

A-b-l-a-u-f-d-e-r-S-y-n-t-h-e-s-e

Einfluß der Siedegrenzen; Dauer, Temperatur,
Al Cl₃, Kontaktöl, Zusätze, Zulaufsynthese,
Brightstockanteil, Polymerbenzin

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von synthetischen Ölen.

Synthetische Öle entstehen aus Benzin durch Polymerisation, indem man vornehmlich Crackbenzine oder Kreislaufbenzine, also Kohlenwasserstoffgemische, die zum grossen Teil aus aliphatischen Mono-Olefinen bestehen, mit $AlCl_3$ rührt. Bei dieser Umsetzung werden erhebliche Wärmemengen frei. Der Prozess kann nicht als eine einfache katalytische Reaktion bezeichnet werden, da das $AlCl_3$ gewisse irreversible Veränderungen erfährt, die seine wiederholte Verwendung begrenzen. Im Ablauf der Synthese bilden sich 2 flüssige Phasen aus, oben die „obere Schicht“, bestehend aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie aus den gebildeten viscosen Polymerisaten, unten die normalerweise dünnflüssige Katalysatorschicht genannt „Kontaktöl“. Beide Schichten sind bis zu einem gewissen Grad ineinander löslich. Die obere Schicht enthält auch etwas $AlCl_3$ alsolverbindung, das Kontaktöl reichliche Mengen obere Schicht, deren Zusammensetzung sich mit dem Fortschreiten der Polymerisationsvorgänge laufend ändert.

Die Umsetzung, die anfangs bei der grössten Konzentration der Olefine und der höchsten Wirksamkeit des frischen $AlCl_3$ am lebhaftesten abläuft, verlangsamt sich mehr und mehr. Theoretisch ist die Reaktion vollendet, wenn alle Olefine umgesetzt wurden. Dieser Zustand kann nicht erreicht werden, ein kleiner Teil ungesättigter Kohlenwasserstoffe bleibt unverändert. Ein Maß der Umsetzung ist die Konzentration der Ungesättigten im Restbenzin. Die Ölanlage hatte im Mittel des Jahres 1942 noch 7 - 8 Vol T. Olefine in 100 Vol T. Restbenzin. Wichtig ist eine kräftige Durchwirbelung der beiden flüssigen Reaktionskomponenten, also eine intensive Rührung; wird diese abgestellt, so setzen sich beide Schichten ab und die Polymerisation wird stark gedämpft. In den Syntheseapparaten sind daher tote Ecken, in denen sich $AlCl_3$ oder Flüssigkeit absetzen könnte, zu vermeiden.

Während der Betrieb geschlossene, eiserne, unter Druck stehende Gefäße verwendet, führt das Laboratorium seine Versuche meist im offenen Glasgefäß durch, da hierdurch die gewichtsmässige Erfassung vereinfacht ist.

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von synthetischen Ölen.

Der Einsatz des Kleinversuches beträgt 1/2 bis 2 1/2 kg Benzin; 100 g Versuche im Kleinapparat ergaben schlechtere Ausbeuten als der Einsatz von 500 g (Nr. 3175). Zur Vermeidung der O₂-Einwirkung und als Sicherheitsmaßnahme wird stets mit N₂-Schutz gearbeitet.

Es liegen keine sicheren Anzeichen vor, daß etwa auch die gesättigten Bestandteile der Benzine von der Polymerisation mit erfaßt werden. Auch wird das Ausgangsmaterial, jedenfalls bei mässigem AlCl₃-Einsatz und bei Temperaturen unter 100° durch Nebenwirkung des Katalysators bei der Ölsynthese nicht aufgespalten (Nr. 3311).

Bei jedem Einsatz, sei es ein Gemisch mit weitentfernten Siedegrenzen, sei es ein Dubbgsol (C₃ + C₄) oder ein Einzelolefin z.B. 1-Hepten, werden Polymerisate der verschiedensten Siedelagen und Zähigkeiten gebildet. Stets entstehen niedrigviscose Produkte, die von dem eigentlichen Rückstandsöl = „n-Öl“ bei 200° (Dampf) 5 mm Hg durch Destillation abgetrennt werden müssen. Die Viscosität dieses n-Öles kann allerdings in weiten Grenzen bei der Herstellung eingesteuert werden.

Der Ablauf der Synthese wird beeinflusst durch eine Reihe von Faktoren wie:

Intensität der Rührung, Menge des eingesetzten AlCl₃ oder vorgelegten, bereits gebrauchten Kontaktöles, die gewählte Temperatur oder Temperaturfolge, die Synthesedauer, Eigenart, Siedelage, Frische, Reinheit oder Feuchtigkeit des Benzins, ~~eventuelle Zusätze, vielleicht auch die Konzentration der Olefine~~ (Nr. 2236).

Der wichtigste Faktor, der den Umsatz der Olefine stark beeinflusst, ist der Einsatz an AlCl₃ z.B. Versuch 3441 7 Std. 95°.

AlCl ₃ /100 Bz.	Olefine/100 Restbz.	Restbz. / 100 Bz.	von 100 Olefinen nicht polymeris.
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

118

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von
synthetischen Ölen.

AlCl_3 wirkt bei niederen Temperaturen vor allem polymerisierend, ab 120° in steigendem Maße auch crackend, ferner dehydriert und isomerisiert es die Kohlenwasserstoffe. Dieser komplizierte, vielseitige Charakter des AlCl_3 bildet die Ursache, daß der Ablauf der Polymerisationsreaktion bisher noch keine vollständige theoretische Aufklärung gefunden hat.

In Anlehnung an die Betriebsbedingungen verwandten wir das AlCl_3 in technischer Reinheit; das Material enthielt einige Prozente FeCl_3 . Ein Sondereffekt konnte mit dem chemisch reinen, Eisen-freien Chlorid nicht festgestellt werden. An sich wirken kleinste Mengen FeCl_3 im Öl als Sauerstoffüberträger; aber die Gefahr besteht nicht, daß diese Substanz von der Synthese her in das Endprodukt eingeschleppt wird.

Folgende Beobachtung gibt einen gewissen Anhaltspunkt über den Ablauf der Synthese:

Läßt man die Polymerisation nicht ungestört in einer geschlossenen Reaktion ablaufen, sondern vollzieht sie unter Einsatz kleiner Mengen AlCl_3 kurzzeitig in schmalen Stufen, wobei jedesmal das gebildete Polymerisat durch Destillation abgetrennt wird, so erhält man eine Reihe Restbenzine, deren Olofingehalt langsam zurückgeht. Diese Benzine werden nun in der Weise auf ihre Polymerisationswilligkeit untersucht, daß man bei 20°C 20 ccm in einem Dewargefäß mit 1 g AlCl_3 versetzt und unter ~~Rühren die freiwerdende Wärmemenge misst.~~ Diese Wärmemenge ist nun nicht etwa bei dem Originalbenzin am größten, sondern strebt einem Maximum zu. D.h.: Unter dem Einfluss gewisser Beistoffe, vielleicht der Diolefine, bilden sich zu Beginn der Synthese zunächst Harze, die die Oberfläche des AlCl_3 verkleben und das Fortschreiten der Polymerisation behindern. Allmählich erst setzt dann die reguläre Kontaktölbildung voll ein. Der katalytisch wirksame Bestandteil des Kontaktöles ist eine Anlagerungsverbindung des AlCl_3 an die Olofine. Ob die Bildung dieser Molverbindung die unerlässliche Voraussetzung für das Einsetzen der Polymerisation ist, konnte noch nicht endgültig entschieden werden. Bei der wiederholten Benutzung bildet das Kontaktöl im guten sowie im schlechten Sinne eine Brücke von der einen Synthese zur nächstfolgenden.

19

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von synthetischen Ölen.

Es sorgt für eine gute Aufteilung des frisch eingesetzten AlCl_3 und begünstigt so als inerte flüssige Phase durch Oberflächenvergrößerung das Fortschreiten der Synthese. Ferner wird die restliche katalytische Kraft ausgenutzt, allerdings auch ein schädlicher Stoff, wie z.B. festes Paraffin, auf dieser Brücke in die nächste Synthese eingeschleppt.

Vorläufig fehlt noch ein Wertmesser für die katalytische Wirksamkeit eines gebrauchten Kontaktöles. Versuche, diese durch Zwischenreinigung zu erhöhen, hatten bis jetzt keinen Erfolg. Die Forderung, die Neubildung von Kontaktöl aus wirtschaftlichen Gründen niedrig zu halten, da diese in der Olefinbilanz als Verlust bewertet werden muß, kann je nach dem Charakter des verwandten Benzins und des darzustellenden Öles nicht immer erfüllt werden. Man muß in jedem Fall die ausgebrauchten Kontaktölmengen zersetzen und das in ihnen enthaltene Öl gewinnen. (Vergl. Sonderabschnitt "Kontaktöl").

Versuche, das gebildete Kontaktöl laufend auszuschalten und die Wirkung des stetig zugeführten frischen AlCl_3 zu studieren, sind noch nicht abgeschlossen.

Anstelle von AlCl_3 kann man mit bestem Erfolg als Katalysator ein etwa äquimolekulares Gemisch von aktiviertem Aluminiummetall und gasförmiger HCl verwenden. Es fallen n-Öle von niedriger Jodzahl und ausgezeichnetem Stockpunkt an (3474):

Bz 3460, 10 Std. $40^\circ \rightarrow 95^\circ \text{ Al} + 3 \text{ HCl} = 4 \% \text{ AlCl}_3$

Kontaktöl gebildet	21,1 %
n-Öl V_{50}	= 9,6°
" Jodzahl	= 91 sonst 45
" Stockpkt.	= -51°
" Conradson	= 0,06 %

Als zweite wichtige Synthesebedingung ist die Temperatur zu nennen. Bei tiefer Temperatur verläuft die Polymerisation langsam, es bilden sich hochviscose Öle; hohe Temperatur beschleunigt die Umsetzung und begünstigt die Herstellung niedrigviscöser Rückstandsöle.

20

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von
synthetischen Ölen.

Folgender Vergleich (3186) erläutert diese Unterschiede:

Dauer der Reihen je 3 Synthesen 12 Std.

<u>Temperatur</u>	<u>Ausbeute</u>	<u>V₅₀ des n-Öles</u>
0°	50,1 %	26,-°
50°	55,5 %	21,-°
95°	57,4 %	17,8°
je 4 Std. 0°, 50°, 95°	59,4 %	22,2°

Die höchste Ausbeute bei guter Viscosität liefert also eine Arbeitsweise, bei der die Temperatur, tief beginnend stark gesteigert wird. Es werden so am sichersten die verschiedenen, leicht und schwerer reagierenden Olefine erfasst; gleichzeitig erfährt die Katalysatorschicht, die bei konstant tiefer Temperatur ~~zur Ermüdung neigt, durch die Erhitzung eine~~ lebhaftere Aktivierung. Diese Aktivierung wird dadurch eingeleitet, daß, physikalisch gesehen, das in der Kälte viskose Kontaktöl leichtflüssig wird und seine verschiedenen Bestandteile intensiv durch-einander-gemischt werden. Es ist beachtlich, daß in dem oben skizzierten Versuch 3186 die 3. bei 0° angesetzte Synthese keine Neubildung von Kontaktöl mehr zeigte. Arbeitet man bei noch tieferen Temperaturen, so -15° oder gar -40° ^{bei...} um gegebenenfalls ^{höchstviskose} Öle zu erhalten, so kommt die Polymerisation schon deswegen zum Erliegen, weil der Katalysator steif und fest wird (3297).

Wirkt auch Erhitzung zunächst auf die Katalysatorschicht günstig, so wird doch, jedenfalls im offenen Synthesepapparat, die Abspaltung von HCl aus der Molverbindung $AlCl_3 + \text{Olefine}$ und damit die Zersetzung gefördert. Jedenfalls liefern Synthesen über 130° Kontaktöle, die sich für eine wiederholte Verwendung schlechter eignen.

Erhitzt man das Synthesegemisch noch höher, auf 150 - 170°, so erhält man direkt thermisch stabile Öle, so wie sie indirekt auch durch eine gesonderte $AlCl_3$ -Nachbehandlung erhalten werden. (2199); bei diesem Prozess wird das Kontaktöl ausgelaugt und zersetzt.

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von
synthetischen Ölen.

Die Synthesentemperatur nimmt wohl Einfluss auf die Viscosität und die thermische Stabilität, auch auf die Jodzahl, dagegen selbst bei 150°C nur in geringem Maße auf die O₂-Festigkeit, und garnicht auf die Polhöhe.

Zur Temperatur steht die Synthesedauer in einem gegenläufigen Verhältnis: Kaltsynthesen geben eine schlechte Raumzeitausbeute, Heißsynthesen erfordern einen nur kurzen Zeitaufwand. In der Heißsynthese nimmt eine mäßige Variierung der Dauer keinen Einfluß auf die Qualität des Öles; vgl. Flugöl-Versuch 2988, in dem die normale Zeit 11 Std. 95° auf 6 Std. verkürzt bzw. 20 Std. verlängert wurde.

	6 Std. <u>Ø 4 Synth.</u>	20 Std. <u>Ø 4 Synth.</u>
n-Öl Ausbeute	51,1 %	49,5 %
" V ₅₀	16,6 °	17,4 °
" Jodzahl	40	38
Alterung 6 Std. O ₂ 160°		
" O ₂ verbr.	12,8 %	11,2 %
" +V ₅₀	104 %	102 %
" VZ	44,8	35,2

Es ist deshalb praktisch undurchführbar, ein hochviscoses Öl durch langes Erhitzen des Synthesegemisches nachträglich auf eine gesuchte, niedrige Zähigkeit einzusteuern.

In der Kaltsynthese dagegen baut sich die V₅₀ des Öles bei langer Dauer weiter aus. Z.B.:

1) Nr. 2297 : 15°C 5 % AlCl₃/100 Bz.

Std.	V ₅₀
8	33,1
16	37,5
24	42,7

2) Nr. 3417 : 0°C 9 % AlCl₃/100 Olorino

24	32,7
36	35,8
48	37,6

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von synthetischen Ölen.

In einem Falle nahm selbst bei 40°C die V₅₀ eines Öles noch um 2° bei Dauerrührung zu.

Der wichtigste analytische Wert des Öles, die Viscositätspolhöhe, wird entscheidend durch die Siedelage d.h. die C-Zahl der eingesetzten Kohlenwasserstoffe bestimmt. Sie kann dadurch gesenkt, also verbessert werden, wenn man durch Einsatz von wenig AlCl₃ und kurze Synthesedauer, also durch den sog. „ersten Stoß“ kleine Ölmengen bildet und diese vor der Durchführung der Hauptsynthese mittels Destillation abtrennt. Bei Crackbenzinen hat dieses 1. Produkt eine erheblich schlechtere Polhöhe. Beispiele:

Vers.Nr.	Vorsynthese	VPH	
		Vorprodukt	Hauptprodukt
2247	2,5 % AlCl ₃ 1/2 Std. 30°	2,3	1,61
2233	" " " " 32°	2,45	1,65

Eine analoge Verbesserung der Polhöhe tritt ein, wenn man die tiefstsiedenden Anteile des Crackbenzins durch Destillation vor der Synthese entfernt.

Kreislaufbenzine übrigen verhalten sich anders; hier hat das im 1. Stoß gewinnbare Öl die gleiche Polhöhe wie das Hauptprodukt.

Neben der einfachen, normalen Chargensynthese, in der eine bestimmte Menge Benzin mit AlCl₃ und evtl. Kontaktöl versetzt und in einem durchgehenden Prozess verarbeitet wird, sind eine Reihe anderer gearteter Ausführungsformen denkbar. Zum Beispiel teilt man das Benzin in mehrere Destillationsstreifen auf und polymerisiert jeden Anteil unter optimalen Bedingungen für sich. Oder man gibt die Streifen, bei den kurzen oder den langen Ketten beginnend, nacheinander auf das gleiche Kontaktöl. (Nr. 2982 - 2984).

In der Chargenform bewährt hat sich die Zutropfsynthese; sie dient namentlich der Gewinnung niedrigviscoser Rückstandsöle. Auf vorgelegtes, hochoverhitztes Kontaktöl wird allmählich heißes Benzin bezw. gestaffelt AlCl₃ zugegeben.

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von
synthetischen Ölen.

Umfangreiche Versuche beschäftigten sich mit der kontinuierlichen (= Überlauf-) Synthese, bei der unter Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur ständig Benzin und $AlCl_3$ 1 oder mehreren Apparaten zugeführt werden.

Besonders günstig für die Erfassung aller Olefine ist die Form des Gegenstromes, der die Verwendung mehrerer Umsetzungsgefäße zur Voraussetzung hat. Die beiden flüssigen Phasen, das Kontaktöl und die obere Schicht strömen gegeneinander, sodaß das frische $AlCl_3$ mit dem an Olefinen bereits stark verarmten Benzin zusammentrifft.

Weniger praktisch bedeutsam, aber von theoretischem Interesse sind 2 Varianten, bei denen die Wirkung des frischen $AlCl_3$ in den Vordergrund gehoben, dagegen das Kontaktöl möglichst ausgeschaltet ist: 1) Ein schnell rotierender, als durchlöcherter Rotationskörper ausgebildeter Saugrührer trägt in seinem Innern reichliche Mengen grobes $AlCl_3$. 2) Das Benzin steigt oder fällt durch ein vertikales Rohr, das mit $AlCl_3$ in Stückform gefüllt ist.

Eine weitere Möglichkeit, auf die Synthese Einfluss zu nehmen, besteht in den vorbereitenden Operationen, die an dem Ausgangsbenzin vollzogen werden können. Hierzu gehört seine Trocknung, Neutralisierung, Entharzung und ähnl. Die verschiedenen Raffinationsmöglichkeiten sind in den Abschnitten „Crackbenzin“ und „Kreislaufbenzin“ zusammengestellt.

Den günstigen Einfluss der Benzinreinigung mittels Natriummetall auf die Ölqualität zeigen die Anlagen über die Synthese schmaler Siedefraktionen $C_6 - C_{14}$.

Um Sondereffekte zu erzielen, wurden eine Reihe verschiedenartiger Zusätze zum Synthesegemisch ausprobiert. Sehr gut bewährt haben sich Schwefel, Schwefelchlorür und verschiedene Inhibitoren; sie eignen sich zur Darstellung Sauerstoff-fester Öle. Durch ihre Anwesenheit wird die Polymerisation beachtlicherweise garnicht gestört; bei S ist wahrscheinlich offenes Arbeiten notwendig, damit der freigewordene H_2S entweichen kann.

24

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von synthetischen Ölen.

Sonst aber ist dieser Sektor der Versuche noch nicht zum Abschluss gekommen. Hierher gehört das Durchleiten von HCl oder Cl_2 während der Polymerisation, die Zugabe von Metallen wie aktiviertes Al oder Zn , Mg , von basischen Stoffen wie kolloidale Tonerde. Dichloräthylen löst die AlCl_3 -Molverbindung und hebt so die Hemmungen auf, von denen wir oben sprachen. Die dauernde Zugabe von H_2 oder C_2H_2 brachte keine Verbesserung (3442, 3470).

Nach den Versuchen 3186, 3233, 3234 wird das bei 0°C langsam arbeitende AlCl_3 durch SiCl_4 aktiviert. Die Unterschiede kommen bei der 12Std.-Synthese klar zum Ausdruck:

	ohne Zusatz	0,05-0,5 % SiCl_4
n-Öl Ausbeute	50,1 %	57,8 %
" V_{50}	26,-°	34,5°
Ktöl gebildet	5,1 %	6,8 %

Die O_2 -Stabilität wird durch SiCl_4 nicht verbessert; schwächer wirkt CCl_4 . Schädlich dagegen sind TiCl_4 , ZrCl_4 .

Amine sind oft nicht geeignet, da sie das AlCl_3 zum Teil zersetzen. Direkte Kontaktölgifte sind P_2O_5 (3461), Dioxan, Aethanol, Acetaldehyd, Aceton (3134). Der Stockpunkt wird durch β -Thionaphthol, 1,8-Naphthylendiamin, Diphenylharnstoff, (3455) nicht durch CCl_4 verbessert (3445).

Auch Mischkatalysatoren müssen noch systematisch durchprobiert werden; NaCl als Mischkomponente fördert die Bildung niedrigviscoser Rückstandsöle (3461). Hierzu gehört auch eine letzte Aufklärung über die Wirkung von AlCl_3 + FeCl_3 -Gemischen.

Abschließend ist zu sagen: Bei der Darstellung von synthetischen Ölen aus gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen bleibt die allgemeine Aufgabe, im Sinne erhöhter Wirtschaftlichkeit deren Ausbeute und Qualität immer mehr zu verbessern. Die Stossrichtung der Versuche wird sich im Einzelnen nach den Zielen einzustellen haben, die erstrebt werden, z.B.:

Allgemeine Ausführungen über die Herstellung von synthetischen Ölen.

Gewinnung eines besonders dünnen Öles oder hochviscosen Brightstocks, Erzielen eines extrem tiefen Sockpunktes, Herabsetzen der unvermeidlichen Verluste bei der Darstellung eines Sauerstoff- oder thermisch stabilen Öles, Überführung der Vorpolymerisate in höherviscose Öle. Oder man betrachtet die Polymerisation von der Katalysatorseite aus: Hier kommt es darauf an, den Verbrauch des $AlCl_3$ möglichst zu drücken, den Anfall des Kontaktöles niedrig zu halten, ein Kontaktöl zu gewinnen, das auch in der Kaltsynthese einen vollen Umsatz der Olefine gewährleistet und möglichst unbeschränkt oft wieder verwandt werden kann.

Nach der technischen Seite hin interessiert das Problem, Vorgänge wie die Synthese und auch die Entchlorung kontinuierlich zu gestalten.

Ölsynthese aus Crackbenzin.

Polymerisationswilligkeit des Crackbenzins im Ablauf einer Synthese.

Ein Crackbenzin in größerer Menge wurde mit 2,5% Al Cl₃ bei 70°C gerührt. Stündlich entnommene Proben obere Schicht wurden bei 250°(Fl.) abdestilliert. Man bestimmt in dem so erhaltenen nicht entchlorten Destillat=Restbenzin 1) die Olefine 2) die bei Zugabe von 1 g Al Cl₃ zu 20 ccm Bz. nach 10 Min. aufgetretene Temperaturerhöhung!

<u>Probe nach</u>	<u>Anteil Benzin in ob. Sch.</u>	<u>Gehalt Olefine je 100 Restbz.</u>	<u>+ t nach 10 Min.</u>
1/2 Std.	73 %	85 %	3,4° C
1,5 "	52 %	79 %	7,5°
2,5 "	38 %	71 %	9,1° Maxim.
3,5 "	30 %	64 %	7,1°
4,5 "	15 %	40 %	4,8°
5,5 "	16 %	33 %	3,2°
6,5 "	16 %	31 %	2,1°

Restbenzinanteil und Olefingehalt im Restbenzin gehen stetig zurück.

Überraschenderweise liegt jedoch die stärkste Reaktionsfähigkeit des noch nicht polymerisierten Benzins nicht am Anfang, sondern bei ca. 2-1/2 Std. Harzartige Verbindungen behindern zunächst den raschen Umsatz!

27

Ölsynthese aus verschiedenen Fraktionen eines Crackbenzins.

Einfluß der Benzinsiedelage auf Viscosität und Stockpunkt der verschiedenen Destillatöle und des Brightstocks.

Verschiedene Siedefractionen eines aus Kaltproßöl gewonnenen Crackbenzins wurden durch langsames Zutropfenlassen auf heißes Kontaktöl polymerisiert. Es fiel bei 200° (Flüssigk.) ein Öl an, aus dem die dünnen Destillate $V_{50} = 1,7$ und $V_{50} = 2,5^{\circ}E$ abgetrennt wurden; nunmehr verblieb ein Rstdsöl, das nachstehend von 20 zu 20° in Öldestillate aufgeteilt wurde. Die Temperatur wurde in der Flüssigkeit gemessen.

Rest = Brightstock 340° Fl.

Benzin-Fraktion		240-260° Fl.	260-280° Fl.	280-300° Fl.	300-320° Fl.	320-340° Fl.	Brightst. 340°
< 60°	V_{50}	3,-°	4,2°	6,8°	10,-°	12,5°	57,1°
	Stockp.	-55	-43	-42	-41	-33	-28
60-80°	V_{50}	3,4	4,5	6,7	8,9	12,5	39,2
	Stockp.	-52	-49	-46	-44	-42	-31
80-120°	V_{50}	2,6	3,6	5,2	8,-	12,9	41,9
	Stockp.	-63	-59	-55	-45	-36	-30
120-140°	V_{50}	2,5	3,4	4,2	6,4	8,8	26,8
	Stockp.	-63	-54	-54	-46	-42	-35
140-160°	V_{50}	2,3	3,-	4,3	5,7	7,6	25,7
	Stockp.	-65	-64	-62	-57	-50	-37

horizontal: Bei einem bestimmten Öl wird mit steigender Viscosität der Stockpunkt schlechter./ Vertikal: In einer bestimmten Siedelage, z. B. 260-280° oder 300-320° nimmt mit steigender C-Kettenlänge des Ausgangs-

Ölsynthese aus verschiedenen Fraktionen eines Crackbenzins.

benzins die Viscosität der Öldestillate ab.

Stockpunkt: Für die gleiche Viscosität ist der Stockp. eines Öldestillates besser, wenn es aus langen Ketten hergestellt wurde.

z.B. $V_{50}=3^{\circ}\text{E}$, Stockp. = -55° aus Fr. $<60^{\circ}$, Stockp. = -64° aus Fr. 140-160 $^{\circ}$

" " $V_{50}=6^{\circ}\text{E}$, " = -42° " " " " " = -56° " " "

Dies gilt nur für extreme Fälle; man kann nicht sagen, daß der Stockp. bei gleicher V_{50} stetig sinkt, wenn die Siedelage des Ausgangsbenzins stetig steigt, also die C-Kette länger wird.

Brightstock: Wohlgermerkt wurde hier die Heißsynthese angewandt, da es sich um die Gewinnung dünner Destillatöle handelte. Um hohe Brightstockausbeuten zu erhalten, muß man bei tiefen Temperaturen mit viel Al Cl_3 polymerisieren. Beachtlich aber ist doch, daß bei kurzen Ketten viel Brst. von hoher V_{50} , bei langen Ketten weniger Brst. von niedriger V_{50} entstanden ist.

Das gleiche Bild ergibt das in diesen Heißsynthesen vorher erhaltene bei 200° (Fl.) = 160° (D.) abgetrennte Rückstandsöl in bezug auf die V_{50} :

<u>Bzfraktion</u>	<u>V_{50}</u>	<u>VPH</u>	<u>Stockp.</u>
$< 60^{\circ}$	17,6 $^{\circ}$	2,03	-29 $^{\circ}$
60-80 $^{\circ}$	8,7	1,90	-42
80-120 $^{\circ}$	5,1	1,86	-48
120-140 $^{\circ}$	5,-	1,65	-62
140-160 $^{\circ}$	6,7	1,63	-61

Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen des Crackbenzins.

Crackbenzin aus Gasöl. Siedestreifen nicht vergleicht.

3 Synthesen nacheinander, anbei Werte der 3. Synthese.
 Öle nach Entchlorung und Destillation mit 2 % Tonsil ge-
 bleicht.

		3127					
		C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
<u>Analyse der Fraktionen.</u>							
d ₂₀	= 0,	056	855	855	860	854	853
V ₅₀	°B	17,5	8,8	8,9	18,6	17,4	16,-
V Polhöhe		2,00	1,84	1,72	1,63	1,52	1,47
Conradson	%	0,03	0,04	0,04	0,13	0,07	0,11
Harzasphalt	%	3,43	2,65	2,79	4,34	2,54	2,49
Flammpunkt	°C	245	225	237	280	280	280
Stockpunkt	°C	- 45	- 47	- 48	- 42	- 44	- 45
NZ		0,01	0,01	0,01	0,05	0,02	0,03
VZ		0,03	0,03	0,04	0,20	0,03	0,11
Jodzahl		57	77	83	64	48	34
n _{D20}	= 1,	4752	4752	4753	4773	4754	4746
<u>Alterung 15 l O₂/Std. 6 Std. 140°</u>							
O ₂ verbraucht	%	8,3	-	10,5	-	8,1	2,7
+ V ₅₀	%	105	-	134	-	92	52
VZ		31,6	-	39,-	-	39,3	22,5
H ₂ O	cm ³	7,6	-	7,7	-	7,-	4,9

35

Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen des Crackbenzins.

Crackbenzin aus Gesöl. Siedestreifen nicht gereinigt.

Erläuterungen zu vorstehender Tabelle.

Dichte: Auffallend hoch ist Wert C_9

Polhöhe: Wird mit steigender Kettenlänge besser.- Lt. Versuch 3133 gibt besonders exakt geschnittenes C_{11} , mit Na nicht gereinigt, VPH = 1,49 bis 1,50.

Conradson: Wert C_9 besonders hoch, sonst Kurve ansteigend.

Harzasphalt: Unregelmässig; C_9 besonders schlecht.

Stockpunkt: Sinkt C_6 --> C_8 von -45° auf -48° (Optimum).

Nach Reinigung mit Na sind die Stockpunkte erheblich schlechter: -31° bis -45° .

Jodzahl: Maximum bei C_8

NZ, VZ: Eine Beziehung zu den entsprechenden Werten im Benzin ist nur bei C_9 festzustellen.

n_{D20}: Kein stetiger Verlauf.

Alterung: Öl aus C_{11} ist stabiler als Öl aus C_6 .

Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen des Crackbenzins.

Crackbenzin aus Gas-Öl. Fraktionen mit Na gereinigt.

3 Synthesen nacheinander, anbei Werte der 3. Synthese.
 Öle nach Entchloring und Destillation mit 2 % Tonsil gebleicht.

		3127					
		C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
<u>Analyse der Fraktionen.</u>							
d ₂₀	= 0,	852	854	854	856	853	854
v ₅₀	°E	21,8	16,8	10,9	21,2	17,8	20,-
V Polhöhe		1,94	1,87	1,75	1,58	1,52	1,53
Conradson	%	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,11
Harzasphalt	%	1,-	1,46	1,33	2,32	2,39	3,56
Flammpunkt	°C	266	265	285	267	275	274
Stoekpunkt	°C	- 31	- 36	- 45	- 48	- 48	- 39
NZ		3,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03
VZ		0,18	0,09	0,02	0,01	0,07	0,10
Jodzahl		55	59	64	34	31	24
n _{D20}	= 1,	1,4748	1,4760	1,4748	1,4758	1,4741	1,4735
<u>Alterung 15 l O₂/Std. 6 Std. 140°.</u>							
O ₂ verbraucht	%	7,3	-	-	-	9,1	-
+ v ₅₀	%	92	-	-	-	90	-
VZ		28,1	-	-	-	36,6	-
H ₂ O	cm ³	7,4	-	-	-	7,2	-

Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen des Crackbenzins.

Crackbenzin aus Gasöl. Fraktionen vor Synthese mit Na gereinigt.

Erläuterungen zu verstehender Tabelle.

Polhöhe: Die Na-Reinigung wirkt sich vielleicht bei C_6 und C_9 verbessernd aus.- Versuch 3133: besonders exakt geschnittenes C_{11} gibt sowohl aus Gasöl wie aus Kaltpressöl, gereinigt, in 3 aufeinanderfolgenden Synthesen $VPH = 1,48 - 1,51$.

Cénradson: Wert mit der C - Zahl ansteigend.

Harzasphalt: Wert mit der C - Zahl ansteigend; alle Werte durch Na verbessert!

Stockpunkte: Sinken $C_6 \rightarrow C_9$ von -31 bis -48° (Optimum); durch Na werden Werte erheblich verschlechtert, als ob Verunreinigungen als Stockpunkterniedriger wirkten!

Jodzahl: Im großen gesehen absteigend.

NZ, VZ: Na-Reinigung ohne Einfluß.

$n_{D_{20}}$: Keinstetiger Verlauf. Werte durch Na-Reinigung etwas tiefer.

Alterung 140° : C_6 und C_{10} kein Unterschied. Na ohne verbessernde Wirkung.

Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen des Crackbenzins.

Crackbenzin aus Kaltpressöl. Fraktionen nicht gereinigt.

Einmalige Synthese 5 % AlCl_3 , 11 Std., meist 95° , bei C_6 60° , bei C_7 80°C . n-Öl, mit 2 % Tonsil gebleicht.

		Vers. 3003 u. 3031								
		C_6	C_7	$\text{C}_8 + \text{C}_9$	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
d_{20}	g	0,854	0,862	0,857	0,865	0,854	0,853	0,855	0,854	0,853
V_{50}		21,4	20,1	12,3	15,3	15,9	18,7	19,7	19,8	16,7
V Polhöhe		2,01	1,93	1,64	1,57	1,58	1,56	1,47	1,44	1,41
Conradson		0,01	0,02	0,01	0,06	0,08	0,15	0,28	0,23	0,29
Harzaphalt		4,5	4,1	4,3	2,3	3,9	4,4	5,4	2,7	3,4
Fiazpunkt		264	254	252	260	275	271	276	286	276
Stosspunkt		- 32	- 35	- 43	- 45	- 52	- 48	- 46	- 30	- 23
N Z		0,01	0,04	-	0,02	-	0,02	0,03	0,02	0,01
V Z		0,17	0,32	-	0,08	-	0,33	0,05	0,11	0,34
D K		2,14	2,17	2,11	2,16	2,15	2,15	2,13	2,14	2,13
Jodzahl		50	50	53	37	44	24	22	12	14
$n_{D_{20}}$	1,	4760	4812	4785	4770	4771	4772	4765	4786	4775
Mol. Gew.		671	611	629	650	767	833	891	892	782
Anfltpunkt		133	131,7	131,3	138,5	141,7	147	148,5	149,5	147,5
Alterung 15 l Ö, 6 Std., 6 Std., 140°										
O_2 verbr.		14,4 %			9,9		9,9		0,9	1,6
+ V_{50}		105			77		52		6	9
V Z		29,3			31,9		21,4		3,9	3,3
H_2O		6,9			6,2		4,3		1,6	0,2

Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen des Crackbenzins.

Crackbenzin aus Kaltpressöl. Fraktionen nicht gereinigt.

Erläuterungen zu vorseitiger Tabelle.

Dichte: Liegt bei 0,853 - 0,857. C_7 hat infolge Verunreinigungen 0,862.

V_{50} : Streut in weiten Grenzen, keine Beziehung ersichtlich.

Polhöhe: Wichtig, wird mit steigender C-Zahl besser.

Conradson: Je länger die C-Ketten, umso höher der Conradsonwert.

Harzasphalt: Schwankt um einen mittleren Wert. Anders nach Na-Reinigung; dann wird der Wert mit steigender C-Zahl höher = schlechter.

~~Stockpunkt: Auffallenderweise ein Optimum bei $C_{10} = -52^{\circ}$.
Erklärung?~~

NZ, VZ: Keine Parallele zu diesen Werten im Ausgangsbenzin.

DK: Streut unstetig zwischen 2,11 - 2,17.

Jodzahlen: Geben eine im Ganzen naturgemäß absteigende Kurve.

Brechungsindex: Fällt für C_7 ganz heraus. Sonst keine Relation.

Mol. Gew.: Schwankend, da Methode recht ungenau. Laut Division Mol. Gew. Öl durch Mol. Gew. Benzin enthält

Öl aus	C	Moleküle
	6	8
	7	6,2
	10	5,5
	13	4,8

O_2 Stabilität 140° : Öl aus langen Ketten ist etwas stabiler als solches aus kurzen Ketten.
(140° ist tiefe Temperatur).

Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen des Crackbenzins.

Crackbenzin aus Kaltpressöl. Fraktionen vor Synthese mit Na gereinigt.

Einmalige Synthese 5 % AlCl_3 , 11 Std. meist 95° , bei C_6 60°C , bei C_7 80°C . n-Öl, mit 2 % Tonsil gebleicht.

Vers. 3003 u. 3031.

	C_6	C_7	$\text{C}_8 + \text{C}_9$	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
d_{20}^4	0,852	0,852	0,854	0,854	0,855	0,863	0,855	0,854	0,853
V_{50}	16,7	16,2	15,6	13,5	21,8	18,1	21,4	19,2	18,0
V Polhöhe	1,97	1,77	1,67	1,61	1,52	1,48	1,43	1,38	1,41
Conradson	0,03	0,02	0,02	0,03	0,05	0,08	0,25	0,20	0,30
Karzasphalt	0,98	0,99	2,02	1,54	3,03	2,32	4,25	1,82	5,11
Flusspunkt	221	255	254	256	289	256	283	291	277
Stoßpunkt	- 31	- 36	- 43	- 46	- 42	- 45	- 38	- 30	- 24
N Z	0,01	0,04	-	0,03	-	0,03	0,02	0,02	0,01
V Z	0,30	0,26	-	0,12	-	0,15	0,04	0,07	0,18
D K	2,14	2,10	2,14	2,14	2,13	2,12	2,14	2,13	2,14
Jedzahl	54	48	42	41	19	16	22	11	15
$n_{D_{20}}^4$	1,4752	1,4749	1,4755	1,4760	1,4770	1,4786	1,4782	1,4782	1,4812
Mol. Gew.	586	688	738	698	870	887	893	896	-
Anfluspunkt	137	135,7	138	138	147,5	148	150,5	150,5	-
Alterung 15 l Öl, 6 Std. 140°									
O_2 vorbr.	14,6 %			11,3		10,0		1,0	1,2
O_2 V_{50}	94 %			97		56		7	6
V Z	30,8			37,7		27,9		3,9	3,2
H_2O	6,0			8,3		6,6		1,0	0,0

Ölsynthese aus schmalen Siedestreifen des Crackbenzins.

Crackbenzin aus Kaltpressöl. Fraktionen vor Ölsynthese mit Na gereinigt.

Erläuterungen zu vorstehender Tabelle.

Dichte d_{20} : Liegt bei 0,852 - 0,855. Bei C_7 hat Na den Wert von 0,862 auf 0,852 gesenkt.

V_{50} : Weit streuend, nicht zwangsläufig.

Polhöhe: Wird mit ^{steigender} ~~setzender~~ C-Zahl besser. Na wirkt verbessernd bei C_7 C_{10} C_{11} C_{12} C_{13} .

Conradson: Nimmt bei langen C-Ketten, mit oder ohne Na, erheblich zu.

Harzasphalt: Na-Reinigung senkt fast alle Werte merklich.

Mit der C-Zahl steigt der Harzasphalt im großen Ganzen.

Stockpunkt: Das unerklärte Optimum erscheint auch nach Na-Behandlung; $C_6 = -31^\circ$ / $C_9 - C_{11} = -42^\circ$ bis -46° / $C_{14} = -24^\circ$.

DK: Zwischen 2,10 - 2,14 streuend. Bei C_7 sinkt DK durch Na von 2,17 auf 2,10.

Jodzahlen: Durch Na kommt der Abstieg klarer zum Ausdruck.

n_D : C_7 erfährt durch Na starke Verminderung. Kurve zeigt nunmehr einen klaren, stetigen Anstieg!

Mol. Gew.: Laut Division Mol. Gew. Öl durch Mol. Gew. Benzin enthält Öl aus C_6 7,1 Moleküle / Öl aus C_7 7,0 Moleküle / aus C_{10} 6,2 Moleküle / aus C_{13} 4,9 Moleküle.

Anilinpunkt: Nach Na-Reinigung liegen die AP (bis auf C_9) alle höher. Je niedriger die Dichte eines Öles, umso höher der AP.

O_2 Stabilität 140° : Für Öle aus langen Ketten besser als für Öle aus kurzen Ketten. Na-Reinigung verbessert die Stabilität gar nicht.

Ölsynthese aus Crackbenzin. Flugöl.

Einfluß der Benzinsiedelage auf die Visc.-Polhöhe.

1. Crackbenzin aus Gasöl 30-220°C, SKZ = 138

Synthese 11 Std. 100°

2909

BZ-Fraktion	Ausbente	V ₅₀	Flemp.	Stoockp.	V Polhöhe
	%	°B	°C	°C	
undestilliert	42,4	21,4	280	- 39	1,78
Über 75°	38,1	15,5	287	- 40	1,74
Über 100°	38,3	15,7	290	- 40	1,69
100 - 150°	39,1	16,8	290	- 42	1,74
100 - 175°	33,8	15,1	287	- 40	1,70
Über 140°	32,1	14,9	291	- 43	1,68
Über 175°	17,3	18,2	325	- 41	1,60

2. Crackbenzin aus Kaltpressöl 36-283°C, SKZ = 191

Synthese 11 Std. 100°

2909

undestilliert	42,5	18,5	312	- 43	1,59
Über 70°	38,7	14,2	292	- 42	1,55
Über 100°	36,6	13,6	303	- 45	1,58
Über 150°	35,3	14,5	311	- 40	1,53

3. Kaltpressölytp, 95 % sieden bis 287°, SKZ = 181

Ölefine = 70 %

3033

undestilliert	49,3	19,5	274	- 44	1,58
Über 100°	46,3	18,2	286	- 44	1,53
Über 120°	48,1	27,5	314	- 43	1,52
Über 185°	44,9	26,2	317	- 42	1,48

Auch die VPH des Öles aus undestilliertem Benzin schwankt je nach der Crackbenzinprobe. Man wird deswegen jedesmal die Siedelage für eine bestimmte, beabsichtigte VPH suchen müssen.

Ölsynthese aus Crackbenzin. Viscositätspolhöhe der Öle.

VPH in Abhängigkeit von der Siedelage nach eigenen Versuchen und Literatur.

Eigene Versuche: Die Öle wurden aus schmal und exakt geschalteten Crackbenzinfractionen hergestellt. Ez. aus Dieselöl und aus Kaltproßöl, ungerenigt und mit Na gereinigt. Die VPH Zahlen sind Mittel aus mehreren Werten.

Literatur: 1) Koch-Hilberath, Brennst. Ch 23 (1942), 67 2) Suida-Haura, geheim, Reichsamt für Wirtschaftsausbau 3) Schmidt-Schoeller, Brennst. Ch. 23 (1942) 235.

C-Zahl	Eigene Versuche Mittelwerte	aus 1-Olofin Koch-Hilberath	aus 1-Olefin Suida-Haura	aus 1-Olefin Schmidt-Schoeller
C ₃ + C ₄ Lubbgasol	2,77-2,85			
C ₅	—	2,01		
C ₆	1,97	1,76		
C ₇	1,86	1,58		1,50
C ₈	1,71			
C ₉	1,61	—	—	1,35
C ₁₀	1,53			
C ₁₁	1,50	—	—	1,25
C ₁₂	1,44	—	1,42	1,29
C ₁₃	1,42			
C ₁₄	1,41			
C ₁₅	—	—	—	1,24
C ₁₆	—	—	1,33	

Ölsynthese aus Kreislaufbenzin.

Zusammenhang zwischen Olefingehalt u. Ausbeute an n-Öl.

Fraktion 60 - 200° wurde nach Reinigung mit Na bezw. Zn Cl₂ zur Synthese angesetzt; Synthese I für Kontaktölgewinnung, II für Auswertung.

Olefine im Bz Fr. 60-200	Anzahl Synthesen	Ausbeute n - Öl	n - Öl je 100 Olefine	V ₅₀	VPH
%		ø %	ø	ø °C	ø
1) Kobaltkontakt.					
48 - 51	3	38,-	78	11,1	1,73
52 - 55	12	41,5	78	10,1	1,71
56 - 59	10	47,-	82	15,4	1,69
60 - 63	16	48,9	80	14,6	1,67
64 - 67	11	53,6	82	19,9	1,62
68 - 71	3	56,3	81	25,3	1,59
2) Eisenkontakt.					
44 - 47	2	29,-	64	7,-	1,80
48 - 51	1	33,5	68	7,5	1,68
52 - 55	5	40,5	75	10,2	1,77
56 - 59	11	45,4	78	9,4	1,69
60 - 63	10	45,6	75	7,7	1,71
64 - 67	2	55,3	85	16,-	1,63
68 - 74	4	61,-	84	13,-	1,62

Ölsynthese aus Kreislaufbenzin

Erläuterung zu umseitiger Tabelle.

Nicht aufgeführt sind die Bz.-Proben, die ein Öl mit einer schlechteren VPH als 1,84 ergaben.

1) Co - Kontakt.

Mit steigendem Gehalt an Olefinen nimmt die V_{50} zu und wird im Mittel die Polhöhe stetig besser. Ein olefinarmes Bz ergibt 78 Gew. T. n - Öl, ein olefinreiches 82 Gew. T. je 100 Olefine. Wichtig ist jedoch, daß in allen Werten die Zahlen stark streuen. Auch in der Dauersynthese ergaben 2 Reihen aus 100 Olefinen 80-82 T. n - Öl. Vorsichtigerweise wird man aber die Ausbeute nicht berechnen, sondern experimentell ermitteln.

2) Fe - Kontakt.

Das Bild ist nicht so einheitlich wie bei Co-Kontakt. Die Schwankungen der Mittelwerte in V_{50} u. VPH sind größer. Eine Reihe mit 11 Synthesen (60 % Olef.) ergab 77 n-Öl aus 100 Olefinen.

Ölsynthese aus Polymerbenzin und Crackbenzin.

Synthese aus Gemischen Polymerbz. und Crackbz.

Je 1000 g Bz-gemisch wurden im Autoklav mit 5 % AlO_3 5 Std.
bei 117° gerührt.

	100 Polym -	75 Polym 25 Crack	50 Polym 50 Crack	25 Polym 75 Crack	- 100 Crack
<u>1. Einzelsynthese</u>					
Restbenzin %	16,7	11,-	5,7	10,2	12,3
Gewichteverlust %	1,4	0,2	1,9	1,4	1,4
Ktöl neu geb. %	8,1	8,6	8,6	9,5	10,6
Verlust atm. Destillat %	2,1	0,3	0,5	1,1	2,-
Vek. Destillat %	54,1	51,1	50,-	31,5	16,6
Verlust Vek. Destillat %	1,1	1,1	0,3	0,4	0,6
n-Öl 200° D. %	<u>16,5</u>	<u>27,7</u>	<u>33,-</u>	<u>45,9</u>	<u>56,5</u>
	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
<u>2. Olefine</u>					
Olefine/100 Bz %	87	87,4	88	88,5	89
umgesetzt/100 Olefine %	97	98	98	98	99
Olef. im Restbz/ 100 Olef. %	3	2	2	2	1
<u>3. n-Öl 200° D.</u>					
V ₅₀ °E	9,4	8,3	6,9	7,5	14,2
Flammp. °C	2,4	208	224	235	255
V Polhöhe	4,48	4,06	2,74	2,16	1,84

Einmalige Synthese mit Crackbenzin.

Einfluß der Al Cl₃-Menge auf Ausbeute, Öl und Kontaktöl.

Versuch 3456. Crackbz. 55-218°, SKZ=158,7 mit 67 % Olefinen. Synthese 6 Std. 95°. Destillation der oberen Schicht nach Entchlorung exakter in Kolben mit isoliertem Raschigaufsatz. VPH der Öle = Ø 1,72.

Al Cl ₃ / 100 Benzin →	2,5%	3,5%	4%	6%
Kontaktöl neu gebildet	2,5%	8,1%	13,9%	18,4%
obere Schicht erhalten	96,7%	91,4%	86,-%	81,4%
Restbenzin/100 Benzin	50,8%	38,8%	28,9%	30,1%
Olefine/100 Restbenzin	35%	13%	2%	2%
Anteil nicht umges. Olefin	27%	7,6%	0,9%	0,9%
Vak. Destillat II (150-200)	7,9%	4,1%	3,-%	3,4%
n-Öl 200°(D.) 5 mm Hg	32,5%	46,3%	49,7%	45,3%
<u>n Öl</u> Vak. D. II	4,1	11,3	16,6	13,3
n Öl V ₅₀	11,6°	14,2°	17,7°	17,-°
" Jodzahl	86	63	41	40
" Stockpunkt	-44°	-45°	-47°	-39°

mit steigendem Al Cl₃-Einsatz nimmt das gebildete Kontaktöl stark zu, die obere Schicht ab, die Menge Restbenzin ab, die Konzentration der nicht polymerisierten Restolefine ab, das Vak. Destillat II ab, V₅₀ zu, Jodzahl ab. Ausbeute n-Öl erreicht ihr Maximum mit 49,7 % bei 4 Al Cl₃/100 Bz. = 6 Al Cl₃/100 Olefine. An der gleichen Stelle erscheint das Optimum des Stockpunktes.

Ölsynthese aus Crackbenzin. Dauer der Synthese.

Versuche zur Herabsetzung der Synthesedauer.

Versuch Nr. 3459: Auswertung von 74 in 2 Gruppen aufeinanderfolgenden Synthesen. Zum Kontaktöl stets 2,5% Al Cl₃ zusetzen. Der Betrieb benötigt angeblich 14 Std. bei folgender Temperaturfolge: 1 Std. 40°, dann 2 Std. 60°, 4 Std. 80°, 7 Std. 100°. Die Ausgangsbenzine der Versuche hatten 66-69% Olefine; sie wurden kalt 1) mit festem KOH neutralisiert 2) mit Tonsil geklärt. Menge Kontaktöl: Crackbenzin=350 :700=1:2 Vol. Die Synthesedauer kann, wenn die Temperatur fortschreitend von 40° auf 100° gesteigert wird, von 14 Std. auf 6-7 Std. ohne Schaden für die Ausbeute oder die Qualität des Öles verkürzt werden; Bz. hatte 69,5% Olefine.

	14 Std. 40 → 100°	7 Std. 1h 40°, 2h 60°, 1h 80°, 3h 100°
	<u>Ø 6 Synthesen</u>	<u>Ø 6 Synthesen</u>
Kontaktöl gebildet	2,8-3,7 %	2,6 %
Konzentration Restolefine	6,7 %	6,1 %
Vak. Destillat II	3,2 %	3,2 %
n-Öl Ausbeute	61,3 %	61,3 %
" V ₅₀	12,3°E	13,1°E

Es wurden erreicht nach 1 Std. Polymerisationsdauer bei 95° ca 95%, nach 3 Std. 96 %, nach 4 Std. 97 % der obigen n-Ölausbeute, bei etwas geringerer Viscosität (10,4-13°). Wichtig ist kräftige Rührung.

Alterung O₂ 6 Std. 140° ergibt für 6 Std. und 14 Std. Synthesedauer dieselben Zahlen: O₂ verbraucht 11¹/₂%, +V₅₀=123%, VZ= ca. 38/H₂O= ca. 7 ccm. Öl hat die gleichen Analysenzahlen, ob 1 Std. oder 14 Std. Synthesedauer: V₅₀=10-11°E. VPH=1,64, Stockp.= -49°, Jodzähl=64, Conradson=0,04, Flp.=245-250°.

Ölsynthese aus Crackbenzin.

Direkte Gewinnung eines thermisch stabilen Öles durch hohe Synthesetemperatur.

Statt gesondert das Öl als Destillationsrückstand oder auch als obere Schicht durch Erhitzen mit $AlCl_3$ bei $170-200^\circ$ zu stabilisieren, kann man ein solches Produkt auch direkt in der Synthese gewinnen. Auf beiden Wegen müssen gewisse Verluste, hervorgerufen durch Cracking, in Kauf genommen werden. Ausgangsbenzin bis 175° siedend, 88% Olefine. 5 % $AlCl_3$.

	2199, 2203			
	60°	70°	117°	150°
Versuchsnummer	2203/1	2199/8	2199/5	2199/9
Apparat	Rflkühler	Autoklav	Autoklav	Autoklav
Synthese	11 Std. 60°	5 Std. 70°	5 Std. 117°	5 Std. 150°
Kontaktöl gebildet	13,6 %	18,5 %	10,6 %	7,- %
Vak.-Destillate a	9,- %	11,9 %	16,6 %	22,- %
Rstdsöl 200° D. b	56,- %	53,1 %	56,5 %	46,5 %
Verhältnis b:a =	6,2	4,5	3,4	2,1
<u>Rstdsöl</u> b V_{50}	$18,3^\circ$	$16,8^\circ$	$14,-^\circ$	$11,7^\circ$
" Flamm.	237°	256°	255°	245°
" Ramsbottom	-	0,08 %	0,07 %	0,08 %
therm. Blockzahl $325^\circ V_{50}$	51 %	84 %	91 %	97 %
" " Flp. sinkt	95°	20°	24°	2°

Ölsynthese aus Crackbenzin.

Höchstviscoses Rückstandsöl aus vorgereinigtem Crackbenzin durch Einzelsynthese.

Ausgangsmaterial war ein Crackbenzin aus Ölanlage, undestilliert oder eine Fraktion desselben. Das techn. $AlCl_3$ wurde in 4 Portionen innerhalb 1 Std. zugegeben; ^{10%} ~~steht~~ $9 AlCl_3/100$ Olefine.

3417

Nr.	Synthese	Kontaktöl gebildet	n-Öl 200° (D.) Ausbeute	V ₅₀
<u>1) Gesamtbenzin 36-216°, SKZ=151,6 70% Olefine, VPH=1,67</u>				
4	8 Std. 65°	15,2 %	53,2 %	16,3°
8	12 Std. 40°	13,8 %	52,6 %	20,3°
20	24 Std. 15°	8,2 %	56,4 %	22,9°
75	24 Std. 0°	7,8 %	55,2 %	32,7°
76	36 Std. 0°	9,6 %	55,8 %	35,8°
77	48 Std. 0°	9,8 %	55,2 %	37,6°
78	24 Std. 15°, 2 Std. 65°	11,8 %	55,2 %	37,3°
<u>2) tiefsied. Drittel 35-142°, SKZ=89,2 86% Olefine, VPH=1,87</u>				
52	8 Std. 65°	16,8 %	64,6 %	15,4°
65	24 Std. 15°	12,6 %	70,4 %	39,7°
66	32 Std. 15°	12,8 %	69,8 %	40,1°
67	40 Std. 15°	14,8 %	69,2 %	44,-°
<u>3) hochsiedendes Drittel 187-216°, SKZ=201, 43% Olefine, VPH=1,47</u>				
44	8 Std. 65°	6,2 %	33,2 %	16,4°
73	24 Std. 15°	3,9 %	27,8 %	16,2°

Ölsynthese aus Crackbenzin.

Herstellung von höchstviscosen Rückstandsölen in der Einzelsynthese ohne Kontaktölzusatz. Brightstockanteil.

Die Bildung höchstviscoser Rstdsöle setzt die Anwendung tiefer Temperaturen und reichlicher Mengen $AlCl_3$ voraus. Der Nachteil dieser Fahrweise ist also 1) lange Synthesedauer, da die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich verlangsamt ist, = niedrige Raumzeitausbeute 2) reichlicher Anfall von Kontaktöl, und starker Verbrauch von $AlCl_3$. Die Betrachtungen beziehen sich auf n-Öl, d. h. auf den Rückstand, der bei 200° (Dampf) 5 mm Hg bei der Vak. Destillation verbleibt.

$15^\circ C$ liefert dickere Öle als 40° oder gar $65^\circ C$. Eine weitere Senkung bringt keinen Sondereffekt; bei 0° oder -15° wird die V_{50} des n-Öles nicht weiter erhöht. Bei -15° wird das gebildete Kontaktöl so steif und unbeweglich, daß die Polymerisation schon aus physikalischen Gründen auf die Dauer zum Erliegen kommt. Die Temperatur von $+15^\circ$ erwies sich im Laborat. als günstigste Lage; für den Betrieb muß sie als unterste Grenze bezeichnet werden, deren Aufrechterhaltung schon besondere Maßnahmen erfordert.

Die mittlere V_{50} , die mit konstant 15° erreicht wurde, liegt tiefer als diejenige, die wir bei kurzem Aufheizen des Synthesegemisches als Abschluß beobachteten. Z. B. 12 Std. 15° , dann 2 Std. $50 - 65^\circ C$. Die in diesen engen Grenzen gehaltene Temperaturerhöhung aktiviert in günstiger Weise das $AlCl_3$. Im 1. Fall wurden $V_{50} = 28\frac{1}{2} - 31\frac{1}{2}$, im letzteren $33 - 37^\circ E$ erreicht.

Bei 0° , auch bei $15^\circ C$ bauen die Öle mit fortschreitender Dauer der Synthese ihre Viscosität noch aus; vgl. Vers. Nr. 2297: Crackbz. bis 175° siedend, 84 % Olefine, 5 % $AlCl_3$, $+15^\circ C$:

	8 Std.	16 Std.	24 Std.	32 Std.
n-Öl Ausbeute	42,9 %	53,4 %	65,1 %	65,8 %
" V_{50}	33,1°	37,5°	42,7°	38,5°
" VPH	1,79	1,82	1,76	1,74
n-Öl: Vak. Destillat	3,7	5,-	6,-	7,1

Das bisher dargestellte beste Öl hatte $V_{50} = 42,7^\circ$ mit 90 % Brightstock $V_{50} = 50^\circ E$.

Die für die Erreichung dieser Viscosität notwendige Menge $AlCl_3$ betrug meist 9T/100 Olefine; (Nr. 3417) es braucht durchaus nicht

Ölsynthese aus Crackbenzin.

chemisch rein zu sein; für die obigen Versuche wurde ein technisches Produkt mit 6 % FeCl₃ angewandt. Erhöhung der Al Cl₃-Menge drängt den Anfall an dünnen Öldestillaten (= Vak. Destillat 150 - 200° 5 mm Hg) zurück. Gestaffelte Zugabe des Al Cl₃ gibt keinen Effekt. Die Zugabe von Si Cl₄ lohnt nicht.

Mit tiefsiedenden Benzinfraktionen, also kurzen C-Ketten erhält man besonders hohe Viscositäten V₅₀ = 44°, allerdings schlechte Polhöhe. Bei langen Ketten liegen die V₅₀ bei nur 14 - 17°E; die Senkung der Temperatur von 65° auf 15° verbesserte diese Werte auffallenderweise nicht!

Günstig ist die kalte Behandlung (Raffination) des Benzins mit Natronkalk und Tonsil.

Was die Brightstockanteile V₅₀ = 50°E betrifft, so geben die bisherigen Zahlen folgendes Bild:

<u>n-Öl</u> V ₅₀	enthält Brightstock 50°E
5,9	14 %
6,7	24
9,1	34
13,7	40
15,3	47
<u>16,-</u>	<u>53</u>
16,6	46
16,9	47
<u>20,2</u>	<u>64</u>
24,-	58
25,2	66
27,8	70
29,5	75
30,-	78
32,5	79
32,8	84
35,2	74
37,-	88
38,3	88

Ölsynthese aus Crackbenzin.

Zur Abtrennung dieses Anteils ist meist eine normale Vakuumdestillation 1 - 2 mm^{Hg} nicht anwendbar, da dann eine Temperatur von 320°, bei der synth. Öl zu cracken beginnt, überschritten werden muß. Zur Anwendung kommen im Kleinen die Molekulardestillation, im Großen die Lurgi (H₂O D.)

Ölsynthese aus Crackbenzin

Herstellung höchstviscoser Rückstandsöle unter Kontaktölvorlage in Reihensynthesen.

Als Ausgangsmaterial diente ein an Kuhlbenzin besonders armes Crackbenzin; Hauptdaten: 5 % sieden bis 105°, 95 % bis 230°, S.K.Z. = 180,9, OH-Zahl = 1,7, S.P. Zahl = 66 %.

Aus zahlreichen Synthesereihen, in denen der AlCl₃-Einsetz, das vorgelegte Kontaktöl und die Temperatur variiert wurden, ergaben sich als optimale Bedingungen, bezogen auf 100 Bz.:

4 % AlCl₃, 100 % Kontaktölvorlage, 12 Std. 15°, 2 Std. 50°C. Die gewonnenen n-Öle hatten im Mittel $v_{50} = 38, -^{\circ}E$, also die gleiche Viskosität, welche gemäß Blatt 46 die Einzelsynthese mit Frischaluminiumchlorid ergeben hatte.

Der Einfluß der Kontaktölvorlage geht aus folgendem Vergleich hervor:

Kontaktöl vorgelegt	25 %	40 %	100 %	200 %
Nummer	3595/2	3595/3	3595/1a	3617
Kontaktöl gebildet	8,4 %	8,5 %	10,7 %	12,4 %
Olefine/100 Restbz.	4,7 %	11,4 %	2,7 %	3,6 %
Vak. Destill. 150-200°	1,3 %	1,8 %	1,4 %	1,3 %
n-Öl Ausbeute	58,1 %	56,3 %	56,7 %	55,2 %
" v_{50}	30,7°	34,3°	37,9°	38,-°
n-Öl enthält 50°	78 %	84 %	89,4 %	89,5 %
Brightstock ca.				
Brightstock/100 Pz.	45,3	47,3	50,6	49,4

Die Ausbeute an n-Öl und die Neubildung von Kontaktöl haben also eine gegenläufige Bewegung.

Die AlCl₃-Menge wurde auf einmal zugegeben. Sie darf nicht wesentlich unter 4 % = 6 T./100 T. Olefine sinken. Mit 3,5 % AlCl₃, 100 % Kontaktölvorlage, 12 Std. 15°, 2 Std. 50°C ging die v_{50} des n-Öles bereits auf 32,6°E zurück (i.r. 3616), bei 3 % Katalysatoreinsatz sogar auf etwa 25°E (i.r. 3595/3).

Wie bei der Einzelsynthese erwies sich die angegebene Temperaturfolge als besonders wirksam. Eine Erhöhung über +15°C hinaus schadet der Ausbildung der hohen Viskosität.

Ölsynthese aus Crackbenzin.

Herstellung von niedrigviscosen Rückstandsölen.

Entscheidend für die Bildung von niedrig- oder hochviscossem Öl ist die Temperatur, die während der Synthese und ganz besonders zu Bekinn der Ölbildung herrscht. Für niedrigviscoses Rstdsöl soll sie möglichst hoch sein d. h. die, wenn auch nur kurze Berührung von kaltem Benzin mit kaltem Kontaktöl muß peinlichst vermieden werden. Ebenso wichtig ist es, daß keinesfalls frisches Al Cl₃ spontan zur Wirkung kommt, daß vielmehr das Chlorid allmählich, zeitlich aufgeteilt zum Einsatz gebracht wird. Diesen Forderungen entspricht am ehesten die Zulaufsynthese.

Beispiel (3519): Gebrauchtes Kontaktöl wird im Syntheseparat in Mengen von 50 % des Benzineinsatzes vorgelegt und auf 100° erhitzt; man erwärmt das Crackbenzin (45-220° siedend, SKZ=155,8 Olefine=69,5 %) ebenfalls für sich allein auf 100° und läßt es nun stetig innerhalb 2 Std. oder langsamer zu dem heißen Kontaktöl zufließen. Man führt weitere 6 Std. bei 100°, Synthesedauer also 2+6 =8 Std. Die notwendigen 2-2 1/2 % Al Cl₃/100 Bz. wurden in 4 Portionen z. B. nach 2, 3, 4, 5 Std. zugegeben Als Mittel werden in 5 Synthesen erhalten:

- bei 200° (D.) = n-Öl 53,5 %
- bei 150° (D.) also incl. Vak. Destillat II 59,8 %

Die Analyse ergab:

	200° (D.)	150° (D.)
	<u>n - Öl</u>	<u>incl. Vak. II</u>
<u>V₅₀</u>	<u>4,84°</u>	<u>3,77°</u>
Flammpkt.	224°	212°
Stockpkt.	-56°	-53°
V. P. H	1,72	1,77
Conradson	0,07%	0,08%

Derartige Öle enthalten schätzungsweise <10 % Anteile Brightstock V₅₀=50° E. Ein 5,9° Rstdsöl hatte lt. Molekulerdestillation 14 % 50er Brightstock. Auf diesem Wege lassen sich also Rstdsöle von V₅₀=5-8° E direkt herstellen, ohne daß höherviscose Rstdsöle durch Abdestillieren und Zuzischen von geeigneten schmalen Destillatölen umständlich eingesteuert werden müßten.

Ölsynthese aus Crackbenzin. Darstellung bestimmter Destillatöle.

1) Destillatöl $V_{50}=1,7^{\circ}E$, Stockpunkt $-65^{\circ}C$.

Öl kann aus Crackbenzin, Spalteinsatz entweder Gasöl oder Kaltpreföl, wenn auch in kleiner Ausbeute, gewonnen werden. Ausgang z. B.: Fraktion $60-80^{\circ}$, $80-120^{\circ}$, $120-140^{\circ}$, auch bis 140° , Ausbeute und Stockpunkt werden durch die Siedelage nicht beeinflusst. Das Bz. muß nur frei von eingeschlepptem Paraffin sein, sonst liegt der Stockp. zu hoch. Bei der Polymerisation läßt man das Bz. allmählich zum 95° heißen Kontaktöl zutropfen und gibt das $AlCl_3$ in Portionen zu. Fr. $60-80^{\circ}$, $t=80^{\circ}$. Ausbeute nur 3-5% je 100 Bz.: sie wird nicht gesteigert, wenn Synthesetemperatur auf 120° erhöht wird. Ölfraktion siedet im Vakuum 3 mm Hg bei ca $155-180^{\circ}$, (D.) Das eingeschleppten Paraffins wegen läßt sich aus einer derartigen Fraktion der 3 Betriebsprodukte: 1) ~~Spezialöl~~ ^{Schmieröl}vorlauf 2) Spindelöl 3) Motorenrstdsöl der tiefe Stockpunkt von -65° nicht erreichen; nur -40 bis $-50^{\circ}C$. Zwischenprodukt für das obige Destillat ist stets Rückstandsöl 200° (Flüchtigkeit) 3 mm Hg.

2) Destillatöl $V_{50} = 2,5^{\circ}E$, Stockpunkt $-60^{\circ}C$.

Es kann in gleicher Weise aus verschiedenen Fraktionen der Crackbenzine durch Eintropfsynthese gewonnen werden. Die Länge der C-Kette wirkt sich ebenfalls auf Ausbeute oder Stockpunkt nicht aus. Synthesetemperatur: Fr. $60-80^{\circ}=80^{\circ}$ /Fr. $80-120$, oder $120-140^{\circ}$, oder bis 140° , oder undestilliert $36-191^{\circ}$ war $95^{\circ}C$. Ausbeute 4-7% je 100 Bz. Siedelage etwa $190-220^{\circ}$ 3 mm Hg (D.) Man stellt erst das Rstdsöl 200° (Flüss.) 3 mm Hg her und trennt das obige Destillat $V_{50}=1,7$ ab. Dann liegt das gesuchte Öl $2,5^{\circ}$ direkt daneben oder bildet den übernächsten Siedestreifen.

~~Von Betriebsprodukten konnte es aus Schmierölvorlauf ($V_{50}=1,15$) als Fraktion $190-215^{\circ}$ Vak. mit nur 2,5% Ausbeute je 100 Vorlauf gewonnen werden; nicht aus Spindelöl, da Stockp. nur $-53^{\circ}C$ und vorzeitige Trübung.~~

3) Specialöl $V_{50}=4,5^{\circ}$ Stockp. unter $-50^{\circ}C$.

Es läßt sich ohne weiteres aus Rohöl Betrieb ($V_{50}=5,3^{\circ}E$, Flp. 168° , Jodzahl 80) herausdestillieren:

Fraktion Vak. 5 mm	Ausbeute	V_{50}	Flp.	Stockp.
280 - 300 ^o	7,1 %	3,9 ^o	246 ^o	-71 ^o
300 - 320 ^o	10,3 %	5,6 ^o	275 ^o	-67 ^o

Ölsynthese aus Crackbenzin. Kontaktöl.

Analyse des Kontaktöles und Verwendung in der Synthese.

Bei Ölsynthese oben leichte „obere Schicht“, unten spezifisch schwerere Katalysatorschicht=„Kontaktöl“. K. ist eine schwarze, leichtflüssige bis plastische Masse, luftempfindlich, sehr gesundheitsschädlich beim Einatmen, muß verschlossen und trocken aufbewahrt werden, läßt sich nicht verdüsen. Enthält $AlCl_3$, Molverbindungen zwischen $AlCl_3$ und Olefinen, ferner flüssige Anteile von Benzin- und Öl-Beschaffenheit sowie Schmieren (Asphaltstoffe).

Ein Tropfen K. verharzt auf Glasplatte stark an der Luft, auch nach Tonsilbehandlung. K. ist löslich in Benzol, Tetralin, Chloroform, Chorex, auch lt. Patenten in CH_3Cl , $C_2H_4Cl_2$ etc., unter starkem Erwärmen in Äther, wenig in Aceton oder Benzin.

Mit Dioxan läßt sich unverändertes, festes $AlCl_3$ leicht abtrennen, die Lösung wird dabei von selbst warm. Extrahiert man mehrfach mit kaltem Benzin, erhält man wenig Öl; bei 80° werden 8% als dunkle Schmiere herausgelöst. Zur Analyse trägt man K. in eisgekühlten Äther ein und gießt die äther. Lösung in Wasser. Beide Schichten untersuchen: Gehalte in Summa z.B. 4 - 7% Al und 12 - 19% Cl, benzinlöslicher Anteil von K. z.B. 15,2%, Ätherlösl. Anteil 69,5%.

Infolge Abspaltung von HCl während der Synthese im offenen Gefäß ist das Molverhältnis Al: HCl auf 1:2,6 bis 2,0 gesunken.

Ohne K.-bildung entsteht aus Benzin und frischem $AlCl_3$ kein Öl. Ohne $AlCl_3$ -Zugabe wird bereits gebildetes K. nach der 2. Synthese unwirksam. Es muß dünnflüssig sein, um eine gute Polymerisation des Benzins zu ermöglichen, besonders da es im Betrieb mehrfach zur Ölsynthese verwandt wird. Wird alles K. bei einer Reihe im Reaktionsgemisch belassen, so tritt etwa nach 15 Synthesen die Erschöpfung ein, vorausgesetzt, dass etwa 2% $AlCl_3$ jeweils zur Auffrischung zugesetzt werden.

Mit der Menge $AlCl_3$, mit der Zeitdauer und der Temperatur bis 140° nimmt in der Synthese das neugebildete K. zu. Dioxan hebt die Polymerisationswirkung des $AlCl_3$ ganz auf.

Artfremdes K. stellt sich meist in 1, bestimmt innerhalb 2. Synthesen um z. B. 1) erst undestilliertes Bz polymerisieren, dann die Fraktion 140° oder 2) erst Kreislaufbenzin, dann

Ölsynthese aus Crackbenzin.Kontaktöl.

Crackbenzin. Mit der Menge des vorgelegten K. steigt die Um-
setzung z.B.

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

Bei tiefen Temp. und hohen AlCl₃-Gaben steigt mit den vor-
gelegten K. mengen die Viscosität! (vgl.Abschnitt„Synthese“).

Zersetzung von Kontaktöl.

1) Durch Dioxan, (nur theor-Interesse).

Man rührt 1 Kg. Ktöl mit 1 l Dioxan + 1,5 l gesättigtem Benzin,
70 — 120° siedend, längere Zeit. Filtrat von Lösungsmitteln
befreit, mit Soda gereinigt gibt im Vakuum folgende Ölfrakti-
onen:

bis 80°	7,7 %		
80 - 120°	3,5 %		
120 - 160°	0,9 %		
160 - 200°	3,9 %		
200 - 240°	7,4 %	Verbrennung=	82,28 % C + 11,98 % H
240 - 280°	30,- %	"	84,02 " + 12,66 "
280 - 320°	27,2 %	"	80,54 " + 11,97 "
Rstd. 320°	19,4 %	Asphalt, unbeweglich	
	100, %		

2) durch wässrige Flüssigkeiten.

Durch sie wird das AlCl₃ zerstört. Besser als verd. Natronlauge
oder Schwefelsäure eignet sich Wasser, in das etwas CaCO₃ sus-
pendiert wurde, da hierdurch Emulgieren und Schäumen vermieden
wird. Man zersetzt je nach dem mit kaltem oder warmem Wasser,
reinigt die obere schmutzige Ölschicht (ca 64 % des Ktöles)
mit H₂SO₄, NaOH, verdünnt mit Benzin, filtriert und destilliert;
evtl. mit Wasserdampf. Schon die niedrigviskose Fraktion

Ölsynthese aus Crackbenzin. Kontaktöl.

ist tief dunkelrot; alle erhaltenen, schwarzen Destillate lassen sich mit Tonsil nicht aufhellen, mit H_2SO_4 der hohen Teerbildung wegen nicht raffinieren. Polhöhe, namentlich Verteerungszahl und O_2 -Empfindlichkeit beweisen, dass nur ein schlechtes Öl erhalten werden kann. Es müssen auch die Destillate, die also bereits von erheblichen Asphaltanteilen befreit wurden, mit $AlCl_3$ bei $180-200^\circ$ nachbehandelt werden. Es entsteht dann ein fluoreszierendes Öl, das mit Tonsil leicht aufgehellt werden kann. z.B. Vakuumfraktion $200 - 320^\circ$:

	<u>vor</u>	<u>nach</u> $AlCl_3$ -Behandlung
V 50	$5,8^\circ$	$12,1^\circ$
Flp.	160°	223°
VZ	0,79	0,17
Ramsbottom	0,29	4,37
therm. Stabilität 325°		
V 50 bleibt auf	75 %	100 %
Flp. sinkt um	63°	5°

Also Umweg: Erst mit Wasser $AlCl_3$ zerstören, dann zur Ölschicht frisches $AlCl_3$ wieder zusetzen. Nach genauen Messungen werden bei der Zersetzung von 1 g Kontaktöl 93 - 106 cal. frei. Ohne Wasser, mit Kalkverbindungen allein, kann man das Ktöl nicht zersetzen und aufarbeiten. Eine Entchlorung des nach wasserzersetzung abgetrennten Öles mittels $Na(OH)_2$, Ca O oder CaO + Granosil liess sich nicht durchführen. Ohne Destillation, Nachbehandlung u. Entchlorung gelangt man zu keinem brauchbaren, Cl_2 -armen Öl.

Ölsynthese aus Crackbenzin. Kontaktöl.

Abhängigkeit der Kontaktöl-Zusammensetzung von der Menge des in die Synthese eingesetzten $AlCl_3$.

Crackbenz. 55-218°, 67 % Olefine wurde mit 2,5 - 6 % $AlCl_3$ 6 Std. bei 95° umgesetzt. Das abgetrennte Kontaktöl wurde nach Wägung mit Wasser + HCl zersetzt, die feuchte, ölige, Tonerdefreie Schicht destilliert.

3456

$AlCl_3/100$ Bz. →	2,5 %	3,5 %	4 %	6%
Kontaktöl neu gebildet je 100 Bz. gerechnet ohne $AlCl_3$	2,5 %	8,1 %	13,9 %	18,4 %
Flüssige Anteile $AlCl_3$	$\frac{2,5}{2,5}=1,-$	$\frac{8,1}{3,5}=2,3$	$\frac{13,9}{4}=3,5$	$\frac{18,4}{6}=3,1$
<u>Al freie Ölschicht (=100 gesetzt)</u>				
Anteil Destillat b. 218°	37 %	33,7 %	20,1 %	28,3 %
" Rückstd. 218°	63 %	66,3 %	67,8 %	71,1 %
<u>Destillat bis 218° (=100 gesetzt)</u>				
Olefingehalt (x)	46 %	30 %	30 %	19 %
also gesättigte ca.	54 %	70 %	80 %	81 %
<u>Destillationsrückstd. 218° = Öl aus Kontaktöl, schwarz.</u>				
V ₅₀	10,6°	9,5°	13,2°	17,6°
VPH	2,06	1,83	1,89	1,93

Das schwarze Öl wird mit steigender $AlCl_3$ -Gabe dicker und hat eine schlechtere Polhöhe als das gleichzeitig aus der oberen Schicht gewinnbare n-Öl (1,70 - 1,75).

(x) Der Olefingehalt ist wesentlich höher als in der oberen Schicht.

Ölsynthese aus Crackbenzin. Kontaktöl.

Überführung des gebrauchten Kontaktöles in körnige Form.

Um das noch wirksame $AlCl_3$ auszunutzen und die öligen Anteile zu gewinnen, wird diese Überführung mit der Nachbehandlung irgend eines Öles kombiniert. Man fügt zu dem Ktöl genügend Öl evtl. einige Zehntel % $AlCl_3$, erhitzt 4 Std. unter Rühren auf $190-200^\circ$; dann setzt man ohne Filtration Grenosil zu und erhitzt 7-10 Std. auf $220-235^\circ$. Zeit nicht kürzer! Temp. nicht tiefer! Die nun angeschlossene Filtration vollzieht sich sehr leicht; durch den Übergang in die körnige, sandige Form ist das Ktöl gut ausgenutzt, leicht zu filtrieren, zu transportieren und zu verbrennen.

Was das nachbehandelte Öl betrifft, so sinkt die Jodzahl je nach dem auf 20 oder 30, 40. Der Typ ist eine kombinierte Nachbehandlung mit $AlCl_3$ und Grenosil. Das Grenosil wird am besten getrocknet. Durch die Aufnahme der öligen, im Ktöl vorhandenen Anteile wird der Conradsen des nachbehandelten Öles auf ca. 0,26 % verschlechtert.

Günstig wirkt ein Zusatz von $CaCO_3$ zum Grenosil. Diese körnige Masse (=Ktöl + Grenosil) wird bei niederen Temperaturen bis 600° abgeschwelt; die bei dieser Abschwelung entfallende Asche wird in einem Knetwerk in kleinen Mengen dem obigen, körnigen Produkt zugemischt. Die entstehende Asche ist ein sehr brauchbares Bleichmedium.

Es ist eine Wertzahl anzustreben, durch die man die katalytische Wirksamkeit von gebrauchtem Ktöl vergleichsweise misst. Infrage käme z. B. Die nach 10 Min. beobachtete Temperaturerhöhung, die eintritt, wenn man das Ktöl mit 1 - Hepten umsetzt bzw. durch Wasser zersetzt.

Synthese aus Crackbenzin. Inhibitorzusatz vor der Synthese.

Zugabe von 0,05 bis 0,3 % Phenthiazin $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \diagup \\ NH \end{matrix} C_6H_4$ zum Benzin.


Ausgang war Crackbenzin aus Kaltpressöl, Fraktion $>150^\circ$, SKZ = 225, 66 % Olefine. Reihen a 10 Synthesen, Nr. I mit 5 % II - X mit 2,5 % $AlCl_3$.

Stets 8 Std. $95^\circ C$.

3033

Phenthiazin \rightarrow	0,- %	0,05 %	0,1 %	0,2 %	0,3 %	
<u>n-Öl 200° D.</u>						
Ausbeute Nr. I %	30,1	51,5	50,4	53,7	46,7	
" Nr. II %	61,5	69,2	54,5	62,5	54,5	
" Ø I - X %	57,7	56,7	58,8	56,7	55,5	
V ₅₀ Nr. I °E	20,4	20,9	17,3	18,2	18,1	
" Nr. II °E	21,2	14,5	15,9	20,1	13,8	
" Nr. X °E	14,3	14,6	12,-	13,-	13,-	
" Ø I - X °E	15,5	14,-	13,-	13,1	13,2	
<u>Flugöl 18 - 20°, Ø I - X.</u>						
Ausbeute %	50,3	48,5	50,6	49,5	47,8	
V ₅₀ °E	19,2	20,1	19,2	18,4	18,7	
<u>Alterung 150 g 6 Std. 160° O₂ jeweils Synthese Nr. X</u>						
+ V ₅₀ %	87	43	3	6	7	
VZ	31,5	23,5	2,9	2,9	3,-	
Oxydat. Wasser cm ³	6,8	5,7	1,6	1,9	2,9	
Conradson	vor	0,22	0,21	0,22	0,27	0,24
	nach	0,91	0,59	0,36	0,44	0,55

Synthese aus Crackbenzin. Inhibitorzusatz
vor der Synthese.

Zugabe von 0,05 bis 0,3 % Phentiazin C_6H_4  C_6H_4 zum Benzin.

Erläuterungen zu vorstehender Tabelle.

Ausgangsmaterial: Hochsiedende Fraktion, also lange Ketten.

Synthese: Erst wurde durch Destillation bis 200° (D.) das n-Öl, dann durch weiteres Abdestillieren ein Rückstandsflugöl von 18 - 20°E gewonnen.

Kontaktöl: ~~War abwechselnd zu- und abnehmend, also kein Überschuss von $AlCl_3$. Das Bild bleibt in allen Reihen. Phentiazin stört also die Kontaktölneubildung nicht.~~

n-Öl Ausbeute: Geht mit 0,2 % und 0,3 % Inhibitor etwas zurück.

n-Öl V_{50} : Geht im Mittel I bis X von 15,5° auf 13,2° zurück; V_{50} fällt bei 8 Std. 95° in jeder Reihe in Richtung Synthese Nr. I --> X, während die Ausbeute bei Nr. II stets höher ist als bei der Frischsynthese Nr. I!

Flugölausbeute: Hält sich bei 0,1 % Inhibitor unverändert, um aber dann zurückzugehen.

O_2 -Stabilität: Typ ohne Inhibitor ist verhältnismäßig stabil. 0,05 % ist zu wenig; 0,1 % wirken optimal. Das ist eine Ausnahme. Im allgemeinen sind 0,2 % zu wenig und 0,3 % ausreichend.

Polhöhe: Hält sich in allen 5 Reihen je 10 Synthesen bei 1,51.

Mängel des Inhibitorzusatzes: Das Öl wird dunkel wie Mineralöl und lässt sich nicht gut filtrieren.

Ölsynthese aus Crackbenzin.

Zusatz von Inhibitoren vor der Synthese. (Stand Ende 1943)

Normales Crackbenzin aus Ölanlage wurde nach Zugabe von 0,3-0,5 % Inhibitor mit $AlCl_3$ polymerisiert. Die erhaltene ob. Schicht wurde bei 1) in üblicher Weise entchlort und destilliert, bei 2) vorher nach Zugabe von 1 % $AlCl_3$ 2 Std. auf 200° erhitzt.

3012, 3455

Inhibitor	Zusatz 100 Bt	Nr.	Alterung O_2 6 Std. 160°		
			+ V_{50}	VZ	H_2C
	%		%		com
<u>1) Übliche Aufarbeitung der ob. Schicht</u>					
Phenthiazin roh	0,3	3012/1	2	1,2	0,7
" "	0,5	3455/8	3	0,88	0,3
β - Thionaphthol	0,3	3012,2	6	3,-	1,4
" "	0,5	3455/51	5	2,1	0,4
Anthraquinonyl - 2 SH	0,3	3012/4	13	9,6	3,8
<u>2) Ob. Schicht + 1% $AlCl_3$ 2 Std. 200°</u>					
Trithioformaldehyd	0,5	3455/11	0	0,28	0,05
β - Thionaphthol	0,5	" 9	2	0,44	0,-
Anthraquinonyl - 2 SH	0,5	" 14	0	0,63	0,3
α - Nitroso - β - Naphthol	0,5	" 13	3	0,66	0,15
α - Naphthochinon	0,5	" 12	4	0,84	0,-
Thionalid	0,5	" 36	0	0,96	0,-

Ölsynthese aus Crackbenzin mit Zusätzen.

Zugabe von Schwefel oder $S_2 Cl_2$ zum Benzin vor der Synthese.

Im allgemeinen ist $S_2 Cl_2$ in der Wirkung dem elem. S unterlegen. Eine Menge von 0,2% S stört den Ablauf der Synthese, z. B. bzgl. Kontaktölbildung oder Ölausbeute in keiner Weise. Nachteil der S Zugabe vor der Synthese ist, daß auch das Restbenzin geschwefelt wird und deshalb wieder gereinigt werden muß. Alle Versuche ~~erfolgten~~ in offenen Gefäßen; H_2S entweicht.

Einfache Schwefelung der normalen Synthese: Für alterungsste Oe

benötigt man 0,5% S/100 Bz. 60-200° z. B. 8 Std. 95°, entchloren destillieren, $V_{50}=11,2^{\circ}E$. Alterung O_2 6 Std. 160° : O_2 verbr.=1-2% , $+V_{50}=10-20\%$ / $VZ=5-10$ / $H_2O=2-4$ cc / Conradson $v/n=0,06$ / 0,28 %.

Aufheizen des geschwefelten Crackbz. bis 150°. Diese günstige Menge

kann auf 0,2% S vermindert werden, wenn man die Synthese in 8 Std. stetig bis 150° aufheizt. Öl $V_{50}=12,8^{\circ}$ gealtert O_2 6 Std. 160° : O_2 verbr. =0% / $+V_{50}=3\%$ / $VZ=2,9$ / $H_2O=1,2$ / Conradson $v/n=0,21$ / 0,21%
Nachteil: ist die Überhitzung des Kontaktöles.

Verstärkte Stabilisierung durch Erhitzen der ob. Schicht nach Zugabe

von $Al Cl_3$ auf 200°. Am besten 0,1% S / 100 Bz. zum Benzin 60-200°

~~vor der Synthese zusetzen, abgetrennte obere Schicht mit 1% $Al Cl_3$~~
100 ob. Sch. versetzen und 2 Std. 200° erhitzen. Wenn mehr S als 0,1%, bleibt die Jodzahl höher. Je mehr S, z. B. 0,1 0,2 0,3 0,5%, umso höher die Jodzahl. (Also umgekehrt, wie erwartet). Andererseits wirken 0,5% $Al Cl_3$ zur ob. Sch. bei weitem nicht so stabilisierend wie 1%. Obiges Öl mit 0,1% S u. 1% $Al Cl_3$ z.ob. Sch. ergab bei der Alterung O_2 6 Std. 160°: O_2 verbr. 0,2% / $+V_{50}=3\%$ / $VZ=0,9$ / $H_2O=1$ ccm
Die O_2 -Stabilität bleibt immer noch sehr gut, wenn der S Zusatz von 0,1% auf 0,068% also 68 mg/100g Benzin gesenkt wird, bei 1% $Al Cl_3$ zur ob. Schicht 2 Std. 200°. Alterung 160°: O_2 verbr. 1%/ $+V_{50}=6\%$ / $VZ=4,4$ / $H_2O=0,7$ /.

Das Mengenverhältnis bedeutet also eine $Al Cl_3$ -Nachbehandlung in Gegenwart kleinster Schwefelmengen. Analytisch war der S-Gehalt im Öl nicht mehr nachweisbar.

Ölsynthese aus Crackbenzin mit Zusätzen.

Extrem stabiler, den Mineralölen Überlegener Typ durch Verwendung langer Ketten. Fraktion 135 - 200° mit 0,1 % S Polymerisieren; ob. Schicht + 1 % Al Cl₃ 2 Std. 200°. Öl V₅₀ = 13, -°E, Jodzahl = 9. Alterung O₂ 6 Std. 160° : +V₅₀ = 2 % / VZ = 0,1 / H₂O = 0,5 ocm / Conradson = 0,15 % vorher, 0,17 % nachher; frei von korrosivem Schwefel. Druckalterung 200 g Öl, 15 l Abluft / Std., 6 Std. lang bei 20 atü 200°C.

	S-Öl 3390/46	Mineralöl Grünring
O ₂ aufgenommen $\frac{1}{4}$	2,51	5,36
CO ₂ gebildet 1	0,42	1,09
+ V ₅₀	2 %	13 %
+ VZ	2,2	6,4
Conradson vor/nachher	0,15/0,16 %	0,26/0,5 %

Ölsynthese aus Crackbenzin. Zusätze.

Wirkung schädlicher Zusätze wie Alkohol, Acetaldehyd, Aceton.

Fraktion C₇, Crackbenzin aus Kaltpressöl, wurde nach Vorreinigung mit Natriummetall ohne oder mit Zusatz zur einmaligen Synthese angesetzt. 5 % Al Cl₃, 12 Std. 70°.

	3134			
	ohne Zusatz	Aethyl- alkohol	Acet- aldehyd	Aceton
Zusatz	-	1 %	1 %	1 %
Kont.Öl neu	18,8 %	-	7,5 %	6,- %
" Aussehen	dünn- flüssig	schwarze Krusten	dick- flüssig	körniger Schlamm
S P Zahl	15 %	62 %	54 %	63 %
Polymerisat	57,2 %	38,3 %	39,5 %	25,5 %
<u>n - Öl 200° D. 5 mm Hg</u>				
Ausbeute	45,2 %	28,3 %	33,7 %	16,- %
V ₅₀	11,6 °	12,5 °	11,2 °	11,8 °
VPH	1,70	1,71	1,78	1,81
Conradson	0,06 %	0,05 %	0,07 %	-
Harzasphalt	2,2 %	6,- %	4,1 %	