

6896

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

Sekretariat
Eingang: 20.9.43
Ad. Nr.: 925
Seitw.:

Über die Herstellung von höchstviscosen Rückstandsölen aus vorgereinigtem Crackbenzin durch die Einzelsynthese.

Die ersten Versuche, die wir durchführten, um aus Crackbenzin durch einmaligen Umsatz mit $AlCl_3$ Rückstandsöle von möglichst hoher Viscosität zu erhalten, fallen in das Jahr 1938. Ihre Ergebnisse faßten wir in dem Bericht vom 28. Mai 1938 zusammen.

Zu Anfang dieses Jahres haben wir die Arbeiten im Zusammenhang mit der Frage, an welche fabrikatorischen Bedingungen die Gewinnung von Heißdampfzylinderöl bzw. eines Brightstocks von $V_{50} = 50^{\circ}E$ gebunden ist, wieder aufgenommen.

Im vorliegenden Bericht sollen nur die Synthesen ausgewertet werden, bei denen das olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch einmal mit frischem Aluminiumchlorid polymerisiert, das anfallende Kontaktöl also^x erneut zur Ölbildung eingesetzt wurde. In dieser letzteren Richtung haben wir ebenfalls zahlreiche längere Versuchsreihen durchgeführt. Die Arbeiten sind jedoch noch nicht ganz zum Abschluß gekommen, wir werden hierüber zu gegebener Zeit gesondert berichten. -

Als Ausgangsmaterial dienten zwei Crackbenzine, wie sie in der Dubbsanlage des Ölbetriebes normalerweise anfallen. Ihre Hauptdaten sind folgende:

| | <u>Crackbenzin I</u> | <u>Crackbenzin II</u> |
|-------------------|----------------------|-----------------------|
| d ₂₀ | 0,729 | 0,734 |
| NZ | 0,20 | 0,01 |
| VZ | 0,22 | 0,12 |
| Olefine | 70 % | 66 % |
| Engleranalyse 5 % | 69° | 83° |
| " 95 % | 213° | 222° |
| " SKZ | 151,6 | 168,3 |

| <u>Feinschnittanalyse</u> | <u>Crackbenzin I</u> | | <u>Crackbenzin II</u> | |
|---------------------------|----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Gew. % | Olefine % | Gew. % | Olefine % |
| Tiefkondensat | 9,8 | - | 3,7 | - |
| 29 bis 51° | - | - | 1,6 | 88 |
| 51 " 82 | 7,2 | 89 | 6,5 | 89 |
| 82 " 110 | 11,5 | 90 | 7,7 | 87 |
| 110 " 139 | 11,3 | 88 | 9,1 | 87 |
| 139 " 160 | 12,9 | 83 | 9,2 | 85 |

| | <u>Crackbenzin I</u> | | <u>Crackbenzin II</u> | |
|-------------|----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Gew. % | Olefine % | Gew. % | Olefine % |
| 160 bis 184 | 13,3 | 73 | 11,7 | 77 |
| 184 " 205 | 13,8 | 57 | 15,3 | 59 |
| 205 " 220 | 14,1 | 35 | 23,2 | 31 |
| Rstd. 220 | <u>6,1</u> | 24 | <u>12,-</u> | 24 |
| | 100,- | | 100,- | |

Um das unterschiedliche Verhalten kurzer und langer Ketten zu untersuchen, haben wir das Benzin I durch Destillation in drei, dem Gewicht nach gleiche Teile zerlegt und einerseits das tiefst-siedende Destillat a, andererseits den höchst-siedenden Rückstand b zur Polymerisation eingesetzt.

| | <u>a</u> | <u>b</u> |
|------------------------------|---------------------|---------------------|
| | <u>kurze Zahlen</u> | <u>lange Ketten</u> |
| Olefine | 86 % | 43 % |
| Engleranalyse, BZ, siedet ab | 36° | 156° |
| " 5 % | 54° | 187° |
| " 95 % | 142° | 216° |
| " SKZ | 89,2 | 201,- |

Die verschiedenen Ausgangsbenzine werden vor dem Einsatz in die Synthese stets gereinigt, sei es mit Natronkalk neutralisiert und Tonsil geklärt (entharzt), oder auch über Natriummetall abdestil- liert. Ferner tragen alle hier besprochenen 103 Einzelsynthesen zwei gemeinsame Merkmale: 1) Es wurde als Katalysator nicht ein chemisch reines, sondern ein technisches $AlCl_3$ verwandt, so wie es auch der Ölbetrieb laufend verbraucht. Dieses Material ent- hält ca. 6 % $FeCl_3$, 2) erfolgte die Zugabe des $AlCl_3$ bis auf wenige Ausnahmen nicht auf einmal, sondern innerhalb einer Stunde in vier Rationen; es wurde dabei sorgfältig darauf geachtet, daß die vorgesehene Synthesetemperatur, als Folge der auftretenden Polymerisationswärme, keinesfalls überschritten wurde. - Die Ergebnisse unserer diesjährigen Versuche sind aus den beige- fügten Anlagen 1 - 8 ersichtlich. Zusammenfassend bemerken wir zu der einzelnen Versuchsgruppen:

Anlage 1

Von den drei gewählten Arbeitstemperaturen 65, 40 und 15° C lie- fert die letztere, als niedrigste, n-Öle mit der höchsten Visco- sität. Steigert man den $AlCl_3$ -Einsatz von 4 T. je 100 Olefine auf 6 oder gar 7 T., so nimmt bei dieser tiefen Temperatur sowohl im Ganzen die Ausbeute als auch die Viscosität zu; bestenfalls erhält man mit 7 T. $AlCl_3$ /100 Olefine bei einer Ausbeute von 55,2 % ein n-Öl von $V_{50} = 26,1^{\circ}E$. Diese immerhin schon reichliche Katalysatormenge von 4,9 %/100 Benzin hat die Bildung von viel Kontaktöl zur Folge, die ja, so nötig sie für den Ablauf der Polymerisation sein mag, in der Olefinbilanz als Verlust zu bu- chen ist. Wenn auch diese Bildung bei 40° und 65° noch weiter fortschreitet, so beträgt doch die anfallende Kontaktölmenge bei 15° C bereits 9,8 %/100 Benzin.

Anlage 2

Ein Zusatz von SiCl_4 , der sich gemäß unserem Bericht vom 6.1.43 unter Umständen auf Ausbeute und Viscosität günstig auswirkt, hat hier keine wesentlichen Verbesserungen gebracht. Analog den Versuchen der Anlage 1 wurden die gleichen Temperaturen - 65, 40, 15° - und dieselben AlCl_3 -Einsätze zu Grunde gelegt. Bestenfalls wird bei 15° C mit 9 T. $\text{AlCl}_3/100$ Olefine eine Viscosität $V_{50} = 29,6^\circ$ erreicht, also die 30°-Grenze nicht überschritten. Beachtlich ist die Feststellung, daß bei 40° C mit der Steigerung der SiCl_4 -Gabe die Viscosität der erhaltenen n-Öle von 22,9° stetig auf 19,4° zurückgeht. -

Bei den nächsten Anlagen 3 und 4 handelt es sich um Synthesen, in denen die in der Einleitung beschriebenen Siedeanteile a und b verarbeitet wurden.

Anlage 3

Setzt man statt des undestillierten Crackbensins I das niedrigsiedende Drittel a, also kurze C-Ketten, ein, so entstehen bei 65° je nach dem AlCl_3 -Zusatz 11 - 16°ige, dagegen bei +15° 32 - 36°ige Öle; hervorragende Zahlen geben die Versuche 65 - 67:

| | | | | |
|---------|-----------------------------|---------|-----|-----------------------|
| Nr. 65: | 9 $\text{AlCl}_3/100$ Olef. | 24 Std. | 15° | $V_{50} = 39,7^\circ$ |
| 66: | " | 32 | " | 40,1° |
| 67: | " | 40 | " | 44,-° |

Kurze Kettenlänge begünstigt also die Bildung hochviscoser Öle; allerdings muß man eine an diese niedrigen Olefine gebundene schlechte Polhöhe - hier 1,87 - in Kauf nehmen. Die Zugabe von SiCl_4 übrigens ist wirkungslos.

Anlage 4

Bei Verarbeitung von langen Ketten (höchstsiedendes Drittel b) ist zu erkennen, daß eine Senkung der Polymerisationstemperatur von 65 auf 15° sich auf die Viscosität der n-Öle überhaupt nicht auswirkt. Die V_{50} bleibt bei etwa 14 - 17°, jedenfalls unter 20°E.

Die weiteren Einzelsynthesen Anlage 5 - 8 umfassen Versuche, in denen nur undestilliertes Crackbenzin (I oder II) polymerisiert wurde.

Anlage 5

In allen Versuchen dieses Berichtes wurde das Crackbenzin vor der Ölsynthese mit Natronkalk neutralisiert und durch Schütteln mit Tonsil entharst. In dieser Gruppe (Anlage 5) steigerten wir die Vorreinigung des Benzins dadurch, daß wir es über metallischem Natrium abdestillierten. Ein besonderer Effekt wird nicht sichtbar; das Zahlenbild ist das gleiche wie Anlage 1. Die höchste Viscosität wird bei 15°, nach Einsatz von 7 - 9 T. $\text{AlCl}_3/100$ Olefine erreicht; $V_{50} = 26 - 28^\circ$ E. Wenn der mit größeren Mengen durchgeführte Versuch Nr. 74 ein dünneres Öl lieferte, so liegt der Grund wohl in schlechter Rührung.

Anlage 6

Auf dieser Anlage sind eine Anzahl Synthesen zusammengestellt, die bei +15°, 0° und -15° C durchgeführt waren. Besonders gute Ergebnisse brachten bei +15° die Versuche 62 und 64:

Nr. 62: 6 AlCl₃/100 Olef. 40 Std. 15° V₅₀ = 31,6°
64: 9 " " 24 " " = 31,5°

Eine weitere Senkung der Temperatur auf +0° begünstigt die Bildung eines Brightstock-reichen n-Öles; mit der Rührdauer bauen die Öle ihre hohe Zähigkeit noch weiter aus:

Nr. 75: 24 Std. 0° V₅₀ = 32,7°
76: 36 " " = 35,8° } vgl. 65 - 67 Anl. 3
77: 48 " " = 37,6°

Versuche, die Synthesetemperatur noch stärker, bis -15°C, zu senken, scheiterten; das Kontaktöl verlor seine Beweglichkeit und wurde so steif, daß die Polymerisation der Olefine aufhörte oder exakter ausgedrückt: die Reaktion, durch die das feste kristalline AlCl₃ in die flüssigen Molverbindungen überführt wird, kam bei -15°C zum Erliegen. Die Temperatur mußte deswegen wieder bis 0° gehoben werden.

Anlage 7

Auch bei +15° konnte die Viscosität im Versuch 78 bis 37,3°E erhöht werden, wenn man nach 24 stündiger kalter Umsetzung das Polymerisationsgemisch 2 Std. auf 65° erhitze. Betrachtet man das Zahlenbild der Anlage 4 oder 5, so stellt man beiderseits eine ziemlich große Streubreite gerade in der Viscosität der durch Destillation abgetrennten n-Öle fest. Diese erklärt sich aber zwanglos durch die Überlegung, daß gerade bei überaus sahen Ölen kleine Schwankungen in der Genauigkeit der Thermometerskalen, in der Geschwindigkeit des Destillierens oder der Einstellung auf die vorgeschriebenen 5 mm Hg sich auf die Viscosität des abgetrennten n-Öles auswirken. Dazu kommt, daß im Kleinversuch eine auf gleiche Bedingungen eingesteuerte Synthese nicht immer genau dasselbe Polymerisat ergibt. Trotzdem ist die mittlere Viscosität, die mit konstant +15° erreicht wurde (Anlage 6), ohne Zweifel tiefer, als diejenige, die wir bei nachträglichem Aufheizen des Synthesegemisches auf 65° beobachteten. Mit Crackbenzin I erhielten wir

lt. Anlage 6 konstant 15°, viel AlCl₃ 28 1/2 bis 31 1/2°E
lt. Anlage 7 nachträglich 65° " 33 " 37°E.

Auf gleicher Höhe liegen gemäß Anlage 7 auch die Öle, die aus Crackbenzin II entstanden. Diese Feststellung ist sehr beachtlich! Sie legt den Gedanken nahe, daß, eine tiefe Anfangstemperatur vorausgesetzt, die als Aktivierung des AlCl₃ wirkende Erhöhung der Temperatur der Bildung hochviscoser Öle nicht schadet, wenn sie sich in bestimmten engen Grenzen hält.

Nach den vergleichenden, auf Anlage 7 zuletzt angeführten Versuchen, die jeweils von 2,5 Kg Benzin ausgingen, ist ein Sonder-effekt bei +0° nicht zu erreichen. Für den Betrieb wird sowieso eine derart niedrige Temperatur kaum praktisch in Frage kommen. Lt. Anlage 7 erhielten wir aus undestilliertem Benzin bestenfalls n-Öle mit folgenden Analysenzahlen:

| <u>Nr.</u> | <u>V₅₀</u> | <u>d₂₀</u> | <u>VPH</u> | <u>Flammpt.</u> |
|------------|-----------------------|-----------------------|------------|-----------------|
| 109 | 37,6 | 0,857 | 1,62 | 303° |
| 78 | 37,3 | 0,857 | 1,66 | 277° |
| 154 | 37,1 | 0,858 | 1,60 | 299° |

6810

Anlage 8

In dieser Reihe legten wir uns die Frage vor, ob nicht doch eine in ganz bestimmter Folge durchgeführte Temperaturerhöhung das $AlCl_3$ derart aktiviert, daß ein Sondereffekt in der erreichbaren Viscosität eintritt. Außerdem wurde das $AlCl_3$ nicht portionsweise, sondern auf einmal zugegeben.

Den Anschluß an die bisherigen Versuche bilden die beiden bei konstant $+15^\circ$ durchgeführten Synthesen 156 und 157. Bei den nächsten Gruppen ist die Temperatur innerhalb 12 Stunden entweder linear, oder in Form einer ansteigenden Kurve, die nach oben oder nach unten gebogen ist, verändert worden. Bestenfalls erreicht werden

$$V_{50} = 38, -^\circ E.$$

Die Zahlen beweisen, daß kein Sondereffekt zu erzielen ist; maßgebend bleibt wohl die, namentlich im Anfang herrschende Temperatur. Die bei 0 bis 50° gefahrenen Synthesen geben dickere Öle als bei 15 bis $65^\circ C$.

Brightstockanteil in verschiedenen hochviscosen Ölen.

Zum Schluß sei noch ein kurzes Wort über den Anteil an Brightstock $V_{50} = 50^\circ E$ gesagt, den die bei niedriger Temperatur erhaltenen Rückstandsöle enthalten. Es wäre ja interessant gewesen, alle wesentlichen, unter verschiedenen Bedingungen im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Öltypen in der Molekulardestillation weiter aufzuteilen. Da Zeit und Arbeitskräfte fehlten, haben wir uns auf 8 Proben beschränken müssen, die auf den Anlagen 4 - 8 durch ein grünes Kreuz bezeichnet sind. Wir erhielten:

| <u>Nr.</u> | <u>Crackbensen</u> | <u>Synthese</u> | <u>V₅₀</u> | <u>Brightstock</u> |
|------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| 73+81 | I höchstes Drittel | 9 $AlCl_3, 24$ Std. 15° | 15,3 | 47 % |
| 74 | I undestilliert | " " " | 24,- | 58 % |
| 58 | I " | 7 " " | 27,8 | 70 % |
| 57 | I " | 9 " " | 29,5 | 75 % |
| 155 | II " | " " 24 Std. 0° | 30,- | 78 % |
| 105 | II " | " " " | 32,8 | 84 % |
| 104 | II " | " " 24 h $15^\circ, 2$ h 65° | 35,2 | 74 % |
| 154 | II " | " " " | 37,1 | 88 % |

Zusammenfassung

In der Einzelsynthese können aus undestilliertem Crackbensen, Siedelage $51 - 220^\circ$, bestenfalls n-Öle mit der Viscosität $V_{50} = 37 - 38^\circ E$ hergestellt werden. Derartige Öle enthalten etwa 90 % Brightstockanteile $V_{50} = 50^\circ E$. Entscheidend ist reichlicher $AlCl_3$ -Einsatz, etwa 9 T. je 100 T. Olefine und das Einhalten tiefer Temperaturen; man gebinnt bei 0 bis 15° und steigert die Temperatur gegen Schluß der Polymerisation bis etwa $50^\circ C$.

Kurze Ketten liefern Öle mit noch höherer Viscosität, bis $44^\circ E$, indes muß eine schlechtere Polhöhe mit in Kauf genommen werden, hier 1,87.

Clav

6811

Einfluß der Synthesetemperatur und der $AlCl_3$ -Menge
auf die erreichbare Viscosität des n-Öles.

Ausgangsmaterial:

Crackbensin I, mit Natronkalk und Tensil gereinigt, Siede-KX = 151,6, 70 % Olefine. Einsatz je 500 g $AlCl_3$ -Zusatz erfolgte in 4 Vierteln innerhalb 1 Std. bei 40°, 30° bzw. 15° je nach Gruppe 1) bis 3).

3417

| Vers.-Nr. | $AlCl_3$ je 100 Olefine | Synthese | Kontaktöl gebildet | n-Öl 200° Ausbeute | (D.) V ₅₀ °E |
|------------------------------|----------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| <u>1) Synthesen bei 65°C</u> | | | | | |
| 1 | 4 | 8 Std. 65° | 3,8 | 42,4 | 11,5 |
| 2 | 6 | " | 11,- | 51,8 | 15,9 |
| 3 | 7 | " | 16,- | 52,2 | 13,5 |
| 4 | 9 | " | 15,2 | 53,2 | 16,3 |
| <u>2) Synthesen bei 40°C</u> | | | | | |
| 5 | 4 | 12 Std. 40° | 8,- | 48,6 | 18,3 |
| 6 | 6 | " | 12,6 | 53,- | 22,2 |
| 7 | 7 | " | 14,2 | 53,2 | 18,7 |
| 8 | 9 | " | 13,8 | 52,6 | 20,3 |
| <u>3) Synthesen bei 15°C</u> | | | | | |
| 17 | 4 | 24 Std. 15° | 5,2 | 32,- | 16,5 |
| 18 | 6 | " | 8,4 | 55,4 | 24,7 |
| 19 | 7 | " | 9,8 | 55,2 | 26,1 |
| 20 | 9 | " | 8,2 | 56,4 | 22,9 |

Die Visc. Polhöhen der 12 Öle lagen bei 1,67

6812

Zugabe von SiCl_4 , dann Synthese bei verschiedenen Temperaturen.

Ausgangsmaterial:

Neutralisiertes und geklärtes Crackbenzin I mit 70 % Olefinen.
Einsatz 500 g. Die eingeklammerte Zahl gibt den Wert des ohne
 SiCl_4 angesetzten Parallelversuches.

3417

| Vers.Nr. | AlCl_3 je 100 Olefine % | SiCl_4 je 100 Benzin % | Synthese | n-Öl 200° (D.) | |
|----------|--|---------------------------------------|-------------|----------------|------------------|
| | | | | Ausbeute % | ν_{50} °E |
| 13 | 4 | 0,5 | 8 Std. 65° | 51,2(42,4) | 9,9(11,5) |
| 14 | 6 | " | " | 52,2(51,8) | 11,3(15,9) |
| 15 | 7 | " | " | 52,4(52,2) | 16,5(13,5) |
| 16 | 9 | " | " | 50,2(53,2) | 17,4(16,3) |
| 9 | 4 | 0,5 | 12 Std. 40° | 55,6(48,6) | 17,3(18,3) |
| 10 | 6 | " | " | 56,6(53,-) | 16,9(22,2) |
| 11 | 7 | " | " | 52,4(53,2) | 20,6(18,7) |
| 12 | 9 | " | " | 50,6(52,6) | 22,5(20,3) |
| 25 | 6 | 0 | 12 Std. 40° | 55,- | 22,9 |
| 26 | " | 0,5 | " | 54,6 | 20,4 |
| 27 | " | 1,- | " | 55,8 | 20,1 |
| 28 | " | 2,- | " | 54,8 | 19,4 |
| 21 | 4 | 0,5 | 24 Std. 15° | 35,6(32,-) | 18,5(16,5) |
| 22 | 6 | " | " | 49,4(55,4) | 20,4(24,7) |
| 23 | 7 | " | " | 51,8(55,2) | 21,3(26,1) |
| 24 | 9 | " | " | 55,6(56,4) | 29,6(22,9) |

6813

Synthesen mit dem tiefsiedenden Drittel des Crackbensins I bei verschiedenen Temperaturen.

Ausgangsmaterial:

Das am tiefsten siedende (1.) Drittel des Crackbensins I, SKZ = 89,2, siedend 36 bis 142°, mit 86 % Olefinen (a). Einsatz je 500 g Benzol, vorher neutralisiert und geklärt.

| Vers.Nr. | AlCl ₃ je 100 Olef. | SiCl ₄ je 100 BE | Synthese | Kontakt- öl geb. | 3417 | |
|----------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------|---------------------|-----------------------|-------------|
| | | | | | n-öl 200° Ausbeute | (D.) V50 |
| | % | % | | % | % | % |
| 49 | 4 | - | 8 Std. 65° | 7,8 | 50,4 | 11,4 |
| 50 | 6 | - | " | 10,8 | 64,- | 14,8 |
| 51 | 7 | - | " | 14,2 | 66,8 | 16,- |
| 52 | 9 | - | " | 16,8 | 64,6 | 15,4 |
| 29 | 4 | - | 24 Std. 15° | 5,8 | 23,2 | 32,- |
| 30 | 6 | - | " | 13,6 | 66,8 | 34,6 |
| 31 | 7 | - | " | 14,4 | 70,- | 33,7 |
| 32 | 9 | - | " | 13,6 | 71,2 | 36,- |
| 33 | 4 | 0,5 | " | 6,8 | 24,- | 32,4 |
| 34 | 6 | " | " | 13,4 | 69,4 | 31,5 |
| 35 | 7 | " | " | 13,- | 69,8 | 30,5 |
| 36 | 9 | " | " | 13,6 | 70,2 | 30,3 |
| 65 | 9 | - | 24 Std. 15° | 12,6 | 70,4 | 39,7 |
| 66 | " | - | 32 " " | 12,8 | 69,8 | 40,1 |
| 67 | " | - | 40 " " | 14,8 | 69,2 | 44,- |
| 68 | 12 | - | 24 " " | 14,8 | 69,6 | 39,4 |

Die Polhöhe lag bei 1,67

Synthesen mit dem höchst siedenden Drittel des Crackbensin I bei verschiedenen Temperaturen.

Ausgangsmaterial:

Das am höchsten siedende (3.) Drittel des Crackbensin I, SKZ = 201, siedend 156 bis 216 °, mit 43 % Olefinen (b), wie üblich gereinigt.

| Vers.-Nr. | AlCl ₃ je 100 Olef. % | Benzin g | Synthese erhitzt | Kontakt-öl geb. % | 3417 | |
|-----------|----------------------------------|----------|------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|
| | | | | | n-Öl 200° (D.) Ausbeute % | V ₅₀ % |
| 41 | 3,9 | 500 | 8 Std. 65 ° | 0,6 | 6,4 | 37,- |
| 42 | 5,9 | " | " | 2,8 | 25,2 | 14,4 |
| 43 | 6,6 | " | " | 3,8 | 29,2 | 13,5 |
| 44 | 8,8 | " | " | 6,2 | 33,2 | 16,4 |
| 53 | 3,9 | 500 | 24 Std. 15 ° | 0,8 | 10,4 | 22,1 |
| 54 | 5,9 | " | " | 3,4 | 25,2 | 19,6 |
| 55 | 6,6 | " | " | 3,8 | 29,4 | 13,6 |
| 56 | 8,8 | " | " | 5,2 | 31,- | 16,8 |
| × 73 | 9 | 2500 | " | 2,6 | 27,8 | 16,2 |
| × 81 | " | " | " | 2,7 | 25,5 | 15,2 |

Die Polhöhe der Öle betrug im Mittel 1,47

6815

Vorreinigung des Benzins mit Natrium. Synthese bei verschiedenen Temperaturen.

Ausgangsmaterial:

Über Natrium abdestilliertes Crackbenzin I mit 68 % Olefinen; Einsatz je 500 g, nur Nr. 74 = 2500 g. Die eingeklammerte Zahl gibt den Wert der Parallelsynthese, in die das mit Natronkalk und Tensil gereinigte Benzin I eingesetzt war. (Anl. 1)

| Vers.-Nr. | AlCl ₃ je 100 Olef. | Synthese | 3417 | |
|-----------|--------------------------------|--------------|-------------|------------------------------------|
| | | | Ausbeute | n-Öl 200 ° (D.) V ₅₀ |
| 37 | 4 | 8 Std. 65 ° | 42,2 (42,4) | 12,5 (11,5) |
| 38 | 6 | " | 47,6 (51,8) | 14,1 (15,9) |
| 39 | 7 | " | 50,2 (52,2) | 16,- (13,5) |
| 40 | 9 | " | 49,- (53,2) | 15,4 (16,3) |
| 45 | 4 | 24 Std. 15 ° | 28,2 (32,-) | 18,4 (16,5) |
| 46 | 6 | " | 35,2 (55,4) | 21,6 (24,7) |
| 47 | 7 | " | 53,6 (55,2) | 26,6 (26,1) |
| 48 | 9 | " | 53,- (56,4) | 28,2 (22,9) |
| X 74 | 9 | " | 52,8 | 24,- |
| 2500 g BZ | | | | |

6816

Synthesen unter verschiedenen Bedingungen bei + 15 °C und darunter bis - 15 °C.

Ausgangsmaterial:

Neutralisiertes und geklärtes Crackbenzin I mit 70 % Olefinen. Bei - 15 °C war nach ca. 5 Std. das Kontaktöl so steif, daß die Temperatur auf 0 °C erhöht werden mußte.

| Vers.-Nr. | AlCl ₃ je 100 Olef. % | Synthese | | n-Öl 200 ° (D.) Ausbeute % | 3417 750 % |
|-----------|--|------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|
| | | Einsatz BZ | erhitzen | | |
| 61 | 4 | 500 | 48 Std. 15 ° | 45,4 | 23,7 |
| 62 | 6 | " | 40 " " | 55,8 | 31,6 |
| X 58 | 7 | 2500 | 24 " " | 54,6 | 27,8 |
| 63 | " | 500 | 32 " " | 56,6 | 28,4 |
| 72 | 9 | " | 20 " " | 53,6 | 29,6 |
| X 57 | " | 2500 | 24 " " | 55,7 | 29,5 |
| 64 | " | 500 | 24 " " | 57,6 | 31,5 |
| 71 | 12 | " | 16 " " | 56,8 | 26,3 |
| 75 | 9 | 500 | 24 Std. 0 ° | 55,2 | 32,7 |
| 76 | " | " | 36 " " | 55,8 | 35,8 |
| 77 | " | " | 48 " " | 55,2 | 37,6 |
| 82 | 9 | 500 | 5 1/2 Std. -15 ° 18 1/2 " 0 ° | 51,8 | 34,7 |
| 83 | " | " | 5 1/2 Std. -15 ° 30 1/2 " 0 ° | 55,4 | 28,7 |
| 84 | " | " | 5 1/2 Std. -15 ° 42 1/2 " 0 ° | 54,6 | 29,7 |

6817

Synthesen mit verschiedenen $AlCl_3$ -Mengen bei + 15° bzw. 0° C.

Ausgangsmaterial bildete entweder Crackbenzin I SKZ = 151,6 mit 70 % Olefinen oder Crackbenzin II SKZ = 168,3 mit 66 % Olefinen. Beide wurden neutralisiert und geklärt. Einsatz 500 g, bei Nr. 104, 105, 154, und 155 je 2500 g.

3417

| Vers. Nr. | $AlCl_3$ je 100 Olef. % | Crackbenzin Nr. | Synthese | Kontaktöl % | 3417 | |
|-----------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-------------|----------------------|------------|
| | | | | | n-Öl 200° Ausbeute % | (D.) 50° E |
| 80 | 6 | I | 24 Std. 15°, 2 Std. 65° | 8,- | 52,8 | 25,3 |
| 79 | 7 | " | " " " | 10,4 | 54,- | 33,3 |
| 78 | 9 | " | " " " | 11,8 | 55,2 | 37,3 |
| 106 | 4 | II | " " " | 4,6 | 28,- | 23,9 |
| 107 | 6 | " | " " " | 7,4 | 51,6 | 30,7 |
| 108 | 7 | " | " " " | 9,- | 49,6 | 35,8 |
| 108a | " | " | " " " | 10,- | 51,8 | 33,8 |
| 109 | 9 | " | " " " | 8,4 | 47,2 | 37,6 |
| 109a | " | " | " " " | 12,2 | 49,- | 36,5 |
| 95 | 9 | II | 4 Std. 15°, 2 Std. 65° | 11,4 | 46,4 | 31,7 |
| 96 | " | " | 8 " " " | 11,6 | 50,4 | 36,- |
| 97 | " | " | 12 " " " | 11,8 | 51,- | 35,4 |
| 98 | " | " | 16 " " " | 8,6 | 52,4 | 36,8 |
| 99 | " | " | 24 " " " | 7,8 | 53,- | 32,4 |
| X104 | 9 | II | 24 Std. 15°, 2 Std. 65° | 11,1 | 49,3 | 35,2 |
| X154 | " | " | " " " | 5,8? | 52,4 | 37,1 |
| X105 | " | " | 24 Std. 0° | 6,- | 53,5 | 32,8 |
| X155 | " | " | " " " | 5,5 | 51,6 | 30,- |

Vergleich verschiedener Synthesebedingungen:
a) konstante Temperatur, b) gleitende Temperaturskala.

Ausgangsmaterial war neutralisiertes, geklärtes Crackbenzin II,
SKZ = 168,3 mit 66 % Olefinen; Einsatz 500 g. $AlCl_3$ = 9/100 Olefine.

| Vers. Nr. | Synthese - Temperatur | Kontakt- öl | 3417 | |
|--|--|----------------|-----------------------|-------------------------------|
| | | | n-Öl 200° Ausbeute | (D.) V ₅₀ °E |
| <u>a) Temperatur konstant, 24 Std.</u> | | | | |
| 156 | $AlCl_3$ innerhalb 1 Std. zusetzen konstant + 15 °C | 8,6 | 53,- | 34,4 |
| 157 | $AlCl_3$ auf einmal zugeben konstant + 15 °C | 8,4 | 52,6 | 35,1 |
| <u>b) ansteigende Temperatur 12 Std, $AlCl_3$ auf einmal zugeben.</u> | | | | |
| 163 | erst rasch, dann langsam steigend 15° → 65° | 17,4 | 46,8 | 30,8 |
| 158 | linearer Anstieg 15° → 65° | 10,8 | 51,6 | 33,- |
| 160 | erst langsam, dann rasch steigend 15° → 65° | 10,- | 48,4 | 32,9 |
| 162 | erst rasch, dann langsam steigend 0° → 50° | 12,4 | 50,- | 34,5 |
| 159 | linearer Anstieg 0° → 50° | 9,6 | 51,6 | 34,7 |
| 161 | erst langsam, dann rasch steigend 0° → 50° | 8,4 | 52,8 | 38,- |