

GEHEIM

002641

I D. Einfluss der Polymerisations-
bedingungen auf die Synthese.

Dr. H. A. van Westen

3996-30/30/44

134

AUGUST 1942.

I D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONSBEDINGUNGEN
AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen).

UNTERSUCHUNGSTHEMA : ORIENTIERENDE POLYMERISATIONSVER-
SUCHE IN GLAS MIT SPALTDESTILLATEINLEITUNG.

Bei der Bereitung von synthetischem Schmieröl durch Polymerisation von Spaltdestillaten sind noch mehrere Punkte unklar. So verhalten (wie Prof. Zerbe mitteilte) verschiedene Spaltdestillate sich grundverschieden, wenn man die Reaktionsverhältnisse (z.B. die Temperatur, bei der polymerisiert wird) verändert. Ueber die Ursache dieser Erscheinung tastet man vorläufig vollständig im Unwissen.

Es erscheint nun wichtig, zunächst eine Art Standardlaboratoriumpolymerisationsversuch in Glasapparatur zu entwickeln, der für einen gegebenen Grundstoff genau duplizierbare Resultate ergibt. In einer solchen Apparatur könnte man dann danach den Einfluss verschiedener Variablen auf den Verlauf der Polymerisation studieren.

Dabei kann man u.a. die folgenden Punkte berücksichtigen :

- 1) Variation des Spaltdestillates wobei die Reaktionsverhältnisse sowie Art und Menge des Katalysators konstant gehalten werden.
- 2) Variation der Menge oder Art des Katalysators, wobei die Reaktionsverhältnisse und das Spaltdestillat konstant gehalten werden.
- 3) Variation der Reaktionsverhältnisse (z.B. Temperatur, Geschwindigkeit des $AlCl_3$ -Zusatzes u.dgl.) bei konstanter Art Spaltdestillat und Katalysator.

Durch guterwogene, systematische Versuche dieses Typs muss es möglich sein, unsere Kenntnisse über den Einfluss verschiedener Variablen auf den Verlauf der Reaktion erheblich zu vertiefen. Wesentlich ist jedoch, dass vor allem ein genau duplizierbares Verfahren ausgearbeitet wird und dies wird denn auch nach einiger Orientierung vorläufig das Ziel unserer Untersuchung sein.

APPARATUR.

Die Versuche wurden in einem 3-Liter-Rundkolben, der mit einem Rührer mit Quecksilberabspernung und einem Rückflusskühler versehen war, durchgeführt. Anfänglich wurde ein Glockenrührer, später ein Flügelrührer benutzt;

beide waren aus Glas angefertigt. Der Kolben war von einem Wasserbad umgeben. Sowohl im Kolben wie im Bad wurde die Temperatur gemessen. Ebenso wie die Polymerisation fand die Laugung der erhaltenen oberen Schichten und die Dampfdestillation in Glasapparatur statt.

VERFAHREN.

In den Kolben wurde Spaltdestillat eingebracht und unter Rühren die verlangte Reaktionstemperatur eingestellt. Darauf wurde AlCl_3 in kleinen Portionen und in einem solchen Tempo zugesetzt, dass durch Kühlung des Bades die Reaktionstemperatur aufrechterhalten werden konnte. Wasser wurde in einer Menge von 2,0 Gew.% des AlCl_3 und als Regel in 2 Portionen hinzugefügt. Nach Zusatz der ganzen Menge AlCl_3 wurde der Verlauf der Polymerisation mittels Bromzahlbestimmungen kontrolliert. Nach Beendigung dieser Bestimmungen wurde der Schlamm durch Absetzen abgeschieden, die obere Schicht abgeschenkt und intensiv mit 20%igem NaOH gerührt. Die gelaugte obere Schicht wurde durch Dampfdestillation in zwei Stufen konzentriert, das erste Mal bis zu einer Flüssigkeitstemperatur von 250°C und in Anwesenheit von 4 Gew.% Terrana, das zweite Mal (nach Filtrieren) bis zu einer Bodentemperatur von etwa 280°C . Schliesslich wurde $\frac{1}{2}$ Gew.% Terrana hinzugefügt und nochmals filtriert. Dieses Verfahren kommt also ganz mit der früher entwickelten Methode überein, die nach der Erfahrung bei guten Spaltdestillaten zu Schmierölen mit guter Farbe und minimalem Chlorgehalt führt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Da die Untersuchung bisher einen orientierenden Charakter hatte, werden wir uns jetzt auf einige vorläufige Mitteilungen beschränken.

Der erste Versuch mit Spaltdestillat V 1194 wurde bei 20°C mit grosser Rührgeschwindigkeit (Glockenrührer 1400 Umdr. pro Minute) ausgeführt. Ein Zusatz von 6 Gew.% AlCl_3 (technisch) war erforderlich um vollständig abzupolymerisieren. Das erhaltene Oel hatte zwar eine hohe Viskosität (etwa 65°E bei 50°C) aber eine sehr dunkle Farbe (Union 7-8), eine hohe Conradson-Zahl und einen hohen Aschengehalt. Ein zweiter Versuch unter denselben Bedingungen aber bei sehr viel längerer Reaktionsdauer, ergab ein vollkommen ähnliches Resultat.

Darauf wurde ein Versuch angestellt bei 95°C ; dabei stellte sich heraus, dass 4% AlCl_3 genügten und dass die Farbe des erhaltenen Oeles (Union 3-) und die Conradson-Zahl (0,37) weit besser waren. Die Viskosität E 50 betrug 17,7, der Aschengehalt nur 0,003%.

Der hohe Aschengehalt und die dunkle Farbe der bei 20°C erhaltenen Oele weisen auf eine schlechte Schlammabscheidung oder auf eine schlechte Trennung nach der Laugung hin. Die schlechte Abscheidung des Schlammes könnte auf eine zu grosse Rührgeschwindigkeit zurückzuführen sein und es wurde deshalb noch ein Versuch bei 20°C angestellt mit geringerer Rührgeschwindigkeit (500 Umdr. pro Minute) unter Anwendung eines Flügelrührers. Auch wurde die obere Schicht in 2 Portionen aufgearbeitet; eine Hälfte wurde auf die normale Weise mit Lauge behandelt, die andere Hälfte nach Verdünnen mit einer gleichen Menge 60-80°C Benzin. Die bei der Polymerisation benötigte Menge $AlCl_3$ betrug wieder 6%; die erhaltene obere Schicht hatte eine bessere Farbe als bei der hohen Rührgeschwindigkeit, und nach der Aufarbeitung zeigten beide Portionen ein Oel mit verhältnismässig guter Farbe (Union 3-3 $\frac{1}{2}$), einer guten Conradson-Zahl (0,36-0,37) und äussert geringem Aschengehalt. Aus diesem Ergebnis lässt sich schliessen, dass die anfänglich erhaltenen schlechten Resultate für Farbe, Aschengehalt usw. auf eine feine Verteilung des Schlammes durch eine zu hohe Rührgeschwindigkeit und nicht auf abnorme Erscheinungen bei der Laugung zurückzuführen sind.

Weiter wurde noch ein Versuch bei einer mittleren Temperatur (55°C) angestellt, gleichfalls bei einer Rührgeschwindigkeit von etwa 500 Umdrehungen pro Minute. Der $AlCl_3$ -Verbrauch betrug dabei 5 Gew.%; das erhaltene Oel hatte jedoch, gegen die Erwartung, eine ziemlich schlechte Farbe (Union 5 $\frac{1}{2}$), eine hohe Conradson-Zahl (1,00) und einen hohen Aschengehalt (0,47). Die Viskosität betrug 36,2°E bei 50°C; vergleichen wir hiermit die Viskositäten E 50 der bei 20°C und 95°C (bzw. 65°E und 17,7°E) erhaltenen Oele, so ist bei diesem Spaltdestillat das Verhältnis zwischen Polymerisationstemperatur und Viskosität als normal zu bezeichnen. Der $AlCl_3$ -Verbrauch scheint jedoch zuzunehmen je nachdem bei niedrigerer Temperatur polymerisiert wird.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Wir führten einige orientierende Polymerisationsversuche mit V 1194-Spaltdestillat als Ausgangsprodukt aus. Es stellte sich heraus, dass nach der früher ausgearbeiteten Methode mit diesem Spaltdestillat bei 20°C und hoher Rührgeschwindigkeit und mit 6% $AlCl_3$ ein Schmieröl mit dunkler Farbe, hoher Conradson-Zahl und hohem Aschengehalt erhalten wurde.

Eine weitere Untersuchung ergab, dass diese schlechten Ergebnisse auf zu feine Verteilung des Schlammes infolge der zu hohen Rührgeschwindigkeit zurückzuführen sind.

Weiter stellte sich heraus, dass der $AlCl_3$ -Verbrauch höher war je nachdem die Polymerisationstemperatur niedriger gewählt wurde.

002645

I D - 4 -

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir beabsichtigen zu prüfen, ob vorherige Suspensionierung von AlCl_3 in Benzin den AlCl_3 -Verbrauch herabsetzen kann und ob bei einem normalen Bälk Papan Spaltdestillat der Verbrauch an AlCl_3 der vorliegenden Qualität (einem alten Muster) gleichfalls hoch ist wenn bei 20°C polymerisiert wird.

Weiter werden wir der genauen Duplizierbarkeit der Polymerisationsversuche mehr Aufmerksamkeit widmen.

SEPTEMBER 1942.

I D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONSBEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ORIENTIERENDE POLYMERISATIONSVERSUCHE IN GLAS MIT SPALTDESTILLAT.

A. Fortsetzung der Versuche mit Spaltdestillat V. 1194.

EINLEITUNG.

Bei den im vorigen Bericht beschriebenen Polymerisationsversuchen mit Spaltdestillat stellte sich heraus, dass die Polymerisationstemperatur von grossem Einfluss ist auf die Viskosität des erhaltenen synthetischen Oeles. Bei einer Temperatur von 20°C wurde ein Brightstock mit sehr hoher Viskosität (E 50 etwa 65), ziemlich guter Farbe (Union 3 - 3g), gutem Viskositätsindex (106) und verhältnismässig niedriger Conradson-Zahl (0,36-0,37) erhalten; der Verbrauch an $AlCl_3$ war jedoch abnorm hoch (6 Gew.%). Auch war die Ausbeute an Brightstock (etwa 60 Gew.% auf Spaltdestillat) nicht zufriedenstellend.

Es wurde zunächst geprüft, ob der Verbrauch an Katalysator durch Zusatz von $AlCl_3$ während der Polymerisation in Form einer Suspension in Benzin (60-80°C) herabgesetzt werden könnte.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Bei diesen Versuchen wurde nicht mehr als die normale Menge (d.i. 4.0 Gew.%) $AlCl_3$ zugesetzt; zum Vergleich wurde ausserdem ein Versuch mit 4.0 Gew.% trockenem $AlCl_3$ durchgeführt. Die wichtigsten dabei erhaltenen Resultate sind:

Ver- such Nr.	$AlCl_3$		Dauer	End- brom- zahl	Aus- beute Gew.%	E 50	V.I.
	Gew.%	Form					
6	4.0	Suspen- sion	5½ St.	40	27.5	-	-
9	4.0	"	5½ "	40	26.4	62.8	98
7	4.0	trocken	5½ "	35	29.3	-	-

Wie aus den hohen Endbromzahlen und den sehr niedrigen Ausbeuten an synthetischem Oel ersichtlich, war die Polymerisation mit 4.0 Gew.% $AlCl_3$ nach 5½ Stunden in allen Fällen sehr unvollständig. Eine Verbesserung durch Anwendung einer $AlCl_3$ -Suspension statt trockenem $AlCl_3$ wurde also nicht festgestellt.

Das bisher verwendete $AlCl_3$ (von Defa, Arnhem) rührte von einem bereits einige Jahre alten, wenn auch gut aufbewahrten, Muster her. Da jedoch eine Abnahme in Aktivität nicht ausgeschlossen war, haben wir bei einigen folgenden Versuchen ein

AlCl_3 einer neueren Partie benutzt (weiter als AlCl_3 - Pernis bezeichnet). Die nachfolgende Zahlentafel gibt die wichtigsten Resultate mit diesem AlCl_3 im Vergleich zu dem eher angewendeten AlCl_3 -Defa. Die Versuche wurden wieder bei 20°C durchgeführt.

Ver- such Nr.	AlCl_3		Dauer, Stun- den	End- brom- zahl	Aus- beute Gew.%	E 50	V.I.
	Gew.%	Sorte					
7	4.0	Defa	$5\frac{1}{2}$	35	29.3		
10	4.0	Pernis	$5\frac{1}{2}$	30	48.0	52.2	104
4	6.0	Defa	10-1/12	2.5	60.0	62.8	106.5
12	6.0	Pernis	6-1/12	5	61.1	69.8	107

Auch mit dem AlCl_3 -Pernis war also die Polymerisation des Rhenania Spaltdestillates sehr unvollständig, wenn 4 Gew.% AlCl_3 zugesetzt wurden. Mit 6 Gew.% beider Sorten AlCl_3 wurde jedoch ziemlich vollständig abpolymerisiert, wobei ungefähr gleiche Ausbeuten an Brightstock derselben Qualität erhalten wurden.

Die erhaltenen Resultate machen stark den Eindruck, dass die schlechten Ergebnisse bei der Tieftemperaturpolymerisation des Rhenania Spaltdestillates auf eine besondere Beschaffenheit dieses Spaltdestillates zurückzuführen sind, es sei denn dass die Art und Weise der Polymerisierung bestimmte Fehler aufweisen würde. Da es von grosser Wichtigkeit ist über diesen letzten Punkt Sicherheit zu haben, da weitere Versuche mit einer mangelhaften Polymerisierungsmethode keinen Zweck haben würde, haben wir mit einem Balik Papan Spaltdestillat einen Vergleichsversuch ausgeführt.

Während der im vorigen Bericht beschriebenen orientierenden Versuche mit dem Rhenania Spaltdestillat hatten wir bereits einige Versuche mit einem Balik Papan Spaltdestillat durchgeführt, jedoch mit sehr schlechtem Erfolg. Angesichts der Tatsache, dass dieses Spaltdestillat abweichende Eigenschaften (niedrige Bromzahl, viele niedrigsiedende Komponenten) hatte und uns jegliche Daten betreffend die Bereitung¹⁾ fehlten, werden wir auf die Resultate mit diesem B.P. Spaltdestillat hier nicht näher eingehen.

In unserer Mustersammlung war jedoch noch ein anderes B.P. Spaltdestillat vorhanden, wovon allerdings gleichfalls die Bereitungsweise unbekannt war, aber das, was Bromzahl und Siedegrenzen anbelangt, ganz mit den früher von uns benutzten gutpolymerisierbaren Spaltdestillaten übereinstimmte. Ein Polymerisationsversuch mit diesem Grundstoff bei 20°C unter Zusatz von nur 4 Gew.% AlCl_3 -Pernis ergab gleich ein gutes Resultat. Nach 6 Stunden war die Polymerisation nahezu vollständig und es wurde ein Brightstock mit E 50 = 37.6 und V.I. = 114 in einer Ausbeute von 65.7 Gew.% erhalten. (Spaltdestillat V 1194 ergab

¹⁾ Es ist nicht einmal sicher, dass genanntes Spaltdestillat durch Spalten in Dampfphase von Paraffin bereitet wurde.

mit 6 Gew.% AlCl₃, nur 61 Gew.% Brightstock). Das Ergebnis dieses Versuches beweist, dass die Brauchbarkeit unserer Polymerisationsmethode keinem Zweifel unterliegt; wohl ist deutlich nachgewiesen, dass das Rhenania Spaltdestillat sich schwieriger polymerisieren lässt als ein normales B.P.Spaltdestillat.

B. Untersuchung des Spaltdestillates V 1194 im Vergleich zu B.P.Spaltdestillat (TMC 8180).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Um mehr Einsicht in die Zusammensetzung des Rhenania Spaltdestillates zu bekommen, haben wir es in einige Fraktionen getrennt und deren Eigenschaften mit den entsprechenden Fraktionen aus dem B.P. Spaltdestillat TMC 8130 verglichen. Die A.S.T.M. Destillationen beider Grundstoffe hatten übrigens bereits die merklichen gegenseitigen Unterschiede nachgewiesen.

	Spaltdestillat V 1194 - TMC 2731	B.P.Spaltdestill. TMC 8130
Anilinpunkt, °C	38.6	49.4
Bromzahl (McIlhiney)	110	84.0
A.S.T.M. Destillation:		
Anfangssiedepunkt, °C	39	72
10 Vol. %	85	121
20	110.5	150
30	145	177
40	174	195
50	194.5	222
60	221	241
70	246	259
80	266	275
90	291	291
Endsiedepunkt	306	310
Rückstand Vol. %	2.2	1.2
Verlust Vol. %	3.7	0.8

Bei der Trennung in Fraktionen stellte sich heraus, dass das Rhenania Spaltdestillat denn auch mehr niedrige Komponenten enthielt als das B.P.Spaltdestillat:

	Spaltdestillat V 1194			B.P.Spaltdestillat TMC 8130		
	Gew. %	Mittl. Mol. Gew.	Bromzahl (McIlh.)	Gew. %	Mittl. Mol. Gew.	Bromzahl (McIlh.)
niedr. als C6	6.5	-	-	0.0	-	-
C6 bis/einschl. C9	33.8	102.4	142.8	28.7	103.6	138.3
C10 " C12	22.3	152.3	97.0	23.2	158.2	91.4
C13 " C18	35.3	209	61.2	46.1	216.5	52.9
höher als C18	2.1	-	-	1.7	-	-
Verlust	0.0	-	-	0.3	-	-

Aus den gefundenen mittleren Molekulargewichten und Bromzahlen können die nachfolgenden Prozentsätze Olefine berechnet werden:

Fraktion	Spaltdestillat	B.P.Spaltdest.
	V 1194	TAC 8130
	<u>Gew.% Olefine</u>	<u>Gew.% Olefine</u>
C 6 - C 9	91.5	90.0
C10 - C12	92.5	90.5
C13 - C18	80.0	71.7

In den Fraktionen C6 - C9 und C10 - C12 ist der Olefingehalt beider Grundstoffe also nahezu gleich; die C13 - C18-Fraktion des Spaltdestillates V 1194 ist jedoch stärker ungesättigt als die des B.P.Spaltdestillates. Vermutlich enthält die letztgenannte Fraktion mehr cyclische Bestandteile; dies wird nach vorhergehender Hydrierung der Olefine noch näher geprüft werden.

Auf Grund des höheren Olefingehaltes des Rhenania Spaltdestillates könnte man eine höhere Ausbeute an Schmieröl erwarten, die jedoch nicht festgestellt wurde. Offenbar ist dies auf die grösseren Prozentsätze an niedermolekularen Komponenten zurückzuführen, die gemäss unserer Erfahrung eine geringere Ausbeute an Schmieröl (also mehr niedrigsiedende Bestandteile) ergeben als die höheren Olefine. Aus obenaufgeführten Ergebnissen ist nicht abzuleiten welchem Umstände das schwierige Polymerisieren zuzuschreiben ist. Dazu wird eine viel eingehendere Analyse und Polymerisieren bestimmter Fraktionen aus dem Spaltdestillat notwendig sein.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die Verwendung einer Suspension von $AlCl_3$ in Benzin statt trockenem $AlCl_3$ beeinflusste die Polymerisation von Spaltdestillat V 1194 nicht. Weiter mussten zur gehörigen Abpolymerisierung 6 Gew.% $AlCl_3$ angewendet werden.

Mittels eines entsprechenden Versuches mit B.P.Spaltdestillat wurde nachgewiesen, dass die weniger guten Polymerisationsergebnisse nicht auf die von uns angewendete Arbeitsweise, sondern vermutlich auf die besondere Beschaffenheit des Rhenania Produktes zurückzuführen sind.

Bei Vergleich von drei übereinstimmenden Fraktionen stellte sich heraus, dass der Gehalt an Olefinen in der C13 - C18 Fraktion des Rhenania Spaltdestillates bedeutend höher war als der im B.P.Produkt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Analyse der C13 - C18-Fraktionen aus Rhenania Spaltdestillat und B.P.Spaltdestillat wird nach selektiver Hydrierung der Olefine beendet werden.

Weiter liegt es in der Absicht Polymerisationsversuche mit Fraktionen aus dem Spaltdestillat und wenn nötig auch mit entsprechenden Fraktionen aus B.P.Spaltdestillat durchzuführen. Diese Polymerisationsversuche werden jedoch erst nach einiger Zeit ausgeführt werden können, da das betreffende Personal für die Bedienung der vor kurzem in Betrieb genommenen Dampfphasespaltanlage benötigt ist.

JANUAR 1943.

I.D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONSBEDINGUNGEN
AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ORIENTIERENDE POLYMERISATIONSVERSUCHE
IN GLAS MIT SPALTDESTILLAT.a. Einige ergänzende Analysendaten betreffend C₁₃ - C₁₈-
Fraktionen aus Spaltdestillaten.

Im Septemberbericht 1942 (Seite I.D.7 ff) gaben wir eine Vergleichung zwischen Rhenania Spaltdestillat V 1194 und Balik Papan Spaltdestillat TMC 8130 in bezug auf den Gehalt an C₆-C₉-, C₁₀-C₁₂- und C₁₃-C₁₈-Fraktion und den Olefingehalt dieser Fraktionen. Es wurden Differenzen festgestellt in bezug auf den Gehalt an leichten Fraktionen, der beim Rhenania Spaltdestillat höher liegt, und übrigens in bezug auf die Beschaffenheit der C₁₃-C₁₈-Fraktion. Diese Fraktion enthielt nämlich im Falle des Balik Papan Spaltdestillates weniger Olefine (berechnet aus Molekulargewicht und Bromzahl), während die Vermutung ausgesprochen wurde, dass der Gehalt an cyclischen Bestandteilen höher sein würde. Diese Möglichkeit wurde noch geprüft durch partielle Hydrierung dieser beiden Fraktionen, wobei nur die olefinischen Bindungen gesättigt wurden, und darauf durch Bestimmung des Aromatgehaltes der hydrierten Fraktion (Methode C40). Dabei wurden die folgenden Resultate erhalten:

	hydrierte C ₁₃ -C ₁₈ Fraktion von Spaltdestillat V 1194	hydrierte C ₁₃ -C ₁₈ Fraktion von B.P. Spaltdestill. TMC 8130
Bromzahl (McIlhiney)	0.4	0.3
n _D ²⁰	1.4489	1.4538
d 20/4	0.8012	0.8055
Aromatgehalt, Gew. %	9.8	13.7
d 20/4 nach Sulfonieren	0.7893	0.7837

Die C₁₃-C₁₈-Fraktion aus Balik Papan Spaltdestillat enthält also tatsächlich mehr Aromatverbindung, aber die Dichte der sulfonierten (vorher hydrierten) C₁₃-C₁₈-Fraktion aus B.P. Spaltdestillat ist niedriger, was auf einen geringeren Naphtengehalt hinweist. Letztere lässt vermuten, dass der Paraffingrundstoff, aus dem Spaltdestillat V 1194 hergestellt wurde, verhältnismässig viel Naphtenringe enthielt, was zugleich die Tatsache erklären könnte, dass dieses Spaltdestillat schwer polymerisierte. Diese Erscheinung ist nämlich, nach früheren Erfahrungen, kennzeichnend für Spaltdestillate aus verhältnismässig naphtenreichen Paraffinen.

b. Untersuchung nach der Reproduzierbarkeit der Polymerisationsmethode.

Es war sehr wichtig, festzustellen, ob die von uns angewandte Methode von Polymerisieren in Glas zu reproduzierbaren Ergebnissen führte, falls bei Parallelversuchen in genau derselben Weise gearbeitet wird. Dabei ist es nicht nur nötig die Polymerisation immer auf die gleiche Weise auszuführen, sondern die Aufarbeitung soll auch nach einem genau umschriebenen Standardverfahren erfolgen. Die Reproduzierbarkeit der Versuche soll nicht nur aus einem ähnlichen Verlauf der Polymerisation hervorgehen (zu prüfen an Hand der Bromzahlveränderung mit der Zeit), sondern auch aus der Gewinnung immer gleicher Ausbeuten an synthetischem Oel mit denselben Eigenschaften. Besonders die Gewinnung gleicher Ausbeuten führt bei Versuchen in Laboratoriumsmaszstab zu Schwierigkeiten, da immer geringe Verluste schwankender Grösse auftreten. Wenn bei einer Anzahl Parallelversuche die Polymerisation vollkommen auf gleiche Weise verlaufen ist, können doch Schwankungen in der endgültigen Ausbeute an synthetischem Oel auftreten und zwar infolge nachstehender Ursachen:

1. Die Menge Schlamm, die sich durch Absetzen abscheidet, ist nicht immer gleich, wodurch geringe Schwankungen in der Ausbeute an Reaktionsoberschicht entstehen; Zentrifugieren statt Absetzen erscheint hier vorteilhaft, hat jedoch für die quantitative Aufarbeitung verhältnismässig geringer Mengen Polymerisat den Nachteil, dass in der Zentrifuge immer eine Menge oberer Schicht und Schlamm zurückbleibt. Möglicherweise ist bei Zentrifugieren die Schlammabscheidung an sich quantitativer und besser reproduzierbar, aber man bekommt die Produkte nicht quantitativ in die Hände.
2. Bei der Laugebehandlung der Reaktionsoberschicht wird ~~eine bekannte Menge Benzin zugegeben um die Viskosität zu vermindern und also den Kontakt zwischen oberen und Lauge-Schicht zu fördern.~~ Der Verdampfungsverlust während des Rührens kann durch Wiegen festgestellt werden; bei der Abscheidung der Laugeschicht treten Verluste auf, weil die Laugeschicht schwankende Mengen oberer Schicht (bestehend aus Oel und Benzin) mitführt. Auch diese Verluste sind durch Wiegen der Laugeschicht zu prüfen, so dass eine Korrektur möglich ist. Diese Korrektur wurde bei den unten aufgeführten Ausbeuten an Konzentrat 1 und Konzentrat 2 als Prozentsatz der Reaktionsoberschicht und des Spaltdestillates nicht angebracht, sondern die Ausbeute an Konzentrat 2 (Endöl) auf gelaugte (benzinfreie) obere Schicht wurde immer einzeln angegeben. Diese Zahl ist am geeignetsten für gegenseitige Vergleichen, da sie nicht von schwankenden Laugeverlusten und Variationen in der Schlammabscheidung beeinflusst ist.
3. Nach der ersten Konzentration in Gegenwart von Terrana wird filtriert, wobei immer eine Menge Oel in der Terrana zurückbleibt; dieser Verlust hat also Einfluss auf die Ausbeuten an Konzentrat 1 und Konzentrat 2, ist jedoch bei sorgfältigem Arbeiten wahrscheinlich sehr konstant.

4. Beim Ueberbringen des gewonnenen Konzentrates I in den Kolben für die zweite Konzentration entsteht ein bedeutender Verlust; indem wir die zweite Konzentration separat berechneten, hatte dieser Verlust keinen Einfluss auf die Ausbeuten.

Um reproduzierbar zu arbeiten, wurden alle Faktoren möglichst konstant gehalten. Bei der Polymerisation wurde auf die folgenden Punkte geachtet:

1. Rührer und Rührgeschwindigkeit; wir benutzten einen Flügelrührer bei einer Geschwindigkeit von 600 Umdr. pro Minute. Es stellte sich heraus, dass es notwendig war die Rührgeschwindigkeit fortwährend mit einem Tourenzähler zu kontrollieren und nachzuregeln, da sonst die Anzahl Umdrehungen abnahm je nachdem die Viskosität des Polymerisates zunahm. Auch die Stelle des Rührers im Kolben war von Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit; der Rührer soll sich möglichst dicht am Boden des Kolbens entlang bewegen, so dass der Schlamm sich nicht an den Boden haftet. Bei etwas höherer Stellung des Rührers verläuft die Polymerisation merklich langsamer.
2. Sorte $AlCl_3$ und Art und Weise der Zugabe; wir benutzten immer dieselbe Sorte $AlCl_3$ (früher als Pernis Qualität bezeichnet) und setzten dies in einer bestimmten Anzahl Portionen an bestimmten Zeitpunkten zu. Auch der Zusatz von Wasser (0.08 Gew.% des Spaltdestillates¹⁾) erfolgte immer in derselben Weise, nämlich in 2 Portionen, nachdem die Hälfte bzw. die gesamte Menge $AlCl_3$ zugegeben waren.
3. Schlammabscheidung. Diese erfolgt durch Absetzen während 24 Stunden und Abgiessen der oberen Schicht.

Die obere Schicht wurde mit 25 Gew.% Benzin 60-80°C verdünnt und mit 10 Gew.% NaOH-Lösung (20%-ig) während 3 Stunden gerührt. Diese Behandlung wurde in einem Rundkolben unter Rühren mit einem Glockenrührer bei 1000 Umdr. pro Minute ausgeführt. Die Laugeschicht wurde in einem Scheidetrichter abgeschieden und die Oelschicht nach Zusatz von 4 Gew.% Terrana mit Dampf bis zu einer Flüssigkeitstemperatur von 250°C konzentriert. Nach Filtrieren von Konzentrat 1 wurde weiter mit Dampf konzentriert bis zu einer Flüssigkeitstemperatur von 280°C. Beide Dampfdestillationen wurden normalisiert, indem die Gesamtmenge überdestillierten Wassers festgelegt wurden. Möglicherweise lässt sich noch eine Verbesserung anbringen indem auch ein bestimmter Temperaturverlauf mit der Zeit vorgeschrieben wird.

Beabsichtigt wurde bei den Vergleichsversuchen Oele mit gleichem Flammpunkt zu erhalten, denn nur dann sind die Viskositäten gut vergleichbar.

Bis jetzt sind 2 Serien Versuche fertiggekommen, nämlich

1. Versuche 18, 19 und 20 mit Balik Papan Spaltdestillat (TMC 3130);
2. Versuche 23, 24 und 25 mit Spaltdestillat aus ABC-Kuchen von unseren eigenen Spaltversuchen VII-1/3.

¹⁾ immer auf den gleichen Feuchtigkeitsgrad durch vorhergehende Trocknung auf wasserfreies Natriumsulfat.

Es folgen einige Eigenschaften dieser Destillaten:

Spaltdestillat	<u>B.P. TMC 3130</u>	<u>ABC-Kuchen</u>
d 20/4	-	-
Anilinpunkt °C	49.4	41.4
Bromzahl (McIlhiney)	84.0	98.0
ASTM-Destillation:		
Anfangssiedepunkt °C	72	27
10 Vol.%	121	79
30 "	177	138
50 "	222	200
70 "	259	247
90 "	291	288
95 "	-	308
Endsiedepunkt °C	310	329
Vol.% Rückstand	1.2	1.6
" Verlust	0.8	0.9

Daten und Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Betreffend die Versuche 13, 19 und 20 ist folgendes zu bemerken:

Es lag ursprünglich in der Absicht immer 6 Stunden zu polymerisieren wie bei Versuch 18. Bei diesem Versuche wurde nach einer normalen Anfangsreaktion eine langsame Abpolymerisierung wahrgenommen, was auf eine etwas zu hohe Stellung des Rührers zurückzuführen war. Da die Dauer der Polymerisation sich als stark abhängig von der Höhe des Rührers erwies, wurde bei den folgenden Versuchen der Rührer immer so dicht möglich beim Kolbenboden gestellt, aber gleichzeitig die Polymerisation bis zu einer Endbromzahl von 2.0 fortgeführt. Hierdurch kommen geringe Schwankungen in der Polymerisationsdauer vor, aber dieses Verfahren verdient u.E. den Vorzug vor dem Polymerisieren während einer bestimmten Zeit.

Tabelle 1 (siehe S. I D 13)

Wenn man den Verlauf der Bromzahl mit der Zeit graphisch aussetzt, zeigt sich bei Versuch 18 deutlich eine Verzögerung im Vergleich zu den Versuchen 19 und 20. Weiter ist der Verlauf von Versuch 20 etwas günstiger als von Versuch 19, aber nur mit geringer Differenz. In den Ausbeuten an Schmieröl (76.9 bzw. 73.4 und 76.8 Gew.%) kommen diese Differenzen nicht deutlich zum Ausdruck, aber möglicherweise ist dies bei den Viskositäten wohl der Fall. Das Produkt von Versuch 18 hat die niedrigste Viskosität (31.8°E), das von Versuch 20 die höchste (37.0°E).

Weiter ist noch zu bemerken, dass die Schlammabscheidung nicht vollkommen gleich war. Bei Versuch 18 wurden 91.0 Gew.% obere Schicht abgegossen, bei den Versuchen 19 und 20 92.0 bzw. 93.5 Gew.%.
 Diese Differenzen prägen sich deutlich aus in den Ausbeuten an Oel, berechnet auf Spaltdestillat. Dagegen zeigen die Ausbeuten an Konzentrat 2, berechnet auf gelaugte obere Schicht, eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 1

Vergleichende Polymerisationsversuche.

Versuch Nr.	18	19	20	23	24	25
Grundstoff	Balik Papan Spaltdest. TMC 8130			Spaltdestill. aus ABC-Kuchen		
Polymerisationstemp.	20	20	20	20	20	20
Polymer.dauer, in St.	6	7	7½	7¼	8¼	7½
Anfangsbromzahl	83	33	83	98	98	98
Endbromzahl	7.1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Gew.% AlCl ₃	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Gew.% Wasser	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Menge Spaltdest. g	1093	1089	1089	1209	1061	1013
Reaktionsoberschicht Gew.% auf Sp.Dest.	91.0	92.0	93.5	90.0	88.5	88.0
Laugung:						
Menge Reaktionsober- schicht, g	993	1001	1020	1089	939	908
Menge 20%-igen NaOH, g	99	100	102	109	96	96
Oel in Laugeschicht, g	58	65	29	34	6	18
Konzentrat 1 auf Reak- tionsoberschicht, Gew.%	75.0	77.6	78.3	73.6	79.2	78.8
Idem auf Spaltdestillat	68.2	71.3	73.4	66.2	70.1	70.7
Konzentrat 2 auf Reak- tionsoberschicht, Gew.%	72.5	73.3	74.4	68.4	73.3	72.5
Idem auf Spaltdestillat	65.8	67.3	69.8	61.5	64.8	65.0
Konzentrat 2 auf gelaug- te obere Schicht	76.9	78.4	76.3	70.6	73.6	74.0
<u>Eigenschaften Konzentrat 2:</u>						
E 50	31.8	34.9	37.0	30.9	29.6	34.9
Viskositätsindex	116	116	114	108	109	108
Flammpunkt, PM geschl. °C	236	241	232	241	235	246
Conradson Carbon	0.26	0.38	0.31	0.30	0.30	0.22
Aschegehalt, Gew.%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Farbe (Union)	2½+	4-	4-	2	2+	2
d 20/4	0.870	0.870	0.870	0.873	0.873	0.872

Die 3 Oele sind in bezug auf Viskositätsindex und Dichte praktisch identisch. Das Oel von Versuch 18 hat eine hellere Farbe und etwas niedrigere Conradson-Zahl, während 19 und 20 in dieser Hinsicht nahezu keine Differenz aufweisen. Wahrscheinlich ist bei Versuch 18 infolge der weniger intensiven Rührung der Schlamm weniger fein verteilt geworden, was bessere Schlammabscheidung (also weniger obere Schicht) und bessere Farbe und Conradson-Zahl zur Folge hat.

Bei den 3 Versuchen mit ABC-Spaltdestillat wurde eine noch bessere Reproduzierbarkeit erzielt. Die Polymerisationsdauer zur Erzielung einer Bromzahl 2.0 lag zwischen $8\frac{1}{2}$ und $7\frac{1}{2}$ Stunden, die Schlammabscheidung zeigte kleinere Unterschiede und die Ausbeute an Konzentrat 2 auf gelaugter oberer Schicht war bei Versuch 24 und 25 gleich (73.6 und 74.0%). Bei Versuch 23 (70.6%) war bei der ersten Konzentration ein zufälliger Verlust aufgetreten.

Die Eigenschaften der Oele weisen nur geringe gegenseitige Differenzen auf; V.I., Farbe, Conradson und Dichte sind sogar praktisch identisch. Im grossen ganzen ist bei den Versuchen 23, 24 und 25 die Reproduzierbarkeit bestimmt nicht als ungünstig zu bezeichnen. Möglichkeiten zu Verbesserung liegen noch in der Ausführung der Dampfdestillationen. Durch bessere Normalisierung dieser Bearbeitungen wird die Erzielung konstanterer Flammpunkte angestrebt werden, wodurch die Viskositäten besser vergleichbar werden.

c. Untersuchung nach dem Einfluss verschiedener Aufarbeitungsmethoden auf die Viskosität des synthetischen Oeles.

Es war die Frage erhoben, ob beim Aufarbeiten der Reaktionsüberschicht das wohl oder nicht Zurückbleiben von organisch gebundenem Chlor im Polymerisat Einfluss auf die Viskosität des bei der ersten Konzentration gewonnenen Oeles haben könnte. Bei einigermaßen wahrnehmbaren Mengen gebundenen Chlors, erkennbar durch eine Verseifungszahl von 2 oder höher, könnte während der Konzentration mit Dampf Spaltung auftreten, was ein merklich dünneres Oel ergeben würde. Durch Behandlung der Reaktionsüberschicht mit starker Lauge wäre eine niedrige Verseifungszahl leichter zu erreichen als durch Behandlung mit Kalk, es sei denn dass letzteres in der Wärme stattfand.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde eine ziemlich grosse Menge (1800 g) Balik Papan Spaltdestillat bei 20°C polymerisiert, die nach Absetzen erhaltene Reaktionsüberschicht vorsichtig mit Wasser gewaschen und darauf in 3 gleiche Teile verteilt, die verschiedentlich aufgearbeitet wurden. Ein Teil wurde in der üblichen Weise mit 20%-iger Lauge behandelt und danach konzentriert, ein zweiter Teil wurde genau in derselben Weise, aber mit 17.5%-iger Ca(OH)_2 -Suspension statt mit Lauge behandelt, während der dritte Teil gleich ohne irgendwelche Vorbehandlung konzentriert wurde.

Tabelle 2 (siehe S. I D 15)

Die in Tabelle 2 angegebenen Resultate sind sehr bemerkenswert. Die mit Wasser gewaschene Reaktionsüberschicht hatte nur eine sehr geringe Verseifungszahl (0.3), die sich durch die Behandlung mit Lauge, bzw. Kalk wenig verändert.

Nach den beiden Konzentrationen werden Oele in praktisch gleichen Ausbeuten und mit hoher Viskosität gewonnen. Das Oel aus der nichtbehandelten Portion obere Schicht ist sogar noch etwas dicker als die beiden anderen Oele. Von Spaltung kann also in diesem Fall nicht die Rede sein. Der Chlorgehalt dieses Oeles ist möglicherweise höher. Die Verseifungszahlen geben

vielleicht kein richtiges Bild vom organisch gebundenen Chlor. Die Menge abgespalteten Chlors während der ersten Konzentration ist bei 22 c am höchsten, ist jedoch übrigens sehr gering. Bei der zweiten Konzentration werden nur äußerst geringe Mengen Chlor abgespalten bei sämtlichen Versuchen.

Möglicherweise wäre das Bild anders wenn die Reaktions-
 ober-schicht nicht vorher mit Wasser ausgewaschen war; man kann jedoch kaum annehmen, dass infolge dieser Waschung organisch gebundenes Chlor entfernt wäre. Wir werden noch prüfen wie eine unbehandelte Reaktionsober-schicht sich bei Konzentration mit Dampf verhält.

Tabelle 2.

Aufarbeitung einer oberen Schicht nach 3 Methoden.

Versuch Nr.	22 a	22 b	22 c
Reaktionsober-schicht, g	500	500	500
Verseifungszahl	0.30	0.30	0.30
Behandlung mit:	20%-ig NaOH	17.5%-ig Ca(OH) ₂	-
Menge, g	50	55	-
Benzin 60/80, g	135	130	-
Menge gelaugter oberer Schicht (benzinfrei), g	500	442	-
Verseifungszahl	0.25	0.62	-
Menge Oel in unterer Schicht, g	0	58	-
<u>Konzentration 1</u>			
Dauer Dampfeinführung, Min.	110	110	115
Menge kondensierten Dampfes, g	206	200	208
Gew. % Chlor in Wasser	0.024	0.009	0.031
Gew. % Chlor in Destillat	0.0003	0.0001	0.0003
Konzentrat 1:			
Gew. % auf gelaugtes Produkt	83.7	83.7	85.2
Verseifungszahl	0.08	0.06	0.04
<u>Konzentration 2</u>			
Dauer Dampfeinführung, Min.	113	108	110
Menge kondensierten Dampfes, g	190	203	205
Gew. % Chlor in Wasser	0.0011	0.0003	0.0014
Gew. % Chlor in Destillat	0.0011	0.0001	0.015
Konzentrat 2:			
Gew. % auf gelaugtes Produkt	76.6	73.2	76.4
Verseifungszahl	0.07	0.13	0.08
E 50	38.3	39.1	45.8
Viskositätsindex	114	115	113
Farbe (Union)	3+	3½	3-
Flammpunkt, PM geschl. °C.	252	252	257
d 20/4	0.870	0.870	0.870

SCHLUSSFOLGERUNG.

Es wurden von zwei C_{13} - C_{18} Fraktionen aus einem Rhenania und einem Balikpapan Spaltdestillat einige ergänzende Daten bestimmt. Es stellte sich heraus, dass ersteres mehr Naphtene, letzteres mehr Aromate enthielt.

Weiter wurden zwei Serien Polymerisationsversuche ausgeführt um die Reproduzierbarkeit der Bearbeitungen festzustellen. Eine grosse Anzahl Faktoren wurde näher betrachtet und deren Einfluss umschrieben. Die erzielte Reproduzierbarkeit in bezug auf den Verlauf der Polymerisation, die Ausbeute an Oel und dessen Eigenschaften ist als günstig zu bezeichnen.

Schliesslich wurde geprüft welchen Einfluss verschiedene Vorbehandlungen einer Polymerisationsoberfläche auf die Viskosität des nach Dampfdestillation gewonnenen Oels ausüben. In sämtlichen Fällen wurde ein Oel mit hoher Viskosität erhalten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Reproduzierbarkeit der Polymerisationsversuche wird durch die weitere Standardisierung des Aufarbeitungsverfahrens noch verbessert werden.

Ausserdem werden wir noch feststellen wie eine nicht vorbehandelte Polymerisationsoberfläche sich bei Aufarbeitung verhält.

Schliesslich werden wir ein von uns selber bereitetes Spaltdestillat - durch Spaltung eines Rhenania Gatsches erhalten - polymerisieren.

JANUAR 1943.

I. D. - 17 - 1

I. D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONSBEDINGUNGEN
AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BESTIMMUNG DES CHLORGEHALTES IN
SYNTHESEOLEN.

EINLEITUNG.

Wie Herr Prof. Zerbe uns gelegentlich seines letzten Besuches mitteilte, ist es im allgemeinen sehr schwer die durch Polymerisation mit Hilfe von $AlCl_3$ erhaltenen synthetischen Oele ganz chlorfrei zu machen. Meistens bleiben bei den gewöhnlichen Nachbehandlungen dieser Produkte einige hundertste Prozente Chlor darin zurück, während die Chlorreaktion nach Beilstein doch negativ ist.

Mit Rücksicht darauf bat Herr Prof. Zerbe uns eine Methode auszuarbeiten, die sich für die Bestimmung niedriger Chlorgehalte in Oelen des genannten Typus eignen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Nach Betrachtung der vielen in der Literatur beschriebenen Chlorbestimmungsmethoden erschienen uns die auf Verbrennung des zu untersuchenden Oeles beruhenden Methoden für unsere Zwecke am geeignetsten, umso mehr als nach Mitteilung des Herrn Prof. Zerbe das Chlor sehr fest in den Oelen gebunden ist. Wir entschlossen uns daher in dieser Richtung eine geeignete Lösung zu suchen.

Eine grundsätzlich naheliegende Ausführungsform für Bestimmungen dieser Art finden wir bei der "Lämpchenmethode" für Schwefelbestimmung (S. A. M. Methode 11a/36), die u. a. den Vorteil hat, dass ohne Schwierigkeit grosse Mengen Oel pro Analyse verbraucht werden können. Ausserdem handelt es sich hierbei um eine allgemein verbreitete Methode. Wir begannen denn auch mit einigen orientierenden Versuchen mit Hilfe der Apparatur der Lämpchenmethode. Wie zu erwarten war, führt jedoch die Verbrennung des Oeles zu Schwierigkeiten; bei Verwendung der vorgeschriebenen Form der Lämpchen ist die Oelzufuhr im Docht zu gering. Wir sind jetzt damit beschäftigt dies mittels einiger kleiner Abänderungen zu verbessern.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Weitere Anpassung der Lampmethode an die Chlorbestimmung in Oelen.

Februar 1943.

I D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONS- BEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VERSCHIEDENER AUFARBEITUNGS-
METHODEN AUF DIE EIGENSCHAFTEN DES
SYNTHETISCHEN Oeles.

EINLEITUNG:

Im Januarbericht 1943 (S. I D - 14) wurde eine Untersuchung beschrieben, in der der Einfluss der Vorbehandlung einer Polymerisationsoberschicht auf die Viskosität des erhaltenen synthetischen Oeles untersucht wurde. Die betreffende Oberschicht war zuerst mit Wasser gewaschen und darauf in 3 Teile, die auf verschiedene Weise aufgearbeitet wurden, geteilt worden. Ein Teil wurde mit konzentrierter Lauge behandelt, ein zweiter Teil mit Kalk, während der Dritte ohne Vorbehandlung konzentriert wurde. Die Konzentration fand in allen drei Fällen in zwei Stufen, nämlich bei etwa 250°C bzw. 280°C statt, während die erste Konzentration in Anwesenheit von 4 Gew.% Terrana geschah. Der Erfolg war, dass in allen drei Fällen ein Oel mit hoher Viskosität in nahezu gleicher Ausbeute erhalten wurde. Das Oel aus dem nicht vorbehandelten Teil der Oberschicht hatte sogar eine höhere Viskosität; es konnte hier also von stärkerer Spaltung unter Einfluss des noch anwesenden gebundenen Chlors nicht die Rede sein. Uebrigens hatte die ursprüngliche Oberschicht (nach Wasserwaschung) nur eine Verseifungszahl 0,3, während dies durch die Behandlung mit Lauge, bzw. Kalk, wenig geändert wurde, m.a.W., wenn die Verseifungszahl als Masstab für das gebundene Chlor zu betrachten ist, so ist diese Menge Chlor in allen drei Fällen während der Konzentrierung mit Terrana sehr gering und ungefähr gleich gewesen.¹⁾

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben jetzt analoge Versuche mit einem anderen (nämlich einem von uns aus sogenannten ABC-Kuchen von Balik Papan bereiteten) Spaltdestillat, ausgeführt. Die Eigenschaften dieses Spaltdestillates sind schon im Januarbericht 1943, S. I D - 12 erwähnt worden. Die erhaltene Oberschicht wurde in 4 Teile, die in nachfolgender Weise aufgearbeitet wurden, geteilt:

- a. keine Vorbehandlung
- b. Waschen mit Wasser
- c. Behandeln mit 20%-iger Lauge (Zimmertemperatur)
- d. " " 19%-igem Kalkmilch (")

Die Konzentration fand wieder in zwei Stufen unter Zusetzung von 4 Gew.% Terrana bei der ersten Konzentration, statt.

¹⁾ Es stellte sich heraus, dass der Chlorgehalt der drei erhaltenen synthetischen Oele (nach der zweiten Konzentration) tatsächlich sehr gering war (siehe Februarbericht Dr. Leendertse (S. III-70 u.f.).

Die Daten und Ergebnisse sind in Tabelle 1 gesammelt worden. In dieser Tabelle stehen ausser den Eigenschaften der endlich erhaltenen Oele, auch Daten über Chlorabspaltung, Verluste und Ausbeuten.

Da es sich heraus stellt, dass die Verluste infolge der Waschungen mit Wasser, Lauge oder Kalkmilch nicht unbedeutend und sehr verschieden sind, wurden die Ausbeuten des Konzentrates 1 und 2 auf die behandelte Oberschicht berechnet, was eine bessere Vergleichung ermöglichte. Für den Verlust an Konzentrat 1 im Filterkuchen (Terrana) gilt dieselbe Erwägung, so dass die Ausbeuten berechnet wurden alsob kein Verlust im Filterkuchen aufgetreten war.

Die unbehandelte Oberschicht hatte eine Verseifungszahl 5,8 und eine Säurezahl 5,2; die Menge des gebundenen Chlors ¹⁾ war also sehr gering. Nach der Waschung mit Wasser, Lauge und Kalk waren die Verseifungszahlen 1,5 bzw. 0,8 und 1,7. Die während der ersten Konzentration abgespalteten Chlormengen waren der erwarteten Grössenordnung, obwohl sie nicht ganz mit den aus den Verseifungszahlen berechneten Mengen übereinstimmten.

<u>Behandlung</u> <u>Oberschicht</u>	<u>nicht</u>	<u>Wasser</u>	<u>Lauge</u>	<u>Kalk</u>
Verseifungszahl	5,8	1,5	0,8	1,7
Gew.% Chlor, berechnet	0,37	0,10	0,05	0,11
" , erhalten	0,40	0,07	0,06	0,05

Der Chlorgehalt der endlich erhaltenen Oele wird denn auch wahrscheinlich sehr gering sein. Das durch direkte Konzentration der Reaktionsoberschicht (Versuch 30a) erhaltene Oel wurde von Herrn Dr. Leendertse zur Bestimmung des Chlorgehaltes, mit einem grossen Uebermass Natrium bei 240°C, behandelt. Es zeigte sich, dass der Chlorgehalt äusserst gering war, nämlich 0,005 Gew.%. Es lässt sich nicht erwarten, dass die übrigen drei Oele mehr Chlor enthalten.

Was die übrigen Eigenschaften der Oele anbelangt, fällt es auf, dass Oel 30a eine bedeutend niedrigere Viskosität besitzt als die anderen Oele, nämlich etwa 30°E statt 36 à 37°E. Auch die Ausbeute an erstgenanntem Oel ist niedriger, nämlich 63,4%, gegen 66,7, bzw. 66,6 und 66,7%. Es ist also klar, dass beim Konzentrieren der unbehandelten Oberschicht unter Einfluss der anwesenden Chlorverbindungen mehr Spaltung aufgetreten ist; dieses Chlor bestand jedoch nur für einen geringen Teil aus organisch gebundenem, nur mit alkoholischem Kali reagierendem, Chlor, dessen Menge nicht grösser als bei den drei übrigen Versuchen war.

Die obenerwähnten Ergebnisse haben wir mit Herrn Prof. Zerbe besprochen, der das Vermuten äusserte, dass bei allen vier Versuchen, 30abcd, eine merkbare Spaltung unter Einfluss der Terrana aufgetreten war, aber am schlimmsten beim Versuch 30a, weil dort eine grössere Menge Chlor anwesend war. Seiner Erfahrung nach verursacht die Anwesenheit von Terrana bei der ersten Konzentration einen merkbaren Viskositätsrück-

¹⁾ d.h. das organisch gebundene Chlor, das nicht mit kalter verdünnter Lauge, aber wohl mit warmem alkoholischem Kali reagiert.

gang. Er hat uns eine Oberschicht mit Terrana (bei etwa 70°C) zu raffinieren und zu konzentrieren ohne Terrana, wobei ein Oel mit einer höheren Viskosität als bei Konzentration in Anwesenheit von Terrana zu erwarten sei.

SCHLUSSTOLGERUNG:

Der Einfluss verschiedener Vorbehandlungen einer Reaktionsoberschicht auf die Eigenschaften der erhaltenen synthetischen Oele wurde untersucht.

Die nach Waschung mit Wasser, Lauge oder Kalk erhaltenen Oberschichten ergaben bei Konzentration mit Terrana nahezu identische Oele mit gleichen Ausbeuten. Eine unbehandelte Oberschicht ergab ein Oel von niedrigerer Viskosität und in einer niedrigeren Ausbeute; in diesem Fall war durch die Anwesenheit von Chlor, das jedoch hauptsächlich in mit Wasser auswäscherem Zustand anwesend war, Spaltung aufgetreten. Der Chlorgehalt des aus der unbehandelten Oberschicht erhaltenen Oeles, war äusserst gering.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

- a. Im Zusammenhang mit einer Bemerkung des Herrn Prof. Zerbe wird die Spaltwirkung von Terrana untersucht werden.
- b. Im Anschluss an die Untersuchung des Herrn Ir. Verheus werden einige von ihm untersuchten Rhenania Spaltdestillate polymerisiert werden.
- c. Mit einem von uns aus einem Rhenania-Gatsch bereiteten Spaltdestillat werden Polymerisationsversuche ausgeführt werden.

Alle unter a, b und c genannten Versuche sind schon im Gange.

m/Tabelle.

Tabelle 1.

AUFARBEITUNG EINER OBERSCHICHT NACH 4 METHODEN.

Polymerisationsversuch 30: 1759 g Spaltdestillat mit 4% AlCl_3 (Pernis) bei 20°C polymerisiert bis auf Bromzahl 2.

Menge Oberschicht abgegossen: 1574 g

Nr.	30 a	30 b	30 c	30 d
Behandlung der Oberschicht	keine	Wasser	20%-ige NaOH	18,7%-ige $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Menge Oberschicht, g	400	330	400	400
Verseifungszahl	5,8	5,8	5,8	5,8
Säurezahl	5,2	5,2	5,2	5,2
Menge Wasser (Lauge, Kalk), g	-	1106	60	60
" Benzin 60/80, g (25 Gew.%)	100	82,5	100	100
Dauer Rührung, St.	-	-	3	3
Menge behand. Oberschicht (+ Benzin), g	-	406	470	462
Id. (- Benzin), g	-	330	380	376
Verseifungszahl behand. Oberschicht	-	1,5	0,8	1,7
<u>Konzentration 1.</u>				
Menge behand. Oberschicht (+ Benzin), g	500	406	470	462
Menge Terrana (4%)	16	13	16	16
Menge Wasser, g	450	465	440	460
Chlor in Wasser, g	1,5	0,22	0,22	0,21
Chlor in Destillatöl, g	0,09	<0,002	<0,001	<0,002
Gesamtchlor in Gew.% auf Oberschicht	0,40	0,066	0,055	0,053
Dauer Dampfeinführung, Min.	110	105	100	107
Max. Temperatur, $^\circ\text{C}$	253	251	253	251
Menge Konzentrat 1 (filtriert), g	251	225	260	262
Verlust in Filterkuchen, g	33	24	23	14
Verlust während Konz. 1), g	10	9	15	21
Verseifungszahl Konzentrat 1	0	0	0	0
Säurezahl Konzentrat 1	0	0	0	0
Gew.% Konz. 1 auf behand. Oberschicht 1))	71,0	75,5	74,3	73,3

1) Wahrscheinlich hauptsächlich Benzin

1)) Benzinfrei. Die Ausbeute ist in der Annahme, dass kein Verlust im Filterkuchen aufgetreten ist, berechnet worden.

Nr.	30 a	30 b	30 c	30 d
Behandlung der Oberschicht	keine	Wasser	20%-ige NaOH	18,7%- ige Ca(OH) ₂
<u>Konzentration 2.</u>				
Menge Konzentrat 1, g	251	225	260	262
Menge Wasser, g	452	451	445	450
Chlor in Wasser, g	0,01	0,0	0,0	0,0
Chlor in Destillatöl, g	0,0	0,0	0,0	0,0
Dauer Dampfeinführung, Min.	117	108	111	114
Max. Temperatur, °C	281	281	281	281
Menge Konzentrat 2, g	224,5	199	233	238,5
Ausbeute Konz.2, Gew.%	89,3	88,3	89,6	91,0
Gew.% Konz.2 auf behand. Oberschicht	63,4	66,7	66,6	66,7
<u>Eigenschaften Konzentrat 2.</u>				
Verseifungszahl	0	0	0	0
Säurezahl	0	0	0	0
E 50	29,8	37,1	36,2	37,4
Viskositätsindex	114	107	109	107
Conradson Carbon	0,36	0,27	0,31	0,28
Aschengehalt	0,0	0,0	0,0	0,0
Farbe (Union)	2-	2½-	2½-	2½-
Flammpunkt, PM geschl., °C	274	271	274	271
d 20/4	0,3698	0,8714	0,8723	0,8725

März 1943.I. D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONS-
BEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SPALTWIRKUNG VON TERRANA WAHREND DER
AUFARBEITUNG.EINLEITUNG:

Es wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Zerba untersucht, in welchem Masse Viskositätsverlust infolge der Verwendung von Terrana bei der 1. Konzentration mit Dampf auftritt. Es wurde daher die Viskosität von zwei, nach Konzentration mit und ohne Terrana erhaltenen Oelen, verglichen. Im letzten Falle hatten zuvor eine Waschung mit Wasser und eine Terranabehandlung bei 70°C stattgefunden. Diese Gelegenheit wurde zugleich benutzt um einen Teil der Reaktionsober-schicht in der normalen Weise mit konzentrierter Lauge zu behandeln und danach die gelaugte Oberschicht teilweise mit und teilweise ohne Terrana zu konzentrieren. Das Behandlungsschema war also wie folgt: von der erhaltenen Reaktionsober-schicht wurde die Hälfte gelaugt und die andere Hälfte nach vorsichtiger Wasserwaschung mit Terrana bei 70°C behandelt; die erhaltenen Produkte wurden wieder in zwei Teile geteilt, die mit, bzw. ohne Terrana konzentriert wurden. Das Konzen-trieren mit Terrana wurde bis zu max. 250°C ausgeführt; da-nach wurde filtriert und weiter konzentriert bis zu 280°C. Das Konzentrieren ohne Terrana wurde direkt bis zu 280°C fortgesetzt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.Einfluss der Anwesenheit von Terrana beim Konzentrieren.

1800 g Spaltdestillat V. 1194 (TMC 2731) bei 20°C mit 108 g (6%) $AlCl_3$ - Pernis und 2,1 g Wasser bis zu einer Bromzahl 2 polymerisiert.

Bilanz: 1557 g Oberschicht (86,5 Gew.%)
 343 g Schlamm
 6 g Muster (für Bromzahlen)
 4 g Verlust

Versuch Nr.	40-A		40-B	
Reaktionsober- schicht, g	750		750	
Verseifungszahl	14,7		14,7	
Säurezahl	13,0		13,0	
Behandlung:	mit 10% NaOH (20%- ig) während 3 Stun- den nach Zusetzung von 188 g Benzin 60/80 gerührt		mit 750 cm ³ Wasser in kleinen Mengen gewaschen, darauf mit 4 Gew. % Terra- na bei 70°C währ- end einer Stunde gerührt	
Behandelte Ober- schicht:	734		691	
Menge, g	(ohne Benzin)			
Verseifungszahl	1,1		2,4	
Säurezahl	0,3		2,0	
	40 A-1	40 A-2	40 B-1	40 B-2
<u>Konzentration 1:</u>				
Einlass, g	421	397	325	325
Terrana, g	13	0	14	0
Kondens.Dampf, g	222	457	215	435
Dauer Dampfeinfüh- rung, Min.	108	104	100	105
Menge Chlor im Wasser, g	0,14	0,155	0,40	0,42
Höchsttemp., °C	251,2		251,0	
Menge Konz.1, g	275		263	
<u>Konzentration 2:</u>				
Einlass, g	235	-	246	-
Kondens.Dampf, g	260	-	215	-
Dauer Dampfeinfüh- rung, Min.	108	-	105	-
Menge Chlor im Wasser, g	0,0	-	0,0	-
Höchsttemp., °C	280,6	281,2	280,8	281,2
Menge Konz.2, g	220	241	229	248
Ausbeute Konz.2 auf behandelte Oberschicht, Gew. %	74,7	74,1	75,3	76,3
<u>Eigenschaften des Öles:</u>				
E 50	50,4	59,6	50,1	56,9
Flammpunkt PM geschl., °C	263	254	260	263
d ²⁰ / ₄	0,8780	0,8793	0,8777	0,8796

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass infolge der Verwendung von Terrana beim Konzentrieren in der Tat ein Viskositätsverlust merkbar ist. Bei der gelaugten Oberschicht war der Viskositätsverlust $59,6 - 50,4 = 9,2^\circ\text{E}$ und bei der gewaschenen und mit Terrana behandelten Oberschicht $56,9 - 50,1 = 6,8^\circ\text{E}$. Die Schmierölausbeuten, welche auf die behandelte Oberschicht berechnet worden sind, zeigten keine deutlichen Unterschiede und gaben also keine Anweisung für das Auftreten von Spaltung. Die Schlussfolgerung ist also, dass die Verwendung von Terrana die Viskosität des Endproduktes, obwohl nicht in hohem Masse, erniedrigt, während die Ausbeute fast keine Änderung erfährt.

Es ist weiter merkwürdig, dass die Menge beim Konzentrieren abgespalteten Chlors nahezu nicht von der Verwendung von Terrana beeinflusst wurde und übrigens bei der gelaugten Oberschicht geringer war als bei der mit Terrana vorbehandelten Schicht. Im Zusammenhang hiermit wird der Chlorgehalt der vier erhaltenen Schmieröle noch bestimmt werden.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Polymerisieren von zwei von Herrn Ir. Verheus untersuchten Rhenania-Spaltdestillaten.

EINLEITUNG:

Die untersuchten Spaltdestillate bildeten nach Angabe der Rhenania einen gut und einen schlecht polymerisierenden Grundstoff für die Schmierölsynthese. Bei der analytischen Untersuchung des Herrn Ir. Verheus ergaben sich nur äusserst geringe Unterschiede zwischen den Produkten (siehe Seite I B 45), so dass beschlossen wurde das Auftreten eines Unterschiedes nochmals durch einen Polymerisationsversuch zu verifizieren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Verlauf dieser Versuche, welche in der schon früher beschriebenen, möglichst gut reproduzierbaren Weise ausgeführt wurden, ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Verlauf der Polymerisation von 2 Rhenania-Spaltdestillaten.

Ver- such Nr.	41				42			
	Spaltdestillat TMC 2681 (791 g)				Spaltdestillat TMC 2686 (713 g)			
Zeit St.	Temp. °C	AlCl ₃ g (insg.)	Wasserg (insges.)	Brom- zahl	Temp. °C	AlCl ₃ g (insg.)	Wasserg (insges.)	Brom- zahl
0	19,5				23,5			
0,30	20,0	16	0,3		19,2	14	0,3	
1	20,0	32	0,6		20,0	28,5	0,6	
2	20,0			78	21,0			64
3	19,2	48	0,9	69	20,2	42,5	0,9	51
4	20,0			55	20,2			28

Zeit St.	Temp. °C	AlCl ₃ ,g (insg.)	Wasser,g (insges.)	Bromzahl	Temp. °C	AlCl ₃ ,g (insg.)	Wasser,g (insges.)	Bromzahl
5	20,4			50	20,5			21
6	20,0			41	19,8			15
7	19,9			30	20,3			11
8	19,8			23	20,3			8,8
9	21,0			21	21,0			4,0
10	19,0			19	20,2			2,4
11	19,5			17				
13	19,5			14				
15	20,0	64	1,2	14				
18	20,8			3,5				
20	20,5			3,0				
21	19,5			2,1				

Die Polymerisationsdauer des "schlechten" Spaltdestillates TMC 2681 betrug nicht weniger als 21 Stunden; ausserdem war viel AlCl₃¹⁾, nämlich 8 Gew.% benötigt. Das "gute" Spaltdestillat TMC 2686 erreichte in 10 Stunden mit 6% AlCl₃ eine Bromzahl 2,4. Der Unterschied zwischen beiden Spaltdestillaten ist also in der Tat auffallend.

Die Oberschichten wurden nach Laugung in der üblichen Weise mit Dampf in 2 Stufen konzentriert; bei der 1. Konzentration wurden 4 Gew.% Terrana zugesetzt.

Es wurden die nachfolgenden Ausbeuten mit den dabei erwähnten Eigenschaften erhalten:

	41	42
Ausbeuten:		
Oberschicht, Gew.% auf Spaltdestillat	76,5	88,4
Konzentrat 2:		
Gew.% auf gelaugte Oberschicht	63,0	76,4
" " " Reaktionsoberschicht	62,0	71,5
" " " Spaltdestillat	47,4	63,2
Eigenschaften:		
E 50	29,6	72,9
Vk 100°F	467	1195
Vk 210°F	30,2	61,8
V.I.	100	106
Flammpunkt, PM geschl., °C	257	263
Farbe (Union)	2-	5-
Conradson	0,28	0,85
Aschengehalt, Gew.%	0,0	0,25
nd 20/4	0,878	0,882

¹⁾ AlCl₃ - Pernis.

Das "schlechte" Spaltdestillat ergab also ein viel dünneres Öl (E 50: 29,5°) in einer niedrigeren Ausbeute (nur 63,0 Gew.% auf gelaugte Oberschicht). Obenstehende Zahlen bestätigten nochmals den grossen Unterschied in der Art der untersuchten Spaltdestillate.

Weiter sei bemerkt, dass das Öl aus dem "guten" Spaltdestillat eine dunkle Farbe hatte und eine hohe Conradsonzahl aufwies. Vermutlich ist während der Aufarbeitung eine Abweichung vorgekommen; auch der Aschengehalt (0,25%) deutet darauf hin. Was den Chlorgehalt der beiden Öle anbelangt, verweisen wir auf den Bericht des Herrn Dr. Leendertse. (Siehe Seite III - 77).

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Das Polymerisieren von in Amsterdam durch Spaltung von Rhenania-Paraffine-Gatsch V 1192 erhaltenem Spaltdestillat.

EINLEITUNG:

Die Spaltversuche mit diesem Rhenania-Grundstoff wurden schon im Dezemberbericht 1942, Seite I.C. 8 beschrieben. Für die nachfolgenden Polymerisationsversuche wurde das Spaltdestillat von dem in Tabelle 2, Seite I.C. 9 des obengenannten Berichtes beschriebenen Spaltversuch VII-9 verwendet. Es wurden insgesamt 3 Parallelversuche in Glas bei 20°C in der normalen Weise ausgeführt, d.h. unter Anwendung eines gläsernen Flügelrührers bei 600 Umdr./Min.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 3 erwähnt worden.

Tabelle 3.

Polymerisationsversuche mit Spaltdestillat VII-9
aus Rhenania-Gatsch V 1192.

Versuch Nr.	26	27	28
<u>Polymerisation:</u>			
Menge Spaltdestillat, g	1220	1200	1038
Menge AlCl ₃ (Pernis), g	72 (6%)	72 (6%)	60 (6%)
Menge Wasser, g	1,5	1,5	1,3
Temperatur, °C	20	20	20
Dauer, St.	12	13	11
Endbromzahl	1,8	2,2	1,7
<u>Ausbeuten:</u>			
Oberschicht, auf Spaltdest.			
Gew. %	86,1	85,6	86,3
Konzentrat 2:			
auf gelaugte Obersch. Gew. %	76,4	75,4	73,0
" Reaktionsübersch. "	74,1	75,4	73,0
" Spaltdestillat, "	63,9	64,6	63,0

Versuch Nr.	26	27	28
Eigenschaften Konzentrat 2:			
E 50	47,8	44,3	50,9
Vk 100°F, cS	738,3	707,0	803,4
Vk 210°F, cS	47,9	45,6	49,2
V.I.	111	110	110
Flammpunkt, PM geschl., °C	243	241	260
Farbe (Union)	1½+	2+	2½
Conradson Carbon	0,12	0,18	0,22
Asche, Gew. %	0,0	0,03	0,03
d 20/4	0,868	0,868	0,869

Wir hatten erwartet, dass das untersuchte Spaltdestillat, das durch Spaltung des sehr stark paraffinischen Rhenania-Gatsches V 1192 erhalten worden war, bei der Polymerisation nicht mehr AlCl_3 verbrauchen würde als die guten Balik Papan Spaltdestillate, d. h. nicht mehr als 4 Gew.%. Bei allen drei Parallelversuchen 26, 27 und 28 musste jedoch 6% AlCl_3 verwendet werden; dennoch betrug die Polymerisationsdauer 11 bis 13 Stunden (bei Balik Papan Destillaten 7 bis 8 Stunden). Für das ziemlich schwere Polymerisieren kann keine auf der Hand liegende Erklärung gegeben werden.

Es sei jedoch bemerkt, dass auch das Rhenania-Spaltdestillat V 1194 beim Polymerisieren 6% AlCl_3 verbraucht bei einer Reaktionsdauer von 10 Stunden, ebenso wie das "gute" Spaltdestillat der Rhenania (siehe Versuch 42 dieses Berichtes). Zum Vergleich der Ausbeuten der drei Versuche sind die Ausbeuten an Konzentrat 2 auf gelaugte Oberschicht am brauchbarsten, weil diese Zahlen nicht durch Laugungsverluste und Unterschiede in Schlammabscheidung beeinflusst werden. Die erwähnten Ausbeuten betragen 76-75 Gew. % (Versuch 26 und 27); die des Versuches 28 war etwas niedriger (73%), weil dieses Oel ein wenig weiter konzentriert wurde (vgl. die Flammpunkte und Viskositäten). Mit Balik Papan Spaltdestillat TMC 8130 (siehe Januarbericht, Seite I D 13) betrug diese Ausbeute etwa 77%. Der geringe Unterschied wird offenbar verursacht durch das Fehlen der sehr niedrig siedenden Fraktion im B.P.-Destillat, die bei Polymerisation im allgemeinen eine niedrigere Ausbeute ergibt. Dieselbe Ursache veranlasst auch, dass beim B.P.-Destillat der erhaltene V.I. (114-116) etwas höher ist als beim jetzt untersuchten Spaltdestillat (V.I. 110-111).

SCHLUSSFOLGERUNGEN ZU DEN OBENERWAHNTEN DREI UNTERSUCHUNGSTHEMAS.

Es wurde die Spaltwirkung von Terrana während der Konzentrierung untersucht, sowohl mit einer in normaler Weise gelaugten Oberschicht, als mit einer im voraus mit Terrana raffinierten Oberschicht. In beiden Fällen verursachte die Anwesenheit von Terrana beim Konzentrieren einen merkbaren, aber nicht sehr grossen Viskositätsverlust; die Schmierölausbeute wurde nahezu nicht beeinflusst.

Beim Polymerisieren eines "guten" und eines "schlechten" Rhenania-Spaltdestillates traten sehr deutliche Unterschiede auf.

Das "schlechte" Spaltdestillat verbrauchte 8% $AlCl_3$ bei einer Gesamtdauer von 21 Stunden und ergab ein ziemlich dünnes Oel in niedriger Ausbeute.

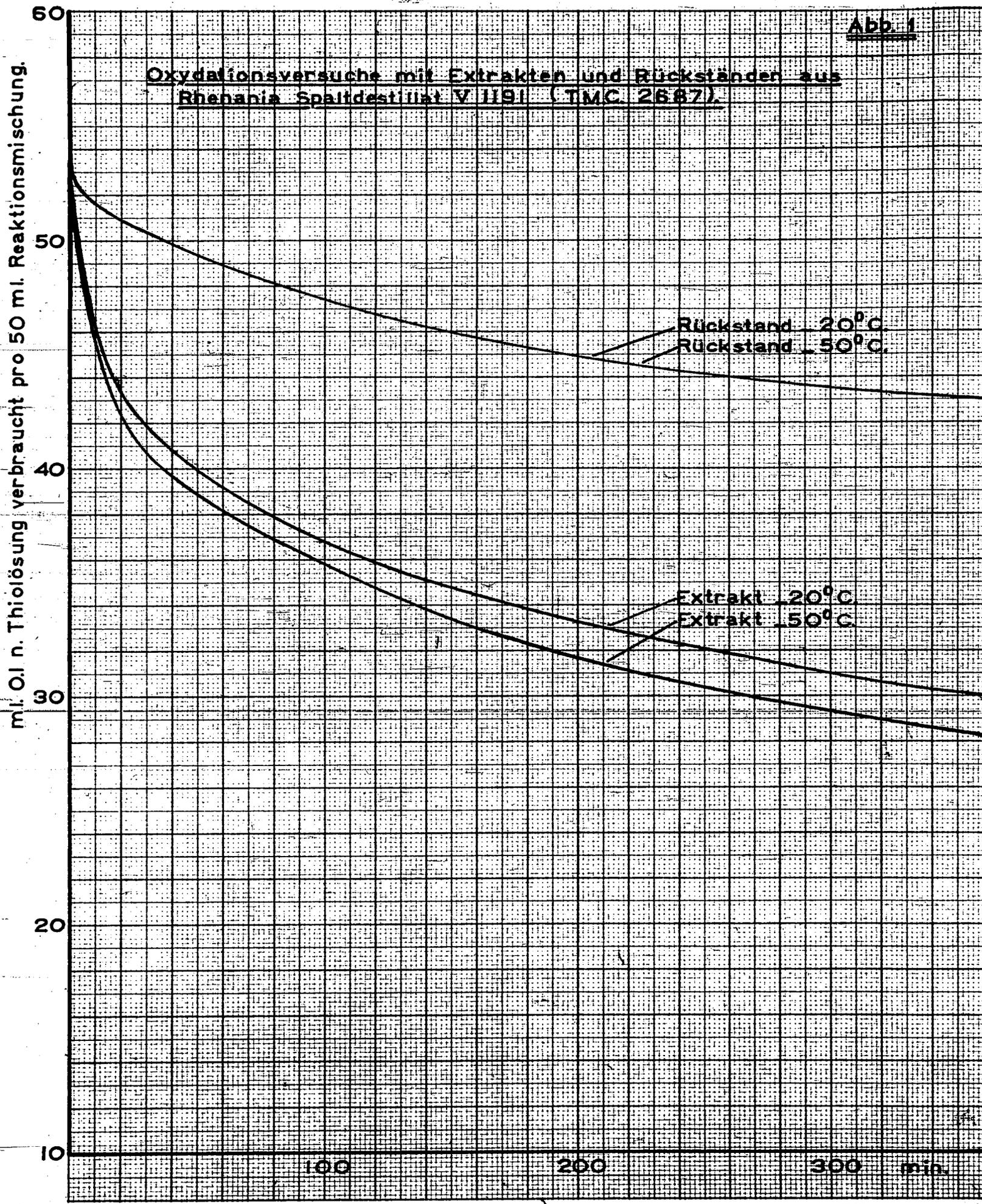
Polymerisationsversuche mit in Amsterdam bereitetem Spaltdestillat aus Rhenaniagatsch V 1192 ergaben Resultate, die völlig mit denen der Polymerisationen der "guten" Rhenania-Spaltdestillate vergleichbar sind. Im Vergleich zu B.P. Spaltdestillaten waren der Verbrauch an $AlCl_3$ und die Polymerisationsdauer jedoch weniger günstig.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es werden Polymerisationsversuche mit $AlCl_3$ der Rhenania im Vergleich zu der in Amsterdam verwendeten Qualität ausgeführt werden, und zwar im Zusammenhang mit der Bildung von Chlorverbindungen während der Polymerisation. Weiter wird untersucht werden ob das Zusetzen von Salzsäuregas statt Wasser während der Polymerisation den Chlorgehalt beeinflusst.

Um mehr Einsicht im verschiedenen Verhalten der B.P.- und Rhenania-Spaltdestillaten zu erhalten, sind einige Polymerisationsversuche mit Fraktionen aus Rhenania-Destillaten im Gange.

Oxydationsversuche mit Extrakten und Rückständen aus Rhenania Spaltdestillat V 1191 (TMC 2687).



März 1943.

I F. BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN
MIT SELEKTIVEN LOESUNGSMITTELN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG DER UNGESÄTTIGTEN KOHLEN-
WASSERSTOFFE IN EXTRAKTEN UND RUECKSTAEN-
DEN EINES RHENANIA SPALTDESTILLATES.

EINLEITUNG:

Nachdem wir uns während einiger Zeit mit den in Extrakten und Rückständen befindlichen Aromaten beschäftigt hatten, hielten wir es für erwünscht zu prüfen, inwiefern bei der Extraktion bestimmte Strukturtypen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe selektiv entfernt werden. Als erster Schritt in dieser Richtung diente ein Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure der ungesättigten Verbindungen in den Extrakten und Rückständen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zunächst bestimmten wir die Bromzahl der Extrakte und Rückstände nach Mc. Ilhiney (S.A.M. 8-38). Wir erhielten dabei die folgenden Ergebnisse:

<u>Umschreibung</u>	<u>Bromzahl</u>
Extrakt -20°C	104.5
Rückstand -20°C	98.5
Extrakt -50°C	107.0
Rückstand -50°C	98.0

Die verhältnismässig hohe Bromzahl der Extrakte, die (im Gegensatz zu den Rückständen) hohe Aromatgehalte besitzen, lässt sich erklären aus der Tatsache, dass die Extrakte viel mehr Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht enthalten. Dies konnten wir bei der Rektifizierung der hydrierten Produkte deutlich feststellen. Ausserdem ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Extrakte verhältnismässig grosse Mengen Diolefine enthalten. Da Diene mit konjugierten Doppelbindungen meistens nur etwa ein Molekül Brom addieren, könnte jedoch nur die Anwesenheit von Dienen mit isolierten Doppelbindungen zu einer verhältnismässig hohen Bromzahl der Extrakte führen.

Wir führten nun Oxydationsversuche mit Peressigsäure von Extrakten und Rückständen aus, wobei, wie üblich, die Bromzahl für die Berechnung der benötigten Menge Kohlenwasserstoffgemisch benutzt wurde. Die so erhaltenen Oxydationskurven sind in Abb. 5740-1-B4 dargestellt. Während die Oxydationskurven der Rückstände zusammenfallen und die der Extrakte nur wenig voneinander abweichen, kann man zwischen dem Linienverlauf der Extrakte einerseits und dem der Rückstände andererseits einen beträchtlichen Unterschied feststellen.

002673

Bevor wir hieraus Schlussfolgerungen ziehen, halten wir es für ratsam, festzustellen, dass die grössere Reaktivität der Extrakte nicht durch die darin befindlichen Aromate verursacht sein konnte. Aus Versuchen von Stuurman (Diss. Delft 1936) mit Allyl- und Propenylbenzen ging bereits hervor, dass der Benzolkern wahrscheinlich indifferent ist in bezug auf Peressigsäure unter unseren Versuchsbedingungen. Zu mehrerer Sicherheit führten wir Oxydationsversuche mit (sehr reinem) o-Xylol und (weniger reinem) sek. Butylnaphtalin aus. Nach 4 Stunden bestimmten wir die Abnahme der Peressigsäurekonzentration. Es stellte sich heraus, dass diese im ersten Falle 0,5%, im zweiten Falle 1,5% betrug. Die Aromate reagieren also mit Peressigsäure nicht oder äusserst langsam. /nur

Weiter war es nicht undenkbar, dass der Unterschied in Reaktivität zwischen Extrakten und Rückständen nicht sosehr im Strukturtypus als vielmehr im durchschnittlichen Molekulargewicht der ungesättigten Verbindungen gesucht sollte. Um in dieser Hinsicht Aufschluss zu bekommen, isolierten wir aus einem der Extrakte und aus einem der Rückstände (von der Extraktion bei -50°C stammend) die Fraktion 75-150°C. Auch von diesen Fraktionen wurden die Bromzahlen bestimmt.

<u>Umschreibung</u>	<u>Bromzahl</u>
Fraktion 75-150°C aus Extrakt -50°C	146
Fraktion 75-150°C aus Rückstand -50°C	150

Die Fraktion aus dem Extrakt hat jetzt also die niedrigste Bromzahl. Die Differenz der Bromzahlen ist jedoch noch so gering, dass man der Anwesenheit verhältnismässig grosser Mengen Diene im Extrakt gehörig Rechnung tragen soll.

Die Oxydationskurven dieser Fraktionen sind in Abb. 5740-2-B4 dargestellt. Auch dabei zeigt es sich, dass das Extrakt eine grössere Reaktivität besitzt als der Rückstand, obwohl der Unterschied bedeutend geringer ist als bei den Kurven der Gesamtprodukte.

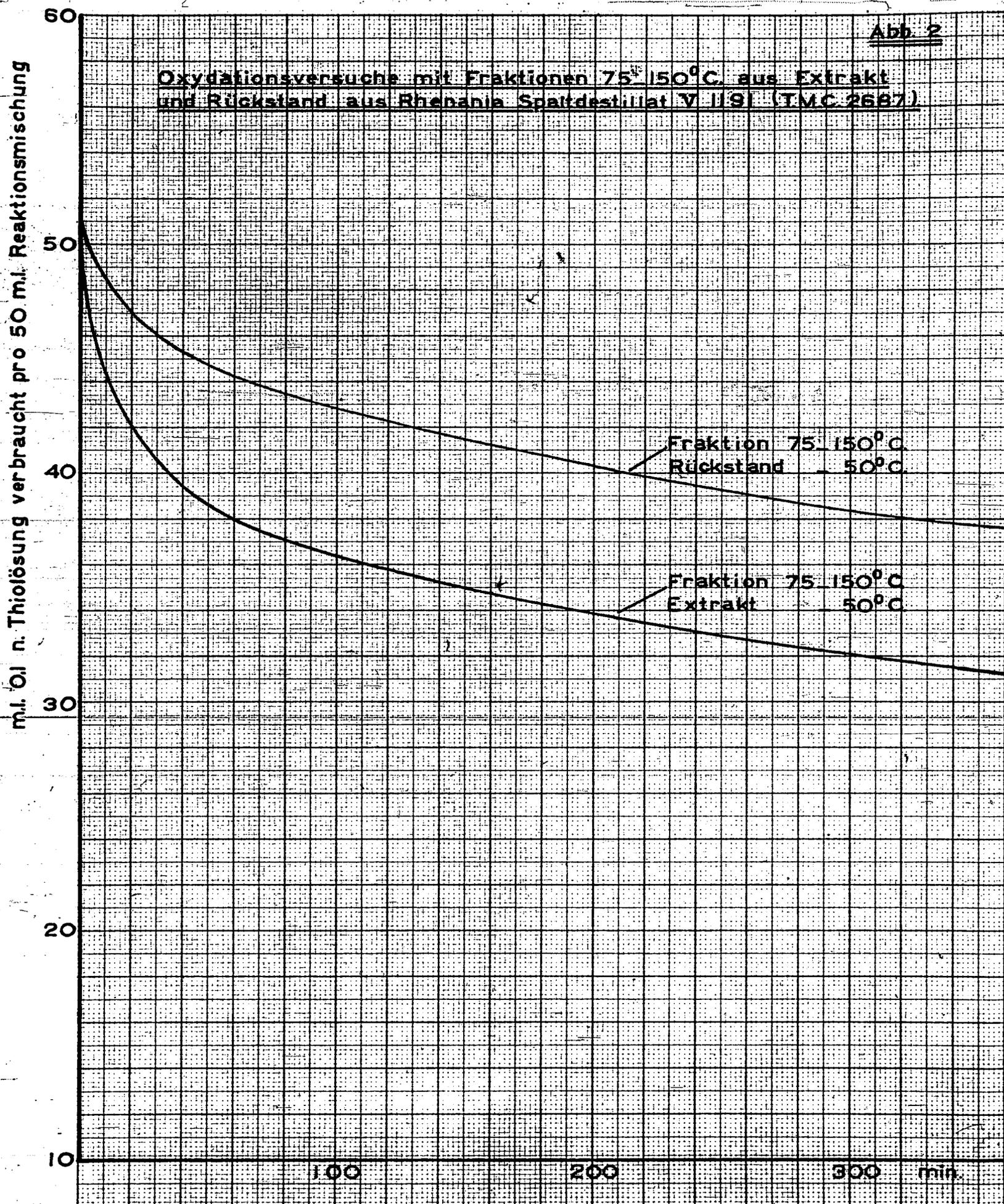
SCHLUSSFOLGERUNGEN UND GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Bei der Extraktion eines Rhenania Spaltdestillates mit SO_2 werden bestimmte Typen ungesättigter Verbindungen im Extrakt konzentriert. Allen Anschein nach sind dies die in bezug auf Peressigsäure reaktivere Strukturtypen (z.B. Alkene mit verzweigtem Skelett, Cycloene und dgl.). Es ist jedoch auch möglich, dass es sich hier hauptsächlich um Diene mit konjugierten Doppelbindungen handelt. Der Reaktivitätsgrad dieser Diene in bezug auf Peressigsäure ist uns noch nicht bekannt. Sind sie in bedeutenden Mengen im Extrakt angehäuft, so sind die Resultate dieser Oxydationsversuche irreführend, da in diesem Falle eine bedeutend höhere Konzentration an Doppelbindungen anwesend war als von der Bromzahl angegeben werden konnte. Schon daraus liess sich ein schnellerer Verbrauch der Peressigsäure beim Extrakt erklären. Für eine richtige Interpretation unserer Ergebnisse sollen wir also noch prüfen:

1. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Dienen mit konjugierten Doppelbindungen.
2. Den Gehalt dieser Verbindungen in den Extrakten.

m/ 2 Diagrammen.

Oxydationsversuche mit Fraktionen 75-150°C. aus Extrakt
und Rückstand aus Rhenania Spatdestillat V 1191 (TMC 2687)



April 1943.I.D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONS-
BEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen)

A. UNTERSUCHUNGSTHEMA: POLYMERISATIONSVERSUCHE MIT FRAK-
TIONEN AUS RHENANIA SPALTDESTILLAT
V 1194 (TMC 2731).EINLEITUNG:

Das betreffende Spaltdestillat V 1194 ist als einen gut polymerisierenden Grundstoff der Rhenania zu betrachten. Dennoch beträgt der $AlCl_3$ -Verbrauch wenigstens 6 Gew.% bei einer Polymerisationsdauer von etwa 10 Stunden, während gute Balik Papan Spaltdestillate nicht mehr als 4% $AlCl_3$ bei einer Reaktionsdauer von 7 - 8 Stunden erfordern. Letzteres gilt nicht nur für in technischem Maßstab in Balik Papan erhaltene Spaltdestillate, sondern auch für in Amsterdam in kleinem Umfange gewonnene Spaltdestillate aus Balik Papan Grundstoffen (siehe z.B. die Zahlentafel auf Seite I - D - 13).

Wir vermuteten, dass die Ursache zu suchen wäre in Unterschieden zwischen den Balik Papan und Rhenania Paraffinen. Derartige Unterschiede prägen sich u.a. in den höheren Fraktionen der Spaltdestillate aus. Tatsächlich wurde bereits festgestellt (siehe Seite I - D - 9), dass die C_{13} - C_{18} -Fraktion aus Balik Papan Spaltdestillat mehr Aromate enthält als die gleiche Fraktion aus Spaltdestillat V 1194, während letztere Fraktion relativ naphthenischer war. Auf Grund dieser Tatsache wurde bereits die Vermutung ausgesprochen, dass der von der Rhenania benutzte Grundstoff relativ viel Naphthenringe enthalten hätte. Nach früheren Erfahrungen ergeben naphthenreiche Paraffine bei Spaltung in Dampfphase ein Spaltdestillat, das schwer polymerisiert, d.h. viel $AlCl_3$ verbraucht. Besonders die niedrigeren Fraktionen eines solchen Spaltdestillates zeigen diese Erscheinung.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Auf Grund obiger Erwägungen wurde das Spaltdestillat V 1194 durch Fraktionieren in die folgenden Fraktionen gespalten: bis $50^\circ C.$, $50-100^\circ C.$, $100-160^\circ C.$, $160-220^\circ C.$, $220-300^\circ C.$; danach wurden Polymerisationsversuche angestellt mit den folgenden Fraktionenmischungen: $50-300^\circ C.$, $100-300^\circ C.$, $160-300^\circ C$ und $50-160^\circ C$. Diese Versuche werden in Zahlentafel 1 mit einem entsprechenden Polymerisationsversuch mit dem gesamten Spaltdestillat V 1194 verglichen.

ZÄHLENTAFEL 1.

Polymerisationsversuche mit Fraktionen
von Spaltdestillat V 1194.

Versuch Nr.	34	35	36	37	38	39	52
Fraktion aus V 1194	insg.	50-300°C	100-300°C	100-300°C	160-300°C	50-160°C	
Gew.% von V 1194	100	81,6	69,3	59,8	21,8		
Polymerisation:							
Menge Grundst., g	1000	1000	1000	1000	1000	500	918
" AlCl ₃ (Per-nis), g	60	60	60	60	60	30	91
" Wasser, g	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	1,3
Temperatur, °C	20	20	20	20	20	20	20
Dauer, Stunden	10	8	8½	11	8½	10=2/3	32½
Endbromzahl	2,0	2,3	2,0	1,9	1,8	2,0	1,8
Ausbeuten:							
Obere Schicht, auf Grundst. Gew.%	87,7	86,9	86,3	87,9	88,0	87,2	77,7
Konzentrat 2: Auf gelaugte Oberschicht, Gew.%	77,0	77,7	74,8	78,0	80,0	76,5	73,8
Auf Reaktionsober-schicht, Gew.%	73,6	75,2	72,7	76,1	78,7	71,5	71,3
Auf Grundstoff, Gew.%	64,6	65,4	62,8	67,0	69,3	62,3	55,5
Eigenschaften							
Konzentrat 2:							
n _D ²⁰	60,3	53,8	58,9	53,2	55,9	65,4	42,8
v _k 100°F, cS	999	848	948	819	855	1098	714
v _k 210°F, cS	54,4	50,6	54,6	51,4	53,5	61,7	33,6
v _i	106	109	109	111	112	110	96
Flammpunkt PM geschl., °C	273	254	276	266	260	277	252
Farbe Union	2	2	2	2½+	2½-	4½+	1
Conradson Carbon	0,42	0,44	0,36	0,35	0,50	1,09	0,02
Asche, Gew.%	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00
d 20/4	0,877	0,876	0,876	0,879	0,877	0,884	0,868

Beim gesamten Spaltdestillat V 1194 (Versuch 34) dauerte also die Polymerisation 10 Stunden bei einem AlCl₃-Verbrauch von 6 Gew.%. Die Fraktionen 50-300°C und 100-300°C wurden in zweifach polymerisiert (Versuche 35/36 und 37/38), wobei immer 6 Gew.% AlCl₃ nötig waren, wie auch der Fall war bei der Fraktion 160-300°C (Versuch 39). Die Dauer dieser Versuche betrug 8 - 11 Stunden, weist also keinen sehr deutlichen Unterschied zu der Dauer beim gesamten Spaltdestillat auf. Dagegen polymerisierte die Fraktion 50-160°C (Ver-

such 52) sehr viel schlechter als das gesamte Spaltdestillat; der AlCl_3 -Verbrauch betrug 10 Gew. % und die Dauer nicht weniger als $32\frac{1}{2}$ Stunden. Ausserdem wurde während der Polymerisation beobachtet, dass der Schlamm eine zähe zusammenhängende Masse bildete, so dass es viel Mühe kostete das Rührwerk im Gang zu halten.

Die erzielten Resultate zeigen deutlich, dass besonders die niedrigen Fraktionen von Spaltdestillat V 1194 sehr reaktive und stark ungesättigte Bestandteile enthalten, und unserer Meinung nach sind diese Produkte entstanden beim Spalten der im Grundstoff anwesenden Naphtenringe. Möglicherweise ist dies nicht die einzige Ursache der schweren Polymerisation des Spaltdestillates V 1194, polymerisieren doch die höheren Fraktionen nicht viel leichter als das gesamte Spaltdestillat und verhalten diese sich also immer noch ungünstiger im Vergleich zu entsprechenden Fraktionen aus guten Balik Papan Spaltdestillaten. Ob letztere Erscheinung gleichfalls auf der Anwesenheit sehr reaktiver Stoffe beruht (also mit der Natur des Grundstoffes zusammenhängt) oder auf der Bildung von β -, γ -Olefinen während der Spaltung (d.h. infolge der Spaltmethode) ist auf Grund von Polymerisationsversuchen ohne weiteres nicht zu entscheiden. Dass eine der Ursachen der schwierigen Polymerisation von Spaltdestillat V 1194 auf den relativ hohen Naphtenringgehalt des Grundstoffs zurückzuführen sei, erscheint uns in hohem Masse wahrscheinlich.

B. UNTERSUCHUNGSTHEMA: POLYMERISATIONSVERSUCHE MIT AlCl_3 ,
HERRÜHREND VON DER RHENANIA..
(Rhen.-Y 61334-6; TMC 2955).

EINLEITUNG:

Mit dem von der Rhenania erhaltenen AlCl_3 wurden einige Polymerisationsversuche durchgeführt, besonders mit dem Zweck die eventuelle Bildung von Chlorverbindungen bei Anwendung dieses AlCl_3 festzustellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bisher wurden 3 Polymerisationen mit Rhenania Spaltdestillat V 1194 als Grundstoff ausgeführt. Die Resultate dieser Versuche sind in Zahlentafel 2 zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 2.Polymerisationsversuche mit Rhenania- AlCl_3

Versuch Nr.	44	45	49
Grundstoff	Rhenania Spaltdest. V 1194		
Menge Grundstoff, g	1000	816	1000
" AlCl_3 , g	80	60	60
" " AlCl_3 , Gew. %	8,0	7,4	6,0
" Wasser, g	1,2	0,8	0,8
Temperatur, °C	20	20	20
Dauer, Stunden	9	8½	10
Endbromzahl	1,2	2,1	1,4
Rührer, Umdr./Min.	600	600	800
<u>Ausbeuten:</u>			
Oberschicht, auf Grundstoff, Gew. %	4,6	36,5	86,1
Konzentrat 2:			
Auf gelaugte Oberschicht, Gew. %	75,8	80,4	75,1
Auf Reaktionsoberschicht, Gew. %	73,5	77,1	73,2
Auf Grundstoff, Gew. %	62,2	66,7	63,0
<u>Eigenschaften Konzentrat 2:</u>			
η_{sp}/c 50	60,5	61,5	51,9
V. 100°F, cS	1010	1009	839
V. 210°F, cS	54,3	54,2	49,5
V.I.	105	105	100
Flammpunkt, PM geschl., °C.	263	252	261
Farbe (Union)	2½	5	3+
Conradson Carbon	0,41	0,88	0,33
Asche, Gew. %	0,00	0,27	0,00
d 20/4	0,878	0,832	0,878

Versuch 44 wurde nach 2½ Stunden während ¼ Stunde für eine Reparatur an der Apparatur unterbrochen; bei der Wiederaufnahme des Versuchs stellte sich heraus, dass der AlCl_3 -Schlamm zusammengeballt war, wodurch das weitere Rühren unregelmässig und stossweise verlief. Insgesamt mussten 8 Gew. % AlCl_3 zugesetzt werden um die Polymerisation in 9 Stunden vollenden zu können. Bei zweiter (nicht in der Zahlentafel aufgenommenen) Versuch musste nach 3½ Stunden, nachdem 6% AlCl_3 zugesetzt worden waren, abgebrochen werden, da infolge Zusammenballen des Schlamms weiteres Rühren unmöglich war. Versuch 45 (siehe Zahlentafel 2) wurde zu einem guten Ende geführt, aber dazu war es notwendig während des Versuchs (d.h. nach 2½ Stunden als 5 Gew. % AlCl_3 zugesetzt worden waren) die gebildete Schlammmasse aus dem Kolben zu entfernen, da sonst Rühren nicht mehr möglich war.

Die weitere Polymerisation, wobei noch 2,4% AlCl_3 zugesetzt wurde, verlief normal. Versuch 49 (siehe Zahlen-³tafel 2) wurde bei einer grösseren Rührgeschwindigkeit, nämlich 800 Umdr./Min. statt 600 durchgeführt; auch bei diesem Versuch fing der Rührer nach etwa 4 Stunden, als gut 4 Gew.% AlCl_3 zugegeben worden waren, zu stossen an, es gelang aber ihn im Gang zu halten, während nach Zusatz von mehr AlCl_3 das Rührwerk wieder normal lief. Der gesamte AlCl_3 -Verbrauch bei letztgenanntem Versuch betrug 6 Gew.% bei einer Reaktionsdauer von 10 Stunden; dieses Resultat lässt sich ganz gut mit dem des entsprechenden Versuchs (jedoch bei niedriger Rührgeschwindigkeit) mit sogenanntem Pernis- AlCl_3 vergleichen (siehe z.B. Versuch 34 in diesem Bericht).

Die bei den Versuchen 44 und 45 erhaltenen Öle wurden von Dr. Leendertse auf ihren Chlorgehalt untersucht (siehe Seite III-93 ff.), wobei sich ergab, dass das Öl 44 nur minimale Spuren Chlor enthielt und das Öl 45 etwa 0,1%. Letzteres Öl hatte jedoch eine sehr dunkle Farbe und enthielt Aschebestandteile, so dass anscheinend eine Unregelmässigkeit während der Aufarbeitung (wahrscheinlich Schlammabsetzung) stattgefunden hatte. Früher wurde eine ähnliche Abweichung bei einem Polymerisationsversuch mit Pernis- AlCl_3 beobachtet (siehe Versuch 42, Seite D - 26¹)); der Chlorgehalt hängt also offenbar nicht mit dem angewandten AlCl_3 zusammen. Es liegt denn auch kein Grund für die Annahme vor, dass der Gebrauch von Rhenania- AlCl_3 zu der Bildung chlorhaltiger synthetischer Öle führen sollte.

Mit Rücksicht auf das merkwürdige Verhalten des Rhenania- AlCl_3 während der Polymerisationsversuche mit Rhenania-Spaltdestillat V-1194 haben wir noch einen Versuch mit Spaltdestillat aus Balik Papan Grundstoff (ABC-Kuchen) und Rhenania- AlCl_3 angestellt bei einer normalen Rührgeschwindigkeit von 600 Umdr./Min. Das Produkt dieses Versuchs ist noch nicht aufgearbeitet, es kann aber bereits gesagt werden, dass auch während dieses Versuchs, nämlich nach dem Zusatz von 4 Gew.% AlCl_3 , vorübergehend Zusammenballung und unregelmässiges Rühren beobachtet wurden. Nach Zusatz eines weiteren Prozentes AlCl_3 verlief die Polymerisation normal und glatt; die Gesamtdauer betrug 7²/₂ Stunden. Die beobachtete Erscheinung der Zusammenballung während der Polymerisation ist also deutlich eine Eigenschaft des Rhenania- AlCl_3 und nicht des Spaltdestillates.

*) Das betreffende Öl hatte eine Farbe 5-, Conradson 0,85, einen Aschengehalt 0,25% und einen Chlorgehalt etwa 0,1%.

C. UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS DER ANWENDUNG VON HCl WÄHREND DER POLYMERISATION AUF DEN CHLORGEHALT SYNTHETISCHER ÖLE.

EINLEITUNG:

Mit Rücksicht auf die Tatsache, dass bei unseren Laboratoriumsversuchen immer ein wenig Wasser zugesetzt wurde (nämlich 2% berechnet auf $AlCl_3$) während in der Technik Zugabe von Salzsäuregas üblich ist, wurden einige Laboratoriumsversuche angestellt, bei denen während der Polymerisation HCl statt Wasser zugesetzt wurde.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurden 4 Versuche vorgenommen mit Spaltdestillat von ABC-Kuchen als Grundstoff und weiter 2 Versuche mit Spaltdestillat V 1194; die betreffenden Daten sind in Zahlentafel 3 zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 3.

Polymerisationsversuche unter Zusatz von HCl-Gas.

Versuch Nr.	46	47	48	53	50	51
Grundstoff	Aus ABC-Kuchen (Spaltversuch VII 1-2-3)			Spaltdest. V 1194		
Menge Grundstoff, g	1000	1000	1000	1000	1000	1000
" $AlCl_3$ (Pernis) g	40	30	35	35	50	50
Gew.% $AlCl_3$	4,0	3,0	3,5	3,5	5,0	5,0
Zusatz von HCl-Gas:						
Vor der Polymeris., g	2,1	2,1	0	0	2,1	2,1
Während der Polym., g/h	etwa	3,6	1,2	0,03	etwa	etwa
Reaktionstemp., °C:	4				4	4
Dauer, Stunden	20	20	20	20	20	20
Endbromzahl	3	6 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	11	13 $\frac{3}{4}$	10
	0,5	1,3	1,4	1,9	1,8	2,4
<u>Ausbeuten:</u>						
Oberschicht, Gew.% auf Grundstoff	91,1	90,2	90,2	89,2	85,1	87,1
Konzentrat 2:						
Auf gelaugte Oberschicht, Gew.%	65,4	66,0	70,8	76,2	66,3	72,0
Auf Reaktionsoberschicht, Gew.%	63,6	64,1	69,0	74,3	65,6	70,6
Auf Grundstoff, Gew.%	57,8	57,8	62,2	66,3	55,9	61,5

Versuch Nr.	46	47	48	53	50	51
<u>Eigenschaften Kon-</u> <u>zentrat 2:</u>						
B50	20,4	23,0	25,4	34,0	33,9	40,2
V. 100°F, cS	301,4	352,6	392,5	535,4	534,6	614,7
V. 210°F, cS	24,6	27,0	28,9	37,0	35,1	40,5
V.I.	109	108	107	110	106	109
Flammpunkt, PM						
geschl., °C.	252	254	252	247	263	254
Farbe Union	2-	2-	2-	3½-	2	2
Conradson Carbon	0,30	0,34	0,29	0,44	0,27	0,39
Asche, Gew.%	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
d 20/4	0,870	0,872	0,873	0,876	0,875	0,877

Beim Versuch 46 wurde vorher eine Menge HCl (2,1 g) in das Spaltdestillat eingeleitet und später während der Polymerisation eine weitere Menge, die nicht genau bekannt ist, aber die etwa 4 g pro Stunde betrug. Die Polymerisation verlief sehr schnell, nämlich in 3 Stunden (die normale Dauer ist etwa 8 Stunden) in Gegenwart von 4 Gew.-% AlCl₃. Der Versuch wurde mit weniger AlCl₃, nämlich 3 Gew.-% wiederholt (Versuch 47), wobei die Dauer doch nur 6½ Stunden betrug. Bei diesem Versuch war die HCl-Menge genauer bekannt; sie war jedenfalls kleiner als bei Versuch 46. Bei Versuch 48 wurde noch weniger HCl zugesetzt; es wurde vorher kein HCl mehr eingeleitet und während des Versuchs wurde nur 1,2 g HCl pro Stunde zugesetzt. Bei Anwesenheit von 3,5 Gew.-% AlCl₃ dauerte dieser Versuch 8½ Stunden. Schliesslich wurde³ noch ein Versuch angestellt (Nr. 53) mit sehr wenig HCl, d.h. mit einer Menge, die dem bisher bei unseren Versuchen üblichen Wasserzusatz ungefähr entspricht. Dieser Versuch dauerte 11½ Stunden bei Anwesenheit von 3,5 Gew.-% AlCl₃; dieses Resultat lässt sich gut mit früher vorgenommenen Versuchen, bei denen Wasser statt HCl zugegeben wurde, vergleichen. Auch die Viskosität und die Ausbeute des synthetischen Öles waren bei diesem Versuch normal; dagegen zeigten die Versuche 48, 47 und 46 bei zunehmender Menge HCl eine sehr deutliche Abnahme der Viskosität des Endproduktes und gleichzeitig einen Rückgang der Ausbeute (vgl. die Prozentsätze Konzentrat 2 auf gelaugter Oberschicht). Der Chlorgehalt der Öle 46, 47 und 48 (siehe Bericht von Dr. Leendertse, Seite III-93 ff.) die also alle in Gegenwart von relativ viel HCl bereiteten wurden, war äusserst gering. Die Anwendung von HCl während der Polymerisation kann also nicht das Auftreten abnorm hoher Chlorprozentsätze in der Praxis erklären.

Anlässlich der beobachteten wesentlichen Beschleunigung der Polymerisation durch HCl wurden noch 2 Versuche (50 und 51) mit dem Rhenania Spaltdestillat V 1194 vorgenommen; letzteres polymerisiert im Vergleich zu

Balik Papan Spaltdestillaten ziemlich träge. Bei beiden Versuchen wurde vorher HCl eingeleitet (2,1 g) und während der Polymerisation eine nicht genau bekannte, aber verhältnismässig grosse Menge.

Die Aktivierung des HCl war merkbar am geringeren $AlCl_3$ -Verbrauch (5 Gew.-% statt 6 Gew.-%) bei der normalen Dauer von etwa 11 Stunden. Auch bei diesem Spaltdestillat war jedoch die Abnahme der Viskosität und der Rückgang der Ausbeute deutlich wahrnehmbar; mit sehr wenig HCl (d.h. mit einer geringen Wassermenge) ergibt dieses Spaltdestillat nämlich ein Öl mit E50 = etwa 60° in einer Ausbeute von 77% auf gelaugter Oberschicht (siehe z.B. Versuch 34 in diesem Bericht).

Von den Ölen 53, 50 und 51 wird noch der Chlorgehalt bestimmt werden, obwohl nicht erwartet werden kann, dass mehr als eine Spur Chlor anwesend sein wird.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Beim Polymerisieren von Fraktionen aus dem Rhenania Spaltdestillat V. 1194, d.h. einem verhältnismässig gut-polymerisierbaren Spaltdestillat stellte sich heraus, dass besonders die niedrigen Fraktionen sehr schwer polymerisieren, vermutlich wegen der Anwesenheit stark ungesättigter Bestandteile, die beim Spalten von Naphtenringen entstanden sind. Trotzdem polymerisierten die höheren Fraktionen noch nicht so leicht wie entsprechende Fraktionen aus Balik Papan Spaltdestillaten. Hier muss es also eine zweite Ursache geben, für die nur noch spekulative Lösungen gegeben werden können.

Polymerisationsversuche mit von der Rhenania herrührendem $AlCl_3$, ausgeführt mit Rücksicht auf die mögliche Bildung von Chlorverbindungen unter Einfluss dieses $AlCl_3$, wiesen nach, dass auch bei Anwendung der genannten Qualität $AlCl_3$ in Laboratoriumsmaassstab praktisch chlorfreie Öle entstehen. Es war auffallend, dass mit dem Rhenania- $AlCl_3$ während der Polymerisationsversuche immer ein starkes Zusammenballen des Schlammes auftrat, wodurch es notwendig war mit einer grösseren Rührgeschwindigkeit als normal zu arbeiten. Diese Erscheinung trat sowohl mit Rhenania wie mit Balik Papan Spaltdestillat auf.

Schliesslich wurden Polymerisationsversuche an gestellt, bei denen statt Wasser schwankende Mengen HCl zur Aktivierung des $AlCl_3$ zugesetzt wurden. Obwohl noch nicht alle erhaltenen Öle auf Chlorgehalt untersucht worden sind, hat sich bereits deutlich herausgestellt, dass sogar die Anwesenheit verhältnismässig grosser Mengen HCl nicht zu chlorhaltigen synthetischen Ölen führt. Wohl wurde beobachtet, dass mit zunehmendem HCl-Zusatz die Ausbeute an Schmieröl sowie die Viskosität des erhaltenen Schmieröls sehr

deutlich abnimmt. Für Laboratoriumsversuche ziehen wir den Wasserzusatz vor, da diese Arbeitsweise eine bessere Dosierung zulässt, was sich ja für die Ergebnisse der Ausbeute und der Viskosität als wichtig herausgestellt hat.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es werden einige Polymerisationen durchgeführt werden, wobei der hemmende Einfluss bestimmter Verbindungen, wie β - und γ -Olefine und Di-Olefine geprüft wird.

Mai 1943.I D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONSBEDINGUNGEN AUF
DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen)

A. UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VON γ -OLEFIN (n. HEPTEN-3) UND
DI-OLEFIN (HEXADIEN 1-5) AUF DIE POLY-
MERISATION.EINLEITUNG:

Beim Polymerisieren von 2 Rhenania Spaltdestillaten, die nach Angabe der Rhenania als gut bzw. schlecht polymerisierende Grundstoffe zu betrachten seien, fanden wir tatsächlich sehr ausgeprägte Unterschiede in Polymerisierbarkeit (siehe Märzbericht 1943, I D 25). Solche erhebliche Unterschiede würde man auf Grund der Analysendaten nicht gleich erwarten. In diesem Zusammenhang erschien es uns nützlich zu prüfen welchen Einfluss ein verhältnismässig geringer Prozentsatz eines β -, γ - oder Di-Olefins auf den Polymerisationsverlauf ausübt, wobei sich vielleicht herausstellen könnte, dass analytisch kaum nachweisbare Mengen die Polymerisation bereits sehr wesentlich hemmen würden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei unseren Versuchen haben wir bisher als Zusätze ein von Ir. Verheus bereitetes Muster Hepten-3 (siehe Aprilbericht 1942 I B 13) und ein von Dr. Verberg bereitetes Muster Hexadien 1-5 (siehe Märzbericht 1943, I B 63) angewandt.

Als Grundstoff für die Polymerisationsversuche diente das Rhenania Spaltdestillat V 1194, das als gut polymerisierender Rhenania Grundstoff zu betrachten ist. Diesem Grundstoff wurden bei vergleichenden Versuchen 4,5 Gew.% Hepten-3, bzw. 3,0 Gew.% Hexadien 1-5 zugesetzt. In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt, indem zum Vergleich ein früher ausgeführter Versuch mit Rhenania Spaltdestillat V 1194 ohne Zusatz aufgenommen ist.

Tabelle I.

Einfluss von Hepten-3 und Hexadien 1-5 auf die Polymerisation.

Versuch Nr.	34	57	58
Spaltdestill.V 1194, g	1000	930	970
Zusatz	-	44 g n. Hepten-3	30 g He- xadien 1-5
<u>Polymerisation:</u>			
Temperatur, °C	20°	20°	20°
AlCl ₃ (Pernis), g	60	78	60
Wasser, g	1,3	1,2	1,2
Dauer, Stunden	10	16½	10½
Endbromzahl	2,0	2,5	2,1
<u>Ausbeuten:</u>			
Oberschicht, Gew.% auf Grundst.	87,7	72,2	88,7
Konzentrat 2:			
auf gelaugte Oberschicht, G.%	77,0	71,2	75,9
auf Reaktionsoberschicht, "	73,6	70,2	71,0
auf Grundstoff	64,6	50,6	62,9
<u>Eigenschaften Konzentrat 2:</u>			
E 50	60,3	35,2	74,3
V _k 100°F, cS	999	556,4	1276
V _k 210°F, cS	54,4	36,8	63,4
V.I.	106	107	105
Flammpunkt, PM geschl., °C	273	257	263
Farbe (Union)	2	1½+	5+
Conradson Carbon	0,42	0,26	1,46
Asche, Gew.%	0,00	0,00	0,75
d 20/4	0,877	0,873	0,889

Der hemmende Einfluss von Hepten-3 (Versuch 57) in einer Menge von nur 4,5 Gew.% stellte sich also als unerwartet gross heraus. Trotz des Zusatzes von mehr AlCl₃, nämlich 8% statt 6%, war die Polymerisationsdauer merklich länger als beim Spaltdestillat ohne Zusatz (Versuch 34). Die gebildete Schlammmenge war abnorm gross; dieser Schlamm hatte jedoch die normale Konsistenz. Da ausserdem die Ausbeute an Konzentrat 2, berechnet auf gelaugte Oberschicht, verhältnismässig gering war, betrug die Gesamtausbeute nur 50,6 Gew.% des Ausgangsstoffes. Was die Eigenschaften des synthetischen Öles betrifft, fällt die niedrige Viskosität (35,2°E) bei einer übrigens guten Farbe und einer niedrigen Conradsonzahl auf.

Vergleichen wir hiermit die mit dem schlecht polymerisierenden Rhenania Spaltdestillat (75044-5-V 1190; TMC 2681, siehe Seite I D 25, Versuch 41) erhaltenen Ergebnisse, so

lässt sich eine grosse Analogie feststellen. Die Dauer des genannten Versuches 41 war noch etwas länger (20 Stunden) bei Anwendung des gleichen Prozentsatzes $AlCl_3$ (8%), das gewonnene Öl war noch etwas dünner (29,6°E) und die Ausbeute noch ein wenig niedriger (47,4 Gew.%). Ein solches Resultat könnte man schätzungsweise bei Anwesenheit von 5 bis 6% n.Hepten-3 erwarten; man kann sich fragen, ob eine solche Menge eines γ -Olefins auf analytischem Wege nachweisbar ist, besonders wenn noch mit einem störenden Einfluss anderer Verunreinigungen, wie Diene und Cycloolefine, auf die Bestimmungen zu rechnen ist.

Der Einfluss von Hexadien 1-5 auf die Polymerisation des Spaltdestillates V 1194 stellte sich als sehr gering heraus (siehe Versuch 58 in Tabelle I). Die Dauer des Versuches und der $AlCl_3$ -Verbrauch waren denen des ursprünglichen Spaltdestillates gleich, indem auch die Ausbeuten als normal betrachtet werden können. Die Viskosität des erhaltenen Oles war ausserordentlich hoch (74,3°E), aber auch die Farbe war schlecht und der Aschengehalt abnorm hoch (0,75%). Ob die genannten Eigenschaften wirklich mit der Anwesenheit des Diens während der Polymerisation zusammenhängen, ist jedoch nicht mit Sicherheit festzustellen, da derartige Abweichungen in Viskosität, Farbe und Aschengehalt auch wohl bei ursprünglichen Rhenania Spaltdestillaten verzeichnet wurden. Wahrscheinlich ist hier eher zu denken an eine Abweichung während der Aufarbeitung des Polymerisats, z.B. bei der Schlammabscheidung oder bei der Lauge. Jedenfalls ergibt sich, dass das Hexadien 1-5 nicht hemmend wirkt beim Polymerisationsverfahren, was vermutlich mit der isolierten Lage der Doppelbindungen zusammenhängt. Der Einfluss eines Diolefins mit konjugierten Doppelbindungen wird noch untersucht werden.

~~B. UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS DER RÜHRGESCHWINDIGKEIT AUF DEN VERLAUF DER POLYMERISATION UND AUF DIE EIGENSCHAFTEN DES GEWONNENEN SYNTHETISCHEN ÖLS.~~

Die Polymerisationsversuche in Laboratoriumsmaszstab werden immer unter Normalbedingungen durchgeführt, wobei die angewandte Rührgeschwindigkeit immer 600 Umdr./Min. beträgt. Ein einziges Mal ist davon abgewichen, z.B. bei Versuch 49 (siehe Seite I D 33), bei dem mit 800 Umdr./Min. gerührt wurde um das benutzte Rhenania $AlCl_3$ gut in die Flüssigkeit zu verteilen. Es erschien uns wichtig den Einfluss höherer Rührgeschwindigkeiten auf die Dauer der Polymerisation zu prüfen. Gleichzeitig hofften wir einen möglichen Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Chlorgehalt des Endproduktes feststellen zu können. In der Praxis, wo man offenbar manchmal Öle mit einem hohen Chlorgehalt erhält, wird mit Hilfe von Zentrifugalpumpen sehr intensiv gerührt.

Mit dem Rhenania Spaltdestillat V 1194 wurden 3 Versuche in Laboratoriumsmaszstab bei 20°C mit Rührgeschwindigkeiten von 600, bzw. 800 und 1000 Umdr./Min. ausgeführt. Untenstehend (Tabelle II) folgt der Verlauf der Bromzahl während dieser Versuche; die Mengen $AlCl_3$ (Pernis) und Wasser, sowie die Zusatzart waren immer gleich, indem die Temperatur so viel wie möglich auf 20°C konstant gehalten wurde.

Tabelle II.

Versuch Nr.			61	62	63
Rührgeschwindigkeit, Umdr./Min.			600	800	1000
Zeit St.	AlCl ₃ g (Insg.)	Wasser g (Insg.)	Bromzahl	Bromzahl	Bromzahl
0			110	110	110
½	20	0,3			
1	40	0,6			
1½	60	0,8			
2				52	51
2½			31		
3				28	26
3½			19		
4				16	21
4½			10.7		
5				12	15
6			7.5	8.6	12
7			5.7	6.5	8.0
8			4.0	3.8	4.8
9			2.5	2.3	1.2

Aus dem Verlauf der Bromzahlen geht hervor, dass die Unterschiede in Rührgeschwindigkeit praktisch keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Polymerisation hatten; alle 3 Versuche wurden in 9 Stunden beendet. Die bisher angewandte Rührgeschwindigkeit von 600 Umdr./Min. ist also hoch genug und eignet sich zum gestellten Zweck.

Die Aufarbeitung der erhaltenen Produkte wurde in der normalen Weise ausgeführt, wobei jedoch festgestellt wurde, dass die 1 x konzentrierten Produkte sich sehr schwer filtrieren liessen. Eine ähnliche Abweichung wurde bereits früher in einigen Fällen beobachtet, wobei immer dunkelfarbige Öle mit einem merklichen Aschengehalt entstanden. Die Ursache dieser Abweichung wird näher untersucht werden.

SCHLUSSEFOLGERUNGEN:

Die Anwesenheit eines γ -Olefins, nämlich n. Hepten-3, in einer Menge von 4,5 Gew.%, hatte eine deutliche hemmende Wirkung auf die Polymerisation eines Rhenania Spaltdestillates. Ausserdem wurde ein verhältnismässig dünnes Öl in einer geringen Ausbeute gewonnen.

Zusatz von 3,0 Gew.% Hexadien 1-5 hatte keinen Einfluss auf die Polymerisation von Rhenania Spaltdestillat, vermutlich infolge der isolierten Lage der Doppelbindung im Hexadien.

Variierung der Rührgeschwindigkeit von 600 bis zu 1000 Umdr./Min. beim Normallaboratoriumsversuch hatte praktisch keinen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Rhenania Spaltdestillates. Bei der Aufarbeitung der Oberschichten wurde festgestellt, dass die 1 x konzentrierten Produkte sich sehr schwer filtrieren lassen. Falls diese Erscheinung eintritt, entstehen in der Regel dunkelfarbige Öle mit einem merklichen Aschengehalt. Die Ursache dieser Abweichungen wird noch näher untersucht werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Zu prüfen ist inwiefern die Gegenwart eines Di-Olefins mit konjugierten Doppelbindungen die Polymerisation hemmt.

Im Anschluss an die Untersuchung nach der Ursache der schwierigen Polymerisierung des Spaltdestillates V 1194, wobei sich bereits herausgestellt hat, dass die Ursache hauptsächlich in der Fraktion 50-160°C zu suchen ist, werden wir noch einige Versuche mit den Fraktionen 50-100°C und bis 50°C vornehmen.

Juni 1943.

I D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONS-
BEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen)

A. UNTERSUCHUNGSTHEMA: ZUSAMMENSETZUNG VON 3 MUSTERN RHENANIA
PARAFFIN.

Von der Rhenania empfangen wir 3 Fässer Paraffin, be-
stimmt für allgemeine Zwecke. Die Zusammensetzung dieser
Grundstoffe, bestimmt nach Methode E 18, wird unten festge-
legt:

Nr. (Rhenania) TMC	Tabelle 1.		
	V 1207 3113	V 1208 3114	V 1209 3115
---	-----	-----	-----
n _D ⁷⁰	0,7712	0,7852	0,8041
d 70/4	1,4306	1,4372	1,4471
r _D ²⁰	0,3341	0,3325	0,3311
Anilinpunkt, °C	110,8	119,9	124,5
Molek.gewicht	335	413	525
% C in Aromatring	0	0	1½
% C " Naphthenring	0	3½	7½
% C " Paraffinketten	100	96½	91
Von der Rhenania erhaltene Daten:	Spindel- öl-Paraff. Ölgeh. 4%	Leicht- Masch.Par. Ölgeh. 3%	Schwer- Masch.Par. Ölgeh. 8%

Die 3 Muster haben also auseinandergehende durchschnittliche Molekulargewichte, wobei zu bemerken ist, dass der Gehalt an Aromat- und Naphthenringen bei steigendem Molekulargewicht zunimmt. Der Gehalt an Ringen ist nicht mit dem von der Rhenania angegebenen Ölgehalt in Übereinstimmung.

B. UNTERSUCHUNGSTHEMA: POLYMERISATIONSVERSUCHE MIT FRAKTIONEN
AUS RHENANIA SPALTDESTILLAT V 1194
(TMC 2731).

Bei einer vorigen Untersuchung, beschrieben im April-bericht 1943, Seite I D-30, wurde gefunden, dass die Fraktionen 50-300°C, 100-300°C und 160-300°C in nahezu gleicher Weise polymerisierten wie das gesamte Spaltdestillat, d.h. es waren 6% AlCl₃ benötigt bei einer Reaktionsdauer von 8-10 Stunden. Dagegen polymerisierte die Fraktion 50-160°C bedeutend schlechter, denn bei einem AlCl₃-Verbrauch von 10 Gew.% betrug die Polymerisationsdauer nicht weniger als 32½ Stunden.

Zum Vergleich sei erwähnt, dass die entsprechende Fraktion 50-160°C aus einem Balik Papan Spaltdestillat (in Amsterdam durch Spalten von ABC-Kuchen erhalten) nur 4 Gew.% AlCl₃ verbrauchte bei einer Polymerisationsdauer von 13 Stunden.

Auch der Unterschied in den Eigenschaften der erhaltenen synthetischen Öle ist Δ , wie aus der untenstehenden Tabelle Δ bedeutend ersichtlich, in die auch die Eigenschaften aufgenommen sind eines synthetischen Öles, das früher durch Polymerisation einer praktisch vollkommen olefinischen Fraktion 50-160°C erhalten wurde.

Tabelle II.

Eigenschaften synthetischer Öle
aus Spaltfraktionen 50-160°C.

Herkunft der Fraktion 50-160°C	Rhenania Spaltdest. V 1194	Spaltdest. von ABC-Kuchen	Spaltdest. von weissem Paraff.
E 50	42,8	43,4	35,4
V _k 100°F, cS	714	720	550
V _k 210°F, cS	38,6	43,3	37,9
V.I.	96	106	110
Flammpunkt PM geschl. T.	252	252	263
Farbe (Union)	1	1	1
Conradson Carbon	0,02	0,04	0,04
Asche, Gew. %	0,00	0,00	0,00
d 20/4	0,868	0,863	0,857

Aus der Vergleichung der Viskositätsindizes und der spezifischen Gewichte dieser Öle geht deutlich hervor, dass das Öl aus den Rhenania Spaltfraktionen mehr cyclische Verbindungen enthält als das aus der ABC-Spaltfraktion, und letztere wieder mehr als das Öl aus der rein olefinischen Spaltfraktion. Offenbar enthält also die Fraktion 50-160°C aus Rhenania Spaltdestillat relativ viel cyclische Kohlenwasserstoffe, oder wenigstens Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen leicht cyclisieren.

Es war nun noch erwünscht zu prüfen, ob die flüchtigsten Komponenten des Spaltdestillates, d.h. die unter 50°C siedende Fraktion, die Polymerisationsgeschwindigkeit ungünstig beeinflussten, und weiter ob die Fraktion 50-160°C vielleicht weiter in Fraktionen verschiedener Beschaffenheit zu teilen wäre.

Von der Fraktion bis 50°C., die verhältnismässig viel gelöste Gase enthielt, wurde eine Menge in einer Bombe gesammelt und dem gesamten Spaltdestillat V 1194 zugesetzt, bevor dies in der üblichen Weise polymerisiert wurde. Es war nämlich mit Rücksicht auf die Gegenwart vieler gasförmiger Komponenten (worunter sich vielleicht Butadien befinden kann) nicht möglich die Fraktion < 50°C als solche zu polymerisieren. Weiter wurde ein Polymerisationsversuch mit der Fraktion bis 100°C aus Spaltdestillat V 1194 ausgeführt. Analysendaten über diese beide Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle III.

Versuch Nr.	64	65
Grundstoff	900 g Spaltdest. V 1194 98 g Fraktion < 52°C.	1000 g Fraktion < 100°C aus Spalt- dest. V 1194
Menge AlCl ₃ (Pernis), g	60	60
" Wasser, g	0,8	0,8
Temperatur, °C	20	20
Dauer, St.	7=1/3	16
Endbromzahl	2,5	1,7
<u>Ausbeuten:</u>		
Oberschicht, Gew. %	84,6	71,9
Konzentrat 2: auf gelaugter Ober- schicht, Gew. %	75,8	78,3
Auf Reaktionsober- schicht, Gew. %	73,9	75,9
Auf Spaltdestillat, Gew. %	62,9	54,6
<u>Eigenschaften Konz. 2:</u>		
E 50	75,3	66,7
V _k 100°F, cS	1304	1223
V _k 210°F, cS	63,1	48,8
V.I.	104	84,5
Flammpunkt, PM geschl. T., °C	263	243
Farbe (Union)	4 $\frac{1}{2}$	1+
Conradson Carbon Test	0,43	0,06
Asche, Gew. %	0,00	0,00
d 20/4	0,880	0,870

Versuch 64 zeigt, dass 10% Fraktion < 50°C überhaupt keine hemmende Wirkung auf die Polymerisation des gesamten Spaltdestillates haben. Die Reaktionsdauer war sogar verhältnismässig kurz. Besonders nachteilige Bestandteile sind also in den sehr flüchtigen Fraktionen nicht vorhanden. Die Polymerisation der Fraktion bis 100°C (Versuch 65) dauerte zwar länger, nämlich 16 Stunden, bei einem AlCl₃-Verbrauch von 6%, aber im Vergleich zu der Fraktion 50-160°C (siehe Versuch 52 auf Seite I D 21), die nicht weniger als 10% AlCl₃ verbrauchte bei einer Reaktionsdauer von 32 $\frac{1}{2}$ Stunden, ist dieser Unterschied nicht wesentlich. Wir können also schliessen, dass besonders die Fraktion 100-160°C weniger erwünschte Komponenten enthält. Diese Folgerung ist noch durch einen Polymerisationsversuch mit der betreffenden Fraktion zu bestätigen, wonach versucht werden soll die Polymerisierbarkeit dieser Fraktion durch eine Vorbehandlung zu verbessern.

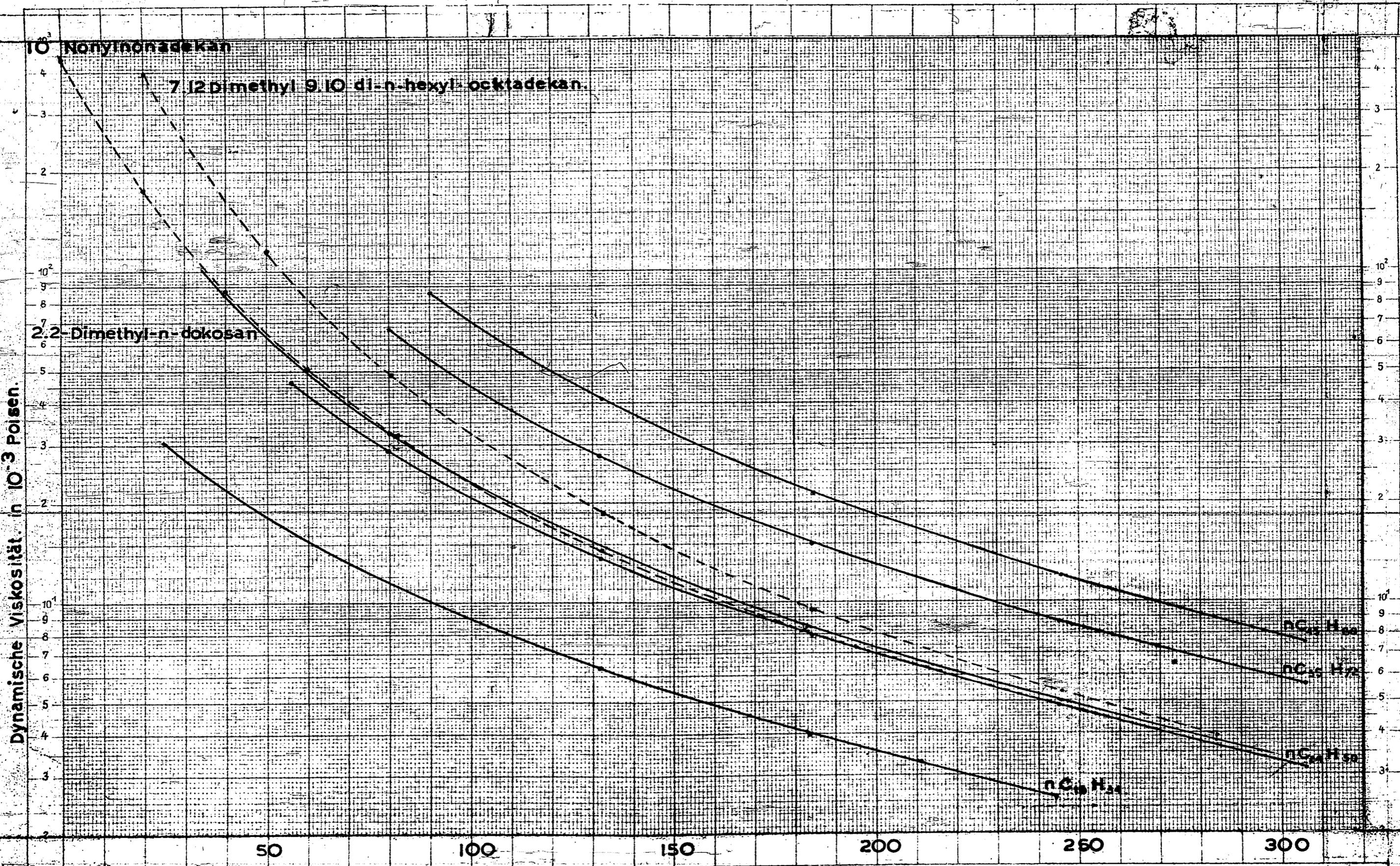
SCHLUSSFOLGERUNG:

Beim Polymerisieren von Fraktionen aus Rhenania Spaitdestillat V 1194 hat sich herausgestellt, dass bestimmte Komponenten, welche die Polymerisation hemmen, besonders in der Fraktion 100-160°C vorkommen, während die unter 100°C siedende Bestandteile nahezu normal polymerisieren.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

Es soll versucht werden die Polymerisierbarkeit der Fraktion 100-160°C durch eine Vorbehandlung zu verbessern.

Es ist eine Untersuchung im Gange nach der Ursache der Erscheinung, dass einmal konzentrierte Produkte manchmal sehr schwierig zu filtrieren sind und dann dunkle aschehaltige Öle ergeben.



Juni 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BESTIMMUNG VON VISKOSITÄTEN BIS ZU ETWA 350°C.EINLEITUNG:

Im vorigen Bericht wurden die Viskositäten der verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffe 10-Nonylnonadekan und 7,12-Dimethyl-9,10 di-n-hexyloktadekan mitgeteilt. Bei beiden Stoffen war die Viskosität bei niedriger Temperatur höher und bei hoher Temperatur niedriger als bei den isomeren normalen Paraffinen. Zur Feststellung, ob dies auch bei anderen verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen der Fall ist, wurde die Viskosität von 2,2-Dimethyl-n-dokosan ($C_{24}H_{50}$) gemessen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die untenstehenden Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von 2,2-Dimethyl-n-dokosan
 $C_{24}H_{50}$

<u>Temperatur</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
39,9	0,7830	8,50 cp	10,86 cS
80,2	0,7565	3,26	4,31
133,2	0,7216	1,471	2,04
183,7	0,6887	0,840	1,219
245,4	0,6473	0,499	0,771
283,2	0,6193	0,380	0,614

Die Viskositäten schliessen sich denen für 70-90°C im Bericht 8975 von Dr. Mazee gut an, für 80°C wird dort 3,26 cp angegeben; diese Viskosität wurde mit einer Ausströmkipillare gemessen. (Siehe Abb. 5773-2-B3).

SCHLUSSFOLGERUNG:

Im Gegensatz zu 10-Nonylnonadekan und 7,12-Dimethyl-9,10-di-n-hexyloktadekan, die bei hohen Temperaturen weniger viskos sind als die isomeren normalen Paraffine fanden wir, dass 2,2-Dimethyl-n-dokosan bis 284°C viskos bleibt als n-Tetrakosan.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Viskositäten einiger Stoffe mit langen Kohlenstoffketten, die ausserdem noch ein Atom Sauerstoff enthalten, werden gemessen und mit Kohlenwasserstoffen mit ähnlicher Struktur verglichen werden.

Juni 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.EINLEITUNG:

Floridin TMC 267, das bereits einige Male zur Trennung von Penna Ölen benutzt wurde, wurde nun zur Trennung eines Öles mit mehr Aromaten angewandt. Dieses aus der Sammlung des Herrn Dr. J. J. Leendertse herrührende Öl war die Tarakan Fraktion T V, die 38% C in Aromatring und 24% C in Naphtenring enthielt und ein Molekulargewicht von 305 hatte. Tarakan T V soll ziemlich viel Moleküle mit zwei Aromatringen enthalten und es lag in der Absicht festzustellen wie scharf die Trennung zwischen Ein- und Zweiringaromaten ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Von der Tarakan Fraktion T V wurden 5,01 g in 20 cm³ Pentan gelöst. Die Lösung wurde durch eine Säule von 60 g Floridin perkoliert und mit Pentan nachgewaschen. Das Floridin war durch Erhitzung während einer halben Stunde auf 300°C aktiviert.

Tarakan V, durch Floridin filtriert.

<u>Filtrat</u>	<u>Öl</u>	<u>n_D²⁰</u>
10 cm ³	0,507 g	1,4792
10	0,635	1,4910
10	0,932	1,5158
10	0,646	1,5396
10	0,322	1,5701
10	0,157	1,5830
10	0,115	1,5835
10	0,079	1,5931
10	0,058	1,5968
10	0,056	1,6001
25	0,112	1,6020
25	0,086	1,6119
50	0,115	1,6176
50	0,079	1,6240

In beigeendem Diagramm N^o. 5788-B4 ist der Brechungsindex gegen die Ausbeute aufgetragen. Da aus dem Filtrat 3,90 g Öl zurückgewonnen wurden, müssen in der Säule 1,11 g zurückgeblieben sein. Die Erde aus der Säule wurde in einem Soxhlet mit Chloroform-Methanol extrahiert. Nach achtstündigem Extrahieren war 0,89 g Eluat erhalten, das Harz wird also wohl hartnäckig festgehalten.

SCHLUSSFOLGERUNG:

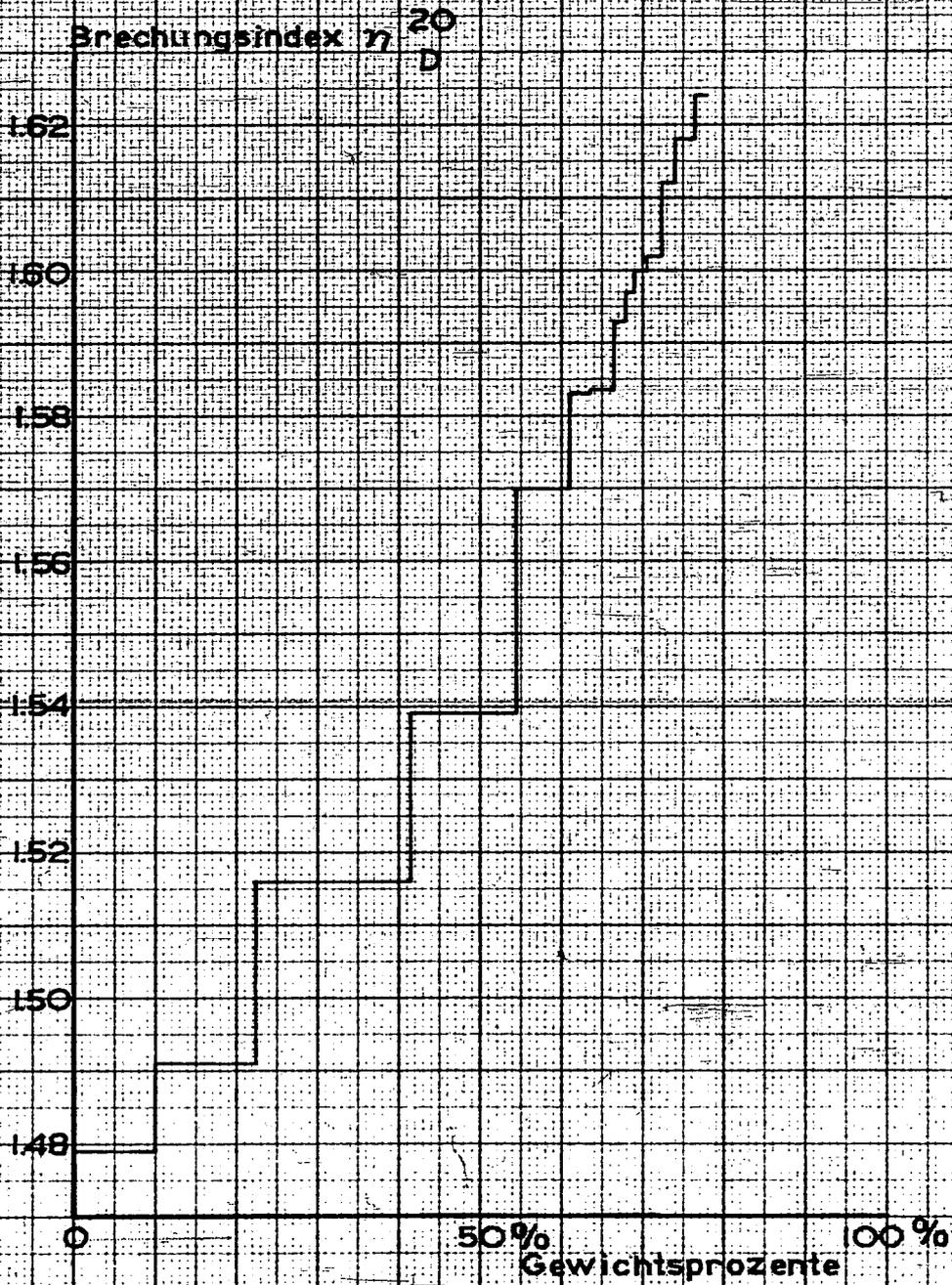
Der Brechungsindex des Öles aus den hintereinander aufgefundenen Fraktionen steigt regelmässig. Es gibt keine Plateaubildung, die auf eine leichte Trennung von Aromaten mit einem und mit zwei Ringen hindeuten könnte.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Durch Anwendung einer grösseren Menge Erde pro g Öl werden wir versuchen bessere Ergebnisse zu erzielen.

002698

Brechungsindizes von durch Chromatografieren
von Tarakan Fraktion V erhaltenen Fraktionen



Juli 1943.

I. D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONS-
BEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr.-Ing. H. A. van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG BETR. DIE ENTSTEHUNG UND ZUSAMMEN-
SETZUNG VON ASCHEBESTANDTEILEN IN SYNTHETISCHEN
ÖLEN.

EINLEITUNG:

Bei der Polymerisationsarbeit für die Rhenania kam es einige Male vor, dass die erhaltenen synthetischen Öle einen merklichen Aschengehalt aufwiesen, indem gleichzeitig die Farbe dunkler war als man erwarten würde. Diese Erscheinung war oft mit sehr schwierigem Filtrieren des mit Terrana konzentrierten Zwischenproduktes (Konzentrat 1) verbunden. Das Filter musste oft ersetzt werden, da es sich immer wieder mit einer äusserst dünnen Schicht eines gelatinösen Stoffes verstopfte. Vollständigkeitshalber sei erwähnt, dass die Erscheinung der schwierigen Filtrierbarkeit oft auftritt, aber nicht immer die Entstehung eines aschehaltigen Öls herbeiführt. Auch wurde bisher kein aschehaltiges Öl erhalten bei Versuchen mit Balik Papan Spaltdestillaten, hingegen wohl mit Rhenania Destillaten.

Da letztgenannte Spaltdestillate bei Polymerisation synthetische Öle mit einer merklich höheren Viskosität (60 - 70°E) als die aus B.P. Spaltdestillat (etwa 35°E) ergaben, vermuteten wir, dass während der Aufarbeitung der viskosen Rhenania Produkte mitunter eine Abweichung eintreten kann, z.B. beim Absetzen von Schlamm, bei der Behandlung mit Lauge oder bei der Laugeabsetzung. Untenstehend folgen einige Beispiele von bisher erhaltenen aschehaltigen Ölen, die alle eine hohe Viskosität und eine dunkle Farbe aufweisen:

Ver- such Nr.	Siehe Seite	Versuchsdaten	E 50	C.C.	Asche Gew.%	Farbe
39	ID 31	Fraktion 160-300°C aus Spalt- destillat V 1194	65,4	1,09	0,31	4½+
42	ID 26	"Gutes" Rhenania Spaltdestil- lat TMC 2686 (Rhen. 75044-7/10 V 1194)	72,9	0,85	0,25	5 -
45	ID 33	Spaltdestillat V 1194 mit Rhenania-AlCl ₃	61,5	0,88	0,27	5
58	ID 40	Spaltdestillat V 1194 + Hexadien 1-5	74,3	1,46	0,75	5 +

Weiter wurden bei einer Untersuchung nach dem Einfluss der Rührgeschwindigkeit bei der Polymerisation (siehe Seite I D - 41 -) drei Öle erhalten (Versuche Nr. 61, 62 und 63), die einen wechselnden Aschengehalt aufwiesen. Da die Zwischenprodukte dieser Versuche noch anwesend waren, wurden diese einer näheren Prüfung unterzogen um möglicherweise einen Einfluss der Aufarbeitungsweise zu ermitteln. Gleichzeitig wurden einige Sonderversuche (Nr. 67 und 68) ausgeführt, wobei insbesondere der Methode der Laugebehandlung Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Versuche Nr. 61, 62 und 63 wurden mit Rhenania Spaltdestillat V 1194 und 6% $AlCl_3$ (Pernis) bei $20^\circ C$ und mit einer Rührgeschwindigkeit von 600, bzw. 800 und 1000 Umdr./Min. ausgeführt. Von den Polymerisationsüberschichten, den Laugungsüberschichten und den Konzentrat I wurden nun die Conradson Carbon Zahl und der Aschengehalt bestimmt, während ausserdem die in den beiden erstgenannten Produkten vorhandene Asche analysiert wurde. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Aschengehalt und Aschezusammensetzung von Zwischenprodukten.

Versuch Nr.	61	62	63
Polymerisationstemperatur, $^\circ C$	20	20	20
Rührgeschwindigkeit, Umdr./Min.	600	800	1000
Reaktionsdauer, Stunden	9	9	9
Dauer Schlammabsetzung, Stunden	15	18	24
Dauer Laugeabsetzung, Stunden	44	24	16
<u>Polymerisationsüberschicht.</u>			
Conradson Carbon Zahl	1,11	0,96	0,86
Aschengehalt, Gew. %	0,80	0,66	0,61
Säurezahl	20	20	16
<u>Aschezusammensetzung</u>			
Al_2O_3 , Gew. %	97,5	96,5	98
Fe_2O_3 " "	2,5	3,5	2
Cl, " "	Spur	Spur	Spur
(die Asche ist nicht flüchtig)			

Versuch Nr.	61	62	63
<u>Laugungsoberschicht.</u>			
Conradson Carbon Zahl	1,32	1,29	1,24
Aschengehalt, Gew.%	0,54	0,73	0,55
Aschezusammensetzung			
NaOH, Gew.%	15	35	13
NaCl, " "	32	52	45
Al ₂ O ₃ , " "	52	13	42
Fe ₂ O ₃ , " "	1	Spur	1
	(die Asche ist flüchtig)		
<u>Konzentrat I.</u>			
Conradson Carbon Zahl	1,05	0,73	0,45
Aschengehalt, Gew.%	0,28	0,13	0,00
Flammpunkt, PM geschl., °C	229	224	227
Farbe (Union)	4½ +	4½ +	3

Was die Aufarbeitung betrifft kann erwähnt werden, dass alle drei Öle sehr schwierig filtrierbar waren, und dass der Aschengehalt der Konzentrate I 0,28 bzw. 0,13 und 0,00% betrug. Hieraus geht also hervor, dass es nicht immer eine Korrelation zwischen Filtrierbarkeit und Aschengehalt gibt; das Öl von Versuch 63 filtrierte schwer, war jedoch schliesslich aschefrei. Es fragt sich nun, wo die Ursache der Unterschiede in Aschengehalt der Konzentrate I liegt. Was die Polymerisation anbelangt, gab es eine Differenz in der Rührgeschwindigkeit und könnte man folgern, dass die höchste Rührgeschwindigkeit die günstigste in bezug auf den Aschengehalt ist. Wahrscheinlich trifft diese Folgerung jedoch nicht zu; man würde eher den umgekehrten Verlauf erwarten, da bei schnellerem Rühren eine feinere Verteilung des Schlammes auftritt. Wir glauben denn auch, dass der Zusammenhang zwischen Rührgeschwindigkeit und Aschengehalt nur ein scheinbarer ist und dass die Unterschiede auf die weitere Aufarbeitung der Oberschicht zurückzuführen sind. Die Dauer der Schlammabsetzung betrug nämlich bei den Versuchen 61, 62 und 63, 15 bzw. 18 und 24 Stunden und der Aschengehalt der abgesenkten Oberschicht 0,80, bzw. 0,66 und 0,61 Gew.%. Offenbar war die Dauer der Schlammabsetzung bei den Versuchen 61 und 62 noch zu kurz und ergab also nur Versuch 63 ein aschefreies Öl.

Das Zahlenmaterial gestattet u.E. keine weiteren Folgerungen in bezug auf einen möglichen Einfluss der Laugebehandlung oder der Laugeabsetzung. Die Dauer der Laugeabsetzung war bei Versuch 63 am kürzesten (16 Stunden); trotzdem war das Öl dieses Versuches aschefrei. Auch die Aschenanalysen geben keine weiteren Aufschlüsse. Die Asche der Polymerisationsoberschichten bestand praktisch ganz aus Al₂O₃, die der gelaugten Oberschichten aus wechselnden Mengen NaOH, NaCl und Al₂O₃ ohne eine bestimmte Regelmässigkeit. Als Ursache für das Auftreten von Asche in den Ölen bei den Versuchen 61 und 62 kann also nur an ungenügende Absetzung des Schlammes gedacht werden.

Inzwischen wurden noch einige Versuche angestellt zur Feststellung, ob die Laugung günstiger verlaufen würde, wenn stärker mit Benzin 60/80 verdünnt würde; weiter wurde geprüft, ob eine Waschung mit Wasser nach Ablauf der Laugung von Nutzen wäre. Dazu wurde bei Versuch 67 eine Menge Rhenania Spaltdestillat normal mit 6% AlCl_3 (Pernis) bei 20°C polymerisiert und die erhaltene Reaktionsschicht in 3 Teilen aufgearbeitet:

Versuch 67-I.

500 g Oberschicht wurden in normaler Weise gelaugt, d.h. während 3 Stunden mit 10 Gew.% NaOH-Lösung (20%-ig) und 25 Gew.% Benzin 60/80, behandelt. Nach 48 Stunden wurde die Laugeschicht abgeschieden und die Oberschicht mit 4 Gew.% Terrana bis 250°C konzentriert; das erhaltene Konzentrat war ziemlich gut filtrierbar und von heller Farbe..

Versuch 67-II.

500 g. Oberschicht wurden wie in 67-I gelaugt, jedoch wurde jetzt mit 40 Gew.% statt 25 Gew.% Benzin verdünnt; das erhaltene Konzentrat filtrierte langsamer und hatte eine etwa dunklere Farbe als das von Versuch 67-I.

Versuch 67-III.

450 g Oberschicht wurden in normaler Weise gelaugt (siehe 67-I) und nach Absetzung der Lauge mit Wasser gewaschen (insgesamt 1000 cm³ Wasser in Portionen). Das erhaltene Konzentrat war ziemlich gut filtrierbar.

Daten über Aschengehalt und Aschezusammensetzung der verarbeiteten Reaktionsoberschicht und der erhaltenen Laugungsoberschichten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	67-I	67-II	67-III
Polymerisationstemperatur, °C		20	
Rührgeschwindigkeit, Umdr./Min.		600	
Reaktionsdauer, Stunden		9	
<u>Polymerisationsüberschicht.</u>			
Conradson Carbon Zahl		0,97	
Aschengehalt, Gew.%		0,60	
Säurezahl		18	
Aschezusammensetzung			
Al_2O_3 , Gew.%		97,5	
Fe_2O_3 , " "		2,5	
Cl, " "		Spur	

Versuch Nr.	67-I	67-II	67-III
<u>Laugungsoberschicht.</u>			
Conradson Carbon Zahl	0,93	0,89	0,97
Aschengehalt, Gew.%	0,52	0,46	0,34
Aschezusammensetzung			
NaOH, Gew.%	21	19	23
NaCl, " "	42	36	20
Al ₂ O ₃ , " "	36	44	57
Fe ₂ O ₃ , " "	1	1	1
<u>Konzentrat 1.</u>			
Conradson Carbon Zahl	0,38	0,34	0,36
Aschengehalt, Gew.%	0,00	0,01	0,01
Flammpunkt, PM geschl., °C	232	205	226
Farbe (Union)	2+	3	3

Sämtliche 3 erhaltene Konzentrate 1 waren also aschefrei, was nach den Folgerungen aus den Versuchen 61, 62 und 63 die Folge einer guten Schlammabscheidung sein könnte. Tatsächlich stellt sich nun heraus, dass der Aschengehalt der Polymerisations-schicht nur 0,60 Gew.% ist (bei Versuch 63, der ein aschefreies Öl ergab, betrug dieser Aschengehalt 0,61 Gew.%). Die Zusammensetzung dieser Asche (hauptsächlich Al₂O₃) war praktisch dieselbe wie bei den Versuchen 61, 62 und 63. Die Zahlen für Aschengehalt und Aschezusammensetzung weisen auch hier keine bestimmten Kennzeichen auf. Die mit Wasser nachgewaschene Laugungsoberschicht von Versuch 67-III ist nicht ganz aschefrei, hat jedoch wohl den niedrigsten Aschengehalt. Wir glauben auch aus diesen Versuchen schliessen zu müssen, dass die gute Schlammabsetzung zu aschefreien Ölen geführt hat, während die Schwankungen in der Laugung (stärkeres Verdünnen mit Benzin, Waschen mit Wasser) keinen Einfluss auf das Ergebnis hatten.

Schliesslich wurde noch geprüft, ob die absichtliche Zugabe von Schlamm zu einer gut abgesetzten Polymerisationsoberschicht die Anwesenheit von Aschenbestandteilen im nach der Aufarbeitung erhaltenen Konzentrat 1 herbeiführte. Dazu wurde in normaler Weise eine Menge Rhenania Spaltdestillat V 1194 bei 20°C polymerisiert (Versuch 68) und die nach genügender Absetzung abgeschenkte Oberschicht in 2 Teilen aufgearbeitet.

Versuch 68-I.

500 g Oberschicht wurden in normaler Weise gelaugt und mit Terrana konzentriert bis 250°C; das erhaltene Konzentrat war ziemlich gut filtrierbar.

Versuch 68-II.

Zu 450 g Oberschicht wurden 50 g Schlamm (von Versuch 68) zugesetzt und das Ganze in üblicher Weise gelaugt und mit Terrana bis 250°C konzentriert; das erhaltene Konzentrat 1 hatte eine dunklere Farbe, war jedoch nicht schwieriger zu filtrieren als das von 68-I.

Aus den Daten in Tabelle 3 ist ersichtlich, dass sowohl bei 68-I wie 68-II ein aschefreies Konzentrat 1 erhalten wurde.

Tabelle 3.

Schlammzusatz zu einer Polymerisationsoberschicht.

Versuch Nr.	68-I	68-II
Polymerisationstemperatur, °C		20
Rührgeschwindigkeit, Umdr./Min.		600
Reaktionsdauer, Stunden		8
<u>Polymerisationsoberschicht.</u>		
Säurezahl		13,9
Conradson Carbon Zahl		0,76
Asche, Gew.%		0,60
<u>Laugungsüberschicht.</u>		
Conradson Carbon Zahl	1,21	50 g Schlamm zugesetzt
Asche, Gew.%	0,77	1,18
<u>Konzentrat 1.</u>		
Viskosität E 50	48,2	50,1
Flammpunkt PM geschl., °C	232	221
Farbe (Union)	3½-	4½-
Conradson Carbon Zahl	0,31	0,39
Asche, Gew.%	0,02	0,01

Obwohl die gelaugte Oberschicht von Versuch 68-II viel Asche enthielt (1,18 Gew.%) war das Konzentrat 1 aschefrei. Der zugesetzte Schlamm hat also offenbar während der Aufarbeitung andere Eigenschaften als der in der Oberschicht zurückgebliebene nicht-abgesetzte Schlamm.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei einer Untersuchung betr. die Ursache der Anwesenheit von Aschenbestandteilen in synthetischen Ölen stellte sich heraus, dass diese Ursache sehr wahrscheinlich in einer unvollständigen Schlammabsetzung zu suchen ist. Analysen von Aschenbestandteilen in Polymerisations- und Laugungsüberschichten gaben keine Hinweise auf eine andere Ursache als die genannte. Wider Erwarten entstand bei einem absichtlichen Zusatz von Schlamm zu einer Polymerisationsoberschicht kein aschehaltiges synthetisches Öl.