

1276A

BH #304

TARGET #30/40243

LUBE OIL

1871

430001278

1343

Haag u. Zorn.

Synthetische Schmieröle aus
reinen Kohlenwasserstoffen.

LUBS OIL

30/402

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Handwritten signature
2 5
430001279

Laborbericht Nr. 1543
Dr. Hg/Ws. 3.10.38.

Handwritten signature

Dr. Haag und Dr. Zorn:

Synthetische Schmieröle aus reinen Kohlenwasserstoffen

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Haupt-Berichte-Sammlung Referate-Büro
Me Nr. <i>1872 / Ia</i>

430001230

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Laborbericht Nr.
Dr.Hg/Ws. 3.10.38.

Synthetische Schmieröle aus reinen Kohlenwasserstoffen

1. Polymerisation reiner aliphatischer Olefine mit $AlCl_3$
2. Mischpolymerisation reiner aliphatischer Olefine mit aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen
3. Übertragung der Versuchsergebnisse mit reinen Olefinen auf Paraffin-Drackolefine
 - a) Crack-Olefin-Polymerisation
 - b) Mischpolymerisation von Crackolefinen mit Tetralin
 - c) Mischpolymerisation von Crackolefinen mit Kohlehydrieröl

Um die Eigenschaften synthetischer Schmieröle mit ihrer Konstitution in Beziehung zu bringen, wurden Öle aus reinen Ausgangsmaterialien durch Polymerisation, bzw. Kondensation mit $AlCl_3$ hergestellt. Es sollte insbesondere festgestellt werden, welchen Einfluß die Länge der C-Kette und der Grad der Verzweigung auf die Haupteigenschaften der Öle - Viskositätsindex und Oxydationsbeständigkeit - haben. Als Ausgangsmaterial wurden Olefine mit 3, 4, 5, 7, 8, 15, 18 C-Atomen ausgewählt, um geeignete Entwicklungsreihen zu erhalten. Diese Olefine wurden einmal für sich polymerisiert, dann aber auch zusammen mit Naphtalin und Tetralin kondensiert, um hier den Einfluß der Länge, bzw. der Anzahl der Seitenketten festzustellen.

Es muß hierzu gesagt werden, daß die Polymerisations- und Kondensationsmethoden nicht die für die betreffenden Reaktionen optimalen Bedingungen enthielten. Es wurde vielmehr Wert darauf gelegt, für alle zu vergleichenden Öle möglichst die gleichen Versuchsbedingungen einzuhalten. Deshalb wurde z.B. stets die gleiche Rührgeschwindigkeit angewendet und das gleiche $AlCl_3$ möglichst auch in prozentual gleicher Menge benutzt. Auch die Verdünnung mit Lösungsmitteln war bis auf wenige Ausnahmen gleich. Der Einfluß der Temperatur, sofern sie unter 100° liegt, scheint nicht von entscheidender Bedeutung zu sein, bei unseren Versuchen wurden Temperaturen von $60-80^\circ$ angewendet. Alle Ölsätze wurden nach Beendigung des Rührens mit Wasser zersetzt, mit

Dampf bis 200° geblasen und im Vakuum 1 mm bis 150° andestilliert. Das >150° siedende Rückstandsöl wurde jeweils geprüft.

Vers. Nr.	Ausgangs-Olefin	Öl >150° 1 m/m Hg					Sligh Ox.T.
		Ausb. %	E 38	E 99	V.I.	Spez. Gew.	
PP 86	Propylen $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$	71,5	126	4,34	+ 44	0,851	0
78	α -Butylen $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	43	74,6	3,34	+ 44	0,857	0
5	β -Butylen $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	27	23,4	1,76	- 83	0,865	0
4	i-Butylen $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$	25	25,6	1,77	-107	0,876	0
164	n-Amylen $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	74	43,3	2,84	+ 73	0,868	0
165	i-Amylen $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH=CH-CH}_3$	63	170	4,47	+ 6	0,851	0
166	i-Amylen $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$	23	6,32	1,39	- 25	0,844	0
157	1,2 Hepten $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	85	34,4	2,91	+ 99	0,846	0
156 A	3,4 Hepten $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$	45	5,6	1,42	+ 24	0,860	0
1	n-Oktylen $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	70	38,7	3,56	+114	0,851	0
169	i-Oktylen $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	ca85	387	13,2	+ 98	-	-
2 c	i-Oktylen $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$	38	6,16	1,42	+ 14	0,860	0
1 a	i-Oktylen $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH-C(CH}_3\text{)-CH}_3$	23	21,7	1,76	- 60	0,847	0
167	7,8 Pentadecylen $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$	73	8,27	1,65	+ 98	0,847	0
3	n-Oktadecylen	64	10,78	1,94	+125	0,848	0

Herkunft der verwendeten Olefine (zu Tab. 1)

Propylen	aus der Butadienfabrik Ludwigshafen
-Butylen	aus n-Butylalkohol durch Dehydratisieren über Bauxit bei 370°
β-Butylen	Hauptlabor Ludwigshafen
i-Butylen	aus Oppanolfabrik Dr. Otto
n-Amylen	aus Paraffin-crackprodukt Fraktion 35-45°
Iso-3-Amylen	aus Isoamylalkohol durch Dehydratisierung über Bauxit mit 60%igem H ₂ SO ₄ gereinigt, Sdp. 20-25°.
Trimethyläthylen	aus Isoamylalkohol durch Dehydratisierung über Bauxit und Raffination durch Anlagerung an 60%iges H ₂ SO ₄ . Sdp. 36-37°.
n-Hepten	von Dr. Sönksen. Ausgangsmaterial zum Klopffwert-Hepten
3,4 Hepten	aus n-Buttersäure-Butylen-Hydrierung zu Alkohol und Dehydratisierung.
n-Oktylen	aus n-Oktylalkohol (Deutsche Hydrierwerke), Dehydratisierung über Bauxit.
i-Oktylen (6-Methyl-Hexen 1)	aus Isoamyljodid und Allylhomid nach Grignard
i-Oktylen (2 Äthyl-Hexen 1)	aus n-Butylaldehyd-Methylalhepten-Hydrierung zu Alkohol unter Dehydratisierung über Bauxit
Diisobutylen	aus Isobutylen durch Dimerisierung mit H ₂ SO ₄ (Dr. Sönksen).
Pentadecylen 7	aus Caprylsäure-Caprylen-Hydrierung zu Alkohol und Dehydratisierung über Bauxit.
Oktadecylen	aus Oktadecylalkohol (aus Sojaöl, Dr. Sönksen) und Dehydratisierung über Bauxit.

In Tab. I sind die Versuchsergebnisse der Polymerisation von reinen Olefinen mit AlCl₃ zusammengestellt. Die Herstellungsweise der Olefine ist auf Tab. I a dargestellt. Es ist vor allem daraus zu ersehen, daß eine Neigung der verschiedenen Olefine, unter dem Einfluß von AlCl₃ hochpolymere Verbindungen von Schmierölcharakter zu bilden, außerordentlich verschieden ist und von ihrer Konstitution abhängt. Vor allem ist die Lage der Doppelbindung und der Grad und die Art der Verzweigung der C-Kette für die Ausbeute und die Qualität der >150° 1 mm Hg siedenden Schmierölfraktion verantwortlich. Am leichtesten polymerisieren geradkettige Olefine¹⁾ mit endständiger Doppelbindung, sie ergeben zugleich die höchsten Ausbeuten und die höchsten VI-Werte. Innerhalb dieser Reihe stiegen die VI-Werte ungefähr mit der Kettenlänge der Ausgangsolefine an.

1) vgl. auch Labor-Bericht Nr. 1101.

Nr.	Olefin	> 150 l m/m Ausbeute	VI
P P 86	Propylen	71 %	44
78	α -n-Butylen ^{x)}	43 %	44
164	n-Äthylen	74 %	73
157	n-Heptylen	85 %	99
1	n-Oktylen	78 %	114
3	Oktadecylen	63	125

x) vielleicht nicht ganz frei von β -Butylen

Diese Resultate stehen im Einklang mit den Arbeiten der Standard Oil of Indiana¹⁾.

Verzweigungen der Olefinkette machen sich durch Absinken der VI-Werte bemerkbar und zwar um so stärker, je näher die Verzweigung der endständigen Doppelbindung liegt.

Nr.	Struktur	Ausbeute > 150° 1m/m	VI
1	C-C-C-C-C-C=C	70 %	114
169	$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}$ C-C-C-C-C=C	85	98
164	C-C-C-C=C	74	73
165	$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}$ C-C=C	80	6

Tritt eine Verzweigung an einem der endständigen Doppelbindung benachbarten C-Atom auf, so tritt eine deutliche Störung der Polymerisation auf, was sich durch schlechte Ausbeuten und sehr schlechte VI bemerkbar macht.

Nr.	Struktur	>150°	VI	Nr.	Struktur	>150°	VI
78	C-C-C=C	43 %	44	1	C-C-C-C-C-C=C	70 %	114
4	$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}$ C=C	25 %	-107	2c	$\begin{matrix} C-C-C-C-C=C \\ \\ C-C \end{matrix}$	38 %	19

Die Verlagerung der Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls zu hemmt ebenfalls die Polymerisation und verschlechtert die Ausbeute und VI, insbesondere wenn noch Verzweigungen in der Nähe der Dop-

1) Ind. Eng. Chem. 23, 604-11 (1931)

pelbindung auftreten.

Öl No		Ausbeute > 150° 1 m/m	V I	E°99
78	C-C-C=C	43	+ 44	4,34
5	C-C=C-C	27	- 83	1,76
164	C-C-C-C=C	74	+ 73	2,84
165	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{C}=\text{C}$	63	+ 6	4,47
166	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{C}=\text{C}-\text{C}$	23	- 25	1,39
157	C-C=C-C-C=C	85	+ 99	2,91
156a	C-C-C-C=C-C	45	+ 24	1,42
1	C-C-C-C-C-C-C=C	70	+114	3,56
169	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	85	+ 98	13,2
1a	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$ C	23	- 60	1,76
3	C ₁₆ -C=C	64	+125	1,94
167	C ₆ -C=C-C ₇	73	+ 98	1,65

Ferner hängt auch die Höhe der Viskosität von der Konstitution des angewandten Olefins ab. Im Labor-Bericht 1101 S.3 ist gesagt worden, daß die Viskositätshöhe proportional dem Verzweigungsgrad der C-Kette des Ausgangsmaterials ist. Die vorstehenden Versuchsergebnisse zeigen, daß für die Viskositätshöhe des Polymerisats auch die Lage der Seitenkette im Verhältnis zur Lage der Doppelbindung von großer Bedeutung ist. So erhält man z.B. Produkte mit sehr hoher Viskosität und sehr gutem VI-Wert, wenn sowohl die Verzweigung als auch die Doppelbindung endständig angeordnet sind, siehe KW Nr.165 und 169. Befindet sich die Seitenkette am doppelt gebundenen C-Atom, so ist die Viskosität des Polymerisats sehr niedrig und der VI-Wert sehr schlecht, siehe KW Nr.4 und 2 c (in Tab. 1).

Die Oxydationsbeständigkeit des erhaltenen Öles ist, unabhängig von der Konstitution der polymerisierten Olefine, sehr gut. Alle Werte

des Slighoxydationstest liegen unter 0, d.h., es werden unter den Bedingungen dieser künstlichen Alterung keine Asphalte gebildet.

Bemerkenswert sind die sehr niedrigen spezifischen Gewichte (um 0,85 mit geringen Schwankungen) der erhaltenen Polymerisate. Bei den aus Di-Isobutylene (1 a) und Oktadecylen erhaltenen Ölen ist das spezifische Gewicht völlig gleich, obwohl sich der VI um etwa 180 Einheiten unterscheidet. Das spezifische Gewicht ist also kein Maß für die Qualität eines synthetischen Schmieröls.

~~werden gemischtbasische Mineralöle mit selektiven Lösungsmitteln (Phenol usw.) behandelt, so erhält man in der Raffinatphase eine starke Anreicherung der aliphatischen KW. Diese Raffinatphase hat ein niedrigeres spezifisches Gewicht und höheren VI als das Ausgangsöl. In der Extraktphase sind die aromatischen und hydroaromatischen KW angereichert mit hohem spezifischen Gewicht (über 0,9) und schlechtem VI. In diesem Falle kann von einer gewissen Abhängigkeit des VI vom spezifischen Gewicht gesprochen werden. Aus der Tatsache des hohen spezifischen Gewichtes der Extraktphase, die die Aromate enthält, kann also für unsere Polymerisatöle mit dem durchweg niederen spezifischen Gewicht als wahrscheinlich angenommen werden, daß diese aus aliphatischen KW bestehen.~~

Der VI der Öle ist also eine konstitutionsmäßig bedingte Eigenschaft. Eine gewisse Verzweigung der KW ist für den Ölcharakter der Schmieröle notwendig. Völlig geradkettige Paraffin-KW haben in den hohen Fraktionen einen zu hohen Stockpunkt bzw. Schmelzpunkt und sind aus diesem Grunde für Schmierölzwecke unbrauchbar. Die durch Polymerisation von aliphatischen Olefinen hergestellten hochviskosen KW sind stets verzweigt. Es kommt aber auf den Grad und die Art der Verzweigung an. Es kann angenommen werden, daß sich bei der Polymerisation eine Hauptkette bildet mit Nebenketten. Die Länge dieser Nebenketten und ihr Verzweigungsgrad hängt von der Konstitution der Ausgangsolefine ab. Unverzweigte Olefine mit endständiger- $\text{CH}=\text{CH}_2$ Gruppe werden unverzweigte Seitenketten liefern; verzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung werden verzweigte Seitenketten liefern und endlich Olefine mit nicht endständiger Doppelbindung werden sehr stark verzweigte Seitenketten entstehen lassen.

Je länger und geradkettiger diese Seitenketten sind, desto höher wird der VI der Öle sein. Eine Verkürzung oder Verzweigung der Ket-

ten führt zu einem Sinken der VI und zwar um so mehr, je stärker die Verzweigungen sind. ¹⁾ (Anmerkungen siehe S.9.)

Dieselbe Erscheinung tritt auch bei den mit Aromaten polymerisierten bzw. kondensierten Olefinen auf, hier ersetzt der aromatische Kern gewissermaßen die Hauptkette, und auch hier wird der VI durch Länge und Verzweigungsgrad der eingeführten Seitenketten bestimmt. ²⁾

Diese Versuche sind in Tab. II und III zusammengestellt. (S. 8 u. 9)

Tabelle II zeigt eine Zusammenstellung der Polymerisationsöle von Olefinen mit Naphtalin. Es wurde so gearbeitet, daß 1 Mol. Naphtalin mit 2 Molekülen Olefin zur Reaktion gebracht wurde (bei den gasförmigen war der Olefin-Anteil etwas höher).

Es ergibt sich ebenfalls, daß aus dem spezifischen Gewicht kein Rückschluß auf die Ölqualität gezogen werden kann. Die spezifischen Gewichte sind aber durchweg höher als bei reinen Olefinpolymerisaten.

Bei dem Vergleich der Viskositätsindices ist zunächst zu beobachten, daß eine Verschlechterung gegenüber den entsprechenden reinen Olefinölen eingetreten ist. Der Index ist wieder von der Länge der Olefin-C-Kette und vom Grad der Verzweigung abhängig. Die Beziehungen können folgendermaßen formuliert werden:

1. je länger die Olefinkette, desto größer der V.I.

Nr.		V.I.
26	N + n-Oktylen	25,5
17 a	N + Oktadecylen	113,5

2. je weniger verzweigt die Olefinkette, desto größer der V.I.

Nr.		V.I.
26	N + n-Oktylen	+ 25,5
14 b	N + i-Oktylen	- 80,5
13	N + Diisobutylen	verharzt

Für die Widerstandsfähigkeit dieser Naphtalinöle gegen künstliche Alterung, vor allem unter den Bedingungen, wie sie beim Sligh-Oxydationstest vorliegen und bei der Verkokung nach Conradson ist die Anzahl der eingeführten Seitenketten von entscheidender Bedeutung.

Nr.		Sl.T.	Verkokung
14	N + i-Oktylen 1:1,3	97	1,72
14 b	N + i-Oktylen 1:2	6,4	0,16
17	N + Oktadecylen 1:1,1	196	2,08
17 a	N + Oktadecylen 1:2	2,6	0,28

- 0 -
Tabelle II
Naphtalin-Polymerisationsöle

Vers.	Ansatz Naphtalin + Chloride	Prod. > 150° 1 mm Hg						Slight- Oxydat. Test	
		Aus- beu- te %	Viskositäten			Spez. Gew.	Mol. Gew.		Ver- ko- kung
.E 38	E 99		V.I.						
16	N+β-Butylen 1:2,5	71	21,3	1,7	-102	0,9438	306	1,05	42
16 a	N+β-Butylen 1:2,3	68	23,4	1,75	-90	0,9476	305	1,37	56
15	N+i-Butylen 1:2	verharzt							
13	N+Diisobutylen 1:2	60	klebrig			0,9379	326	0,72	16
14	N+i-Oktylen 1:1,3	34	23,8	1,74	-109	0,9580	337	1,72	97
14 b	N+i-Oktylen 1:2	50	20,01	1,77	-80,5		355	0,16	6,4
26	N+n-Oktylen 1:2	39	11,0	1,61	+25,5	0,9105	392	0,15	1
17	N+Oktadecylen 1:1,1	75,5	15,68	2,02	+97,0	0,9063	468	2,08	196
17 a	N+Oktadecylen 1:2	86	7,5	1,63	+113,5		483	0,28	2,6

In Tab. III sind die Versuchsergebnisse der Kondensation von Naphtalin mit den den Olefinen von Tab. II entsprechenden Aethyl-chloriden zusammengestellt. Auch hier zeigen sich dieselben Erscheinungen.

Je länger die Seitenkette, desto besser der V.I.

Nr.	V.I.	S.O.T.	Verkokung	Mol.Gew.
7 N+n-Butylchlorid	-19	98	2,92	297
18 N+n-Oktylchlorid	+56,7	1,1	1,97	352
21 N+Oktadecylchlorid	+112	0	0,72	538

Je weniger verzweigt das Alkylchlorid, desto besser der V.I.

Nr.	V.I.	S.O.T.	Verkokung	Mol.Gew.
18 N+n-Oktylchlorid	+56,7	1,1	1,97	352
23 N+i-Oktylchlorid	-84	9,2	1,16	341
9 N+Diisobutylchlorid	verharzt			

Tabelle III
Naphthalin-Kondensationsöle

Vers.	Ansatz 1 Naphthalin + 2 Chloride	Prod. > 150° lmm Hg							Sligh- Oxydat. Test
		Aus- beu- te %	Viskositäten			Spez. Gew.	Mol. Gew.	Ver- ko- kung	
			E 38	E 99	V.I.				
7	N+n-Butylchlorid	57,5	6,67	1,42	- 18,9	0,9661	297	2,92	98
8	N+i-Butylchlorid	49	verharzt						
18	N+n-Oktylchlorid	65	8,76	1,57	+ 56,7	0,9269	352	1,97	1,1
23	N+i-Oktylchlorid	49	25,3	1,80	- 84	0,9461	341	1,16	9,2
9	N + Di-Isobutyl- chlorid	Harz	verharzt						
21	N + Oktadecyl- chlorid	81,5	10,7	1,88	+113	0,8887	538	0,72	0

Herkunft der in Tab. III verwendeten Chloride:

n-Butylchlorid	Methylanilinfabrik Dr. Schulze	
i-Butylchlorid	Methylanilinfabrik Dr. Schulze	
Diisobutylchlorid	aus Diisobutylen und konzent. HCl. Sdp. 42-45° 10 mm Hg 99%ig.	
n-Oktylchlorid	aus n-Oktylalkohol (Deutsche Hydrierwerke)	} durch Behandeln der Alkohole mit ZnCl ₂ und HCl-Gas unter Druck bei 100°.
i-Oktylchlorid	aus 2-Aethyl-Hexanol (Dr. Sönksen)	
Oktadecylchlorid	aus Oktadecylalkohol (Dr. Sönksen)	

Anmerkungen von S.7:

- 1) Siehe Bericht Dr. Zorn und Dr. Nienburg "Beziehungen zwischen Konstitution und Schmieröleigenschaften bei einheitlichen, synthetischen KW"
- 2) Man vergleiche den Bericht Nr. von Dr. Zorn u. Dr. Nienburg.

Anschließend an die Polymerisation der reinen aliphatischen Olefine mit Naphtalin wurden auch entsprechende Versuche mit Tetralin ausgeführt (Tab. III a). Die Versuchsergebnisse sind im wesentlichen dieselben wie beim Naphtalin, auch geben nur die geradkettigen Olefine mit endständiger Doppelbindung positive V.I.-Werte, die mit der Kettenlänge ansteigen. Die spezifischen Gewichte der Tetralinöle liegen ebenfalls durchweg höher als die der Öle aus den entsprechenden reinen Olefinen.

Tabelle III a

Kondensation und Polymerisation von reinen aliphatischen Olefinen mit Tetralin

Vers.	Ansatz		Öl > 150° 1 m/m Hg						
	Tetra- lin	Olefin	Aus- be- te	E 99	V.I.	Spez. Gew.	SQT.	Mol. Gew.	Ver- ko- kung
42	1 Mol	2,4 Mol β -Butylen	59%	1,74	-212	0,942	5,4	319	0,23
38	1 Mol	2 Mol n-Okten-1	61%	1,56	+ 55	0,906	3,4	354	0,22
39	1 Mol	2 Mol 2-Methylhexen-1	55%	1,99	-112	0,946	21,7	342	1,16
40 a	1 Mol	2 Mol Diisobutylen	19%	2,62	-435	0,940	1,2	354	1,12
41	1 Mol	2 Mol Oktadecylen-1	72%	1,68	+102	0,878	0	468	0,35

Kondensationsversuche von Tetralin mit Alkylchloriden haben nicht zu brauchbaren Resultaten geführt. Die erhaltenen Öle waren meist klebrig oder völlig verharzt; außerdem waren die Ausbeuten so schlecht und dadurch die Fehlerquellen so groß, daß keine Rückschlüsse auf die Konstitution gezogen werden konnten.

Die Ergebnisse der Versuche mit reinen Olefinen sollten nun auf ein Olefingemisch, wie es bei der Crackung von Paraffin anfällt, übertragen werden. Das für die folgenden Versuche benutzte Paraffinkrackprodukt war von Dr. Hofmann in Op. 364 durch Crackung von Paraffin in der Gasphase hergestellt worden.

Auffallend an diesen fl. Olefinen war ihre außerordentlich leichte Polymerisierbarkeit, und der gute V.I. der aus ihnen erhaltenen Öle. Es lag daher die Vermutung nahe, daß entweder Crackolefine im wesentlichen aus normalen K.W. mit endständiger Doppelbindung bestehen, oder daß die kleinen Mengen von darin enthaltenen Diolefinen die Polymerisation stark fördern. Diese letzte Annahme ist offenbar unrichtig,

wie die in Tab. IV zusammengestellten Versuche zeigen. (S. 12)

Bei diesen Versuchen wurde folgendermaßen verfahren: zunächst wurde das Crackprodukt in eine niedere (bis 80 Grad) und eine höhere (30-130° bei 1 mm Hg) Fraktion zerlegt und aus beiden die Diolefine durch Ausrühren mit 60 % Schwefelsäure entfernt. Zum Vergleich wurden auch aus den unbehandelten Fraktionen Schmieröle hergestellt (Versuche 30-33). Zur Kontrolle wurde ein Diolefin-freies Olefin (Iso-Oktylen) mit 5 % Isopren-Zusatz polymerisiert (Vers. 34 und 2). Außerdem wurde eine Olefinfraktion bis 120 Grad nach einem Verfahren von Herrn Dr. Stern von diesem von sämtlichen Diolefinen befreit. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Versuch 35, 36, 37 zu ersehen. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Anwesenheit von Diolefinen weder eine Verbesserung der Ausbeute noch eine Verbesserung des V.I. mit sich brachte. Zur Klärung der Frage nach der Konstitution dieser Crackolefine wurden diese an einer 1,5 m hohen Kolonne vorsichtig fraktioniert. Es konnte bereits bei einmaliger Destillation (siehe Siedekurve 1) eine deutliche Trennung in Fraktionen erzielt werden, die der betreffenden Anzahl der C-Atome der Olefine entsprechen.

Sehr viel klarer wurde das Bild der Siedekurven, wenn die Fraktionen bzw. die Zwischenläufe einer Hydrierung unterworfen wurde. In Siedekurve 2 ist eine Hexan-Fraktion dargestellt, die durch Hydrierung einer zwischen 60 und 70 Grad siedenden Olefinfraktion erhalten wurde. Sie zeigt, daß das hydrierte Produkt zum größten Teil aus n-Hexan besteht, das vom Vorlauf und höher siedenden Anteilen scharf abgetrennt werden kann.

Die Kurven 3 und 4 zeigen den Siedeverlauf einer hydrierten Olefinfraktion (Hexylenfraktion) von 60-80 Grad. Das hydrierte Produkt enthält meistens normal Hexan, neben Heptan, von dem es durch Fraktionierung gut zu trennen ist.

In Kurve 5 ist die Siedekurve von n-Heptan dargestellt. Das Produkt ist durch Hydrierung einer Olefinfraktion von 80-120 Grad erhalten worden. Die Hauptmenge des Vorlaufs und Rückstandes sind bereits durch eine Vordestillation abgeschnitten worden. Die Hauptfraktion von 97 - 99 Grad stellt ein sehr reines n-Heptan dar, welches z.B. den sehr scharfen Ansprüchen der Klopfwertbestimmung von Benzinen genügt. Das Produkt wurde beim Klopfversuch am Motor identisch befunden mit dem n-Heptan, welches von Kokerei-D-Versuche aus n-Buttersäure hergestellt wird.

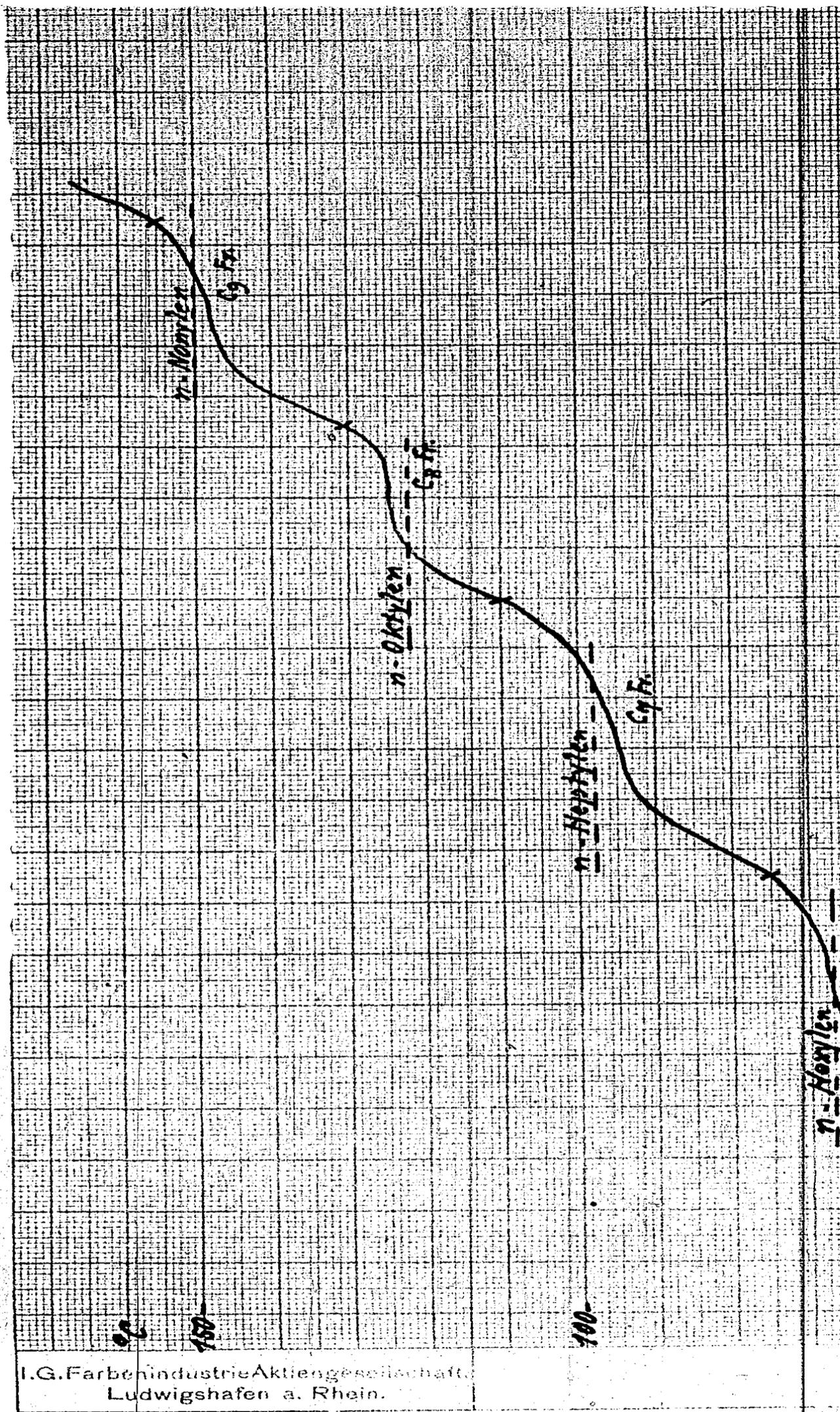
430001291

Tabelle IV

Einfluß der Kettenlänge und der Diolefine

Nr.	Ansatz		AlCl ₃ %	Temp.	Zeit Std.	Aus- be- ute %	> 150° 1 m/m Mg				Mol- Gew.	
	Olefin	Behandlung					Zusatz	E 38	E 99	V.I.		S.O.
30	Crackolefin 30-70°	-	5	60°	12	73	73,8	4,09	84	0	0,09	875
33	"	mit 60% H ₂ SO ₄ gerührt	5	"	"	87	43,4	3,04	84	0	0,07	818
31	Crackolefin 30-130° 1 m/m	-	5	"	"	88,5	44,8	4,31	122	0	0,10	1480
32	"	mit 60% H ₂ SO ₄ ger.	5	"	"	91	57,5	5,24	123	0	0,07	1700
2	Iso-Oktylen 118-121°	-	5	"	"	30	6,14	1,42	7,9	10	0,14	407
34	"	-	5	"	"	33	6,40	1,44	16,2	0	0,04	395
35	Crackolefin 120°	-	5	"	"	86,5	52,9	3,58	94	0	0,11	890
36	"	Cycl. Di-Olefine ex- trahiert	5	"	"	90	43,7	3,17	92	0	0,05	871
37	"	alle Di-Olefine extr.	5	"	"	89	32,35	2,83	99	0	0,05	784

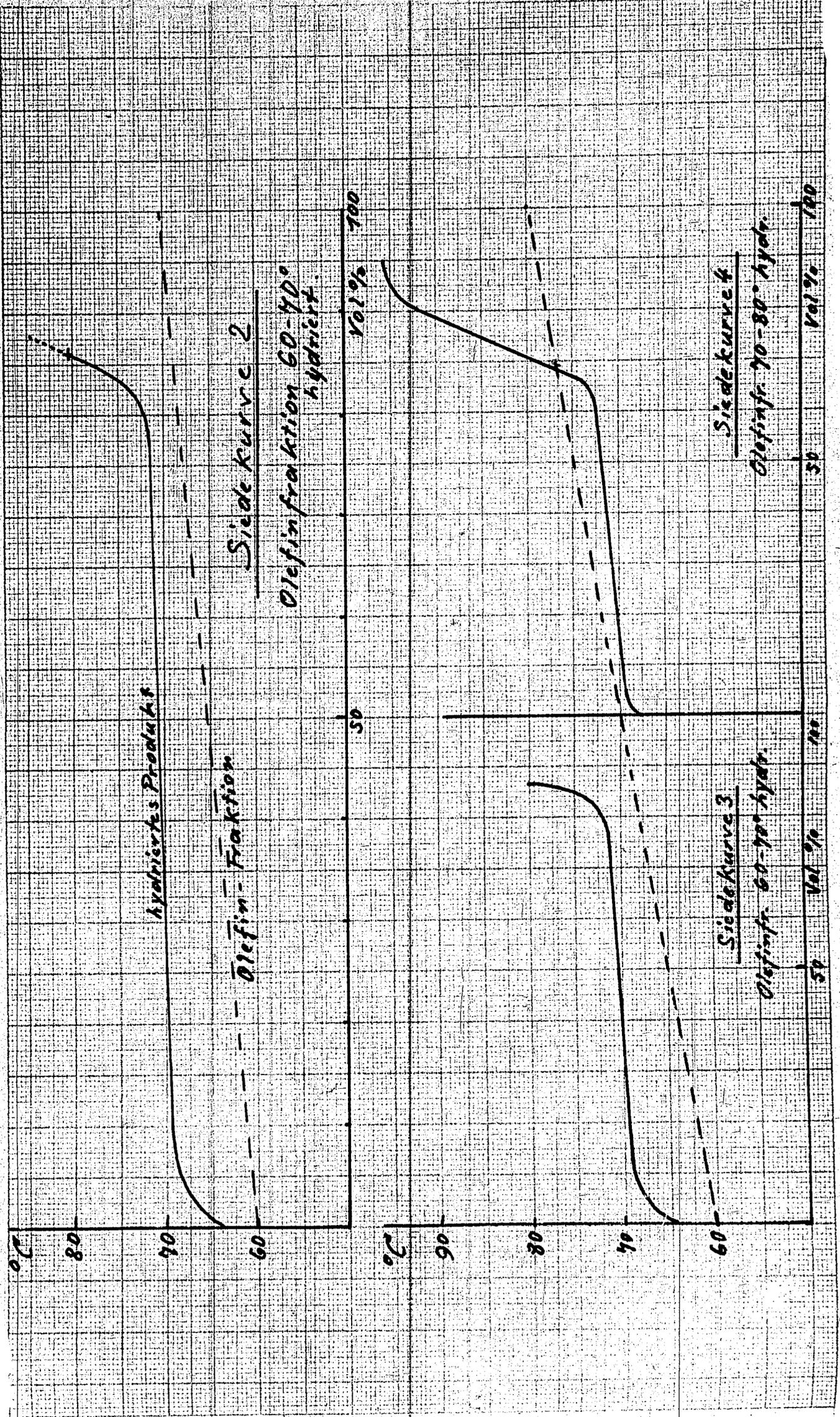
430001292



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

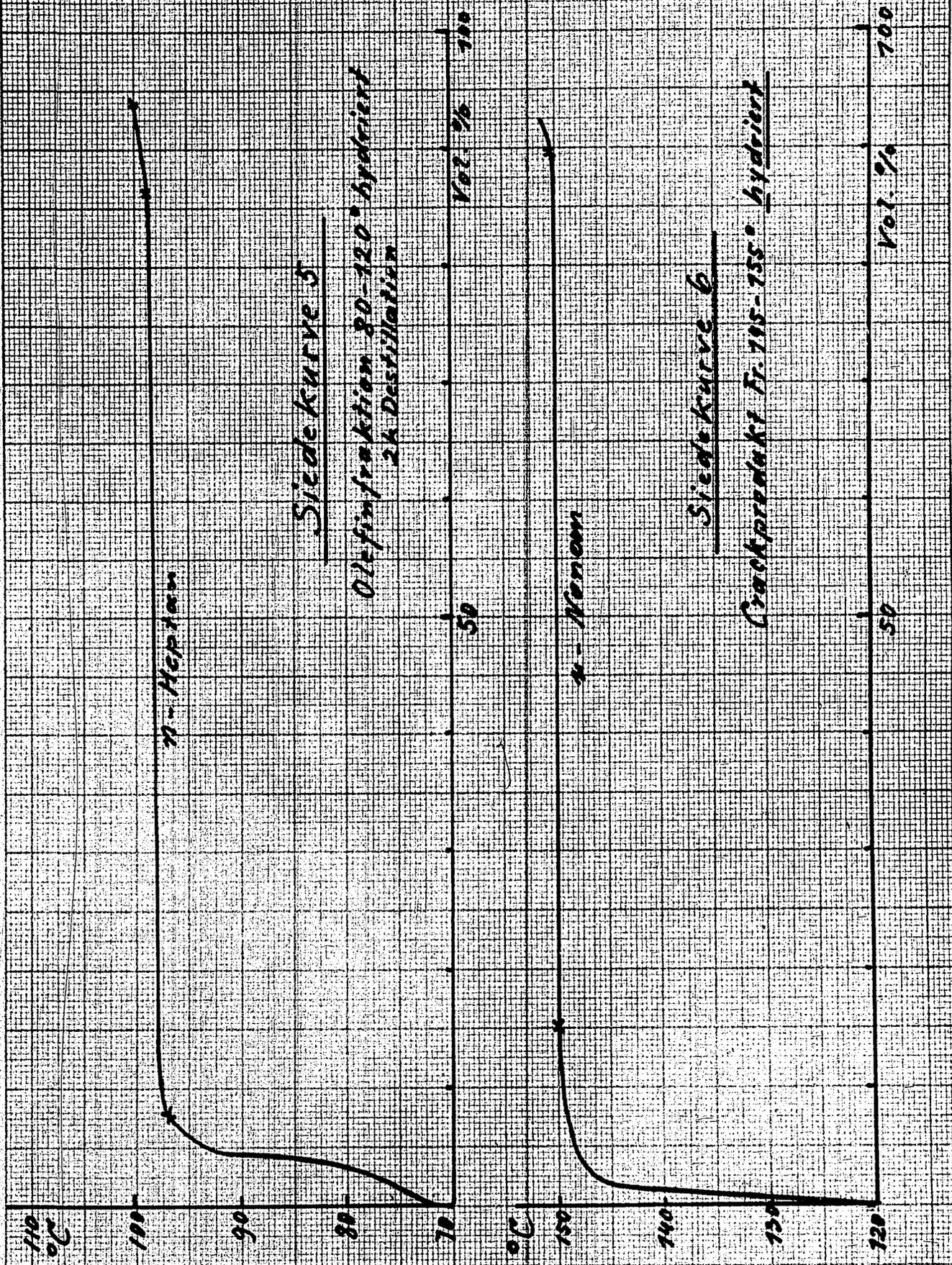
430001293



G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Form No. 10 (227 mm)

430001294



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Kurve 6 zeigt die Siedekurve von n-Nonan, das durch Hydrieren einer Olefinfraktion von 145-155 Grad erhalten wurde.

Aus den Ergebnissen dieser Destillation kann geschlossen werden, daß die Krackolefine weitgehendst aus n-Kohlenwasserstoffen bestehen. ¹⁾

Polymerisation der Paraffin-Krackolefine

Die Polymerisation der Paraffin-Krackolefine mußte genauer untersucht werden, da diese Produkte zum Unterschied von den übrigen brauchbaren reinen Olefinen verhältnismäßig leicht und in größeren Mengen zugänglich sind, so daß sie evtl. unter Zusatz von Mineral- und Teerölen bzw. deren Hydrierungsprodukten für die Herstellung von Auto- und Flugmotorenölen in Frage kommen. ²⁾

Untersucht wurde die Polymerisation der gesamten Olefine, sowie einzelner Fraktionen, um diese mit den Ergebnissen der entsprechenden reinen Olefine in Beziehung setzen zu können. Zum Unterschied mit unseren Versuchen an reinen Olefinen, die möglichst unter den gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt wurden, wurden hier die Versuchsbedingungen weitgehend geändert. Vor allem wurden die Einflüsse von Temperatur, Lösungsmitteln und $AlCl_3$ -Mengen auf die Qualität der Öle über 150° bei 1 m/m Hg bestimmt. Außerdem wurde der Einfluß von Zusätzen zum $AlCl_3$ geprüft, die auf die Polymerisation fördernd oder verzögernd wirken konnten.

Einfluß der Temperatur

Die Untersuchung des Einflusses der Temperatur wurde in zwei Versuchsreihen durchgeführt, nämlich mit einer niederen Olefinfraktion von $80-130^\circ/760$ mm Hg, die aus n-Heptylen und i-Opfen bestand, und einer höheren Fraktion $240-290^\circ$ (760 mm Hg), die die n-Olefin von $C_{14}-C_{16}$ enthielt. Die Ergebnisse sind in Tab.V zusammengefaßt.

Analog unseren früheren Versuchen mit n-Oktylen und Oktadecylen (Tab.I) zeigt sich auch hier wieder, daß bei entsprechenden Versuchsbedingungen, hier also gleicher Reaktionstemperatur, die langkettigen Olefine höhere V.I.-Werte ergeben.

Der Polymerisationsgrad, d.h. also die Anzahl der zu einem Schmierölmolekül zusammenpolymerisierten Olefinmoleküle ist offenbar von der Temperatur abhängig und zwar je niedriger die Temperatur, desto höher

1) siehe Labor-Bericht 1101, S.3.

2) O.Z. 6298.

Tabelle V

Einfluß der Temperatur bei der Olefin-Polymerisation

Nr.	Olefine	Rührzeit Std.	Temp.	AlCl ₃ %	Schmierölfraction >150° 1 mm Hg					
					Gew.% Ausb.	E 38	E 99	V.I.	MG.	Spez. Gew.
48	C ₇ + C ₈ 80-130°	6	20	5	76,7	70,8	4,58	102	910	0,864
49	"	6	50	5	84	43,3	3,36	101	793	0,862
50	"	6	80	5	87	36,1	2,99	99,5	778	0,861
51	"	6	110	5	85	23,25	2,39	99	682	0,862
52	"	6	140	5	64	22,25	2,37	101	619	0,866
53	C ₁₄ +C ₁₅ +C ₁₆ 240- 290°	6	20	5	82,5	77,5	7,10	125	1740	0,857
54	"	6	80	5	86	49,3	4,71	123	1410	0,855
55	"	6	140	5	71	46,6	4,47	123	1120	0,857

der Polymerisationsgrad, was aus den mittleren Mol-Gewichten hervorgeht. Bei gleicher Temperatur geben die höheren Olefine entsprechend höhere Molgewichte.

Bemerkenswert ist der Einfluß der Temperatur auf die Viskositätshöhe. Diese steigt innerhalb der Reihen mit dem Polymerisationsgrad an, also je niedriger die Temperatur, desto höherviskos wird das Öl.¹⁾ Die Viskositäts-Höhe ist aber nicht vom Molekulargewicht abhängig, wie aus den Versuchen 48, 54 und 55 hervorgeht.

Der V.I. ist hier von der Reaktionstemperatur praktisch unabhängig. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu denen, die in der Labormitteilung 574, S.4 angeführt wurden. Hier steigt der V.I. mit steigender Reaktionstemperatur.

1) Das steht im Einklang mit den Beobachtungen von Dr. Hartmann und Dr. Rabe. Labor-Mittg. 574, S.4.

430001297

Das starke Sinken der Ausbeuten beim Arbeiten über 120° ist darauf zurückzuführen, daß das AlCl₃ bei dieser Temperatur nicht nur polymerisierende, sondern auch spaltende Wirkungen haben kann. Zu hohe Temperaturen sind also möglichst zu vermeiden.

Lösungsmittel und Lösungsmittelmenge

Tabelle VI

Vers. Nr.	Krackolefin Fr.80-130° + Lsm. 1:1	>150° 1 m/m Hg			
		Ausb.	E 38	E 99	V.I.
49	ohne	84 %	43,3	3,36	101
56	Ligroin	80 %	25,75	2,47	95,5
57	Dekalin	80,5%	27,15	2,65	103
59 a	hydr. Krackprod. Fr.200-225	82,5	34,6	2,92	99,5
60	Tri-Isobutylen	74,3	34,0	2,94	101,5

Tabelle VII

61 a	Cr+hydr. Krackprod.200-225, 1:0,5	80	55,2	3,85	101
59 a	" " 1:1	82,5	42,4	3,32	100
62	" " 1:2	80,5	25,0	2,50	101
63	" " 1:4	69,5	19,8	2,24	100

Zum Unterschied von den Ergebnissen der drucklosen Propylen-Polymerisation ist der Einfluß der Art des Lösungsmittels auf den V.I. bei der Krackolefinpolymerisation nur sehr gering, sofern sie sich natürlich nicht selbst an der Reaktion beteiligen (Tab.VI). Letzteres wurde bei uns durch Anwendung sehr niedriger Polymerisationstemperaturen von 50° und Vorraffination mit AlCl₃ weitgehend vermieden. Auch die Menge des Lösungsmittels (Tab.VII) bleibt auf den V.I. ohne Einfluß. Größer ist dagegen der Einfluß auf die Viskositätshöhe, die mit Zunahme der Verdünnung abnimmt.¹⁾ Bei sehr starker Verdünnung sinkt

1) Genau wie in den Lab.Mittlg. 574, S.7 schon beschrieben worden ist

auch mit der Viskositätshöhe die Ausbeute an Öl $> 150^{\circ}$ 1 mm Hg, d.h. der Polymerisationsgrad geht zurück, und es werden weniger über 150° 1 m/m siedende Polymerisate gebildet.

Tabelle VIII

Zusätze zu AlCl_3 bei der Polymerisation von Krackolefinen

Nr.	Olefin	AlCl_3 VIII		Zusatz		Rühr-Temp.	$> 150^{\circ}$ 1 mm Hg			
		g	%		g		Aus - b. %	E 38	E 99	V.I.
93	Fr:80-130 $^{\circ}$	10	4	ohne	-	60	49	27,9	2,55	93,5
95	"	10	4	FeCl_3	1	60	50,5	26,8	2,52	91
96	"	10	4	Fe-Pulv.	1	60	57	21,65	2,28	95
97	"	10	4	Al-Pulv.	1	60	43,5	25,6	2,42	91
98	"	10	4	TiCl_4	1	60	42,5	29,7	2,65	96
99	"	10	4	SiCl_4	1	60	44,7	25,2	2,45	95
100	"	10	4	SbCl_3	1	60	35	16,0	1,79	33,0
101	"	10	4	ZnCl_2	1	60	33	28,55	2,53	94,5
103	"	10	4	Oppanol	2,5	60	42,5	42,1	3,24	97,7
104	"	10	4	H_2O	0,5	60	37	26,4	2,50	95,5

In Tabelle VIII soll gezeigt werden, inwieweit die Wirkung von AlCl_3 durch verschiedene Zusätze beeinflusst werden kann. Mit Ausnahme von SbCl_3 konnten keine erheblichen Unterschiede gefunden werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Krackolefine ist offenbar so groß, daß an diesem Beispiel feinere Unterschiede nur schwer gezeigt werden können, da der Einfluß der Zusätze sich bei der kurzen Polymerisationsdauer nicht auswirken kann.

Interessant ist, daß ein Zusatz von 5 % Wasser zum AlCl_3 nur durch die Verschlechterung der Ausbeute bemerkbar wird. Die Polymerisationsfähigkeit des AlCl_3 wird also nur gehemmt, aber nicht in falsche Richtung geleitet wie beim Antimontrichlorid.

Einfluß der AlCl₃-Menge

Tabelle IX							
Vers.	Olefin	AlCl ₃ %	Temp.	>150° 1 m/m Hg			
				Aus- beu- te %	E 38	E 99	V.I.
79 a	Crackprod. Fr.80-130°	2	60°	21,5	42,1	2,91	79,5
90 a	" "	3	"	27	27,25	2,45	96
93	" "	4	"	49	27,9	2,55	94,5
105	" "	4,5	"	58	23,4	2,41	96,3
80	" "	5	"	84	26,25	2,53	96,4
81	" "	3	"	83,5	42,7	3,18	96,5
88	" "	16	"	82	58,5	3,86	97,4
Tabelle IX a							
91	" "	3	20°	21,5	58,4	3,46	79,5
89	" "	5	"	72	57,6	3,99	101,5
92	" "	8	"	81,2	64,8	4,31	102

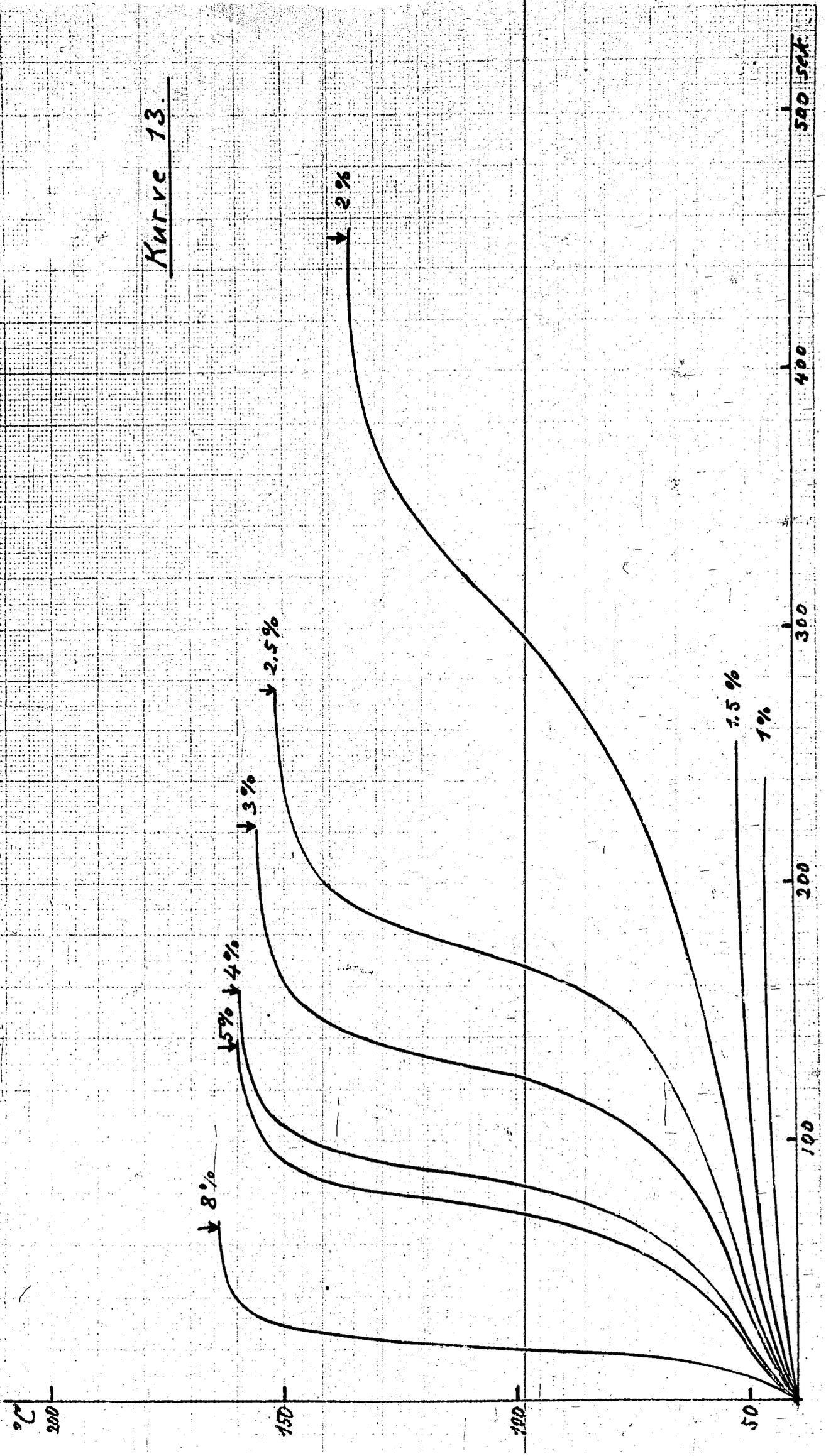
Der Einfluß der AlCl₃-Menge erstreckt sich auf Ausbeute, V.I. und Viskositätshöhe.

Hier muß zunächst eingefügt werden, daß eine gewisse Mindestmenge AlCl₃ notwendig ist, etwa 2 %, um überhaupt eine merkbare Polymerisation einzuleiten. Um diesen Schwellenwert zu bestimmen, wurde folgende Versuchsreihe angesetzt:

In ein gut wärmeisoliertes Rührkölbchen wurden 100 ccm einer, um Destillation und Extraktion zu vermeiden, bei 200-250° siedenden Crackolefinfraktion etwa 45° warm eingefüllt und gerührt, bis die Innentemperatur auf 40° langsam abgefallen war. Nun wurden jeweils 1, 2, 3, bis 8 % AlCl₃ eingeworfen und die Temperaturerhöhung pro Zeit in die Kurve 13 eingetragen. Man sieht, daß sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als die maximale Temperaturerhöhung von der AlCl₃-Menge

4300001300

KURVE 13.



abhängen. Bei Mengen unter 1,5 % AlCl_3 tritt kaum eine merkbare Reaktion auf. Das Temperaturmaximum wird bei etwa 50° erreicht, dann sinkt die Temperatur bereits wieder ab. Erst von 2 % ab ist eine deutliche Reaktion wahrzunehmen, deren Geschwindigkeit sich mit der AlCl_3 -Menge steigert.

Die Tabellen IX und IX a zeigen den Einfluß der AlCl_3 -Mengen von 2 % bis 16 % AlCl_3 .

Auffallend ist vor allem die starke Erhöhung der Ausbeute an Öl $> 150^\circ$ 1 m/m bis zu etwa 5 % AlCl_3 , dann tritt keine weitere Steigerung mehr ein. Auch die V.I. Werte steigen bis zu 3 % AlCl_3 stark an und bleiben dann trotz weiteren AlCl_3 -Zugaben stehen. 5 % AlCl_3 scheint also in Bezug auf V.I. und Ausbeute die optimale Menge zu sein. Größere AlCl_3 -Mengen führen nur zu einer Erhöhung der Viskosität der Öle, ohne Ausbeute und V.I. zu verbessern.¹⁾

Der Einfluß der AlCl_3 -Menge auf Ausbeute und V.I. ist nicht von der Reaktionstemperatur abhängig. Die niedere Reaktionstemperatur (Tab. IX a) bedingt aber, wie schon früher erwähnt, viskosere Öle, deren Viskosität durch größere AlCl_3 -Mengen ebenfalls noch gesteigert wird.

Bevor die Ergebnisse der Polymerisationsversuche von reinen Olefinen und Krackolefinen für sich und mit Aromaten auf das System Krackolefin + Leuna-Köhlehydrieröl übertragen werden konnten, wurden noch Vergleichsversuche mit Krackolefin + Tetralin durchgeführt. Da das Kohlehydrieröl größere Mengen halb-hydrierter Hydro-Aromate enthält, wurde das Tetralin als der einfachste Vertreter dieser Körperklasse ausgewählt.

auf S.20
In Tabelle X sind diese Polymerisationsbeispiele von Krackolefinen (bzw. Fraktionen derselben) mit Tetralin zusammengestellt und zwar im Gewichtsverhältnis 1:1. Es sollte hier gezeigt werden, welchen Einfluß die Länge der Seitenketten und ihre Anzahl auf V.I. und S.Ox.Test ausüben. Bei der Polymerisation wurde folgendermaßen verfahren:

In Reihe I wurden Krackolefine bzw. die Fraktionen direkt mit dem Tetralin vermischt und dann mit 5 % AlCl_3 polymerisiert. Nach Abklingen der Hauptreaktion wurde bei 60° zwölf Stunden nachpolymerisiert. In der Vergleichsreihe II wurden jeweils die Olefine eine halbe Stunde

1) Vgl. auch Lab.-Mittlg. 574, S.5

bei 60°C vorpolymerisiert, dann erst das Tetralin zugegeben mit dem Rest des AlCl₃ (im ganzen 5 %) und ebenfalls bei 60 Grad 12 Stunden nachpolymerisiert. Der Umsatz des Tetralins wurde durch Fraktionierung des Vorlauföls bestimmt und in Rechnung gesetzt. In Reihe I lagern sich die Olefine sofort an das Tetralin an, so daß relativ kurze Seitenketten entstehen. Die V.I.-Werte dieser Öle liegen zwischen -22 und +97, wobei wieder die niederen Olefinfraktionen besonders schlechte V.I.-Werte zeigen. Außerdem sind die Öle dieser Reihe sehr niederviskos. In Reihe II dagegen bilden sich durch die Vorpolymerisation zunächst längere Ketten, die sich an das dann erst zugegebene Tetralin anlagern. Die V.I.-Werte liegen zwischen 50 und 115. Auch hier ergeben die kurzkettigen Olefine schlechtere V.I.-Werte. Die Öle sind aber durch die Vorpolymerisation wesentlich viskoser als die der Reihe I.

Die Vorpolymerisation verbessert also den V.I., verschlechtert aber zugleich den Sligh-Oxydations-Test und zwar wohl dadurch, daß hierbei die Anzahl der Moleküle in einer ursprünglich gegebenen Olefinmenge verringert wird, was zur Folge hat, daß zwar längere, aber dafür weniger Seitenketten in das Tetralinmolekül eingeführt werden. Die Anzahl der Seitenketten bestimmt aber wieder die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation, und zwar so, daß der S.Oxyd.Test um so kleiner wird, je mehr Seitenketten eingeführt werden (siehe Seite 7).

T + Krackolefin	Frakt. bis 80°	Vorpolym.	V.I.:	S.Oxyd.Test
			48,5	36
T + "	"	über 130°	115	27,7
T + "	"	bis 80° nicht vorpol.	-22	11,1
T + "	"	über 130°	+97	13,5

Bei der Übertragung der Versuchsergebnisse auf das System Krackolefin/Kohlehydrieröl (K-Öl) war das Problem gestellt, bei einem Gewichtsverhältnis Cr-Olef.: K-Öl = 1:1 einen möglichst hohen V.I. bei einem möglichst niederen S.Ox.T. zu erzielen. Der Polymerisationsvorgang mußte nach unseren bisherigen Erfahrungen so geleitet werden, daß 1. ein Teil der Olefine vorpolymerisiert werden mußte (zur Erzielung des hohen V.I.) und 2. ein Teil der Olefine unvorpolymerisiert nachgegeben werden mußte, um den niederen Oxydationstest zu erhalten.

430001303

- 20 -

Tabelle X

Tetralin-Krackolefin-Mischpolymerisation

Vers.	Vorpolymerisation	AlCl ₃ %	Ansatz		Gesamt AlCl ₃ %	Öl > 150° 1 mm Hg			Vom angewandten Tetralin wurden umgesetzt		
			Hauptpolymerisation	AlCl ₃ %		Ausbeute %	E 99	V. I.		Mol. S. O. T Gew.	
CFT 11	-	-	1 Teil Tetralin 1 Teil Olefin > 130°	5	5	77	1,39	97,5	344	13,5	75 %
CFT 14	-	-	1 Teil Tetralin 1 Teil Olefin bis 80°	5	5	35	1,81	-22	383	11,1	99 %
BT 7	-	-	1 Teil Tetralin 1 Teil Crackprodukt	5	5	55	1,44	87	-	4,6	77 %
CFT 12	1 Teil Olefin > 130°	2,5	1 Teil Tetralin	2,5	5	60	3,4	115	819	27,7	57 %
CFT 13	1 Teil Olefin bis 80°	2,5	1 Teil Tetralin	2,5	5	40	4,1	48,5	605	36	73 %
BT 5	1 Teil Crackolefin	2,5	1 Teil Tetralin	2,5	5	47	2,85	104	-	9,6	50 %

In einem Vorversuch wurde so verfahren, daß $2/3$ des Crackolefins mit dem Kohlehydrieröl gemischt, und mit $4/5$ der erforderlichen $AlCl_3$ -Menge polymerisiert wurden. Nach $1\ 1/2$ Stunden Reaktionsdauer wurde das letzte Drittel der Olefine und $1/5$ $AlCl_3$ nachgegeben und dann fertigpolymerisiert. Die Ausbeute an Öl über 150° 1 mm Hg betrug 68 % der Theorie. V.I.: 60, Sl.Ox.Test: 0. Auf diese Weise wurde zwar ein sehr guter Oxydationstest erreicht, aber der V.I.-Wert ist durch das ~~Einführen von kurzen Seitenketten~~ durchaus ungenügend.

Bei einem weiteren Versuch wurden 90 % der Olefine mit $1/3$ der erforderlichen $AlCl_3$ -Menge (im ganzen 5 %) eine halbe Stunde lang vorpolymerisiert, dann das K-Öl zusammen mit einem weiteren Drittel $AlCl_3$ zugegeben und eine halbe Stunde lang eine Mischpolymerisation durchgeführt. Dann wurde der Rest des $AlCl_3$ zugegeben und die restlichen 10 % der Olefine langsam einlaufen lassen. Anschließend wurde vier Stunden bei 100° nachgerührt. Die Ausbeute an Öl über 150° 1 mm Hg betrug 78,5 % mit einem V.I. von 104 (E 99: 2,0) und einem Sl.Ox. Test von 2,4.

Durch diese Versuchsanordnung ist also der V.I. durch die Vorpolymerisation von 60 auf 104 gesteigert worden. Der Oxydationstest ist wohl etwas verschlechtert, aber immer noch genügend klein, um keine Störungen im Automotor zu verursachen. Es ist also möglich, durch geeignete geleitete Mischpolymerisation von Kohlehydrieröl mit Crackolefin in guter Ausbeute ein Schmieröl zu erhalten, das in Viskositätshöhe, V.I. und Oxydationstest den normalen Handelsautoölen entspricht.

Zusammenfassung:

Bei der Polymerisation von reinen aliphatischen Olefinen mit $AlCl_3$ unter den von uns angewendeten Versuchsbedingungen ist die Qualität der über 150° 1 mm Hg siedenden Schmierölfraktion in hohem Grade von der Konstitution der Ausgangsolefine abhängig. Zur Definition der Qualität wurde vor allem das Temperatur-Viskositätsverhalten (V.I.) der Öle und ihr Verhalten bei künstlicher Alterung (Sligh-Oxydationstest) herangezogen.

Es konnte gezeigt werden, daß

1. die besten VI-Werte erhalten wurden aus Olefinen mit endständiger $-CH=CH_2$ Gruppe. Von diesen gaben wiederum die Olefine mit langer,

430001305

- unverzweigter Kette die höchsten V.I.-Werte, kürzere Ketten und Verzweigung führten zu einem Absinken des V.I.
2. Olefine mit nicht endständiger Doppelbindung ergeben schlechtere V.I.-Werte als die entsprechenden Olefine mit endständiger Doppelbindung.
 3. Je stärker die Verzweigung der Olefine, desto schlechter der V.I.
 4. Sämtliche erhaltenen Olefinpolymerisate sind sehr beständig bei der künstlichen Alterung und bilden bei der Oxydation nach dem Sligh-Test keine Asphalte.
 5. Die spezifischen Gewichte sind alle sehr niedrig (um 0,85) und zeigen nur geringe Unterschiede. Es kann daraus gefolgert werden, daß keine aromatischen oder hydroaromatischen Ringe gebildet worden sind.

Die durch Krackung von Paraffin hergestellten Olefine bestehen zum weitaus größten Teil aus geradkettigen aliphatischen Olefinen mit endständiger Doppelbindung. Die Ergebnisse der Versuche mit den entsprechenden reinen Olefinen können sowohl auf die einzelnen Fraktionen als auch auf die gesamten Krackolefine übertragen werden.

Beim Zusammenpolymerisieren von reinen aliphatischen Olefinen mit aromatischen oder hydroaromatischen KW sowie bei der Kondensation der letzteren mit den den Olefinen entsprechenden Halogenkohlenwasserstoffen wurden bezüglich des Temperatur-Viskositätsverhaltens ähnliche Beziehungen wie bei der Polymerisation der Olefine für sich allein gefunden.

Die spezifischen Gewichte dieser Öle sind aber entsprechend ihrem Aromatengehalt höher als die der reinen Olefinöle, nämlich über 0,9.

Ferner ist das Oxydationsverhalten im allgemeinen bedeutend schlechter als bei den reinen Olefinölen. Es ist abhängig von der Anzahl der eingeführten Seitenketten, also von dem Verhältnis Olefin:Naphtalin bzw. Tetralin.

Die Versuchsergebnisse der Polymerisation von aromatischen und hydroaromatischen KW mit reinen Olefinen sind ebenfalls auf die entsprechende Polymerisation mit Paraffin-Krackolefinen übertragbar. Auch hier wurden die besten V.I.-Werte bei Verwendung höherer Fraktionen, die die langkettigen Olefine enthiel-

ten, erzielt. Bei Verwendung des gesamten Krackproduktes konnten durch Vorpolymerisation die kurzkettigen Olefine in langkettige überführt werden, die dann erst mit dem Tetralin in Berührung gebracht wurden. Diese Vorpolymerisation hatte aber eine Verringerung der Olefinmoleküle zur Folge, so daß auf Kosten des verbesserten V.I. eine ungenügende Anzahl Seitenketten in das Tetralinmolekül eingeführt wurde, was ein schlechtes Oxydationsverhalten hervorrief. Dieser Mangel konnte dadurch behoben werden, daß nur 90 % der Olefine vorpolymerisiert wurden und die restlichen 10 % der Olefine nach der eigentlichen Mischpolymerisation zugegeben wurden. Durch diese Maßnahme konnte der Oxydationstest auf ein tragbares Maß herabgesetzt werden.

Die Versuchsergebnisse des Systems Krackolefin - Tetralin konnten auf das System Krackolefin - Kohlehydrieröl ohne weiteres übertragen werden. Auch hier konnte die Verbesserung des V.I. durch Vorpolymerisation und die Verbesserung des Oxydationstestes durch Nachpolymerisation mit frischem Krackolefin erreicht werden.

Die Arbeiten wurden in der Zeit vom August 1933 bis Januar 1936 neben anderen Arbeiten in der Gruppe Dr. Zorn durchgeführt.

Haag