

Anteil aufgearbeitet wird (Extraktion der Säurewasser-
schicht mit Pentan).

Andererseits scheint der letzterwähnte Schlamm
sehr ähnlich demjenigen, der bei den Polymerisatoelen
anfällt, mit Ausnahme der Tatsache, daß bei letzterem
die Menge wesentlich geringer ist. Es ist auch eine auf-
fällige Ähnlichkeit zwischen den bei synthetischem Oel
und Dibutyl-naphthalin durch Extraktion mit Äther erzielten
Säuren vorhanden; die aus der Lösung mit Pentan erhaltenen
Säuren schwanken nicht sehr stark, obgleich die gebildete
Menge bei Dibutyl-naphthalin sehr gering ist.

B. WEITERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE INDIANA-OXYDATIONSVERSUCHE
VON BP SYNTHETISCHEM OEL TL 3659; E 50 - 10

Zur Durchführung genauer Untersuchungen über
die Oxydation von BP synthetischem Oel stellten wir
quantitative Indiana-Versuche an (d.h. wir kondensierten
das Oxydationsdestillat vollkommen, wogen und analysierten

den Rückstand und die Destillationsfraktionen) im Vergleich zu einer Dampfvakuumdestillation derselben Oele, wobei die entsprechenden Hundertsätze an Destillat festgelegt wurden.

Nachher wurde der Oxydationsrückstand mit methylalkoholischer Lauge verseift, wie auf Seite 21 beschrieben; das von Säure und verseifbaren Bestandteilen befreite Oel wurde mit dem sauberen Oele und mit dem Rückstand der Dampfvakuumdestillation verglichen, wobei die abgeschiedenen Säuren als solche untersucht wurden.

Ergebnisse

Die Ergebnisse eines derartigen Versuches wurden in Aufstellung 21 zusammengefaßt; bei diesem Versuch wurden 5 kg synthetisches Oel mit 200 l Luft pro Stunde zweimal 75 Stunden bei 170°C oxydiert. Die nicht kondensierbaren Bestandteile wurden in gekühlte Adsorptionskohle und in Lauge absorbiert (für die Absorption von CO_2). Die

Zunahme im Gesamtgewicht wurde als Absorption an Sauerstoff angesehen.

Nach Ablauf der ersten 75 Stunden langen Oxydation wurde der Rückstand geprüft ("erster Rückstand"); das sich ergebende Destillat ("erstes Destillat") wurde dann mit dem Destillat, das in den zweiten 75 Stunden bei der Oxydation anfiel, zusammengebracht ("zweites Destillat") und dann zwei Schichten abgeschieden, da dieses Destillat aus einem Oel und einer Wasserschicht bestand.

Die Dampfvakuumdestillation wurde auch in zwei Stufen durchgeführt; der Rückstand aus der ersten Stufe wurde untersucht, bevor er einer weiteren Destillation unterzogen wurde. In diesem Falle untersuchte man das erste und zweite Destillat, die im Gewicht (Gew.%) den durch die Oxydation anfallenden Destillaten entsprachen, getrennt.

Besprechung

Vergleich der Destillate

Wir sehen, daß das Vekuumdestillat aus einem klaren, ungesättigten Oel mit einem Molekulargewicht von etwa 250 besteht, das Oxydationsdestillat im Gegensatz dazu aus einer starken Säurewasserschicht, für das etwa die Hälfte der Gesamtmenge an absorbiertem Sauerstoff (letzterer beläuft sich auf 5,2 % des ursprünglichen Oeles) gerechnet wird, und einem Oel mit einem Molekulargewicht von etwa 200, das ebenso stark ausgesprochen sauer ist, aber praktisch keine Oxysäure enthält. Aus der bemerkenswerten Tatsache, daß kaum CO_2 gebildet wurde, konnten wir schließen, daß eher H-Atome als C-Atome durch die Oxydation abgespalten wurden.

Vergleich der Rückstände

Wird das oxydierte Oel mit den Destillationsrückständen verglichen, dann fällt uns auf, daß ersteres

viel viskoser ist, trotz des annähernd gleichen durchschnittlichen Molekulargewichtes. Es bestehen drei Gründe, auf die diese Tatsache zurückzuführen ist:

- 1) Ein großer Bereich im Molekulargewicht (der, wie später erklärt wird, von einer höheren Viskosität bei demselben durchschnittlichen Molekulargewicht begleitet wird);
- 2) Ein mehr ringförmiger Charakter (höhere Ringzahl);
- 3) Höherer Sauerstoffgehalt.

(Ringförmige und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen sind meistens viskoser als nicht-ringförmige Kohlenwasserstoffe desselben Molekulargewichtes).

Wir untersuchten jede dieser Möglichkeiten und wandten folgende Verfahren an:

- a) Propanabscheidung aus dem Destillatrückstand; dem Oxydationsrückstand und dem verseiften Oel;
- b) Hydrierung des ursprünglich synthetischen Oeles, des Oxydationsrückstandes und des verseiften Oeles;

a) und b) werden nacheinander besprochen, insbesondere im

Zusammenhang mit den Punkten 1 und 2; bei c) ist auf Punkt 3 besondere Aufmerksamkeit zu richten.

a) Propanabscheidungen

Ergebnisse siehe Aufstellung 22.

Die Zahlen weisen auf, daß die Ausdehnung im Molekulargewicht der oxydierten Oele (besonders aber der entsäuerten) wesentlich größer ist als bei dem Destillationsrückstand. Nun setzen kleine Mengen zugemischter Stoffe mit niedrigem Molekulargewicht das durchschnittliche Molekulargewicht von Stoffen mit höherem Molekulargewicht wesentlich stärker herab als das von Stoffen mit weniger hohem Molekulargewicht; das trifft in geringerem Maße auf die Viskosität zu (siehe Seite). Es ist daher verständlich, daß bei den Propanfraktionen mit niedrigem Molekulargewicht das durchschnittliche Molekulargewicht und die Viskosität verhältnismäßig gute Wechselbeziehungen aufweisen, wohingegen mit den hochmolekularen Fraktionen die Viskosität mit dem Molekulargewicht stark zunimmt. Es besteht selbst-

verständlich auch eine enge Beziehung zu den Molekulargewichten, weil die Prozentsatzquotienten, das Molekulargewicht additionsfähig sein müssen. Das trifft annähernd auch zu für die Dampfvakuumdestillation (siehe Aufstellung 21) und für die Propanabscheidungen (siehe Aufstellung 22); für die Propanabscheidung der verseiften Öle treffen diese Zahlen genau zu.

b) Hydrierungen

Die vollkommene Hydrierung der oxydierten Öle wurde unter einem hohen Wasserstoffdruck bei 250°C ausgeführt. Der Katalysator wurde ständig mit Nickel auf Kieselgur erneuert, bis die Konstanten jedenfalls nicht länger wechselten und die nahezu farblosen Öle nach der Elementaranalyse fast sauerstofffrei waren. Die Konstanten wiesen dann die in Aufstellung 23 gegebenen Werte auf.

Die Aufstellung zeigt, daß die verseiften und

nicht-verseiften Öle praktisch durch die Hydrierung identisch geworden waren, und daß hydrierte Öle ungefähr 15 % naphthenischer Ringe und für den Rest paraffinische Radikale enthalten. Das ursprünglich synthetische Öl wurde ebenfalls hydriert, aber nur teilweise, d.h. nur die Olefine (durch Erwärmen bei 300° C) bei einem anfänglichen H₂-Druck von 100 Atm. mit 10 % eines I-2a-Katalysators (8, 97). Nach dieser Bearbeitung hatte es die in Aufstellung 24 angeführten Konstanten:

In Anbetracht der an Oxydationsrückstand durch die Oxydierung der synthetischen Öle anfallenden Ausbeute müßte der Rückstand nach der Hydrierung demzufolge 9,3 Gew.% naphthenischer Ringe, die aus dem ursprünglich synthetischen Öl abgeleitet sind, enthalten, so daß während der Oxydation mindestens 5 Gew.% an Ringen (berechnet auf den Gesamtanteil an ursprünglichem Öl) gebildet worden sind (noch weitere Ringe sind durch die Oxydation zerstört worden).

Da der Ringgehalt des oxydierten Oeles nach der Verseifung sich als nicht erhöht herausstellt, gehen die Ringe offensichtlich in das Oel, das von dem Methanol abgeschieden ist, über oder sogar in den alkalischen Extrakt.

Die am meisten in das Auge fallende Tatsache bei der Hydrierung und ihren Erzeugnissen ist, daß neben der Substitution von Aromaten durch Naphtlene und dem größeren Hundertsatz an Ringen diese Produkte annähernd dieselben Eigenschaften wie das nicht oxydierte Oel haben, mit Ausnahme der Tatsache, daß Viskosität und durchschnittliches Molekulargewicht etwas niedriger sind.

Eine annehmbare Erklärung hierfür kann durch die Annahme gegeben werden, daß während der Oxydation einerseits eine Zersetzung stattfindet, andererseits aber eine Molekularvergrößerung eintritt. Diese Zersetzung veranlaßt die Bildung leichterer Erzeugnisse, deren leichteste (z.B. Wasser und flüchtige Säuren) in das Destillat zusammen

mit den (oxydierten oder nicht oxydierten) leichten Ölen, die ebenfalls während der Vakuumdestillation übergehen, eintreten.

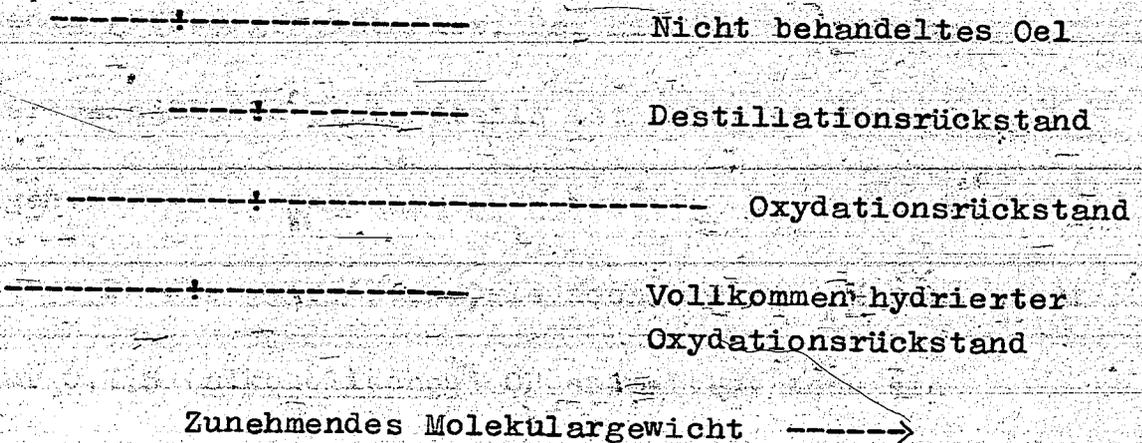
Die Vergrößerung der Moleküle, die durch die Hydrierung vollkommen aufgehoben wird (trotzdem kaum eine Verkrackung während dieses Vorganges einsetzt⁺), kann nicht auf die Polymerisation zurückzuführen sein, sondern muß einer Vereinigung der Moleküle mittelst anderer Ätherverkettungen zuzuschreiben sein⁺⁺). Höchstwahrscheinlich sind die Doppelbindungen im synthetischen Öl willige Angriffspunkte für die Oxydation in beiden Sinnen. Die Veränderungen im Molekulargewicht sind

⁺) Dies wird klar aus der Tatsache, daß die Hydrierungserzeugnisse nicht mehr flüchtige Kopffractionen enthalten als das ursprüngliche synthetische Öl selbst, was bewiesen wurde durch die Destillation 2 x 5 % des Öles und Bestimmung der durchschnittlichen Molekulargewichte; diese sind in Aufstellung 25 A angegeben.

⁺⁺) Es kann natürlich nicht festgestellt werden, ob vielleicht die heterozyklischen Bestandteile (C-O-Ringe) analog während der Oxydation gebildet wurden, da diese während der Hydrierung wieder geöffnet werden.

unter schematisch dargestellt. Es ist klar, daß der beobachtete Vorgang (insbesondere die Molekulargewichtsbereiche) voll durch die obigen Ausführungen in Rechnung gezogen werden.

Durchschn. Molekulargewicht



c) Einfluß der Sauerstoff enthaltenden Bestandteile

Mit Rücksicht auf diese Tatsache ging bereits auf Seite 31 hervor, daß die Säuren kaum das durchschnittliche Molekulargewicht beeinflussen, wie auch nicht die Viskosität des oxydierten Oeles. Wenn auch die pentan-löslichen Säuren (d.h. die größere Menge der isolierten

Säuren) selbst sehr viskos sind, so ist doch die Viskosität des verseiften synthetischen Oeles kaum niedriger (gelegentlich sogar etwas höher) als die des sauren Oeles, während das durchschnittliche Molekulargewicht auch kaum verändert wird und der Bereich im Molekulargewicht sogar ein wenig größer geworden ist. Der Einfluß der Säuren und der verseifbaren Bestandteile ist daher zu vernachlässigen.

Da die verseiften Oele noch bis zu 4 % Sauerstoff und nur 0,7 % (alkoholisches) OH enthalten, kann ein großer Teil des Sauerstoffes, während leicht festgestellt werden kann, daß die beobachtete Vergrößerung der Moleküle durch weniger als 1 % O-Bindung in der Form von Äther stattfindet, ebenfalls in verschiedener Form gebunden werden. (Es ist uns jedoch nicht gelungen, Ketone festzustellen, da die üblichen Ketonreaktionen sich bei diesem hochmolekularen Oel als undurchführbar herausstellten.)

Es scheint höchstwahrscheinlich (auch im Hinblick

auf die Dichte (der Oele), daß die nicht verseifbaren Sauerstoffbestandteile zu der hohen Viskosität des oxydierten Oeles beitragen, und zwar nicht nur durch Gestalt und Größe ihrer Moleküle, sondern auch durch die Anwesenheit von Sauerstoffatomen in ihnen selbst. Ist das der Fall, dann spielen alle drei auf Seite 37 erwähnten Faktoren ihre Rolle.

Es würde uns zu weit führen, in die Veränderung der Dichte, des Anilinpunkts und des Viskositäts/Temperatur-Verhaltens während der verschiedenen Vorgänge einzudringen, wenn dies auch fraglos reizvolle Punkte sind. Außerdem können aus den angeführten Zahlen Rückschlüsse gezogen werden.

Da die isolierten Säuren nur einen geringen Einfluß auf die Viskosität des Oeles ausüben, werden wir keine ins einzelne gehenden Beschreibungen weder unserer Untersuchungen über die Eigenschaften dieser Säuren noch über ihre Salze geben. Die Säuren lassen sich z.B.

als korrosionsverhindernde und Oelhaltigkeitsbeimengungen bei Schmieroel verwenden (siehe Anmerkung Seite). Demzufolge hat also oxydiertes Oel eine weit bessere Oeligkeitseigenschaft als das ursprüngliche Oel. Da darüberhinaus die Viskositätszunahme geringeren Oelverbrauch im Gefolge hat und die Filmbildungstemperaturen nicht ungünstig beeinflußt werden (siehe Aufstellung 25 B) und auch das Viskositäts/Temperatur-Verhalten auf Grund der Oxydation nicht übermäßig herabsinkt (siehe Aufstellung 21), wird eine Oxydation unter der Voraussetzung, daß sie nicht zu weit fortschreitet, wahrscheinlich keinen ungünstigen Einfluß auf synthetisches Oel ausüben.

C. EINFLUSS VON ZUSÄTZEN AUF DIE ALTERUNGSBESTÄNDIGKEIT

SYNTHETISCHER OELE

Als Ausgangsstoff für diese Versuche verwandten wir zuerst das Oel TL 3659 (E 50 = 10), später das Oel TL 4012, das als bezeichnender Gattungsvertreter angesehen