

Abschnitt III

POLYMERISATION ZU MOTOREN- UND LUFTFAHRTÖL

A) Verfahren und Flammpunkt - Einfluß der Polymerisations- Temperatur

Das in unserem vorigen Bericht beschriebene Polymerisationsverfahren ist verschiedenen Änderungen unterzogen worden. Die wichtigste Verbesserung besteht darin, daß die Polymerisation bei einer gleichbleibenden und gleichzeitig hohen Temperatur durchgeführt wird, mit dem Ergebnis, daß sich Öle erzielen lassen, deren Flammpunkte oberhalb von 200°C liegen, und zwar bei einer Viskosität von 10. Dieses anfängliche Verfahren bestand im allgemeinen darin, daß mit AlCl_3 bei einer Temperatur, bei der das Sieden beginnt (etwa 50°C), raffiniert wurde und dann das rückdestillierte Raffinat durch Hinzufügen zum AlCl_3 , das in einem aromatenfreien White Spirit in gelöster Form schwebte, unter dauerndem

Rühren polymerisiert wurde. Auf diese Art und Weise wurden

Motorenöle bei 80° C hergestellt. Später wurde, um die

Anwendung eines Verteilungsmittels zu vermeiden, das

AlCl₃ dem gespaltenen Benzin zugesetzt, das jedoch in

diesem Falle auf den "Siedepunkt" (etwa 50° C) vorgewärmt

Amsterdam Syntholab. Valvoline
wurde. Trotzdem es schon seit längerem bekannt war, daß

bei höheren Temperaturen Öle mit einer verhältnismäßig

Flammpunkt °C	100°	130°	225°	215°

niedrigen Viskosität erzielt wurden, konnten wir erst

später das Ausmaß festlegen, in dem die anfängliche

Polymerisationstemperatur den Flammpunkt des 10°-E-Öles

beeinflusste. Ist die Temperatur zuerst zu niedrig, dann

werden anscheinend in kurzer Zeit derart große Mengen

eines hoch-viskosen Erzeugnisses gebildet, daß nur ein

geringer Prozentsatz des endgültigen Polymerisats zur

Erzielung eines 10°-E-Öles oben abgenommen werden kann⁺).

Sicher Unterschied in diesen Verfahren ist wichtig bei

⁺) Siehe Abschnitt VII bezüglich der Möglichkeit einer Erklärung des Einflusses der Temperatur auf die Molekülgröße.

Aufstellung im Anhang III gegeben werden. Die in Versuchs-

Demzufolge hat dieses 10°-E-Öl einen niedrigen Flammpunkt; verschiedene handelsübliche Öle sowie synthetische Öle, die von der S.O.C. hergestellt wurden, hatten bei dieser Viskosität einen höheren Flammpunkt, d.h.:

	Amsterdam synthet. Öl (alt)	Syntholub. S.O.C. SAE 40	Valvoline Heavy H	B ₃
E 50 Flammpunkt °C	10,5 160°	10,5 190°	10,7 224°	11,0 218°

Bei dem neuen Verfahren wird das Spaltbenzin auf etwa 95° C vorgewärmt; dann wird vorsichtig das AlCl₃ zugesetzt und die Temperatur auf 100° C gehalten. Das Ergebnis besteht in einem Polymerisat niedriger Viskosität, bei dem mehr unter Konzentrierung oben abgenommen werden muß, um ein 10°-E-Öl zu erzielen, was einen besseren Flammpunkt ergibt, wenn auch die Ausbeute niedriger ist. Dieser Unterschied in einem Verfahren ist wichtig bei dem Vergleich der Polymerisationsversuche, die in der Aufstellung im Anhang III gegeben werden. Die im Versuchs-

Gerät III erzielten Spaltbenzine sowie die Spaltbenzine aus den fünf Balik-Papan-Ausgangsstoffen, die im Gerät VI gespalten wurden, wurden nach dem alten Verfahren polymerisiert. Die Versuche in dem Gerät für ununterbrochene Versuchszwecke wurden in Amsterdam auch so durchgeführt, daß sie sich mit dem alten Polymerisationsverfahren vergleichen lassen. Die Flammunkte aller dieser 10°-E-Oele sind verhältnismäßig niedrig, die Ausbeuten an Konzentrat verhältnismäßig hoch. Von den fünf Balik-Papan-Spaltstoffen zeigen daher die B-Kuchen die besten Ergebnisse mit einer Ausbeute von 72,3 % und einem Flammpunkt von 199° C; zudem ist die Viskositätspolhöhe mit 117 die bisher höchste von allen (siehe Aufstellung im Anhang III). Bei den folgenden Versuchen wurden die Benzine fast ausnahmslos bei 100° C polymerisiert; ursprünglich wurde die 100-300° C-Fraktion dazu verwandt, die Vorwärmung auf 95° C zu ermöglichen, ohne daß Verdampfungsverluste verursacht wurden. Dies Verfahren ergab hohe Flammunkte, aber zwei andere Faktoren wurden verändert, nämlich die

Fraktion bis zu 100°C wurde entfernt und die Anfangs-
temperatur der Polymerisation hoch gehalten. Wenn auch
der Zweck der Entfernung der leichten Kopffractionen
bis zu 100°C nur darin bestand, die Polymerisation
über 100°C zu erleichtern, so wurde doch der Eindruck
geschaffen, als wenn dieser Umstand verantwortlich sei
für die besseren Flammunkte, mit anderen Worten, daß
die Fraktion unterhalb 100°C diejenige war, die bei der
Polymerisation ein 10°-E-Oel mit einem niedrigen Flammpunkt
erzeugte. Um zu beweisen, daß das nicht der Fall war,
wurde eine 5 l fassende Polymerisationsblase so abgeändert,
daß es möglich war, in einer derartigen Blase unter gewissen
Überdrucken zu arbeiten, so daß das AlCl_3 (das in aromaten-
freiem Benzin in Lösung schwebte) gegen den Druck einge-
preßt werden konnte. Auf diese Weise wurde ein 10°-E-Oel
mit einem hohen Flammpunkt sowohl aus einem vollkommen
vercrackten Benzin als auch aus der $100\text{-}300^{\circ}\text{C}$ -Fraktion
erzielt.

Versuch Nr.:	P 61	P 65
Beschickungsgut ABC-Benzin-Fraktion:	100-300°C	-300°C
Temperatur °C	100	100
% AlCl ₃	4,0	4,0
Beschaffenheit des Oeles:		
100-300°C	10,2	10,2
P.M. Flammpunkt (cl.cup) °C	210	227
Ausbeute an Konzentraten in Gew.%	55,3	55,2

Wie bereits festgelegt wurde, war die Ausbeute aus der Tabelle, die hohe Flammpunkte der Polymerisation dieses Verfahrens als geringer anzusprechen, denn bei dem die 100-300°C Fraktion erreicht wurden, ausschließlich die alten Verfahren wurden ungefähr 63 Gew.% an 10°-E-Oel aus der hohen Anfangstemperatur der Polymerisation aus beiden Ausgangsstoffen erzielt. und nicht etwa zurückzuführen auf die geringere Ausbeute.

Hierauf wurde noch ein weiterer Fortschritt bei den Kopffraktionen. Wenn auch die niedrigeren Fraktionen erzielt, und zwar durch die getrennte Polymerisation der ein stärker verweigtes Polymer ergeben, das eine stete Fraktionen bis zu 100° C, 100-200° C und 200-300° C, stets höhere Viskosität und eine gleichbleibende Flammigkeit bei 100° C nach dem "neuen" Verfahren. Dies erfolgte sowohl (Flammpunkt) hat als ein weniger verweigtes Polymer, so mit dem Spaltbenzin aus ABC-Kuchen als auch mit dem Spaltbenzin aus weißem Balik-Papan-7Z-Paraffin. Auf diese Art und Weise waren sowohl der Einfluß der Zusammenstellung und auf den Einfluss des Siedebereiches können wir

als auch der der Siedegrenzen zu beobachten. Was die Siedegrenzen anbelangt, so zeigt das Ergebnis, daß alle Fraktionen ein 10°-E-Oel mit einem hohen Flammpunkt und niedrigem Conradson-Wert ergaben. Das bedeutet also, daß die niedrigeren Olefine keine Veranlassung zur Bildung hoch-viskoser Polymere geben, wenn nur die Polymerisationstemperatur hoch genug und gleichbleibend ist. So war auch die Tatsache, daß hohe Flammpunkte beim Polymerisieren d. 100 bis 300° C Fraktion erreicht wurden, ausschließlich die Folge der hohen Anfangstemperaturen der Polymerisation und nicht etwa zurückzuführen auf die Abwesenheit der leichten Kopffractionen. Wenn auch die niedrigeren Fraktionen ein stärker verzweigtes Polymer ergeben, das eine etwas

höhere Viskosität und eine gleichbleibende Flüchtigkeit (Flammpunkt) hat als ein weniger verzweigtes Polymer, so

ist dies doch von geringerer Bedeutung (siehe Aufstellung

6) n-hexanisches Oel	59,2	28,2
Asphalten in Gew.-%	10,1	10,4
E-50-Viskosität		
P.M. Flamm		
Aufgaben (Einfluß des Siedebereiches kommen		
Wir		

Kromwert der Destillations-
nachunter 6) zurück.

Neben der Temperatur beeinflusst der Aufbau

des Spaltdestillates den Flammpunkt. Darüber wird unter

B) des weiteren geschrieben.

Ein anderer Faktor, der den Flammpunkt beeinflusst, und der nicht übersehen werden darf, ist die Tatsache, ob der Ausgangsstoff vollkommen polymerisiert wird oder nicht; wird er nicht vollkommen polymerisiert, dann hat dies dieselbe Wirkung auf den Flammpunkt wie eine Temperaturerhöhung; der Ausgangsstoff wird nicht so weit polymerisiert, weniger hoch-molekulare Stoffe werden gebildet, und die Ausbeute an Konzentrat fällt. Dies wird mit Beispielen belegt durch die folgenden Vergleichsversuche, die mit 4 und 2 % AlCl_3 ausgeführt wurden.

Beschickungsgut	100-300°C-Fraktion aus ABC gespaltenem Benzin	
Versuch Nr.	P 62	P 77
Polymerisationstemperatur	60° C	60° C
Dauer der Reaktion in Std.	3	3
% AlCl_3	4,0	2,0
Synthetisches Oel:		
Ausbeute in Gew. %	59,5	28,2
E-50-Viskosität	10,1	10,4
P.M. Flammpunkt (ol. exp) °C	188	205
Bromwert der Destillations- kopffraktion	1,5	38,4

Im Versuch P 77 wurde der Ausgangsstoff offensichtlich unvollständig polymerisiert, was durch den Bromwert der Destillationskopffraktion erkenntlich wird; ein 10°-E-Oel mit einem besseren Flammpunkt ergab sich. Dies war jedoch nur auf Kosten der Ausbeute möglich, so daß das Verfahren für die Praxis keinerlei Bedeutung hat.

schaffen der 10°-E-Ole mit Ausnahme des Flammpunktes

B) Einfluß des Aufbaues der Spaltbenzine

In Abschnitt I C wurde die direkte Beziehung

~~zwischen dem Aufbau des Spaltgutes und des Spaltbenzins~~

behandelt, und es stellte sich heraus, daß in dem Verhältnis,

in dem das Spaltgut weniger aliphatische Paraffine enthält,

das Spaltbenzin weniger Olefine und mehr ringförmige

Kohlenwasserstoffe aufweist, während eine Anhäufung dieser

Aromaten und Naphthene sich bei den höheren gekrackten

Fractionen beobachten ließ.

Offensichtlich übt der Unterschied in der

Beschaffenheit der Spaltbenzine einen merklichen Einfluß

Aufstellung 5

auf die Eigenschaften der synthetischen Oele und auf die Ausbeute aus. In der Aufstellung im Anhang III, in der die Hauptpolymerisationsversuche mit den verschiedenen Spaltbenzinen erfaßt werden, treten diese Unterschiede zutage. Nicht alle diese Versuche lassen sich vergleichen, denn bei den früheren Versuchen (mit Spaltbenzinen von III-27, 28 und 28A, 29-36, 39 und 45) waren die Eigenschaften der 10°-E-Oele mit Ausnahme des Flammpunktes durch die Raffination der Benzine mit $AlCl_3$ verbessert worden; aber die Ausbeuten haben sich demzufolge erheblich vermindert. Außerdem schwanken die Flammpunkte auf Grund des alten Polymerisationsverfahrens, das sich nicht genau wiederholen ließ, da die Temperatur nicht gleichbleibend gehalten wurde. Ferner war das Siedeende der Spaltbenzine im allgemeinen bei etwa 200° C, was ebenfalls einen Einfluß auf die Ausbeute und die Eigenschaften des Erzeugnisses ausübte. Trotzdem ist es, wenn all diese Faktoren in Betracht gezogen werden, klar, daß das Balik-Papan-P.O.D.

Aufstellung 5

annähernd dieselbe Beschaffenheit aufweist, wohingegen
POLYMERISATION VON 100-300°C-SPALTBENZINEN VERSCHIEDENER

BESCHAFFENHEIT UNTER GLEICHEN VERFAHRENBEDINGUNGEN

(Benzolgehalt etwa 50 %) besser ist. Eine Reihe von

Geschickung zum Spalten Gatsch Klooeng A-, B-, B- und C- BP-Paraf- woh-
 1 und 2 100-Kuchen C-Kuchen Kuchen fin 72 paraffin
 Versuchen mit Spaltbenzinen aus diesem Spaltgut wurde 1 und 2

Nr. in der Aufstellung in
 Versuchung in Aufstellung 4 dargelegt. III-10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17

Spaltversuch Nr. VI-21 Balik Pap. B.P.- VI-8A III-66 VI-20A
 ist andererseits ein wenig gediegen. Vier Versuche und 2A
 23c, 5, 8

(Vorschaltentität, Höhe 81, Ausbeute 39,1 %).

Spaltbenzin:
 Brennpunkt 87,4 62,4 87,7 84,8 84,5 104
 d-15/4 Bei späteren Versuchen 0,707 0,706 0,705 0,760 0,761
 Siedepunkt, °C 24,1 43,8 53,0 45,5 51,6 48,2

Spalt-Dezillation: III-46, 48, 52 und 53 (Beschickungsgut war
 Siedebeginn 108 107 104 108 104 100
 10 Vol. % 138 147 150 142 138 138
 50 192 212 225 214 193 195
 Rumänisches + Balik-Papan-Paraffin) wurden die Spaltstille
 95 275 284 282 257 273
 Siedende °C 300 273 299 298 269 295
 nicht weiter raffiniert; es wurde ohne ein Suspensionsmittel

Polymerisation:
 Temperatur, °C 100 100 100 100 100 100
 Vorwärter auf, °C 93 95 89 93 93 95
 AlCl₃ Gew. % 4,0 4,0 4,0 4,0 4,0 4,0

Balik-Papan-Spaltstoffen (welche und harte Spaltstoffe
 obere Schicht 87,0 85,4 82,0 88,0 78,0 78,4
 Konz. auf d. oberen Schicht 64,0 59,7 62,1 74,4 - 81,7
 Konz. auf Spaltbenzin 55,7 43,2 55,3 65,5 - 64,0

Beschaffenheit des Oeles:
 Viskosität bei 50°C 12,1 9,6 10,2 10,4 11,0 10,3
 Visk. S.O. 100°F 65,0 61,7 65,0 65,8 67,5 61,7
 " " 210°F 59,1 71,2 75,7 77,2 84,9 82,5
 Viskositätszahl 82 101 108 111 122 125
 Flammpunkt (P.M. cf.) 198 210 210 227 238 235
 Conradson-Verkokungsrent 0,80 0,22 0,58 0,33 0,12 0,18
 Asche, Gew. % 0,35 0,02 0,02 0,02 0,03 0,7
 Farbe, Union 3,5 3,5 4,5 3,5 1,5 3,5

von 117, einem Flammpunkt von 72-73 und einer Ausbeute

annähernd dieselbe Beschaffenheit aufweist, wohingegen die Mischung aus rumänischem P.O.D. und B.P.-Paraffin (Paraffingehalt etwa 50 %) besser ist. Eine Reihe von Versuchen mit Spaltbenzinen aus diesem Spaltgut wurde bereits in Aufstellung 4 dargelegt. Balik-Papan-Filteroel ist andererseits ein wenig geeigneter Ausgangsstoff (Viskositätspolhöhe 81, Ausbeute 39,1 %).

Bei späteren Versuchen mit Spaltbenzinen aus den Versuchen III-46, 48, 59 und 68 (Beschickungsgut war rumänisches + Balik-Papan-Paraffin) wurden die Spaltdestillate nicht weiter raffiniert; es wurde ohne ein Suspensionsmittel polymerisiert, genau so wie die Spaltbenzine aus den fünf Balik-Papan-Spaltstoffen (weiche und harte Sprühoele, A, B, C Filterkuchen). Das alte Polymerisationsverfahren wurde unverändert angewandt, jedoch für drei Stunden bei einem Temperaturanstieg bis auf 80° C. Wie bereits erwähnt, ergaben die B-Kuchen bei einer Viskositätspolhöhe von 117, einem Flammpunkt von 199° C und einer Ausbeute

von 72-73% die besten Ergebnisse.

Die nächsten Polymerisationsversuche (siehe Anhang III) wurden bei stets gleichbleibender Temperatur (gewöhnlich 100°C) durchgeführt, und hinterher wurden nicht nur Motor- und Luftfahrtoele, sondern auch synthetisches Bright Stock hergestellt. Die Ergebnisse mit diesen Ausgangsstoffen, die in Bezug auf ihre Verwendung in der Praxis untersucht wurden, werden später besprochen.

In Aufstellung 5 wird der Einfluß des Aufbaues von Spaltbenzin auf das Enderzeugnis klar herausgestellt durch die Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit Spaltbenzinen (Fraktionen $100-300^{\circ}\text{C}$). Das Polymerisationsverfahren und die weitere Behandlung waren bei all diesen Versuchen unverändert, so daß die auftretenden Unterschiede der anfallenden Oele auf Grund einiger Unterschiede in den Ausgangsstoffen entstanden sein müssen. Beim Vergleichen der Eigenschaften der Spaltbenzine müssen geringfügige Unterschiede bei der ASTM-Destillation in Betracht gezogen werden, da sie den Bromwert, die Dichte

und den Anilinpunkt beeinflussen. Diese Unterschiede sind nicht so erheblich, daß sie die gegebene Reihenfolge (nach absteigender Qualität) stören können. Es hat sich im allgemeinen bei in der Dampfphase gespaltenen Benzenen beobachten lassen, daß das spezifische Gewicht im gleichen Verhältnis niedriger wird, wie der Bromwert höher ist, mit anderen Worten: der Ringgehalt erhöht sich, während der Olefingehalt niedriger wird (siehe Seite). Eine Ausnahme von dieser Regel bilden nur die Spaltbenzine aus Gatsch 1 und 2, die beide hohe Dichte und hohe Bromwerte aufweisen. Das synthetische Öl aus diesen Spaltbenzenen ist das geringwertigste der ganzen Versuchsreihen (Viskositätspolhöhe 82, Conradsonwert 0,80), woraus hervorgeht, daß man einem hohen Maß an Ungesättigtheit nicht allein Wert beimessen darf, sondern nur einer Zusammenstellung aus niedrigem spezifischen Gewicht und hohem Bromwert. In demselben Verhältnis, wie diese Zusammenstellung ausgesprochen wird, werden synthetische Öle mit höherer Viskositätspolhöhe, höherem Flammpunkt,

Aufstellung 6

niedrigerem Conradsonwert und geringerer Dichte sowie

POLYMERISATION DER FRAKTIONEN -100° , $100-200^{\circ}$ und $200-300^{\circ}$ C

Erzeugter Paraffin erzielt. Die Ausbeute an Schmieröl,

AUS A-, B- UND C-KUCHEN UND AUS BP-7Z-PARAFFIN

Geschützt nach dem Hundertsatz des Konzentrates der

Fraktion, $^{\circ}$ C	Spaltfraktionen aus ABC			Spaltfraktionen aus		
	Lachen (GP-Versuche 23c			BP-7Z-Paraffin (Spalt-		
	b, und a)			versuche VI-27A)		
	-100	100-200	200-300	-100	100-200	200-300
Spaltbenzol bis zu 300° C	14,9	30,0	31,0	20,8	43,1	32,5
Conradsonwert	159,3	101,1	48,6	109,4	125,3	80,1
d 15/4	0,896	0,744	0,807	0,899	0,743	0,777

Polymerisation:	100	100	100	100	100	100
Temperatur, $^{\circ}$ C	91	94	93	93	92	93
Vorgesetzt auf, $^{\circ}$ C	6,8	4,0	4,0	4,5	4,0	2,0

Ausbeute:	56,0	79,3	88,8	87,8	88,3	88,6
Obere Schicht, Gew. %	56,0	54,0	59,8	64,2	78,4	62,3
Konz. auf Oberschicht, Gew. %	57,2	50,7	52,9	56,3	69,2	72,9
Konz. auf Spaltbenzol, Gew. %						

Visk. S.U. 100° F, sek	3,7	9,7	10,7	10,2	10,3	12,3
210 $^{\circ}$ F, sek	624,0	612,9	693,7	673,2	541,3	740,6
viskositätspeilöhe	101	112	106,5	95	117	128

Flammpunkt (P.M. cl.) $^{\circ}$ C	229	249	213	227	249	232
Conradson-Verkohungswert	0,00	0,00	0,002	0,00	0,00	0,058
Asche, Gew. %	1,54	2,5	0	1,54	24	3,5

Ringanalyse:	584	626	524	610	602	602
Durchschnittsmolekulargewicht	1,4730	1,4761	1,4982	1,4762	1,4745	1,4732
d 20/4	0,8622	0,8565	0,8838	0,8586	0,8543	0,8476

Ringpunkt, $^{\circ}$ C	121,8	126,0	101,2	120,8	130,0	143,0
% C in aromat. Ringstruktur	3	4	18	5,5	0	0
% C in naphthen. Ringstruktur	11	12	4	16	13	0
% C in Paraffinstruktur	86	84	78	78,5	87	100

Paraffin-Oxydationsversuch:	1,13	1,12	1,32	1,24	1,16	1,31
vor der Oxydation	3,84	2,88	3,68	4,35	3,16	4,12
nach der Oxydation	3,48	2,57	2,79	3,51	2,72	3,14
Verhältniss	0,05	0,05	0,52	0,15	0,15	0,22
vor der Oxydation	0,47	0,81	2,17	0,93	0,61	0,94
nach der Oxydation	0,42	0,76	1,65	0,78	0,46	0,72
Zunahme						

niedrigerem Conradsonwert und geringerer Dichte sowie besserer Farbe erzielt. Die Ausbeute an Schmieröl, ^{unter} geschätzt nach dem Hundertsatz des Konzentrates der oberen Schichten, steigt recht regelmäßig mit dem Olefingehalt der Spaltdestillate. Das Öl aus Rohparaffin ist nicht ^{so} gut wie erwartet werden könnte, soweit als seine Farbe und die Conradsonwerte in Frage kommen. Das ist eine ^{typische} Folge der unvollständigen Schlammabscheidung, ein Vorgang, der gelegentlich bei sehr aliphatischen Spaltbenzinen trotz der Trennung in Trennschleudern auftritt.

~~Wie bereits unter III A bemerkt, ist die~~
Polymerisationstemperatur der Haupteinflußfaktor in Bezug auf den Flammpunkt. In den Versuchsreihen in Aufstellung 5 erscheint als zweitwichtigster Faktor der Aromatengehalt der Spaltbenzine. Falls dieser Aromatengehalt sehr hoch ist, wie bei den Spaltbenzinen aus Gatsch 1 und 2, dann hat das erzielte 10°-E-Öl einen ^{sehr} niedrigen Flammpunkt (180°C), trotz der hohen und gleich-

bleibende Polymerisationstemperatur. Es ist anzunehmen, daß bei diesem Benzin die Anwesenheit stark ungesättigter Stoffe (Diolefine, ringförmige Mono- und Diolefine) ebenfalls hierzu beigetragen hat. Wahrscheinlich geben sowohl die Aromaten als auch die Diolefine bei der Polymerisation Veranlassung zur Bildung sehr viskoser, ringförmiger Erzeugnisse, so daß genau so wie bei zu niedriger Polymerisationstemperatur ein 10°-E-Oel mit zu niedrigem Flammpunkt entsteht.

C) Einfluß des Siedebereiches auf die Spaltbenzine

(siehe auch Abschnitt III A)

Bei den im Versuchsgerät III vorgenommenen Versuchen bestand der ursprüngliche Zweck darin, ein Spaltbenzin herzustellen, dessen Siedeende bei 200° C lag; später wurde dieses Siedeende auf 300° C erhöht, da hierdurch die Ausbeute an Spaltbenzinen erheblich stieg, und damit auch die Ausbeute an synthetischem Oel. Der

Einfluß des Siedebereiches ist klar ersichtlich aus den in Aufstellung 6 aufgezeigten Versuchen. Die Fraktionen bis zu 100° , $100-200^{\circ}$ und $200-300^{\circ}$ C von zwei Spaltbenzinen (aus ABC-Kuchen und Balikpapan-72-Paraffin) wurden getrennt bei 100° C polymerisiert. Die Eigenschaften, die Ringanalysen und BAN-Werte der sechs erzielten Öle wurden festgelegt. Das Spaltbenzin aus Balikpapan-72-Paraffin, das aus fast 100 % Olefinen bestand, gab genau den Einfluß der Siedebereiche, wohingegen das Benzin aus ABC-Filterkuchen Aromaten in den höheren Fraktionen enthielt (d.h. weniger Olefine), so daß sich hier auch ein gewisser Einfluß des Aufbaues beobachten läßt. Die unteren Fraktionen ergeben ein synthetisches Öl mit einem sehr niedrigen Conradsonwert, das zwar gute Farbe, jedoch geringes Viskositätstemperatur-Verhalten aufweist. Der letzte Umstand ist auf die ausgesprochenere Verzweigung und zurückzuführen, die wahrscheinlich auch auf stärkere Ringbildung. Bei der $220-300^{\circ}$ C-Fraktion aus ABC-Benzin werden der Conradsonwert und die Viskositätspolhöhe un-

günstig beeinflusst durch die Aromaten in dieser Fraktion (0,58, 6- Union und 106,5). Die Ringanalyse dieses Oeles weist einen hohen Aromatengehalt auf, und darauf muß auch das starke Ansteigen der Verkokungszahl im BAM-Versuch zurückzuführen sein. Soweit das Viskositätsverhältnis im BAM-Versuch in Frage kommt, läßt sich keine Regelmäßigkeit feststellen. Die Oele aus der Mittelfraktion (100-200° C) sind in dieser Beziehung die besten (2,57 und 2,72) und hätten auf ein noch geringeres Verhältnis aufgearbeitet werden können, wenn sie weiterhin zu Luftfahrtoelen konzentriert worden wären, wenn auch bestimmt nicht unter den Wert von 2,0, der im BAM-Versuch verlangt wird. Das relativ hohe Verhältnis bei diesen Oelen aus der Fraktion bis zu 100° C (etwa 3,5) ist keineswegs ungewöhnlich und läßt sich auch bei synthetischen Bright Stocks beobachten, die aus der Fraktion bis zu 100° C hergestellt werden. Die höheren Olefine ergeben eine bessere Ausbeute an 10°-E-Oel als die niedrigeren; dies tritt klar hervor

neer in einem bestimmten Maße. Das Verhältnis (etwa

bei der Fraktion aus Balikpapan-72-Benzin, wohingegen bei den Fraktionen aus ABC-Benzin dieser Einfluß durch den geringeren Olefingehalt in den höheren Fraktionen praktisch ausgeglichen wird.

Der geringere Gehalt an 10^0 -E-Oel mit einem bestimmten Flammpunkt bei der Polymerisation niedriger Olefine wird vorwiegend zurückgeführt auf die Tatsache, daß ein Teil der Moleküle nicht weiter polymerisiert als der Gasöl- und Spindelölbereich auf Grund der Ringbildung. Gleichzeitig werden jedoch genügend Moleküle hoher Viskosität gebildet, die ein Konzentrat von E 50 - 10^0 nach Abdestillierung des Gasöles und Spindelöles ergeben. Bei einem vollkommenen Polymerisat der niedrigeren Olefine ist die Streuung der Viskosität (E 50) offensichtlich größer als bei einem vollkommenen Polymerisat höherer Olefine, die bei gleicher Temperatur erzielt werden. Die durchschnittliche Viskosität des früher vollkommenen Polymerisates ist erheblich niedriger, und zwar in einem derartigen Maße, daß das Konzentrat (nach

der Abdestillation von verhältnismäßig großen Mengen leichter Kopffractionen niedriger Viskosität) immerhin noch eine ausgesprochen niedrige Durchschnittsviskosität hat gegenüber dem Polymerisat der höheren Olefine, das auf einen gleichen Flammpunkt konzentriert wird (siehe Aufstellung 6 das 10°-E-Oel aus der Fraktion bis zu 100° C mit dem 12,3°-E-Oel aus der 200-300° C-Fraktion aus Balikpapan-72-Paraffin). Es begünstigt deswegen die Ausbeute, wenn die Fraktionen getrennt polymerisiert werden, und zwar die niedrigeren Fraktionen bei einer niedrigeren Temperatur als die hohen.

Bezüglich der theoretischen Auseinandersetzung des Ablaufes des Polymerisationsverfahrens und des Einflusses der Temperatur wird auf Abschnitt VII verwiesen.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche

wurden verursacht durch eine Forschung, die angestellt

wurde, um herauszufinden, ob bei der Ausschaltung der

am höchsten siedenden Bestandteile bei einem Spaltbenzin

aus Balik Papan sich eine ausgesprochene Verbesserung in Bezug auf die Conradsonwerte und Farbe bei synthetischem Gel herausstellen würde. Für diese Untersuchung wurde ein gespaltenes Balik-Papan-Benzin der vorliegenden Beschaffenheit (aus den Versuchen 35 und 36, siehe 34. Bericht aus Balik Papan) angewandt; die Beschaffenheit liegt zwischen der des ABC-Benzins, auf das wir uns bereits bezogen haben, und dem Balik-Papan-7Z-Benzin.

Die Fraktionen bis zu 250°C , 280°C und 300°C wurden aus diesem Spaltbenzin hergestellt und in der 5-l-Blase unter denselben Verhältnissen polymerisiert. Die nachstehenden Ergebnisse wurden erzielt:

Beschickungsgut-Fkt.	250° C	280° C	300° C	100-300° C			
Gew. % des gesamten B.P.-Spaltdestillats	56,5	78,5	93	-			
<u>Beschaffenheit des Geles:</u>							
E 50	13,15	12,3	13,1	13,9	13,8	12,9	13,1
Visk. S.U. 100° F sek.	843,8	798,5	381,5	895,0	871,1	816,4	837,3
" " 210° F "	92,0	88,1	91,1	94,9	94,1	93,0	92,7
Viskositätsverhältn.	115	114	111	115	116	119	116
Flammpunkt (P.M. cl.) °C	268	263	263	268	257	224	224
Farbe	2-	2	2	2+	2,5	3+	3-
Conradson Kohle	0,05	0,16	0,17	0,29	0,40	0,40	0,48
Asche Gew. %	0,0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0	0,0
d 15/4	0,859	0,860	0,867	0,865	0,864	0,868	0,870

Aus diesen Ergebnissen wird klar, daß das Siedende des Spaltbenzins nur bis auf 280°C zurückgeführt zu werden braucht, um eine wesentliche Verbesserung der Conradsonwerte und Farbe zu erzielen. Um diesen Punkt stärker hervorzuheben, wurde eine Spalte in die Aufstellung aufgenommen, in der die $100-300^{\circ}\text{C}$ -Fraktion polymerisiert wurde; bei dieser Fraktion fehlt die niedrige Siedefraktion, die ein Öl mit außerordentlich niedrigen Conradsonwerten oder guter Farbe hervorbringt (siehe Aufstellung Nr. 6). In Vergleichsversuchen mit der $100-300^{\circ}\text{C}$ -Fraktion wurde für die Farbe 3+ und 3- erzielt und Conradsonwerte bis zu 0,40 und 0,48. Es wäre noch zu betrachten, ob sich eine Verbesserung dadurch erzielen ließe, daß bis zu einem Siedepunkt von 280°C ein Kreislauf vorgenommen wird statt bis zu 300°C während der Spaltung. Wir haben in dieser Richtung keine endgültigen Angaben, wenn auch Balik Papan den Ausgangsstoff zu diesem Zweck zurücklaufen ließ, um so einen Siedeendpunkt von 280°C

zu erreichen, und zwar in einem der Versuche (Nr. 42) und das Spaltbenzin in zwei Blasen polymerisierte; in Blase 1 stieg die Temperatur auf 153°C , wodurch der Conradsonwert des anfallenden Oeles erhöht worden sein mag. Dieser Wert betrug nur 0,31 für das anfallende $11,3^{\circ}\text{-E-Oel}$, was für Balikpapan immer noch niedrig ist (52. Bericht vom April 1936).

Nr. 19

D) Mengen des angewandten AlCl_3 und Dauer der Polymerisation

Im allgemeinen stellte sich bei den früheren Polymerisationsversuchen heraus, daß für raffinierte Spaltbenzine (d.h. diejenigen, die aus weniger guten Spaltstoffen entstanden) eine Menge von 5 Gew.% an AlCl_3 ausreichend war, um den Ausgangsstoff vollkommen zu polymerisieren, und zwar bei 90°C in 3 Stunden. Später stellte sich heraus, daß diese Menge ebenfalls reichlich bemessen war für die unraffinierten Spaltbenzine und des AlCl_3 deutlich weniger benötigt wurde. Eine größere Menge des AlCl_3 verwandt, um eine Art Raffinierung bis auf 4 % herabsetzen ließ. Wurde die Polymerisations-

temperatur auf 100°C erhöht mit der Absicht, einen
besseren Flammpunkt zu gewinnen, dann reichte im allgemeinen
eine Reaktions^{dauer} von 2 Stunden aus. Bei diesen Regeln
ließen sich zwei Ausnahmen beobachten, und zwar bei den
Spaltdestillaten aus: führen läßt (hierzu kann auch A. 20,

Nr. 21: Dampfdestillat aus Wood-River-Vaseline

Nr. 23: den niedrigeren "Gatsch", abgeleitet aus
Herbert Green's Duosol-Verfahren

wurde also festgestellt, daß es ratsam ist, die Vorfraktion

Nr. 19- Rumänisches par. P.O.D.

stoffs zu reinigen (besonders durch besondere Behandlung

Die beiden ersten Beschickungsstoffe sind
von Gelbestandteile), wodurch es verbleibender Rückstand
Rückstandsparaffine, wohingegen Nr. 19 ein Destillat ist;

alle drei enthalten jedoch einen verhältnismäßig hohen
Naphthengehalt. Die beiden ersten Beschickungsstoffe sind
Hundertatz an Naphthenringen, der für den verhältnismäßig
Ausgangsstoff, abgetrennt, nämlich
höheren Verbrauch an AlCl_3 (6 bis 8 %) beim Polymerisieren

Nr. 24, Paraffin aus Louisiana, das für die
der Spaltbenzine verantwortlich sein mag, da bei der
raffinat aus Shell Haven, das aus Nr. 24, Spaltbenzine
Spaltung ringförmiger Olefine, Diolefine usw. aus den
Naphthen und 23 % in Paraffin umgewandelt werden können und diese einen
Ausgangsstoff zu Bright Stock zu polymerisieren, wobei
Teil des AlCl_3 inaktiv werden lassen. So ^{wird} ~~ist~~ eine gewisse
nicht weniger als 6 % AlCl_3 verbraucht, während 6 %
Menge des AlCl_3 verwandt, um eine Art Raffinations-
für N.P.-Spaltbenzine anzuwenden waren; die

behandlung durchzuführen, und die Polymerisation der Olefine kann nicht beginnen, bevor diese Raffination durchgeführt ist. In Abschnitt II (Vorbehandlung der Spaltbenzine) wurde bereits erwähnt, daß diese Raffination sich auch getrennt ausführen läßt (hierzu kann auch H_2SO_4 u.a. verwandt werden) und daß die reaktiven Bestandteile besonders in den niedrigeren Fraktionen auftreten. Es wurde also festgestellt, daß es ratsam ist, die Ausgangsstoffe zu reinigen (besonders durch bessere Entfernung der Oelbestandteile), wodurch es vollkommen überflüssig wird, die Spaltbenzine zu raffinieren. Verschiedene Schwierigkeiten wurden bei einem sonst sehr günstigen Ausgangsstoff angetroffen, nämlich:

Nr. 24, Paraffin aus La-Concepcion-Furfurol-raffinat aus Shell Haven, das nur 7 % C in naphthenischen Ringen und 93 % C in Paraffinketten enthält. Um diesen Ausgangsstoff zu Bright Stock zu polymerisieren, waren nicht weniger als 6 % $AlCl_3$ notwendig, wohingegen 4 % für B.P.-Spaltbenzine ausreichend waren; die üblichen

4 % reichten jedoch aus zur Herstellung von Motor- und Luftfahrtoelen. Bei La Concepcion hat es sich seither auch herausgestellt, daß ausschließlich die Spalterzeugnisse aus den Oelbestandteilen für diesen höheren Verbrauch an $AlCl_3$ während der Polymerisation verantwortlich sind. Ein La-Concepcion-Paraffin, das durch Rekristallisation verbessert wurde, wies überhaupt keine Schwierigkeiten auf, mit anderen Worten, das reine Paraffinmolekül (selbst das mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 500) verursachte keine Schwierigkeiten. Übrigens muß auf die Tatsache hingewiesen werden, daß der schädliche Einfluß der ausgesprochen ungesättigten Bestandteile besonders bei der Herstellung von Bright Stock (siehe Abschnitt IV E) in Erscheinung tritt.

Endlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß die benötigte Menge an $AlCl_3$ von 4 % sich auf Versuche in kleinen Bässen mit senkrecht stehenden Rührvorrichtungen bezieht. In Balikpapan werden heutzutage nur 1,3 bis

1,5 % verwendet auf Grund des kräftigen Durchrührens, das durch eine Zentrifugalpumpe ausgeführt wird. Hierdurch wird nicht nur eine Ersparnis an AlCl_3 bewirkt, sondern auch eine erhöhte Ausbeute der oberen Schichten auf etwa 95 Gew.% (in mit Rührwerken versehenen Blasen etwa 85 Gew.%). Indessen ist es nicht unmöglich, daß die Ausscheidung des Schlammes eher schlechter wird auf Grund der feineren Verteilung; hierin mag nicht zum mindesten einer der Gründe zu sehen sein, weshalb die Conradsonwerte für B.P. synthetische Öle im allgemeinen höher liegen als die der Amsterdamer Öle.

E) Aktivität des AlCl_3

Es stellte sich heraus, daß es nicht notwendig ist, besonders aktives AlCl_3 für die Polymerisation von Spaltbenzinen zu synthetischen Ölen zu verwenden. Für die meisten Versuche wurde technisches AlCl_3 von der Defa (Arnheim) verwandt; dies besteht aus großen Stücken

die vorher in einer Kugel gemahlen werden. Nachdem sich herausstellte, daß dieses AlCl_3 nicht aktiv genug war, um eine Reaktion zwischen dem Azethylen und dem Mesex hervorzubringen, wurde eine Untersuchung über die Aktivität der folgenden AlCl_3 -Arten in Bezug auf die Polymerisation von Spaltbenzinen vorgenommen: wobei nur 0,5 g. Benzol verwendet wurden.

1) Technisches AlCl_3 von der Defa, gemahlen;

2) Technisches AlCl_3 von der American Cyanamid Company, & Chemical Corporation, gemahlen;

3) Reines AlCl_3 , im Laboratorium aus Salzsäure

und gestoßenem Al gewonnen;

Versuch Nr. 1

Art des AlCl_3

4) Ein Erzeugnis, das durch Sublimation von 2 g. AlCl_3 in einem Strom von Salzsäure erstellt

ausbeute:

1. Schicht:

2. Schicht:

3. Schicht:

4. Schicht:

5. Schicht:

6. Schicht:

7. Schicht:

8. Schicht:

9. Schicht:

10. Schicht:

11. Schicht:

12. Schicht:

13. Schicht:

14. Schicht:

15. Schicht:

16. Schicht:

17. Schicht:

18. Schicht:

19. Schicht:

20. Schicht:

bei denen 5 g. AlCl_3 bei 80°C verwandt wurde, und zwar

Viskositätsindex

Flashpunkt (F.M. cl.)

während dreistündiger Versuche, zeigten nur geringe

Feste (Union)

4. 16/4

Ausbeuteunterschiede. Der Hundertsatz an Konzentrat, der

von den oberen Schichten berechnet war, war praktisch

der gleiche, aber bei dem reinen AlCl_3 und dem sublimierten AlCl_3 (3 und 4) bildete sich eine etwas geringere Kopfschicht (und daher mehr Schlamm), so daß die End-Ausbeute dadurch etwas geringer wurde. Dann wurden zwei Vergleichsversuche mit dem technischen AlCl_3 und dem reinen AlCl_3 durchgeführt, wobei nur 2,5 % hinzugefügt wurden (ebenfalls bei 80°C während 3 Stunden); mit dieser AlCl_3 -Menge war die Polymerisation in beiden Fällen unvollkommen, aber das Ergebnis mit dem technischen AlCl_3 war entschieden besser:

Versuch Nr.	P 18	P 19
Art des AlCl ₃	1	3
Temperatur in °C	80	80
Dauer, Stunden	3	3
% AlCl ₃	2,5	2,5
<u>Ausbeute:</u>		
% Oberschicht	91,1	93,4
% Konzentrat a.d. Oberschicht	60,0	53,0
% " " Spaltdestillat	54,6	49,5
<u>Beschaffenheit des Geles:</u>		
E 50	9,8	10,1
Sayb. Vsk. S.U. 100° F	637,2	657,1
210° F	70,6	70,7
Viskositätsindex	96	93
Flammpunkt (P.M. cl.) °C	210	202
Conradson Kohle	0,30	0,29
Farbe (Union)	3,5-	4-
d 15/4	0,891	0,892

Die Ergebnisse zeigen also, daß das AlCl_3 zu seiner Verwendung als Katalysator bei der Polymerisation nicht so hohen Ansprüchen, als wie sie die Reaktion mit Azethylen auf das Resex erforderlich macht, entsprechen braucht und daß das technische AlCl_3 sogar dem reinen AlCl_3 vorzuziehen ist.

F) Die Wirkung von Feuchtigkeit auf die Polymerisation

Es stellte sich in Balikpapan heraus, daß der Zusatz geringer Wassermengen (etwa 0,1 %, bezogen auf Spaltbenzin) während der Polymerisation das Ausmaß der Polymerisation erhöhen und für die vollkommene Polymerisation verantwortlich ist. Bei den in Amsterdam nur im kleinen vorgenommenen Versuchen war es nicht nötig, Wasser hinzuzusetzen, zum mindesten dann nicht, wenn die Polymerisationstemperatur hoch war. Bei Zimmertemperaturen (bei der Herstellung von Bright Stock und ähnlichen Stoffen) ließ sich jedoch verschiedentlich die beschleunig-

gende Wirkung des Wassers beobachten. Es stellte sich
heraus, daß bei einer Verdünnung des Wassers mit
im Laufe mehrerer Versuche heraus, daß der begünstigende

Einfluß auf das Einwirken des gebildeten HCl zurückzuführen

ist. Bei der Herstellung von Bright Stock (siehe Kapitel

IV) wird auf diesen Vorgang näher eingegangen.

G) Versuche im Gerät für ununterbrochene Versuche

In Amsterdam wurde ein Gerät zur ununterbrochenen
Polymerisation entworfen, das aus zwei Teilen von unge-
fähr gleicher Gestalt aber verschiedener Ausmaße besteht.

Der erste Teil war eine kleine Blase mit einem liegenden

Rührwerk (Fassungsraum 5 Liter), ^{die} das mit einem Schlamm-

abscheider in Verbindung stand; der Zweck dieser Anlage

bestand in der Vorbehandlung der Spaltbenzine mit Schlamm.

Der zweite Teil des Gerätes bestand aus einer großen

Blase mit einem liegenden Rührwerk (Fassungsvermögen

106 Liter) und einer Abmeßvorrichtung für das AlCl_3 und

war an einen zweiten Schlammabscheider angeschlossen.

00

003443 -

*) Weitere die Apparatur betreffende Einzelheiten ablesen
sind aus Memorandum CI, 31 vom 4.8.1934 zu ersehen.

abgelesen von Rab. am 1.8.1934

In dieser Aufstellung 7 Materialen vier Ver-

UNTERPROBENDE POLYMERISATIONSVERSUCHE IN AMSTERDAM

(verglichen mit satzweisen Versuchen)

Bei den Versuchen mit dem geträgten Durchsatz (29,8 l pro

Stunde) war die Polymerisation immer noch vollstän-

Versuch Nr.	GCP 1	GCP 2	GCP 3	GCP 4	P 6447a satzw. Versuch	P 6447b satzw. Versuch	Sal.Pap. satzw. Versuch
-------------	-------	-------	-------	-------	------------------------------	------------------------------	-------------------------------

Das zur Anwendung gelangende Ausgangsmaterial bestand

Beschickungsgut:							
Spaltbenzin	150-300°C	300°C	180-300°C	300°C	300°C	300°C	300°C
Bromwert	60,3	81	54,8	81	81	81	78,7
Siedebeginn °C	155	39	-	-	-	-	-
Siedende °C	312	315	-	-	-	-	-

Gesamtdauer der Ver-							
suche, Std.	65	13	12	8	-	-	-
Dauer der Vorbehldg., min	53	21	10	11	-	-	-
Polymerisationsdauer, Std	2	5	2,7	2,5	3	3	3
Polymerisationstemp. °C	80	80	80	80	80	80	80
Geschwindigkeit des							
Beschickungsgutes, l/Std	5,8	14,3	20,8	27	-	-	-
AlCl ₃ Gew. %	3,2	4,2	3,5	2,7	5,0	5,0	4,0

% obere Schicht	81,0	83,8	-	88,6	83,1	82,5	80,0
% Konz. auf oberschicht	74,3	78,8	74,5	75,9	78	78	77,0
% Konz. auf Beschickungs-							
gut	80,2	85,9	-	82,4	84,8	84,4	89,3

Eigenschaften des							
Fortflüßzeugnisses:							
l 50	9,8	10,3	10,3	10,3	10,1	9,9	9,5
Viskositätspolhöhe	102	132	89	101	100	100	93
Flammpunkt (P. u. l.) °C	182	124	154	178	171	174	175
Farbe (Union)	3,54	34	6	34	2,5-	3-	-
Conradson-Verkokungstest	0,41	0,62	0,56	0,45	0,35	0,25	-

Die Apparatur für ununterbrochenen Versuchs-

In diesem Gerät sind in Amsterdam vier Versuche mit befriedigenden Ergebnissen ausgeführt worden. Bei dem Versuch mit dem größten Durchsatz (29,8 l pro Stunde) war die Polymerisation immer noch vollkommen. Das zur Anwendung gelangende Ausgangsmaterial bestand aus Balik-Papan-Spaltdestillat; bei zwei Versuchen (G.C.P. 1 und 3) wurde die 160-300°C-Fraktion verwendet, und in den anderen beiden Versuchen (G.C.P. 2 und 4) gelangte das gesamte Destillat bis zu 300°C zur Verwendung. Verhältnisse und Ergebnisse dieser vier Versuche sind in der Aufstellung Nr. 7 aufgeführt, wobei für Vergleichszwecke die Ergebnisse von drei einzelnen Versuchen in der 5-l-Blase und einem B.P.-Einzelversuch in der 50-l-Blase ebenfalls angeführt werden.

Die Apparatur für ununterbrochenen Versuchsablauf wurde daraufhin nach Balik Papan übermittelt. Auch dort stellte sich heraus, daß die Höchstleistung bei etwa 30 Litern pro Stunde (Temperatur 80°C) lag.

Bisher wurde der Anfangstemperatur der Polymerisation keine Aufmerksamkeit geschenkt, so daß 10⁰E-Gele mit einem niedrigen Flammpunkt erzielt wurden. In neueren Versuchen wurden an der Apparatur einige Verbesserungen vorgenommen (bessere Temperaturmessungen, Verwendung einer Beschickungspumpe), und da inzwischen der große Einfluß der Vorwärmungstemperatur bekannt geworden war, wurde ein Vorwärmer angebracht, so daß man in der Lage war, das Spaltbenzin mit einer Temperatur, die der Reaktionstemperatur so nahe als möglich lag, einzuführen. Dazu wurde es notwendig, den ersten Schlammabscheider ebenfalls unter hoher Temperatur zu halten. So wurden bei den Versuchen C.F. 39a und b (siehe 45. Bericht aus Balikpapan) folgende Temperaturen festgestellt:

- Vorwärmer 83° C
- Vorpolymerisierer 90° C
- 1. Schlammabsch. 85° C
- Polymerisierer 100-96° C

Dieser Versuch dauerte 138 1/2 Stunden bei einem Durchsatz von 21 kg pro Stunde und einem AlCl_3 -Verbrauch von 3,3 g. Das Polymerisat wurde in der Versuchsanlage zu einem 11°E-Öl mit einem Flammpunkt von 218° C aufgearbeitet. Diese Versuche wurden ohne vorhergehende Polymerisation wiederholt; der Polymerisierer diente dabei als zweiter Vorwärmer, während der erste Schlammabscheider entfernt wurde. Beim Verfahren in dieser Art bei einer Temperatur von 100-130° C wurde ein 10°E-Öl mit einem Flammpunkt von 220° C hergestellt.

Für Arbeiten auf technischer Basis würde ein Gerät für ununterbrochenen Arbeitsablauf ebenfalls viele Vorteile im Vergleich zu der satzweisen Polymerisation bieten, wie dies bereits bisher in der Versuchsanlage in Balikpapan geschehen ist. In einem vollkommen geschlossenen, Gerät für ununterbrochenen Arbeitsablauf besteht eine bessere Kontrolle der verschiedenen ungünstigen Faktoren, wie z.B. Feuchtigkeit *) und Luftzutritt, Bildung von

*) siehe Seite 96

Korrosionserzeugnissen u.a. Offensichtlich besteht eine der ersten Erfordernisse darin, daß die Polymerisationstemperatur gleichbleibt, (Aus diesem Grunde geschieht die Vorwärmung des Spaltbenzins und die angemessene Abführung der Reaktionswärme) und ferner, daß der Ausgangsstoff so vollständig wie irgend möglich polymerisiert werden muß, wozu es notwendig ist, daß die Beschickung gleichbleibend verläuft. Zur guten Polymerisation ist weiterhin gründliches Durchrühren notwendig, was aus den satzweisen Versuchen in Balikpapan klar wurde. Dieses Durchrühren setzt auch den Hundertsatz an $AlCl_3$, der notwendig ist, erheblich herab (4 % in satzweisen Versuchen mit Rührvorrichtungen und etwa 1,2 % bei satzweisen Versuchen mit einer Zentrifugalpumpe, siehe Seite 42), läßt aber einen viel feiner verteilten Schlamm entstehen, der einer leichten Abscheidung Schwierigkeiten entgegengesetzt. In dem Gerät zum unterbrochenen Arbeitsverlauf

*) Geringe Wassermengen üben eine günstige Wirkung aus auf das Ausmaß der Polymerisation (s. S. 44); nach der Polymerisation ist jedoch das Hinzutreten von Feuchtigkeit offensichtlich in Bezug auf Farbe und Conradsonwert des synthetischen Oeles schädlich, da der Schlamm durch Wasser zersetzt wird.

wurden in Amsterdam Kopfschichten mit sehr fein verteiltem Schlamm erzielt auf Grund des außerordentlich kräftigen Durchrührens (besondere Bauart des liegenden Rührwerkes).

Dieser Schlamm setzte sich nicht vollkommen ab; als Folge hiervon hatte das anfallende Öl einen höheren Conradsonwert als das in den satzweisen Versuchen erzielte. In

Balik Papan war die Durchführung mit der Kreiselpumpe

offensichtlich noch stärker, zum mindesten aber war der

Verbrauch an $AlCl_3$ niedriger. Wie bereits erwähnt wurde,

ist die kräftige Durchrührung mit der Kreiselpumpe eine

der Gründe, weswegen Balik Papan stets verhältnismäßig

hohe Conradsonwerte in der Versuchsanlage erzielt.

Offensichtlich besteht ein Hilfsmittel hiergegen in der

Zentrifugierung, die nach Möglichkeit ständig erfolgen

soll; denn wenn diese mit einer ständigen Polymerisation

zusammenfällt, dann wird sehr schnell eine schlammfreie

Kopfschicht gebildet. Eine Untersuchung in dieser Richtung

und Angaben über ständige Zentrifugierung zu erhalten,

ist noch im Ablauf.