

den 19. März 1938.

104

Herrn Professor Martin,

" Dr. Hagemann,

" Betriebsdirektor Alberts,

" Dipl.-Ing. Wilke,

" Dr. Goethel.

je besonders.

Syntheseveruche mit raffiniertem Krackbenzin.

Das in der Ruhrbenzin grosstechnisch gewonnene, als Treibstoff dienende Krackbenzin wird, um ihm seine Neigung zur Harzbildung zu nehmen, dadurch "raffiniert", daß man es in Dampfform über aktivierte Bleicherde (Granosil) leitet. Von der Seite der Schmierölerzeugung gesehen, erhebt sich die Frage, welchen Einfluss eine derartige Vorbehandlung und Refinement eines olefinreichen Krackbensins auf die Gewinnung und die Eigenschaften des Öles hat. Vielleicht gelingt es, die größere Gum-Stabilität des Ausgangsmaterials auch auf die Polymerisationsprodukte zu übertragen und ein Öl zu erzeugen, das sich durch grössere thermische Beständigkeit (Blockzahl) und geringere Alterungsneigung (air min.-Test) auszeichnet. Ein Fortschritt allerdings wird nur dann erreicht, wenn die guten Ergebnisse der bisherigen, normalen Synthese wie niedrige Polhöhe, hohe Ausbeuten an Rückstandsöl, geringer Anfall in Destillatölen (Vorpolymerisat) erhalten bleiben.

Die nachfolgenden Syntheseveruche gehen von dem Krackbenzin aus, das in dem zur halbtechnischen Schmierölanlage-Laboratorium gehörenden Ofen erzeugt wird; sie schliessen sich also an die Arbeiten an, über die wir am 9.2.38. berichteten. Dieses Krackbenzin wurde verdampft und in einem vertikal angeordneten elektrisch beheizten Glasrohr in der Richtung von oben nach unten über Granosil stabilisiert. Am unteren Ende des etwa 250° heißen Rohres sammelte sich eine hochsiedende, dunkelrotgrüne Flüssigkeit (Harzöl) an. Die unten seitlich austretenden Benzindämpfe ergaben nach der Kondensation durch Wasserkühlung eine farblose, beim Stehen im Licht sich wieder gelblich färbende Flüssigkeit. Diese diente den nachfolgenden Syntheseveruchen.

Synthesversuche der Anlage 1.

a) mittlere Temperatur, 2,5 bis 5 % $AlCl_3$.

Bei den zunächst hier aufgeführten Reihen wurde im ersten Ansatz mit reichlicheren Mengen $AlCl_3$ Kontaktöl gebildet und das gebildete Kontaktöl nach Zugabe kleiner $AlCl_3$ Mengen noch 2 mal mit frischem, bei 175° abgeschnittenem, raffiniertem 80 bis 88 % Olefine enthaltenden Benzin umgesetzt. Trotz einer Steigerung des $AlCl_3$ -Einsatzes von 2,5 auf 3,5 im ersten Ansatz war die Ausbeute an Schmieröl überraschend schlecht. Selbst mit 5 % $AlCl_3$ ergab der Einzelversuch 2219 nur 17,3 % Rückstandsöl; höchstens die Hälfte des olefinischen Ausgangsmaterials konnte zur Polymerisation gebracht werden. Und alle gebildeten Öle zeigten eine wider Erwarten große Polhöhe von 2,23 - 3,05. Ähnliches gilt für die Umsetzung von Siedefractionen.

b) höhere Temperatur, 5 % $AlCl_3$.

Erst die Steigerung der Temperatur auf 117° im Autoklav, bei 5 % $AlCl_3$ ermöglicht die Polymerisation alter Olefine (96 %). Die zuletzt auf der Anl. 1 aufgeführten Versuche 2209/1 und 2 zeigen die erheblichen Unterschiede in dem Verhalten von raffiniertem und unraffiniertem Krackbenzin gleichen Olefingehaltes :

Bei raffiniertem Benzin: 36 % dünnes Rückstandsöl von schlechter Polhöhe, die gleiche Menge Destillatöle (2209/2 u. 4)

Bei unraffiniertem Benzin: 56 % höher viscoses Schmieröl von guter Polhöhe, nur 1/6 dieser Menge an Destillatölen (2209/1).

c) Thermische und chemische Stabilität.

Untersucht man die erhaltenen Öle im Block bzw. nach der air min - Methode, so ergibt sich Folgendes: lt. Spalte "Block 325" bricht bei 4 untersuchten Ölen 2129/1, 2154/3, 2162/2, 2162/3 die Viscosität bis auf 44,54, 70 und 49 % des Anfangswertes zusammen.- Auch der air min.-Test ist nicht verbessert :

Öl aus unraffin. Bz. 2209/1 V50 = + 138 %
" " raffin. " 2209/2 V50 = + 199 %

Synthesen der Anlage 2.

a) Peroxydgehalt.

Aus den bisherigen Versuchen dieser Arbeit ist klar ersichtlich, daß das Krackbenzin durch die Vorbehandlung in der Gasphase Veränderungen erfährt, die sich für die Umsetzung mit $AlCl_3$ als ungünstig erweisen. Wie die 3 ersten Versuche der Anl. 2 dartun, ist nicht etwa der Grund für die Verschlechterung in der Zersetzung an sich günstig wirkender Peroxyde zu suchen. Denn erstens erleidet bei unraffiniertem Benzin, dem man Anilin als Reduktionsmittel aussetzte, Ausbeute und Qualität des Oles keinen Rückgang (2209/3), zweitens wirkt eine längere Luftbehandlung nicht verbessernd auf raffiniertes Benzin (2232 gegen 2209/2). Eine nachträgliche Analyse zeigte übrigens für beide Benzin-Formen den gleichen Peroxydgehalt.

b) Zugabe von Parzöl.

Das bei der Dampfphasenbehandlung anfallende Polymerisat (Parzöl) konnte vielleicht Stoffe enthalten, die der Polymerisation und Kondensation der Olefine förderlich sind. Sein Zusatz zum unraffinierten Ausgangsmaterial brachte jedoch keine Ausbeutesteigerung an gebildeten Rückstandsöl (2140).

c) Exakter Vergleich bei einer Siedefraktion.

Aus einem bestimmten Krackbenzin wurde vor und nach der Granosilraffination in der gleichen Destillierkolonne die Siedefraktion 50-70° herausgeschnitten und synthetisiert. Die charakteristischen Ergebnisse nach der Raffination Verminderung der Clausbeute, Verschlechterung der Polhöhe, Vermehrung des anfallenden Oldestillates- werden bestätigt. (2240/1 gegen 2)

d) Thermische und chemische Stabilität.

Wie bei Anl. 1 sind die Blockzahlen (vgl. Anmerkung unter Anl. 2) nicht verbessert. Was die air min. Werte betrifft, so ergab der Vergleich:

Ol aus unraff. Fraktion 50-70° V50 = + 172 %
" " raffin. " " V50 = + 202 %

Einfluß der Raffination auf das Ausgangs-Krackbenzin.

Vergleicht man das olefinreiche Ausgangsbenzin vor und nach der Raffination, so ergibt sich in bezug auf den Gesamtgehalt an Olefinen kein merklicher Unterschied; beide Formen enthalten etwa 88 %. Wie Anlage 3 zeigt, tritt wohl in der Siedelinie insofern eine kleine Verschiebung ein, als die niederen Fraktionen vermindert erscheinen und der bei 187° verbleibende Rückstand von 1,5 auf 5% zunimmt. Auch die Verteilung der Olefine ist etwas verschoben; es sieden von den gesamten vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen :

	<u>unraffin.Bz.</u>	<u>raffin.Bz.</u>
bis 70 ° C	25,2 %	21,6 % der Olefine
" 110 °	53,9 %	51,8 %
" 150 °	82,- %	78,9 %

Diese Verschiebung ist also geringfügig und erfolgt in einer Richtung, die keine Erklärung für die Verschlechterung der Viscositätspolhöhe ermöglicht.-

Wichtig dagegen ist die Feststellung Anl.4, daß raffiniertes Benzin mit AlCl₃ versetzt, trotz gleicher Gehalte an Ungesättigten sich weniger aufwärmt als das unraffinierte Benzin. Wie das obere Kurvenbild der Anl.4 zeigt, steht das Raffinat thermisch zwischen dem normalen Krackbenzin und Polymerbenzin.

In die gleiche Reihenfolge ordnen sich bei den 3 Kohlenwasserstoffgemischen nicht allein die Ölausbeuten, sondern auch die Polhöhen. Auch der Grad der Aufspaltung der Ölsubstanz bei der Nachbehandlung mit AlCl₃ scheint sich in dieses Schema zu fügen. Es handelt sich also hier um tiefere Beziehungen zwischen den verschiedenen Formen synthetischer Öle.

Das untere Kurvenbild der Anl.4 zeigt dagegen die Gleichheit der verschiedenen Benzine gegenüber der Zumischung von P₂O₅ haltiger Schwefelsäure.

Synthese mit Stundenproben bei unraffiniertem
und raffiniertem Krackbenzin.

a) Verlauf und Produkte der Synthese.

In einem exakten Vergleich wurde eine bestimmte Probe Krackbz. vor und nach der Raffination mit verhältnismässig wenig $AlCl_3$ d.h. unter Vermeidung übersteigter Umsetzungsbedingungen der Synthese unterworfen. Stündlich entnommene Proben zeigten (Anl. 5) den grossen Unterschied im Ablauf der Synthese bezw. in Menge und Charakter der erhaltenen Ole. Bei gewöhnlichem Krackbenzin bestand bereits nach 1 1/2 Std. die erhaltene obere Schicht zu 49 % aus Polymerisat, ein Wert, der beim Raffinat erst nach 6 1/2 Std. erreicht war (Spalte a der Anl. 5). Desgleichen war das Raffinat bei 70° C in gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen nach 6 1/2 Std. nur zur Hälfte umgesetzt, während dieser hälftige Umsatz mit normaler Benzin bereits nach 1 1/2 Std. erreicht wurde. (Spalte b)

Die erhaltenen Ole zeigen die oben beschriebenen charakteristischen Unterschiede in Ausbeute, Viscosität und Polhöhe d.h. trotz unveränderter Clefingehalte bildet sich viel weniger und dünneres Öl; und die Empfindlichkeit der Viscosität gegen Temperatursteigerung (Polhöhe) hat zugenommen.

b) Reaktionsfähigkeit der Restbenzine.

Als Anhaltspunkt für die Reaktionswilligkeit der Clefine, hochmolekulare Körper zu bilden, dient uns die Erwärmung, die bei der Zugabe von 1 g feingepulvertem $AlCl_3$ zu 20 cm³ unverdünntem Benzin auftritt. Untersucht man bei den Stundenproben nach Abdestillieren vom Polymerisat die Restbenzine, so zeigen alle Raffinatproben eine bedeutend geringere Neigung, sich zu erwärmen als die Stundenproben, die aus der Synthese mit normalem Krackbenzin stammen. Auf der Anl. 6 ist das Verhalten der Benzinanteile aus den 3 ersten Stundenproben ersichtlich. Es bedeutet hier

Nr. 1 Restbenzin aus oberer Schicht nach 1/2 Std. normales Bz. Versuch		
" 2	" 1 1/2	2217 "
" 3	" 2 1/2	"
Nr. 1' Restbenzin aus oberer	" nach 1/2 Std. raffin. Bz. Versuch	
" 2'	" 1 1/2	2218 "
" 3'	" 2 1/2	"

Die Kurven sind umso bemerkenswerter, als es sich in allen 6 Fällen um Benzine handelt, die die gleichen Gehalte an Clefinen=85% zeigen.

Durchschrift

Von besonderem Interesse für die Klärung der Frage, wie sich der Ablauf der Synthese vollzieht, ist weiterhin die Feststellung, daß nicht etwa zu Beginn der Synthese die höchste Aufwärmung des Benzins erfolgt, die dann mit Fortschreiten der Polymerisations- und Kondensationsvorgänge abklingt. Vielmehr liegt für das normale Bz. das Maximum bei Probe 2 (nach 1 1/2 Std.) und die Aufwärmung erfolgt dann im steilen Temperaturanstieg. Für das Raffinat ist sogar erst nach 2 1/2 Std. das Maximum der Reaktionsfähigkeit erreicht, und die Kurven bleiben flach. Das Verhalten beider Reihen ist also grundsätzlich verschieden, der Eingriff in die stofflichen Eigenschaften des Krackbenzins durch die "Raffination" demnach tief. Die beiderseitigen weiteren Proben 4-7 und 4'-7' geben dann mit $AlCl_3$ eine stetig verminderte Erwärmung.

c) Reinigung der oberen Schicht mit NH_3 .

Übrigens ließ sich die obere Schicht bei Versuch-2217 wie mit Wasser, Soda, Tonsil so auch ohne Nachteile oder Schwierigkeiten mittels Ammoniakgas und Tonsil bleichen.

Discussion der Vorgänge bei der Raffination.

Wenn auch auf Grund der enttäuschenden Ergebnisse die Granosilraffination als technische Massnahme bei der Erzeugung von synthetischem Öl nicht mehr in Frage steht, so erscheint es doch theoretisch wichtig, den Vorgängen bei der Dampfphasenbehandlung nachzugehen.

Die wesentlichsten Feststellungen sind, daß die Reaktionsfähigkeit der Ausgangsolefine stark nachgelassen und die Polhöhe der Öle eine beträchtliche Verschiebung erfahren hat. Es bleibt immer noch möglich, daß über Granosil Stoffe zerstört oder abgetrennt werden, deren Anwesenheit die Polymerisation und Kondensation begünstigen. Diese Annahme erklärt jedoch nicht die Veränderung der Polhöhe. Wie wir in unserem Bericht vom 6.1.38 ausführten, gibt die Polhöhe nicht

allein eine zahlenmäßige Beziehung zwischen Viscosität und Temperatur, sondern auch eine strenge Beziehung zwischen η und Ausgangsolefinen. Eine Änderung der Polhöhe bei einem bestimmten Benzin kann nur durch strukturelle Änderung der Olefine erklärt werden. Die gleichen Erscheinungen beobachtet man beim A Kohle Benzin: Das gewinnbare η hatte z.B. (Vers. 2227) eine Polhöhe von 3,0; leitet man dieses Benzin dagegen vor der Synthetisierung als Dampf über Granosil, so steigt die Polhöhe von 3,0 auf 3,30. Die Polhöhe ist also ein Test auf die Struktur.

Da über die Konstitution der verschiedenen Benzine noch keine definitiven Erkenntnisse vorliegen, so erscheint eine eindeutige Erklärung verfrüht. Wahrscheinlich besteht die Strukturveränderung (Jomerisation) in der Verschiebung der Doppelbindung von dem Ende der geraden Kette zur Mitte hin. In der Abtlg. Dr. Dahms konnte 90 % iges α -Hepten über Granosil in fast 100 %-iges μ -Hepten überführt werden.

Auch das Verhalten des Benzins als Treibstoff macht eine konstitutionelle Veränderung (Umlagerung) wahrscheinlich. Denn nach der Raffination nimmt die Octanzahl erheblich zu.

Es bleibt die Frage, ob nicht an Stelle des Granosils andere Stoffe verwandt werden können, die auf das Krackbenzin reinigend wirken, ohne die sonstigen guten, das Krackbenzin vor allen anderen Ausgangsmaterialien auszeichnenden Eigenschaften zu beeinträchtigen. Gelingt dies nicht, so bleibt die Aufgabe, entweder durch Führung der Synthese, Einflussnahme auf den Kontakt oder aber durch Nachbehandlung das synthetische η weiter zu veredeln.

P. Baum

Anlagen.

Syntheseveruche mit raffiniertem Krackbenzin.

Benzin	Bedingungen der Synthese		erhaltenes Rückstandsöl bei 3 mm HG, Siedtemp.	Ausbeute %	Polhshe Block %	Vakuumdestillat %	in 100 Ausgangsbestandteilen	Olefine nicht umgepödet, von Olefinen	Versuchs Nr.
bis 175°	2,5 % Al ₂ O ₃	11 Std. bis 80°	250 Fl.	13,4	44	27,8	80	45	2129/1
"	0,5 "	" 80° Reihe	"	13,3	-	17,4	80	59	"
"	0,5 "	" 80°	"	3,9	-	25,3	80	57	"
"	3,5 "	" 11 "	"	5,9	-	17,6	88	63	2154/1
"	1,5 "	" 50°	250 Fl.	8,6	-	14,-	88	68	" 2
"	1,5 "	" 50° Reihe	"	15,3	54	18,3	88	56	" 3
"	5 "	" 11 "	12,9	17,3	-	22,9	88	48	2219
Fz. bis 95°	3,6 "	" 14 "	200 D.	6,5	-	-	-	-	-
95 "	3,6 "	" 50°	250 Fl.	9,6	-	16,4	90	57	2162/1
über 145°	3,6 "	" 80°	"	32,2	70	24,6	89	20	" 2
bis 175°	5 "	" 11 "	8,-	18,6	49	24,3	87	36	" 2
"	5 "	" 5 "	8,5	35,7	-	35,4	88	4	2209/2
langsam raffin.	"	" 117° Autoklav 200 D.	7,45	36,-	-	38,-	88	4	2209/4
Vergleich 5 unraffiniert	"	" 117° Autoklav 200 D.	16,5	56,4	-	10,7	88	2	2209/1

Einige Synthesen besonderer Art.

Ausgangs-Krack-Benzin	Bedingungen der Synthese	erhaltenes bei t	Hückstandsöl V 50	Ausbeute %	Polhöhe	d 20°	Öldestillat %	nicht umgesetzte von 100 Olefinen	Verb. Nr.
Unraff. Bz. mit 1 cm Anilin versetzt	5% AlCl ₃ 5 Std. 117° C Autoklav	200° D	12,3	60,5	1,80	0,851	14,5	4	2209/3
Raffin. Bz. 7 Std. Kalt mit Luft behand.	agl.	"	6,7	39,7	2,15	0,853	32,7	5	2232
Raffin. Bz. normal	agl.	"	8,5	35,7	2,22	0,854	35,4	4	2209/2
Unraff. Bz. 100 T. + 7,8 T. Polymerisat aus Turm	2,5% AlCl ₃ 11 Std. bis 80° Refinkühler	250° Fl.	13,5 +	66,7	1,80	0,852	12,2	5	2140
Unraff. Bz. normal	2,5% AlCl ₃ 11 Std. bis 65° Refinkühler	"	21,3	63,7	1,74	0,852	9,8	6	2134/1
Raffin. Bz. Fraktion 50 - 70°	5% AlCl ₃ 11 Std. bis 70° Autoklav	200° D.	9,7 0	47,1	2,24	0,851	25,2	5	2240/1
Unraffin. Bz. Fraktion 50 - 70°	agl.	"	13,7 0	58,8	2,09	0,855	18,7	2	2240/2

2140 + Therm. Stabilität 325° = 51 %
 2240/1 0 " " 325° = 60 %
 2240/2 0 " " 325° = 54 %

Anlage 3

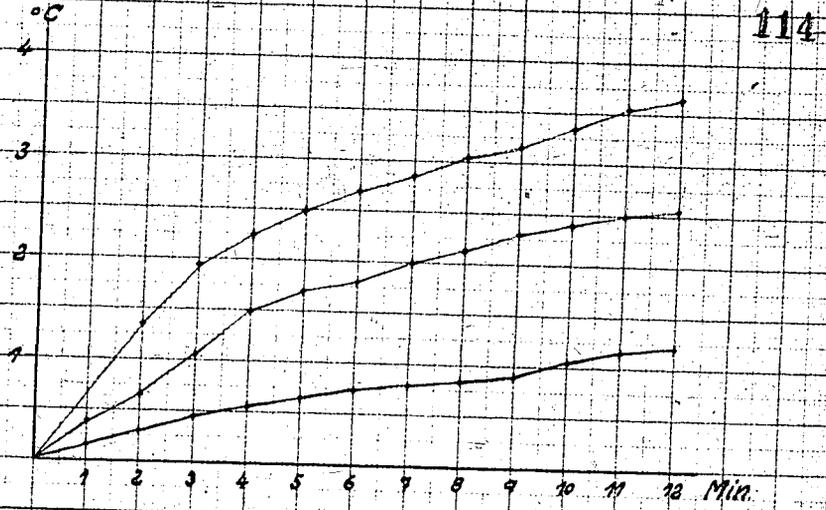
Vergleich raffiniertes und unraffiniertes Krackbenzin.

Das unraffinierte Krackbenzin 0 bis 175° D. wurde vor bzw. nach der Raffination im Grayturm (Gasphase) in einer Wiedmerkolonne aufgeteilt und nach Kattwinkel auf Olefine untersucht. Das unraff. sowie raff. Bz. enthält 88 % Olefine.

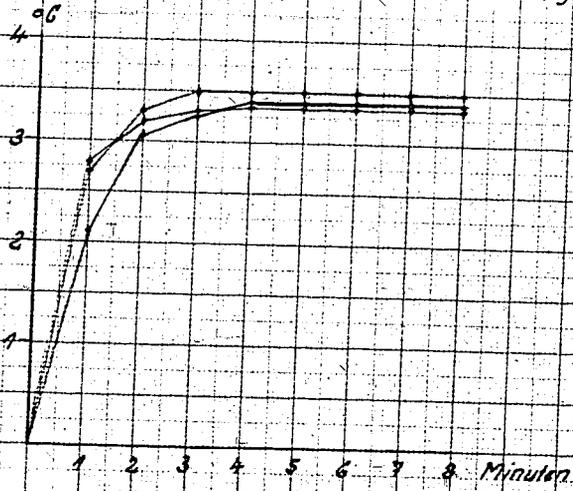
Temperatur Dämpfe	Siedefractionen		Gehalt d. Fraktionen an Olefinen		Verteilung der Olefine 88-100	
	unraff.	raff.	unraff.	raff.	unraff.	raff.
20 - 40°	7,4	5,1	85	88	7,2	5,1
40 - 50	13,9	9,5	85	83	13,5	9,2
50 - 60	19,4	15,1	90	86	19,1	14,6
60 - 70	25,6	22,2	88	88	25,2	21,6
70 - 80	32,2	29,3	91	95	32,-	29,2
80 - 90	40,5	34,9	94	91	40,9	35,-
90 - 100	47,2	43,8	93	92	47,9	44,-
100- 110	53,-	51,2	92	94	53,9	51,8
110- 120	59,8	58,2	91	93	60,9	59,2
120- 130	68,-	64,5	91	92	69,4	65,8
130- 140	74,2	71,3	88	94	75,5	73,-
140- 150	80,5	77,-	90	92	82,-	78,9
150- 160	86,2	83,-	88	91	87,7	85,1
160- 170	90,5	88,-	86	84	91,9	89,9
170- 180	96,2	92,-	78	79	97,-	93,5
180- 187	98,5	95,-	72	72	99,-	96,-
Rückstand	100,-	100,-	62	73	100,-	100,-

Wärmetönung verschiedener Benzine mit $AlCl_3$ u. H_2SO_4

I) 20 cm^3 Benzin + $1\text{ g } AlCl_3$, Temperaturerhöhung gemessen in 100 cm^3 Wasser.



II) 2 cm^3 Benzin + 20 cm^3 Persulfatige Schwefelsäure, gemessen in 100 cm^3 Wasser.



- = Unraffiniertes Krackbenzin
- = Raffiniertes Krackbenzin
- = Polymerbenzin UOPC

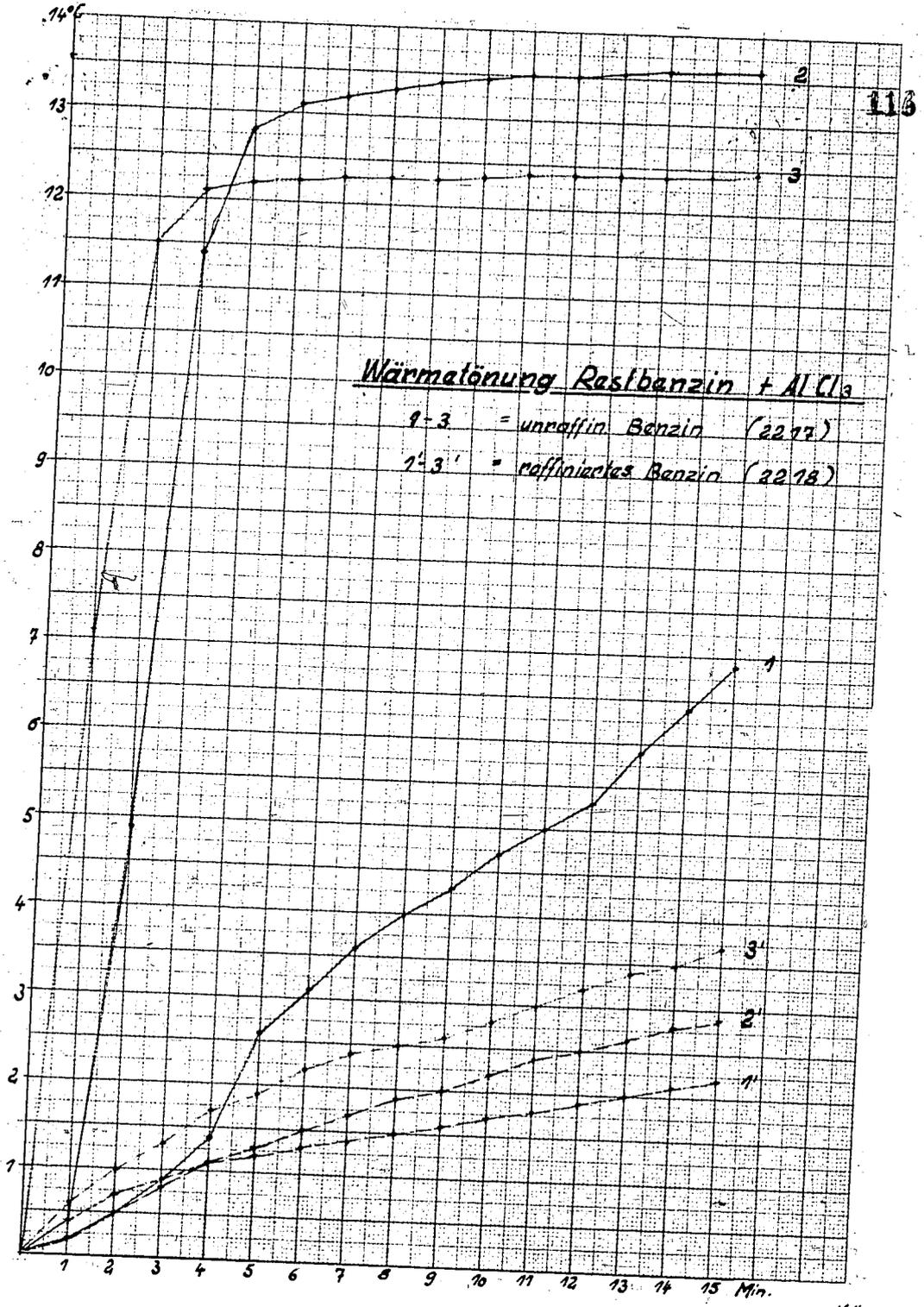
Syntheseablauf bei unraffiniertem und raffiniertem
Krackbenzin.

Am Rückflusskühler wurde Krackbenzin mit 2,5 % AlCl₃ bei 70° C
6 1/2 Std. lang umgesetzt. Stündliche Probenahme.

Probe Nr.	2217 unraffiniertes Benzin 88 % Olefine		2218 raffiniertes Benzin 88 % Olefine	
	a	b	a	b
a bedeutet Siederück- stand der oberen Schicht bei 175° D- Polymerisate	1) nach 1/2 St. 32 %	35 %	18 %	20 %
	2) " 1 1/2 " 49	51	24	26
	3) " 2 1/2 " 58	59	33	34
	4) " 3 1/2 " 69	73	34	41
b bedeutet umgesetzter Anteil der Olefine in %	5) " 4 1/2 " 70	80	38	43
	6) " 5 1/2 " 77	88	39	44
	7) " 6 1/2 " 83	92	48	52

erhalten je 100 T. obere Schicht :

Destillatöl 200° D.	15,6 %	25,1 %
Rückstandsöl 200° D.	61,8 %	12,9 %
" Dichte 20°	0,855	0,853
" V 50	21,2°	7,64
" V Polhöhe	1,75	2,27
" V Index	106	81
" Flammenpkt.	265°	2 28°



113