

Al Cl₃ - Nachbehandlung

der ob. Schicht und des Öles, Ktölzugabe,
Destillation, Inhibitoren, S,

Öl aus Crackbenzin. Nachbehandlung.

Al Cl₃-Nachbehandlung der oberen Schicht oder des Öles.

Die Al Cl₃-Nachbehandlung in der Hitze bezweckt eine Verbesserung des synth. Öles, namentlich hinsichtlich der an sich nur mäßigen thermischen Stabilität. Das Ziel ist, bei einer geeigneten Temperatur und mit dem geringsten Aufwand an Kontaktmenge und Reaktionsdauer d. h. mit den kleinsten Verlusten die für den jeweiligen Einsatz des Schmiermittels notwendige Wärmebeständigkeit zu erzielen. Die normalen Verluste an Öl liegen bei diesem Aufbesserungsverfahren bei etwa 15 %. Man behandelt entweder die obere Schicht oder das Öl nach und verwendet hierzu Al Cl₃ allein oder in Kombination mit Kontaktöl. Eventuell setzt man bei Verwendung der Glasapparatur im Labor. Fe Späne zu, um so die Einwirkung des üblichen Werkstoffes mit einzuschalten.

Sehr wichtig ist eine kräftige Durchwirbelung des Gemisches, ganz besonders, wenn das an sich viscose Öl nachbehandelt wird.

Die wirksame Temperatur beginnt etwa bei 140°, sie beträgt vornehmlich 170-200°; 200° wirken kräftiger als 170°. Bei 240° wird ein guter Effekt bereits in wenigen Minuten erreicht. (Nr. 2042) Diese Temperaturen bedeuten, daß die thermische Aufbesserung des Öles mit Crackverlusten erkauft wird; ferner treten Umlagerungen und Veränderungen in der Ölsubstanz auf; Die Polhöhe bleibt die gleiche.

Je nach Al Cl₃-Menge, Temperatur und Dauer (bis 4 Std.) geht die Ausbeute, bezogen auf das Ausgangsöl bestimmter Viscosität, sowie auch die Jodzahl zurück. Als Katalysator verwendet man ~~statt chem. reinem Al Cl₃ auch das eisenhaltige technische Chlorid~~ oder Al-Gries (nicht Staub) + H Cl; Fe Cl₃ allein ist ganz unwirksam. Kontaktöl wird zugesetzt, einmal um eine bessere Verteilung zu erreichen und dann, um gebrauchtes derartiges Material nutzbringend zu verwerten. Hierdurch werden keine, die therm. Stabilität schädigenden Stoffe mit eingeschleppt, denn Kontaktöl, mit Wasser zersetzt, liefert nach Al Cl₃-Behandlung ein thermisch besonders gutes Öl (Nr. 2086). Für die Al Cl₃-Menge gilt: 0,25-0,5 % = leichte Nachbehandlung, 0,75 % sind mäßig, 1 % reichlich, 2 % extrem viel, auch die Verluste an Ölsubstanz sind dann hoch.

So aufgebesserte synth. Öle zeigen deutlich Fluorescenz; die dünnen Destillate sind blau und riechen nach Petroleum, die Rstds-öle grünfluoreszierend.

Öl aus Crackbenzin. Nachbehandlung.

Einfluß der Temperatur vgl. Nr. 2041

2,5 % Al Cl ₃ 1 Std.	150°	170°	200°
therm. Beständigkeit 327° (Öl)	87%	93%	97%

Versuch Nr. 2222: Öl wurde mit 5% Al Cl₃ 4 Wochen lang bei 80° aufbewahrt, täglich einmal durchgerührt. Kein Effekt. Ein gutes nachbehandeltes Kh-Öl kommt dem Grünring nahe, aber nicht gleich.

Vers. Nr. 2096: 200 g Flugöl wurden im ausnahmsweise elektrisch beheizten Al-Block ohne Röhren 3 Std. auf 400° (Block) erhitzt:

	t Öl	V ₅₀ sinkt auf	Flp. sinkt um
RCH unbehand.	349 → 339°	34 %	129°
" nachbehand. (1180)	365 → 355°	44 %	158°
Grünring	371 → 371°	52 %	147°

Bei unserm Öl wird die Grenzbeständigkeitstemperatur von ca. 300° auf 325°, also rund 25° gehoben. Stabilisierte Öle können abdestilliert werden, ohne daß die Stabilität zurückgeht (Nr. 2064). Auch Mineralöle können (z. B. 1% Al Cl₃ 4 Std. 180°) thermisch noch verbessert werden.

Anscheinend werden durch die Al-Cl₃-Nachbehandlung die Brightstocks angegriffen: Destilliert man ein Öl vor und nach der Nbh. bis zu bestimmten Temperaturen, so erhält man an V₅₀:

Destilliert bis →	194°	241°	275°
-------------------	------	------	------

unbehand. Rstdsöl	V ₅₀ =	8,9°	19,5°	36,-°
nachbehand. "	" =	8,5	16,4°	30,2°

Die durch die Nachbehandlung entstandenen niedrigviskosen Vakuumdestillate lassen sich nicht wieder in Schmieröl überführen; siehe Vers. 2157: Erhitzen der Vak. Destillate mit 4 % Al Cl₃ 13 Std. 100°: Rstd. bei 270° (Öl) = 3,4 %.

Was die O₂-Beständigkeit betrifft, so wird im allgemeinen durch die Alterung O₂ 6 Std. 140° eine Verbesserung festgestellt. Dagegen schwanken die Werte bei der Alterung O₂ 6 Std. 160° in sehr weiten Grenzen, bedingt auch durch den Charakter des Ausgangsbenzins; Meist ist keine Verbesserung festzustellen, oft ist sie vorhanden, aber mäßig. Selten kommt sie den inhibitierten Ölen nahe. Der Fall Nr. 2854 ist eine große Seltenheit: Ein 10er Öl wurde 4 Std. bei 200° behandelt:

Öl aus Crackbenzin. Nachbehandlung.

Al Cl ₃ →	0,25 %	0,5 %	0,75 %	1 %
V ₅₀	20,1°	20,5°	19,4°	19,9°
Jodzahl	24	12	9	8
Alterung 160° + V ₅₀	84 %	10 %	1 %	6 %
" " VZ	35,6	3,2	1,2	2,1
therm. Stabilität 3 Std. 330°, unbehandelt sank V ₅₀ auf 63 %				
V ₅₀ sinkt auf	83 %	87 %	90 %	91 %
Flp. " um	38°	21°	18°	8°

Bei der Lagerung geht im Glas wie im Kanister die O₂-Beständigkeit bald zurück, auch bei 2 % Al Cl₃. Beispiel: Öl mit 2 % Al Cl₃ nachbehandelt, Jodzahl = 16-20; 1 Jahr gelagert. Alterung O₂ 6 Std. 160° ergab:

	+V ₅₀	VZ	+DK	H ₂ O
nicht entchlort gelagert	148 %	56,6	0,95	8,4
entchlort gelagert	50 %	32,6	0,51	6,2

Al Cl₃-nachbehand. Öle, die durch Lagern ~~st.~~ "O₂ Test 140°" zurückgegangen sind, können durch Zugabe von β-Naphthylamin wieder auf ~~guten Test gebracht werden. Während der weiteren Lagerung treten~~ bei den so inhibitierten Ölen Veränderungen auf, die als Reinigung aufgefaßt werden können. In der tiefroten, später violetten Flüssigkeit wachsen Kristallaggregate an der Glaswandung. Auf dem Boden sammelt sich grauer Schlamm; der O₂ Test 140° wird immer besser (vgl. Vers. 2383/4):

- Jan. in 180 Min. + 14,6°
- April " " + 9,9°
- Nov. " " + 4,4°

Mitunter beobachtet man einen Anstieg des Conradsontestes. Versuch 2894: Ein 10er Öl wurde mit 1,5 % Al Cl₃ 3 Std. 170° gerührt,

20

Öl aus Crackbenzin. Nachbehandlung.

wieder auf 10° eingestellt und nacheinander in 3 Destillate und einen Brightstock $V_{50} = 42^\circ$ aufgeteilt. Gegenüber dem Ausgangsmaterial sind die Flammpunkte erhöht, Jodzahlen auf 14, Rückstand 9 gedrückt und die Stockpunkte unverändert. Der Brightstock hat einen Conradson von 0,60 %! Die Mischungswärme mit konz. Schwefelsäure ist für das mittlere Destillat sehr gering geworden: Nach 15 Min. + $0,4^\circ\text{C}$ statt + $2,3^\circ$; bei der Alterung O_2 160° werden die Destillate stärker angegriffen als der Brightstock.

Hohe Benzinfraktionen lassen sich oft mit weniger Al Cl_3 thermisch aufbessern, da die Öle von vorneherein etwas stabiler sind.

Theoretisch von Interesse ist, daß eine 2 oder 3 malige Nachbehandlung keinen Sondereffekt für die O_2 -Festigkeit gibt. Nur die therm. Beständigkeit wird weiter verstärkt. Da die Verluste enorm sind, ist dieser Weg für die Praxis nicht gangbar.

Sehr erfolgreich ist die Al Cl_3 - Nachbehandlung der oberen Schicht in Gegenwart kleinster Schwefelmengen; z. B. setzt man 0,07 - 0,1 % S/100 Bz. dem Benzin vor der Synthese zu und erhitzt die erhaltene ob. Schicht nach Zufügen von 1 % Al Cl_3 /100 ob. Sch. 2 Std. auf 200°C . Es fallen sehr O_2 -stabile Öle an, bei Alterung 6 Std. O_2 $160^\circ = \text{O}_2$ verbraucht 1%, + $V_{50} = 6\%$, $VZ = 4,4$, $\text{H}_2\text{O} = 0,7 \text{ cm}^3$.

Durch ein Al Cl_3 -nachbehandeltes Öl leitet man bei 160° einige Stunden H_2S und bläst darauf einige weitere Std. bei 150° Stickstoff durch. Die O_2 -Stabilität wird verbessert.

Wir haben bei der Al Cl_3 -Umsetzung 180° gleichzeitig je Kg Öl und Stunde 10 l Luft durch das heiße Öl geleitet. Merkwürdigerweise tritt keine Veränderung der NZ und VZ ein. Öl hatte $V_{50} = 8^\circ$ (Vers. Nr. 2383):

	2% Al Cl_3 4 Std. 180°	3% Al Cl_3 4 Std. 180° 10 l Luft/Kg u. h
Flammpt.	225°	230°
NZ	0,01	0,01
VZ	0,04	0,08
Ramsbottom	0,14	0,18
therm. Stab. 330°	$V_{50} = 86\%$	$V_{50} = 79\%$

Eine Einwirkung von $\text{CO} + \text{H}_2$ auf das Öl (von Roelen durchgeführt) bedeutet keine Verbesserung für die Al Cl_3 -Umsetzung (Nr. 2618).

Öl aus Crackbenzin. Al Cl₃-Nachbehandlung.

Nachbehandlung eines Flugöles mit 9,2% Kontaktöl + 0,25 bis 1%

Al Cl₃ 4 Std. bei 180°C. Öl hatte V₅₀ = 18,8°E. % bezogen auf 100 Öl.

2229

Al Cl ₃ →	0 %	0,25 %	0,5 %	0,77 %	1 %
1) Nachbehandlung 9,2 % Ktöl + Al Cl₃ 4 Std. 180°C.					
Gew.-Verlust %	Aus-	1,5	1,5	3,7	2,1
Vak. Dest. bis 275°C	gangs-	18,7	20,2	23,5	25,2
Rstdsöl 275°C	öl	84,8	82,4	73,7	75,2
Destill.-Verlust %	-	0,-	0,3	0,1	0,-
	%	105,-	104,4	101,-	102,5
aus Ktöl aufgenommen %		5,-	4,4	1,-	2,5
2) Untersuchung Rückstadsöl					
V ₅₀ °E	18,8	23,8	24,1	19,7	19,4
therm. Blockzahl 330°C					
V ₅₀ %	50	66	75	83	86
Flp. sinkt °	100	98	78	48	42
air min. Luft 200°C					
+V _{37,8}	267%	146%	128%	162%	147%
Ramsbottom v. ...	0,08	0,14	0,18	0,15	0,13
" n. ...	0,76	0,92	1,02	0,93	0,90
Erwärmung H ₂ SO ₄					
nach 10 Minuten	8,8°C	1,5°C	1,7°C	-	0,5°C

Mit steigenden Mengen Al Cl₃ nimmt:
 der zersetzte Ölanteil ^{zu} ~~zu~~, das aus dem Kontaktöl aufgenommene Öl ab,
 die therm. Stabilität zu, die Reaktionswärme mit H₂ SO₄ ab.

Öl aus Crackbenzin. Al Cl₃-Nachbehandlung.

Nachbehandlung eines Flugöles bei verschiedenen Temperaturen.

4,5 % Al Cl₃, in 3 zeitgleiche Staffeln je 1,5 % aufgeteilt.

2314

	Ausgangs- öl	60°	100°	140°	180°
Dauer Nachbehl.	-	120 Std.	60 Std.	15 Std.	3 Std.
Öl vorher V ₅₀	19,9°	21,6°	19,7°	14,5°	4,4°
" " Flammpt.	263°	265°	236°	154°	94°
Vakuumdestillat	-	0%	1,2%	4,8%	32,6%
<u>Rstdesöl nach Destillation</u>					
V ₅₀	19,9°	21,6°	22,2°	20,4°	20,7°
Flammpunkt	263°	265°	265°	260°	294°
Jodzahl	76	43	41,6	25,2	7
Filmdruckfestigkeit	270	270	320	270	250
Erwärmung Konz. H ₂ SO ₄ 20'	7,5°	2,6°	1,3°	1,6°	0,5°
Blockzahl 3-Std. 330'					
" V ₅₀ sinkt auf	48 %	48 %	55 %	77 %	89 %
" Flp. " um	150°	147°	140°	77°	4°
O ₂ Test 140° +20° C in	51'	50'	74'	106'	180'

Bei 60° steigt V₅₀ um fast 2° E! Jodzahl sinkt, gegen H₂ SO₄ stabiler. Bei 100° schwach beginnende Crackung, keine thermische Stabilität.

Bei 180° ^{1/3} Crackprodukt: thermisch, gegen H₂ SO₄ und O₂ stabil.

112

AlCl₃-Nachbehandlung von Öl bezw. ob. Schicht

Thermische Stabilität von aus Kreislaufbenzinen
hergestellten, AlCl₃-nachbehandelten Ölen.

Ausgangsmaterial war Kreislaufbenzin Fraktion 60 - 200°. 3606 und 3699
bezw. 3607 u. 3698 sind die gleichen Benzinproben.

Versuchs- Nr.	Ausgang	AlCl ₃ - Nachbehandlung	Öl vor Test		bei 3 Std. 330° fällt	
			V ₅₀	Jodzahl	V ₅₀ auf	Flammp. um
					%	°C
3346 Co	Öl ob.Sch.	keine	10,4	-	75	28
		2 % 3 h 180°	12,3	-	94	10
3606 Co	Öl ob.Sch.	keine	13,-	34	69	64
		0,8 % 3 h 175°	13,-	8	75	46
		1,8 % 3 h 175°	11,6	3	80	68
	"	3 % 3 h 175°	11,7	2	83	54
3699 Co	Öl ob.Sch.	keine	11,9	25	79	32
		0,8 % 3 h 200°	13,-	13	92	40
		1,8 % 3 h 200°	12,2	4	97	0
		3 % 3 h 200°	11,6	4	94	7
3607 Fe	Öl ob.Sch.	keine	9,3	39	63	112
		0,8 % 3 h 175°	10,2	20	76	77
		1,8 % 3 h 175°	8,9	3	80	31
	"	3 % 3 h 175°	9,3	2	75	47
3698 Fe	Öl ob.Sch.	keine	8,-	43	72	33
		0,8 % 3 h 200°	7,4	30	87	24
		1,8 % 3 h 200°	9,-	19	82	27
		3 % 3 h 200°	7,3	5	89	32

Al Cl₃ - nachbehandeltes Öl aus Crackbenzin.

Verteilung eines nachbeh. Öles in schmale Destillate.

2 Beispiele. Apparatur Lurgi H L. Einsatz 70 Kg.

1. Beispiel				2. Beispiel			
t Öl	V ₅₀	Flp.	Gew %	t Öl	V ₅₀	Flp.	Gew %
	°E	°C	%		°E	°C	%
Destill. 200°	-	-	23,5	Destill. 190°	-	-	26,8
200 - 210	1,5	157	5,8	190 - 210	1,6	167	5,5
210 - 230	1,8	182	5,9	210 - 228	1,9	195	5,9
230 - 248	2,3	210	6,3	228 - 245	2,4	211	5,5
248 - 265	3,-	226	5,8	245 - 260	3,1	229	5,6
265 - 280	3,9	240	5,8	260 - 275	4,2	245	5,8
280 - 292	5,-	259	5,8	275 - 290	5,5	256	5,6
292 - 305	6,7	265	5,8	290 - 304	7,5	276	6,3
305 - 322	9,-	275	6,6	Rstd. 304°	28,9	325	33,-
Rstd. 322°	33,8	330	28,7				
	-	-	100 %		-	-	100 %

74

Öl aus Crackbenzin. Öl nachbehandlung.

O₂-stabiles Öl durch kombinierte Nachbehandlung mit Al Cl₃ und Schwefel (+ Diphenylamin).

Das Problem, synthetisches Öl durch Behandlung mit elementarem S Sauerstoff fest zu machen, kann nicht durch einfache Zugabe des S zum Öl gelöst werden, ohne andere analytische Daten des Öles zu schädigen. Vielmehr muß man die Schwefelung mit der stabilisierenden Wirkung der Al Cl₃-Nachbehandlung kombinieren.

Man rührt ein synth. Öl mit 0,75% Al Cl₃ + 0,1 bis 0,2% S 3 Std. bei 170°, filtriert, entchlort, erhitzt das Öl dann ohne weiteren Zusatz 4 Std. auf 260° und destilliert im Vakuum, bis z. B. die Ausgangsviscosität wieder erreicht ist. Alle analytischen Daten, incl. Alterungstest sind vorzüglich, die Crackverluste durch Al Cl₃ gering.

Die so verbesserten Öle blieben beim Lagern klar und O₂-stabil. Vorteilhaft ist, daß einfache technische Hilfsstoffe wie elem. Schwefel und Al Cl₃, verwandt werden, nachteilig ist das Auftreten von lästigen H₂S.

Letz. Lagerfestigkeit Vers. Nr. 2897: Öl V₅₀ = 11° wurde mit 0,75 % Al Cl₃ + 0,1 % S 3 Std. 170° erhitzt, entchlort, 4 Std. bei 260° gerührt, destilliert: V₅₀ = 11°E. Nach 17 Monaten Lagerung in Kanne bzw. Glas ergeb Alterung O₂ 6 Std. 160°, ohne Unterschied zwischen Kanne und Glas, : O₂ verbr. 2,6%, + V₅₀ = 13 - 19%, VZ = 7,2 - 8,8, H₂O = 3,7 cm³.

~~Setzt man vor der Erhitzung auf 260° noch 0,2% (C₆H₅)₂NH zu,~~
werden die Alterungswerte noch besser: O₂ verbr. 0,6 - 1,4%, + V₅₀ = 6 - 8%, VZ = 4,4 - 6,4 H₂O = 1,5 - 2,1 cm³.

Öl aus Crackbenzin. Inhibitorenzusatz.

Inhibitorenzusatz zum normalen und Al Cl₃-nachbehandelten RCH-Öl.

Die Zugabe bezweckt die Stabilisierung der an sich gegen Sauerstoff empfindlichen synth. Öle. Durch Zumischung derartiger Körper darf die Ölsubstanz 1) an ihrer Schmierwirkung keinen Schaden nehmen, 2) sich in ihren analytischen Werten wie Asche, NZ, VZ, Conradson, korros. Schwefel, nicht verschlechtern, 3) keinen schlechten Geruch annehmen, 4) sich nicht trüben, 5) sich nicht unansehnlich färben.

Die als ein derartiger Schutzstoff vorgesehene Verbindung muß in Öl löslich sein. Entscheidend ist ihre Schutzwirkung; demgegenüber tritt die noch offene Frage, ob der zugesetzte Stoff seine ursprüngliche Konstitution beibehalten hat oder mit Ölanteilen in Reaktion getreten ist, zurück. Beachtlich ist, daß Stoffe bei Temperaturen weit über dem Beginn der Sublimation oder Zersetzung noch wirksam sein können.

Inhibitoren beweisen, daß die Stabilität eines Öles nicht durch seinen Reinheitsgrad bestimmt ist. Kleine Beimengungen sind wertvoll; im Naturprodukt, dem Mineralöl, das dem synth. Produkt keineswegs durch Reinheit, aber durch O₂-beständigkeit überlegen ist, liegt eine Reihe verschiedener Fremdstoffe vor.

In der Entwicklung gesehen, suchten wir erst Schutzstoffe für Al Cl₃-nachbehandelte, später für normale Öle.

Inhibitierung von Al Cl₃-nachbehandelten Ölen.

Man gibt zum Destillat oder Rückstandsöl 0,3-0,5%, rührt unter N₂-Schutz mehrere Std. bei 150°, kühlt ab und filtriert nach Zusatz von 1% Tonsil kalt, höchstens bei 40°C. Beurteilt nach der O₂-Alterung 6 Std. 160° lieferten folgende Substanzen Sauerstoff-feste Öle:

- 1) α -Nitroso- β -Naphthol
- 2) 1,8-Naphthylendiamin
- 3) Di-p-tolylthioharnstoff
- 4) Phenthiazin
- 5) β -Thionaphthol
- 6) Anthrachinonyl-2-hydrosulfid (vgl. Sonderblatt).

Diese Körper enthalten also alle 1 oder mehrere aromatische Ringe. Sie besitzen aber, mit Ausnahme von 1) den entscheidenden Mangel, daß die Öle beim Lagern trübe werden, Niederschläge oder gar, wie bei Phenthiazin, dicke Gallerten bilden. Diese Trübungen entstehen auch erfolgter Filtration wieder. Durch 1) wird das Öl unansehnlich schwarzbraun.

Öl aus Crackbenzin. Inhibitorenzusatz.

Inhibitierung von unbehandelten Ölen.

Sehr gute O₂-Beständigkeit erzielt man mit:

1) Phentiazin; die Bildung starker Gallerten wird nur beschränkt durch den Zusatz von Alkoholen, z. B. C₁₃, verhindert oder herabgesetzt.

2) β-Thionaphthol; da dieser Stoff schwächer wirkt, sind 0,5% erforderlich. Setzt man es einem nicht entchlorten Öl zu, so entsteht an einem eingetauchten Kupferstreifen ein dicker brauner Belag, der abblättert. Die Alterungswerte liegen bei einem entchlorten Öl günstiger als bei einem nicht entchlorten. Mit steigendem Zusatz an β-Thionaphthol wird der Stockpunkt verbessert: 0% = - 42° 0,2% = - 43° 0,3% = - 47° 0,5% = - 48°C. Nach 3 Monaten Lagerung im Glas entstand Bodensatz (Nr. 2890).

3) 1% β-Naphthylamin; es schützt nicht allein nach Erhitzen auf 150°, sondern auch 4 Std. auf 280°, wo die Sublimationstemperatur weit überschritten wurde. In beiden Fällen bleibt Öl im Glas 2 Monate klar (Nr. 2899).

4) 1,8-Naphthylendiamin (0,3%); Öl wird undurchsichtig braunrot, setzt aber in 5 Monaten keine festen Stoffe ab (Nr. 2912).

5) 1,2-Naphthochinon.

6) Anthrachinonyl-2-hydrosulfid (0,3%); wird aber trübe.

Die Filtration des inhibitierten Öles kann im allgemeinen nur in der Kälte erfolgen; dies führt mit steigender Viscosität zu technischen Schwierigkeiten; ein Mehrbedarf von 0,1-0,2% Substanz erhöht diese Schwierigkeiten.

Die thermische Stabilität wird durch Inhibitoren nach unsern Beobachtungen nicht beeinflusst.

Die Öle bleiben, wenn sie schon als fertige Produkte inhibitiert werden, klar und lagerfest, wenn gleichzeitig mit dem Inhibitor den Ölen Al Cl₃ zugesetzt wird. Es muß allerdings dann das Gemisch entchlort und gegebenenfalls im Vakuum destilliert werden.

Beispiel: Öl aus Crackbenzin 3277, V₅₀=14,9° wird mit 0,2% Phentiazin-Rohschmelze+0,5% Al Cl₃ 3 Std. auf 150° erhitzt etc. Alterung O₂ 6 Std. 160° ergab: +V₅₀=1% VZ=1;0 H₂O=1,2 ccm, Conradson v/n =0,04/0,06%.

Grundsätzlich einfacher ist es, die Inhibitoren dem Benzin vor der normalen Synthese zuzufügen.