

Oberhausen-Kolten, den 6. Oktober 1944
Cl/So.

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

Ulsynthese nach Aufteilung des Benzins
in schmale Siedestreifen.

III. Teil

Kobaltkreislaufbenzin

Die Aufteilung des Ausgangsbenzins durch Destillation in schmale Siedestreifen und die getrennte Umsetzung dieser Streifen mit $AlCl_3$ gibt die Möglichkeit, einzelne gute oder schlechte Eigenschaften des Öles gegebenenfalls auf bestimmte Kohlenwasserstoffgruppen zurückzuführen und auf der Grundlage dieser Erkenntnisse Spezialöle herzustellen.

Wir behandelten in unserer Berichterstattung bereits:

- I. das Crackbenzin aus Kaltpressöl 11.5.1941
- II. das Crackbenzin aus Dieselöl 16.3.1942

In dem vorliegenden Bericht wenden wir uns nunmehr dem Kobaltkreislaufbenzin zu, so wie es in der Druckversuchsanlage beispielsweise im Versuchsofen 10, 22. Füllung, erzeugt wurde; und zwar handelt es sich um eine Ofenprobe, die innerhalb einer Woche über einem verhältnismäßig jungen Kobaltkontakt nach etwa $1/3$ der Lebensdauer anfiel.

Da bekanntlich bei dem Kreislaufbenzin der Anteil des gebildeten endständigen 1-Olefins mit der fortschreitenden Alterung des Co-Kontaktes, also mit den Produktionstagen wechseln kann, so besteht an sich keine einfache Beziehung zwischen der Siedelage der Benzinfraktion und der Polhöhe des aus ihr hergestellten Öles. Meist liefern die Öfen bezgl. der Polhöhe zunächst höherwertige, in der späteren Produktion schlechtere Öle.

1. Analyse und Reinigung der schmal geschnittenen Benzinfraktionen. Anlage 1

Die OH-Zahlen weisen darauf hin, daß der Alkoholgehalt der ursprünglichen Benzindestillate bei C_9 ein Maximum hat. Hier genügte übrigens die übliche Raffination mit Salzsäurehaltiger Zinkchloridlösung nicht, es mußte noch eine Reinigung mit metallischem Natrium abgeschlossen werden, um eine ungestörte Polymerisation des C_9 zu Öl zu errögen; das Gleiche gilt für C_{10} . Wie so oft beobachtet, machte die Raffination der höchsten Fraktionen besondere Schwierigkeiten

Lichte und deutlicher noch Aruchungsindex zeigen fast ausschließlich tiefere Werte als bei den entsprechenden Crackbenzinfractionen.

Die SI-Zahlen als Anhaltspunkte für den Olefingehalt halten sich, hauptsächlich in den tieferliegenden Fraktionen, wesentlich niedriger, als sie bei Crackbenzin gefunden wurden:

	<u>Kreislaufbenzin</u> Co	<u>Crackbenzin</u> aus Pieselsl	<u>Crackbenzin</u> aus Kaltpresl
C ₇	58 %	76 %	70 %
C ₈	59 %	74 %	70 %

2. Analyse der erhaltenen n-Öle (Rückstandsöle). Anlage 2

Um die Ergebnisse zu sichern, wurden bei jeder Fraktion nicht Einzelsynthesen, sondern Reihen von vier bis sieben Synthesen nacheinander durchgeführt.

Was die Ausbeute an n-Öl 200°D 5 mm Hg betrifft, so fallen die Werte, bezogen auf 100 Olefine im Benzin, bei den beiderseitigen Grenzfraktionen C₆, C₁₃, C₁₄ aus dem normalen Rahmen heraus. Betrachtet man die grundlegenden Zahlen der Synthesen näher, so erhält man als Mittelwert der durchgeführten 4-6 Polymerisationen folgendes Bild:

	<u>C₆</u>	<u>C₁₃</u>	<u>C₁₄</u>
Kontaktöl gebildet	7,- %	2,25 %	3,8 %
Vak. Destillat II	6,6 %	2,- %	2,- %
Restolefine	10,8 %	14,- %	4,- %

Die Gruppe C₆ nimmt also insofern eine Sonderstellung ein, als viel Kontaktöl und reichlich Vak. II gebildet wurde und angesichts der hohen Restolefinegehalte der Umsatz trotz guter Raffination der Benzinfraktion schlecht war.

Die Analyse der Ölgemische ergab:

Die Dichte liegt allenthalben tiefer als bei Crackbenzinölen; eine Beziehung zur C-Zahl, d.h. zur Kettenlänge des Ausgangsbenzins, ist nicht zu erkennen.

Die Viskositätspolhöhe senkt sich von 1,96 bis auf 1,49, der Abstieg ist also nicht so steil wie bei Crackbenzin, Typ Kaltpresl:

	<u>Kreislaufbenzin</u> Co	<u>Crackbenzin</u> aus Kaltpresl
C ₆	1,96	2,01
C ₉	1,67	1,67
C ₁₂	1,57	1,47
C ₁₄	1,49	1,41

Eine Verallgemeinerung dieser Beobachtung ist wohl nicht angängig, da beiderseits nur 1 Benzin aufgeteilt und untersucht wurde.

Der Stockpunkt liegt bei C₆ bis C₈ etwas tiefer; eine einfache Beziehung zur Siedelage der Benzine wird nicht sichtbar. Jedenfalls ergaben lange Ketten wie C₁₂ bis C₁₄ keine Ole mit besonders tiefen Stockpunkten.

Der Conradsontest steigt mit zunehmender Kettenlänge nur wenig - bis 0,7% - an. Hier besteht offensichtlich ein Unterschied gegenüber dem untersuchten Stockbenzin:

	<u>Kreislaufbenzin</u>	<u>Stockbenzin aus</u> <u>Kaltproz. 81</u>
C ₁₂	0,35	0,25
C ₁₄	0,07	0,30

Der Harzasphaltgehalt dagegen nimmt bei beiden Typen mit steigender C-Zahl kräftig zu; die Größenordnung ist dieselbe.

Die Verdampfbarkoit geht in Richtung C₆ - C₁₄ von 9,- % bis auf 2,5 % zurück!

Die Anilinpunkte liegen für die Ole aus Kreislaufbenzin auffallend tief:

	<u>Kreislaufbenzin</u> <u>Sc</u>	<u>Stockbenzin aus</u> <u>Kaltproz. 81</u>
C ₆	126,1	137
C ₁₀	134,4	147,5
C ₁₁	135,6	148
C ₁₃	133	150,5

Zusammenfassung

Ein Kobaltkreislaufbenzin wurde nach Raffination insbesondere mit ZnCl₂ in schmale Fraktionen C₆ bis C₁₄ aufgeteilt. Die aus diesen Streifen hergestellten Ole wurden eingehend analytisch untersucht. Bemerkenswert sind folgende Feststellungen:

Durchgehend niedrige Werte für Dichte und Anilinpunkt; in Richtung C₁₄ geringes Ansteigen des Conradsontest und starke Zunahme des Harzasphaltgehaltes bzw. kräftiger Rückgang der Verdampfbarkoit; keine einfache Beziehung zwischen Stockpunkt und Siedelage des Benzins.

Untersuchung der aus CC-Kreislaufbenzin abgetrennten und gereinigten Siedestreifen.

Von aus der Rückversuchsanlage stammendes, als ziemlich junges Brenzprodukt charakterisiertes CC-Kreislaufbenzin Nr. 102 wurde durch Destillation in schmale Siedefractionen C₆ bis C₁₄ aufgeteilt. Behandlung dieser Fractionen: 1) mit HCl-haltiger ZnCl₂-Lösung reinigen, 2) mit Wasser waschen, 3) mit CaCl₂ trocknen, 4) mit Tensil und Natriumkalk kalt schütteln.

	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
Versuchs-Nr.	3572	3547	3652	3659	3661	3672	3675	3785	3786
a) <u>vor der Reinigung mit HCl-haltiger Zinkchloridlösung</u>									
OH-Zahl	16,9	17	37	44	32,5	26,5	25	18	23,5
b) <u>nach der Behandlung 1 bis 4</u>									
OH-Zahl	0,-	0,-	0,-	0,-	0,-	1,2	0,8	0,5	0,1
d ₂₀	0,684	0,698	0,715	0,731	0,739	0,747	0,757	0,764	0,771
SR-Ziff.	82,9	100,3	130,2	150,4	168,9	193,1	215,2	229,3	249
nd ₂₀	1,3863	1,3966	1,4065	1,4106	1,4172	1,4200	1,4247	1,4292	1,4312
NZ	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,20	0,06	0,11	0,11
VZ	0,45	0,35	0,43	0,35	0,38	-	-	1,83	2,-
SR-Zahl	52	58	59	49	46	45	41	40	32

C₉ und C₁₃ wurden außerdem noch mit Natrium erhitzt, da bei der Synthese das Kontaktsil erhärtete.

Polymerisation der Diacetalolefine 2, bis 14 und Analyse.

Jede Fraktion wurde unter Nidervwendung des erhaltenen Kontakt-
Glas mindestens viermal eingesetzt; Synthese 1 mit 2,5 g Katalysator/
100 Ioncin, die übrigen in der Regel mit 2,5 g Katalysator.
Bedingungen: im allgemeinen 6 Std. 25 - 100°; sonst 12 bis 24
allmählich steigend. 11 und 12 Falt-synthese bei 1 bis 17,
Fr. V heißgefahren.

	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Versuchs-Nr.	3572	3647	3652	3659	3660	3672	3675	3679	3680
Anzahl Synthes.	6	4	5	5	7	5	5	4	4
<u>Analyse der Rückstandsöle 200°D. 5 mm Hg</u>									
Ausbeute je 100 Bz.	35,9	45,8	46,7	40,1	37,-	35,8	35,3	23,1	21,9
Ausbeute je 100 Glef.	69	79	79	82	80	80	86	56	68
d_{20}^{20}	839	842	845	843	842	843	843	844	842
V_{50}^{20}	7,2	11,1	14,1	13,2	11,1	10,1	9,4	8,8	8,4
VP	1,96	1,79	1,67	1,67	1,64	1,61	1,57	1,50	1,49
Flammpunkt	239	242	265	258	257	267	264	252	255
Stockpunkt	-48	-49	-46	-36	-43	-42	-41	-46	-41
Jodzahl	72	34	34	10	11	37	28	37	26
Conradson	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,05	0,05		0,07
Harzasphalt	1,41	2,57	2,25	4,5	4,4	3,11	3,67	5,42	6,64
Verdampfbarkeit	9,-	6,9	3,8	3,3	3,2	3,2	2,3	2,5	2,4
Anilinpunkt	126,1	135	142	138	134,4	135,6	136	133	133