7°	11,6°
" NZ	0,-	0,02	0,01
" VZ	0,04	0,06	0,04
Cu Test 120°	-	0,5	0,5
Alterung 6 Std. 15 l O <sub>2</sub> /h		160°	160°
O <sub>2</sub> verbraucht	-	4,2 %	10,5 %
+ V <sub>50</sub>	-	18 %	53 %
VZ	-	14,4	24,8
+DK	-	0,20	0,56
H <sub>2</sub> O	-	2,6	7,-
Conradson v/n	vorher: 0,05 %	0,05/ 0,44 %	0,06 / 0,74 %

Vergleich von grösseren Mengen Schwefel und Schwefelchlorür bei  
einer Synthesetemperatur von 95°

Die Fraktion 60 - 200° eines Crackbenzins - Öltrieb - mit 64 % Olefinen wurde mit 0,5 % S bzw. 1 % S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt und bei 95° polymerisiert.

	ohne Zusatz Ø 3 Synthesen	0,5 % S Ø 3 Synthesen	1,- % S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ø 3 Synthesen		
Versuchsnummer	3352	3316	3316		
Auf 100 Crackbz.					
Fr. 60 - 200°:					
" Zusatz	-	0,5 % S	1,- % S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
" AlCl <sub>3</sub>	I=5%, Ab II=2,6%	I=5%, -ab II=2,6%	I=5%, ab II=2,6 %		
Synthesedauer	8 Std. 95°	8 Std. 95°	8 Std. 95°		
Kontaktöl neu	4,4 %	5,1 %	5,7 %		
Restolefine	9 %	7 %	8 %		
n-Öl	52,5 %	50,- %	40,1 %		
" V <sub>50</sub>	13,8°	11,2°	14,9°		
" NZ	0,02	0,02	0,02		
" VZ	0,04	0,24	0,05		
" Cu Test 120°	-	1,5	-		
Alterung 6 Std. mit 15 l O <sub>2</sub> /h		140°C	160°	140°	160°
O <sub>2</sub> verbraucht	-	0, %	0 %	0,3%	6,9 %
+ V <sub>50</sub>	-	10 %	9 %	8%	23 %
VZ	-	7,5	4,7	ca.7	14,4
+ DK	-	0,03	0,25	0,12	0,27
H <sub>2</sub> O	-	0,5	2,1	1,7	3,4
Conradson v/n	-	0,06/0,06	0,06/0,28	0,07/0,27	0,07/0,7

Aufheizen des Crackbenzins während der Ölsynthese bis 150°

Das Crackbenzin Fr. 60 - 200° wurde nach Zugabe von Schwefel bzw. Schwefelchlorür mit AlCl<sub>3</sub> stetig ansteigend bis 150° erhitzt. Das Benzin der Anlagen 4, 5 und 6 ist das gleiche; Fr. 60 - 200° hatte 64 % Olefine.

3316

	0,2 % S Ø 3 Synthesen	0,4 % S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ø 3 Synthesen		
Auf 100 Crackbz.				
Fr. 60 - 200°:				
" Zusatz	0,2 % S	0,4 % S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
" AlCl <sub>3</sub>	I = 5%; ab II = 2,6 %	I = 5%, ab II = 2,6 %		
Synthesedauer	in 8 Std. stetig bis 150°	in 8 Std. stetig bis 150°		
Kontaktöl neu	3,1 %	4,4 %		
Restolefine	4 %	3 %		
n-Öl	49,- %	44,9 %		
" V <sub>50</sub>	12,8°	11,8°		
" NZ	0,01	0,03		
" VZ	0,08	0,08		
" Cu Test 120°	2,5	-		
<u>Alterung 6 Std. O<sub>2</sub></u>	<u>140° C</u>	<u>160°</u>	<u>140°</u>	<u>160°</u>
O <sub>2</sub> verbraucht	0 %	0 %	0 %	0 %
+ V <sub>50</sub>	2 %	3 %	2 %	3 %
VZ	2,4	2,9	1,6	2,6
+ IK	0,04	0,05	0,03	0,05
H <sub>2</sub> O	1,-	1,2	0,3	0,9
Conradson v/n	0,19/0,19	0,21/0,21	0,23/0,25	0,23/0,27 %

20. August 1942

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. G o e t h e l

Betr.: Aufteilung einer normalen oberen Schicht des Ölbetriebes  
durch Destillation und analytische Untersuchung der  
Fraktionen.

Im vorigen Jahr haben wir eine Einzelprobe eines Schmierölvorlaufes durch Destillation in schmale Siedestreifen aufgeteilt und diese nach verschiedenen Richtungen analytisch untersucht und ausgewertet. Diese Arbeit ist in dem Bericht vom 7. Februar 1941: "Analytische Daten zum Schmierölvorlauf" zusammengestellt und eingehend diskutiert. -

In ähnlicher Weise haben wir nunmehr unter Verbreiterung der Basis eine noch etwas Restbenzin enthaltende obere Schicht des Betriebes bis zum Anfallen eines schweren Flugöles  $V_{50} = 23^{\circ}$ , d.h. bis fast an die Crackgrenze abdestilliert und die zahlreichen, schmalgeschnittenen Destillate untersucht.

In beiden Fällen handelt es sich also um eine Einzelprobe, nicht um den Durchschnitt einer längeren Betriebsperiode. Durch Untersuchung weiterer derartiger Proben müsste also die Schwankungsbreite der Analysen mit der Zeit festgestellt werden.

Da die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen grundsätzlich übereinstimmen, können wir uns unter Hinweis auf den obenerwähnten Bericht vom 7. Februar hier in der Auswertung kürzer fassen.

In die Destillation eingesetzt wurde eine, durch Polymerisation  $\gamma$  von Crackbenzin im Grossen gewonnene, bei  $170 - 180^{\circ}\text{C}$  im Versuchslabor offen entchlorte, obere Schicht. Der bei dieser Entchlorung verbleibende, abfiltrierte, noch etwas Restbenzin enthaltende Rückstand wurde = 100 gesetzt; die Destillation erfolgte in 2 Stufen:

- 1) unter Atmosphärendruck bis  $200^{\circ}\text{C}$ , gemessen im Dampf
- 2) bei 1 - 2 mm Hg bis  $280^{\circ}$  (Dampf).

In den anfallenden 32 Siedefractionen wurden lt. Anlage 1 - 2b und Kurvenblatt 1 - 6 untersucht die

Verteilung der Destillate (Anlage 1 und Kurvenblatt 1)			
Viscosität $V_{20}$ oder $V_{50}$	{	" 2a	" 2)
Viscositätspolhöhe	{	" 2a	-
Molekulargewichte	{	" 2a und Kurvenblatt	2)
Jodzahlen	{	" 2a	" 3)
Stockpunkte	{	" 2a	" 4)
Dichten $d_{20}$	{	" 2b	" 5)

Durchschrift

./.



Dielektrizitätskonstanten (Anlage 2b und Kurvenblatt 6)  
Brechungsindices (Anlage 2b und Kurvenblatt 6)  
NZ und VZ " 2b -

### 1. Verteilung der Destillate (Anl. 1 Kurve 1)

Zum Einsatz kamen im Ganzen 4800 g; die Destillation erfolgte für die 1. Stufe in Glaskolben ohne Aufsatz, für die Vakuumstufe im Claisenkolben und ergab nach Abtrennen von insgesamt 66,3 Gew. % noch 33,- % Rückstandsöl. Auf der Abszisse der Kurve 1 sind die bei 1,5 mm ermittelten Siedetemperaturen aufgrund eines amerikanischen Nomogramms für 760 mm Hg umgerechnet eingetragen.

Zur Charakterisierung der untersuchten oberen Schicht haben wir unabhängig von der hier beschriebenen stark unterteilten Destillation aus dem gleichen Ausgangsmaterial einige Rückstandsöle verschiedener Zähigkeitsstufen hergestellt. Ihre Untersuchung (Anl. 1) zeigt, dass mit steigender Viscosität Polhöhe und thermische Stabilität sich verschlechtern, während der Almentest in dieser Richtung besser wird.

### 2. Viscositäten (Anl. 2 s, Kurve 2)

Für die Glieder der atmosphärischen Destillation konnten nur die Werte von  $V_{20}$  ermittelt werden. Charakteristisch für die meisten Öldestillate ist deren niedere Zähigkeit. Erst die bei 406-418° siedende Fraktion besitzt eine Viscosität  $V_{50}$ , die den Wert von 2<sup>0E</sup> überschreitet. Die Kurve verläuft im allgemeinen überaus flach und steigt erst in den letzten 4 Gliedern steiler an.

### 3. Viscositätspolhöhen (Anl. 2a)

In gleicher Weise wie bei der vorjährigen Untersuchung des Schmierölvorlaufs beobachten wir auch hier mit steigender Siedelage eine Vergrößerung der VPH Zahlen, also eine Verschlechterung des Verhältnisses Viscosität zu Temperatur. Der gleiche Zusammenhang wird ja auch bei den Rückstandsölen der Anl. 1 sichtbar; Bringt man ein Öl durch Abdestillieren der niedrig siedenden Anteile auf eine höhere Viscosität, arbeitet z. B. ein Motorenöl zu einem Flugöl um, so verschlechtert sich in der Regel die Polhöhe. Trotz dieser Grundtendenz kann es vorkommen, dass bei sehr schmalen Schnitten, wie sie namentlich in der exakten Feinschnittapparatur erhalten werden, einzelne Polhöhen aus der allgemein ansteigenden Reihe individuell herausfallen.

4. Molekulargewichte (Anl. 2a, Kurve 2)

In der Folge der Destillationsstreifen nimmt das mittlere Molekulargewicht, beginnend mit 194 für die Fraktion 200 - 217°, bis 497 für die höchst siedende Fraktion, laufend zu. Der 23°ige Rückstand hat ein MG von 743. Die Werte wurden bestimmt nach dem Prinzip der Siedepunktsdepression.

5. Jodzahlen (Anl. 2a, Kurve 3)

Wie wir in unserem Bericht vom 7.2.41 eingehend ausführten, verdient der Verlauf dieser Kurve ganz besonderes Interesse. Im Bereich der Restbensine haben die Jodzahlen eine fallende Tendenz, da die Bedeutung einer Doppelbindung im Molekül mengenmäßig immer mehr zurücktritt. Mit der Annäherung an das Gebiet der viscosen Ölpolymerisate, deren ungesättigter Charakter stärker ausgeprägt ist als bei den Mineralölen, nimmt die Jodzahl ständig zu, um aber dann in Richtung auf den hochviscosen Brightstock wieder mehr und mehr abzusinken. Die Höchstwerte von etwa 110 liegen hier bei Siedetemperaturen von ca. 410 - 480° C.

6. Stockpunkte (Anl. 2a, Kurve 4)

Auch diese Werte stehen untereinander in einem sehr beachtenswerten Zusammenhang, den wir in dem mehrfach erwähnten Bericht zu erklären versuchten. Auch bei der vorliegenden oberen Schicht ist das im Gebiet der dünnen Destillate liegende Maximum der Stockpunkte sehr gut zu erkennen. Zahlensmäßig liegen die Werte nur wesentlich günstiger als bei dem damals untersuchten, diesmal vorlauf, vermutlich bedingt durch einen geringeren Gehalt eingeschleppten Paraffins:

	<u>Obere Schicht 42</u>	<u>Vorlauf 41</u>
Werte beginnen mit ca.	-57° C	-68° C
steigen dann bis	-30° C	-12° C
und fallen sodann bis	-70° C	-46° C

In Richtung auf den Brightstock haben sich dann die Stockpunkte wieder; so hat ein Heizdampfzylinderöl einen höher gelegenen, dem Nullpunkt stärker angenäherten Erstarrungspunkt als ein Flugöl oder gar ein Motorenöl. Aus dem Kurvenbild folgt, dass je nach der Lagedecke ein Rückstandsöl durch Zugabe der ersten, niedrigsiedenden Anteile im Stockpunkt verbessert oder verschlechtert werden kann.

7. Dichten  $d_{20}$  (Anl. 2b, Kurve 5)

Wie erwartet, liegen die mit dem Molekulargewicht bzw. der Siedelage korrespondierenden Werte zwischen 0,720 und 0,862. Sie verlassen also das Gebiet der aliphatischen Kohlenasserstoffe bald und

Durchschrift

erreichen im steileren Anstieg das der cyclischen Monoölefine.

#### 8. Brechungsindices $n_{D20}$ (Anl. 2b, Kurve 5)

Die Kurve, die übrigens der Dichtekurve sehr ähnelt, hat eine steigende Tendenz und führt ebenfalls von den paraffinischen Kohlenwasserstoffen weg in eine höher gelegenes Zahlenfeld.

#### 9. Dielektrizitätskonstanten (Anl. 2b, Kurve 6)

Auch bei diesem Wert steigt die Kurve etwas an. Die Analysenwerte liegen zwischen 2,00 und 2,24 und lassen sich durch die Maxwell'sche Gleichung

$$(n_{D20})^2 = DK$$

~~aus dem Brechungsindex mit einiger Annäherung berechnen.~~

#### 10. $n_D$ und $VZ$ (Anlage 2b)

Charakteristische Beziehungen im Ablauf dieser Zahlen lassen sich wohl nicht feststellen. Die  $VZ$  liegen im Bereich von 0,1 - 0,5, ohne dass eine Beziehung zur Niedelage sichtbar würde.

#### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit, die sich eng an die Untersuchung eines Schmierölvorlaufes an schließt - vgl. unseren Bericht vom 7. Febr. 41 - wurden schmale Niefdefraktionen, die sich aus der Aufteilung einer oberen Schicht des Betriebes ergaben, nach verschiedenen Richtungen hin analysiert. Ermittelt wurden ausser der Aufteilung in Gew. % die  $V_{50}$ ,  $V_{PH}$ , Mol. Gewicht, Sumpfpunkt, Sackzahl,  $d_{20}$ ,  $n_{D20}$ ,  $DK$ ,  $n_D$ ,  $VZ$ .

Anlagen.

gez. Franke

Aufteilung einer normalen oberen Schicht des Betriebes durch Destillation.

Als Ausgangsmaterial diente eine ungeklärte, nicht entchlorte obere Schicht aus der Anlage. Diese wurde im Labor bei ca. 180° im offenen Gefäß entchlor't, wobei 3,1 Gew.-% Destillat + Thio-Kondensat sowie 0,5 % Destillationsverluste auftraten. Die entchlor'te obere Schicht = 100 % gesetzt, ab 130° (Dampf) siedend, wurde nunmehr a) bis 200° unter Atmosphärendruck, alsdann b) bei 1,5 mm Hg bis 280° (D.) weiter destilliert. (vgl. auch Karvenblatt 1).

3382

Fraktion Nr.	Temperatur Grad C beobachtet	Temperatur Grad C ber. aus 760 mm Hg	Gew. % einzeln	Gew. % Summe
--------------	------------------------------	--------------------------------------	----------------	--------------

a) Destillation bis 200° D. unter Atmosphärendruck

1	bis 120°	bis 120°	0,2	0,2
2	120 - 130°	120 - 130°	0,2	0,4
3	130 - 140	130 - 140	0,2	0,6
4	140 - 150	140 - 150	0,3	0,9
5	150 - 160	150 - 160	0,6	1,5
6	160 - 170	160 - 170	1,5	3,-
7	170 - 180	170 - 180	4,0	7,8
8	180 - 190	180 - 190	6,8	14,6
9	190 - 200	190 - 200	5,4	20,-

b. Destillation bis 280° D. bei 1,5 mm Hg.

10	bis 50°	200 - 217°	1,2	21,2
11	50 - 70	217 - 232	2,3	23,5
12	70 - 80	232 - 244	2,2	25,7
13	80 - 90	244 - 257	2,4	28,1
14	90 - 100	257 - 271	1,2	29,3
15	100 - 110	271 - 285	1,1	30,4
16	110 - 120	285 - 298	1,-	31,4
17	120 - 130	298 - 310	0,8	32,2
18	130 - 140	310 - 322	0,9	33,1
19	140 - 150	322 - 335	1,5	34,6
20	150 - 160	335 - 346	1,-	35,6
21	160 - 170	346 - 359	1,3	36,9
22	170 - 180	359 - 371	1,9	38,8
23	180 - 190	371 - 382	1,9	40,7
24	190 - 200	382 - 395	1,9	42,6
25	200 - 210	395 - 406	2,4	45,-
26	210 - 220	406 - 418	2,5	47,5
27	220 - 230	418 - 430	2,2	49,7

Durchschnitt

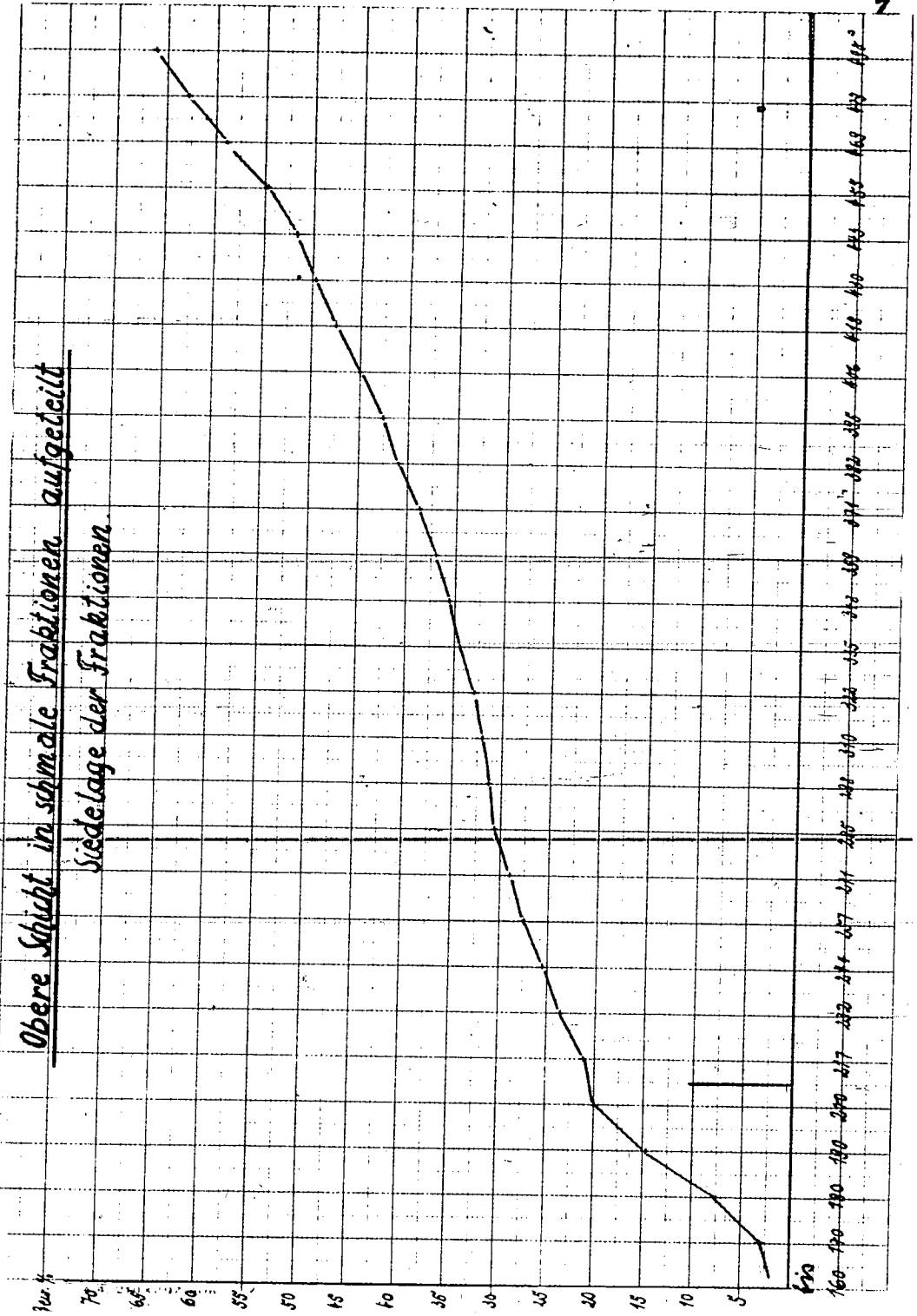
Fraktion Nr.	Temperatur Gas beobachtet	Temperatur Gas beim auf 760 mm Hg.	Gew. % einzeln	Gew. % Summe
Übertrag	-	-	49,7	49,7
28	230 - 240	430 - 443	1,9	51,6
29	240 - 250	443 - 455	2,7	54,7
30	250 - 260	455 - 469	4,5	59,2
31	260 - 270	469 - 479	3,5	62,7
32	270 - 280	479 - 490	3,0	66,3
-	Rstd. 280°	Rstd. 490°	33,-	99,3
Dest. Verlust	-	-	0,7	100,-
-	-	-	100 Gew. %	-

Ausserhalb dieser Destillation wurden einige Rückstandsöle verschiedener Viskosität hergestellt:

	$V_{50} = 7^{\circ}$	$n = 1,5_{20}^{20}$ H. 200	$V_{50} = 12^{\circ}$	Flughöl
$d_{20}$	0,852	0,853	0,857	0,861
$V_{50}$	7,2	8,1	12,4	20,4
VPH	1,75	1,76	1,77	1,83
Jodzahl	-	82	-	-
Almentest Platten	4,3	-	2,7	6,7
<u>Thermische Stabilität</u>				
200 g 3 Rtd. 330°				
$V_{50}$ geht zurück auf	67°	-	57°	56°
Flamp. sinkt um	22°	-	64°	110°

Obere Schicht in schmale Fraktionen aufgeteilt

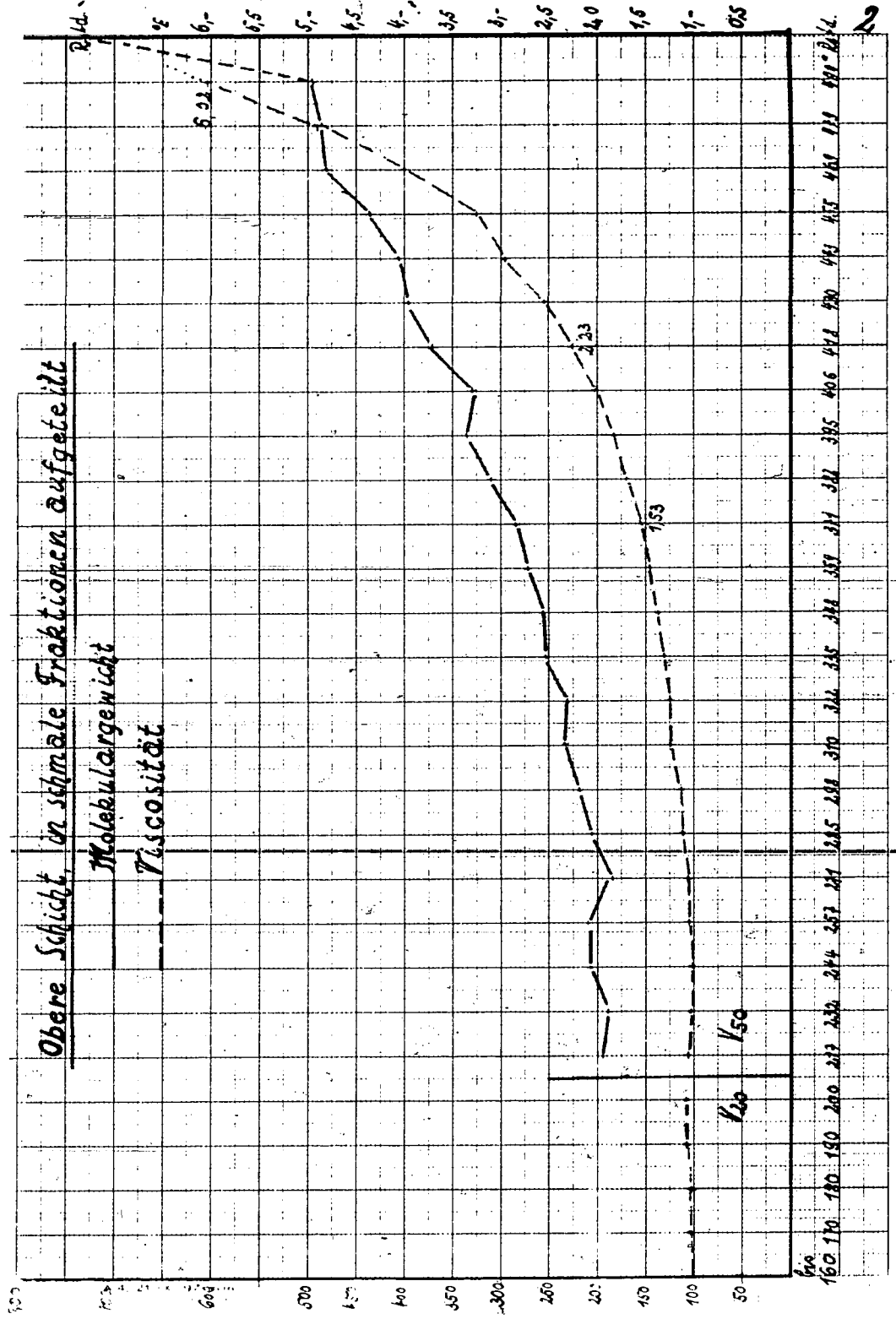
Siedelage der Fraktionen



Analyse der Fraktionen

Fraktion	Viscosität	YFM	Hol.Gewicht	Jodzahl	Siedepkt. °C
vgl. Kurven- blatt Nr.	2	-	2	3	5
bis 150°	$V_{20} =$ -	-	-	19,8	-
150 - 160	1,01	-	-	16,4	-
160 - 170	1,03	-	-	17,7	-57
170 - 180	1,05	-	-	11,3	-50
180 - 190	1,07	-	-	11,3	-44
190 - 200	1,09	-	-	9,7	-40
200 - 217	$V_{50} =$ 1,06	-	194	-	-41
217 - 232	1,03	-	188	15	-35
232 - 244	1,04	-	185	12	-33
244 - 257	1,05	-	210	15	-30
257 - 271	1,06	-	185	23	-32
271 - 285	1,10	-	206	29	-34
285 - 298	1,13	-	217	44	-40
298 - 310	1,13	-	234	54	-41
310 - 322	1,23	-	231	62	-41
322 - 335	1,30	-	249	76	-44
335 - 348	1,35	-	254	81	-49
348 - 359	1,44	-	269	88	-57
359 - 371	1,53	-	291	89	-70
371 - 382	1,68	1,42	310	100	-70
382 - 395	1,81	1,55	324	103	-70
395 - 406	1,86	1,62	330	108	-65
406 - 418	2,03	1,70	370	110	-70
418 - 430	2,53	1,65	369	109	-62
430 - 443	2,55	1,66	405	109	-61
443 - 455	3,26	1,71	435	112	-61
455 - 469	3,30	1,80	482	111	-58
469 - 479	4,90	1,83	485	110	-54
479 - 490	6,02	1,84	497	109	-53
Rstd. 490°	23,2	1,86	743	66	-32

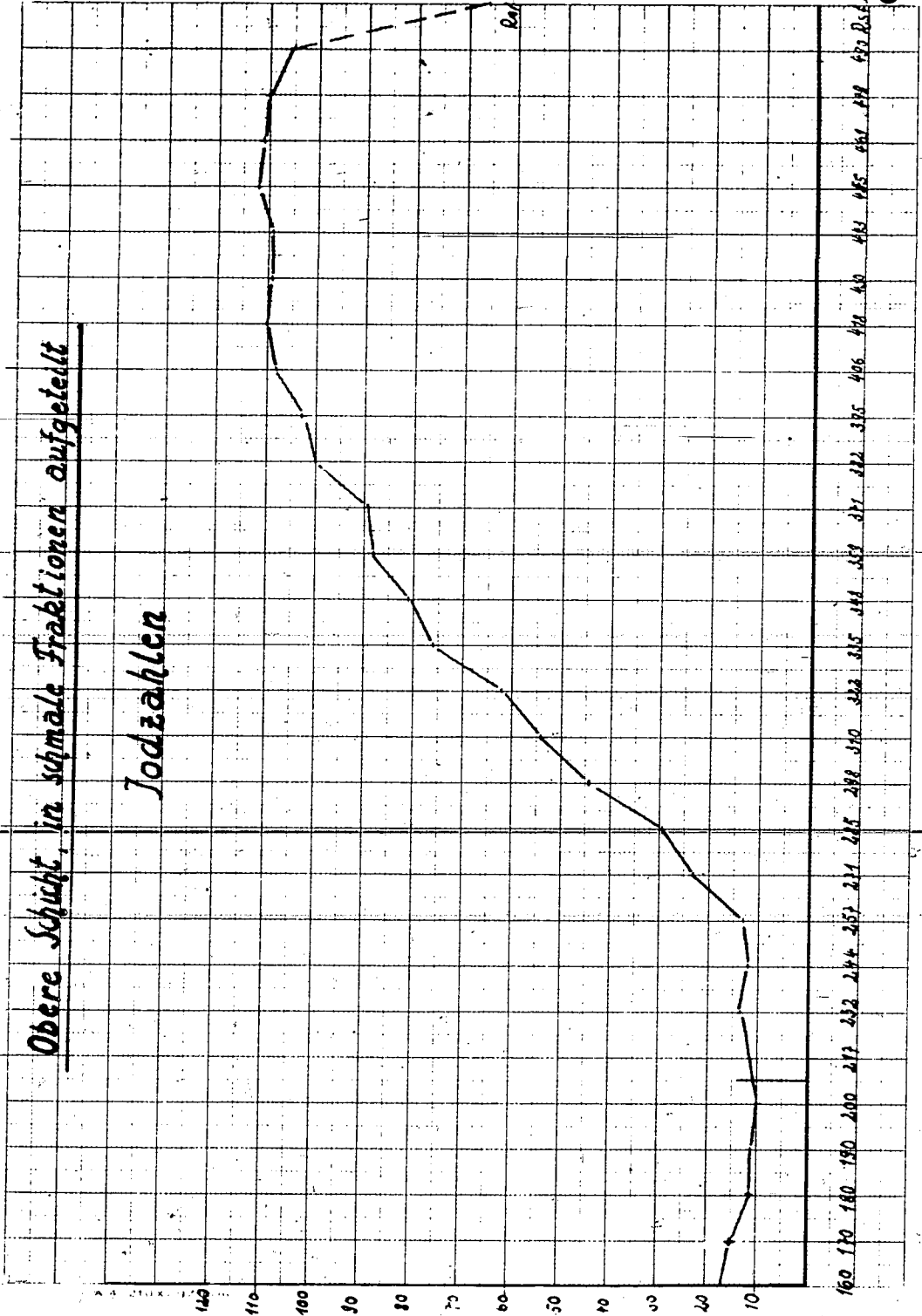
Durchschnitt





Obere Schicht, in schmale Fraktionen aufgeteilt

Jodzahlen



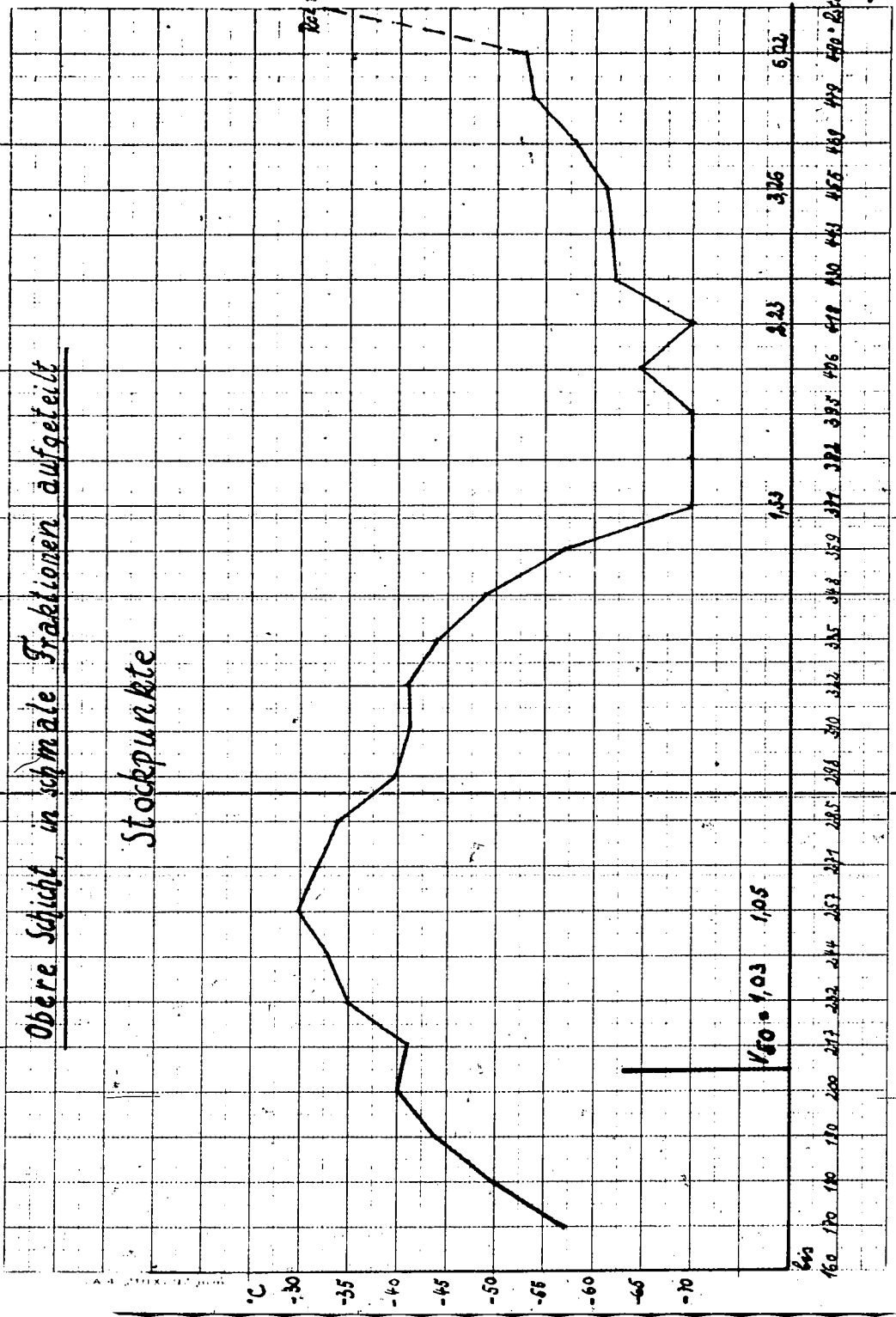
160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500

Bei

6

Obere Schicht, in schmale Fraktionen aufgeteilt

Stoßpunkte



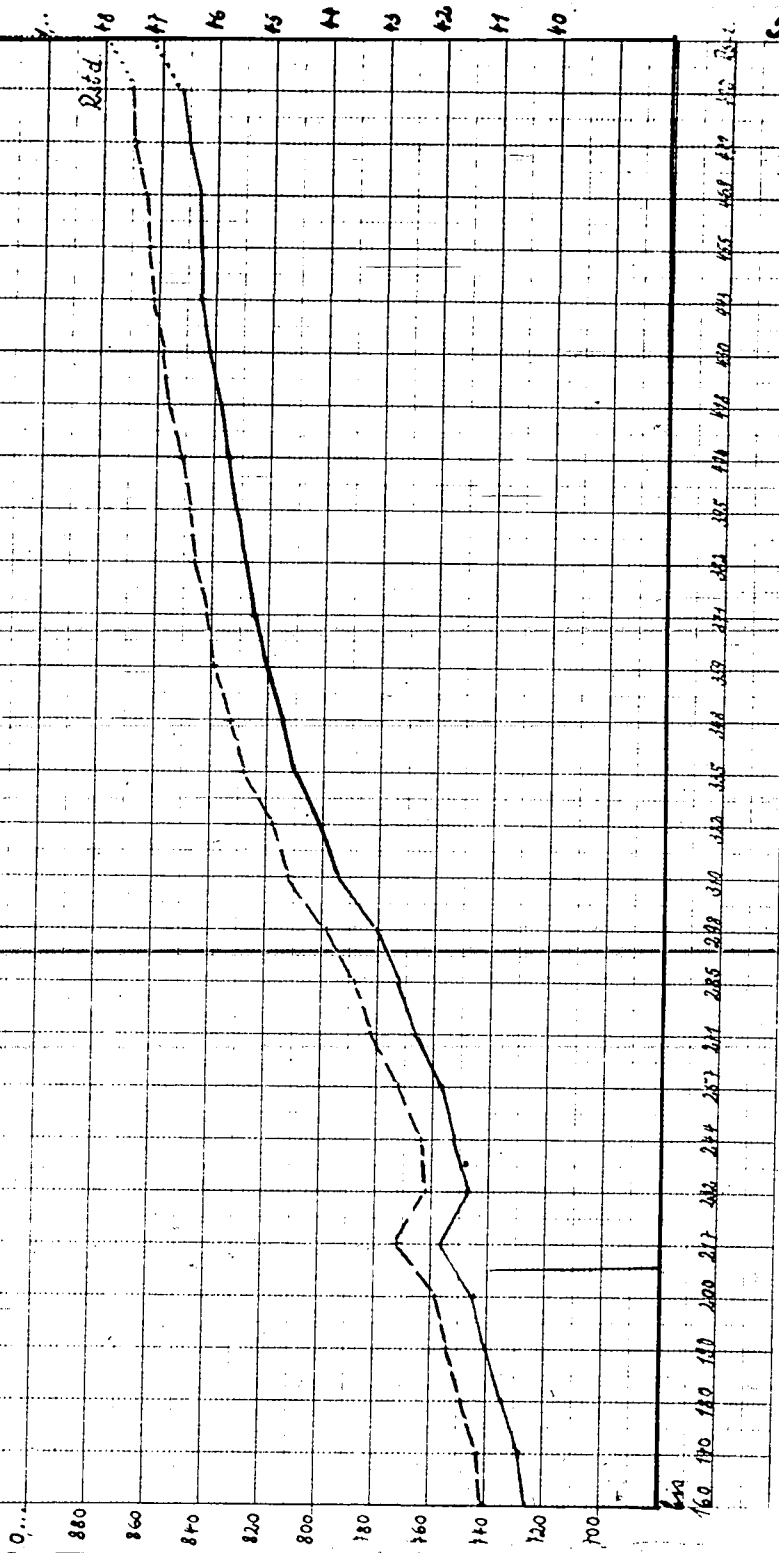
Analyse der Fraktionen

Fraktion	Dichte	$n_D^{20}$	DK	KZ	VZ
vgl. Kurven- blatt Nr.	5	5	6	-	-
bis 150°	0,718	1,4059	2,00	0,04	0,22
150 - 160	725	4098	2,01	0,04	0,22
160 - 170	729	4110	2,01	0,04	0,17
170 - 180	734	4138	2,02	0,03	0,13
180 - 190	740	4170	2,02	0,03	0,18
190 - 200	744	4190	2,03	0,03	0,12
200 - 217	757	4263	-	0,13	0,49
217 - 232	747	4213	2,03	0,05	0,13
232 - 244	752	4223	2,05	0,06	0,43
244 - 257	756	4253	2,05	0,05	0,43
257 - 271	766	4312	2,10	0,04	0,39
271 - 285	772	4338	2,10	0,03	0,26
285 - 298	781	4393	2,13	0,06	0,31
298 - 310	795	4462	2,15	0,04	0,28
310 - 322	801	4493	2,16	0,07	0,36
322 - 335	810	4543	2,17	0,05	0,24
335 - 348	814	4563	2,17	0,03	0,36
348 - 359	820	4591	2,17	0,01	0,13
359 - 371	825	4606	2,19	0,05	0,31
371 - 382	828	4628	2,22	0,02	0,03
382 - 395	831	4642	2,20	0,06	0,36
395 - 406	834	4661	2,21	0,03	0,21
406 - 418	837	4680	2,20	0,02	0,28
418 - 430	841	4690	2,22	0,04	0,53
430 - 443	845	4706	-	0,10	1,01
443 - 455	845	4718	2,22	0,04	0,63
455 - 469	847	4731	2,22	0,02	0,21
469 - 479	850	4742	2,21	0,03	0,21
479 - 490	852	4752	2,23	0,02	0,18
Rest 490°	862	4798	Durchsicht	0,02	0,12

Obere Schicht, in schmale Fraktionen aufgeteilt

----- Brechungsindex  $n_{D20}$

———— Dichte  $d_{20}$

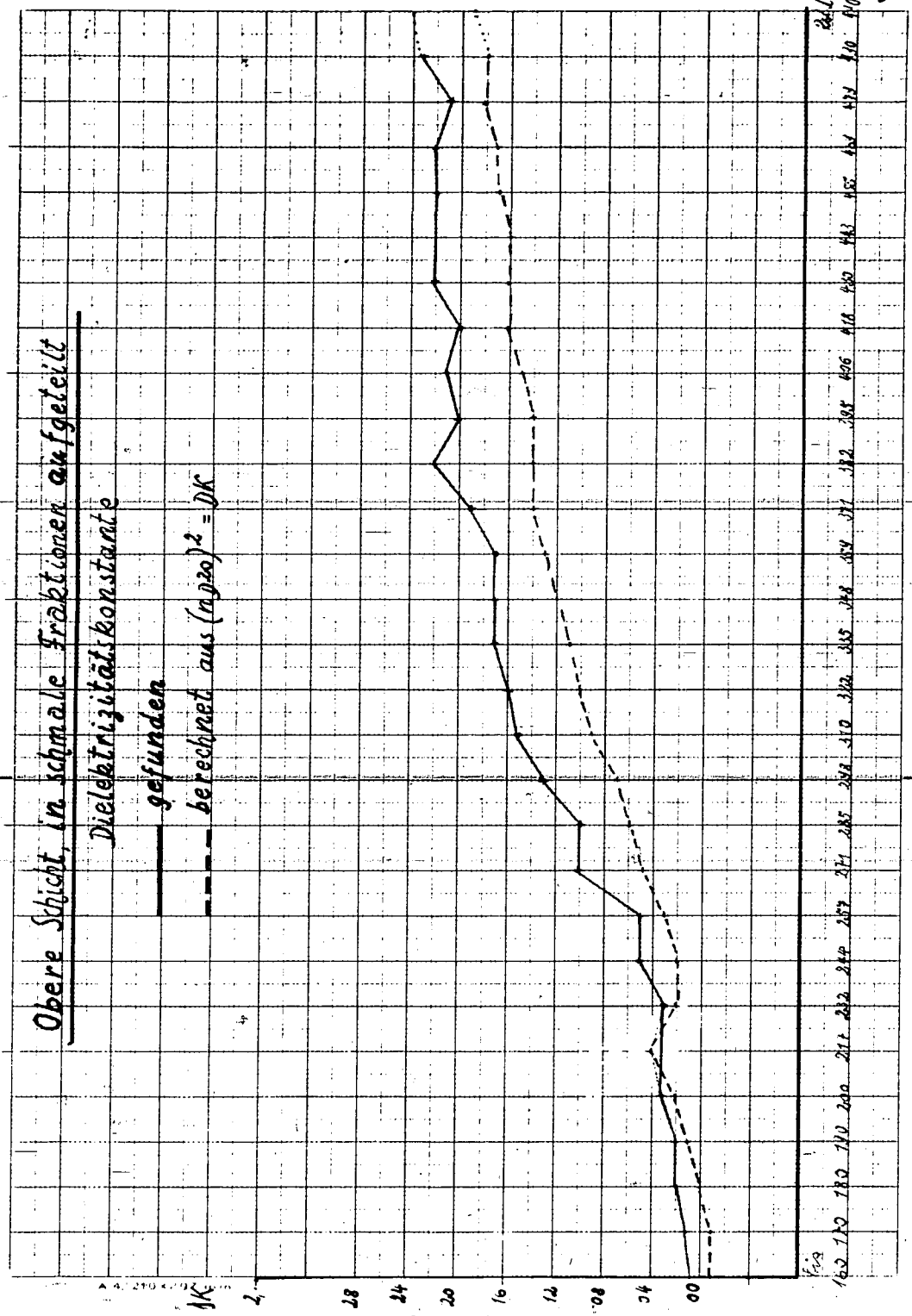


Obere Schicht, in schmale Fraktionen aufgeteilt

Dielektrizitätskonstante

— gefunden

- - - berechnet aus  $(\epsilon_{p20})^2 = DK$



150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490

DK

25.6.42

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Cl-F/Er.

Herrn Dr. R o t t i g

(dohlf. bei Herrn Dr. Tramm)

Betr.: 2 Alterungsproben

~~Die bei 140°C während 6 Std. durchgeführte Alterung Ihrer beiden~~  
Ölproben ergab:

	<u>Nr. XIV</u>	<u>XV</u>
O <sub>2</sub> aufgenommen	13,3 %	13,2 %
Eindickung (+V <sub>50</sub> )	141 %	124 %
NZ	23,4	21,3
VZ	55,7	50,7
+ DK	1,17	0,98
Oxydationswasser	8,2 cm <sup>3</sup>	8,6 cm <sup>3</sup>
Conradson vorher	0,08 %	0,08 %
" nachher	0,38 %	0,43 %

*Handwritten signature*

Oberhausen-Holten, den 21. April 1942

Herrn 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. G o e t h e l  
Dr. V e i d e

Erfährt das Ausgangsbenzin bei der Polymerisation zu Schmier-  
öl eine Veränderung durch Cracken ?

Die nachstehend aufgeführten Versuche beziehen sich auf die Beantwortung der Frage, ob im Verlauf der Ölsynthese das eingesetzte Ausgangsmaterial - sei es nun Kreislaufbenzin oder Crackbenzin - unter der Einwirkung des  $AlCl_3$  (ca. 3,5%) eine Aufspaltung und damit eine Veränderung seiner Siedelage erfährt.

Um die Versuchsbedingungen zu präzisieren, gingen wir von schmalen Destillatstreifen aus.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den beigefügten Anlagen zusammengefasst; und zwar bringt

Anlage 1 acht Versuche mit schmal geschnittenen Fraktionen  $C_7$  bis  $C_9$  aus Kreislaufbenzin. Die Siedelage des Restbenzins wurde durch Einsatz kleiner Substanzmengen (40 bis 50  $cm^3$ ) in die Englerdestillation bestimmt.

Anlage 2 u. 3 mehrere Versuche mit extrem scharf geschnittenen Fraktionen  $C_{10}$  und  $C_{11}$  aus Crackbenzin, bei denen die Kontaktöle wiederholt verwandt und grössere Mengen des Restbenzins besonders genau durch Feinschnittanalyse untersucht wurden.

Anlage 4: Einmalige Synthesen mit Kreislaufbenzin.

Bei den vorliegenden Versuchen, die Herr Müller durchführte, handelt es sich um schmale Siedestreifen, deren Siedegrenzen nur um einen oder wenige Grade Celsius von einander entfernt liegen und die alle nur einmal mit

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtien

frischem  $AlCl_3$  zu Öl umgesetzt wurden. Nach Abtrennung vom Kontaktöl und Entchlorung wurde das Restbenzin unter sorgfältiger Kondensation der Dämpfe abdestilliert und der Engleranalyse unterworfen. Wie aus den Zahlen der Anlage unter "Siedebeginn" ersichtlich ist, hat sich bei 7 von 8 Versuchen keine Verlagerung der unteren Siedegrenze feststellen lassen. Beim 8. Versuch (letzte Spalte rechts) verschob sich der Siedebeginn der Fraktion 150 - 151° auf 148°, also nur ganz geringfügig.

In dieser Reihe konnte also eine Cracking des Ausgangsmaterials nicht festgestellt werden.

#### Anlage 2 u. 3: Mehrmalige Synthesen mit Crackbenzin.

In dieser Gruppe sind die Einsatzmengen <sup>angew</sup> auf 500g erhöht worden. Auch wurde das erhaltene Kontaktöl in einer 2. oder 3. Synthese erneut verwandt, um so den Betriebsverhältnissen näher zu kommen. Fernerhin erfolgte die Feststellung der Siedelage nicht in der Englerapparatur, sondern in der exakter arbeitenden Feinschnittkolonne, Abtl. Schmitz. Auch in dieser Reihe war durch eingeschaltete Tiefkühlung dafür Sorge getragen, dass keinesfalls niedrig siedende Anteile des Restbenzins infolge unvollständiger Kondensation bei der Aufteilung der oberen Schicht verloren gingen.

Dem Versuch der Anlage 2 lag die Fraktion 163-184° ( $C_{10}$ ), der Anlage 3 der Streifen 186-205° ( $C_{11}$ ) zu Grunde. Die dazugehörigen Kurven zeigen vergleichsweise das Verhalten von Ausgangsmaterial (A) und Restbenzin (B) bei der Feindestillation. Es ist unverkennbar ersichtlich, dass das für die Ölsynthese verwandte Benzin keine Verschiebung seiner Siedelage nach unten erfahren hat, denn:



	<u>163-184°</u> C <sub>10</sub>	<u>186-205°</u> C <sub>11</sub>
Anfangsbenzin A siedet ab	163°	186°
Restbenzin B " "	160°	180°

Was die obere Siedegrenze (Anl. 2 B) betrifft, so traten beim Abdestillieren des Restbenzins in der Feinschnittkolonne, nachdem 65 % Kondensat bis 174° übergegangen waren, keine Dämpfe mehr aus dem Rückstand aus; dabei war bei der Verarbeitung der oberen Schicht das Restbenzin nicht bei 184°, sondern absichtlich höher, bei 205°, abgetrennt worden. Die fehlenden 35,1 Gew.% gehen in der Tat, wenn der Rückstand der Feinschnittkolonne in einem kleinen Kolben gesondert destilliert wird, in der Spanne von 174 bis 205° über. Offensichtlich war der Einsatz des Restbenzins (135 cm<sup>3</sup>) für die Dimensionen der Feindestillation zu gering gewählt.

Analoge Überlegungen gelten für die Synthesereihe Anlage 3. Hier wirkte es sich entsprechend günstig aus, dass für die Feindestillation des Restbenzins 3 B grössere Mengen (258 cm<sup>3</sup>) disponibel waren. So setzten die Dämpfe erst aus, als bereits 84 % Kondensat angefallen waren. Der Rest siedete bis zu der gewählten Trennungstemperatur von 220°

Zusammenfassung.

Olefinhaltige Kreislaufbenzine oder Crackbenzine werden bei der Ölsynthese durch etwaige Nebenwirkung des AlCl<sub>3</sub> oder seiner Molverbindungen nicht unter Bildung tief-siedender Kohlenwasserstoffe durch Cracking aufgespalten.

Anlagen.

Durchschrift

*Clav*

Synthesversuche Müller mit schmalen Siedestreifen aus  
Kreislaufbenzin,

Nach Polymerisation der Siedestreifen mittels 3,5 % AlCl<sub>3</sub>  
8 Std. 95° wurde in der üblichen Weise das Restbenzin ohne  
Gewichtsverlust abgetrennt und im Englerapparat destilliert.

	Frakt. aus C <sub>7</sub>	Frakt. aus C <sub>7</sub>	Frakt. aus C <sub>7</sub>	Gesamt- frakt. C <sub>8</sub>	Frakt. aus C <sub>8</sub>	Frakt. aus C <sub>8</sub>	Gesamt- frakt. C <sub>9</sub>	Frakt. aus C <sub>9</sub>
Siedegrenzen des Ausg. Benz.	95-96 °C	96-97 °C	97-98 °C	105-135 °C	124-125 °C	125-126 °C	125-154 °C	150-151 °C
<u>Engleranalyse des Restbenzins</u>								
dest. Menge in cm <sup>3</sup> = 100 %	41	50	50	50	45	50	50	50
Siedebeginn	97°	97	98	117	125	125	148	148
5 cm <sup>3</sup>	98	98	99	120	126	126	149	149
10 "	98	98	99	121	126,5	127	152	152
15 "	98	98,5	99	122	127	127	153	153
20 "	98,5	99	99,5	124	127	127	153	153
25 "	99	99	99,5	125	127	127	154,5	154,5
30 "	99	99	99,5	126	127,5	127	155	155
35 "	100	99	100	127	128	127	156	156
40 "	-	99,5	100	128	129	127,5	158	158
45 "	-	102	102	131	-	130	162	162

Ölsynthesen aus Feinschnitt 163 - 184°, Crackbenzin

Als Ausgangsmaterial diente eine feingeschnittene Fraktion eines Crackbenzins, das aus Kaltpressöl gewonnen war. (vgl. Kurve 2 A).

Synthese I für Kontaktöl: 500 g Fraktion 163-184° mit 5 %  $AlCl_3$  8 Std. bei 95° umsetzen; erhaltenes Kontaktöl (93 g = 18,6 %) wurde in Synthese II eingesetzt (Versuch Nr. 3311)

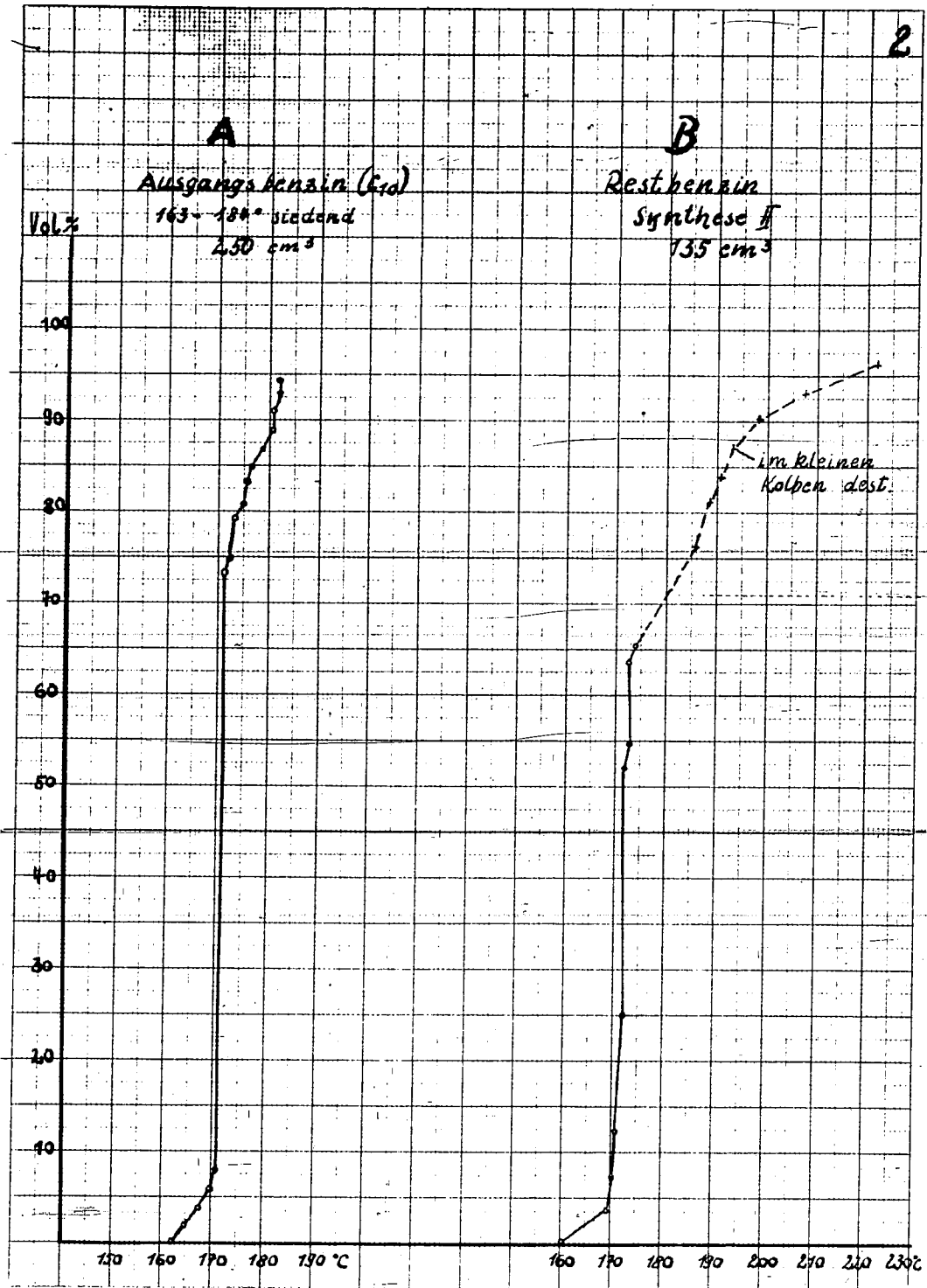
Synthese II für Restbenzin:

Einsatz Feinschnitt 163-1 84°	500 g
$AlCl_3$	2,5 %
Kontaktölgabe aus Synthese I	93 g
erhitzen	8 Std. 95-100°
<hr/>	
neues Kontaktöl gebildet	52 g
obere Schicht	448 g
Entchlorung 170°, dann atmosphär. Destillation bis 205° D.	
Rückstand 205° für Vak.	315 g
Destillat = Restbenzin	133 g
Gew. Verlust also	0 g

Destillation des Restbenzins in Feinkolonne Schmitz (Kurve 2b)

<u>Einsatz in Kolonne</u>	<u>135 cm<sup>3</sup></u>
Siedebeginn	160° C
160 - 169°	3,7 Gew. %
169 - 170°	3,7 "
170 - 171	5,1 "
171 - 172	12,6 "
172 - 173	29,6 "
173 - 184	10,2 "
> 174°	<u>35,1 "</u>
	100 Gew. %

Durchschrift



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Ölsynthesen aus Feinschnitt 186 - 205°, Crackbenzin

Als Ausgangsmaterial diente eine feingeschnittene Fraktion eines Crackbensins, das aus Kaltpressöl gewonnen war (vgl. Kurve 3 A).

Synthese I für Kontaktöl: 500 g Fraktion 186 - 205° mit 5 %  $AlCl_3$  8 Std. 95° umsetzen; erhaltenes Kontaktöl (100 g = 20%) wurde in Synthese II eingesetzt (Versuch Nr. 3311).

Synthese II und III für Restbenzin:

	S. II	S. III
Einsatz Feinschnitt 186 - 205°	500 g	500 g
$AlCl_3$	2,5 %	2,5 %
Kontaktölgabe aus Synthese	I	II
" Menge	100 g	72 g
erhitzen	8 Std. 95°	8 Std. 95°
neues Kontaktöl gebildet	72 g	24 g
obere Schicht	428 g	476 g
Entchlorung 170°, dann atmosph. Destillation bis 220°D.		
Rückstand 220° für Vak.	321 g	363 g
Destillat = Restbenzin	107 g	113 g
Gew. Verlust also	0 g	0 g

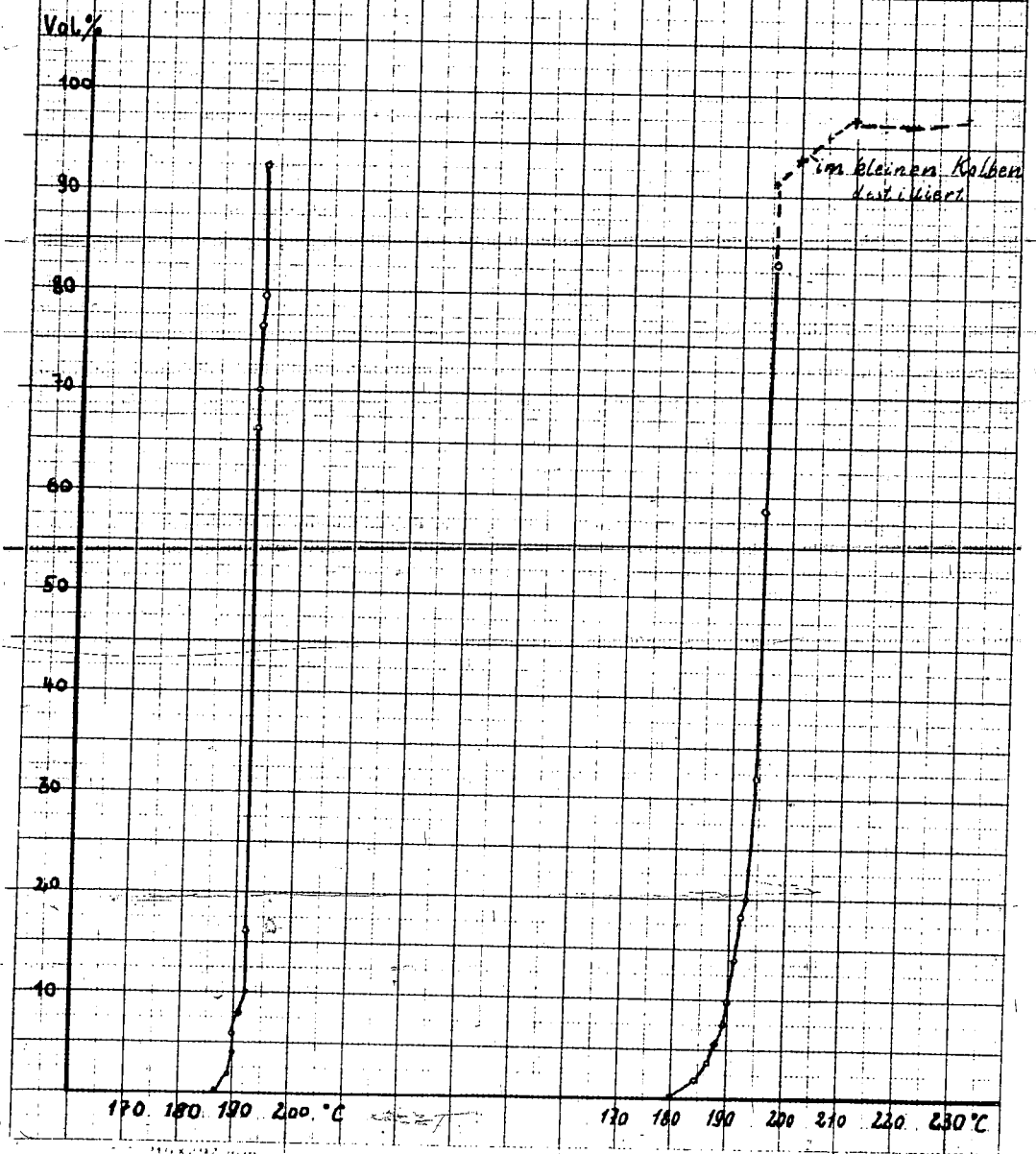
Destillation des Restbensins II + III in Feinkolonne Schmitz

Einsatz in Kolonne	258 cm <sup>3</sup> (vgl. Kurve 3 B)
Siedebeginn	180°
180 - 184°	2,- Gew. %
184 - 188°	4,- "
188 - 190°	4,1 "
190 - 192°	8,2 "
192 - 194°	18,9 "
194 - 196°	46,4 "
> 196°	16,4 "
	<u>100 Gew. %</u>

Durchschrift

**A**  
Ausgangsbenzin (C<sub>11</sub>)  
116-205° siedend.  
250 cm<sup>3</sup>

**B**  
Restbenzin aus  
Synthese I + II  
258 cm<sup>3</sup>



• •

• Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten  
Abt.HL - Cl./Fk.

17.4.42

Herrn Dr. R o t t i g

(dohlf. bei Herrn Dr. Tramm )

Betrifft: 4 Alterungsproben

Die Alterung 6 Std. 140° der 4 von Ihnen uns  
zur Untersuchung übergebenen Ölproben ergab:

	<u>Nr. II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
O <sub>2</sub> aufgenommen	4,2 %	8,6 %	9,3 %	9,5 %
Eindickung (+V <sub>50</sub> )	+87 %	+101 %	+81 %	+77 %
NZ	11,2	11,2	9,7	11,7
VZ	21,5	25,8	21,1	22,8
+ DK	0,74	0,77	0,65	0,66
Oxydationswasser	5,2	6,2	5,4	5,1
Conradson vorher	0,08 %	0,08 %	0,08 %	0,08 %
" nachher	0,59 %	0,41 %	0,43 %	0,53 %

13. April 1942

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dr. Goethel

Betrifft die Dichte der synthetischen Öle in ihrer Abhängigkeit von der Natur des Ausgangsbenzins bzw. der Viscosität der Öle.

Bei Mineralölen stellt die Dichte ( $d_{20}$ ) bekanntlich eine der wesentlichsten Kennzahlen dar. Das spezifische Gewicht der Mineralschmieröle ist bei kohlenstoffreichen und wasserstoffarmen Typen stets hoch, umgekehrt bei wasserstoffreichen Ölen stets niedrig. -

Asphaltbasierte Schmieröle haben eine hohe Dichte 0,920 - 0,960, gemischtbasierte eine  $d_{20}$  von 0,885 - 0,920, paraffinbasierte endlich sind durch niedrige Dichtewerte charakterisiert = 0,860 - 0,885. -

Aufgrund der Arbeiten von Freund und Mikeska besteht eine gegenläufige Bewegung in  $H_2$ -Gehalt und Dichte sowohl bei natürlichen wie synthetischen Ölen; für letztere gilt etwa folgende Reihe:

$d_{15}$	% $H_2$
0,960	9,5
940	10,2
920	11,-
900	11,8
880	12,6
860	13,3
850	13,7

In diese letzte Reihe sind auch unsere Öle einzurangieren, die durch Polymerisation von Crackbenzin erhalten werden; ihre Verbrennung ergab einen  $H_2$ -Gehalt von etwa 13,9 Gew.%. Neuerdings tritt ein zweiter Typ hinzu, der aus einem nicht



gecrackten, primären Kreislaufbenzin der Druckversuchsanlage gewonnen wird.

Wir haben nun die zahlreichen Dichtewerte, die in den letzten Jahren bei der Auswertung der verschiedensten Versuche im HL erhalten wurden, im Rahmen der beiden Ausgangsbenzine, nach Viscositätsgruppen geordnet. Was das Ausgangsmaterial betrifft, so handelt es sich in der 1. Gruppe um ein ungereinigtes Crackbenzin, so wie es der Ölbetrieb RB durch Einsatz von Kaltpressöl oder Dieselöl grosstechnisch im Crackofen erzeugt, in der 2. Gruppe war das untersuchte Öl aus Kreislaufbenzin gewonnen, das über Kobaltkontakt hergestellt und vor der Synthese mit Natrium,  $Al(OH)_3$  oder Zinkchlorid gereinigt worden war; zur Auswertung kamen nur Proben mit der Polhöhe 1,57 - 1,68; es sind also alle die Proben ausgeschaltet, bei denen das Benzin durch Isomerisation eine innere Veränderung erfahren hatte.

Die Werte für die Dichte sind, geordnet nach den beiden Benzintypen (schwarz = Crackbenzin, rot = Kreislaufbenzin) und in Viscositätsgruppen zusammengefasst, auf das beiliegende Kurvenblatt aufgetragen. Eigenzeichnet sind 1) die errechneten Mittelwerte, 2) die Streuung der Dichten in jeder Viscositätsgruppe. Aus dem Kurvenblatt - 350 Proben - folgen wir:

Öle, die aus Crackbenzin hergestellt wurden, haben eine höhere Dichte als solche aus Kreislaufbenzin. Z.B. für ein Flugöl liegt der Mittelwert im ersteren Falle bei 0,846 im letzteren bei 0,857. Die Werte streuen in auffallend weiten Grenzen, aber die Flächen, in denen die Dichten der beiden Öltypen liegen, sind offenbar doch räumlich voneinander getrennt. -

Die errechneten Mittelwerte zeigen, im Groben gesehen, eine steigende Tendenz; d.h. mit der Viscosität ( $V_{50}$ ) des Öles nimmt im allgemeinen die Dichte zu. Von einer linearen, eindeutigen Beziehung zwischen Dichte und Viscosität kann aber keineswegs die Rede sein. Die Streuung ist zu erheblich; so gibt es z.B. beim Kreislaufbenzin Öle von  $10^\circ$  bis  $23^\circ E$ , die eine Dichte  $d_{20} = 0,845$  haben.

Bei Crackbenzin (schwarz) ist die Streuung der Dichten bei einer bestimmten V viel grösser und die Kurve der errechneten Mittelwerte <sup>50</sup> entsprechend unruhiger. Kreislaufbenzin, durch Vorbehandlung raffiniert, muss demnach als ein einheitlicheres Material angesehen werden; es kommt primär zum Einsatz in die Synthese und wurde nicht der starken Einwirkung des Crackens, dessen Bedingungen im Ofen doch etwas wechseln können, ausgesetzt. Die rote Dichtekurve steigt demnach gleichmässiger und stetiger an.

Es ist naheliegend zu erwarten, dass bei der Polymerisation einzelner Kohlenwasserstoffe wie  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_{14}$  die Dichte der erhaltenen Öle mit der Kettenlänge des eingesetzten Benzins zunehmen würde. Diese Abhängigkeit besteht jedoch nur für die Benzine, nicht für die Öle. Vgl. unsere Berichte über die Verwendung schmaler Siedestreifen aus Kaltpressöl oder Dieselöl zur Synthese v. 11. Mai 41 bzw. 16. März 42.

---

1 Kurvenblatt.

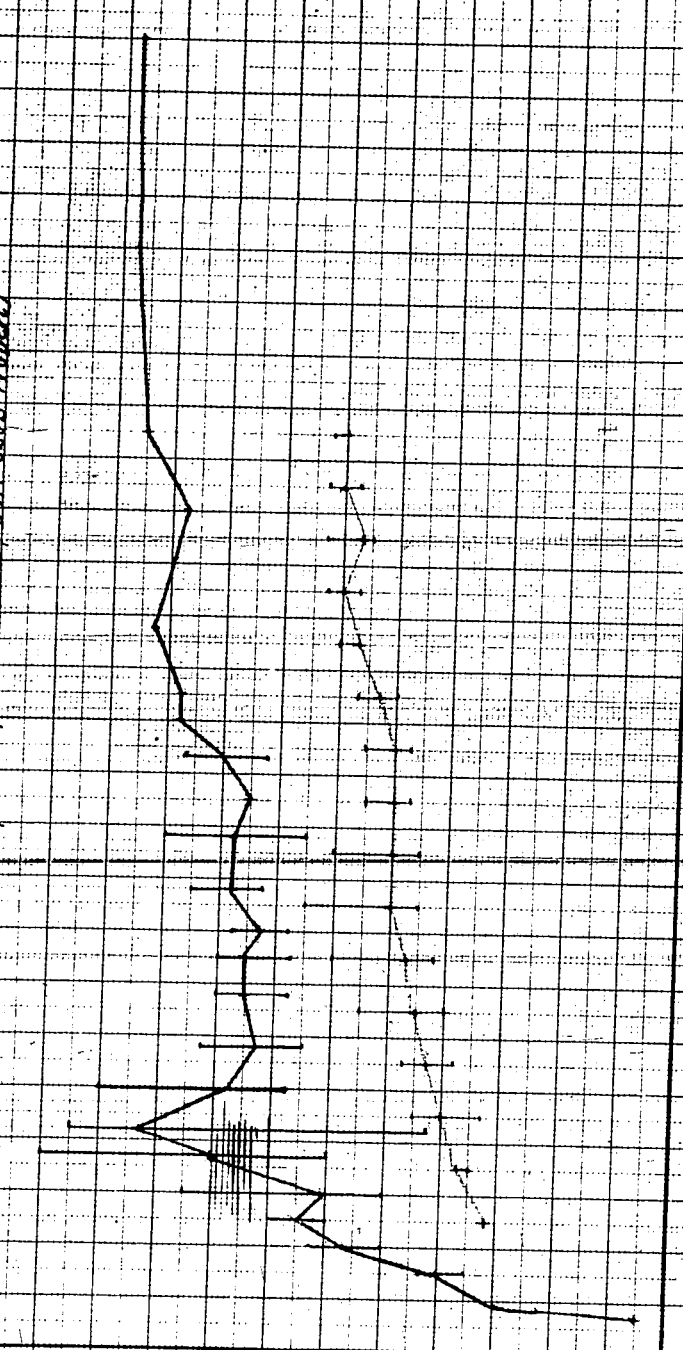
# Abhängigkeit der Dichte von der Viskosität des Öles bezw. der Natur des Ausgangsbenzins.

Öl aus Grackbenzin (118 Proben)  
 Öl aus gereinigtem Kreislaufbenzin, Kolonnenstaub DNA (232 Proben)

0,830  
 0,834  
 0,838  
 0,842  
 0,846  
 0,850  
 0,854  
 0,858  
 0,862  
 0,866  
 0,870  
 0,874

1/50 =

2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50°C



Oberhausen-Holtten, den 16. März 1942

Abt. HL - Cl./Fk.

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

Ölsynthese nach Aufteilung des Benzins in schmale Siede-  
streifen bzw. Reinigung mit Natrium.

II. Teil Crackbenzin aus Dieselöl.

Unter dem gleichen Titel berichteten wir am 11. Mai 1941 über die Aufteilung eines Crackbenzins in schmale Siedefractionen, das im Ölbetrieb AB aus Kaltpressöl gewonnen worden war. Diese Siedestreifen, die überwiegend einen bestimmten Kohlenwasserstofftyp wie C<sub>6</sub> oder C<sub>7</sub> enthielten, wurden dann direkt oder nach Reinigung mit metallischem Natrium zu Schmieröl polymerisiert und in mannigfacher Richtung analysiert.

Der vorliegende Bericht gibt die Fortsetzung dieser Arbeiten. Hier bildet ein in ähnlicher Weise durch Destillation aufgeteiltes Crackbenzin das Ausgangsmaterial, bei dem ~~Dieselöl in den Crackofen des Betriebes RB eingesetzt wurde.~~ Wenn wir im Nachfolgenden die Ergebnisse beider Reihen Punkt für Punkt vergleichen, so sind wir uns klar darüber, dass es sich hier vornehmlich um den Vergleich zweier Einzelproben Crackbenzin handelt. wie weit hierbei die Natur des Crackensatzes und wie weit sonstige Fabrikationsbedingungen für die Qualitäten des Benzins oder Öls verantwortlich zu machen sind, würde sich erst dann erkennen lassen, wenn mehrere Proben der beiden Crackbenzintypen - aus Kaltpressöl bzw. aus Dieselöl - aufgeteilt und untersucht wurden.

Die hier beigefügten Kurven sind so angelegt, dass vor allem der Vergleich zwischen den beiden Benzintypen und dann erst der Einfluss der Benzinreinigung mittels metallischem Natrium sinnfällig in die Augen springt.

Die Untersuchungsergebnisse sind zweifelsohne beeinflusst von der Trennschärfe der bei der Fraktionierung verwandten Destillationsapparatur. Wir destillierten das aus Dieselöl hergestellte Crackbenzin in einer Kolonne, deren Manteltemperatur automatisch auf die in der Säule herrschende Temperatur eingestellt war; wir wählten dabei die Siedegrenzen der einzelnen Fraktionen so, dass die in der exakten Feindestillation Schmitz erhaltenen Siedekurven bei beiden Typen 1) Crackbenzin aus Dieselöl 2) dgl. aus Kaltpressöl möglichst übereinstimmen. Wie im Inventarblatt 1 und 2 dartun, gruppieren sich diese treppenförmigen Siedekurven um die gleiche Kerntemperatur:

bei $C_6$ um $t = 65^{\circ}C$	Siedekz. K 1 = 57,5	K 2 = 60,9
$C_7$ " = $95^{\circ}$	= 87,-	= 85,1
$C_8$ " = $120^{\circ}$	= 111	= 114
$C_9$ " = $144^{\circ}$	= 142	= 139
$C_{10}$ " = $170^{\circ}$	= 168	= 164
$C_{11}$ " = $193^{\circ}$	= 193	= 191

Bei  $C_{10}$  und  $C_{11}$  ist aus Typ Dieselöl eine schmalere Fraktion gegenüber dem Typ Kaltpressöl herausgeschnitten worden. Die für den vorliegenden II. Teil der Arbeit verwandte, adiabatisch arbeitende Kolonne hat überhaupt wohl im Ganzen eine etwas schärfere Trennung der verschiedenen Fraktionen ermöglicht. Analytisch besteht sich, wie die später erwähnten Analysen zeigen, insofern ein Unterschied zwischen beiden Benzinproben, als das aus Kaltpressöl gewonnene Kohlenwasserstoffgemisch in den Fraktionen  $C_9 - C_{11}$  reicher an olefinischen Bestandteilen ist (vgl. Kurve 5), was auf den Schnitt der betrieblich verwendeten Einsatzprodukte in der Lubbsanlage zurückzuführen ist.

Der Bericht gliedert sich in 2 Abschnitte:

- 1) Analyse der schnell geschalteten Benzindestillate (Anl. 3-7)
- 2) Untersuchung der durch Polymerisation erhaltenen n-Ole (Anl. 8-15).

In Annäherung an die Betriebsverhältnisse haben wir nicht die I., mit  $AlCl_3$  angesetzte Synthese ausgewertet, sondern die Synthese III, bei der also das arbeitsgene Kontaktöl bereits das 2. Mal verwandt wurde.

1. Analyse der schmal geschnittenen Benzindestillate.

Anlage 3 - 7.

Die Fraktionen wurden direkt oder nach Reinigung mit metall. Natrium, so wie dies im Bericht vom 11. Mai 41 auf Seite 3 beschrieben ist, analytisch untersucht. Diese Untersuchung ergab beim ungereinigten (I) bzw. gereinigten Benzin (II) im Vergleich folgendes Bild:

Die Lichte (Anl. 3) der beiden Benzinsreihen liegt für I und II eng beieinander und steigt, wie erwartet, mit zunehmender Kettenlänge an.

Der Refraktionsindex (Anl. 4) nimmt einen analogen Verlauf.

Das  $n_{D,11}$  aus Dieselöl hat sowohl bei I wie bei II einen höheren Index als das  $n_{D,11}$  aus Kaltpressöl. Diese Überhöhung erklärt sich wohl aus dem ~~größerem~~ <sup>e</sup> Gehalt an Olefinen.

Nach der Literatur hat

$$n_{D,20}^{C_{11}H_{24}} = 1,4131 - 1,4270$$

$$n_{D,20}^{C_{11}H_{22}} = 1,4211 - 1,4376, \text{ also höher.}$$

Die Schwefelphosphorsäurezahl (Anl. 5) ist an sich wohl besonders wichtig, da sie über die Höhe der Ausbeute entscheidet. Der Verlauf der Säurezahl ist in quantitativer Hinsicht unterschiedlich, wie für Frachtenbenzin aus Dieselöl bzw. Kaltpressöl charakteristisch sind: Im ersteren Fall ein starkes Nachlassen des ungesättigten Anteils in höheren Siedelagen, bei Kaltpressöl dagegen ein langsames Absinken der Olefine, infolge der Anwesenheit ungespaltener Schwerbenzine.

Die Neutralisationszahl NZ (Anl. 6) und die Verseifungszahl VZ (Anl. 7) stellen ein Mass für Verunreinigungen dar, die wohl bald in dieser, bald in jener Siedelage vorkommen, in höherer

Konzentration die Olsynthese stören und durch Behandlung mit Na oder alkalischen Mitteln wie Natronkalk, weitgehend beseitigt werden können. Der Reinigungseffekt wird auf beiden Kurvenblättern unter II sehr gut sichtbar. Grundsätzliche Betrachtungen über den Einfluss des Crackeinsatzes auf Höhe und Art dieser Verunreinigungen lassen sich, wie zu erwarten, aus den beiden Einzelproben nicht ableiten.

## 2. Untersuchung der erhaltenen n-Ole.

Anlage 8 - 15.

Wie in der Einleitung erwähnt, wurde nicht das Öl der I. Synthese mit frischem  $AlCl_3$  zur Untersuchung verwandt, sondern das Polymerisat, das, nach mehrfacher Benutzung des Kontaktöls, aus der III. Synthese anfiel. - Die Aufarbeitung der oberen Schicht erfolgte in der üblichen Weise: Entchlörung, atmosphärische Destillation, Vakuum-Destillation bei 5 mm Hg bis  $200^{\circ}C$ , gemessen im Dampf. Das so erhaltene Rückstandsöl, auch "n-Öl" genannt, wurde mit 2 % Tonsil gebleicht.

Im Nachfolgenden ist das Öl aus unbehandeltem Benzin mit I, das auf Na-gereinigtem mit II bezeichnet.

In Übereinstimmung mit den Ausführungen am 11.5.41 verdienen drei Analysenwerte des Oles besondere Aufmerksamkeit, nämlich Viscositätspolhöhe, Conradsonstest und Harzasphaltgehalt.

Die Viscositätspolhöhe (Anl.8) wird bekanntlich mit steigende C-Zahl der Siedefraktion besser, d.h. ihr Nominalwert sinkt in Richtung  $C_6 \rightarrow C_{11}$ . Es ist auch bekannt, dass die Polhöhe einer bestimmten schmalen Fraktion umso <sup>höher</sup> ausfällt, je reicher der ungesättigte Anteil dieser Fraktion an 1-Olefinen, d.h. an solchen mit endständiger Doppelbindung ist. Die Frage, ob diese Anteile in beiden Crackbenzintypen gleich sind, lässt

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

sich mangels einer geeigneten Analyse-methode direkt nicht beantworten; so können demnach Verschieben eiten in der Polhöhe durch folgende Faktoren hervorgerufen sein:

1) Charakter des Cracksinsatzes 2) verschiedenartige Bedingungen im Crackofen 3) Trennschärfe beim Fraktionieren 4) Ungenauigkeiten bei der VPH-Bestimmung. Es wäre willkürlich, die tatsächlich beobachteten Streuungen in den Polhöhen lediglich auf den Faktor 1) zurückzuführen. Geben wir die in Anl. 8 kurvenmässig erfassten VPH-Werte noch einmal tabellarisch an, so zeigt sich folgendes Bild:

	Orbz. aus Dieselöl		Orbz. aus Kaltpressöl		Streuung
	unger.	Na ger.	unger.	Na ger.	
C <sub>6</sub>	2,40	1,94	2,1	1,97	0,07
C <sub>7</sub>	1,84	1,87	1,95	1,77	[0,16]
C <sub>8</sub>	1,72	1,75	-	-	0,03
C <sub>8</sub> + C <sub>9</sub>	-	-	1,64	1,67	0,03
C <sub>9</sub>	1,65	1,58	1,67	1,61	0,09
C <sub>10</sub>	1,52	1,52	1,53	1,52	0,05
C <sub>11</sub>	1,47	1,55	1,56	1,46	0,09

Bezogen auf ungereinigtes Benzin sind die Polhöhen in der Dieselölreihe besser, die Kurve macht hier einen geschlossenen Eindruck, dagegen wirkt sich die Na-Reinigung nicht verbessernd aus. - Fein Kaltpressöltyp führt die Raffination des Benzins mit Ausnahme des C<sub>8</sub> + C<sub>9</sub> zu einer Senkung der VPH-Werte. Schalten wir bei C<sub>7</sub> den ausrefullenen Wert von 1,95 aus, d. h. aus dieser stark verarbeiteten Fraktion das n-Bl mit nur 31,9 % Ausbente anfiel, so bleibt in verschiedenen Fraktionen einer Spanne in den Polhöhen von maximal 0,09!

Zur weiteren Klärung haben wir aus den oben beschriebenen ungereinigten bzw. Na-gereinigten C<sub>11</sub>-Fraktionen mittels der Feinschnittkolonne Schmitz einen schmalen Siedestreifen abgetrennt und mehrfach zur Isynthese angesetzt. (Vers. 3133).



Wir erhielten:

	I.	II.	III. Synthese
Typ Dieselloil ungerrein.	1,50	1,50	-
" " Na gerein.	1,50	1,49	1,51
" Kaltpressöl unger.	1,50	1,49	1,49
" " Na gerein.	1,48	1,50	1,50

Also hier, wo die Siedegrenzen sehr eng bezogen sind und die Trennschärfen extrem hoch gewählt wurde, zeigt die C<sub>11</sub>-Fraktion unabhängig vom Crackeinsatz die gleiche Viscositätshöhe.

Der Conradsontest (Anl. 9) bestätigt die Ergebnisse des Vorjahres, über die wir am 11. Mai 41. berichteten: Je länger die C-Kette des BzI ist, umso stärker wird die Neigung des aus diesem Benzin hergestellten Oles zur Bildung eines Verkokungsrestes. Besonders die Kurve II zeigt, wie, unabhängig vom Crackeinsatz, in beiden Reihen der Conradsontest in Richtung C<sub>6</sub> → C<sub>11</sub> ansteigt. Die Raffination mittels Na entfernt die grossen Unregelmässigkeiten, wie sie bei der Polymerisation von ungereinigten Benzinfraktionen auftreten können, z.B. bei C<sub>7</sub> Kurve I.

Bei den Harzasphaltgehalten (Anl. 10.) beobachteten wir den gleichen Einfluss der Kettenlänge: mit der C-Zahl im Ausgangsbenzin nimmt der Harzasphaltgehalt des betreffenden Oles zu (II). Gewisse Verunreinigungen im technischen Benzin fördern die Neigung zur Bildung von Harzasphalt (I). Die Siedelage und bestimmte Verunreinigungen sind also für Conradsontest und Harzasphalt massgebender als die Natur des Crackeinsatzes. Über die sonstigen Analysendaten der Oele ist folgendes zu sagen:

Die Stockpunkte (Anl. 11) der Dieselloilreihe geben ebenso wie ein einheitliches Bild wie die vorjährige Reihe des Crackbenzins aus Kaltpressöl. Beiden Typen ist gemeinsam, dass nach Na-Reinigung (II) die Stockpunkte in Richtung C<sub>6</sub> bis C<sub>9</sub> tiefer werden:

Typ-Dieselöl                      Kaltpressöl

C <sub>6</sub>	-31°	-31°
C <sub>7</sub>	-36°	-36°
C <sub>8</sub>	-45°	-
C <sub>8</sub> +C <sub>9</sub>	-	-43°
C <sub>9</sub>	-46°	-46°

In beiden Reihen scheinen gewisse Bestandteile den Charakter von Stockpunktsernieerlern zu haben, denn bei Einsatz von verschiedenen ungereinigten Benzinfractionen (I) entstehen Öle mit wesentlich besseren Stockpunkten.

Der Reichungsindex (Anl.12) zeigt bekanntlich bei den Ölen eine empirische Parallelität zur Dichte. Bei Mineralölen sieht das Zahlenbild für Typen  $V_{50} = 20^\circ$  wie folgt aus:

$d_{20}$	$n_{D,20}$
0,860	1,48
0,880	1,49
0,900	1,50
0,920	1,51
0,950	1,53

bei den wasserstoffreichen synthetischen Ölen, die durch niedrige Dichte - hier 0,852 bis 0,862 gemäss Anl. 14 - charakterisiert sind, liegt der Index nach der Literatur auch tief = 1,474 bis 1,481 (vgl. Kádner Kohlenstoffe S 193).

Auch bei den in dieser Arbeit vorliegenden Proben liegen die Werte für  $n_{D,20}$  in der so angegebenen Höhe. Beziehungen zum Crackelinsatz sind nicht ersichtlich. Bei I werden an der gleichen Stelle Maxima im Index sichtbar, die nach Benzinkurve 6 und 7 durch besonders hohe VI und V auffallen, das ist C<sub>7</sub> beim Kaltpressöltyp und C<sub>9</sub> beim Dieselöltyp. Gleichzeitig wurden an dieser Stelle auch Maxima der Dichte (vgl. Anl. 14) beobachtet.

Die Reichzahlen (Anl.13) fügen sich, wie theoretisch erwartet, in eine absteigende Kurve. Dieses Prinzip gilt, im ganzen gesehen, für Reihe I und II; durch die Raffination der Benzinfractionen mittels sa nähern sich die beiden Kurven.

Bei den übrigen Analysendaten der Öle, die auf A. 1. 14 zusammengetragen sind, können wir uns kurz fassen, da hier nirgends klare Beziehungen zu der Natur des Crackeinsatzes sichtbar sind. Austerte, Viscosität und Flammpunkt zeigen Streuungen, die oft durch die Annahmen bei der Durchführung der Synthese bedingt sind. - Was die Nichte betrifft, so machten wir bei der Diskussion des Crackungsindexs bereits auf die Beziehungen zwischen den beiderseitigen maximalen Werten aufmerksam.

Wie bei der vorjährigen Reihe lassen auch hier die ~~Öl- und V. der Öle~~ jede Abhängigkeit von den entsprechenden Gehalten im ~~Öl~~ anscheinlich vermissen.

Wir kommen zum Schluss noch auf die Alterungsneigung der Öle zu sprechen (Anl. 15). Sie wurde durch 6-stündige Behandlung der Proben mit 15 l/h Sauerstoff bei 145° ermittelt und bestätigt unseren vorjährigen Befund: Wenn sich auch von C<sub>6</sub> bis C<sub>11</sub> eine abgestufte Reihenfolge in der Stabilität nicht aufstellen lässt, so ist doch unverkennbar ein aus C<sub>11</sub> gewonnenes 1 O<sub>2</sub>-stabiler als ein solches aus C<sub>6</sub>. Eine Raffination mit Na beeinflusst die Alterungswerte nicht. Der Grad der Stabilität ist also lediglich durch die Setzenlänge bestimmt.

#### Fasssammenfassung.

Ein grundsätzlicher Einfluss des Crackeinsatzes - Dieselloil bzw. Kaltpressöl - auf die Synthese und die Qualität ihrer Produkte scheint nicht vorzuliegen. -

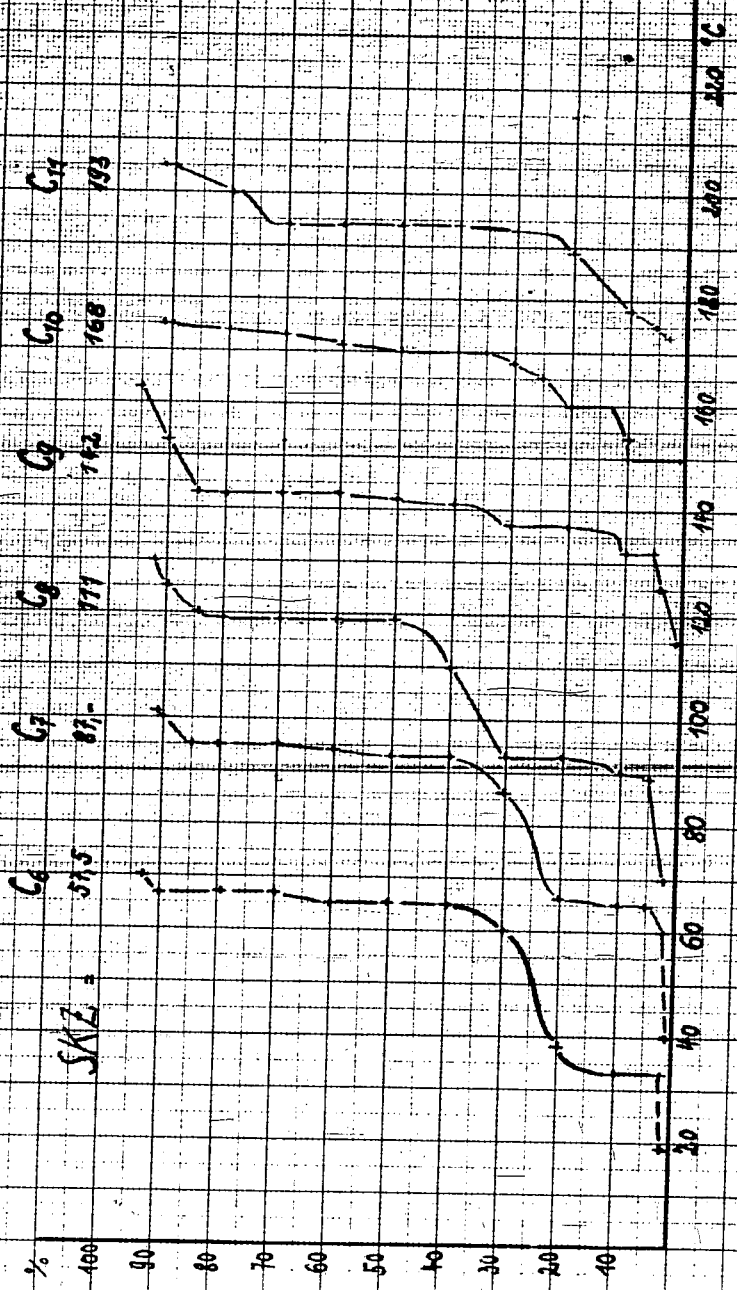
Was den Einfluss der Siedelage des Cracks betrifft, so wurden die Ergebnisse der vorjährigen Arbeit über den Kaltpressöltyp bestätigt und gesichert, dass mit zunehmender Setzenlänge, also mit steigender Siedelage

- 1) die Polhöhen niedrigere Werte annehmen, d.h. sich bessern; die beobachtete Streuung bis 0,09 wird auf Schwankungen in den Sackbedingungen, der Feinschärfe beim Destillieren und der analytischen Bestimmung der Polhöhe zurückgeführt.
  - 2) der Conradsontest schlechter wird
  - 3) der Parnesphaltgehalt zunimmt.
- Die aus hochsiedenden Bz.-Fraktionen sind bei 140° Sauerstoff stabil/er als solche aus niedrigsiedenden Schmelzschnitten.

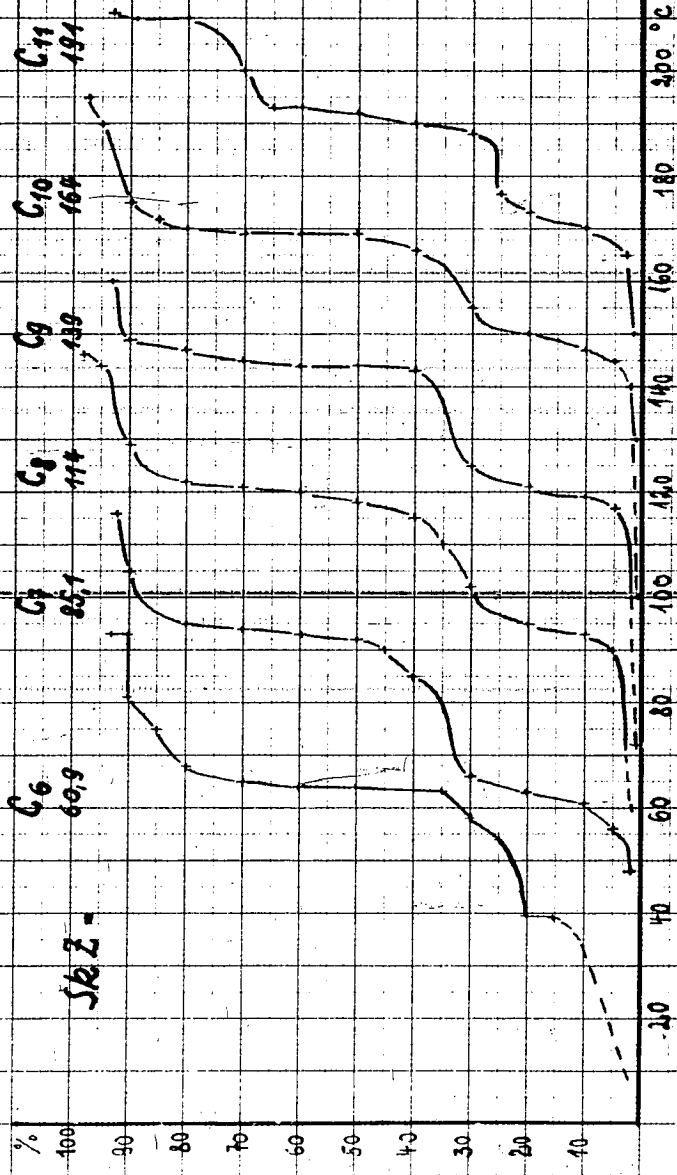
Clar

Anlagen.

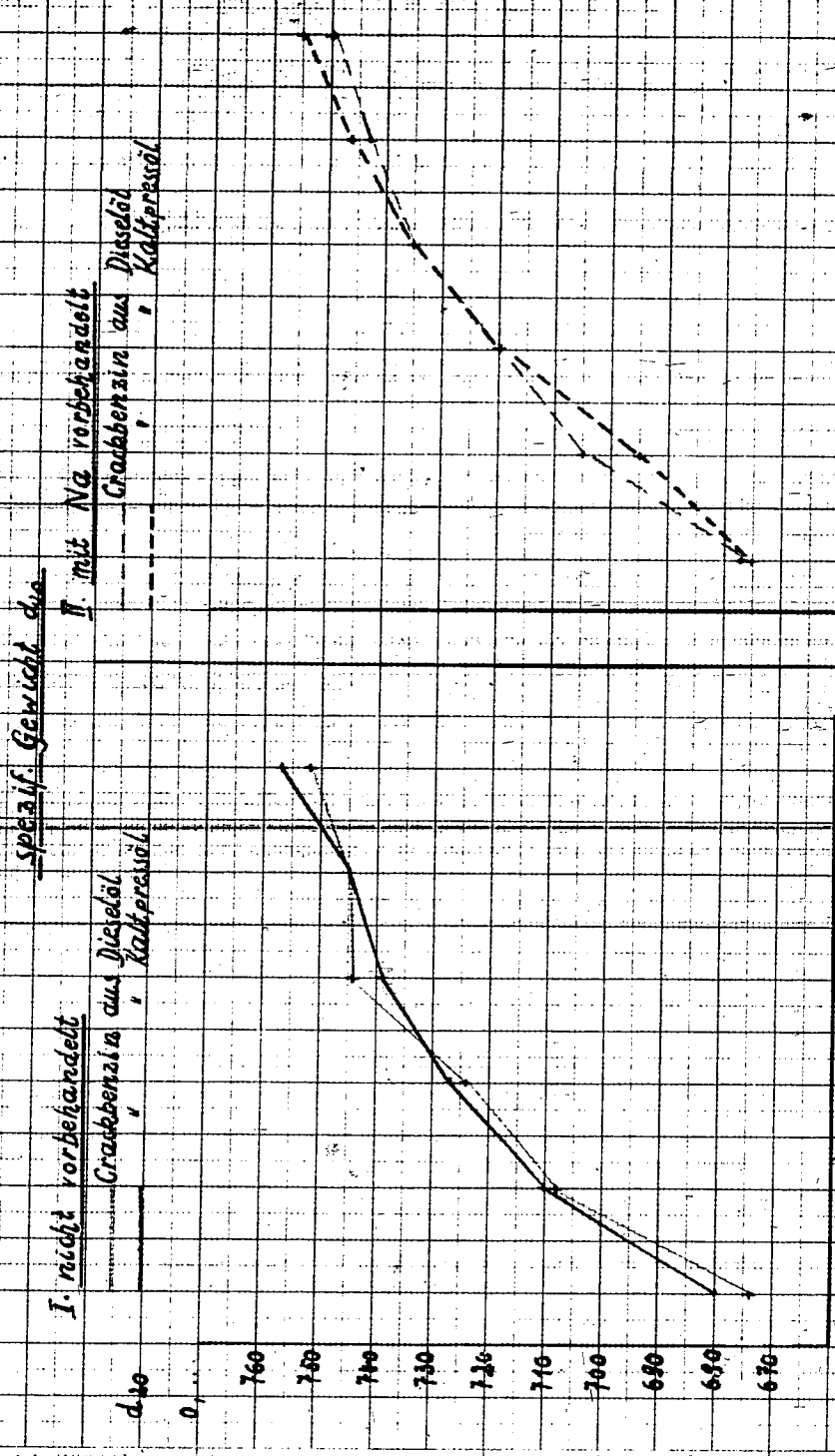
Siedekurven der schmalen Destillationsstreifen C<sub>6</sub>...C<sub>11</sub>  
Crackbenzin aus Dieselöl



Siedekurven der schmalen Destillationsstreifen C<sub>6</sub> ... C<sub>11</sub>  
Crackbenzin aus Kaltpressöl



# Analyse der schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub> ... C<sub>11</sub>



I. nicht vorbehandelt

Grabbenzin aus Dieselöl  
" " Kalkpressöl

spezif. Gewicht d. D.

II. mit Na vorbehandelt

Grabbenzin aus Dieselöl  
" " Kalkpressöl

C<sub>6</sub> C<sub>7</sub> C<sub>8</sub> C<sub>9</sub> C<sub>10</sub> C<sub>11</sub>

# Analyse der schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub>...C<sub>11</sub>

Brechungsindex  $n_D^{20}$

I nicht vorhanden

Crackbenzin aus Diesel  
Kaltpressöl

II mit Na vorhanden

Crackbenzin aus Diesel  
Kaltpressöl

$n_D^{20}$

1

1.30

1.27

1.20

1.15

1.10

1.05

1.00

0.95

0.90

C<sub>6</sub>

C<sub>7</sub>

C<sub>8</sub>

C<sub>9</sub>

C<sub>10</sub>

C<sub>11</sub>

C<sub>6</sub>

C<sub>7</sub>

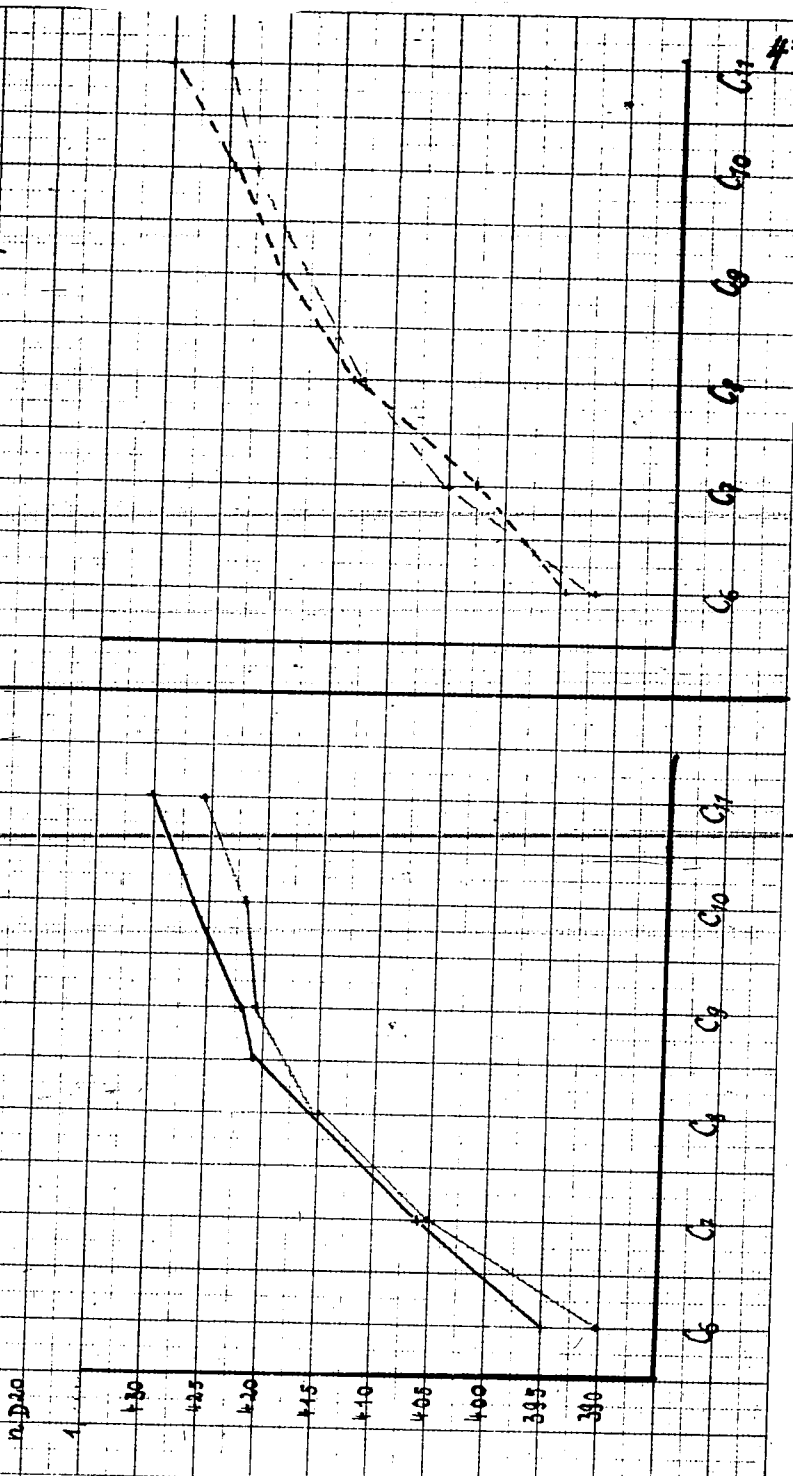
C<sub>8</sub>

C<sub>9</sub>

C<sub>10</sub>

C<sub>11</sub>

4







# Analyse der schmalen Siedestreifen C6 ... C77

## Neutralisationszahl NZ

I. nicht vorhanden

Crackbenzin aus  
Katalpressöl

II. mit Na vorhanden

Crackbenzin aus Dieselöl  
Katalpressöl

NZ

1

0.9

0.8

0.7

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

C6

C7

C8

C9

C10

C11

C6

C7

C8

C9

C10

C11

1

0.9

0.8

0.7

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

C6

C7

C8

C9

C10

C11

C6

C7

C8

C9

C10

C11

1

0.9

0.8

0.7

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

C6

C7

C8

C9

C10

C11

C6

C7

C8

C9

C10

C11

# Analyse der schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub>...C<sub>11</sub>

Verseifungszahl VE

I. nicht vorbehandelt  
Graubrennöl aus Dieselöl  
Kaltpressöl

II. mit Na<sub>2</sub> vorbehandelt  
Graubrennöl aus Dieselöl  
Kaltpressöl

VE

8

7

6

5

4

3

2

1

C<sub>6</sub>

C<sub>7</sub>

C<sub>8</sub>

C<sub>9</sub>

C<sub>10</sub>

C<sub>11</sub>

C<sub>6</sub>

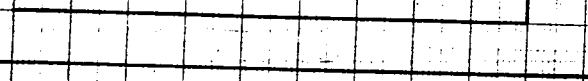
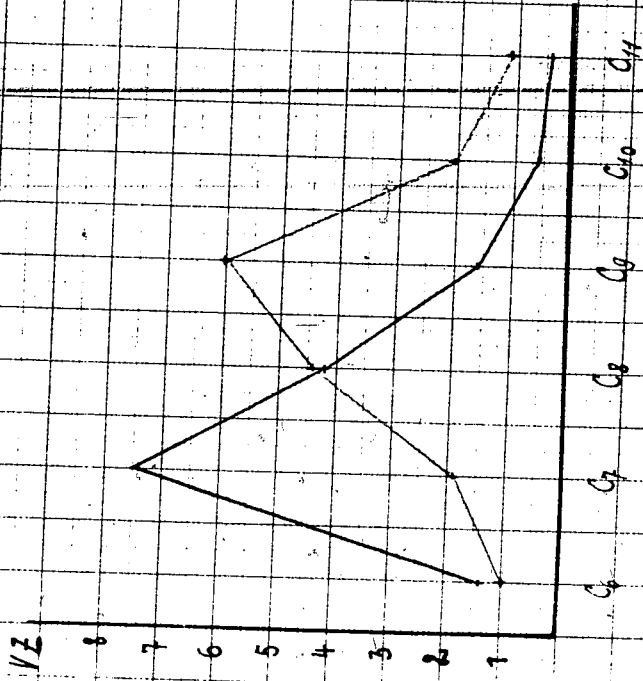
C<sub>7</sub>

C<sub>8</sub>

C<sub>9</sub>

C<sub>10</sub>

C<sub>11</sub>



# Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub>... C<sub>11</sub>

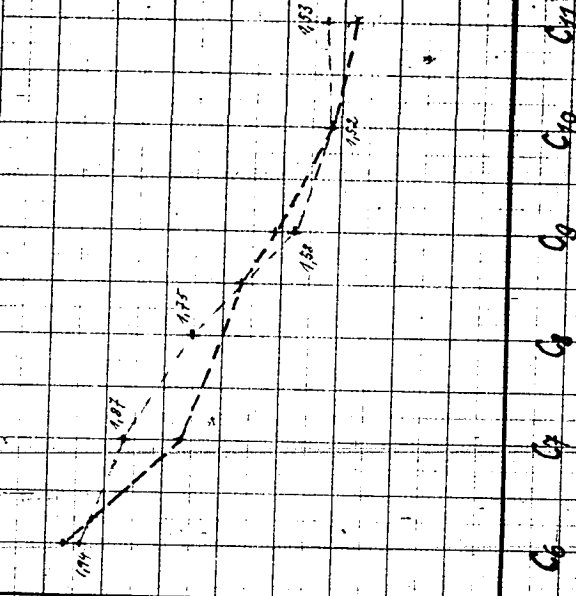
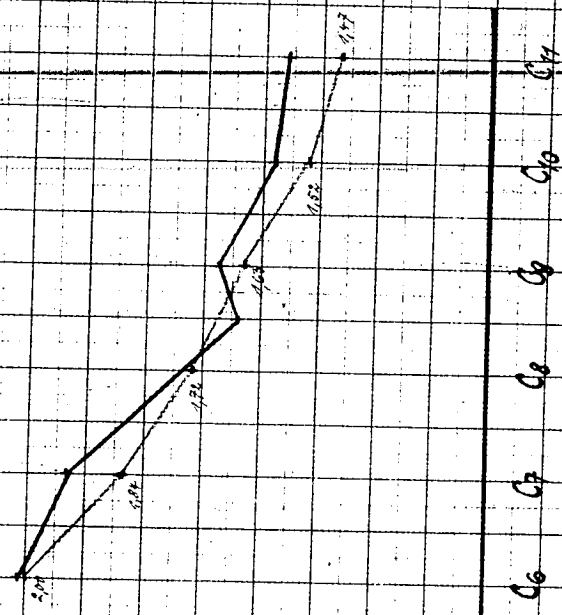
## Viskositätsprofile IPH

I nicht vorbehandelt  
 Crackbenzin aus Dieselöl  
 Kaltpressöl

II mit Na vorbehandelt  
 Crackbenzin aus Dieselöl  
 Kaltpressöl

HdA

2,1  
1,9  
1,8  
1,7  
1,6  
1,5  
1,4  
1,3



C<sub>6</sub> C<sub>7</sub> C<sub>8</sub> C<sub>9</sub> C<sub>10</sub> C<sub>11</sub>

C<sub>6</sub> C<sub>7</sub> C<sub>8</sub> C<sub>9</sub> C<sub>10</sub> C<sub>11</sub>

# Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub>... C<sub>11</sub>

## Connadson test

I. Bz. nicht verhandelt

Crackbenzin aus Dieselöl  
Kaltpressöl

II. Bz. mit Na verhandelt  
Crackbenzin aus Dieselöl  
Kaltpressöl

Connadson  
Gdw. %

0,30

0,16

0,12

0,08

0,04

C<sub>6</sub>

C<sub>7</sub>

C<sub>8</sub>

C<sub>9</sub>

C<sub>10</sub>

C<sub>11</sub>

C<sub>6</sub>

C<sub>7</sub>

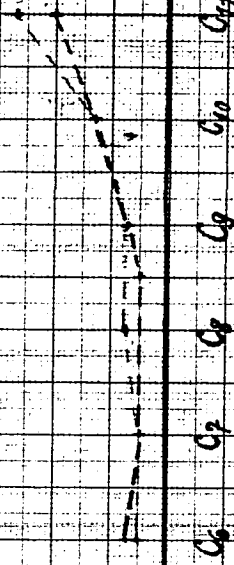
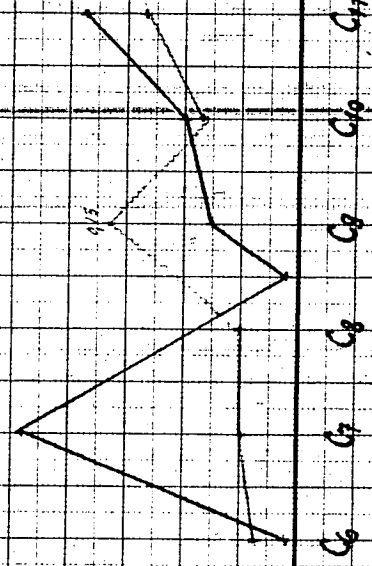
C<sub>8</sub>

C<sub>9</sub>

C<sub>10</sub>

C<sub>11</sub>

9



# Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub> ... C<sub>11</sub>

## Harzsauregehalt

I nicht vorbehandelt

Crackens aus Dieselöl  
Kaltpressöl

I Bz. mit Na vorbehandelt

Crackens in aus Dieselöl  
Kaltpressöl

Harzsauregehalt

Gew. %

5

4

3

2

C<sub>6</sub>

C<sub>7</sub>

C<sub>8</sub>

C<sub>9</sub>

C<sub>10</sub>

C<sub>11</sub>

C<sub>6</sub>

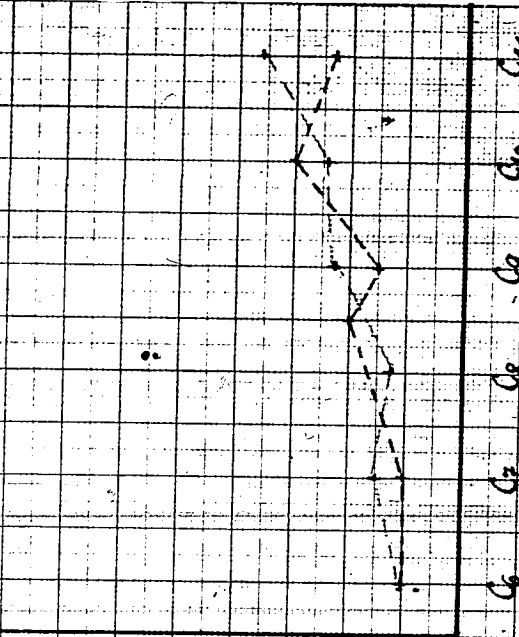
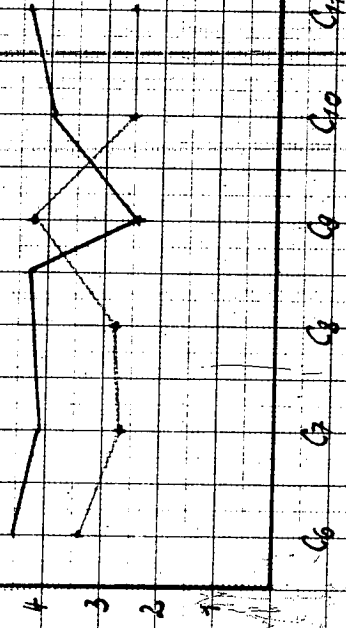
C<sub>7</sub>

C<sub>8</sub>

C<sub>9</sub>

C<sub>10</sub>

C<sub>11</sub>



# Ölsynthese aus schmalen Stdestreifen C<sub>6</sub>...C<sub>11</sub>

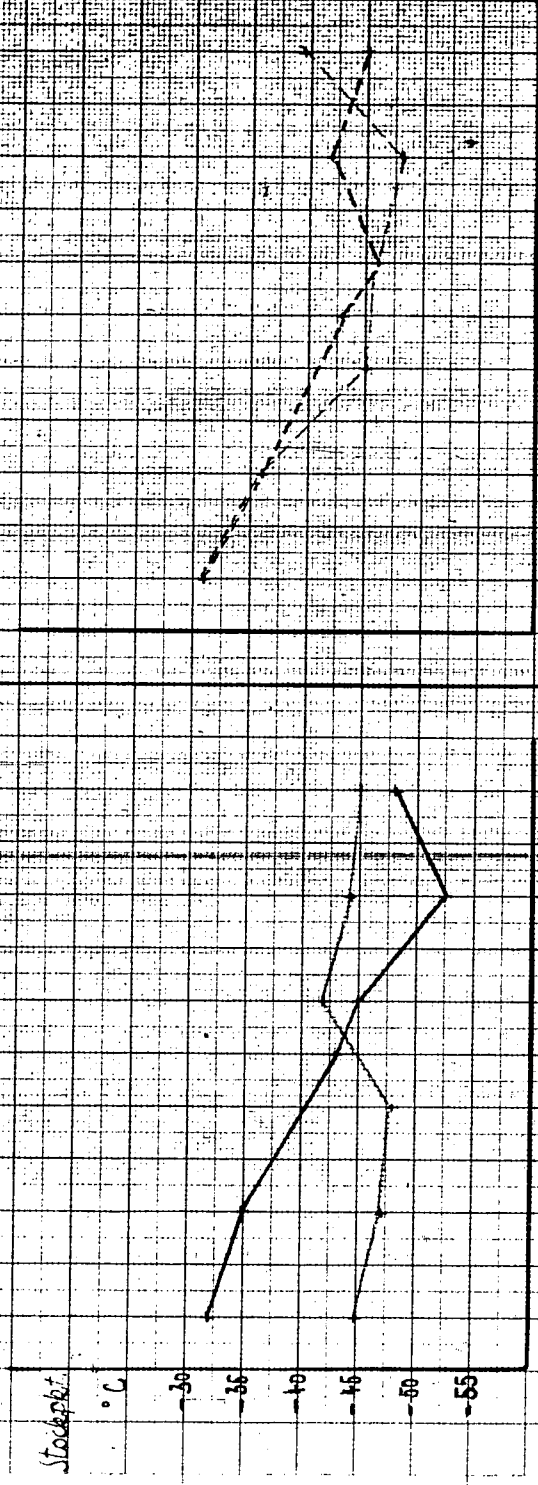
## Stocbpunkt

I. Bz. nicht vorbehandelt

Crackbenzin aus Dieselöl  
" " " Katalysator

F. Bz. mit Na vorbehandelt

Crackbenzin aus Dieselöl  
" " " Katalysator



Stocbpkt. °C

C<sub>6</sub> C<sub>7</sub> C<sub>8</sub> C<sub>9</sub> C<sub>10</sub> C<sub>11</sub>

# Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub>...C<sub>11</sub>

Brechungsindex n<sub>D20</sub>

I. Bz. nicht vorbehandelt

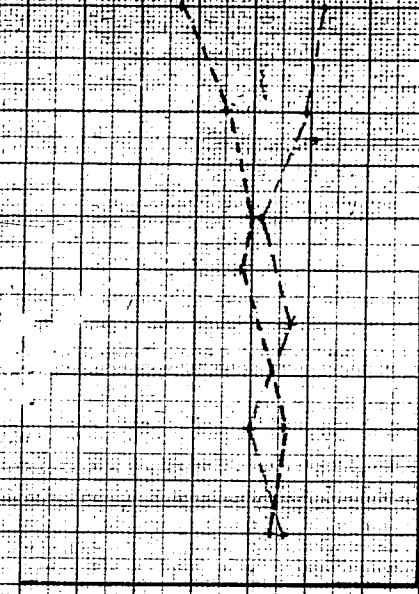
Crackbenzin aus Dieselöl  
Kaltpressöl

II. Bz. mit Na vorbehandelt

Crackbenzin aus Dieselöl  
Kaltpressöl

n<sub>D20</sub>

1  
1,320  
1,340  
1,360  
1,380  
1,400



C<sub>6</sub> C<sub>7</sub> C<sub>8</sub> C<sub>9</sub> C<sub>10</sub> C<sub>11</sub>

C<sub>6</sub> C<sub>7</sub> C<sub>8</sub> C<sub>9</sub> C<sub>10</sub> C<sub>11</sub>



# Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub> ... C<sub>7</sub>

Jodzahl

I. Bz. nicht vorbehandelt

Crackbenzin aus Dieselöl  
, Kohlepresseöl

Jodzahl

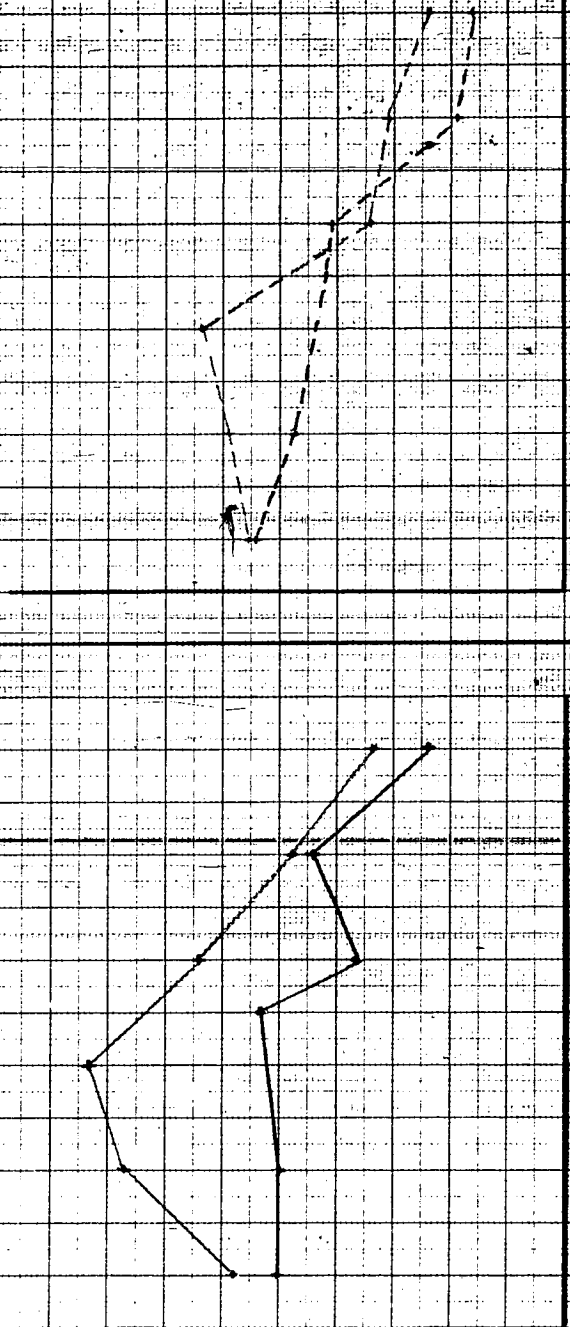
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10

C<sub>6</sub> C<sub>7</sub> C<sub>8</sub> C<sub>9</sub> C<sub>10</sub> C<sub>11</sub>

II. Bz. mit Na vorbehandelt

Crackbenzin aus Dieselöl  
, Kohlepresseöl

C<sub>6</sub> C<sub>7</sub> C<sub>8</sub> C<sub>9</sub> C<sub>10</sub> C<sub>11</sub>



Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub> ..... C<sub>11</sub>

			C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	$\frac{C_8+C_9}{C_8+C_9}$	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>
<b>Anabente</b> <b>n-Öl</b>	unge-	Kaltpr.Öl	68,6	31,9	57,5	56,4	60,9	51,-
	rein.	Dieselsöl	68,2	58,6	63,7	45,-	58,4	40,2
<b>%</b>	Na	Kaltpr.Öl	62,3	58,4	55,2	57,5	43,5	44,6
	gerein.	Dieselsöl	72,8	65,-	64,1	64,6	50,2	35,8
<b>V<sub>50</sub></b> <b>des n-Öls</b>	unge-	Kaltpr.Öl	21,4	20,1	12,5	15,3	15,9	18,7
	rein.	Dieselsöl	17,5	8,8	8,9	18,6	17,4	16,-
<b>°B</b>	Na	Kaltpr.Öl	16,7	16,2	15,6	13,5	21,8	18,1
	gerein.	Dieselsöl	21,8	16,8	10,9	21,2	17,8	20,-
<b>Flamm-</b> <b>punkt</b>	unge-	Kaltpr.Öl	264	254	252	260	275	271
	rein.	Dieselsöl	245	225	237	288	280	280
<b>°C</b>	Na	Kaltpr.Öl	221	255	264	256	289	255
	gerein.	Dieselsöl	266	265	285	267	295	274
<b>d<sub>20</sub></b> <b>0,...</b>	unge-	Kaltpr.Öl	854	862	857	855	854	853
	rein.	Dieselsöl	856	855	855	860	854	853
	Na	Kaltpr.Öl	852	852	854	854	855	853
	gerein.	Dieselsöl	852	854	854	856	853	854
<b>NZ</b>	unge-	Kaltpr.Öl	0,01	0,04	-	0,02	-	0,02
	rein.	Dieselsöl	0,01	0,01	0,01	0,05	0,02	0,03
	Na	Kaltpr.Öl	0,01	0,04	-	0,03	-	0,03
	gerein.	Dieselsöl	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03
<b>YZ</b>	unge-	Kaltpr.Öl	0,17	0,32	-	0,08	-	0,33
	rein.	Dieselsöl	0,03	0,03	0,04	0,20	0,03	0,11
	Na	Kaltpr.Öl	0,30	0,26	-	0,12	-	0,15
	gerein.	Dieselsöl	0,18	0,09	0,02	0,01	0,07	0,10

Durchschrift

Alterung einzelner Öle 6 Std. 140°

je 150 g Öl wurden mit 15 l Sauerstoff /h 6 Std. lang  
behandelt. Die gealterten Öle wurden untersucht.

	O <sub>2</sub> aufgen.	+ V <sub>50</sub>	HZ	VZ	+ DK	H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>	Conradson	
							vorher	nachher
	%						%	%
C <sub>6</sub> unbeh.	8,3	105	12,6	31,6	0,63	7,6	0,02	0,15
" Na	7,3	92	12,9	28,1	0,40	7,4	0,03	0,14
C <sub>8</sub> unbeh.	10,5	134	17,2	39,-	0,96	7,7	0,05	0,36
C <sub>10</sub> unbeh.	8,1	92	18,3	39,3	0,40	7,-	0,07	0,35
" Na	9,1	90	20,5	36,6	0,64	7,2	0,07	0,33
C <sub>11</sub> unbeh.	2,7	52	9,4	22,5	0,25	4,9	0,15	0,31

Durchschrift

4.3.42

Herrn Dr. R o t t i g

(dohlf. bei Herrn Dr. Tramm)

Betrifft: 3 Alterungsproben

Die Alterung 6 Std. 140° der 3 von Ihnen uns  
zur Untersuchung übergebenen Ölproben ergab:

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
O <sub>2</sub> aufgenommen	0%	10,2 %	0%
Eindickung (+V <sub>50</sub> )	+4%	+32 %	+4 %
NZ	0,3	5,4	0,5
VZ	0,8	15,6	2,1
Oxydationswasser	0,6 ccm	4,6 ccm	1,1 ccm
Conradson vorher	0,06 %	0,044%	0,07 %
" nachher	0,06 %	0,43%	0,09 %

*Claw*

Durchschrift

4.3.42

Chemie Aktiengesellschaft  
 Oberhausen-Holten  
 Abt. HL - Cl./Fk.

Herrn Dr. R o t t i g

(doblfd. bei Herrn Dr. Framm)

Betr.: Eignung von Ceten-Cetanmischungen für die Polymerisation zu Schmieröl.

Nachstehend erhalten Sie die Protokolle der Orientierungsversuche, die wir im vorigen Jahr mit zwei Ceten-Cetanproben aus Ihrer Abteilung durchführten.

1. Versuch 3072 v. April 41

Kohlenwasserstoffgemisch soll enthalten 45 % Olefine, gef. 40 %.

Ölsynthese mit 5 %  $AlCl_3$ , 10 Std.  $95^\circ$

Einsatz	737 g	= 100 %
Destillat + Verlust	-	= -
Kontaktölbildung	158 g	= 21,4 % dünnflüssig
obere Schicht	579 g	= 78,6 %

Entschlerung mit Tonsil +  $ZnO$   $180^\circ C$

Destillat	5 g	= 0,7 %
Verlust	1 g	= 0,1 %
Rückstand	573 g	= 77,8 %

Atmosph. Destillation bis  $285^\circ$

Destillat	12 g	= 1,7 %
Verlust	-	= -
Rückstand	561 g	= 76,1 %

Vakuumdestillation 5 mm Hg bis  $200^\circ (D)$

Destillat I bis $150^\circ$	338 g	= 45,9 %
" II $150-200^\circ$	74 g	= 10,- %
n-Öl Ausbeute	149 g	= 20,2 %
" $d_{20}$		= 0,851
" $V_{50}$		= 8,3°E
" VPH		= 1,54

Das Ceten enthält nicht nur  $1-C_{16}H_{32}$ , denn 1-Hepten ergibt bereits VPH = 1,54

2. Versuch 3094 v. Mai 41

Ausgangsmaterial hatte ca. 35 % Olefine.

	Synthese I	Synthese II
<b>Einsatz</b>	400 g = 100 %	395 g = 100 %
<b>Katalysator</b>	5 % AlCl <sub>3</sub>	2,5 % AlCl <sub>3</sub> + Kontaktöl von
<b>erhitzen</b>	10 Std. 95°	10 Std. 95° Synthese I
<b>Kontaktölbildung</b>	100 g = 25,- %	0 g = 0 %
<b>obere Schicht</b>	300 g = 75,- %	395 g = 100 %
<u>Entchlorung mit Tonsil + ZnO 180°C</u>		
<b>Destillat</b>	0 g = 0,- %	0 g = 0 %
<b>Verlust</b>	4 g = 1,- %	0 g = 0 %
<b>Rückstand</b>	296 g = 74,- %	395 g = 100 %
<u>Vakuumdestillation 5 mm Hg bis 200°(D.)</u>		
<b>Destillat bis 108°</b>	8 g = 2,- %	8 g = 2,- %
" 108-136°	167 g = 41,8 %	139 g = 35,2 %
" 136-200°	66 g = 16,5 %	171 g = 43,3 %
<b>Verlust</b>	2 g = 0,5 %	2 g = 0,5 %
<b>n-Öl Ausbeute</b>	53 g = 13,2 %	75 g = 19,- %
" d <sub>20</sub>	= 0,853	0,855
" V <sub>50</sub>	= 8,6°E	10,1°E
" VEH	= 1,62	1,70

*[Handwritten signature]*

Durchschrift

29. Januar 1942

Abt. HL - Cl./Pk.

Herrn Professor M a r t i n

Betrifft: Eignung eines schwedischen Schieferölestillates  
für die Darstellung von synth. Öl.

Das uns zur Begutachtung überwiesene Benzin  
trug die Bezeichnung

"Königslaboratoriet, Destillat från skifferolja,  
30 - 263°C".

Es ist dunkelrot gefärbt, trübe, bildet starken Bodensatz  
und riecht übel nach S-Verbindungen. Menge 1 Liter. Die  
Untersuchung ergab:

	<u>Original</u>	<u>nach heißer Behandlung mit Ponsil und Luxmasse</u>
d <sub>20</sub>	1,483	-
NZ	0,87	0,26
VZ	2,27	0,74
Jodzahl	124	123
S	1,34 %	1,20 %
P.S.Zahl	72 %	66 %

Schwefel-Phosphorsäurezahl der Fraktionen

20 % bis 170°	PSZ. = 63 %	
20 % 170 - 193°	" 69 %	
20 % 193 - 218°	" 75 %	Ø ber. 71,6 %
20 % 218 - 242	" 80 %	gef. 72 %
20 % Rstd. 242°	" 71 %	

Englerdestillation

5 % bis 133°	60 % bis 215°
10 143	70 226
20 162	80 238
20 175	90 250
40 189	95 262
50 210	KZ = 196

Die Synthese ergab nach einer Umsetzung mit 5 %  $AlO_3$ ,  
8 Std.  $95^{\circ}C$ :

	<u>Original</u>	<u>nach Behandlung mit Tonsal und Luxmasse</u>
Kontaktöl neu gebildet	7,7 %	4,8 %
Vak. Destillat	16,9 %	29,2 %
Restolefine	63 %	60 %
Ölausbeute	8,3 %	9,6 %

Die beiden Öle wurden vereinigt und untersucht:

$d_{20}$	= 0,937
$v_{50}$	= $24,6^{\circ}$
VPH	= 4,58
KZ	= 0,17
VZ	= 0,23
Conradson	= 0,58 %
Jodzahl	= 109

Polhöhe und Ausbeute zeigen, dass das vorliegende Benzin  
sich nicht zur Gewinnung von Schmieröl mittels Polymerisa-  
tion eignet.

*Blm*

Durchschrift