

5,073

Oberhausen-Holten, den 19. Dezember 1944
Cl/3e.

3439-345.01-82

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

Betrifft: Aufteilung der Synthese aus Crackbenzin
in sieben Stufen nacheinander.

Bekanntlich entsteht bei der Polymerisation von Crackbenzin aus den olefinischen Bestandteilen im Ablauf der Synthese nicht durchgehend ein Öl von gleichbleibenden analytischen Eigenschaften. Vielmehr bildet sich als erster Anteil ein Öl, das durch erheblichen Harzasphaltgehalt, ungünstige Polhöhe, schlechten Stockpunkt und hohe Viskosität charakterisiert ist. Wir haben über diese Erscheinung am 25. November Näheres berichtet.

Um diesen Fragenkomplex weiter zu klären und einen tieferen Einblick in das Wesen der Synthese zu tun, schien es uns notwendig, den Ablauf der Polymerisation in sieben Stufen aufzuteilen. Demzufolge wurde dem Benzin siebenmal jeweils nur eine kleine Menge $AlCl_3$ zugesetzt, das erhaltene Polymerisat durch Destillation im Vakuum abgetrennt und das verbleibende Restbenzin, zusammen mit dem bis 150° (5 mm Hg) anfallenden "Vakuumdestillat I" immer wieder mit $AlCl_3$, ohne Kontaktölzugabe, zur Synthese eingesetzt.

Es erschien uns notwendig, das Vakuumdestillat I deswegen dazunehmen, weil es nach unserer Feststellung zur größeren Hälfte aus Restbenzin besteht; wir verwenden zur Vakuumdestillation in der Regel einen normalen Claisenkolben, also eine Destillationsvorrichtung, die keinen Rücklauf hat und deshalb eine nur geringe Trennschärfe besitzt.

An Katalysatormengen verwandten wir:

In der 1. Polymerisationsstufe	0,2 % $AlCl_3$ /100 Bz.
" " 2. - 5.	" 0,4 % " "
" " 6. u. 7.	" 0,8 % " "

5,074

Der Gesamteinsatz an Katalysator betrug also in den verschiedenen siebenstufig aufgeteilten Synthesen 3,4 T. AlCl_3 /100 T. Benzin. Das gebildete Kontaktöl wurde, wie gesagt, nicht mit in die nächste Stufe übernommen, um den Charakter der jeweils gebildeten Öle nicht zu verschleiern. Die Ergebnisse aus fünf, derartig durchgeführten Synthesen sind aus den Anlagen 1 - 3 ersichtlich.

Anlage 1 bringt im Einzelnen für alle sieben Stufen das analytische Zahlenmaterial, das sich ergibt, wenn ein normales, nicht neutralisiertes Crackbenzin des Betriebes in der geschilderten Weise polymerisiert wird. Die Auswertung zeigt Zweierlei: 1) Rechnet man um, wieviel n-Öl bei einem Einsatz von 1 % AlCl_3 /100 Bz. entsteht, so sind diese Verhältniszahlen nicht in allen Stufen gleich; vielmehr nehmen sie in der 6. und 7. Stufe sprunghaft zu, d.h. die ersten anfallenden 11 % Öl benötigen zu ihrer Bildung viel Aluminiumchlorid; mit fortschreitender Umsetzung nimmt dann der Bedarf an AlCl_3 stetig ab bzw. liefert die Einheit Katalysator immer mehr n-Öl. 2) Von Stufe zu Stufe bessern sich Polhöhe, Stockpunkt, Conradson und Harzasphalt bzw. sinken Dichte, Viskosität und Jodzahl.

Die Anlage 2 bestätigt und sichert die soeben beschriebenen bemerkenswerten Ergebnisse; sie bringt in verkürzter Form neben dem Versuch der Anlage 1 eine Stufensynthese mit neutralisiertem Crackbenzin sowie mit der neutralisierten Fraktion 60 - 200°. In allen drei Synthesen führt die Auswertung zu den gleichen Schlüssen 1) und 2).

Unter den Zahlen interessieren besonders folgende:

1 % AlCl_3 liefert				
bei 3833	1. Stufe	8,4 % n-Öl,	6. Stufe	20,7 % = 2,5 fache
3837	"	4,2 "	"	33,7 = 8 "
3838	"	8,1 "	"	56,1 = 7 "

Ob hier Siedegrenzen und Reinheitsgrad des Ausgangsbenzins entscheidend mitsprechen, wollen wir dahingestellt sein lassen. Ein weiterer Hinweis: Die Viskosität V_{50} liegt bei 3837 in der 1. Stufe ganz besonders hoch = 167°E; trotzdem sinkt sie in der 4. Stufe auf 16,1°, in der 6. auf 14,1° ab. -

2,075

Ferner: Das aus der neutralisierten Fraktion 60 - 200° gewonnene Öl hat in der 1. Stufe besonders niedrige Werte für V_{50} , VP, Conradson und Harzasphalt. Vielleicht macht sich hier die erreichte Destillation, das Entfernen der niederen Glieder bei der Viskosität und Polhöhe bzw. das Abtrennen der hochsiedenden Anteile bei Conradson und Harzasphalt geltend.

Die exakte Beantwortung der Frage, ob sich die abweichenden Eigenschaften der zuerst anfallenden 10 % Ölanteile aus Diolefinen, kurzen Ketten oder aus den 2- und 3-Olefinen verschiedener Siedelage ableiten, kann nur erfolgen, wenn die jeweiligen Restbenzine durch Feindestillation aufgeteilt und im Einzelnen untersucht werden. Hierzu war bis jetzt keine Gelegenheit.

Jedenfalls läßt sich die Normalsynthese durch einen Schnitt so aufteilen, daß eine kleine Menge unreines, eine große Menge hochwertiges Öl gewonnen wird. -

Die Anlage 3 bringt noch zwei Versuche mit einem langgelagerten zweiten Benzin; hier liegen die Harzasphaltgehalte besonders hoch. Sonst bestätigen die Zahlenwerte im Allgemeinen die Ergebnisse der Anlage 1 und 2. -

Zusammenfassung

Setzt man einem Crackbenzin die für die völlige Umsetzung der in ihm erhaltenen Olefine erforderliche Menge $AlCl_3$ nicht auf einmal, sondern in sieben Stufen in kleinen Mengen (0,2 - 0,8 % je 100 Benzin) zu und trennt jedes Mal das gebildete Polymerisat ab, so ergeben sich folgende Erkenntnisse:

- 1) Der Verbrauch an $AlCl_3$ ist bei den zunächst anfallenden 10 % Öl besonders groß; er klingt dann in der 6. und 7. Stufe stark ab.
- 2) In den sieben Stufen nehmen die Werte für Dichte, Viskosität, Polhöhe, Conradson, Jodzahl und Harzasphalt stetig ab; der Stockpunkt verbessert sich entsprechend.

2,076

Um einwandfrei die Gründe für dieses Verhalten zu erkennen, wäre es notwendig, die Stufensynthese in der Größenordnung von etwa 50 l durchzuführen. Es bestünde dann auch die Möglichkeit, nicht allein die jeweiligen Restbenzine durch Feindestillation aufzuteilen und genauer zu untersuchen, sondern auch die verschiedenen in den sieben Stufen erhaltenen n-Öle auf ihr Verhalten 1) bei der Alterung, 2) bei hohen Temperaturen sowie 3) im Motor zu studieren.

Dem Bericht entsprechende Versuche mit Kreislaufbenzin sind begonnen, aber noch nicht abgeschlossen.

Blaw

Anlagen

(5,077)
Anlage 1

Synthese aus nicht neutralisiertem Crack-
benzin I in sieben Stufen nacheinander.

Benzin: SEZ = 159,7, Olefine = ca. 70 %

Synthese: Einsatz = Restbenzin + Vakuumdestillat I, Temperatur-
folge = 4 Std. 25°, 1 Std. 40°, 1 Std. 50°, Entchlörung jeweils
bei 50°C.

3833

% AlCl ₃ →	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,8	C,8
Einsatz	Bz	Bz+VI	Bz+VI	Bz+VI	Bz+VI	Bz+VI	Bz+VI
" g-	2500	2427	2331	2219	2133	2043	1553
Olefine/100 Restbz.	70	68	67	66	-	54	11
n-Öl Ausbeute %	1,68	2,64	2,81	2,40	2,40	16,56	27,87
" aus 1 % AlCl ₃ ber.	8,4	6,6	7,-	6,-	6,-	<u>20,7</u>	<u>34,9</u>
" d ₂₀ °	890	882	865	860	860	849	844
" V ₅₀ °E	48,5	38,6	25,-	22,4	14,1	11,9	18,9
" VP	2,22	2,08	1,78	1,79	1,69	1,62	1,50
" Stockpunkt °C	-3°	-13°	-24°	-24°	-	-40°	-44°
" Conradson %	-	0,73	0,11	0,01	-	0,03	0,05
" Jodzahl	116	82	59	53	56	48	33
" Harzasphalt %	-	20,6	13,1	6,9	9,-	-	3,8

2078

Anlage 2

Synthese aus Crackbenzin I
in sieben Stufen nacheinander.

Crackbenzin 3833: es sieden 5 % bis 70°, 50 % bis 172°, 95 % bis 221°.

Synthese: 4 Std. 25°, 1 Std. 40°, 1 Std. 50°

		3833	3837	3838
		39 bis 221° nicht neutral.	39 bis 221° neutralis.	60 bis 200° neutralis.
Einsatz	1. Stufe	Benzin Bz. + Vak. I	Benzin Bz. + Vak. I	Benzin Bz. + Vak. I
	2.-5. "			
	6. "			
AlCl ₃	1. Stufe	0,2 %	0,2 %	0,2 %
	2.-5. "	0,4 %	0,4 %	0,4 %
	6. "	0,8 %	0,8 %	0,8 %
<u>n-Öl 200° 5 mm Hg</u>				
Ausbeute	1. Stufe	1,68 %	0,84 %	1,62 %
	4. "	2,40 %	3,16 %	2,42 %
	6. "	16,56 %	27,- %	44,9 %
aus 1 % AlCl ₃	1. Stufe	8,4 %	4,2 %	8,1 %
	4. "	6,- %	7,9 %	6,1 %
	6. "	20,7 %	33,7 %	56,1 %
V ₅₀	1. Stufe	48,5°	167,-°	34,2°
	4. "	22,4°	16,1°	22,2°
	6. "	11,9°	14,1°	17,6°
VP	1. Stufe	2,22	2,60	1,95
	4. "	1,79	1,69	1,68
	6. "	1,62	1,56	1,57
Stockpunkt	1. Stufe	- 3°	+ 5°	- 9°
	4. "	-24°	-33°	-24°
	6. "	-40°	-	-35°
Conradson	2. Stufe	0,73 %	0,29 %	0,17 %
	4. "	0,01 %	0,06 %	0,10 %
	6. "	0,03 %	-	0,01 %
Jodzahl	1. Stufe	116	99	-
	4. "	53	56	69
	6. "	48	43	44
Harzasphalt	2. Stufe	20,6 %	14,2 %	11,4 %
	4. "	6,9 %	5,3 %	-
	6. "	-	2,5 %	2,9 %

5,079

Anlage 1

Synthese aus Crackbenzin II
in sieben Stufen nacheinander.

Crackbenzin 3683, es sieden 5 % bis 87°, 50 % bis 163°, 95 % bis 224°.

Synthese: 4 Std. 25°, 1 Std. 40°, 1 Std. 50°.

3776

-3825

		65 bis 224° nicht neutralis.	60 bis 200° neutralisiert
Einsatz	1. Stufe	Benzin	Benzin
	2.- 5. "	Restbz.+ Vak.I	Restbz. + Vak. I
	6. "	" "	" "
AlCl ₃	1. Stufe	0,2 %	0,2 %
	2.- 5. "	0,4 %	0,4 %
	6. "	0,8 %	x) 0,8 %
<u>n-Öl 200° 5 mm Hg</u>			
Ausbeute	1. Stufe	0,96 %	1,44 %
	4. "	4,- %	3,88 %
	6. "	31,28 %	-
" aus 1% AlCl ₃	1. Stufe	4,8 %	2,9 %
	4. "	10,- %	9,7 %
	6. "	39,1 %	-
V ₅₀	1. Stufe	107,-°	76,3°
	4. "	15,3°	15,8°
	6. "	16,4°	-
VP	1. Stufe	2,90	3,04
	4. "	1,77	1,68
	6. "	1,58	-
Stockpunkt	2. Stufe	-19°	-24°
	4. "	-32°	-33°
	6. "	-40°	-
Conradson	1. Stufe	2.St. 0,85 %	1,55 %
	4. "	0,10 %	0,04 %
	6. "	0,01 %	-
Jodzahl	1. Stufe	121	150
	4. "	57	53
	6. "	42	-
Harzasphalt	1. Stufe	44,5 %	34,- %
	4. "	4,8 %	-
	6. "	2,5 %	-

x) ob. Schicht verunglückt.

2,080

41A

Olefinthese aus Crackbenzin

Herstellung hochviscoser Rückstandsöle unter Kontaktölvorlage in Reihenherthesen.

Als Ausgangsmaterial diente ein an Methylbenzin besonders armes Crackbenzin: Hauptdaten: 5 % siedend 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-Einsatz, 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°C	78 %	84 %	89,4 %	89,5 %
Brightstock ca.				
Brightstock/100 Bz.	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 (Nr. 3616), bei 3 % Katalysatoreinsatz sogar auf etwa 25°E (Nr. 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.