

den 28. Januar 1938.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL/Go/Atz.

Herrn Professor Martin,
" Dr. Hagemann,
" Direktor Alberts.

250
23.1.38

Ölsynthese bei 150°C mit verschiedenen Crackbenzinfraktionen. Untersuchung der Restbenzine.

In einer Reihe von Einzelversuchen wurden bei Reaktions-temperaturen, die von 50 bis 150°C während der 12-stündigen Umsetzungs-dauer stufenweise in festgelegten Zeitabständen ansteigen, verschiedene Crackbenzinfraktionen polymerisiert. Verwendet wurden folgende Fraktionen:

- 1) das gesamte Crackbenzin von 30 bis 190°C siedend,
- 2) die Fraktion bis 140°C,
- 3) die Fraktion über 140°C,
- 4) die hauptsächlich Buten und Pentan enthaltende Leichtbenzinfraktion, die mit Kondensatbenzin bezeichnet ist.

Das Ausgangsbenzin wurde bei der Cracking der Kogasinfraktion von 220 bis 300°C erhalten (Versuch 5, September 1937). Bei der Synthese wurde als Katalysator Kontaktöl aus dem Versuchsbetrieb in einer Menge von über 50 % des Benzines verwendet. In den Tabellen I und II sind sämtliche Versuchsdaten zusammengestellt, aus denen sich folgendes ergibt:

Zu 1) Zum Unterschied von der nach dem ROH-Verfahren üblich ausgeführten Synthese, bei der die Polymerisationstemperaturen üblich nicht höher als 100°C gewählt werden (s. Versuch 300/15), fällt bei der Umsetzung bis 150°C weniger Schmieröl an dagegen werden die leichter siedenden Polymerisationsprodukte in grösserer Menge gebildet.

Versuch	300/1	300/2	300/10	300/11	Ø-Wert
Benzin bis 200°C	28 %	25 %	34 %	25.5%	28 %
Dest. " 370°C	31.5	28	28.5	34	30
Schmieröl	39.6	46.2	36.7	40	40

bei Umsetzungen mit Gesamterackbenzin bis 150°C.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Die Umsetzungen im Temperaturbereich bis 100°C ergeben mit Crackbenzinen, die in dem gesamten Siedebereich bis 200°C eingesetzt werden, folgende Durchschnittswerte an:

Benzin bis 200 °C	13 %
Destillat bis 370°C	23 %
Schmieröl	62 %

Zu 2) Bei der Polymerisation der über 140°C siedenden Benzinfraktion bilden sich in grösseren Anteilen die Kohlenwasserstoffe mit mittlerem bzw. niedrigem Molekulargewicht; der Destillationsanteil bis 200°C erhöht sich auf 38 - 40 %, ebenso der Anteil bis 370°C, während die Ölmenge nur noch 20 % beträgt.

Zu 3) Die Polhöhe der Öle ist auch abhängig von der Polymerisationstemperatur während der Synthese. Massgebend wird die Polhöhe der Öle von der Molekulargrösse der Olefine im Benzin bestimmt. Je niedriger der Siedebereich des Ausgangsbenzins gewählt wird, um so höher steigt die Polhöhe der gebildeten Öle (vgl. die Polhöhe der über 240°C bei 3 - 4 mm Hg zurückbleibenden Öle).

Zu 4) Die in Gegenwart von Kondensatbenzin gebildeten Öle haben eine höhere Polhöhe als die Produkte, die aus den "reinen" Benzinfraktionen polymerisiert werden.

Zu 5) Die aus Kondensatbenzin hergestellten Öle zeigen in den verschiedenen Siedebereichen unterschiedliche Polhöhen. Die über 240°C im Vacuum siedenden Öle haben eine höhere Polhöhe.

Zu 6) Die durch die Umsetzungen bei 150°C gebildeten Öle sind gegenüber den bis 100°C hergestellten Produkten therm stabil. (Nur eine Bestimmung wurde ausgeführt, da Herr Clar durch ähnliche Versuche den Nachweis geführt hat.)

Zu 7) Die Polymerisationsreaktionen verlaufen bei 150°C fast vollständig. Mit Ausnahme der Umsetzungen mit Kondensatbenzin liegen die Werte der Olefingehalte in den Restbenzinen über 12 Vol%.

Zu 8) Die Untersuchung der Restbenzine auf Siedelage, Olefingehalte und der Dichten (bei 20°C) in Verbindung mit den Oktanzahlbestimmungen der Fraktionen bis 150°C von den einzelnen Polymerisationen zeigt folgendes Bild:

a) Die Oktanzahl liegt bei den Restbenzinen über 35, die in Gegenwart von Kondensatbenzin gebildet wurden. Eine Ausnahme

macht das Restbenzin, das aus der Fraktion über 140°C mit Kondensatbenzin hergestellt worden ist. (vgl. Versuch 300/8, 300/10 mit 300/7 und 300/1.)

b) Die Dichten der Restbenzinfractionen mit Oktanzahl über 50 liegen etwas höher als die zum Vergleich angegebenen Dichten der n-Paraffine oder der Fraktionen mit gleichem Olefingehalten, die nicht in Anwesenheit von Kondensatbenzin gebildet wurden. (vgl. Versuch 300/10 mit 300/1 und 300/15 oder 300/8 mit 300/7).

c) Eine Erklärung für Erhöhung der Oktanzahl und der Dichten kann in einer teilweisen Isomerisation gesucht werden. Man kann sich vorstellen, dass das Aluminiumchlorid die Butane oder Pentane des Kondensatbenzins mit den normalen Olefinen zu verzweigten Paraffinen verkettet. (vgl. Angabe der Dichten der iso-Paraffine, die Herr Dr. Kolling aus Literatur zusammengestellt hat.)

Anlage: 2 Tabellen

- 1 Zusammenstellung der Siedeanalysen der Ausgangsbenzine
- 1 Beilage.

Das aus den Versuchen 5 und 6 des Schmierölversuchsbetriebes erhaltene Restbenzin wurde in 3 Fraktionen unterteilt:

Fraktion I bis 100°C
" II " 120°C
" III " 140°C.

Von den 3 Fraktionen wurde bestimmt:

	<u>D₂₀</u>	<u>Olefingehalt</u>	<u>Oktanzahl</u>	
Fraktion I	0.694	19 Vol%	56	
" II	0.698	18 "	53	n. Research-Methode
" III	0.702	18 "	51.5	

~~Die Polymerisation des Crackbenzins, das aus der Kogasinfraction 220 bis 300°C hergestellt war, ist in Gegenwart von Kondensatbenzin vorgenommen worden. Die Dichtewerte der Restbenzinfraction von 80 bis 120°C liegen höher als die durch Olefingehalt von 20 % berechneten Werte.~~

Siedeanalysen der Frakt. III	Temperaturgebiet	Dichtewerte			Olefingehalt Vol%
		d. Frakt.	n-Paraff. in 20% Olef.	in Paraff.	
10 % 45°C	40- 60°C	0.641	0.644	0.649	18
20 " 50 "	60- 80 "	0.664	0.664	0.659	19
30 " 55 "	80-100 "	<u>0.682</u>	<u>0.683</u>	<u>0.687</u>	21
40 " 60 "	100-120 "	<u>0.705</u>	<u>0.698</u>	<u>0.705</u>	19
50 " 67 "	120-140 "	<u>0.714</u>	0.711	0.720	18

Weitere Messungen aus dem Schmierölbetrieb:

Restbenzin bis 150°C	Oktanzahl nach Research-Methode
1) aus Versuch 8 (Crackung von "Schützöl" über 300° siedend)	49
2) aus Versuch 9 (Crackung von "Dieselöl" über 220 bis 300° siedend)	51

Die Synthese ist bei diesen Versuchen mit Kondensatbenzin in einer Menge von 15 % (teilweise bis 25 %) durchgeführt worden. Die Resultate sprechen für Entstehung von iso-Benzinen. Die Restbenzine aus dem halbtechnischen Betrieb zeigten Oktanzahlen von 30 bis 35 bei einem Olefingehalt bis 20 Vol%. Die Umsetzungen des Crackbenzins wurden ohne Kondensatbenzin ausgeführt.

Analysendaten des Ausgangsbenzins.

(hergest. in Versuch 5, Sept. 37)

$D_{20} = 0.718$, Olefingehalt = 77 Vol%.

<u>Siedemenge</u>		<u>Olefine Vol%</u>		<u>Dichte bei 20°</u>	
bis 50°C	9 Vol%	bis 50°C	-	0.642	(0.639)
" 70 "	16 "	50-70 "	77	0.660	0.649
" 90 "	24 "	70-90 "	82	0.680	0.669
" 110 "	35 "	90-110 "	82	0.705	0.686
" 130 "	47 "	110-130 "	86	0.720	0.702
" 150 "	58 "	130-150 "	82	0.732	0.715
" 170 "	70 "	150-170 "	80	0.741	0.725
" 190 "	85 "	170-190 "	65, u. 190°	0.750	0.737
" 210 "	96 "	190-210 "	41 Rückst.	-	0.747) x)

x) In Klammern gesetzt die Dichten der normalen Paraffine.

Analysendaten der Fraktionen bis und über 140°C

a) Fraktion bis 140°C.

b) Fraktion über 140°C

<u>Siedeanalyse Vol%</u>		$D_{20} = 0.701$	<u>Siedeanalyse: Siedebeginn 115°</u>	
bis 50°C	17		bis 120°C	2 Vol%
" 70 "	30	" 130 "	8 "	
" 90 "	47	" 150 "	38 "	
" 110 "	67	" 170 "	58 "	
" 130 "	87	" 190 "	78 "	
" 150 "	97	über 190 "	18 "	

Olefingehalt = 80 V%
Olefingehalt = 68 V%

Analysendaten des Kondensatbenzins.

Siedeanalyse:

unter 20°C	45 Gew. %
" 30 "	60 "
" 40 "	70 "
" 50 "	75 "
" 60 "	78 "
" 70 "	89 "

Olefingehalt = 80 Vol%

000952

~~000953~~

Ol - Synthese bis 150°C v. verschiedenen Krackbenzinfractionen.

Blatt F.

Versuchsbezeichnung.	Gesamtkrackbenzin (ohne Kondensatbenzin)		Umsetzung d. 100°C mit demselben Benzin	Benzinfraction über		Benzinfraction über 145°C + Kondensatbenzin in Verhältnis 1:1			
	300/1	300/2	300/15	300/3	300/4	300/5	300/6		
Kontaktmenge bzw. Kontaktölmenge	5 kg Kontaktöl aus dem Betrieb + 100g AlCl ₃	5,6 kg Kontaktöl aus dem Betrieb + 100g AlCl ₃	5 kg Kontaktöl aus dem Betrieb + 100g AlCl ₃	5 kg Kontaktöl aus dem Betrieb + 100g AlCl ₃	5,7 kg Kontaktöl aus dem Betrieb + 100g AlCl ₃	5,7 kg Kontaktöl + 100g AlCl ₃	6,3 kg Kontaktöl + 100g AlCl ₃		
Krackbenzinmenge	10 kg	10 kg	10 kg	10 kg	10 kg	5 kg / 5 kg	5 kg / 5 kg		
Siedegrenzen	30 - 190°C	30 - 190°C	30 - 190°C	über 140°C - 200°C	über 140°C - 200°C	über / Kondensatbenzin	über / Kondensatbenzin		
Umsetzungstemperaturen und Reaktionszeit	2 St/50°C 2 St/100°C 8 St/150°C	50°C 100°C 150°C	3 St/50°C 3 St/80°C 6 St/100°C	2 St/50°C 2 St/100°C 8 St/150°C	50°C 100°C 150°C	50°C 100°C 150°C	50°C 100°C 150°C		
Obere Schicht	9,5 kg	9,8 kg	9,8 kg	9,8 kg	10,1 kg	9,7 kg	9,8 kg		
Kontakt n. Umsetzung	5,6 kg	5,8 kg	5,2 kg	5,7 kg	5,7 kg	6,1 kg	6,3 kg		
Probedestillation.									
Menge	398 g	400 g	390 g	386 g	387 g	394 g	385 g		
Destillat bis 200°C	111 g	98 g	51,5g	147 g	160 g	134,7g	140g		
% vom Einsatz	28%	25 %	13,2%	38%	40,6%	34%	36,3%		
Dichte bei 20°C	0,722	0,720	0,720	0,725	0,730	0,716	0,710		
Olefine	7,5 Vol%	10 Vol%	12 Vol%	9 Vol%	10 Vol%	7,5 Vol%	7,5 Vol%		
Destillat bis 370°C	125 g	111 g	89,5 g	153,3 g	161,5g	158,7 g	137,5 g		
% vom Einsatz	31,5%	28%	23%	39,6%	42%	40%	35,7%		
Ol (Anteil über 370°C)	157,5g	184,5g	242 g	84 g	62 g	100 g	106 g		
% v. Einsatz	39,6%	46,2%	62,0%	21,8%	16,1%	25,5%	27,6%		
Ol-Beschaffenheit:									
Dichte 20°C	0,869	0,865	0,850	0,852	0,852	0,858	0,861		
Viskosität V ₅₀	8,2°E	6,2°E	8,46°E	5,41°E	5,27°E	6,17°E	5,61°E		
Viskositätspolhöhe	1,9	1,85	1,85	1,60	1,58	1,79	1,81		
Flammpunkt	235°C	220°C	225°C	220°C	225°C	223°C	220°C		
Ol-Untersuchung:									
Ol über 240°C bei 3 mm Hg.	12,3°E V ₅₀ erhitzt auf 325°C (im Öl gemessen) 94% thermostabil			D ₂₀ 0,852 V ₅₀ 7,64°E V.P.H. 1,61		0,851 11,50°E 1,72			
Restbenzin - Untersuchung									
Standardanalyse bis	Olefingehalt	Vol%		Vol%		Vol%		Vol%	
		50°C	70°C	50°C	70°C	50°C	70°C		
50°C	50 - 70°C	5%	-	3%	-	-	-	5%	
70°C	70 - 90°C	8%	8%	8%	-	-	-	11%	
90°C	90 - 110°C	12%	5%	17%	10%	4%	-	19%	
110°C	110 - 130°C	21%	5%	22%	12%	9%	-	23%	
130°C	130 - 150°C	31%	-	31%	10%	14%	-	29%	
150°C	150 - 170°C	41%	-	51%	6%	21%	4%	34%	
170°C	170 - 190°C	55%	-	75%	-	32%	8%	48%	
190°C	190 - 210°C	68%	-	89%	-	60%	5%	70%	
210°C	210 - 230°C	86%	-	96%	-	92%	-	95%	
230°C	230 - 250°C	95%	-	-	-	98%	-	-	
Dichte bei 20°C	Dichte der n-Paraffin	/		/		/		/	
Bis 50°C	50°C	-	-	-	-	-	-	-	-
70°C	70°C	0,655	-	0,672	-	0,672	-	0,655	-
90°C	90°C	0,649	-	0,689	-	0,685	-	0,669	-
110°C	110°C	0,669	-	0,687	-	0,685	-	0,689	-
130°C	130°C	0,686	-	0,702	-	0,702	-	0,708	-
150°C	150°C	0,702	-	0,717	-	0,717	-	0,721	-
170°C	170°C	0,715	-	0,728	-	0,734	-	0,735	-
190°C	190°C	0,725	-	0,730	-	0,734	-	0,738	-
210°C	210°C	0,737	-	0,740	-	0,741	-	0,738	-
230°C	230°C	0,747	-	0,750	-	0,747	-	0,746	-
Research-Oktan-Zahl der Benzinfraction bis 150°C	35		35		30		35		-

00095-3

Öl-Synthesen bei 150°C in verschiedenen Krackbenzinfractionen.

Blatt II.

Versuchsbezeichnung.	Benzinfraktion bis 140°C		Benzinfraktion bis 140°C und Kondensatbenzin		Gesamtbenzin und Kondensatbenzin		Kondensatbenzin		
	300/7	300/8	300/9	300/10	300/11	300/12	300/13	300/14	
Kontaktmenge bzw. Kontaktölmenge	6,5 kg Kontaktöl in Versuch 300/6 + 100 g AlCl ₃	6,2 kg 100g AlCl ₃	6,6 kg 100g AlCl ₃	7,0 kg +100g AlCl ₃	7,2 kg 100g AlCl ₃	7,2 kg 100 g AlCl ₃	7,1 kg 100g AlCl ₃	7,4 kg 100g AlCl ₃	
Krackbenzinnmenge	10 kg	5 kg	5 kg	5 kg	5 kg	5 kg	10 kg	10 kg	
Siedegrenzen	bis 140°C	bis 140°C	Konden- satben- zin	Konden- satben- zin	bis 190°C	Konden- satben- zin	Konden- satben- zin	Konden- satben- zin	
Umsetzungstemperatur u. Reaktionstemp.	2 St 50°C 2 St 100°C 8 St 150°C	50°C 100°C 150°C	50°C 100°C 150°C	50°C 100°C 150°C	50°C 100°C 150°C	50°C 100°C 150°C	50°C 100°C 150°C	50°C 100°C 150°C	
obere Schicht	10,2 kg	9,7 kg	9,7 kg	9,9 kg	10,1 kg	10,2 kg	9,8 kg	9,7 kg	
Kontakt n. Umsetzung	6,2 kg	6,6 kg	7,0 kg	7,2 kg	7,2 kg	7,1 kg	7,4 kg	7,8 kg	
Probedestillation-Menge	389 g	387 g	385 g	385 g	394 g	390 g	378 g	386 g	
Destillat b. 200°C	133 g	132 g	143 g	132 g	100 g	119 g	153 g	147 g	
% v. Einsatz	34,2%	34,1%	37%	34%	25,3%	30,5%	40,5%	38%	
Dichte bei 20°C	0,683	0,692	0,693	0,695	0,702	0,689	0,685	0,683	
Olefingehalt	10 Vol%	10 Vol%	10 Vol%	12 Vol%	7,5 Vol%	16 Vol%	30 Vol%	28 Vol%	
Destillat bis 370°C	127,5g	116 g	136 g	110 g	135 g	153,2 g	127 g	153 g	
% v. Einsatz	32,75%	30%	35,3%	28,5%	34%	39,2%	33,5%	39,6%	
Öl (Anteil über 370°C)	126,5g	136 g	105 g	141 g	159 g	117 g	95 g	84 g	
% v. Einsatz	32,55%	35,3%	27,3%	36,7%	40%	30%	25%	21,8%	
Öl-Beschaffenheit:									
Dichte 20°C	0,868	0,858	0,859	0,860	0,858	0,860	0,861	0,862	
Viskosität	6,09 E	6,7 E	7,3 E	7,8 E	6,9 E	7,9 E	7,5 E	8,2 E	
Polymer	2,05	2,08	2,10	1,98	1,92	2,24	2,28	2,35	
Flammpunkt	210°C	228°C	225°C	223°C	225°C	2,34°C	230°C	225°C	
Öl-Untersuchung:									
Öl über 240°C bei 4 mm Hg	D ₂₀ 0,856 V ₅₀ 8,5°E	0,858 10,5°E	—	0,859 9,5°E	—	—	0,865 9,8°E	—	
	V.P.H 1,98 Flpkt 27,5	2,10 278°C	—	1,95 275°C	—	—	2,59 278°C	—	
Restbenzin Untersuchung									
Siedeanalyse bis	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	
Olefingehalt									
50°C	bis 50°C	11%	15%	8%	10%	16%	36%	20%	
70°C	50 - 70°C	25%	26%	10%	21%	48%	50%	23%	
90°C	70 - 90°C	38%	39%	12%	32%	68%	60%	30%	
110°C	90 - 110°C	55%	57%	10%	38%	72%	66%	32%	
130°C	110 - 130°C	66%	69%	15%	50%	80%	70%	38%	
150°C	130 - 150°C	75%	78%	11%	60%	84%	80%	44%	
170°C	150 - 170°C	85%	89%	8%	70%	88%	90%	47%	
190°C	170 - 190°C	95%	94%	—	81%	96%	96%	40%	
210°C	190 - 210°C	—	—	—	93%	—	—	—	
230°C	210 - 230°C	—	—	—	—	—	—	—	
Dichte n. Paraffin									
20°C									
bis 50°C	0,639	0,637	0,634	—	0,640	0,638	0,639	Dichte in Paraffin	
50 - 70°C	0,649	0,654	0,655	0,655	0,652	0,660	0,663	—	
70 - 90°C	0,669	0,677	0,681	0,681	0,677	0,690	0,695	0,658	
90 - 110°C	0,686	0,693	0,702	0,702	0,697	0,713	0,715	0,678	
110 - 130°C	0,702	0,708	0,716	0,716	0,712	0,725	0,728	0,696	
130 - 150°C	0,715	0,719	0,727	0,727	0,727	0,737	0,740	0,712	
150 - 170°C	0,725	0,729	0,736	0,736	0,738	0,747	0,750	0,727	
170 - 190°C	0,737	0,740	0,744	0,744	0,748	0,754	0,758	0,740	
190 - 210°C	0,747	0,750	—	0,750	0,752	0,760	0,762	—	
Research-Oktan-Zahl d. Benzinfraktion bis 150°C	33	51	—	50	48	63	69,5	—	