

3996-30/301 et al

146

003818

VERBESSERUNG DER ALTERUNGSBESTÄNDIGKEIT VON SYNTHETISCHEN BRIGHT STOCK UND FLUGMOTORÖLEN DURCH POLYMERISATION IN DER DAMPFPHASE GESPALTENER DESTILLATE GLEICHZEITIG MIT AROMATEN ODER FRAKTIONEN, DIE REICH AN AROMATEN SIND

TITEL: Verbesserung der Alterungsbeständigkeit
von synthetischem Bright Stock und Flug-
motorenoelen durch Polymerisation in der
Dampfphase gespaltener Destillate gleich-
zeitig mit Aromaten oder Fraktionen, die
reich an Aromaten sind.

VERFASSEN: R. H. Mettivier Meyer.

ÜBERSICHT U. Synthetische Oele, die durch
SCHLUSSFOL-
GERUNG: Polymerisation von in der Dampfphase ge-
spaltenen Destillaten mit $AlCl_3$ als
Katalysator hergestellt sind, entsprechen
nicht den Anforderungen des BAM-Versuches
in Bezug auf Viskositätsverhältnis vor
und nach der Oxydation; der Ramsbottom-

Verkokungswert ist bei diesen Ölen, genau so wie ihre Zunahme nach der Oxydation, sehr zufriedenstellend.

Wir haben nun herausgefunden, daß besondere Aromaten, wie z.B. Naphthalin und seine Homologen, eine sehr günstige Wirkung auf das Viskositätsverhältnis ausüben, wenn sie zusammen mit Spaltdestillat polymerisiert werden, wobei weder der Ramsbottom-Verkokungswert noch seine Zunahme nach der Oxydation merklich erhöht werden.

Wir untersuchten ebenfalls aromatische Erzeugnisse, die aus der Praxis erzielt wurden, wie z.B. Pernis Coking Gas Oil, Woodriver Coking Gas Oil, Balikpapan Kerex und Anthrazenoel, aber allein Pernis Coking Gas Oil stellte sich als geeignet heraus.

In weiteren Versuchen wurde der Zusatz von Aromaten untersucht, nachdem das Spaltdestillat vollkommen oder teilweise bei niedrigen Temperaturen polymerisiert war. Die Versuche wurden ausgeführt mit Naphthalin, waren jedoch nicht reproduzierbar. Aus Gründen, die im Bericht erwähnt werden, ist es allerdings höchstwahrscheinlich, daß durch Ausführung derartiger Versuche mit einem Gerät zu ununterbrochener Polymerisation reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können.

Der Zusatz von Aromaten wird zweifelsohne ebenfalls dazu neigen, den Schlamm im Motor in Aufschwemmung zu halten, während hierdurch wahrscheinlich größere Sauberkeit erzeugt wird.

Ein Flugmotorenoel, das durch

Polymerisation in der Dampfphase gespaltener

Destillate hergestellt wurde, dem etwa

10 % Naphthalin vor der Polymerisation

zugemischt wurden, entsprach den BAM-Anfor-

derungen und war das beste Öl in Bezug

auf seine Neigung zum Kolbenringverkleben,

das jemals in Delft im Deutz-Benzinmotor

geprüft wurde.

VERBESSERUNG DER ALTERUNGSBESTÄNDIGKEIT VON SYNTHETISCHEM
BRIGHT STOCK UND FLUGMOTORENOELEN DURCH POLYMERISATION IN
DER DAMPPHASE GESPALTENER DESTILLATE GLEICHZEITIG MIT ARO-
MATEN ODER FRAKTIONEN, DIE REICH AN AROMATEN SIND

Einführung

Es hat sich herausgestellt, daß synthetische
Öle sowie Bright Stocks und Flugmotorenöle dem BAM-
Oxydationsversuch nicht entsprachen, soweit als das
Viskositätsverhältnis vor und nach der Oxydation (<2) in
Frage kommt, aber den Anforderungen des Ramsbottom-
Verkokungswertes des Öles (weniger als 0,7 %) gerecht
werden und daß dieser um nicht mehr als 1,0 % während
der Oxydation ansteigt.

Rein olefinische Spaltdestillate, die durch die
Dampfphasenverkrackung reinen Paraffins hergestellt worden
sind, ergeben Öle mit dem höchsten Viskositätsverhältnis.

Es besteht jedoch eine Beziehung zwischen den Siedegrenzen

der Ausgangsstoffe aromatischer Basis und dem Wert des Viskositätsverhältnisses. So weist Flugmotorenoel, das aus niedrig siedenden Fraktionen hergestellt wurde, ein Viskositätsverhältnis von 3,0 auf, das auf ungefähr 2,0 für das Polymerisat aus hoch siedenden Fraktionen (d.h. Cetenfraktionen) herabfällt.

Die Zunahme im Ramsbottom-Verkokungswert ist sehr gering für alle diese Öle, die aus rein definischen Fraktionen hergestellt werden (d.h. 0,26 für die Fraktion $<175^{\circ}\text{C}$), insbesondere für die Polymerisatoele niedrig siedender Fraktionen.

Ein ähnlicher Einfluß der Siedegrenzen des Ausgangsstoffes auf das Viskositätsverhältnis wie auch auf die Zunahme im Verkokungswert wurde bei Bright Stocks beobachtet.

Ausgehend von dem Ausgangsstoff auf technischer Basis, wie z.B. in der Dampfphase gespaltenes Destillat (Fraktion bis zu 280°C) aus Balik Papan Paraffinkuchen,

das Spaltprodukte, die reich an Ringen sind, besonders in den höher siedenden Fraktionen enthält, ergibt die Polymerisation synthetische Öle, die einerseits dem BAM-Viskositätsverhältnis entsprechen, andererseits jedoch in der Zunahme des Ramsbottom-Verkokungswertes verhältnismäßig ungünstig sind (gewöhnlich 0,6 - 0,7 für S 505). Eine ausgesprochene Verbesserung der Ramsbottom-Zunahme ist möglich dadurch, daß die am höchsten siedenden Fraktionen aus dem Spaltdestillat (bis 0,45 - 0,50 für die Flugmotorenöle aus der Fraktion $<250^{\circ}\text{C}$ und $<160^{\circ}\text{C}$ aus BP Spaltdestillat) entfernt werden. Das Viskositätsverhältnis bleibt jedoch stets oberhalb 2,0.

Diese Spaltaromaten haben daher einen weniger günstigen Einfluß. Im Gegensatz dazu überträgt Naphthalin, wenn es gleichzeitig mit dem Spaltdestillat polymerisiert, auf das synthetische Bright Stock ein niedriges Viskositätsverhältnis und weist auch eine verhältnismäßig niedrige Zunahme des Verkokungswertes auf, ohne daß irgendwelche

andere Eigenschaften schädlich beeinflusst werden.

Dieses Ergebnis führte zu einer ausgiebigen Untersuchung der Möglichkeit einer Polymerisation von Spaltdestillat zusammen mit Naphthalin und anderen Aromaten oder Fraktionen, die reich an Aromaten sind.

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Zusatz von Naphthalin nach vollständiger oder teilweiser Polymerisation des Spaltdestillates gewidmet, so daß die hochpolymeren Olefine mit aromatischem Kern gesättigt werden. Auf diesem Wege kann ein gesättigtes und sehr hoch molekulares Bright Stock gebildet werden (mit hoher Filmbildungstemperatur und hoch viskoser Art).

Es erwies sich tatsächlich als möglich, ein hoch molekulares Bright Stock durch Zusatz von 10 % Naphthalin herzustellen, nachdem das Spaltdestillat praktisch polymerisiert war. Der Naphthalinkern hatte dann mit dem Polymerisationsprodukt reagiert (etwa 5 % gingen unverändert als Naphthalin in der nachfolgenden

P 167 x
 P 168 o

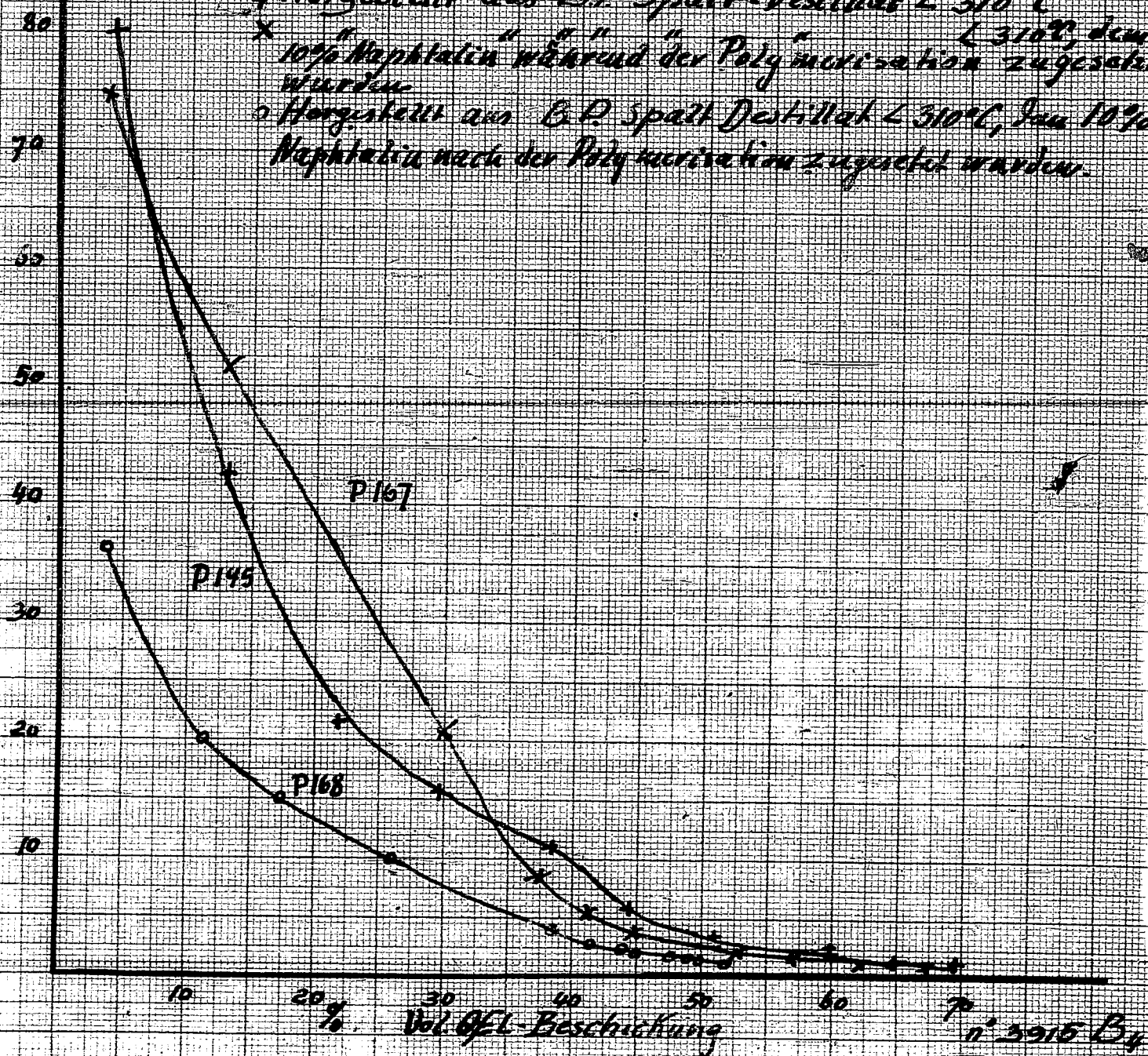
$P_{145} = 291^{\circ}\text{C}$

$$P_{167} = 297^{\circ}$$
$$P_{168} = 3\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$$

Hergestellt aus B.P. Spalt-Destillat $\angle 310^{\circ}\text{C}$

* "Naphthalin" während der Polymerisation zugesetzt
wurden

2) Hergestellt aus E.P. Spalt Destillat $< 310^{\circ}\text{C}$, das 10% Naphthalin nach der Polymerisation zugesetzt wurden.



Destillation über). Die Viskosität (Saybolt U. 210°F^{+}) stieg demzufolge von etwa 200 auf etwa 240 sek., wobei die volle Filmbildungstemperatur 312°C betrug, d.h. ungefähr 20°C höher lag als die eines Oeles, das aus BP Spaltdestillat hergestellt worden war (ohne Naphthalin) und bei 300°C abgedampft wurde, siehe Zeichnung 1.

In nachfolgenden Versuchen, bei denen das Naphthalin zugesetzt wurde, nach-dem das Spaltdestillat mehr oder weniger polymerisiert war, wurde dies Ergebnis nicht vollkommen erreicht. Stets wurde festgestellt, daß nur ein geringer Anteil des Naphthalins an der Reaktion teilnimmt, während der Rest unverändert abgeschieden wird oder sich in den flüchtigen Kopffractionen befand, selbst wenn ein zusätzlicher Betrag von AlCl_3 hinzugefügt und die Temperatur erhöht wurde.

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist nicht sehr groß. Es wird angenommen, daß die Polymerisations-

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

reaktion so abläuft, daß die hoch polymeren Bestandteile

plötzlich gebildet werden auf Grund des sehr schnellen

Anwachsens eines aktivierten Moleküls. Bei der "unvollkommenen"

Polymerisation besteht daher das Reaktionserzeugnis in

der Hauptsache aus hoch polymerem Öl, dem unveränderten

Ausgangsstoff und einem kleinen Teil Kopffraktion. Es

hängt von dem richtigen Augenblick des Zusetzens ab, ob

die erwünschte Reaktion stattfindet, oder ob das unveränderte

Ausgangsmaterial mit dem Naphthalin reagiert, um in der

Hauptsache niedrig molekulare Kopffractionen zu ergeben.

Der richtige Augenblick des Zusatzes kann nur

vermittelt eines Polymerisationsgerätes für kontinuierlichen

Betrieb gefunden werden, indem dieser Zusatz in einem

gegebenen und festgelegten Augenblick geschehen kann.

VERSUCHE

Drei Fraktionen eines BP in der Dampfphase

gespaltenen Destillats aus Paraffinkuchen-(TMC 8130)

wurden zusammen mit Aromaten polymerisiert:

a) Fraktion $< 310^{\circ} \text{ C}$

b) " $< 280^{\circ} \text{ C}$

c) " $< 250^{\circ} \text{ C}$

Die Fraktionen a und b wurden ausschließlich zu Bright Stock, c zu Flugmotorenöl polymerisiert.

a) Balik Papan Dampfphasen-Spaltdestillat $< 310^{\circ} \text{ C}$

Drei Vorversuche wurden zuerst unternommen, bei denen 10 % Naphthalin zugesetzt wurde:

Unmittelbar zum Spaltdestillat (Bromwert = 91); P 169

nach 75 Min. dauernder Polymeris. (" = 40); P 167

" 4 Std. " " (" = 1); P 168

Die Polymerisation wurde bei ungefähr 20° C ausgeführt.

In Aufstellung 1 sind die Ergebnisse verglichen mit denen von Bright Stock, das aus derselben Fraktion hergestellt worden ist, jedoch ohne Naphthalinzusatz

(P 145). Es ist klar, daß bei P 169 und P 167 die Naphthalinmoleküle mit den niedrig molekularen Olefinen reagierten,

so daß stark substituierte Aromaten mit einem verhältnismäßig niedrigen Molekulargewicht gebildet wurden. Diese wirken offensichtlich als Oxydationsverhinderungsmittel im BAM-Versuch: das Viskositätsverhältnis fällt auf 1,64 bzw. 1,73, wobei die Verkokungszunahme nicht höher ist als bei Bright Stock aus der Fraktion $<310^{\circ}\text{C}$ ohne Naphthalin.

Bright Stock P 168 ist im Gegensatz dazu höher molekular, und auch das Viskositätsverhältnis ist sehr zufriedenstellend (1,70). Das Naphthalinmolekül hat daher offensichtlich mit dem Bright-Stock-Molekül kondensiert zu einem höher molekularen Bright Stock mit hoher Filmbildungstemperatur (312°C ; siehe Zeichnung 1).

b) Balik Papan Dampfphasen-Spaltdestillat $<280^{\circ}\text{C}$

Folgende Polymerisationen wurden ausgeführt, und zwar ebenfalls bei 20°C :

P 208, Fraktion $<280^{\circ}\text{C}$, der 10 % Naphthalin nach 4stündiger

AUFSTELLUNG 1

Polymerisation von BP-Spaltdestillat <310° C
(TMC 8130) mit Naphthalinzusatz.

Versuch

P 145

P 168

P 167

P 169

10 % Naphthalinzusatz

Polymerisationstemperatur, °C

Dauer der Polymerisation vor dem Zusatz

Dauer der Polymerisation nach dem Zusatz

Bromwert der Kopffractionen

Ausbeute:

% Kopfschicht /CD + N

% Konzentrat /Kopfschicht

% Konzentrat /CD + N

Eigenschaften:

E 50

Saybolt-Viskosität /210° F

Viskositätspolhöhe

Flammpunkt PM cl.c.

Conradson-Verkokungswert

Farbe

d 15/4

Ringanalyse:

d 20/4

n 20

D 20

r 20

D

Anilinpunkt, °C

Mol-Gew.

Geschätzter %satz arom. Ringe

BAM-Versuch:

Viskosität (Poises) 100° F

do. nach Oxydation

Verhältnis

Ramsbottom-Verkokungswert

do. nach Oxydation

Zunahme

Polymerisation zugesetzt wurden (Bromwert = 1), worauf die Polymerisation für weitere 2 Stunden fortgesetzt wurde.

P 209, Fraktion $<280^{\circ}\text{C}$, der 10 % Kerex (Fraktion $200-250^{\circ}\text{C}$) nach 4stündiger Polymerisation zugesetzt wurden (Bromwert = 1,3); auch diese Polymerisation wurde dann für weitere 2 Stunden fortgesetzt.

Zu Vergleichszwecken wurde die Fraktion $<280^{\circ}\text{C}$ zu Bright Stock polymerisiert, ohne Aromatenzusatz (P 205).

Die Ergebnisse weist Aufstellung 2 auf.

Der Zusatz von Kerex bewirkt, daß das Bright

Stock etwas dicker wird, aber das BAM-Viskositätsverhältnis

praktisch unverändert bleibt (2,2). Der Versuch mit

Naphthalin (P 208) zeigt ein etwas günstigeres Viskositäts-

verhältnis (etwa 2,05). Nur annähernd 3 % Naphthalin

wurden im Öl absorbiert; der Rest wurde unverändert

und in den Kopffractionen abgedampft (siehe auch d 15/4

und Viskositätspolhöhe). Möglicherweise war die Reaktivi-

tät des AlCl_3 , mit dem das Spaltdestillat bereits 4 Stunden

lang polymerisiert hatte, zu gering, um eine vollkommene

Absorption des Naphthalinmoleküls zu bewirken.

AUFSTELLUNG 2

Polymerisation von BP-Spaltdestillat < 280° C (aus TMC 8130) mit Zusatz von Kerex und Naphthalin

Versuch	P 205	P 208	P 209	P 226
Ausgangsstoff	Frakt. 280° C aus BP-Sp-D.	do.	do.	do.

Zusatzstoff

Polymerisationstemp., °C

Dauer der Polymerisation vor Zusatz

Dauer der Polymerisation nach Zusatz

Bromwert der Kopffractionen

Ausbeute:

% obenaufliegende Schicht /CD + Zus. +) +) +)

% Konz. /obenaufliegende Schicht

% Konz. /CD + Zusatzstoff

Eigenschaften:

Viskosität E-50

" Saybolt U. 210° F

Viskositätspolhöhe

Flammpunkt PM cl.c. °C

Conradson-Verkokungswert

Farbe Union

d 15/4

Ringanalyse:

d 20/4

n 20

D

r 20

D

Anilinpunkt, °C

Molekulargewicht

Geschätzter %satz arom. Ringe

BAM-Versuch:

Viskosität 100° F (Poises)

do. nach Oxydation

Verhältnis

Ramsbottom-Verkokungswert

do. nach Oxydation

Zunahme

*) Bezogen auf den Gesamtnaphthalinverbrauch.

Um hierüber Gewißheit zu gewinnen, wurde ein Versuch (P 226) unternommen, in dem das Naphthalin früher zugesetzt wurde (nach 1 Stunde 45 Minuten; Bromwert = etwa 2,5); die Polymerisation wurde dann nachher für 2,15 Std. fortgesetzt, und zwar bei einer höheren Temperatur (60°C). Die Naphthalinadsorption war jetzt tatsächlich besser ($d_{\frac{15}{4}} = 0,879$; Viskositäts/Temperatur-Gefälle = 112); denn das BAM-Viskositätsverhältnis ist etwa 1,90. Trotzdem war auch in diesem Falle die Absorption des Naphthalins unvollständig.

c) Balik Papan Dampfphasen-Spaltdestillat $<250^{\circ}\text{C}$

1. Polymerisation bei Zimmertemperaturen, ($15-20^{\circ}\text{C}$).

Umfangreichere Versuche wurden ausgeführt in Bezug auf den Zusatz von Aromaten und Aromatenfraktionen zur Spaltdestillationsfraktion $<250^{\circ}\text{C}$, und zwar sowohl vor als auch nach der Polymerisation (siehe Aufstellung 3).

Zuerst wurde versucht, 10 % Naphthalin zusammen mit dem

AUFSTELLUNG 3

Herstellung von Bright Stocks, in einigen Fällen mit dem Zusatz von verschiedenen Aromaten oder -fraktionen

Polymerisationsversuch	P 233	P 258	P 295	P 269	P 270	P 292	P 293
------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Ausgangsstoff

Zusatzstoff

Dauer der Polymerisation
vor dem ZusatzDauer der Polymerisation
nach dem Zusatz

Polymerisationstemp., °C

Polymerisationsdauer

% AlCl₃

Verminderung des Bromwertes:

Anfänglicher Bromwert

Nach 1 Std.

" 2 Stdn.

" 3 "

" 4 "

Endgültiger Bromwert

Bromwert der Kopffractionen

Konzentrationstemp., °C

% obenauf liegende Schicht/

CD + Zus.

% Konz./obenauf l. Schicht

% Konz./CD + Zusatzstoff

Eigenschaften:

Viskosität E 50

" Saybolt U. 210° F

Viskositätspolhöhe

Flammpunkt PM cl.c., °C

Conradson-Verkokungswert

Farbe Union

d 15/4

BAM-Oxydationsversuch:

Abs. Visk. 100° F (Poises)

do. nach Oxydation

Viskositätsverhältnis

Ramsbottom-Verkokungswert, Gew. %

Do. nach Oxydation

Zunahme

Spaltdestillat zu polymerisieren, nachdem dies teilweise polymerisiert war (Bromwert der Reaktionsmasse = 6).

Nach dem Zusatz von Naphthalin wurde 1 % AlCl_3 ergänzt.

Es wird jedoch aus den Konstanten des Polymerisats klar,

daß ein großer Teil an Naphthalin an der Reaktion nicht

teilgenommen hat. Das BAM-Viskositätsverhältnis ist 2,00

bis 2,05. Ein negatives Ergebnis wurde in einem Versuch

(P 295) erzielt, bei dem 10 % Naphthalin nach der voll-

ständigen Polymerisation zugefügt wurden (Bromwert = 0,5),

woraufhin die Reaktion bei 60°C durchgeführt wurde.

(Viskositätsverhältnis etwa 2,25 - 2,30).

In einigen Versuchen wurden andere aromatische Erzeugnisse (siehe Anhang I) der Fraktion $<250^\circ \text{C}$ aus

BP-Spaltdestillat zugesetzt:

10 % Kerex (Fraktion $200-250^\circ \text{C}$), Polymerisationsvers. P 269;

10 % Anthrazenöl (Fraktion $<380^\circ \text{C}$), " P 270;

10 % Woodriver Coking Cycle Stock (TMC 8911), " P 293;

10 % Pernis Coking Cycle Stock (Frakt. $<320^\circ \text{C}$, TMC 9046), Versuch P 292.

Um vollkommene Polymerisation dieser Zusätze sicherzustellen, wurden die aromatischen Fraktionen im

Spaltdestillat vor der Polymerisation gelöst.

Wie aus Aufstellung 3 hervorgeht, hat der Zusatz der Kerexfraktion kaum irgendeinen Einfluß auf die Eigenschaften des Oeles im BAM-Oxydationsversuch. Der Zusatz der Anthrazenoelfraktion $< 380^{\circ} \text{C}$ verursacht einen sehr hohen Conradson-Verkokungswert (0,60) und schlechte Farbe (3,5+); das Viskositätsverhältnis jedoch fällt auf 1,91.

In Bezug auf die Aromaten-Coking-Cycle-Stocks aus Woodriver und Pernis (Fraktion $< 320^{\circ} \text{C}$) hat trotz des hohen Aromatengehaltes ($d_{20/4} = 0,9228$ bzw. 0,996) nur Pernis Coking Cycle Stock einen gewissen Einfluß auf das BAM-Viskositätsverhältnis (etwa 2,10), wohingegen die Zunahme des Verkokungswertes erheblich höher ist (0,55 - 0,57).

Insgesamt kann daher gesagt werden, daß, wenn der Zusatz 10 Gew.% beträgt, nur die aromatenreichsten Fraktionen, wie z.B. Anthrazenoel und in gewissem Umfange auch Pernis Coking Cycle Stock (Fraktion $< 320^{\circ} \text{C}$ enthält mehr als 60 % C in aromatischen Ringen), einen merklichen

Einfluß auf das BAM-Viskositätsverhältnis haben. Dieser Einfluß wird jedoch von einer erheblichen Zunahme des Verkokungswertes begleitet, was nicht der Fall ist, wenn Naphthalin zugesetzt wird (siehe auch unter 2).

2. Polymerisation zu Flugmotorenoel

Zur Herstellung eines 100 sek. Flugmotorenoeles müßte das BP-Spaltdestillat bei etwa 85° C polymerisiert werden.

Bei dieser Temperatur geht die Polymerisation außerordentlich schnell vor sich. Der Zusatz von Aromaten, nachdem die Polymerisation stattgefunden hat, wird nur dann wirksam, wenn diese Aromaten mit dem Polymerisationsprodukt, das bei hoher Temperatur gebildet wird, reagieren. Da diese Hochtemperaturpolymere unter dem Einfluß der Ringbildung und Sättigungsreaktion gebildet werden, ist kaum zu erwarten, daß diese Reaktion (zwischen den zugesetzten Aromaten und den Polymeren) in zufriedenstellendem Ausmaß erfolgt. Ein derartiges Polymerisationsexperiment (P 222) wurde bei 82,5° C durchgeführt. Das anfallende

Öl enthielt jedoch kaum Naphthalin, wenn man es von den Konstanten aus beurteilte.

Es wurde daher beschlossen, daß in den nächsten Versuchen die Aromaten sofort dem Spaltdestillat zuzusetzen seien. Trotzdem hiedurch eine vollkommene Veränderung des Reaktionsdiagrammes erfolgt, wird auf jeden Fall dafür Gewähr geleistet, daß die Aromaten an der Polymerisationsreaktion teilnehmen. Diese Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, ebenfalls mit verschiedenen Prozentsätzen Naphthalin.

a) Zusatz von 10 Gew.% Naphthalin (siehe Aufstellung 4 und Zeichnungen 2 + 3)

P 237, Polymerisation bei 5° C;

P 235, " " etwa 60° C;

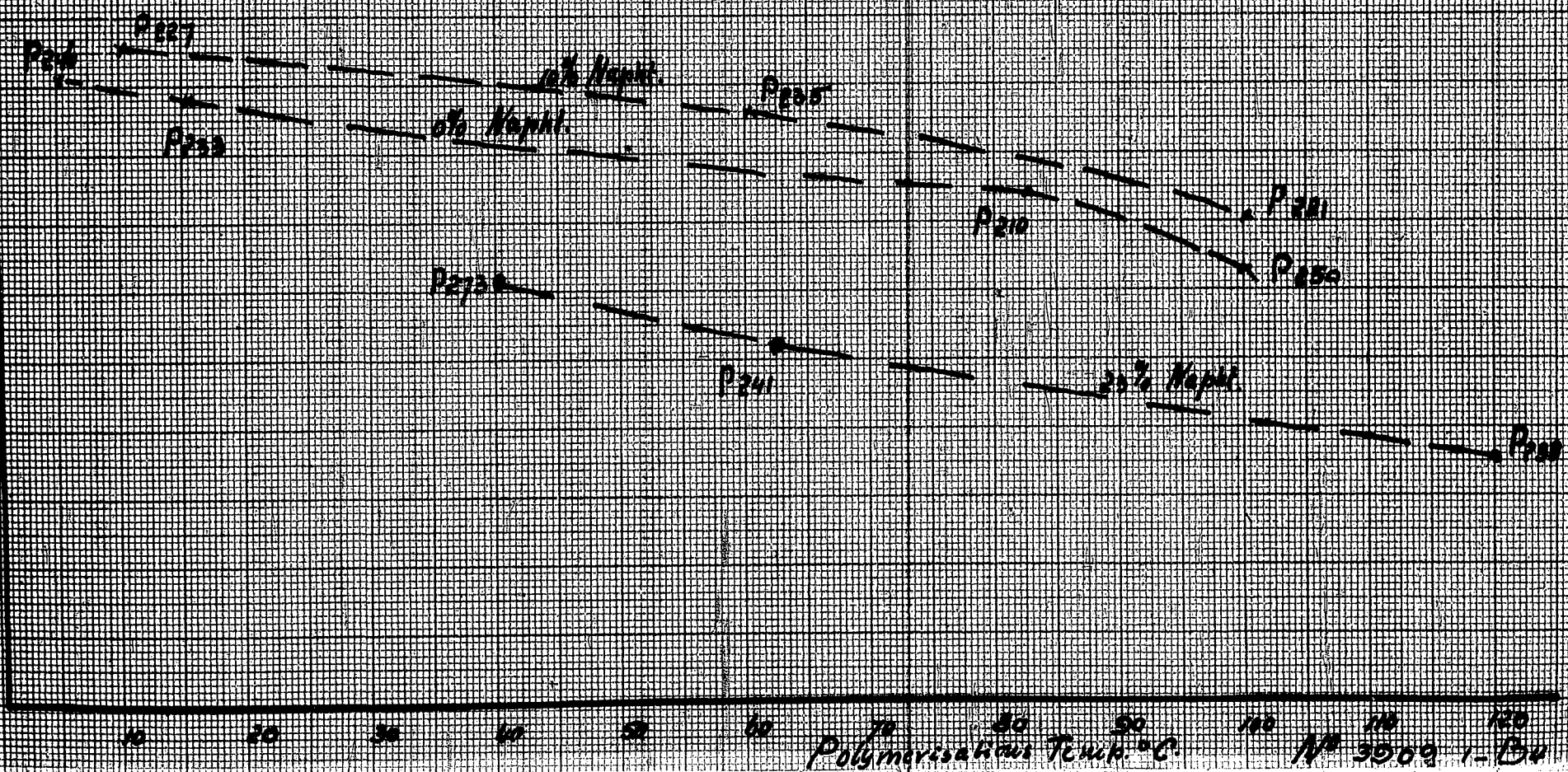
P 221, " " " 100° C.

Die Viskositätswerte dieser Polymerisate sind 200, 137,5 bzw. 111 sek. Saybolt. Das Polymerisat P 237 verfügt über gute Eigenschaften (Conradson-Verkokungswert

1195000

Zeichnung 2

Einfluss des Zusatzes von Naphthalen zu B.P. Spalt-Destillat < 250°C
auf die Ausbeute.



Nr 3509 1-B4

0,26; Farbe Union 2, Viskositätspolhöhe 109) und entspricht dem BAM-Oxydationsversuch (Viskositätsverhältnis 1,70, Zunahme im Verkokungswert 0,38). Diese Konstanten werden etwas weniger zufriedenstellend bei einer Polymerisationstemperatur von 100° C. (Conradson-Verkokungswert 0,39, Viskositätspolhöhe 100; Zunahme im Verkokungswert im BAM-Versuch 0,45; Viskositätsverhältnis 1,84).

Hieraus ergibt sich gleichzeitig, daß der Zusatz von 10 % Naphthalin ein verhältnismäßig dünnes Bright Stock bei niedrigen Temperaturen ergibt und ein verhältnismäßig dickes Flugmotorenöl bei hohen Temperaturen. Mit anderen Worten, die Temperaturempfindlichkeit des Spaltdestillats nimmt erheblich unter dem Einfluß des Naphthalins ab. Eine Temperatur von ungefähr 120° C wird benötigt für die Herstellung eines 100 sek. Oeles (siehe Zeichnung 3). Der Einfluß der Naphthalinzusätze auf die Ausbeute an Schmieröl ist nicht ungünstig (siehe Zeichnung 2). Berechnet auf Spaltdestillat + Zusatz sind die Ergebnisse

an Bright Stock (74 %) und Flugmotorenöl (67,5 %)

etwa um 1 % höher, als wenn die Spaltdestillate ohne Naphthalinzusatz polymerisiert würden.

b) Zusatz von 25 % Naphthalin (siehe Aufstellung 4 und Zeichnungen 2 + 3)

P 273, Polymerisation bei 40°C ;

P 241, Polymerisation bei 60°C ;

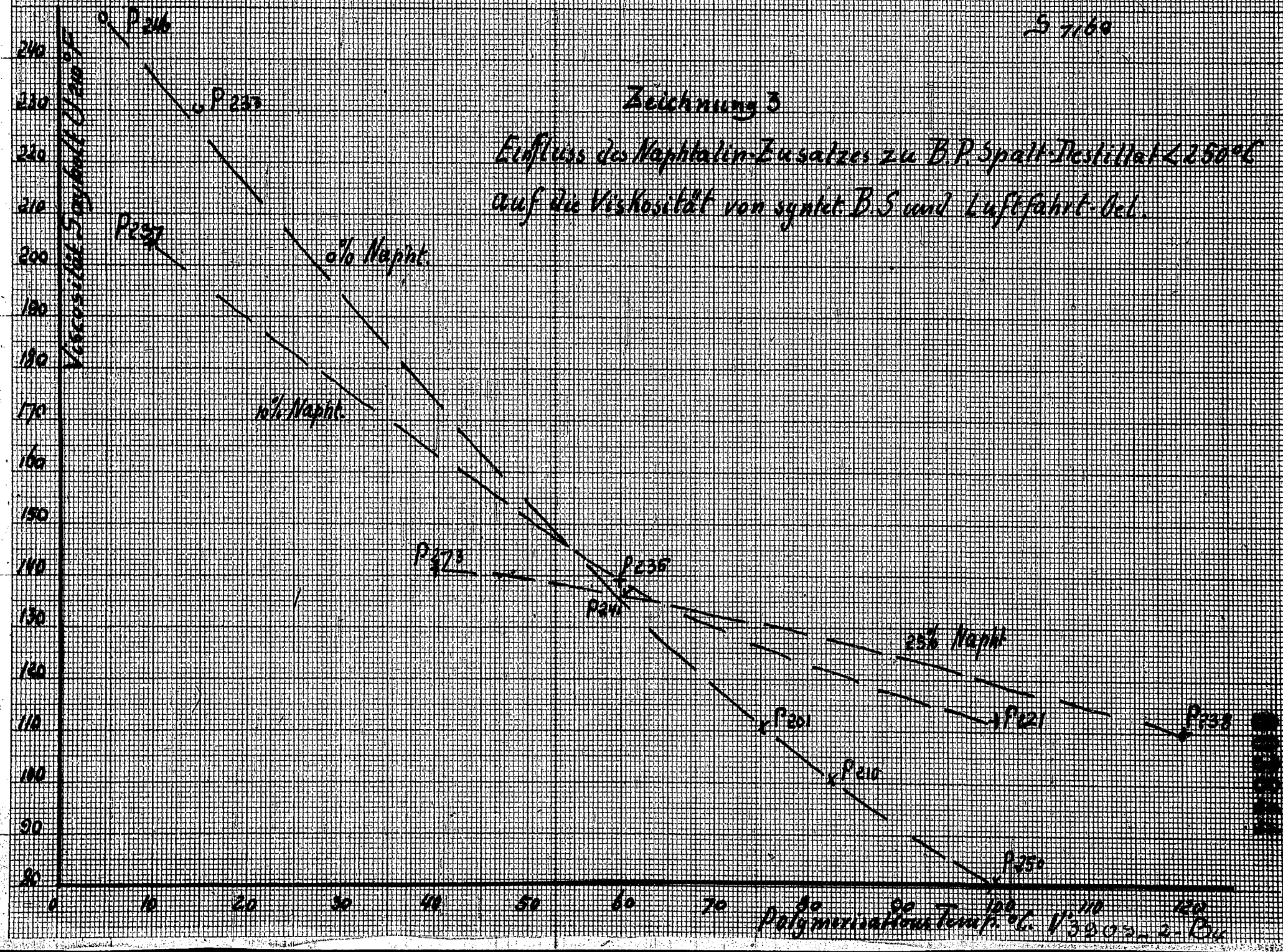
P 238, Polymerisation bei etwa 120°C .

Die Viskositäten dieser Polymerisate sind 141 bzw. 136 und 109 sek. Saybolt. Wie aus Aufstellung 4 erhellt, sind die Konstanten der ersten beiden Öle außerordentlich zufriedenstellend (Conradson-Verkokungswert 0,27; Farbe Union 2- und 2,5-); der BAM-Oxydationsversuch ergibt ein Viskositätsverhältnis von 1,56 und eine Zunahme im Verkokungswert von 0,41. Bei ungefähr 120°C wird ein Flugmotorenöl erzeugt, dessen Eigenschaften jedoch nicht völlig zufriedenstellend sind (Viskositäts/Temperatur-Verhalten 88, Conradson-Verkokungswert 0,50; Viskositäts-

S 7169

Zeichnung 3

Einfluss des Naphthalin-Zusatzes zu B.P. Spalt-Destillat < 250°C
auf die Viskosität von syntet. B.S. und Luftfahrt-Gel.



verhältnis 1,53; Ramsbottom-Zunahme 0,52). Es ist beachtenswert, daß der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität des Polymerisationserzeugnisses sehr gering ist. Eine Temperatur von etwa 130° C würde demzufolge notwendig sein zur Herstellung eines Luftfahrtoeles (siehe auch Zeichnung 3).

Unter dem Einfluß des hohen Prozentsatzes an Naphthalin ist die Polymerisationsreaktion offensichtlich in weitem Maße durch eine "Alkylationsreaktion" ersetzt worden, die wesentlich weniger von der Temperatur abhängig ist. Man kann demzufolge schwerlich von einer normalen Polymerisationsreaktion sprechen. Während der Polymerisation mit 25 % Naphthalin werden viele niedrig molekulare Erzeugnisse gebildet, die außerhalb des Schmierölbereiches liegen. Auf Grund dieser Tatsache ist die Ausbeute an Öl verhältnismäßig gering (65 % bzw. 58,5 %).

Folgendes hat sich ebenfalls herausgestellt:

bei der Polymerisation mit 10 % Naphthalin nimmt das

AUFSTELLUNG 4

Polymerisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen mit BP-Spaltdestillat <250° C (TMC 8130), dem 10 % und 25 % Naphthalin vor der Polymerisation zugesetzt wurden.

Polymerisationsversuch	P 237 (II)	P 235	P 221	P 273	P 241	P 238	P 222
------------------------	---------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Ausgangsstoff ,

Gew.% zugesetzten Naphthalins

Polymerisationsdauer, Std.

Polymerisationstemp., °C

Verminderung im Bromwert

Nach 1 Std.

" 2 Stdn.

" 3 "

" 4 "

Bromwert der Kopffractionen

% obenaufliegende Schicht/
C.D. + Naphthalin

% Konz./obenauf. Schicht

% Konz./C.D. + Naphthalin

Eigenschaften:

Viskosität E 50

" Saybolt U. 210° F

Viskositätszahl

Flammpunkt P.M. cl.c., °C

Conradson-Verkokungswert

Farbe Union

d 15/4

Ringanalyse:

d 20/4

n 20

D

r 20

D

Anilinpunkt, °C

Molekulargewicht

Ringanalyse:

d 20/4

n 20

D

r 20

D

Anilinpunkt, °C

Molekulargewicht

Vollständige Hydrierung:

d 20/4

n 20

D

r 20

D

Anilinpunkt, °C

Molekulargewicht

Vorhersage:

% C in aromatischen Ringen

% C in naphth. Ringen

% C in paraff. Ketten

BAM-Oxydationsversuch:

Abs. Visk. 100° F, in Poises

do. nach Oxydation

Viskositätsverhältnis

Ramsbottom-Verkokungswert,

in Gew. %

do. nach Oxydation

Zunahme

% Kopffractionen >300° C/CD

Eigenschaften der Kopffrak-
tionen >300° C:

Teilweise hydriert:

d 20/4

n 20

D

r 20

D

Anilinpunkt, °C

Molekulargewicht

Vorhersage:

% C in arom. Ringen

% C in naphthen. Ringen

% C in paraff. Ketten

003846

+))

+))

+) Vollständig hydriert. % C in aromatischen Ringen berechnet aus der Zunahme im Anilinpunkt.

gesamte Naphthalin an der Reaktion teil und bildet teilweise flüchtige Kopffractionen, die hoch aromatisch sind- (P 237 40 % C in Ringstruktur, P 221 etwa 28 % C in Ringstruktur), ergibt aber in der Hauptsache Schmieroelbestandteile. So weist die Analyse des Oeles P 221 20 % C in Ringstruktur auf (ein Flugmotorenoel, hergestellt aus BP-Spaltdestillat <250° C, enthält nur etwa 10 % C in Ringstruktur). Wird mit 25 Gew.% Naphthalin polymerisiert, dann reagiert nicht das gesamte Naphthalin. Ein Teil von ihm wird unverändert zurückgewonnen, wenn die Reaktionsmischung abgedampft wird; darüberhinaus sind die über 300° C siedenden Kopffractionen außerordentlich aromatisch (etwa 45 % C in Ringstruktur in P 241, etwa 36 % in P 238).

Es ist daher kaum vorteilhaft, mehr als 10 Gew.% Naphthalin zusammen mit dem Spaltdestillat zu polymerisieren (Polymerisat P 241 enthält 22,5 Gew.% C in Ringstruktur, was nur 2,5 % mehr ist als das Polymerisat P 221, das durch Polymerisation mit 10 % Naphthalin gebildet wird).

Der BAM-Oxydationsversuch mit Polymerisat P 241 ist ebenfalls im Vergleich dazu nur um ein geringfügiges Maß besser als der des Polymerisats Ø P 221.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Es ist bekannt, daß synthetische Öle als solche den Anforderungen der BAM-Versuche in Bezug auf das Viskositätsverhältnis nicht entsprechen, aber im Gegensatz dazu eine außerordentlich zufriedenstellende Zunahme des Ramsbottomverkokungswertes aufweisen; insbesondere die Polymerisate aus flüchtigen Olefinen zeigen sehr geringe Verkokungszunahme. Die an Ringen reichen Anteile, die in den höchsten Fraktionen des technischen Dampfphasendestillats aus BP-Paraffinkuchen auftreten, haben einen überaus ungünstigen Einfluß auf die Ramsbottom-Verkokungszunahme, wenn auch die BAM-Anforderungen (Verkokungszunahme 1,0) noch erfüllt werden.

Es hat sich jetzt herausgestellt, daß besondere

Aromaten (wie z.B. Naphthalin und die einfachen Homologen des Naphthalins), wenn sie zusammen mit dem olefinischen Spaltdestillat oder BP-Spaltdestillat $< 250^{\circ} \text{C}$ polymerisiert werden, einen äußerst günstigen Einfluß auf den BAM-Oxydationsversuch in Bezug auf das Viskositätsverhältnis aufweisen, wobei die Ramsbottom-Verkokungszunahme praktisch nicht erhöht wird.

Eine günstige Wirkung wurde erzielt mit Naphthalin, und, wenn auch in geringerem Umfange, mit Pernis Coking Gas Oil $< 320^{\circ} \text{C}$. Woodriver Coking Gas Oil und eine Fraktion aus BP-Kerex stellt sich im Gegensatz hierzu als zu arm an Aromaten heraus. Anthrazenoel $< 380^{\circ} \text{C}$ hatte, wenn es auch das Viskositätsverhältnis günstig beeinflusste, einen sehr unangenehmen Einfluß auf den Ramsbottom-Verkokungswert sowie auf dessen Zunahme.

Die Polymerisation von Spaltdestillat mit Naphthalin ist eingehend untersucht worden. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Zusatz von Naphthalin, nachdem

das Spaltdestillat vollkommen oder teilweise bei niedriger Temperatur polymerisiert war, gewidmet. In einigen Fällen hatte das anfallende Bright Stock tatsächlich ein höheres Molekulargewicht, sehr guten BAM-Versuch und eine hohe volle Filmtemperatur. Das Verfahren war jedoch nicht reproduzierbar. Dies kann nur durch Polymerisation in einem Gerät für ununterbrochene Polymerisation bewirkt werden. Durch Polymerisation von Spaltdestillat, dem nur ungefähr 10 % Naphthalin vorher zugesetzt wurden, wurde eine hohe Ausbeute an Polymerisat erreicht (sowohl Bright Stock als auch Flugmotorenoel) mit außerordentlich zufriedenstellenden Eigenschaften und BAM-Versuch.

Zweifelsohne werden Naphthalinderivate gebildet, die als Oxydationsverhinderungsmittel wirken. Ein Flugmotorenoel (P 221), das durch Polymerisation von BP-Spaltdestillat $< 250^{\circ} \text{C}$ + 10 Gew.% Naphthalin bei etwa 100°C hergestellt wurde, wurde im Deutz-Benzinmotor in Delft untersucht. Es stellte sich heraus, daß "es das

beste Oel war in Bezug auf Kolbenringverkleben, das je in Delft geprüft wurde". Darüberhinaus sind Oele, die aus guten Spaltdestillaten mit dem richtigen Aromatenzusatz erzielt wurden, meistens besser als diejenigen, die ohne Aromaten hergestellt werden in Bezug darauf, daß sie im Motor den Schlamm in Aufschwemmung halten.

LABORATORIUM

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ.

(Unterschriften)

Amsterdam, 22. April 1938

ANHANG I ZU BERICHT S 7169

AUFSTELLUNG 5

Analyse verschiedener aromatischer Erzeugnisse,
die zusammen mit BP-Spaltdestillat polymerisiert
wurden.

Fraktion 200-250°C aus BP- Kerex	Fr. <380°C aus Anthrazen oel	Woodriver Coking Cycle Stock TMC 8911	Fr. <320°C aus Pernis Coking Cycle St. TMC 9046
---	---------------------------------------	---	---

Bromwert

d 20/4

n 20

D

r 20

D

Anilinpunkt, °C

Mol.-Gew., durchschn.

ASTM

Anfängl. Siedepunkt

10 %

20 %

30 %

40 %

50 %

60 %

70 %

80 %

90 %

95 %

Siedeende

% Rückstand

% Verlust

ANHANG II ZU BERICHT S 7169

Angewandte Analysenverfahren:

Engler-Viskosität	54/36
Saybolt Universal	70/36
Viskositäts/Temperatur-Verh.	SAM-Buch, S. 116
Union-Farbwert	5B/36
Flammpunkt P.M. cl.c.	15/36
% Asche	"
Säurewert	26/36
Dichte	1c/36
BAM-Oxydationsversuch	103S/36
Bromwert	8/36
Anilinpunkt	101S/36
ASTM-Destillation	4/36
Ringanalyse	E 18