

vorsichtig dem Spaltabschnitt IV und das Röhren bündig

zu POLYMERISATION ZU SYNTHETISCHEN BRIGHT STOCK

unverändert UND ÄHNLICHEN ERZEUGNISSEN siedende Spalt-

terzine mit reichem Ölringgehalt auf 40 bis 45° C unterhält

A) Verfahren Temperaturen vor dem Beginn des Zusatzes

des $AlCl_3$ während synthetische Öle mit verhältnismäßig

niedriger Viskosität (75 bis 95 Saybolt bei 210° F / 98,89° C)

bei einer Polymerisationstemperatur von etwa 100° C er-

zielt werden können, werden Polymerisate mit höherer

Viskosität, die sich zu Bright Stocks usw. verarbeiten

lassen, bei niedrigeren Temperaturen gebildet. Je niedriger

die Temperatur ist, umso weiter schreitet die Polymeri-

sation fort. Die übliche Temperatur liegt bei 20° C, jedoch

wurden verschiedene Versuche bei 0°, 30° und 40° C unter-

nommen. Fahrteel

Bisher ist Bright Stock nur in geringem Umfang

in den 5-1-Rührblasen hergestellt worden. Unter diesen

Umständen ist das Verfahren sehr einfach. Das $AlCl_3$ wird

vorsichtig dem Spaltbenzin während des Rührens hinzugefügt und die erforderliche Temperatur durch Kühlung aufrechterhalten. Es ist ratsam, niedrig siedende Spaltbenzine mit reichem Olefingehalt auf 10 bis 15° C unterhalb der Reaktionstemperaturen vor dem Beginn des Zusetzens des AlCl_3 herabzukühlen. Durch Vornahme der Versuche bei Zimmertemperaturen ist es möglich, das AlCl_3 in die Blasen bei atmosphärischem Druck einzuführen. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Umstand ebenfalls die ständige Polymerisation vereinfacht im Vergleich zur Polymerisation mit hohen Temperaturen.

mit einer Viskositätszahl von 117, einem Gefrierpunkt

B) Einfluß des Aufbaues der Spaltbenzine auf die

Erzeugung von Bright Stock im Vergleich zur Erzeugung

von Luftfahrtöl

werden weitere Einzelheiten über die Eigenschaften dieses Einfluß ist in jeder Beziehung der gleiche wie der, der sich bei der Polymerisation mit hohen Temperaturen herausstellte (siehe unter III B). In dem

selben Verhältnis, wie das Spaltbenzin reicher an Olefinen und ärmer an Aromaten ist, wird ein Bright Stock erzielt, das ein höheres Viskositäts/Temperatur-Verhältnis, einen niedrigeren Conradsonwert und geringere Dichte sowie bessere Farbe aufweist. Im Vergleich zu Motor- und Luftfahrtoelen, die aus demselben Spaltbenzin hergestellt werden, weist das Bright Stock einen etwas niedrigeren Conradsonwert und bessere Farbe auf, trotz seines höheren Molekulargewichtes. So wird z.B. von einem Spaltbenzin aus Balikpapan mit einem Siedepunkt bis zu 280°C ein Luftfahrtoel erzielt (Saybolt Visk. bei $210^{\circ}\text{F} = 91,1\text{ sek}$)

mit einer Viskositätspolhöhe von 111, einem Conradsonwert von 0,17 und einem Farbwert von 2+, wohingegen diese Werte für das Bright Stock auf 117, 0,12 und 2- liegen.

In Aufstellung 8 werden weitere Einzelheiten über die Eigenschaften und Ausbeuten für beide Fälle gegeben.

Die Ausbeute an Bright Stock ist nicht weniger als 70,0 % (Gew.%), die an Luftfahrtoel 57,6 Gew.%, während der

Flammpunkt in beiden Fällen 263°C beträgt. Im B.A.M.-

$\sqrt{98,89^{\circ}\text{C}}$

Aufstellung 8

Oxydationsversuch wiesen beide Öle ein Viskositäts-

HERSTELLUNG VON BRIGET STOCK UND LUFTFAHRTÖL AUS BP- Produkt aus Gessene über 250 Grad, die Vergrößerung SPALTREINZIE

des Verkohungswertes ist in jedem Falle geringer als

Polymerisation zu	Bright Stock	Luftfahrtöl
Bromwert	85,4	
d 15/4	0,761	
Anilinpunkt	46,2	
ASTM-Destillation:		
Stadebeginn	68	
10 %	100	
50 %	191	
90 %	261	
95 %	272	
Stadeende	284	
Polymerisation:		
Temperatur, °C	20	100
AlCl ₃	4,0	4,0
Dauer, Std.	2	2
Ausbeute:		
% der oberen Schicht	55,7	85,8
% Konz. auf d. obere Schicht	77,2	67,1
% Spaltkonz.:	72,2	57,6
Eigenschaften des Öles:		
d 50	35,8	13,1
Visk. Saybolt Union 100° F	2553	881,5
" " 210° F	193	91,1
Viskositätszahl	117	111
Flammpunkt (P.M. cl.) °C	283	263
Farbe (Union)	2-	2
Conradson-Verkohungswert	0,12	0,17
Asche, Ges. %	0,963	0,017
d 15/4	0,868	0,867
Oxydationsversuch:		
Viskositätszahl: 100° F		
vor der Oxydation	4,32	1,47
nach der Oxydation	8,69	3,08
Verhältnis	2,01	2,10
Conradson-Verkohungswert:		
vor der Oxydation	0,21	0,25
nach der Oxydation	0,58	0,93
Zunahme	0,37	0,68

Oxydationsversuch wiesen beide Öle ein Viskositätsverhältnis von gerade über 2,0 auf. Die Vergrößerung des Verkokungswertes ist in jedem Falle geringer als 1,0 und besonders gut beim Bright Stock (0,37). Der Einfluß des Aufbaues des Ausgangsstoffes wird in Aufstellung 9 nachgewiesen, in der die Eigenschaften synthetischer Bright Stocks aus verschiedenen Spaltstoffen verglichen werden. Die Siedeenden der Spaltbenzine waren nicht stets die gleichen - eine Tatsache, die auch einen gewissen Einfluß auf das Ergebnis hat (siehe unter IV C). Zu Vergleichszwecken sind die Eigenschaften des L.C.T.-Penna Bright Stock in der Aufstellung angegeben. Das Bright Stock aus dem Fischer-Paraffin (Viskositätspolhöhe 119, Conradsonwert 0,03) ist ganz besonders gut. Dieses Öle ist auch sehr weitgehend polymerisiert, wie aus seiner Viskosität bei 210° F (252 sek) hervorgeht. Die guten Eigenschaften und die hohe Ausbeute sind auf die Tatsache zurückzuführen, daß

98,89° C

das Fischer-Paraffin aus 100 % paraffinischen Kohlenwasserstoffen vom Bright Stock aus Vaucluse (Frankreich) wasserstoff besteht. Das Bright Stock aus Balikpapan Ausgangsstoffen hat ebenfalls ganz besonders gute Eigenschaften, die wir bereits mit denen eines Luftfahrtoeles, das aus demselben Ausgangsstoff hergestellt wurde, verglichen haben. Das Bright Stock aus Wood-River-Vaseline ist und Paraffingatsch von Herbert Green sind nicht so gut; der stärkste Nachteil der letzteren Ausgangsstoffe liegt aber in der Tatsache, daß sie sehr schwierig zu polymerisieren sind (hoher Hundertsatz an $AlCl_3$ und lange Polymerisationszeit sind notwendig), und ferner die geringen Ausbeuten. Wir stellten bereits fest, daß die Ursache hierzu in dem zu hohen Gehalt an ringförmigen Bestandteilen (Oelbestandteilen) der Ausgangsstoffe liegt und der daraus folgenden Anwesenheit stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Diolefine u. a.) in den Spaltbenzinen. Dies zeigte sich auch klar bei der Herstellung von Motoren- und Luftfahrtoelen. Diese beiden Ausgangsstoffe wurden daher als nicht sehr geeignet

für die Herstellung synthetischer Gole bezeichnet. Die
HERSTELLUNG VOM BRIGHT STOCK AUS VERSCHIEDENEN AUSGANGSSTOFFEN

Spaltbenzin aus Paraffin von La. Conception

Beschickungsgut für die Spaltung Par. Gatsch L. S. Spray Paraffin Dampfdest. Dampfdest.
 gleichen Nachteile, wenn aus dem in Paraffin aus La. Conception aus Par.
 Fischer- + Mucken Conc. Vaseline Gatsch
 Verfahren soap. in Furfural von
 so daß die übliche AlCl₃-Lösung (Hal. Papan Raffinat Polymerisat. Green

Nr. l. d. Beschickungsgutaufst.	25	24	21	22	
Eigenschaften des Spaltbenzins:					
Bromwert	115,4	95,4	102,5	101,0	124,4
d 15/4	0,738	0,761	0,770	0,772	0,752
Siedepunkt °C	42,2	40,2	45,4	37,8	25,4
ASTM-Destillation:					
Siedebeginn	43	68	49	53	47
10 Vol. %	87	109	93	97	85
50	176	191	208	194	143
90	252	261	295	271	198
95	266	272	306	284	210
Siedende	278	284	318	293	221
Polymerisation Nr.					
Temperatur, °C	20	20	20	20	20
% AlCl ₃	4,0	4,0	6	6,0	8,0
Reakt. Std.	4	24	21	24	29
Eigenschaften:					
% Oberschicht	92,0	90,7	83,3	83,0	75,0 L.C.T.
% Konz. auf Oberschicht	84,3	72,2	72,3	59,8	68,8 Panna Br.
% Konz. auf Spaltbenzin	78,7	70,0	84,4	49,6	51,6 Stock
Eigenschaften des Oeles:					
d 50	48,6	35,8	54,8	45,1	46,0 IBC. 7450
Visk. Sayb. Un. 100° F	3360	2393	4081	3350	3002 31,1
" " 210° F	252	193	250	197	180,5 2142
Viskositätszahlhöhe	119	117	111	105	91 156,7
Flammpunkt (P.M. cl.) °C	266	263	254	277	254 104
Farbe (Union)	1	2	3,5	2,5	1,54 266
Conradson-Verkohungswert	0,03	0,12	0,22	0,17	0,07 4,64
Asche, Gew. %	0,00	0,00	-	0,00	0,00 0,98
d 15/4	0,858	0,868	0,877	0,881	0,882 0,30
Auto-Oxydationsversuch:					
Viskositätszahlhöhe 100° F	6,01	4,32	-	6,17	6,64 0,92
vor der Oxydation	13,1	8,69	-	12,2	17,7 0,20
nach der Oxydation	2,13	2,01	-	1,98	2,66 1,48
Rausbotten-Verkohungswert:					
vor der Oxydation	0,06	0,21	-	0,28	0,17 0,04
nach der Oxydation	0,243	0,58	-	1,00	0,79 1,70
Zunahme	0,17	0,37	-	0,72	0,62 0,76

für die Herstellung synthetischer Öle bezeichnet. Die Spaltbenzine aus Paraffin von La Concepcion zeigten die gleichen Nachteile, wenn auch in geringerem Ausmaße, so daß die übliche AlCl_3 -Menge (4 %) für eine Polymerisation bei hoher Temperatur ausreichte. Außerdem enthielt dieses Spaltbenzin sehr viskose Erzeugnisse bei der Aufarbeitung zu Bright Stock (Saybolt Visk. bei 210°F 250 sek), so daß sich eine Ausbeute bis zu 64,4 Gew. % erzielen ließ.

Die Neigung dieser Spaltbenzine, zu vorgeschrittener Stufe zu polymerisieren, die bei den in der Aufstellung 9

gegebenen Ausgangsstoffen sehr starke Unterschiede aufweist, hängt in erheblichem Ausmaße von dem Aufbau der

Spaltbenzine ab. Enthält das Spaltbenzin einen hohen

Hundertatz an Aromaten der kondensierten Art mit wenig

Seitenketten (Naphthalin und Derivate), dann werden

schließlich weniger große Moleküle gebildet, zum mindesten

aber weist das hergestellte Bright Stock einen geringeren

Viskositätswert auf (bei 210°F). Dies ließ sich z.B.

bei den Versuchen mit Spaltbenzin + Naphthalin beobachten
(siehe IV E). Um die in Aufstellung 9 aufgeführten
Versuchsergebnisse richtig beurteilen zu können, muß
beachtet werden, daß die höheren Olefine besser zu großen
Molekülen polymerisieren als die niedrigeren Olefine.
Dies ist daher der Einfluß des Siedebereiches, über den
ebenfalls unter IV C berichtet wird. Das Spaltbenzin
aus La-Concepcion-Paraffin (Furfurol-Raffinat) enthält
einen niedrigeren Hundertsatz an störenden Aromaten als
das aus Balik-Papan-Ausgangsstoffen, Wood-River-Vaseline
und dem Paraffingatsch von Herbert Green. Außerdem ist
das Spaltdestillat hochsiedend, enthält daher also einen
Hundertsatz höherer Olefine, so daß zwei Faktoren, die
die Bildung sehr großer Moleküle begünstigen, vorhanden
sind. Das Spaltbenzin aus dem Fischer-Paraffin (Nr. 25)
enthält überhaupt keine Aromaten, hat aber ein niedrigeres
Siedeende, so daß die Viskosität bei $210^{\circ}/F$ des aus ihm
hergestellten Bright Stock nicht besonders hoch ist.

Aufstellung 9a

BRIGHT STOCKS AUS SPALTENZIN VON LA CONCEPCION (AUS PARAF-
FIN DER LA-CONCEPCION-TURFUROL-RAFFINATION)

Beschickungsgut, Fraktion	-160° C	160-220° C	220-320° C
<u>Eigenschaften:</u>			
Brennwert	141,0	95,2	81,5
d 15/4	0,722	0,773	
Siedepunkt, °C	22,4	43,7	86,2
<u>ASTM-Destillation:</u>			
Siedebeginn, °C	52	162	252
10 Vol.-%	78	190	261
66	102	224	313
Siedende, °C	173	237	324
<u>Polymerisation:</u>			
Temperatur, °C	20	20	20
Zeit, Gew.-%	8	4	4
Dauer, Std.	21	21	5,5
<u>Ausbeute:</u>			
% der Oberschicht	78,0	90,8	93,3
% Konz. auf Oberschicht	85,7	78,1	74,8
% Spaltbenzin	51,0	98,3	69,8
<u>Eigenschaften des Bright Stock:</u>			
E 50	61,0	51,9	64,2
Visk. Sayb. Univ. 210°F (98,89°C)	226	238,5	310,5
100°F (37,78°C)	4758	3559	4504
Viskositätshöhe	98	114	113
Flammpunkt (P.H. cl.) °C	257	280	282
Farbe (Union)	1,5	1,54	4
Conradson-Verkokungsart	0,07	0,15	0,32
Asche, Gew.-%	0,0	0,0	0,0
d 15/4	0,872	0,874	0,878

sehr vollkommenen Abwesenheit der stickstoffhaltigen Aromaten.

Die Viskositätsverhältnisse in der Verkokung.

Es sind besonders die höheren Fraktionen des B.P.-
Spaltbenzins, die Oele niedriger Viskosität ergeben,
weil die störenden Aromaten in den grössten Mengen in
diesen höheren Fraktionen auftreten (siehe I C). Das
geht klar hervor aus dem Versuch in Aufstellung 10
(siehe Seite 109) mit B.P.-Spaltfraktionen. In demselben
Verhältnis, wie das Siedeende der Fraktionen zunimmt,
wird die Viskosität des Bright Stock niedriger. In
Fraktionen aus La-Concepcion-Spaltbenzin aus der Furfurol-
raffination jedoch stellte sich heraus, daß die Viskosität
bei 210° F des Bright Stock im gleichen Verhältnis zu-
nimmt, wie die Siedebereiche der Spaltfraktionen höher
werden (siehe Aufstellung 9a). Die 220-320°C-Fraktion
ergibt ein Erzeugnis mit einer Saybolt Viskosität von
210° F von 310 sek, was nur möglich ist auf Grund der
fast vollkommenen Abwesenheit der störenden Aromaten.
Die Viskositätsverhältnisse im B.A.M.-Versuch,
der in der Aufstellung 9 enthaltenen Bright Stocks, zeigen

Aufstellung 10

BRIGHT STOCKS AUS FRAKTIONEN AUS BALIK-PAPAN-SPLATBENZIN

<u>Spaltbenzin bis zu</u>	<u>100°C</u>	<u>220°C</u>	<u>280°C</u>	<u>310°C</u>
<u>Eigenschaften:</u>				
Brenzwert	171	107	95,4	86,7
d 15/4	0,684	0,729	0,761	0,772
Schmelzpunkt, °C	20,8	34,5	48,2	50,8
<u>15% Destillation:</u>				
Siedebeginn, °C	34	40	68	49
10 Vol. %	51	81	109	92
50	68	127	191	220
90	94	202	261	293
95	-	218	272	303
Siedende, °C	106	228	284	313
<u>Polymerisation:</u>				
Temperatur, °C	20	20	20	20
AlCl ₃ , Gew. %	4,0	4,0	4,0	4,0
Dauer, Std.	24	22	24	24
<u>Ausbeute:</u>				
der Oberschicht	86,3	87,0	90,7	90,8
Konz. auf Oberschicht	74,2	82,2	77,2	73,7
Spaltfraktion	64,0	71,5	70,0	66,9
<u>Eigenschaften des Bright Stock:</u>				
E 50	54,7	42,6	35,8	33,8
Visk. Sayb. Un. 100°F (37,78°C)	4171	3003	2392	2392
215°F (98,88°C)	209	215	193	183
Viskositätspolhöhe	97	114	117	118
Flammpunkt (P.M. cl.) °C	227	235	263	249
Farbe (Union)	1-	14	2-	3,5-
Conradson-Verkokungswert	0,01	0,06	0,12	0,23
Asche, Gew. %	0,00	0,00	0,00	0,01
d 15/4	0,867	0,806	0,868	0,873
<u>BAR-Oxydationsversuch:</u>				
Viskositätseinheit 100°F (37,78°C)				
vor der Oxydation	7,66	5,58	4,32	4,10
nach der Oxydation	24,25	12,68	8,68	10,14
Verhältnis	3,17	2,28	2,01	2,47
Conradson-Verkokungswert:				
vor der Oxydation	0,09	0,13	0,21	0,33
nach der Oxydation	0,30	0,39	0,58	0,93
Zunahme	0,21	0,26	0,37	0,60

(Bright Stock mit Luftanteil)

keine ausgesprochene Reigung und sind im allgemeinen tatsächlich höher als 2,0. In dieser Beziehung sind daher synthetische Bright Stocks dem Penna Bright Stock, das ein Viskositätsverhältnis von 1,48 aufweist, unterlegen; aber die Zunahme der Verkokungswerte ist bei guten synthetischen Bright Stocks sehr niedrig (0,17 und 0,37). Weniger hochwertige Bright Stocks aus Food-River-Vaseline und Herbert Green's Paraffingatsch haben tatsächlich sehr niedrige Ramsbottom-Verkokungszahlen (0,28 und 0,17), weisen aber eine ausgesprochene Zunahme in B.A.M.-Oxydationsversuchen auf - eine Zunahme, die sich ungefähr in der gleichen Höhe bewegt wie beim Penna Bright Stock. Der Verfasser wird sich mit dem B.A.M.-Versuch mit synthetischem Bright Stock unter IV I näher auslassen. Wird weniger durch den Siedebereich als durch die Beschaffenheit des Vorläufigen (siehe I a) und

c) Der Einfluß des Siedeendes auf die Spaltbenzine

(Vergleiche mit Luftfahrtoel) des Bright Stock im allgemeinen

Bei den ersten Versuchen, die sich mit der

Herstellung hoch viskoser Erzeugnisse durch Polymerisation befaßten, wurden hauptsächlich die niedrigeren Olefine verwandt. Es wurden Versuche unternommen, um ein synthetisches Dampfzylinderoel durch Polymerisation bei niedrigen Temperaturen herzustellen, und zwar in der Hauptsache aus Spaltbenzinen mit Siedepunkten bis zu 100°C . Es stellte sich dabei jedoch in der Folge heraus, daß die gesamten Spaltbenzine mit Siedepunkten bis zu etwa 300°C für die Herstellung von Bright Stock Verwendung finden können; später stellte sich dann heraus, daß Feuchtigkeit (oder HCl , je nachdem, wie der Fall liegt) eine wichtige Rolle bei der Polymerisation bei niedrigen Temperaturen spielt. Die Möglichkeit, ein hoch viskoses Erzeugnis aus einem bestimmten Spaltbenzin zu erreichen, wird weniger durch den Siedebereich als durch die Beschaffenheit des Spaltdestillats (siehe I B) und die Anwesenheit von Feuchtigkeit (HCl) bestimmt. Soweit als die anderen Eigenschaften des Bright Stock in Frage

kommen, hat sich herausgestellt, daß der Einfluß des Siedebereiches dem der Polymerisation bei hohen Temperaturen vollkommen gleich ist, d.h. also, in demselben Verhältnis, wie das Siedeende der Spaltfraktion niedriger ist, wird ein Bright Stock erzielt mit niedrigerem Viskositäts-Temperatur-Verhalten, niedrigerem Conradsonwert und besserer Farbe. In Aufstellung 10 werden die Eigenschaften der durch Polymerisation von Spaltbenzinen entstandenen verschiedenen Siedeende ausgewiesen. Aus den schrittweisen Schwankungen dieser Eigenschaften, von denen einige im Diagramm Nr. 1 aufgezeichnet sind, läßt sich ableiten, daß es in der Hauptsache die Bestandteile des B.P.-Spaltbenzins, das oberhalb 280°C siedet, sind, die auf die Viskositätspolhöhe, die Farbe und den Conradsonwert schädlich einwirken und die ferner verantwortlich sind für die Koksbildung nach dem B.A.M.-Versuch. Der Einfluß dieser Bestandteile ist daher gleich dem, der sich bei der Polymerisation mit hoher Temperatur

beobachten ließ. Beim B.A.M.-Versuch hat sich das Viskositätsverhältnis als nicht sehr gleichbleibend herausgestellt und liegt stets über den als Mindestwert von 2,0 geltenden Anforderungen; ein hoher Wert für die aus der Fraktion bis zu 100°C (3,17) stellt sich auch bei Motoröl aus ähnlichen Ausgangsstoffen (siehe Aufstellung 6) heraus. Die Verkokungserhöhung im B.A.M.-Versuch läuft parallel mit der Ramsbottom-Zahl des ursprünglichen Öles und ist erheblich niedriger als bei synthetischem Motor- und Luftfahrtoel.

In Bezug auf die Ausbeute kann beobachtet werden, daß, wie bei der Polymerisation mit hohen Temperaturen, die Ausbeute mit höheren Olefinen höher ist als bei niedrigeren Olefinen; dies tritt in Versuchen, die in Aufstellung 10 aufgeführt werden, nicht so klar in Erscheinung auf Grund des höheren Gehaltes an Nicht-Olefinen in den höheren Fraktionen.

Die Versuche mit Fraktionen aus La-Concepcion-

Aufstellung 11

VERBESSERUNG DES BAM-VERSUCHES DURCH ZUSATZ VON NAPHTHALIN
WAHREND DER POLYMERISATION (SYNTHETISCHES BRIGHT STOCK)

hieraus, das auch die höheren Fraktionen sehr verbessert werden.

Versuch Nr.	F 145	F 169	F 167	F 168
BF-Spaltbenzin: *)				
Brennort		91,0		
Siedebeginn, °C		92		
95 Vol. %		304		
Siedende, °C		311		

Naphthalin-Zusatz: kein Zus. zu Beginn nach 75 min nach 4 Std
 (10 Gew. %)

<u>Eigenschaften:</u>				
Gew. % Oberschicht	81,8	92,0	93,0	92,0
" Konz. auf Oberschicht	75,6	67,3	74,8	72,5
Konzentrat	70,3	61,8	69,6	66,7
(auf Benzin + Naphthalin)				

<u>Eigenschaften des Bright Stock:</u>				
E 50	32,2	27,8	34,9	50,4
Sayb. Visk. 210° F (98,89° C)	173	141	171,5	237
Viskositätszahl	119	104,5	109	114
Conradson-Verkokungsart	0,19	0,34	0,24	0,34
Farbe (Union)	2,5	3	2,54	3,54
Schmelzpunkt (P. T. at.) °C	235	263	249	283

<u>BAM-Oxydationsversuch:</u>				
Viskositätszahl 100° F (37,78° C)				
vor der Oxydation	4,61	3,73	4,71	6,84
nach der Oxydation	9,00	6,47	7,69	11,25
Verhältnis	2,25	1,73	1,63	1,70
Verkokungsart:				
vor der Oxydation	0,25	0,31	0,28	0,28
nach der Oxydation	0,80	0,86	0,82	0,80
Zunahme	0,55	0,55	0,54	0,52

<u>Eigenschaften:</u>				
Durchschnittl. Molekulargewicht	1057	785	842	1124
n _D ²⁰	1,4858	1,4995	1,492	1,4898
n _D ^{20/4}	0,8850	0,8855	0,8835	0,8738
n _D ²⁰	0,3309	0,3319	0,3319	0,3308
Anilinpunkt, °C	133,6	116,7	125,0	130,2
1 C in aromatischen Ringen	-	18	15	-
1 C in naphthalinischen Ringen	-	0	0	-
1 C in Paraffinketten	-	32	85	-

*) Durch Spalten von C.H.-Sprühparaffin + 2-Kuchen gewonnen.

Spaltbenzin wurden bereits unter IV B erwähnt (siehe auch Aufstellung 9a). Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß auch die höheren Fraktionen sehr gut polymerisieren im Gegensatz zu den höheren Fraktionen aus E.P.-Spaltbenzin. Die letzteren enthalten gewisse Aromaten, die die Bildung größerer Moleküle verhindern. Ein gleicher Vorgang ließ sich beobachten, wenn Naphthalin zugesetzt wurde (siehe IV D).

D) Die Wirkung der Zusetzung von Naphthalin während der Polymerisation

In Anbetracht der günstigen Wirkung, die einige Aromatenkohlenwasserstoffe und Aromatenextrakte auf das Viskositätsverhältnis synthetischer Motorenoele ausüben im B.A.M.-Versuch (siehe Bericht von Dr. Coltof Nr. 6386 vom 16.9.1936) bemühten wir uns, die Bildung derartiger Aromaten während der Polymerisation zu verursachen durch die Zusetzung von Naphthalin, um dadurch synthetisches

Bright Stock zu erzielen, das den Anforderungen des B.A.M.-Versuches entspricht. Es ließ sich auch denken, daß Aromaten mit wenigen Seitenketten zu diesem Zweck notwendig wären; die besten Ergebnisse wurden erwartet von einem Verfahren, das in der Zusetzung von Naphthalin bestand an einem Punkt, bei dem die Polymerisation bereits in gewissem Umfange fertig war. Zu Vergleichszwecken wurden die folgenden vier Versuche ausgeführt:

- 1) Mit Belik-Papan-Spaltbenzin bis zu 300°C drei Stunden lang mit 4 % AlCl_3 ;
 - 2) Wie 1, jedoch mit B.F.-Spaltbenzin + 10 Gew. % Naphthalin;
 - 3) Wie 1, 10 Gew. % Naphthalin (in Dekalin gelöst) nach 75 Minuten langer Polymerisation zugesetzt;
 - 4) Wie 1, 10 Gew. % Naphthalin (in Dekalin gelöst) nach vierstündiger Polymerisation zugesetzt.
- (d.h. am Ende).
- Aufstellung 11 gibt die Ergebnisse der vier

Versuche. Diese zeigen, daß im Gegensatz zu dem, was erwartet wurde, das Naphthalin in allen drei Fällen günstige Wirkung hat; während das Viskositätsverhältnis des Bright Stock ohne Naphthalin bei 2,25 lag, wurde ein niedriger Wert von 1,73, 1,63 und 1,70 erzielt, und die Verkokungszunahme war in allen vier Fällen genau die gleiche. (Wie die obige Tabelle zeigt) erheblich größer in Beiden anderen Eigenschaften des Bright Stock in Aufstellung 11 läßt sich etwas Auffälliges feststellen: Je später das Naphthalin nach Beginn des Versuches zugesetzt wird, umso höher ist das Molekulargewicht und die Viskosität des erzielten Bright Stock. Offensichtlich hat das Naphthalin während der Polymerisation eine hemmende Wirkung auf die Bildung sehr langer Ketten auf Grund der großen Anzahl von Angriffspunkten. Haben sich jedoch diese langen Ketten einmal gebildet, dann bewirkt das Naphthalin eine besondere Zunahme der Viskosität und des Molekulargewichtes (2,37 sek Saybolt bei 210° F und 1124).

Auf Grund der Unterschiede in der Anfangsviskosität der vier Bright Stocks bleibt zweifelhaft, ob das Naphthalin, das mit dem Spaltbenzin polymerisierte, tatsächlich in allen Fällen im B.A.M.-Versuch eine die Oxydation hemmende Wirkung ausübt; denn bei den drei Bright Stocks mit Naphthalin wird die absolute Viskositäts-erhöhung (wie die anfängliche Viskosität) erheblich größer in demselben Verhältnis, wie das Eintreten des Naphthalin in das Verfahren später erfolgt. Diese stärkere Erhöhung wird im Viskositätsverhalten nicht offensichtlich. Die Zuzugung eines Aromaten (oder eines Aromatenextraktes) zum fertigen Öl ist andererseits fraglos extraktionshemmend, da die anfängliche Viskosität sich durch diesen Zusatz nicht sehr verändert, und es hat sich im Indiana-Versuch herausgestellt, daß nicht nur die Viskositäts-erhöhung, sondern auch der Säurewert und die Verseifungszahl günstig beeinflusst werden (siehe Bericht Nr. 6386 vom 16.9.1936).

~~Allyl-Kette und Polymerisationsstadium~~

Es ist auch zu beachten, daß die Eigenschaften

Synthetischer Bright Stock wurde nur in
aller Bright Stocks, die in der Aufstellung 11 enthalten

geringen Umfange aus Spaltbenzinen hergestellt, die
sind, wesentlich verbessert worden wären, insbesondere

keiner Vorbehandlung bedurften. Ungefähr 4 % Allyl ist
im Hinblick auf ihren Conradsonwert und Farbe, wenn die

erforderlich in den kleinen Körnern mit schreckes
über 280° C siedenden Bestandteile zuerst aus den

Körnern. Es besteht aber die Möglichkeit, daß der Poly-
B.P.-Spaltbenzinen entfernt worden wären.

Verarbeitung mit hohen Temperaturen diesen Standes

In den Versuchen in Freital im Rückstands-

erhalten durch Freitaler-Durchschnitts-Behandlung
prüfmotor (Schreiben der Hauptgeschäftsstelle Nr. 2059

bedeutet mit diesem der Bericht, eine sehr hohe Schmier-
vom 15.2.1937) wurde dem synthetischen Bright Stock

verteilung zu verursachen und damit die Schleimentfernung
eine stärkere Schmierfähigkeit bei hohen Temperaturen

durch Absetzen mehr schneller zu gestalten. Man wurde
zugestanden als dem Banna-Bright Stock. Vielleicht

bereits Untersuchungen vorgenommen, um festzustellen,
bietet die Zusetzung von Naphthalin während der Herstellung

inwiefern diese Umstände durch Zentrifugieren, verleiht
ein angebrachtes Mittel zur weiteren Verbesserung des

werden können.
synthetischen Bright Stock.

Bei den älteren Versuchen dauerte die Poly-

e) AlCl_3 -Menge und Polymerisationsdauer

Synthetischer Bright Stock wurde nur in geringem Umfange aus Spaltbenzinen hergestellt, die keiner Vorbehandlung bedurften. Ungefähr 4 % AlCl_3 ist erforderlich in den kleinen Rührgefäßen mit senkrechtem Rührwerk. Es besteht aber die Möglichkeit, bei der Polymerisation mit hohen Temperaturen diesen Hundertsatz erheblich durch kräftiges Durchmischen herabzusetzen. Jedoch hat dieses den Nachteil, eine sehr feine Schlammverteilung zu verursachen und damit die Schlamm Entfernung durch Absitzen sehr schwierig zu gestalten. Nun wurden bereits Untersuchungen vorgenommen, um festzustellen, inwieweit diese Umstände durch Zentrifugierung verbessert werden können.

Bei den älteren Versuchen dauerte die Polymerisation stets 24 Stunden, aber mit B.-P.-Spaltdestillaten und anderen guten Spaltbenzinen kann die Dauer mit den- selben Ergebnissen auf 4 Stunden vermindert werden.

Höhere Hundertsätze an AlCl_3 und längere Polymerisationszeiten waren erforderlich für Spaltbenzine aus Dampfdestillaten von Herbert Green's Paraffingatsch und Wood-River-Vaseline (siehe Aufstellung 10, Abschnitt IV B), desgleichen für die Spaltbenzine aus Paraffin aus La-Concepcion-Furfurolraffinat, da diese Spaltbenzine sehr schwankende Mengen an Diolefinen enthalten.

F) Aktivität des Aluminiumchlorids

Technisches AlCl_3 ist aktiv genug für die Polymerisation zu Bright Stock, genau so wie es dies auch zur Polymerisation mit hohen Temperaturen ist. Für die meisten Versuche wurde ein Erzeugnis der Defa (I.G.-Farben) verwendet, nachdem es zuvor in einer Kugelmühle gemahlen worden war. Gelegentlich wurde beobachtet, daß ein Zusatz an gemahlenem AlCl_3 weniger aktiv war wie sonst üblich; diese Ungleichheit wurde

jedoch bei der Herstellung von Bright Stock aus B.P.-
Spaltbenzin kaum bemerkt. Die geringere Aktivität
dieses AlCl_3 -Zusatzes konnte nur entdeckt werden durch das
um ein wenig langsamere Abnehmen im Bromwert der oberen
Schichten während des ersten Teiles des Polymerisations-
verfahrens. Dieser Vorgang hat jedoch auf die end-
gültige Ausbeute und die Viskosität des Bright Stock's
nur unwesentlichen Einfluß. Um derartige Unterschiede
auffinden zu können, ist es wichtig, die Versuche so
gleichförmig wie irgend möglich auszuführen. In diesem
Zusammenhang ist von besonderer Wichtigkeit die vorhandene
Wassermenge (HCl).

G) Die Einwirkung von Wasser (HCl) auf das Ausmaß
der Polymerisation

Wie bereits in Abschnitt III F festgestellt,
war kein besonderer Wasserzusatz notwendig, wenn in
geringen Umfange gearbeitet wurde und wenn das Spaltbenzin

bei 100° C polymerisiert wird. Wahrscheinlich enthält die Eisenwandung der Destillationsblase, die leicht hygroskopisch ist, auf Grund der Bildung von Ferrochlorid stets genügend Feuchtigkeit, um die Möglichkeit einer vollständigen Polymerisation bei hohen Temperaturen zu gewährleisten. Bei 20° C jedoch ließ sich eine beschleunigende Wirkung des Wassers verschiedentlich beobachten.

Zum Zwecke von Patentuntersuchungen wurde eine Versuchsreihe in Glasballons angestellt, wobei ständig mit 2000 g Spaltbenzin und 80 g (4 %) AlCl_3 gearbeitet wurde, aber mit stets verschiedenen Wassermengen. Das überraschende Ergebnis zeigte, daß selbst bei Zusetzen einer Wassermenge von 30 Gew.%, bezogen auf AlCl_3 , sich immer noch eine beschleunigende Wirkung beobachten ließ. Eine derartige Wassermenge reicht aus, um 70 % des AlCl_3 umzuwandeln. War kein Wasser vorhanden, dann fand keine Polymerisation statt. Dieser Umstand ließ sich allerdings nur in Glasballons und nicht in Eisendestillationsblasen feststellen.

Die am meisten ausgesprochene Beschleunigung trat ein bei dem Zusatz von etwa 0,08 % (Gew.%) Wasser, bezogen auf das Spaltbenzin. Alle Versuche, in denen Bright Stock hergestellt wird, werden daher mit getrocknetem Spaltbenzin durchgeführt, dem zuerst AlCl_3 , später 0,08 Gew.% H_2O (d.h. 2,0 Gew.% vom AlCl_3) hinzugefügt wird. In neueren Versuchen hat sich gezeigt, daß Salzsäuregas zum mindesten eine gleich große Beschleunigungswirkung wie Wasser hat. Daraus erhellt, daß die Wirkung des Wassers allein auf der Bildung von HCl durch Reaktion mit dem AlCl_3 beruht.

H) Wärmewirkung der Polymerisation bei niedrigen Temperaturen

Im Hinblick auf die Durchführung dieser Polymerisation in größerem Umfang war es wichtig, zu erkennen, welche Reaktionswärme pro kg Spaltbenzin erzeugt wird.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die vollkommene Polymerisationsreaktion 4 Stunden beansprucht, war es angegeben mit 1000 kcal/mol; diese Werte sind aus Wärme-chemischen Angaben von Kossini und Kistner

unpraktisch, die Wärme in der üblichen Weise unter Zuhilfenahme eines Kalorimeters zu messen. Die Reaktion wurde daher in einem Glasflacon mit Rundboden durchgeführt, der bei Zimmertemperatur sich in einem großen Wasserbad befand. 4 g AlCl_3 und danach 0,08 g Wasser wurden in das Spaltbenzin eingebracht (B.P.-Benzin mit einem Siedepunkt von etwa 310°C , Bromwert 91,0); die Temperatur wurde in der Zwischenzeit sorgfältig gleichbleibend gehalten und der Umgebungsluft durch Eiszusatz von einer Temperatur von etwa -2°C angeglichen. Aus der Menge und der Temperatur des zugesetzten Eises und der Endtemperatur (d.h. der Umgebung) konnte die freigesetzte Wärme berechnet werden. In Vergleichsversuchen stellte sich heraus, daß sie 129 und 131 kcal. pro kg Spaltbenzin betrug, d.h. im Durchschnitt etwa 130 kcal./kg. [†])

[†]) In einer kürzlich herausgegebenen Abhandlung von Paul J. Flory (J. Am. Chem. Soc. 59, 241 [1937]) werden die Polymerisationswärmen für alle Mono-Olefine angegeben mit $-23,1$ kcal/mol; diese Werte sind aus Wärme-chemikalischen Angaben von Rossini und Kistiakowsky berechnet worden. Für Spaltdestillat mit einem Bromwert von 91,0 bestimmten wir tatsächlich 130 kcal/kg, d.h. genau 23 kcal/mol.

Bei diesen Versuchen wurde beobachtet, daß die größte Eismenge unmittelbar nach Einführung der 0,08 % Wasser zugesetzt werden mußte (zwischen 40 und 80 Minuten nach Versuchsbeginn), wohingegen 50 Minuten nach dem Wasserzusatz keine Wärme mehr frei wurde. Natürlich beziehen sich diese letztgenannten Zahlen nur auf die Versuche in kleinem Ausmaß und können daher nicht für Versuche im größeren maßgeblich sein. Sie lassen jedoch erkennen, daß die gesamte Wärme in einer sehr kurzen Zeitspanne erzeugt werden kann, nämlich nach der Zusetzung des ~~Wassers~~. Durch Hinzufügen des Wassers oder des AlCl_3 in sehr kleinen Mengen wird es möglich sein, die Wärmeentwicklung über lange Zeitspannen zu verteilen.

1) Anwendung des synthetischen Bright Stock's

Der Verfasser hat sich bereits auf die Tatsache bezogen, daß die vollkommen gespaltenen Destillate sowohl wie die Fraktionen aus ihnen für die Herstellung

von Bright Stock Verwendung finden können. Diese Spaltbenzine können daher entweder zu Motoröl oder zu Bright Stock aufgearbeitet werden, wobei der einzige Unterschied in der Polymerisation mit niedrigen Temperaturen besteht, so daß dieselbe Ausrüstung zur Polymerisation und Aufarbeitung wie bei der Polymerisation mit hohen Temperaturen benutzt werden kann. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die Herstellung von Bright Stock in einem Verfahren mit ununterbrochenem Arbeitsverlauf weniger Schwierigkeiten bereiten, als die Polymerisation bei hohen Temperaturen, da sie unter atmosphärischen Drücken durchgeführt werden kann, wodurch der Zusatz von $AlCl_3$ erleichtert wird.

a) Vergleich mit Penna Bright Stock

Nachstehend werden die Eigenschaften eines L.C.T. Penna Bright Stock mit einem synthetischen Bright Stock, das aus E.P.-Spaltbenzin mit einem Siedepunkt von

280° C hergestellt worden ist, verglichen (Ausbeute:

70 Gew.%, bezogen auf das Spaltbenzin).

	Synthet. Bright Stock (aus B.P.- Benzin)	Penna Bright Stock
Stock enthält in der Tat mehr als 50% des Penna Bright Stocks, was sich aus den folgenden Eigenschaften ergibt:		
E 50	35,8	31,1
Wsk. S.U. 210° F (98,89° C)	193	150,7
" " 100° F (37,78° C)	2393	2142
Viskositätspolhöhe	117,5	104
Flammpunkt (P.M., cl.) °C	263	260
Farbe (Union)	2-	4,5+
Conradson Kohle	0,12	0,90
Asche, Gew.-%	0,00	0,00
d 15/4	0,868	0,892
<u>B.A.M.-Oxydationsversuch:</u>		
Viskositätseinheit 100° F (s.ob.)		
vor der Oxydation	4,32	4,19
nach der Oxydation	8,69	6,20
Verhältnis	2,01	1,48
<u>Ramsbottom Kohle:</u>		
vor der Oxydation	0,21	0,94
nach der Oxydation	0,58	1,70
Zunahme	0,37	0,76
Volle Filmbildungstemp. °C	312	295
(Berechnet aus analyt. Dampfdest.)		

Die analytische Dampfdestillation dieser beiden

Oele ist im Diagramm Nr. 2 gezeichnet. Das synthetische

Bright Stock zeichnet sich aus durch einen sehr niedrigen

Conradsonwert und geringe Zunahme in der Neigung, während

des B.A.M.-Versuches Kohle zu bilden; außerdem ist das

Viskositäts/Temperatur-Verhältnis erheblich höher,
sowie auch die Viskosität bei 210°F (1) (bei gleichem
Flammpunkt). Das aus B.P.-Spaltbenzin gewonnene Bright
Stock enthält in der Tat mehr Rückstandsbestandteile
als das Penna Bright Stock, was sich aus den Dampf-
destillaten in Diagramm 2 erkennen läßt. Die Farbe des
synthetischen Bright Stock's ist heller, hat aber nicht
die grüne Fluoreszenz des Penna Bright Stock.

Penna Bright Stock wird synthetischen Luftfahrt-
ölen hauptsächlich zum Zwecke der Herabsetzung des
Viskositätsverhältnisses im E.A.M.-Oxidationsversuch
unter den Höchstwert von 2,0 zugesetzt; denn Penna

Bright Stock selbst hat das sehr niedrige Verhältnis 1,48.

In dieser Beziehung kann synthetisches Bright Stock das
Penna Bright Stock nicht ersetzen, da das Viskositäts-
verhältnis sowohl des synthetischen Luftfahrtoeles als
auch des synthetischen Bright Stock's oberhalb von 2,0

oder gerade auf der Grenze liegt. In jeder anderen

1) $98,89^{\circ}\text{C}$

Beziehung hat das synthetische Bright Stock bessere Eigenschaften, wobei der Wert des Viskositätsverhältnisses im B.A.M.-Versuch als Prüfwert für das Verhalten des Oeles im Motor als zweifelhaft angesprochen werden muß (siehe Abschnitt VIII H).

Beim Vergleichen einer Mischung aus synthetischem Oel + Penna Bright Stock und synthetischem Oel + synthetischem Bright Stock fand die Delft Proefstation heraus, daß sowohl im Deutz-Dieselmotor als auch im Deutz-Benzinmotor die Unterschiede in Bezug auf das Ringkleben und die Kohleablagerung in den Kolbenringnuten zu geringfügig ist, um einen positiven Unterschied feststellen zu können, trotzdem beide Mischungen erheblich besser waren als derartige handelsübliche Oele wie z.B. Aeroshell, Mittel und Schwer, Aero Oel L.H.12 (V.O.C.), Rotstreifoel (V.O.C.) (siehe Abschnitt VIII I). In England sind, soweit als und bekannt, Motorenversuche nur mit synthetischem Oel + Penna Bright Stock durchge-

Verklebungswert oder eine größere Verklebungsfähigkeit
führt worden, also nicht mit vollkommen synthetischen

(siehe Abschnitt IV B).

Oelen. Genauere Angaben wurden durch die Versuche im

BMW-Motor erhalten, wobei es sich herausstellte, daß

b) Zusatz zu extrahierten Oelen

das B.P.-Syntholub beginnendes Ringkleben nach etwa

100 Stunden verursachte und daß dasselbe Syntholub +

Penna Bright Stock bereits nach 70 Stunden zum Ring-

kleben führte. Zur Beurteilung des Verhaltens im

Motor ist daher der Zusatz von Penna unter keinen not-

wendig, wahrscheinlich sogar unerwünscht.

Weiter stellte sich heraus, daß es möglich

ist, synthetisches Bright Stock zu synthetisieren,

das ein nicht zu niedriges Viskositäts-Temperatur-Verhältnis

aufweist, so z.B. zu extrahierten Oelen, in solchen

Derartige Bright Stocks weisen ein Viskositätsverhältnis

von 1,6 bis 1,7 auf und haben im Vergleich zu syntheti-

chem Bright Stock, das aus demselben Spaltbenzin ohne

Naphthalin hergestellt ist, keinen höheren Ramsbottom-

Verkokungswert oder eine größere -Verkokungszunahme

(siehe Abschnitt IV D).

b) Zusatz zu extrahierten Oelen

Eines der Verwendungsgebiete von Bright Stock,

das sich zu einer gewissen Bedeutung entwickeln kann,

besteht in seiner Zumischung zu dünnen Naturoelen (d.h.

in erster Linie zu Destillatoelen), bis die gewünschte

Viskosität erreicht ist. Es ist nicht unmöglich, daß

sich Luftfahrtoele erzielen lassen durch Zusatz von

synthetischem Bright Stock zu schwereren Destillatoelen,

die ein nicht zu niedriges Viskositäts/Temperatur-Verhalten

aufweisen, so z.B. zu extrahierten Oelen. In solchen

Fällen ist das höhere Viskositätsverhältnis des syntheti-

schen Bright Stock im B.A.M.-Versuch ohne Bedeutung, da

die Naturoele selbst ein sehr niedriges Verhältnis auf-

weisen.

Wir haben über diese Verwendung sehr wenig Angaben. Trotzdem wir einige Mischungen aus La-Concepcion-Furfurolraffinaten und synthetischen Bright Stocks (siehe Schreiben 15642 vom 25.10.1935) hergestellt haben, können weder die in Amsterdam hergestellten Raffinate noch die synthetischen Bright Stocks als hierfür maßgeblich betrachtet werden. Diese Versuche sind daher, sobald als Shell Haven eine geregelte Erzeugung aufnimmt, zu wiederholen und dann besonders mit synthetischem Bright Stock, das aus vollkommen vercracktem Benzin mit einem Siedepunkt bis zu 230° C und aus einem geeigneten Rohstoff hergestellt ist.

C) Dampfzylinderoel

Auf die Wichtigkeit eines guten Dampfzylinderoeles wurde gelegentlich im Jahre 1934 von Mr. Heitmann hingewiesen, und auch Den Haag betrachtete diese Angelegen-

heit als wichtig genug, um Polymerisatole in dieser Beziehung zu untersuchen. Die wichtigste Eigenschaft eines Dampfzylinderoeles ist seine Filmbildungsfähigkeit, danach kommt seine Neigung zur Kohle- und Asphaltbildung, die so niedrig als irgend möglich sein sollte. In dem Heitmann-Verharzungsversuch (nach der in Amsterdam vorgenommenen Abänderung) bei 250°C verhalten sich die synthetischen Motorenoele mit E 50 = 10 durchaus zufriedenstellend; der Hundertsatz an Kohle im Rückstand nach dem Versuch ist gleich Null, der Hundertsatz an Asphalt ist sehr geringfügig (siehe Aufstellung Nr. 5). Jedoch müßten die Dampfzylinder (1) eine wesentlich höhere (2) Viskosität haben und sollten Temperaturen von 250°C mit günstiger Beständigkeit aufweisen; bei derartigen Oelen wird also der Verharzungsversuch bei 320°C für 1,5 Stunden durchgeführt.

1) Hier dürfte wohl das Wort "Oel" vergessen sein.

2) (E 100 von 4 bis 7) das ist ebenfalls außerordentlich

Zwei synthetische Öle mit E 50 = 10, die aus der Polymerisation von Spaltbenzin (bis zu 300° C) aus rumänischem P.O.D. + B.B.-Paraffin (Ausgangsstoff Nr. 3 im Anhang I) und aus nach Edeleanu fraktionierten, gleichartigen Spaltbenzin (150-300° C) hergestellt waren, wurden weiter mit Dampf auf etwa E 100 = 5 konzentriert. Der Heitmann-Versuch bei 250 320° C ergab sicher Werte für die Kohle- und Asphaltbildung, die sich in derselben Reihe bewegten wie die Werte für Gloriol L.L. (B 6), die Filmbildungstemperaturen jedoch waren erheblich niedriger (260-285° C bzw. 336° C).

Auch ein Polymerisat aus Spaltbenzin mit einem Siedepunkt bis zu 100° C aus dem Ausgangsstoff Nr. 3 (der bei 30° C mit 5 % $AlCl_3$ erzielt wurde) wies nach der Konzentrierung auf E 100 = 7,5 nur eine Filmbildungstemperatur von 280° C auf. Es kann noch hinzugefügt werden, daß nur ein Isobutenpolymerisat einen vollen Film über 300° C ergab und gleichzeitig außerordentlich

niedrige Asphaltbildungswerte; dieses Erzeugnis war jedoch sehr viskos (Saybolt Visk. 210° F (1) = 1958 sek), so daß es nicht möglich war, die Viskosität bei 100° F (2) zu bestimmen. Für praktische Verwendung ist dies Erzeugnis also nicht geeignet. Seit Januar 1935 sind keine weiteren Versuche unternommen worden, um ein synthetisches Öl mit hoher Filmbildungsfähigkeit herzustellen, da an Dampfzylinderölen nur geringe Nachfrage herrschte. Wenn aber die Eigenschaften der heutigen synthetischen Bright Stocks untersucht werden, dann können wir feststellen, daß der seinerzeit erstrebte Zweck heute nahezu erreicht ist. In der nachstehenden Aufstellung werden die Eigenschaften der früher hergestellten Öle mit Gloriol L.L. (B 6) verglichen und ferner mit einem heutigen synthetischen Bright Stock, das aus B.P.-Spaltbenzin hergestellt wurde.

1) $98,89^{\circ}$ C
2) $37,78^{\circ}$ C

Via aus den analytischen Hauptdestillation

in Diagramm Nr. 3 hervorgeht, das das Antikarben

Geschickungsgut run.Pac. P.O.D. 4 BP-Paraf. Isobuten - Salik Papan
fln (Nr. 3) → A-Ruchen

Spaltfraktion, °C	bis zu 300° C	150-300° C Ed.-Beh.	bis zu 100° C	-	Gloriol LL (86)	bis zu 280° C
100	5,1	4,5	7,5	-	7,2	-
50	-	-	73,3	-	71,3	45,7
visk. bei 210° F (98,89° C)	177	154	270	1958	252	235,5
" " 100° F (37,78° C)	2800	1915	5807	-	5842	3103
Viskositätszahl	115	114	100	-	96	118
Siedepunkt (P.D./cl.) °C	290	316	270	-	280	280
Conradson-Verkohungszeit	-	-	-	0,02	3,1	0,13
d 15/4	-	-	0,868	0,901	0,905	0,886

allerdings erhebliche Unterschiede, die sich

Heilmann-Verharzungsversuch:

(90 min. bei 320° C)						
Verdampfungsverlust, Gew. %	39	36	52	43,5	25	38
Lehle im Rückstand, " "	14	22	11	3	21	16,5
Asphalt im Rückstand, " "	23	7,5	21	4	15	7,5

Heilmann-Filmbildungsversuch:

erste Ansätze	370	376	374	392	420	-
voller Film	280	285	280	316	325	(324)

nach dem Heilmann-Versuch bei 120° C bei 100° C (333) (berechnet aus anal. Dampfdest.)

Wie aus den analytischen Dampfdestillaten in Diagramm Nr. 3 hervorgeht, ist der synthetische Bright Stock P 125 VII genau so wenig flüchtig wie Gloriol LL, so daß die aus dieser Dampfdestillation berechnete Filmtemperatur praktisch gleich ist (324° bzw. 333° C). Ihre chemische Beschaffenheit zeigt allerdings erhebliche Unterschiede, die sich in den Conradsonwerten (0,13 bzw. 3,1) erkennen lassen, im Hundertsatz an Kohle und an Asphaltbildung im Rückstand nach dem Heitmann-Versuch bei 320° C und ferner in der Viskositäts-/Temperatur-Abhängigkeit (118 bzw. 96). Auf Grund seines höheren Viskositäts-Temperatur-Verhaltens hat das synthetische Bright Stock den Vorteil, bei normalen Temperaturen dünner zu sein. Es muß jedoch erwähnt werden, daß die Destillationskurve des synthetischen Oeles sehr langsam im Vergleich zu der des Gloriol absteigt. Dies mag ein Anzeichen dafür sein, daß das synthetische Bright Stock eine stärkere Neigung als das

Gloriol aufweist, sich bei 350 ° C zu zersetzen.

Die Unterschiede im chemischen Aufbau werden noch offensichtlicher bei den höchsten molekularen Bestandteilen. Das ist aus der untenstehenden Aufstellung ersichtlich, in der ein hoher Vakuumrückstand an Gloriol mit drei nacheinander folgenden Fraktionen verglichen wird, die mit Propan aus einem hohen Vakuumrückstand an synthetischem Bright Stock niedergeschlagen worden sind. Der für diese Untersuchung benutzte synthetische Bright Stock ist nicht genau derselbe wie der oben erwähnte P 125 VII, wurde aber aus demselben E.P.-Destillat hergestellt. Die Eigenschaften dieses Bright Stock TMC 8225 werden ebenso in der nachfolgenden Aufstellung erwähnt.

Die schwerste Propanfraktion (Nr. 1) aus synthetischem Bright Stock hat bei ungefähr dem doppelten Molekulargewicht immer noch einen niedrigeren Conradsonwert als der hohe Vakuumrückstand aus Gloriol (0,34 bzw.

7,1) und ebenfalls eine ausgesprochen niedrige Viskosität

(0,871 und 0,926). Die Propanfraktion (Nr. 1) ist nur

5,3 Gew.-% des Bright Stock und stellt den schwersten

	Gloriol LL Hochvakuum Synth.		Propanfraktionen aus synthet.			
Teil der, mit anderen Sorten	rückstehend Dr. Stock aus Gl. LL TMC 8225		Bright Stock TMC 8225			
	1	2	3			
Gew.-% auf unpräpariert. keine Bestandteile, deren Conradswert						
Erzeugnis	100	22,5	100	5,3	4,1	20,1
d 15/4	0.905	0.926	0.870	0.871	0.868	0.866
Visk. Sayb. 100° F (37,78° C)	5842	-	2971	16050	5743	4140
" 210° D (98,89° C)	252	-	228	580	370	285
Viskositätspeilhöhe	96	-	118	etwa 123	117	117
Schmelzpunkt (P. H. 1) °C	288	-	304	-	-	-
E 50	71,3	-	43,1	-	-	-
E 100	7,2	-	-	15,8	-	8,1
Conradson-Verkohlungsrest	13,1	7,1	0,11	0,34	-	-
Durchschnittl. Molekulargew.	-	1300	-	2440	1860	1603
Filmbildungstemperatur, °C	333	377	-	>336	-	365
(gen. H. Maltmann) (berechn.) (bestimmt)				(berechnet)		(bestimmt)

7,1) und ebenfalls eine ausgesprochen niedrige Dichte (0,871 und 0,926). Die Propanfraktion (Nr. 1) ist nur 5,3 Gew.% des Bright Stock und stellt den schwersten Teil dar, mit anderen Worten, das synthetische Bright Stock enthält keine Bestandteile, deren Conradsonwert höher als 0,4 wäre. Die Menge der schwersten Propanfraktion war zu gering, um eine Bestimmung der vollen Filmtemperatur durchführen zu können. Daher ist diese Eigenschaft nicht bekannt und kann deswegen aus der analytischen Dampfdestillation nicht genau berechnet werden, weil sie oberhalb von 335°C liegt. Für die Fraktion Nr. 3 wurde sie mit 365°C tatsächlich festgelegt. Unter den heute hergestellten Bright Stocks wurde nur derjenige aus B.P.-Spaltdestillat gewonnene mit Gloriol II verglichen. Es ist jedoch bekannt, daß Spaltbenzine, die sehr reich an Olefinen sind (d.h. aus weißem Paraffin oder Paraffingatsch von Fischer-

Verfahren), viel weiter polymerisieren auf Grund der Abwesenheit störender Aromaten in höheren Fraktionen und deswegen Bright Stocks mit einem höheren durchschnittlichen Molekulargewicht ergeben. Die Bright Stocks aus den Paraffinen von La Concepcion (siehe Aufstellungen 9 und 9a) sind ebenfalls merklich dicker als die aus B.P.-Paraffinen. Durch Herabsetzung der Polymerisationstemperatur auf -10°C können noch bessere Ergebnisse erzielt werden. Außerdem polymerisieren höhere Olefine zu weit größeren Molekülen als niedrigere Olefine, so daß durch das Polymerisieren von Spaltfraktionen es zweifellos möglich ist, Dampfzylinderoele mit einer sehr hohen Filmbildungstemperatur zu erzielen. Aber die höheren Olefine ergeben Polymerisationserzeugnisse, die einen höheren Hundertsatz an Kohle im Edtmann-Versuch bei 320°C ergeben. Das Isobutenpolymer in der Aufstellung auf Seite 139 bildete nur 3 % Kohle, die Spaltfraktion bis zu 100°C 41 % und die Edeleanu-Fraktion ($150-300^{\circ}\text{C}$)

22 %. An dieser Stelle sei erwähnt, daß ein besonders hoch molekulares Polymerisat aus einer Spezialfraktion (150-156° C bei 15 mm) aus weißem B.P.-Baraffin (356 sek Saybolt bei 210° F (1)) sogar 44 % Kohle ergab.

Über die Wirkung des Hundertsatzes an Kohle auf das Verhalten des Bright Stock im Dampfzylinder ist jedoch sehr wenig bekannt.

Als letzte Möglichkeit zur Erzielung hoch molekularer Erzeugnisse mit gleichzeitig großer Beständigkeit ist zu erwähnen die Zusetzung von Naphthalin gegen Ende der Polymerisation und, falls nötig, Erhöhung der Temperatur. Der Zusatz von Naphthalin ruft eine besonders starke Zunahme des Molekulargewichtes und allenfalls ein etwas beständigeres Erzeugnis hervor, da das Zusatzprodukt gesättigt ist.

Wir müssen der Tatsache Aufmerksamkeit schenken, daß in Bezug auf Laboratoriumsversuche keine praktischen Angaben über Dampfzylinderoele vorhanden sind. Falls und wenn

die Erforschung wieder aufgenommen wird, werden besondere,
praktische Versuche im Dampfzylinder notwendig sein.