

Abchnitt VI

lassen, aufweisen, die etwas höhere Siedepunkte der C₁₂-Fraktion

ERGEBNISSE MIT VERSCHIEDENEN AUSGANGSSTOFFEN

Spaltbenzin. Bei der Polymerisation ergaben die Amsterdamer

Die Hauptergebnisse mit den Ausgangsstoffen,

die für praktische Verwendung in Frage kamen, wurden be-

reits in vorherigen Abschnitten behandelt. Wir werden uns

jetzt mit diesen Stoffen in einzelnen befassen. Alle

bekannten Eigenschaften sind in Anhang II, alle Spalt-

versuche in Anhang III festgelegt.

Zuerst wurde der höhere C₁₂-Fraktion, der in

A) Balik-Papan-Ausgangsstoffe (Nr. 7-11 in Anhang I)

Uns wurden fünf Paraffine aus Balik Papan zu

vergleichenden Spalt- und Polymerisationsversuchen zuge-

stellt. Während Balik Papan 50 bis 64 Gew. % an Spaltbenzin

bis zu 300° C erzielte, waren die Amsterdamer Ausbeuten

nur 10 bis 50 Gew. % auf Grund der stärkeren Spaltung.

Die Amsterdamer Spaltbenzine enthielten beträchtlich mehr

Olefine, wie die Bromwerte, die um etwa 20 Punkte höher

liegen, aufweisen, die größere Menge der Olefinfraktion in der analytischen Rektifikation und ihren höheren Olefingehalt. Bei der Polymerisation ergaben die Amsterdamer Spaltbenzine 10 bis 12 % mehr Schmieröle (E 50 etwa 10); aber auf Grund der stärkeren Spaltung in Amsterdam war die Ausbeute an Schmiermittel, berechnet auf die ursprünglichen Beschickungstoffe, durchschnittlich etwa 32 Gew.-% im Vergleich zu einem guten Durchschnitt von 36 Gew.-%, der in Balikpapan erzielt wurde.

Zuerst wurde der höhere Olefingehalt, der in Amsterdam als Spaltbenzin erzielt wurde, dem stärkeren Verkracken zugeschrieben. Später stellte sich jedoch heraus, vornehmlich mit Spaltbenzen von 10-12%, daß selbst wenn die Spaltung weniger kräftig war (geringere bei einer Temperatur von 400-450°C Umwandlung pro Durchsatz) Spaltbenzine mit einem höheren Olefingehalt sich erzielen lassen unter der Voraussetzung, daß das Rohöl nur in der Dampfphase vercrackt wird, mit einer Farbe von 8+. Auf Grund dieses Ergebnisses war zuerst in Balikpapan nicht der Fall war. Denn der niedrigeren Olefingehalt in den früheren B.P.-Benzinen war

in erster Linie auf das Spalten in der Flüssigkeitsphase (Vorspaltung im Verdampfer) zurückzuführen, wobei das Aufbrechen bereits in einiger Entfernung von dem Ende des Moleküls erfolgte und sich Paraffinkohlenwasserstoffe in dem Benzinbereich bilden.

zur Bildung starr vernetzter Bestandteile (Hochdruck).

B) Paraffingatsch aus Ia-Concepcion-Rückständen (aus dem eingetragten Verfahren usw.) zeigten, wie sich verhalten in

Duosol-Verfahren von Max. B. Miller; Nr. 14 und 15 in den niedrigeren Fraktionen auffinden. Es hat sich aus diesem

Anhang I)

Grundmaterial nicht als wirksam erwiesen

Dieses Rückstandsmaterial mit einem hohen Durchschnittswert synthetischer Gels

schnittsmolekulargewicht (580) bildete bei der Spaltung

viele Verdampfungsrückstände (21 Gew. %). Ein Polymerisationsversuch wurde mit Spaltbenzin von 100-300° C durchgeführt

(Ringe) war erheblich besser. wurde dieses Verfahren bei einer Temperatur von 100° C. Das Ergebnis war zufrieden-

stellend: 65 Gew. % eines 11,6° C-Geles mit einer Viskositäts-

höhe von 108,5 und einem Conradsonwert von 0,19, aber

mit einer Farbe von 5+. Auf Grund unserer späteren Erfahrungen mit derartig extrahierten Grundstoffen würde ein

mit diesem besser verarbeiteten Benzin aufbereitet werden.

mit diesem besser verarbeiteten Benzin aufbereitet werden.

Polymerisationsversuch mit einem vollkommen verkrackten Benzin bis zu 300°C (d.h. unter Einfluß der Fraktion bis zu 100°C) wahrscheinlich weniger gute Ergebnisse erzielt haben, denn der Ausgangsstoff enthielt 12 bis 13 % C in naphthenischen Ringen, die bei der Spaltung zur Bildung stark ungesättigter Bestandteile (Diolefine, ringförmige Olefine usw.) führten, die sich besonders in den niedrigeren Fraktionen auffinden. Wir halten aus diesem Grunde dieses Ausgangsmaterial nicht als wirklich geeignet zur Herstellung synthetischer Oele.

Die Erstellung eines Dampfdestillates (64 Gew. %) aus diesem Grundstoff (nur 2 % C auf die naphthenischen Ringe) war erheblich besser. Wurde dieses vercrackt, dann wurde mehr Spaltbenzin und weniger Rückstand erzielt (53 bzw. 12 % Gew. %)). Zur Herstellung höherer Alkohole und Estersalze erwies sich dieses Spaltbenzin bei weitem mehr geeignet als das aus dem ursprünglichen Paraffingatsch. Mit diesem besser vercrackten Benzin wurden keine Polymeri-

sationsversuche durchgeführt, da es in erster Linie zur Herstellung von Alkoholen und Estersalzen bestimmt wurde.

Unter Berücksichtigung seines Ringaufbaues ist das Dampfdestillat dieses Paraffingatsches jedoch zweifellos ein guter Ausgangsstoff zur Herstellung synthetischer Schmieröle.

Die 100-300°C-Fraktion dieses Gatsches

C) Gatsch 1 und 2 und Rohparaffin 1 und 2 (von der

Rhenania-Ossag Mineralölwerke A.-G.)

Geradon. Diese beiden Ausgangsstoffe (Nr. 16 und 17 in

Anhang I) können als Extreme in Bezug auf ihre Beschaffen-

heiten angesehen werden. Das Gatsch ist ausgesprochen

ungeeignet, das Rohparaffin bildet einen ausnahmsweise

guten Ausgangsstoff für die Herstellung synthetischen Öles.

Neben der Tatsache, daß es sehr reich an Ringen ist, hat

das Gatsch ein hohes Molekulargewicht (490), so daß es

beim Spalten 52 Gew.-% an Verdampfungsrückständen und nur

22,1 (Gew.-%) Spaltbenzin bis zu 300° C entwickelte. Anderer-

seits bestand das Rohparaffin aus praktisch 100 % Paraffinen und gab unter gleichen Verhältnissen nur 8,5 Gew.% Verdampferückstand und 48 Gew.% Spaltbenzin, wobei der letztere Wert sich durch weniger starkes Verkracken sicher auf 55 bis 60 Gew.% hätte aufarbeiten lassen.

Die 100-300°C-Fraktion jedes Spaltbenzins wurde bei 100°C mit 4 % AlCl_3 polymerisiert. Die Gatschbenzine ergaben 56 Gew.% eines 10^0 E-Geles mit einem Viskositäts-/Temperatur-Verhältnis von nicht weniger als 82 und einem Conradsonwert von 0,80; die Spaltbenzine aus Rohparaffin ergaben 64 Gew.% eines 10^2 E-Geles mit einem Viskositäts-/Temperatur-Verhältnis von nicht weniger als 128 und einem Conradsonwert von 0,18.

Die Zusammenstellung dieser Paraffine war folgende:

D) Rumänische Paraffinkuchen (von der Shell Floridsdorfer nicht besonders gut, es enthält nicht weniger als 10 % abgeleitet; Nr. 18 in Anhang I)

in aromatischen Ringen von 24 % in aromatischen Ringen,

Rumänisches Pacura-P.O.D.-Paraffin (49,5 Gew. Ges. Par.

M.H. mit 10 % Sulfonanteile, Molingogen 100

Pacura; Nr. 19 in Anhang I)

rumänischen Kuchen nur 7 % in aromatischen und 2 % in

Diese beiden Ausgangsstoffe wurden untersucht, in aromatischen Ringen oder 12 Gew.% von 101 abgeleitet.

um festzustellen, ob anstelle der Paraffinkuchen (nicht
geschwitzt) bestimmte Fraktionen des gesamten FOD, d.h.
diejenigen, die den höchsten Paraffingehalt aufweisen,
sich zur Herstellung synthetischer Oele verwenden lassen.
Um dies sicherzustellen, wurde eine Reihe von Fraktionen
des Racura, jede mit 10 Gew.%, im Vakuum abdestilliert
und analysiert; die ersten fünf hatten alle einen Paraffin-
gehalt (bestimmt nach dem Verfahren von Huber und Schwarz)
von 22 Gew.%, so daß kein Grund bestand, irgendeine
besondere Fraktion zu wählen. Das Ausgangsmaterial für
die Spaltung war ein FOD, das durch Abdestillieren mit
Dampf von etwa 50 Gew.% des Racura gewonnen worden war.
Die Zusammenstellung dieses FOD war jedoch
nicht besonders gut. Es enthielt nicht weniger als 10 % C
in aromatischen Ringen und 24 % C in naphthenischen Ringen,
d.h. also etwa 80 % C-bestandteile, wohingegen die
rumänischen Kuchen nur 3 % C in Aromaten- und 2 % in
naphthenischen Ringen oder 12 Gew.% an Oel enthielten.

Diese Unterschiede wurden klar in der Beschaffenheit der Spaltbenzine der synthetischen Öle. Trotzdem es möglich war, das ZOP (mit der Ausnahme leichter Stagnationen, die sich auf Grund der Kobleablagerung herausstellten) bei der Spaltpolymerisation des Spaltbenzins bis zu 280°C zu vercracken, wurde nur ein 10°E -Gel mit einem Viskositäts-/Temperatur-Verhalten von 56 erzielt (110 bis 120 bei den Kuchen), und außerdem erforderte die Polymerisation eine ganz besonders hohe AlCl_3 -Menge (5 %) auf Grund der Anwesenheit der Diolefine und ähnlicher Stoffe in den niedrigeren Fraktionen, die sich aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Vercrackung der naphthenischen Ringe bildeten. Durch die Raffination der $100-200^{\circ}\text{C}$ - und der $200-280^{\circ}\text{C}$ -Fraktion, die getrennt mit SO_2 vorgenommen werden, (Ausbeute etwa 80 Gew. %) und durch Polymerisation der zusammengestellten Raffinate wurde eine Viskositätszahl von nur 77 erzielt, jetzt aber reicht die übliche AlCl_3 -Menge (4 %) aus. Wurde jedoch die ursprüngliche Fraktion bis zu

100°C ebenfalls polymerisiert, dann wurden wiederum 6% AlCl_3 benützt, mit anderen Worten, diese niedrige Fraktion enthielt ganz besonders die unerwünschten, stark gesättigten Bestandteile. Wird diese Fraktion fortgelassen, wenn also nur die Raffinate bis zu 100-200°C und die 200-280°C-Fractionen polymerisiert werden, dann zieht dies einen Verlust an Spaltbenzin von etwa 40 % nach sich, wobei ein Viskositäts/Temperatur-Verhältnis von nur 77 erzielt wird. All dies läßt klar erkennen, daß es wenig Zweck hat, FOD zu synthetischen Oelen aufzuarbeiten, da seine Bestandteile, die reich an Ringen sind und neben den Paraffinen auftreten, für diesen Zweck vollkommen ungeeignet sind und für andere Zwecke verwendet werden können (so z.B. zur Herstellung von Schmieröl und, falls notwendig, auch nach Extraktion).

Selbst bei den Kuchen ließ sich die Anwesenheit einer geringen Oelmenge (12 Gew.%) nachweisen; zum mindesten belief sich, wenn ein etwas weniger aktives AlCl_3

für die Herstellung des Bright Stock verwandt wurde, die

Ausheute nur auf 53 Gew.-% in einen Erzeugnis mit einem E-50 = 26,6. Bei 4,4 AlCl₃ normaler Aktivität jedoch wurden 70 Gew.-% Bright Stock mit E-50 = 36,0 und einer Viskositätssteigerung von 118 erzielt. Es AlCl₃ und längere Reaktionszeiten als die B.P.-Spaltbenzins notwendig waren.

E) Wood-River-Vaseline und ein Dampfdestillat (78 Gew.-%)
aus diesem (Nr. 20 und 21 in Anhang I)

Die Vaseline selbst war vollkommen ungeeignet auf Grund ihres hohen Molekulargewichtes und ihres starken Ölgehaltes. Um zu vermeiden, daß der Verdampfer sich während des Spaltens verstopfte, mußten mehr als 50 % des Ausgangsstoffes als Rückstand abgenommen werden. Ein Dampfdestillat der Vaseline war etwas weniger reich an Ringen und ließ sich in der Dampfphase gut spalten (55 % des Spaltbenzins bis zu 280° C und 18 Gew.-% des Rückstandes).

Um den amerikanischen Anforderungen gerecht zu werden, bemühten wir uns, ein synthetisches Öl mit einer Saybolt Viskosität von 115 bis 120 sek herzustellen; diese Viskosität

liegt etwas höher als üblich (ungefähr 90 sek). Dies wurde dadurch möglich, daß anstatt bei 70° C bei 100° C polymerisiert wurde. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Polymerisation höhere Hundertsätze an $AlCl_3$ und längere Reaktionszeiten als die B.P.-Spalthensine notwendig machte. Bei der Polymerisation der Fraktion bis zu 220° C wurde derselbe Vorgang beobachtet, und ein noch ausgesprocheneres Maß in der Herstellung an Bright Stock.

Daher ist auch das Dampfdestillat kein sehr gutes Ausgangsmaterial auf Grund seines hohen Ring(Oel)-gehaltes. Es wurde bereits gezeigt, daß die Vaseline selbst einen hohen Oelgehalt aufweist, und zwar durch Abscheidung unter Zuhilfenahme von Azeton, ließen sich dabei 35 Gew.-% an Oel mit verhältnismäßig hohem Ringgehalt ausziehen.

Dieses Oel hatte dieselben Eigenschaften wie das Oel, das aus Food-River nach der Entparaffinierung und der nachfolgenden Behandlung der Ausgangsstoffe im Duosol-Verfahren erhielt wurde. Um Vaseline zu einem geeigneten Ausgangsstoff

für die Herstellung synthetischer Öle zu machen, ist es wichtig, das Öl während der Entparaffinierung gründlich zu entfernen. Falls nötig müssen dazu Filtermittel zugesetzt werden, was sich auch günstig auf die Oelausbeute auswirkt. Dabei trat ein eigenartiger Vorgang auf: bei einer Leap Die Verbesserung des Verfahrens, die von Wood River vorgeschlagen wurde, und die darin bestand, den Ausgangsstoff einer Dussol-Extraktion vor ihrer Entparaffinierung zu unterwerfen, kann nur eine bessere Entfernung der asphaltischen Stoffe bewirken. Ein derartiges Erzeugnis kann jedoch immer noch viel Ölbestandteile enthalten (siehe Herbert Green's Paraffingatsch, unter F). Aus diesen Gründen wird klar, daß ein Verfahren zur besseren Entfernung der Ölbestandteile notwendig ist.

Ergebnisse zu erwarten. Die Verparaffung des Dampfdestillates

F) Paraffingatsch aus Herbert Green's Dussol-Verfahren
und ein Dampfdestillat daraus (91 Gew.-%) (Nr. 22 und 23
in Anhang I) (und 11 Gew.-% an Rückstand: von Wieser

Spaltbenzin. Im Hinblick auf unsere früheren Erfahrungen mit Paraffingatsch von Max B. Miller wurde mit dem oben erwähnten Paraffingatsch kein Versuch unternommen, sondern wir gingen gleich dazu über, ein Dampfdestillat herzustellen. Dabei trat ein eigenartiger Vorgang auf: bei einer Temperatur von nur 350°C destillierten mehr als 90 Gew.% über, wobei bereits erhebliche Verkrackung stattfand. Dieser Vorgang wurde auch in geringen Umfange bestätigt, und es zeigte sich, daß verschiedene nacheinander gesammelte Fraktionen annähernd den gleichen Ringaufbau hatten wie das ursprüngliche Paraffingatsch. Da nun dieser Aufbau nicht sehr gut war, nämlich etwa 15 % in naphthenischen Ringen und 85 % in paraffinischen Ketten (d.h. etwa 45 % Öl), waren keine sehr zufriedenstellenden Ergebnisse zu erwarten. Die Verkrackung des Dampfdestillates schritt verhältnismäßig günstig fort und ergab sogar eine gute, 60 Gew.% betragende Ausbeute an Spaltbenzin (bis zu 315°C siedend) und 13 Gew.% an Rückstand. Von diesem

Spaltbenzin war nur die Fraktion bis zu 220°C für synthetische Oele geeignet, die $220-315^{\circ}\text{C}$ -Fraktion und ein großer Teil des gesamten Spaltbenzins wurden nur für die Herstellung höherer Alkohole und Estersalze, bestimmte Olefine und ähnliche Stoffe hervorbringen.

Beim Polymerisieren der Fraktion bis zu 220°C zu Motoröl und besonders bei der Herstellung von Bright Stock ergaben sich wiederum ernstliche Schwierigkeiten durch stark ungesättigte Bestandteile. Für die Herstellung von Motoröl waren 5 % AlCl_3 notwendig und eine Polymerisationsdauer von $4\frac{1}{2}$ Stunden; Bright Stock erfordert sogar 8 % AlCl_3 und 29 Stunden für die Polymerisation. Da außerdem das 10°E -Motorenöl ein Viskositäts/Temperatur-Verhältnis von nur 82 aufwies, wurde dieser Ausgangsstoff nicht weiter für die Herstellung von Luftfahrzeugen untersucht. Durchschnittliche Molekulargewichte von Benzolwert 3000 (510) etc. Der Nachteil eines hohen Naphthenringgehaltes wurde bei dem Paraffingatsch von Herbert Green ganz besonders

offensichtlich zweifelslos sind die Naphthenringe
schädlicher als die Aromatenringe, da die ersteren leichter
spalten und außerdem nicht nur Aromaten in dem Bereich
des Benzins, sondern auch die sehr hinderlichen Diolefine,
ringförmigen Olefine und ähnliche Stoffe hervorbringen,
einer Viskositätszunahme von 110 und einem sehr niedrigen

G) Paraffin aus der Furfural-Raffination von La Concepcion

(Nr. 24 in Anhang I) erzeugt. Die Ausbeute ist nur ge-
ganz gering. Dieses Ausgangsmaterial, das in Amsterdam
extrahiert und in Shell Haven entparaffiniert wurde, be-
gehört zu der ersten Erzeugung aus Shell Haven und wurde
durch Verwendung eines Filtermittels während der Ent-
paraffinierung hergestellt. Aus der Ringanalyse ging bis
hervor, daß dieses Paraffin nur 7% C in naphthenischen
Ring en und 93% C in paraffinischen Ketten enthält. Das
durchschnittliche Molekulargewicht war bemerkenswert hoch
(518) für ein Paraffin aus Destillatöl. Mit Ausnahme der
einiger Schwierigkeiten während der ersten Verdampfung

schrift die Spaltung sehr leicht fort, und 58 Gew.-% Spaltbenzin bis zu 315°C und 17 Gew.-% Verdampferückstand wurden erzeugt. Durch Polymerisation bei 100°C mit 4 % AlCl_3 wurden aus diesem Spaltbenzin 54 Gew.-% Luftfahrtöl mit einer Saybolt Viskosität von 97 sek bei 210°F (1), einer Viskositätspolhöhe von 110 und einem sehr niedrigen Conradsonwert (unter Berücksichtigung des Siedepunktes von 315°C), nämlich 0,23 erzeugt. Die Ausbeute ist nur um ganz wenig niedriger als das Ergebnis, das mit einem guten B.P.-Spaltbenzin (60 Gew.-%) erreicht wurde, wobei der Unterschied nur durch einen geringeren Hundertsatz der oberen Schichten (81,4 Gew.-%) verursacht wurde; dasselbe ließ sich bei der Polymerisation der Fraktion bis zu 220°C beobachten (81,2 Gew.-% der oberen Schicht), die ein (89 sek) Luftfahrtöl mit einem Viskositäts-Temperatur-Verhältnis von 99 und einem Conradsonwert von 0,08 mit einer Ausbeute von 49 % (Gew.-%) ergab. Bei der Herstellung von Bright Stock entstanden einige Schwierig-

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

Ketten auf Grund stark ungesättigter Bestandteile, die durch die Spaltung naphthenischer Ringe gebildet wurden; sowohl die Fraktion bis zu 315°C als auch die Fraktion bis zu 220°C benötigte 6 % AlCl_3 bei einer Polymerisationsdauer von 21 Stunden. Das Bright Stock aus der Fraktion bis zu 315°C hatte eine Viskositätshöhe von 111 und zeichnete sich durch hohe Viskosität (250 sek. Saybolt bei 210°F (1)) aus; wodurch die Ausbeute (64,5 Gew.%) ein wenig höher wurde als die aus N.P. Spalten bis zu 300°C (etwa 60 Gew.% mit einer Saybolt Viskosität von 250 sek bei 210°F (1) und einer Viskositätshöhe von 118).¹⁾ Der Gehalt an Paraffin betrug.

In großen und ganzen wurde also das Concepton-Paraffin als sehr geeigneter Ausgangsstoff befunden mit Ausnahme des leichten Nachteils, daß es ein hohes Molekulargewicht hatte, auf Grund dessen die Verdampfung in der Flüssigkeitsphase, ohne daß Spaltung eintritt, nicht möglich ist, und den weiteren Nachteil, daß eine geringe Menge

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

von Diolefinen in dem Spaltbenzin auftritt.

Die zu 275° C gebunden. Die Polymerisation

H) Paraffingatsch aus dem Fischer-Verfahren (Nr. 25 in Anhang I)

Dieser Ausgangsstoff zeichnete sich durch sein niedriges Molekulargewicht (300) aus und durch die Tatsache, daß er aus 100 % Paraffinkohlenwasserstoffen bestand. Tatsächlich stellte sich allerdings in einem Schwitzversuch heraus, daß die niedrigsten Molekülbestandteile flüssig waren (etwa 33 Gew. %), wobei der Gehalt an Paraffin mit einem Erstarrungspunkt oberhalb 40° C nicht mehr als 22 Gew. % betrug.

Da die ASTM-Destillation einen Siedebereich von 275° C aufwies, wurde das Paraffingatsch während der Verkrackung in den Kreislauf zurückgenommen und auf einen Siedepunkt von ungefähr 275° C gebracht. Bei diesem Verfahren bildete sich eine verhältnismäßig große Gasmenge, nämlich 37 Gew. %, aber da nur 3 % Verdampferrückstand

entstanden, wurden trotz alledem 60 Gew.-% Spaltbenzin
bis zu 270°C gewonnen. Die Polymerisation dieses
Spaltbenzins zeitigte ausgezeichnete Ergebnisse in jeder
Beziehung. Die Ausbeute an Luftfahrtöl (91 sek. Saybolt
bei 210°F *) beträgt ungefähr 60 Gew.-% mit einem
Viskositäts/Temperatur-Verhalten von 148 und einem
Conradsonwert von nur 0,04. In B.M.-Oxydationsversuch
zeigte dieses Öl eine Veräckerungszunahme von nur 0,28.
Die Herstellung von Bright Stock ging ebenfalls sehr glatt
vor sich. Die Ausbeute war nicht weniger als 75 bis
76 Gew.-% mit einem Conradsonwert von 0,05 und einer
Saybolt-Viskosität bei 210°F *) von 250 sek. Bright
Stocks aus B.P.-Spaltbenzin (bis zu 280°C siedend) sind
schwer zu konzentrieren, so daß die Viskosität und demnach
auch die Ausbeute in diesen Fällen nicht mehr als 60 Gew.-%
beträgt (siehe Abschnitt IV B). All diese Zahlen sind
deswegen erheblich besser als die für die Erzeugnisse,
die aus B.V.-Ausgangsstoffen gewonnen wurden (E.M. Spruh-

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

paraffin), jedoch enthält das letztere immer noch eine Menge an Oelbestandteilen, die reich an Ringen ist (15 bis 20 %).

Der für die ausgezeichneten Ergebnisse mit Paraffingatsch verantwortliche Faktor ist daher der ausserordentlich stark ausgesprochene Paraffincharakter dieses Ausgangsstoffes; das niedrige Molekulargewicht konnte die Ergebnisse nur insofern beeinflussen, als es die Herstellung des Spaltbenzins mit einem niedrigen Siedeende notwendig machte, was sich auf die Farbe und den Conradsonwert des Erzeugnisses während der Polymerisation günstig auswirkt.

Oktaanol (CFR-Motor-Verfahren) von max. 42,5 % n-Okten

I) Gasöl (Dieselöl) aus dem Fischer-Verfahren (Nr. 26

in Anhang I) eine Vorhanden gewesen sein. Durch die

Ebenso wie das Paraffingatsch Nr. 25 ist

dieses Dieselöl als ein sogenanntes "Kogasin"-Erzeugnis

bekannt und besteht ebenfalls aus 100 % Paraffinkohlen-

wasserstoffen. Da es von 200 bis 300° C siedet, ist es eine niedrigere Fraktion als das Gatsch und ist bei Zim. er temperatures flüssig. Seine Cetenzahl liegt über 90, womit angegeben wird, daß die Paraffinketten sehr wenig verzweigt sind. Unter Berücksichtigung des niedrigen Siedebeginnes des Dieselöles wurde das Siedende des Spaltbenzins verhältnismäßig niedrig gehalten (200° C), und trotzdem enthielt das erzielte Spaltbenzin aus diesen Ausgangsstoffen in den höheren Fraktionen ungefähr 17 Gew. % Paraffin. Die Verkrackung ergab ungefähr 54 Gew. % Spaltbenzin und 46 % (Gew. %) Gas, wobei kein Verdampfer-rückstand gebildet wurde. Das Spaltbenzin hatte eine Oktanzahl (CFM-Motor-Verfahren) von nur 42,5; da n-Oktan eine Oktanzahl von 55 hat, können praktisch keine verzweigten Olefine vorhanden gewesen sein. Durch die Polymerisation von diesem Spaltbenzin wurde ein 15°E-Öl und ein 18°E-Öl mit besonders guten Eigenschaften hergestellt, das einen Conradsonwert von 0,04 bzw. 0,02,

hatte, ein Viskositäts/Temperatur-Verhalten von 108 aufwies und einen Randsbottenverkokungswert mit einer Zunahme von 0,43 bzw. 0,30 im BAM-Oxydationsversuch zeitigte. Die auf Grundlage der vorhandenen Olefine berechneten Ausbeuten waren 60 bzw. 71 Gew.%. Die Eigenschaften des 18°E-Öles waren denen eines Öles, das in Deutschland aus einem ähnlichen Rohstoff hergestellt war, sehr ähnlich, nur war die Viskositätspolhöhe des deutschen Öles etwa um 10 Punkte niedriger. Dies scheint anzudeuten, daß die Deutschen ein noch niedriger siedendes Spaltdestillat benutzten oder die Spaltgase während der Polymerisation zuführten. Bei der Polymerisation bei 20° C war es auch ein Bright-Stöck erzielt, das sehr guten Eigenschaften aufwies, einen Conradsonwert von 0,03, Viskositätspolhöhe von 110 und einen Farbwert von 1 (Union). Die Ausbeute betrug 71 Gew.%, berechnet auf Olefine.

Wie das Gatsch (Nr. 25) ist dieses Dieselloel

also ein ganz besonders gutes Ausgangserzeugnis zu

Grund seines ausgesprochenen Paraffincharakters.

E) Erfordernisse für den Aufbau des technischen Ausgangs-
stoffes

Da die Erfordernisse für den Aufbau der
technischen Ausgangsstoffe in enger Beziehung zu den

Erfordernissen der Schmiermittel, die herzustellen sind,

stehen, wobei es darüberhinaus nicht möglich ist, die

synthetischen Öle allein nach den analytischen Zahlen

zu bewerten, kann man für den Aufbau keine Norm aufstellen.

Wenn jedoch die Mindestansprüche annäherungsweise darin

bestehen, ein synthetisches Öl herzustellen, das ein

Viskositäts/Temperatur-Verhalten von 105 aufweist, und

zwar aus Spaltbenzin, das bis zu 280° C siedet, dann darf

der Ausgangsstoff nicht mehr als 5 % C in Aromatenringen

neben etwa 5 % C in Naphthenringen enthalten, was einem

Stoffgehalt von etwa 30 % entspricht. Diesen Anforderungen

werden die B.P.-Ausgangsstoffe A, B und C-Kuchen (Viskositäts/Temperatur-Verhalten 108, 117 bzw. 114) gerecht, nicht aber die harten und weichen Sprühöle (Viskositäts/Temperatur-Verhalten 103 bzw. 96.). Für die Balik-Papan-Ausgangsstoffe bedeutet dies in der Praxis eine Dichte von 70/4 unterhalb 0,804. Aber die Dichte allein kann nur eine rohe Annahme für die Geeignetheit des Ausgangsstoffes bilden, die unmittelbar aus der Tatsache folgt, daß ein höherer Hundertsatz an C in Aromatenringen weniger schädlich ist als ein höherer Hundertsatz an C in naphthenischen Ringen, wohingegen die Aromaten eine höhere Dichte aufweisen als die Naphthene. Daß die Norm einer Dichte 70/4 von weniger als 0,804 nur auf die B.P.-Kuchen angewandt werden kann, wird aus folgendem Vergleich klar:

1) Dichte (70/4) des Hartes Sprühöls		Dampfdest. aus Herbert Green's Paraffingatsch
Kohlenwasserstoffe bis zu 105° siedend)		
d 70/4	0,810	0,808
% C in aromatischen Ringen	4	0
% C " naphthenischen Ringen	7	14
% C " Paraffinketten	89	86
Viskositätspolhöhe des synthetischen Oeles	etwa 105	92

Arten von ~~Da~~ **Da**her ergab hartes Sprühöl trotz seiner leicht höheren Dichte ein synthetisches Öl mit einem erheblich höheren Viskositäts/Temperatur-Verhalten als das Dampfdestillat aus dem Paraffinatsch. Um die Merkmale eines Ausgangsstoffes festzulegen, d.h. eine Mischung aus drei Bestandteilen eines bestimmten durchschnittlichen Molekulargewichtes, ist eine einzige physikalische Konstante nicht ausreichend, sondern es müssen zum mindesten zwei Konstanten bekannt sein (spezifische Refraktion und Anilinpunkt), darüberhinaus das durchschnittliche Molekulargewicht, mit anderen Worten, es ist notwendig, eine vollkommene Ringanalyse durchzuführen.

Die Polymerisation wurde bei 10° C mit 4 g AlCl₃ in 60

1) Ergebnisse mit einigen besonderen Ausgangsstoffen

Einzelne Molek 1) Dubbs P.D. Tops (Kopffraktionen) - (stabilisierkopffraktion bis zu 100° C siedend) von Flüchtigkeit

Bei diesen Verschiedene Versuche wurden zur Herstellung synthetischen Bright Stock's aus zwei verschiedenen

Arten von Dubbs-Kopffractionen, die aus Curacao und von der Astra Romana stammten, unternommen. Die Kopffractionen enthielten eine beträchtliche Menge gelösten Gases, wobei der Siedingehalt, berechnet vom Bromwert, etwa 50 Gew.-% betrug.

Die Polymerisation mit AlCl_3 ging nur äußerst schwerfällig von sich. Im günstigsten Falle, d.h. bei der Polymerisation der Fraktion aus Curacao-Kopffractionen (50 Gew.-%), die unterhalb von 30°C siedete, ergab sich eine Ausbeute von 30 Gew.-% an Bright Stock mit einem Viskositäts/Temperatur-Verhalten von 47 und einer Viskosität von 126,7 sek Saybolt bei 210°F ($= 98,89^\circ \text{C}$). Die Polymerisation wurde bei 40°C mit 4 g AlCl_3 in 66 Stunden durchgeführt. Unter Berücksichtigung seines geringen Molekulargewichtes (590), seiner niedrigen Filmbildungstemperatur (225°C) und seiner hohen Flüchtigkeit kann dieses Erzeugnis jedoch nicht als Bright Stock angesehen werden. Aber seine Farbe und sein Conradswert waren ausgezeichnet (0,62 bis 0,03 und 1-2). Wahrscheinlich lag

Aufstellung 11A

sich ein derartiges Gel zum Mischen mit anderen Schmier-
ölen zur Verbesserung der Viskosität, Farbe, des Conradson-
wertes und der Dichte in jenen Fällen anwenden, wo auf
ein besonders hohes Viskositäts/Temperatur-Verhalten

kein Wert gelegt wird.

Eigenschaften:
Siedepunkt Die Curaçao-Kopffractionen, die über 36° C
sieden, polymerisierten nur mit großer Schwierigkeit
und ergeben schließlich ein Gel mit einem Viskositäts/
Temperatur-Verhalten von -22 bei einer Ausbeute von nur

9,9 Gew.-%. Die Polymerisation wurde ausgeführt bei 20° C
mit 7% AlCl₃, und zwar nicht weniger als 65 Stunden lang.

Trotzdem nahm der Bromwert der oberen Schicht am Ende
des Versuches tatsächlich die Höhe von 62 an. Ein Teil
der Olefine hatte deswegen überhaupt nicht reagiert.

Eigenschaften des Bright Stoch:
Versuche zur Verbesserung der Ausbeute an
Bright Stoch ergaben bei den Astra-Romana-Kopffractionen
durch Rückdestillation des Ausgangsstoffes über Natrium,
Zusatz von Wasser während der Polymerisation, Verminderung
der Reaktionstemperatur von 20° C auf 10° C, Verwendung

Aufstellung 11A

POLYMERISATIONSVERSÜCHE MIT DUBBS-P.D.KOPFFRAKTIONEN UNDU.O.P.-POLYMEREN

Beschickungsgut	Astra Romana	Curacao-Stillisator	C ₃ -C ₄ Polymere
	P.O.Tops 34/	Kopffractionen	stehend über
	4713 redest.	TMC 5556	180° C
	Über Na		

Versuch Nr.	P 105	P 106	P 112	Fr. 3 ^o	Fr. 3 ^o	P 124	P 129
				P 113	P 114		

Beschaffenheit:							
Bromwert	97,0	109,1	-	103,3		40	
ASTM-Destillation:							
Stadebeginn, °C	26	17	-	31		185	
10 %	42	18	-	40		209	
50 %	72	39	-	55		241	
90 %	98	76(90%)	-	93		287	
Stadende, °C	106	115	-	125		310	
Rückstand, Vol. %	0,5	1	-	1,5		1	
Verlust, %	8	12	-	1,5		1	

Polymerisation:							
Beschickungsgut	1343	1338	4000	2235	2550	1383	1800
AlCl ₃ Gew. %	7	10	4	4	7	4	4
Reaktionstemperatur, °C	20	0	0	0	0	100	100
Gesamtdauer, Std.	80	80	5 ⁴⁵	68	65	2	5
Bromwert Übersicht nach der Polymerisation	-	-	58	8	62	-	-

Ausbeute und Gew. %:							
Benzin löslich 110° C	42,8	48,0	67,8	44,2	68,3	-	-
Kopffractionen I (Gasol)	14,3	14,8	13,7	14,2	15,9	-	-
Kopffractionen II (Spindelöl)	3,5	2,0				-	-
Konzentrat	17,7	18,8	11,8	30,0	9,9	22,3	29,8
Untere Schicht	12,7	13,0	3,8	4,3	9,5	10,8	8,8
Verlust bei Verdampfung	0,0	5,3	2,9	7,3	4,4	-	-

Eigenschaften des Bright Stock:							
ISO	36,8	37,8	51,2	34,6	39,3	7,8	12,4
Saybolt Visk. 100° F (37,78° C)	3030	3228	4677	3084	3730	519	842
" " 210° F (99,89° C)	129,1	135	143,8	128,5	111,5	66,3	81,6
Viskositätszahl	54	56	24	47	22	104	96
Flammpunkt (P.M. el.) °C	227	183	185	182	193	238	249
Farbe (Union)	14	14	14	1-	1,5-	3,5-	44
Conradson-Verkohungsanwert	0,05	0,05				0,44	0,50
Aschengehalt, Gew. %	0,01	0	-	-	-	0,02	0
Säurewert	0	0	-	-	-	-	-
4.15/4	0,873	0,873	0,881	0,881	0,874	0,875	

frisch hergestellten $AlCl_3$ und bei den Curaçao-Kopffractionen durch Zusatz eines Ni-Katalysators zum $AlCl_3$ keinen Erfolg.

Die Schlußfolgerung, die wir daraus ziehen, besteht darin, daß eine große Menge der Olefine aus den F.D.-Kopffractionen eine Struktur aufweist, die sie für die Polymerisation ungeeignet macht. Nur die Fraktion, die oberhalb $30^\circ C$ siedet, ergab aus den Curaçao-Kopffractionen einen Ausgangsstoff, der vielleicht in gewissem Umfange sich verwerten läßt. In Aufstellung 11A werden einige Polymerisationsversuche und Eigenschaften der Erzeugnisse gegeben. Analyse der hochsiedenden Polymere (11 Gew.% der Gesamtpolymere) stellte sich heraus, daß (siehe 2) U.O.P.-Polymere zu Zweck dieser Versuche.

bestand darin, den Teil der U.O.P.-Polymere, der oberhalb $180^\circ C$ siedet, weiter zu synthetischem Schieferöl zu polymerisieren (10 bis 15 Gew.% des gesamten Polymers).

Das Ergebnis bestand darin, daß nur die höheren Polymere des Polymers mit $AlCl_3$

des Propen + Buten für weitere Polymerisation geeignet waren, da es möglich war, ein 10^5 -Öl mit einem Viskositäts/Temperatur-Verhalten von etwa 100 bei einer Ausbeute von ungefähr 25 Gew. % zu erzeugen.

Die C_4 -Polymere, die oberhalb $180^\circ C$ siedeten (von n-Buten bis + Isobuten) ergaben nur 15 Gew. % eines 10^5 -Öles mit einer Viskositätshöhe von 52.

Die Polymere, die unterhalb von $180^\circ C$ siedeten, sowohl von Propen + Buten als auch aus n-Buten und Isobuten, konnten nicht polymerisiert werden, trotzdem sie stark ungesättigt waren (Bromwert 130).

Durch eine Analyse der hoch-siedenden C_3-C_4 -Polymere (11 Gew. % der Gesamtpolymere) stellte sich heraus, daß anscheinend diese Polymere nicht hoch verzweigt waren.

Diese Struktur machte die verhältnismäßig hohe Reaktivität sowie auch das verhältnismäßig hohe Viskositäts/Temperatur-Verhalten des anfallenden Schmieröles verständlich. Das

der Polymere mit $AlCl_3$

Propen im Ausgangsgas ist wahrscheinlich die Ursache
für verhältnismäßig wenig verzweigte Struktur, und

Aufstellung 11 gibt zwei Polymerisations-
versuche (P 124 und P 129) mit C_3-C_4 -Polymeren, die ober-
halb von $130^{\circ}C$ siedeten, sowie die Eigenschaften des
erzielten Oeles. Bezüglich weiterer Einzelheiten, die
diese Forschungen betreffen, beziehe man sich auf die
Briefe 5814 vom 8.4.1936 und 9995 vom 23.6.1936.