

Oberhausen-Holten, den 3. Juni 1938

Abt. HL. Cl./Tm.

91

Verw. III.  
Tab. Nr. 1808  
Eing. P. C. 3 P.

Herrn Professor Martin,

Herrn Dr. Hagemann,

Herrn Direktor Alberts,

Herrn Dr. Goethel,

je besonders.

Versuche über die Verbesserung der Ölausbeute durch  
Nachbehandlung der oberen Schicht.

I. Einleitung

Bei der Synthese von Schmieröl aus ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltendem Benzin, Krackbenzin u. dgl. fällt neben der spezifisch schwereren, das  $AlCl_3$  enthaltenden unteren flüssigen Phase die relativ leichtere, aus Restbenzin und Ölen bestehende sogenannte obere Schicht an. Diese obere Schicht wird durch Destillation a) bei normalem Druck b) im Vakuum = 3-5 mm Hg in die verschiedenen Produkte Benzin, leichter siedende Öle und Rückstandsöl aufgeteilt. Zur Bewertung der erhaltenen Produkte dienen einmal die anfallenden Mengen dann die Viscositäten, bezogen auf  $50^\circ C$  ( $V_{50}$ ).

Es erhebt sich nun die Frage, ob man durch geeignete Nachbehandlung der abgetrennten oberen Schicht mittels  $AlCl_3$  oder deren Molverbindungen die Polymerisations- und Kondensationsreaktionen gleichsam fortsetzen und dadurch Ausbeute und Qualität der erhaltenen synthetischen Öle verbessern kann.

Das Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche (Anlage 1-3) bildete eine im Versuchsbetrieb des Hauptlaboratoriums aus Krackbenzin gewonnene normale obere Schicht, deren Olefinbilanz auf eine bereits erfolgsweitgehende Umsetzung der ungesättigten Anteile hinweist, sodass man bei der Nachbehandlung lediglich durch Polymerisation der kleinen Mengen noch vorhandener Olefine keine wesentliche Steigerung der Ölausbeute erwarten kann.

II. Nachbehandlung bei  $180^\circ C$ .

Die Ergebnisse der Versuche, die im Autoklaven, mit der gesamten oberen Schicht oder nach Entfernung des Restbenzins, mit 5 g  $AlCl_3$  bei einer Behandlungsdauer von 4 Std. durchgeführt wurden, sind aus

Durchschrift

Anlage 1 ersichtlich.-

Die = 100 gesetzte obere Schicht ist hier mengenmässig aufgeteilt  
in

- a) Restbenzin
- b) Vak. Destillat bis 100°
- c) " 100 - 150°
- d) " 150 - 200°
- e) Rückstandsöl bei 200°

Die sich bei der Nachbehandlung neu bildende Kontaktschicht ist als Verlust zu werten und muss durch Verschiebung der obigen Anteile zum mindesten kompensiert werden, wenn diese Operation einen praktischen Wert haben soll. Wie die Zahlen zeigen, tritt in beiden Versuchen eine Vermehrung des Benzinanteils und eine Verminderung des Vakuumrückstandes ein. Letzterer sinkt von 78 auf 67 und 61 %. Die Aufteilung der viscosen Produkte (Punkt 2 a) ergibt eine Verschiebung von den höherviscosen zu den niedrigviscosen Ölen. Dabei bleibt die Viscosität der durch die obigen Temperaturgrenzen charakterisierten Öldestillate b, c, d unverändert; bei dem Rstdsöl sinkt sie merklich herunter. Das Arbeiten bei 180° hat also nicht eine Steigerung der Viscosität, sondern im Gegenteil eine Herabsetzung, verbunden mit Krackung zur Folge.

Überraschenderweise erfährt der Anteil des Restbenzins an ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine nur geringfügige Verminderung. Wohl erfahren die Öle eine thermische Stabilisierung, die aber hier nicht zur Discussion steht.

Die weiteren Versuche wurden deshalb auf eine wesentlich tiefere Temperatur verlegt.

### III. Nachbehandlung bei 70° C

Die Ergebnisse sind den Anl. 2 und 3 zu entnehmen. Wird die obere Schicht, gegebenenfalls nach Abdestillieren des Restbenzins 8 Std. mit 5 % AlCl<sub>3</sub> gerührt, so tritt auch hier ein Rückgang der Ölanteile (Rückstand für Vakuum) ein, und zwar von 78 auf 65 und 62 % (Anl. 2). Dieser Rückgang entsteht durch die Bildung von neuem Kontaktöl, deren Mengen ganz erheblich höher liegen als bei 180°. Desgleichen vermindert sich die Ausbeute an höher viscosen Rstdsöl, während die Verteilung der verschiedenen Ölprodukte wohl unverändert dieselbe bleibt. Andererseits nimmt die Viscosität der Destillate 100 bis 150° und 150 bis 200° sowie des Rstdsöles zu. Aber dieser Effekt wird, wie gesagt, erkaufte durch eine beträchtliche, mengenmässige Einbusse. Wir stellen

also fest, dass  $\text{AlCl}_3$  bei  $70^\circ \text{C}$  eine gewisse polymerisierende, bei  $180^\circ$  eine aufspaltende Wirkung hat.

Begegnet man der schädlichen Nebenwirkung des frischen  $\text{AlCl}_3$  aus den Ölprodukten Kontaktöl zu bilden, dadurch, dass man diese Substanz in gebrauchter Form von vorneherein zusetzt, so tritt auch bei 8 Std. Wirkungsdauer (Anl. 3) keine Veränderung in der Zusammensetzung der oberen Schicht nach Menge und Qualität ein. Auch das Verhalten gegen Sauerstoff bei  $140^\circ$  ist unverändert d.h. die Öle bleiben nur wenige Minuten stabil.

#### IV. Ergebnis.

Die Nachbehandlung der oberen Schicht mit frischem  $\text{AlCl}_3$  bringt keine wirtschaftlichen Vorteile. Mengenmässig schadet die Neubildung von Kontaktöl; nur ein Teil der im Restbenzin noch vorhandenen an sich geringen Olefinmengen bildet neues Öl. Unter diesen Umständen ist die beobachtete Viscositätserhöhung, die bei  $70^\circ \text{C}$  eintritt, zu gering. Bei  $180^\circ$  Nachbehandlungstemperatur setzt bereits Krackung unter Rückbildung von Benzin ein.

Anlagen

Nachbehandlung einer oberen Schicht, evtl. nach  
Entfernung des Benzins, mit  $AlCl_3$  bei  $130^\circ C$ .

1. Versuch : Nachbehandlung der gesamten ob. Schicht im Autoklav
2. Versuch : vor Nachbehandlung Restbenzin abdestillieren.

	Ausgangs- schicht	Nachbehandlung mit $AlCl_3$ $130^\circ$ obere Schicht	Benzin entfer- nen
1) Aufteilung der gesamten Ausgangsmenge	-	5% $AlCl_3$ 4 Std.	5% $AlCl_3$ 4 Std.
Kontaktöl - Zunahme	-	6,3	7,2
Gewichtsverlust	-	1,3	0,7
Restbenzin	21,9	25,2	30,8
"    Chlorine je 100 Rbz	19 %	12 %	-
Rstd. für Vakuum	78,1	67,2	61,3
Vak. Destillat bis $100^\circ$	13,1	15,4	10,8
"    100-150	4,1	6,1	6,-
"    150-200	5,4	7,6	7,6
Vak. Rstd. $200^\circ$	54,5	38,1	36,9
2) Vakuumdestillate			
a) Aufteilung			
Destillat bis $100^\circ$	16,3	22,9	17,7
"    100-150	5,2	9,1	9,8
"    150-200	8,2	11,3	12,4
Rstd. $200^\circ$	69,8	56,7	60,1
	100,-	100,-	100,-
b) $N_{50}$			
Destillat bis $100^\circ$	1,03	1,04	1,05
"    100-150	1,13	1,13	1,19
"    150-200	1,49	1,48	1,51
Rstd. $200^\circ$	3,9	7,6	8,-
Durchschnitt			

Nachbehandlung einer oberen Schicht, evtl. nach  
Entfernung des Benzins, mit  $AlCl_3$  bei  $70^\circ C$ .

1. Versuch = Nachbehandlung der gesamten ob. Schicht im Autoklav
2. Versuch \* vor Nachbehandlung Restbenzin abdestillieren.

	1	2
	Ausgangs- schicht	Nachbehandlung mit $AlCl_3$ $70^\circ$ Obere Schicht Benzin entferne
1) Aufteilung der gesamten Ausgangsmenge	-	5% $AlCl_3$ 8 Std. 5% $AlCl_3$ 8 Std.
Kontaktöl - Zunahme	-	16,2 14,3
Gewichtsverlust	-	0,1 0,1
Restbenzin bis $205^\circ D$	21,9	18,5 23,5
" Olefine je 100 Rbz.	19 %	10 % 19 %
Rstd. für Vakuum	78,1	65,2 62,1
Vak. Destillat bis $100^\circ$	13,1	12,3 9,4
" 100 - $150^\circ$	4,1	3,6 3,3
" 150 - $200^\circ$	6,4	6,8 4,6
Vak. Rstd. $200^\circ$	54,5	42,4 44,4
2) Vakuumdestillate		
a) Aufteilung		
Destillat bis $100^\circ$	16,8	18,9 15,2
" 100 - $150^\circ$	5,2	5,5 5,4
" 150 - $200^\circ$	8,2	10,5 7,5
Rstd. $200^\circ$	<u>69,8</u>	<u>65,1</u> <u>71,9</u>
	100,-	100,- 100,-
b) $V_{50}^8$		
Destillat bis $100^\circ$	1,03	1,04 1,04
" 100 - $150^\circ$	1,13	1,21 1,23
" 150 - $200^\circ$	1,49	1,62 1,61
Rstd. $200^\circ$	8,9	12,1 12,3

Nachbehandlung einer oberen Schicht mit  
Kontaktöl + AlCl<sub>3</sub> bei 70° C

Die obere Schicht wurde mit 2 % Kontaktöl + etwas AlCl<sub>3</sub> bei 70° erhört

Ausgangs  
schicht 2% Ktöl + 0,5% AlCl<sub>3</sub> 2% Ktöl + 1% AlCl<sub>3</sub>  
3Std. 70° 8Std. 70° 3Std. 70° 8 Std. 70°

1) Aufteilung der gesamten oberen Schicht

Kontaktöl-Zunahme	-	1,-	0,5	3,9	3,1
Gewichtsverlust	-	0,-	0,6	0,-	0,8
Restbenzin bis 170° D.	16,1	17,4	14,2	20,8	12,7
" Olefine je 100 Restbz.	12 %	11 %	10 %	10 %	8 %
<u>Rstd. für Vakuum</u>	<u>83,9</u>	<u>81,1</u>	<u>84,3</u>	<u>74,2</u>	<u>82,8</u>
Vak. Destill. bis 100°	11,2	10,7	12,5	6,8	11,-
" 100 - 150°	7,1	7,-	7,2	6,2	8,-
" 150 - 200°	10,3	10,1	10,2	11,7	8,9
<u>Vak. Rstd. 200°</u>	<u>55,1</u>	<u>53,1</u>	<u>53,9</u>	<u>49,3</u>	<u>54,5</u>

2) Vakuumdestillate  
a) Aufteilung

Destillat bis 100°	13,6	13,3	15,0	9,1	13,4
" 100 - 150°	8,6	8,7	8,5	8,4	9,6
" 150 - 200°	12,2	12,5	12,2	15,9	10,9
<u>Rstd. 200°</u>	<u>65,6</u>	<u>65,5</u>	<u>64,3</u>	<u>66,6</u>	<u>66,1</u>
	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-

b) V<sub>50</sub> —

Destillat bis 100°	1,03	1,03	1,03	1,05	1,02
" 100 - 150°	1,19	1,16	1,21	1,17	1,15
" 150 - 200°	1,62	1,58	1,65	1,58	1,54
<u>Rstd. 200°</u>	<u>10,8</u>	<u>10,3</u>	<u>11,5</u>	<u>11,5</u>	<u>9,85</u>