

Herrn Professor Martin,

Herrn Dr. Hagemann,

je besonders

Betr.: Einige Versuche über die Darstellung höchstviscosen
Öles aus unraffiniertem Krackbenzin.

Einleitung.

In der nachfolgenden Arbeit berichten wir an Hand einiger Versuchsreihen über die Bedingungen, unter denen Rückstandsöle von maximaler Viscosität aus unraffinierten, in der Versuchsanlage des Laborat. hergestellten Krackbenzin gewonnen werden. Diese Rückstandsöle wurden durch Destillation bei 200° (Dampf) und 5 mm Hg erhalten. Es ist dabei an eine Ausbeute von mindestens 50 % und an eine Polhöhe mittlerer Grössenordnung - etwa 1,8- gedacht; bekanntlich treten diese beiden Voraussetzungen dann ein, wenn in der Synthese praktisch die gesamten im Benzin vorhandenen olefinischen Bestandteile bei der Ölbildung beteiligt sind. Die hier gesuchte maximale Viscosität bezieht sich also nicht auf den Grenzfall, wo bei ganz kurzen, vorzeitig abgebrochenen Synthesen, gleichsam im ersten Stoß, nur die niedrig siedenden Olefine in geringen Ausbeuten (z.B. 10 %) Öle von extrem hohen Viscositäten liefern. Diese ersten Öle sind bekanntlich durch eine hohe Polhöhe von über 2,0 charakterisiert.-

Es ist beabsichtigt, in einer späteren Versuchsgruppe die Bedingungen zu studieren, unter denen möglichst niedrigviscose Rückstandsöle in der Synthese anfallen.

1.) $AlCl_3$ als Katalysator.

Für die nachfolgenden Versuche wurde lediglich frisches $AlCl_3$ als Katalysator verwandt und die Frage, ob und in wie weit ein Teil des $AlCl_3$ durch die mehrfach verwandte Molverbindung (Kontaktöl) ersetzt werden kann, der Einfachheit halber zunächst beiseite gelassen. Nach den Ergebnissen der nachfolgenden Reihe ist jedenfalls, bei den gewählten Bedingungen mit Kontaktöl, ein Absinken der anfänglichen hohen Viscosität festzustellen :

Bedingungen für jede Synthese: 4 Std. 20°, dann 4 Std. 40°, dann
4 Std. 60°

1. Umsetzung	5% AlCl ₃	ohne Kontaktöl	V ₅₀ = 30° E
2. " "	Zugabe von 1,4% "	+ Kontaktöl aus 1 "	= 37,5
3. " "	1,35% "	+ " "	2 " = 29,8
4. " "	1,35% "	+ " "	3 " = 19,8
5. " "	1,35% "	+ " "	4 " = 14,4

2.) Variieren des AlCl₃-Einsatzes.

Gemäß Anlage 1 wurden Mengen von 3, 5, 7 oder 9 % AlCl₃ als Katalysator eingesetzt. Innerhalb dieser Spanne ändert sich bei den gewählten Synthesebedingungen (11 Std. 65° C) die Viscosität und Ausbeute des Rückstandsöles nicht; d.h. 3 % AlCl₃ genügen zur Gewinnung eines hochviscosen Öles von 25-26° E in guter Ausbeute = 61 - 64 %. Die Polhöhe liegt bei 1,80, also sind praktisch alle im Benzin vorhandenen olefinischen Homologen in die Polymerisations- und Kondensationsvorgänge eingetreten; es verbleibt ein geringer Benzinrest, der nur etwa 4 - 5 % der in die Synthese eingebrachten ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthält.

Beachtlich ist, daß die Erhöhung der AlCl₃-Menge über 3 % hinaus den Anfall an dünnen Öldestillaten zurückdrängt; je mehr AlCl₃ eingesetzt wird, umso mehr steigt lt. Anl. 1 das Mengenverhältnis von Rückstandsöl zu dem bis 200° anfallenden Vakuumdestillat.

3.) Variieren der Temperatur.

Nach den Erfahrungen des technischen Betriebes und Versuchslaboratoriums ergeben im allgemeinen heißgefahrene Synthesen dünnere Öle. Wir erhielten z.B. früher :

<u>Synthesetemperatur</u>	<u>V₅₀ des Rstöles</u>
60° C	18,3° E
70°	16,8°
117°	14,0°
150°	11,7°
180°	11,3°

Die Reihe verweist also auf das Temperaturgebiet unter 60° C, wenn eine maximale Viscosität angestrebt wird. Da mit fallender

Temperatur die Schwierigkeit zunimmt, die an sich exotherm verlaufenden Polymerisationsvorgänge im Betrieb zu steuern, wird wohl + 15° C als die äußerste Grenztemperatur anzusehen sein. - Die Ergebnisse einer von 15 bis 65° angesetzten Reihe sind aus Anl. 2 ersichtlich. Wie erwartet, ergibt die bei 15° C unter sorgfältiger Eiskühlung durchgeführte Umsetzung das Öl von höchster Viscosität (31,6° E); gleichzeitig aber verlangsamt die niedere Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit derart stark, daß innerhalb 11 Std. eine Ausbeute von nur 48,1 % erreicht wird. Es verbleibt deshalb ein erheblicher Benzinrest von 34,6 %.

Die Zugabe des Kontaktes erfolgte für Versuch 1 (15°) bei der Synthesetemperatur, sonst für Nr. 2 - 5 bei etwa 25° C. Es erklärt sich daraus vielleicht die Konstanz der Viscosität bis 40° Arbeitstemperatur. Die Ausbeute dagegen steigt in diesem Temperaturgebiet 15 - 40° rasch an.

4.) Gestaffelte Zugabe des Katalysators.

Das $AlCl_3$ bzw. die sich zu Beginn der Synthese bildenden Molverbindungen erfahren mit dem Ablauf der Synthese gewisse chemische Veränderungen (HCl Abspaltung, Harzbildung etc) die, namentlich bei höheren Temperaturen, die Wirksamkeit beeinträchtigen könnten, besonders wenn es sich um die Herstellung hochviscoser Öle handelt. Eine gestaffelte Zugabe von neuem $AlCl_3$ in kleineren Mengen könnte also eine Steigerung der Viscosität zur Folge haben. Ein in dieser Richtung durchgeführter Vergleich zeigt lt. Anl. 3, dass bei 40° C durch eine einmalige Synthese (1) diese Schädigung des Kontaktes wohl noch nicht eintritt, also durch gestaffelten $AlCl_3$ -Zusatz (2) die Viscosität nicht weiter erhöht werden kann. Das Öl hatte $V_{50} = 26,9$; die übrigen Zahlenwerte wie Restbenzin, Vakuumdestillat, Menge Rückstandsöl sind praktisch bei 1 und 2 Anl. 3 gleich.

5.) Variieren der $AlCl_3$ - Menge und Zeit bei 15° C.

a) $AlCl_3$ - Menge.

Die Versuchsreihe der Anl. 4 wurde bei 15° C und einer Dauer von 8 St gefahren. Verwendet man das $AlCl_3$ in einer Menge von 5 %, so beträgt die Ausbeute an Rstdsöl nur 42,9 % bei einer Polhöhe von 1,8.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eben bei 15° zu gering. Ein ähnliches Ergebnis (48,1%) brachte der Versuch 1 der Anl. 2. Die Polhöhe 1,79 weist auf normales Öl hin. Wird jedoch die $AlCl_3$ -Menge auf 2 und 1 % erniedrigt, so werden nur noch die reaktionsfähigen Olefine umgesetzt, und es bilden sich in kleineren Mengen zähe Öle mit extrem schlechter Polhöhe:

	<u>2 % $AlCl_3$</u>	<u>1 % $AlCl_3$</u>
Rstdsöl Menge	22,5 %	10,5
V_{50}	<u>35,2</u>	<u>97,8</u>
V Polhöhe	2,1	2,6

b) Dauer

Erhöht man die Umsetzungsdauer über 8 Std. hinaus bis 32 Std. so steigt lt. Anlage 5 die Viscosität der bis 200° (D.) abdestillierten Rückstandsöle in die Größenordnung von etwa 40° E; bei der Destillation derartig extrem hochviscoser Öle muß man mit einer verhältnismässig erheblichen Streubreite rechnen. Die hier beobachtete Zunahme der Viscosität erscheint bei der tiefen Temperatur von 15° C durchaus wahrscheinlich. Wissen wir doch aus anderen Versuchen, dass selbst bei 60° C noch ein fertiges Öl seinen V_{50} - Wert um 2° E steigert, wenn es längere Zeit mit $AlCl_3$ gerührt wird.-

Was die Ausbeute betrifft, so liegt dieser Wert für die Öldestillate für alle Synthesen der Anl. 4 und 5 auf der gleichen Höhe von etwa 10 % d.h. die Menge Öldestillate, die sich in 8 Std. gebildet hat, nimmt im weiteren Verlauf der Synthese nicht mehr zu. Wohl dagegen das Rückstandsöl, sodass sich das Verhältnis Rstdsöl zu Öldestillat immer mehr zu Gunsten des ersteren verschiebt:

	<u>8 Std.</u>	<u>32 Std.</u>
Ausbeute Öldestillate = a	11,5 %	9,3 %
" Rstdsöl = b	42,9 %	65,8 %
" Verhältnis b : a	3,7	7,1

Ergebnis.

Aus einem bis 175° abdestillierten normalen Krackbenzin ließ sich mit etwa 65 % Ausbeute bei einer Polhöhe von 1,8 ein Rückstandsöl von $V_{50} = 38 - 40^{\circ}$ E gewinnen.

Klausur

Synthesen mit variiertem $AlCl_3$ - Einsatz.

Als Ausgangsmaterial diente ein Krackbenzin, das bis 175° abdestilliert war. Einsatz jeweils 1000 g Benzin. 82 % Olefine.

Nr. 2256

	3 % $AlCl_3$	5 % $AlCl_3$	7 % $AlCl_3$	9 % $AlCl_3$
Synthese	11 Std. 65°	11 Std. 65°	11 Std. 65°	11 Std. 65°
Kontaktöl neu gebildet	15,1 %	17,3 %	14,2 %	17,8 %
Benzindestillat	10,6 %	8,7 %	12,5 %	10,8 %
" Olefingehalt	36 Vol %	47 %	32 %	26 %
Gesamtverluste	3,8 %	1,8 %	2,- %	3,4 %
Vakuumdestillat(a)	9,4 %	8,4 %	7,2 %	6,4 %
<u>Rückstandsöl $200^\circ D$(b)</u>	<u>61,1 %</u>	<u>63,8 %</u>	<u>64,1 %</u>	<u>61,8 %</u>
Verhältnis a : b=1:	6,5	7,6	8,9	9,6
<u>Untersuchung Rstdsöl</u>				
d 20	0,854	0,855	0,854	0,854
V 50	25,9	23,4	26,3	25,1
V Polhöhe	1,80	1,70	1,76	1,75
V Index	104	110	106	105
Flammpkt.	258	234	255	249

Variieren der Temperatur.

Das Krackbenzin war bis 175° (D) abdestilliert, 82 % Olefine.
Synthesebedingungen : 5 % AlCl₃, Dauer 11 Std.

Vers. Nr. 2278, 2283

	1 15°	2 35°	3 40°	4 55°	5 65°
1) Synthese					
Kontaktöl neu gebildet	4,3 %	10,8 %	14,9 %	15,5%	17,3 %
Atmosph. Destillat	34,6 %	13,4 %	5,2 %	10,-%	8,7 %
Vakuumdestillat bis 200° D.	11,1 %	10,- %	11,4%	9,6%	8,4 %
Gesamtverluste	1,9 %	2,1 %	1,5 %	0,7%	1,8 %
Rückstandsöl 200° D.	48,1 %	63,7 %	67,- %	64,2%	63,8 %
2) Analyse Rstdsöl					
d ₂₀	0,859	0,858	0,856	0,855	0,855
V ₅₀	31,6	31,3	30,-	26,8	23,4
V Polhöhe	1,80	1,77	1,82	1,78	1,70
Flammpkt.	258	267	257	267	234

Staffelung der $AlCl_3$ Zugabe.Synthesebedingungen: 5 % $AlCl_3$, Gesamtdauer 11 Std., $40^\circ C$

Vers. Nr. 2278

	5% $AlCl_3$ auf ein- mal zugeben	Jede 2 Std. 1 % $AlCl_3$ zugeben
<u>1) Synthese</u>		
Kontaktöl neu gebildet	14,9 %	20,5 %
Atmosph. Destillat	5,2 %	4,4 %
Vak. Destillat bis $200^\circ D$	11,4 %	10,7 %
Gesamtverluste	1,5 %	0,9 %
Rückstandsöl $200^\circ D$.	67,- %	63,5 %
<u>2) Analyse Rstdsöl</u>		
d_{20}	0,856	0,855
V_{50}	30,-	26,9
V Polhöhe	1,82	1,78
Flammpkt.	257	255

Tiefe Temperatur, verschiedene AlCl_3 Mengen.Das Krackbenzin war bis 175°D . destilliert. Gehalt 84 % Olefine.Synthesebedingungen: 8 Std. 15°C .

Vers. Nr. 2296

	1 1 % AlCl_3	2 2 % AlCl_3	3 5 % AlCl_3
<u>1) Synthese</u>			
Kontaktöl gebildet	2,5 %	5,3 %	7,7 %
Atmosph. Destillat	74,6 %	61,5 %	37,- %
Vak. Destillat bis 200°D .	10,9 %	9,7 %	11,5 %
Gesamtverluste	1,5 %	1,- %	0,9 %
Rückstandsöl 200°D .	10,5 %	22,5 %	42,9 %
<u>2) Analyse Retdsöl</u>			
d_{20}	0,887	0,867	0,861
V_{50}	97,8	35,2	33,1
V Polhöhe	2,64	2,10	1,79

Tiefe Temperatur, verschiedene Dauer.

Temperatur stets 15° C., Dauer 8 bis 32 Std.

5 % AlCl₃

Nr. 2297

	8 Std.	16 Std.	24 Std.	32 Std.
<u>1) Synthese</u>				
Kontaktöl gebildet	7,7 %	12,5 %	10,7 %	12,6 %
Atmosph. Destillat	37,- %	22,5 %	12,3 %	11,9 %
a Vak. Destillat bis 200°	11,5 %	10,8 %	10,9 %	9,3 %
Gesamtverluste	0,9 %	0,8 %	1,- %	0,4 %
b Rückstandsöl 200°	42,9 %	53,4 %	65,1 %	65,8 %
b : a	3,7	5,0	6,0	7,1
<u>2) Analyse Rstdsöl</u>				
d ₂₀	0,861	0,857	0,857	0,857
V ₅₀	33,1°	37,5°	42,7°	38,5°
V Polhöhe	1,79	1,82	1,76	1,74
Flammpkt.	-	264°	276°	257°