

001357

30/11/43

52

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht Februar 1944

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

S C H L Ü S S E L

=====

Seite

- I A Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen
- B Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α , β , γ und Di-Olefinen
- C Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle
- D Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese
- E Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation
- F Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln
- II Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz
- III Konstitution von Schmierölen 202-211
- IV Voltolisierung
- V Papierleimung
-
- VI Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten 18-21
- VII SYNTHESE.
- A Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle 47-48
- B Spalten.
Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate
-
- C Polymerisieren.
Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf dem Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate 44-56

Seite

26-28

D — Ausscheidung unerwünschter Komponenten
aus den Grundstoffen der Spaltung oder
Polymerisation

E Gaspolymerisation

F Herstellung synthetischer Schmieröle
auf anderem Wege als durch Spalten und
Polymerisieren mit $AlCl_3$

Februar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BESTIMMUNG VON VISKOSITÄTEN BIS ZU ETWA 350°C.

EINLEITUNG:

Bei der Durchsicht der Viskositätstabellen von Landolt-Börnstein fielen die Viskositätswerte von Piatti ¹⁾ für Anisol auf. Es ist bekannt, dass einige Stoffe, bei denen Anisol im Molekül eingebaut ist und welche flüssige Kristalle bilden, besondere Viskositätseigenschaften haben. Nach den Messungen von Piatti soll auch der Viskositätsverlauf von Anisol selbst merkwürdig sein und zwar auffallend wenig abhängig von der Temperatur.

Neue Messungen wurden für nützlich gehalten. Von Phenetol $C_6H_5OC_2H_5$, einem Homologen von Anisol, war ein Muster "Fraenkel & Landau reinst" im Laboratorium vorhanden. Das Muster wurde von Herrn Dr. Verberg einer Vakuumrektifikation unterworfen, wobei ein farbloses Produkt mit $n_D^{20} = 1,5078$ erhalten wurde.

Die Viskositätswerte, welche unten aufgeführt werden, deuten nicht auf einen ausserordentlich flachen Viskositätsverlauf hin.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Dichten und Viskositäten von Phenetol wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Die Eichkonstante betrug 0.00483.

Dichte und Viskosität (Fallkörper)

von Phenetol $C_8H_{10}O$

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
20.0°C	0.9373	1.256 cp	1.299 cS
50.0	0.9086	0.774	0.825
80.0	0.8601	0.539	0.593
130.0	0.9668	0.337	0.392

Vorländer gibt für die Viskosität von Phenetol bei 17°C 1,30 cp, was obigen Messergebnissen gut ent-

¹⁾ L. Piatti, Z. f. physik. Chem. A 152, 36 (1931).

spricht. Die Viskosität ist bedeutend höher als die von n-Propylbenzen mit 0.859 cp bei 20°C. Der Viskositätsverlauf weicht nicht wesentlich von dem der normalen Paraffine $C_{11}H_{24}$ ab. Auch die Dampfspannung wurde gemessen:

Dampfspannung Phenetol

43.5°C	0.0058 Atm.	$\frac{1}{T} = 0.003158$
50.0	0.0090	0.003095
57.9	0.0147	0.003021
76.6	0.039	0.002860

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Temperaturempfindlichkeit der Viskosität von Phenetol ist dieselbe wie die des gleich viskosen n-Alkans, also niedrig. Eine so ausserordentlich flache Viskositäts-Temperaturkurve wie Piatti für Anisol gibt, wurde jedoch nicht gefunden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung eines reinen Kohlenwasserstoffes mit zwei Naphthenringen ist im Gange.

Februar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

EINLEITUNG:

Apparatur und Verfahren bei der chromatographischen Analyse sind sehr einfach. Da dieses von den üblichen Methoden für Extraktion in mehreren Stufen nicht gesagt werden kann, wies Herr Prof. v. Dijk auf die Möglichkeit hin, ein einfaches Extraktionsverfahren zu entwickeln mit der chromatographischen Analyse als Beispiel. Dies führte zum folgenden Programm:

1. Ein Rohr mit einer wenig aktiven, mit einer Extraktionsflüssigkeit beladenen Bleicherde füllen. Eine in Fraktionen zu trennende Flüssigkeit an der Oberseite der Säule in die Poren eindringen lassen. Die Säule mit einer zweiten Extraktionsflüssigkeit, die nicht völlig mit der ersten mischbar ist, durchwaschen.
2. Wasser als erste Extraktionsflüssigkeit gelatinieren und als Körner oder Stückchen in ein Rohr füllen. Eine in Fraktionen zu trennende Flüssigkeit auf die oben erwähnte Weise einfüllen. Die Säule wie oben beschrieben mit einer zweiten Flüssigkeit durchwaschen.

Es ist klar, dass die Manipulationen in beiden Fällen denen der chromatographischen Analyse sehr ähnlich sind, aber dass der Vorgang in der Säule grundverschieden sein muss. Ein wichtiger Unterschiedspunkt ist z. B., dass die Verteilung eines Komponenten über zwei Extraktionsflüssigkeiten in geringem Masse, die Adsorption an einer Oberfläche im starkem Masse von der Konzentration abhängig ist und ausserdem noch von der Vorbehandlung der Oberfläche.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Das unter 1. umschriebene Verfahren wurde geprüft. Wasser und Isoamylalkohol wurden zusammengefügt, wobei zwei Schichten entstanden. Mit der unteren Schicht wurden 30 gr Kieselguhr, eine Erde mit geringer Oberfläche, beladen und zwar mit 0,5 ccm pro Gramm Erde. Wenn die Erde trocken ist, kann ein Rohr mittels Klopfen homogen damit gefüllt werden; bei der feuchten Kieselguhr gelang dies nicht. Deshalb wurde die wasserhaltige

Kieselguhr mit Hilfe der alkoholischen oberen Schicht in das Rohr hineingeschlämmt. Dadurch erhielten wir ein mit Kieselguhr gefülltes Rohr, mit in den feinen Poren Wasser und in den zwischen den Teilchen auftretendem grösseren Poren, Amylalkohol. Zwei Farbstoffe wurden gesucht, die sowohl wasser- als amyalkohollöslich sind. Marineblau und Jodeosinrot erwiesen sich in dieser Hinsicht als befriedigend. Marineblau erteilt Wasser eine dunklere Farbe als Amylalkohol, Jodeosinrot dagegen färbt Amylalkohol dunkler als Wasser. In 48 ccm mit Wasser gesättigtem Amylalkohol wurden 0,0025 gr Marineblau und 0,0025 gr Jodeosinrot gelöst, wonach die Lösung auf die Säule gebracht wurde. Spülen mit wasser gesättigtem Isoamylalkohol ergab eine Anzahl Filtratfraktionen. Diese Fraktionen waren nacheinander farblos, gelb, rosa, rot, violett und blau. Es war also eine Trennung der Farbstoffe hervorgerufen worden. Es erhob sich nun die Frage ob dies eine Trennung durch Extraktion sei oder ob doch noch die Adsorption an die Erde eine Rolle spiele. Deshalb wurde der Versuch wiederholt mit einer Säule Kieselguhr, die nicht mit Wasser beladen war. Die Trennung der Farbstoffe, die jetzt erzielt wurde, war der des ersten Versuches keineswegs unterlegen. Der obenstehende Versuch kann also nicht als eine Extraktion betrachtet werden. Dass die Adsorption noch in solchem Masse sichtbar war, während doch Kieselguhr eine relativ geringe Oberfläche hat, ist der Tatsache, dass die Farbstoffmengen sehr gering und deswegen schon auf einer kleinen Oberfläche festgehalten wurden, zuzuschreiben.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Versuche, eine Extraktion mit zwei Waschflüssigkeiten, deren eine in eine Erde aufgenommen ist, zustandebringen werden fortgesetzt werden. Es werden höhere Konzentrationen in Anwendung gebracht werden als in obenerwähnten Versuchen der Fall war.

Februar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Aus den im Januarbericht (Seite III-186 ff.) erwähnten Beobachtungen wäre zu schliessen, dass CY_2 schneller zu einem bei 300°C sehr dicken Produkt oxydiert als BE_3 . Da diese Versuche jedoch nicht unter vollkommen gleichen Umständen ausgeführt worden waren, wurden nunmehr nochmals CY_2 und BE_3 unmittelbar verglichen. Wir benutzten dazu BE_3 (TMC 2601) und CY_2 herrührend von der Rhenania (Partie 86019, Fass 56).

Die Versuchsergebnisse folgen nachstehend:

 BE_3 (TMC 2601)

	Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
Aluminiumschale (Nr.5)	9 St.	85%
" " (" 7)	9	85
Gusseiserne Schale (Nr.6)	7	87
" " (" 8)	8 $\frac{1}{2}$	82

 CY_2

Aluminiumschale (Nr.1)	8 $\frac{1}{2}$	88
" " (" 3)	10=1/3	85
Gusseiserne Schale (Nr.2)	9	84
" " (" 4)	8 $\frac{1}{2}$	85

1) Schale Nr.6 noch etwas zu hoch in Temperatur.

Die jetzt gefundenen Oxydationszeiten sind für BE_3 etwas länger als früher (siehe Seite III-175, Ven. Säureraffinat $E_{50}=10$). Die Oxydationszeit für CY_2 ist wesentlich länger als auf Seite III-186 aufgeführt. Das verwendete CY_2 ist jedoch auch ein anderes (das im vorigen Monatsbericht erwähnte CY_2 war aus kalifornischem Grundstoff bereitet).

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass das Säureraffinat BE_3 und das Edeleanuraffinat CY_2 nahezu gleiche Oxydationszeiten bei 300°C ergaben. Auch der Verdampfungsverlust ist ungefähr gleich. Letzteres stimmt mit den Peterkin Destillationen (Destillation bei 10 mm Druck *) der beiden Öle, die wie folgt waren:

*) Ind. Eng. Chem. 1925, 17, 1248.

	<u>BE₃</u>	<u>CY₂</u>
Anfangssiedepunkt	199°C	179°C
nach 10 cc	242	243
" 20	255	263
" 30	269	272
" 40	279	285
" 50	285	294
" 60	295	302
" 70	305	311
" 80	316	327
" 90	328	350
" 95	344	
Endsiedepunkt	346	352
Bis zum Endsiedepunkt	99	93
aufgefangen	Vol.%	Vol.%

Die oxydierten Produkte der beiden Öle werden noch näher untersucht. Wir kommen darauf zu gelegener Zeit zurück.

Weiter untersuchten wir noch Rectiflow Heavy Öl im Vergleich zu einem Penna Öl, das in Flüchtigkeit mehr dem Rectiflow Heavy entsprach als Penna Bright Stock.

Wir wählten dazu ein Penna Öl $E_{50} = 9$, obwohl von diesem Öl die Anfangsflüchtigkeit selbstverständlich wesentlich höher und die Endflüchtigkeit bedeutend geringer ist als von Rectiflow Heavy.

Dabei wurden die folgenden Resultate erzielt:

Oxydationsversuche bei 300°C.

<u>Rectiflow Heavy (TMC 222)</u>	Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
Aluminiumschale (Nr.1)	15 St.	50%
" " (Nr. 3)	17	47
Gusseiserne Schale (Nr.2)	16	50
" " (Nr. 4)	15	50
<u>Penna Öl $E_{50} = 9$ (TMC 2470)</u>		
Aluminiumschale (Nr.5)	14	64
" " (Nr. 7)	14	62
Gusseiserne Schale (Nr.6)		
" " (Nr. 8)	14	64

Die Oxydationszeit von Rectiflow Öl ist etwas länger als bei den vorigen Versuchen (siehe Seite III-186). Beide untersuchte Öle sind ungefähr ähnlich. Auch die Beschaffenheit der Oxydationsprodukte war nahezu gleich, nämlich relativ weich und zäh. Diese Produkte werden noch näher geprüft.

Bei Vergleich des Resultats mit Penna Öl E 50 = 9 und Penna Bright Stock stellt sich heraus, dass die Flüchtigkeit einen grossen Einfluss auf die Oxydationszeit hat. Die Oxydationszeit beträgt nämlich für Penna Bright Stock etwa 25 Stunden und für Penna Öl E₅₀=9 nur 14 Stunden.

Wir werden über den Einfluss der Flüchtigkeit bei dieser Oxydationsprobe denn auch noch einige Versuche durchführen.

Die bisherigen Oxydationsversuche sind sämtlich bei 300°C ausgeführt, während das Muster lange Zeit in einer dünnen Schicht dem Luft ausgesetzt wurde. Wie aus den Zahlen hervorgeht, tritt dabei in hohem Masse Verdampfung auf, so dass man hauptsächlich die Oxydationsbeständigkeit der schwersten Fraktionen vergleicht. Der Einfluss der Flüchtigkeit der bisher untersuchten Öle ist gross. Eine solche Oxydation kann jedoch für das Verhalten von Schmieröl in den Kolbenringnuten eines Motors vielleicht wichtige Resultate ergeben. Bei der Prüfung reiner Stoffe, wofür diese Apparatur zunächst beabsichtigt war, ist der Verdampfungsnachteil weniger gross.

Es erschien uns jedoch wichtig, neben der Oxydation unter obenangeführten extremen Bedingungen auch über eine Oxydationsprobe zu verfügen, wobei die Verdampfung eine geringere Rolle spielt und die Werte ergibt, welche mit den Ergebnissen gangbarer Oxydationsproben vergleichbar sind. Diese Probe sollte jedoch wenig Material kosten. Wir wählten dazu die im hiesigen Laboratorium allgemein übliche B.A.M.-Probe (Oxydation mit Luft bei 200°C während 2 x 6 Stunden), die nur 40 cc Muster fordert. Wir setzten diese Menge sogar noch auf 18 g herab.

Im vergangenen Monat wurden einige vergleichende Versuche mit BE₃, CY₂, Rectiflow Heavy und Penna Öl E₅₀=9 zur Orientierung durchgeführt. Der Erwartung gemäss stellte sich heraus, dass man mit 18 g Muster eine viel stärkere Oxydation bekommt als mit 40 cc. Wir werden die Versuchsbedingungen also einigermaßen abändern müssen um Vergleich mit früheren Oxydationsversuchen zu ermöglichen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden noch einige Versuche mit dem Oxydationsapparat durchführen zur Feststellung des Einflusses der Flüchtigkeit des Öles. Mit der abgeänderten B.A.M.-Probe werden wir versuchen die Bedingungen zu finden, wobei ungefähr ähnliche Oxydation wie bei der Original-B.A.M.-Probe auftritt.

KORROSION

Wir prüften noch eine Anzahl reiner Stoffe auf ihre korrosive Wirkung in bezug auf Cd-Ni, wobei die nachfolgenden Werte erhalten wurden:

	Korrosion auf Cd-Ni per 4 cm ² (nach 3 Stunden bei 130°C (Belas- tung 44 kg/ cm ²))			Säurezahl nach Versuch
Stearinsäurer Methyl ester	2		11	1.3
Ölsäurer Methyl ester	150	190	220	24
Oktadecylalkohol (Schm. pkt. 58.6-59.4°C)	1	< 1	2	0.3
Palmiton	35	50	60	
Palmitophenon	25	40	25	3.1
1-6-Diphenylhexan	79	72	76	7.7
1-6-Dicyclohexylhexan	20	30	30	5.5
1 Phenyl-oktadecen	7	17	40	5.3
Heptylbenzen			zu flüchtig	-
Cyclohexylheptan	"	"	"	-

Es stellt sich heraus, dass der ungesättigte Ester sehr viel oxydabler und also korrosiver ist als der entsprechende gesättigte Ester.

Weiter ergibt sich, dass Oktadecylalkohol eine unerwartete Oxydationsbeständigkeit hat. Die Kohlenwasserstoffe mit einem oder mehreren Benzolkernen sind nicht beständiger als die entsprechenden ganz gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Februar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von Phenylheptan.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Im Bericht vom Dezember 1942 (Seite III-45 ff) haben wir unsere orientierenden Versuche über die Umsetzung von Phenylhepten in Phenylheptan beschrieben. Wir ersahen daraus, dass das Phenylhepten nicht die theoretische Menge Wasserstoff aufnehmen wollte; aus diesem Grunde wurde das Hydrierungsprodukt mit 80% Schwefelsäure behandelt, um unverändertes Phenylhepten zu entfernen. Das erhaltene Produkt war nämlich, wie sich bei Rektifizierung herausstellte, nichts weniger als homogen.

Nun war das Phenylhepten vor der Hydrierung in Vakuum destilliert, wobei Gummistopfen verwendet worden waren. Bekannt ist, dass oft Schwierigkeiten auftreten bei Hydrierungen in Gegenwart von Platin wenn das zu hydrierende Produkt mit Gummistopfen in Berührung gewesen ist. Die Vermutung lag nahe, dass dies die Ursache der unvollständigen Hydrierung des Phenylheptens war und dass die 80%-ige H_2SO_4 das unumgesetzte Phenylhepten nicht ganz entfernt hätte.

Aus diesem Grunde wurden die bei der obengenannten Rektifizierung erhaltenen Fraktionen, von denen angenommen wurde, dass sie aus Gemischen von Phenylheptan und Phenylhepten bestehen, nach Destillation in Vakuum ohne Anwendung von Gummistopfen zugesetzt und danach aufs neue in Gegenwart eines eisenhaltigen Pt-Katalysators hydriert. Da nicht bekannt war wieviel Phenylhepten im Gemisch anwesend war, könnte auch nicht festgestellt werden, ob die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Die Hydrierung wurde deshalb solange fortgesetzt bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Diese Aufnahme ging jedoch sehr langsam vor sich: in einem Tag wurden $1\frac{1}{2}$ l Wasserstoff aufgenommen. Das erhaltene Produkt wurde rektifiziert.

Auch dieses Produkt war nicht homogen und sogar schlechter als das Ausgangsprodukt.

Es wurde nun noch ein neuer Hydrierungsversuch ausgeführt, jetzt aber mit frisch aus Phenylhexylkarbinol bereitetem Phenylhepten. Das Produkt war in Vakuum destilliert ohne Anwendung von Gummistopfen und danach

hydriert. Diese Hydrierung verlief sehr glatt; in 4-5 Stunden wurde die theoretische Wasserstoffmenge, nämlich 14,4 l aufgenommen. Zwar musste gegen Ende dieses Verfahrens der Katalysator zur Reaktivierung einige Male mit Luft geschüttelt werden.

Obwohl die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen wurde, stellte sich bei Rektifizierung heraus, dass das Reaktionsprodukt doch nicht aus reinem Phenylheptan bestand.

Aus den Werten für die Brechungsindizes von reinem Phenylheptan ($n_D^{20} = 1.5240$), Phenylheptan ($n_D^{20} = 1.4854$) und Cyclohexylheptan ($n_D^{20} = 1.4486$) haben wir jedoch später schliessen können, dass die Menge Verunreinigung sehr gering ist, in Anbetracht der grossen Veränderung, welche der Brechungsindex beim Übergang von Phenylheptan in Phenylheptan erfährt.

Angesichts der Tatsache, dass wir bei Rektifizierung kein gehörig reines Produkt erhalten konnten, haben wir die Hydrierung von Phenylheptan auch einmal ausgeführt in Gegenwart von Adkins Katalysator nach Analogie der Hydrierung von Styren zu Äthylbenzen mit diesem Katalysator 1).

Wir haben dazu Phenylheptan, das wir durch Dehydratation von 1-Phenyl-Heptanol-1 erhalten hatten (siehe Dezemberbericht 1942 Seite III-44 ff), rektifiziert und diesen Mittelfractionen in Gegenwart von Adkins Katalysator bei einer maximalen Temperatur von 120°C und einem Druck von etwa 100 At. hydriert. Das Reaktionsprodukt ergab - nachdem es vom Katalysator befreit war - bei Rektifizierung Fractionen, die sämtlich denselben Brechungsindex hatten, nämlich $n_D^{20} = 1.4854$ (die Literatur 2) gibt einen etwas abweichenden Wert, nämlich $n_D^{20} = 1.4865$). Daraus geht also hervor, dass eine quantitative Umsetzung erzielt wurde.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Phenylheptan kann - wenn es frisch hergestellt und in Vakuum destilliert wurde ohne Anwendung von Gummistopfen - gut hydriert werden, indem man Adam's Katalysator benutzt, der durch Spuren Eisen deaktiviert ist.

Eine quantitative Hydrierung von Phenylheptan zu Phenylheptan wurde erhalten bei Anwendung von Adkins Katalysator.

1) Adkins, Reactions of Hydrogen.

2) Sabatier, Mailhe, Compt. Rend., 1914, 158, 834.

Februar 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl. Ing. R. de Bruyn)

EINLEITUNG:

Wie bereits im vorigen Monatsbericht angekündigt, haben wir Versuche angestellt mit dem Zweck den Wassergehalt einzustellen durch völlige Trocknung eines Teils des Stammfettstromes.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben fünf Versuche (Nr. 22 bis einschl. 26) angestellt, wobei ein 30%-iges Stammfett bereitet wurde, das in den Ausrührfässern mit Mischöl zu einem 16%-igen Fett verdünnt wurde. Die Gesamtproduktion haben wir wieder auf 12 kg/St. eingestellt um den Grundstoffverbrauch niedrig zu halten. (Die Produktion eines 15%-igen Fettes kann bis auf 24 kg/St. gesteigert werden). Der theoretische Wassergehalt des Stammfettes beträgt in diesem Fall 2.25%, der des Endproduktes 1.12%. Ein Verhältnis von 1 Mol. Wasser : 1 Mol. Seife, d.h. einen Wassergehalt von 0.56% wollten wir erzielen indem wir die Hälfte des Stammfettes durch den Trockner passieren liessen und diesen unter Vakuum hielten.

Der Strom Stammfett, der den Trockner passiert, muss mit dem Nadelventil, wodurch das Fett in den Trockner tritt, reguliert werden.

Wir hatten bei Versuch 21 den ganzen Fettstrom durch den geschlossenen Trockner passieren lassen unter Konstanthaltung des Pufferdruckes auf 21 Atm. Aus dem dabei gefundenen Stand des Nadelventils berechneten wir den Stand, wobei gerade die Hälfte des Stammfettes durch den Trockner gehen würde. Dieser Stand wurde bei Versuch 22 gewählt. Ein völlig transparentes Fett wurde jedoch erst erhalten, nachdem das Nadelventil weiter geöffnet worden war. Es stellte sich denn auch heraus, dass der durch Berechnung gefundene Stand unrichtig war, da bereits im Nadelventil selbst Verdampfen des Wassers auftritt, wodurch die Viskosität des Fettes stark zunimmt. Bei der angewandten Temperatur von $\pm 160^{\circ}\text{C}$ beträgt die Viskosität des nassen Fettes nämlich etwa 1 Poise, die des trocknen Fettes etwa 2000 Poisen.

Weiter gab es ein Anzeichen, dass der Fettstrom durch den Trockner nicht konstant war. Im Vakuumschluss hatten wir nämlich ein Glasrohr mit verjüngtem Teil aufgenommen, in dem die Dampfzufuhr beobachtet werden konnte und diese schwankte ziemlich stark.

Es wurde deshalb beschlossen an den Trockner einen Kühler anzuschliessen und das Kondenswasser in einem Messglas aufzufangen, wodurch die Wasserentziehung einer regelmässigen Kontrolle unterworfen würde.

Versuch Nr. 23 wurde auf diese Weise durchgeführt (Abb. 20303-A4) stellt das Verfahren schematisch dar). Bei diesem Versuch ergab die Messung des Kondenswassers, dass das Nadelventil sehr unregelmässig funktionierte, vermutlich wegen wiederholter allmählicher Verstopfung mit trockenem, hartem Fett; nach längerer oder kürzerer Zeit löste sich der trockne Fettpropfen teilweise.

Dies konnte verbessert werden indem wir die Nadel des Ventils fortwährend ein wenig in Bewegung hielten. Wir ertschlossen uns deshalb die Nadel eine oszillierende Bewegung machen zu lassen, die wir zustande brachten indem wir eine Verbindungsstange zwischen dem Griff der Nadel und einer Stange des Rührwerkes der Ausrührgefässe anbrachten.

Der Vakuumschluss am Trockner wurde zugleich aufgehoben da die Befürchtung dass das Fett beim Trocknen unter atmosphärischem Druck Luft aufnehmen könnte, sich als grundlos erwiesen hatte.

Versuch Nr. 23 musste unterbrochen werden weil die Kalkbreipumpe versagte. Dies wurde verursacht durch Verunreinigung des Saugventils mit Splintern, die vermutlich von einer bei der Füllung des Kalkbreimischtanke benützten emaillierten Kanne herrührten, sowie mit etwas von anderen groben Verunreinigungen.

Es wurde deshalb vor der Kalkbreipumpe ein "Sarco" Filter eingebaut, das den feinverteilten Kalk leicht durchlässt und die groben Verunreinigungen zurückhält. Danach trat das Übel nicht mehr auf.

Nach dem Anbringen der genannten Veränderungen wurde Versuch Nr. 24 angestellt, wobei gleichzeitig der neue Kalkbreiapparat in Betrieb genommen wurde. Von diesem Apparat, der gebaut wurde nach Plänen, welche in der Fettfabrik entwickelt wurden, gibt die Abb. 20304-A4 eine schematische Darstellung.

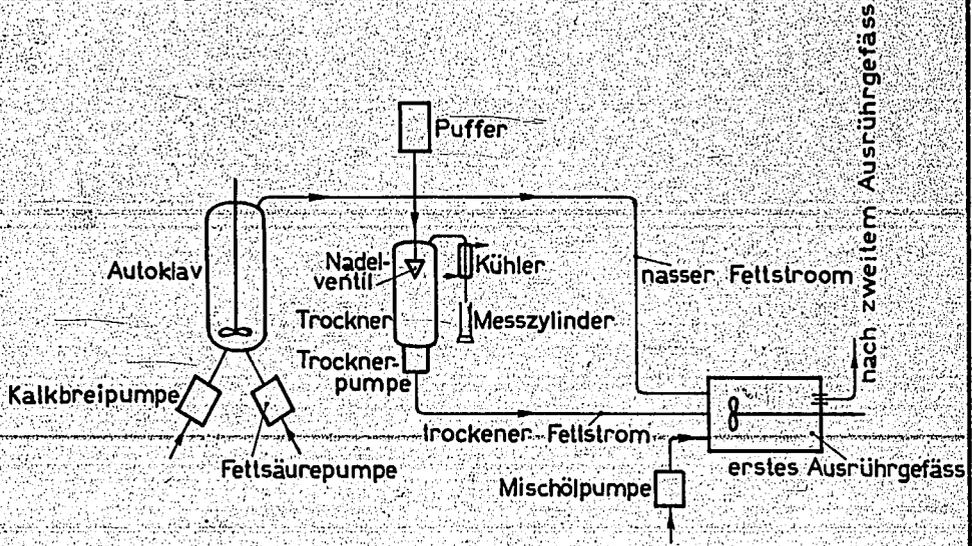
Die Arbeitsweise ist folgende:

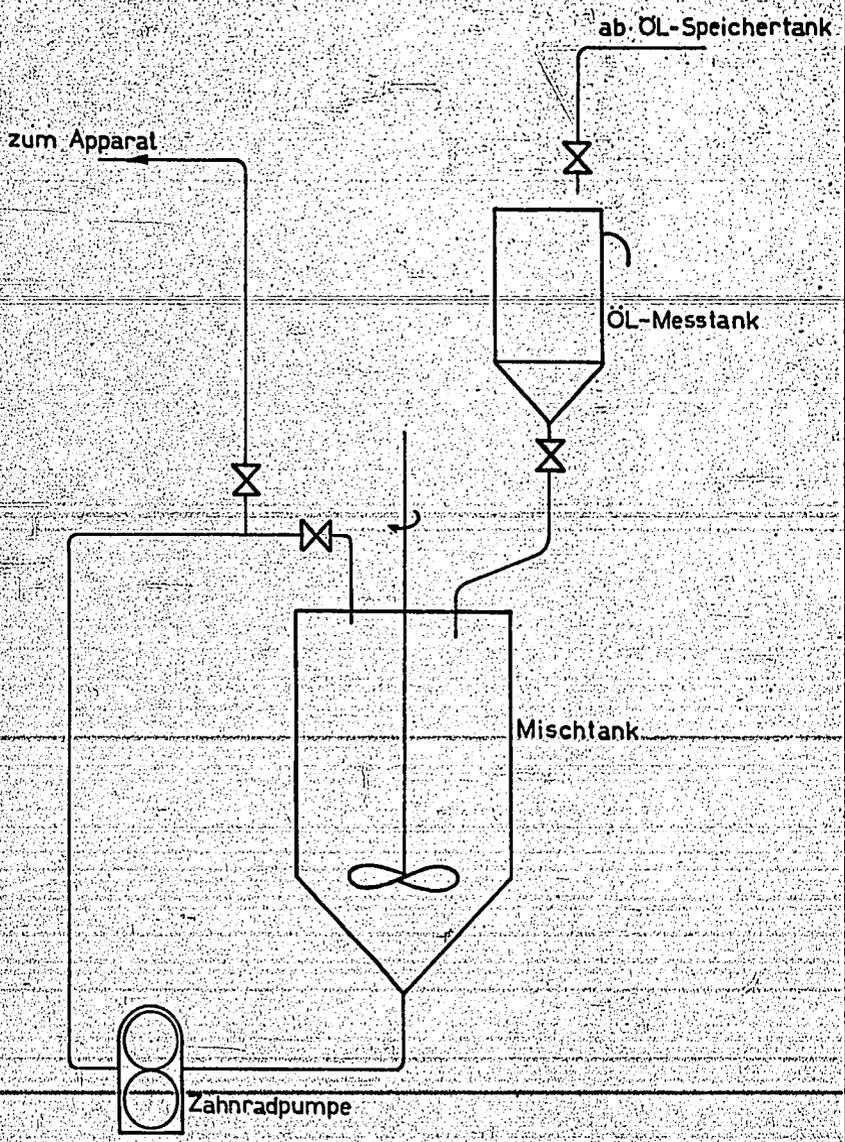
In einen Mischtank wird die abgewogene Kalkmenge für eine ganze Füllung Brei eingefüllt und mit Hilfe eines Messgefässes ein ähnliches Gewicht an Öl zugesetzt.

Das Öl und der Kalk werden dann gemischt und gleichzeitig mittels einer Zahnrumppe, welche die Klumpchen zerreibt, rundgepumpt.

Ist eine homogene Paste erhalten, so wird der Rest des Öles zugegeben, indem Rührwerk und Pumpe weiter laufen. Der Brei ist dann fertig und kann mittels der Zahnrumppe nach einem Wartetank des Apparates gepumpt werden. Der Apparat hat sich bewährt.

Kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten
SCHEMA FÜR DIE EINSTELLUNG DES WASSERGEHALTES





Kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten

APPARAT FÜR DIE AUFBEREITUNG DER KALK-ÖELMISCHUNG

Versuch Nr. 24, der nach dieser Veränderung und Ergänzung angestellt wurde, dauerte infolge einer Störung zu kurz um Resultate zu erzielen. Das Druckventil der Trocknerpumpe blieb nämlich hängen, sodass das Fett aus den Kühlern in den Trockner zurückströmte. Das Ventil wurde derart gesichert, dass diese Störung nicht mehr auftreten kann.

Versuche 25 und 26 schliesslich verliefen regelmässig. Bei diesen Versuchen wurden etwa 55 cc Wasser pro Stunde abdestilliert um ein Fett mit etwas mehr als 1 Mol. Wasser pro Mol. Seife und mit einer guten Lagerstabilität bei 50°C zu erzielen.

Der Verlauf und die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Diagrammen 5960-3-B4 und 5960-4-B4 dargestellt. Diese sind derart gezeichnet, dass man in vertikaler Linie den Bedingungen während der Entstehung des Fettes folgen kann: So bezieht sich die Temperatur in Kühler I, die bei 14 Uhr notiert ist, auf das Fett, das um 14 Uhr am Endventil ausfloss. In Wirklichkeit herrschte diese Temperatur um 13 Uhr 15 in diesem Kühler, weil sich dieses Fett um die Zeit dort befand.

Über die Ergebnisse kann folgendes bemerkt werden:

Weder bei Versuch 24 noch bei Versuch 25 war die A.S.T.M. Penetration genügend konstant. Bei Versuch 24 lässt sich dies wohl aus der Schwankung des Säuregrades erklären. (Die Zunahme der Penetration des Masters bei 17 Uhr hängt mit dem Abstellen der Heizung um 16.45 Uhr zusammen). Diese Säuregradschwankung wurde verursacht durch ein unregelmässiges Anlaufen der Pumpen beim Anlassen. Dies ist nicht zu verhindern.

Bei Versuch 26 wurde die beim Anlassen entstandene Säuregradabweichung korrigiert, indem wir die anfänglich zurückgebliebene Pumpe eine berechnete Anzahl Schläge allein laufen liessen. Die so vorgenommene Korrektion gelang vollkommen und der Säuregrad blieb weiter gut konstant. Sie schwankte zwischen 0,04 und 0,08.

Doch schwankt auch bei Versuch 26 die Penetration noch viel zu viel, nämlich worked etwa 20 Punkte. Wir vermuten, dass die kleinen Schwankungen in der Ablassatemperatur, die ziemlich dicht beim Tropfpunkt liegt, hieran Schuld sind. Wir wollen deshalb beim nächsten Versuch die Ablassatemperatur herabsetzen.

Der in beiden Diagrammen angegebene Wassergehalt ist aus der aus dem Trockner abdestillierten Wassermenge berechnet. Die Wasserbestimmung nach der Dioxanmethode ergab Abweichungen von diesem berechneten Gehalt, die wir noch nicht erklärt haben. Wir haben darauf mit den noch brauchbaren Mustern von Versuch 26 Wasserbestimmungen nach Dean & Stark ausgeführt, die übereinstimmende Werte ergaben.

Die übrigen Muster waren nicht zuverlässig mehr. Wie bereits bekannt, enthalten die Fette auf die Dauer 1 Mol. Wasser pro Mol. Seife und diese Veränderung geht ziemlich schnell vor sich.

Ein Muster getrocknetes 30%-iges Fett, dessen Mol.-Gehalt 1,26% betrug und das, nachdem es dem Trockner entzogen war, 0,30% Wasser enthielt, hatte nach einem Tag 0,50% Wasser und nach zwei Tagen bereits 0,90%.

Ein 1 kg Muster 15%-iges Fett, das 2 Mol. d.h. 1,26% Wasser enthielt, hatte nach 7 Wochen auf dem Boden der Büchse einen durchschnittlichen Wassergehalt von 0,70%.

Wir werden bei den weiteren Versuchen genügend grosse Muster in gut geschlossenen Büchsen aufbewahren und deren Wassergehalt noch einmal genau prüfen.

Von den aus Versuch 25 gewonnenen Mustern wurde die Lagerstabilität bei 25°C und bei 50°C und die Filtrationsstabilität festgestellt. Die Ergebnisse, in Abb. 5960-3-B4 aufgetragen, sind für ein Fett der vorliegenden Qualität durchaus normal. Auch die durchschnittliche A.S.T.M.-Penetration weicht nicht ab von gleichartigen Fetten, welche in normaler Weise hergestellt worden sind.

Über die Farbe und Transparenz werden wir nächsten Monat berichten.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Der Wassergehalt kann eingestellt werden indem man einen Teil des Stammfettes bei atmosphärischem Druck und hoher Temperatur trocknet und diesen wieder dem Fettstrom zusetzt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir wollen ein 30%-iges Stammfett bereiten, das zu einem 15%-igen Fett verdünnt wird und wovon ein solcher Teil den Trockner passiert, dass dieses Fett etwa 0,6% Wasser enthält. Dabei müssen die Bedingungen so gewählt werden, dass eine konstante A.S.T.M.-Penetration erzielt wird.

Kontinuierliche Herstellung von Kalbsenfett

Lagerung 50°C

Stabilität
Gelbschädigung in mg

1000

Minerale 25°C

Lagerung 25°C

500

300

ASTM-Penetration

280

geknetet

260

Ungeknetet

240

220

Wassergehalt

0.8%

theoretisch

0.7%

0.6%

Säuregrad

0.5

0.6

Kühler-temperatur

50°C

Kühler IV (Ablass-temp.)

70°C

Kühler III

90°C

Kühler II

110°C

Kühler I

130°C

150°C

12

13

14

15

16

17

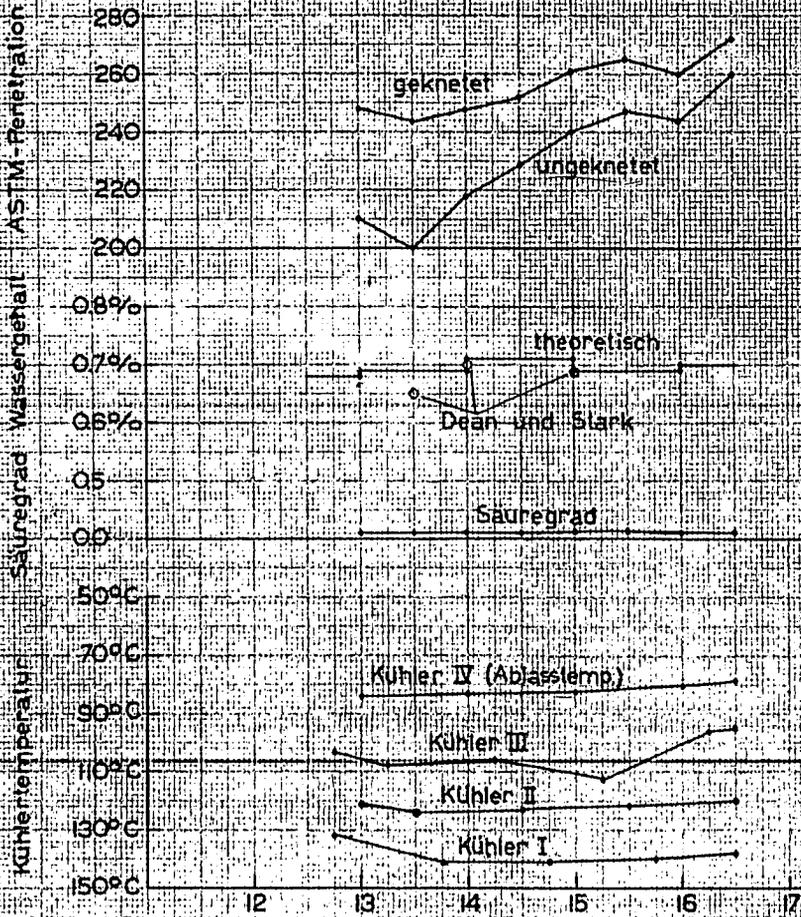
ERGEBNISSE VON VERSUCH 25

15%iges Fett

Kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfellen

ERGEBNISSE VON VERSUCH 26

5%iges Fett



Februar 1944.

VII A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER GRUND-
STOFFE FÜR DIE SPALTUNG.

(Dr. J. J. Leendertse)

Wegen Krankheit des Herrn Dr. J. J. Leendertse
wird die Berichterstattung dieses Monats in den folgenden
Bericht aufgenommen werden.

Februar 1944.

VII A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER GRUNDSTOFFE
FÜR DIE POLYMERISATION.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON CYCLOHEXEN.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir gingen hierbei aus von Phenol, das erst zu Cyclohexanol umgesetzt wurde durch Hydrieren bei einer Temperatur von 200°C und einem maximalen Druck von 200 At. in Gegenwart von 20% Nickelkatalysator. Das rohe Hydrierungsprodukt wurde aufgearbeitet indem der Katalysator entfernt wurde und danach das Hydrierungsprodukt mit 50% NaOH ausgeschüttelt wurde zur Entfernung unumgesetzten Phenols; schliesslich wurde das gebildete Cyclohexanon durch Schütteln mit 40% NaHSO₃ entfernt. Nach Trocknen mit K₂CO₃ wurde das Cyclohexanol überdestilliert. Es hatte einen Siedepunkt von 160-161°C.

Dieses Produkt haben wir ohne weitere Rektifizierung für die Bereitung von Cyclohexen benutzt, die ausgeführt wurde wie in Asmus 1) beschrieben, mit einer kleinen Modifikation, wie von Waterman & van Westen vorgeschlagen 2).

Wir gaben dazu dem Cyclohexanol eine kleine Menge starker Schwefelsäure bei und erhitzen diese Mischung. Bei einer Temperatur des Ölbadens von 170-180°C verlief die Dehydratation glatt und war innerhalb etwa 5 Stunden zu Ende. Bei Destillation des Reaktionsproduktes wurden zwei Schichten erhalten. Die aus rohem Cyclohexen bestehende Oberschicht haben wir auf Chlorkalzium getrocknet und danach während eines Tages auf dem Dampfbad mit Natrium erhitzt zur Entfernung der letzten Mengen Wasser und zur Umsetzung des unveränderten Cyclohexanols in Alkoholat. Waterman & van Westen geben nämlich an, dass beim Abdestillieren von Cyclohexen immer Wasser und Cyclohexanol übergehen, wodurch kein reines Präparat erhalten wird. Schliesslich haben wir eine Rektifizierung ausgeführt, wobei Cyclohexen mit einem Siedepunkt 82,9 - 83,05°C (korr.) und $n_D^{20} = 1.4466$ erhalten wurde.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Cyclohexen kann in guter Ausbeute und in sehr reinem Zustande erhalten werden durch Dehydratation von Cyclohexanol mit Hilfe von Schwefelsäure, Reinigen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit Natrium und nachträgliche Rektifizierung.

- 1) Asmus, Organische Synthesen (1937) 176.
- 2) Waterman & v. Westen, Rec. Trav. Chim. (1929); 48, 637.

Februar 1944.VII-C. POLYMERISIEREN.

(Dr. H. A. van Westen, Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VERSCHIEDENER ZUSÄTZE AUF DIE POLYMERISATION VON SPALTDESTILLAT UND AUF DIE EIGENSCHAFTEN DER POLYMERISATE.

EINLEITUNG:

Während der am 30. November 1943 in Amsterdam abgehaltenen Besprechung hat Herr Prof. Zerbe erörtert, wie die Eigenschaften bei Copolymerisieren von Spaltdestillat und Schmierölraffinat oder auch schon bei Behandlung dieses Raffinats mit Schlamm einer Polymerisation verändern. Wir haben diesen letzten Versuch ausgeführt und untersucht inwiefern es sich hier um eine wirkliche Reaktion mit dem Raffinat handelt oder nur um eine Lösung bestimmter Bestandteile aus dem Schlamm.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Schlamm eines Polymerisationsversuches mit normalem Rhenania Spaltdestillat (V 1194, TMC 2731) wurde in zwei Portionen geteilt. Die erste wurde mit einer gleichen Menge Edeleanu-Raffinat (TMC 221) behandelt, die zweite Portion wurde zu Schlammöl aufgearbeitet.

Wir haben versucht das Schmierölraffinat, das im Verhältnis zu den synthetischen Ölen ziemlich leicht verdampft und eine geringe Viskosität besitzt, durch teilweise Abdampfen zu konzentrieren, aber es stellte sich heraus, dass das ganze Raffinat überdestilliert und sich nach teilweise Abdampfen praktisch nicht in Eigenschaften verändert hat.

250 g Polymerisationsschlamm wurden 250 g Edeleanuraffinat zugesetzt und bei Zimmertemperatur während 3 Stunden unter heftigem Rühren gemischt. Nach 48-stündigem Stehen hatte sich der Schlamm wieder genügend abgesetzt und wurden erhalten:

189 g Schlamm und
311 g Oberschicht.

Diese Oberschicht wurde auf die bei Polymerisationsversuchen normale Weise gelaut und konzentriert, wobei 156 g Öl erhalten wurden. (Nr. 95 c).

Die zweite Portion Schlamm (124 g) wurde mit 124 g NaOH 20% und 124 g Benzin 60/80 behandelt und die erhaltene Öllösung aufgearbeitet. Wir erhielten 93 g Oberschicht und nach Konzentrieren 59 g Öl. (Nr. 95 d).

Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht der Eigenschaften der verschiedenen Produkte, wobei zum Vergleich Öl 95 a, das normalerweise aus dem Polymerisationsversuch bereitete synthetische Öl, mit aufgenommen worden ist.

	Edeleanu- raffinat	Raffinat + Schlamm (95 c)	Schlamm- öl (95 d)	Synth. Öl (95 a)
Visk. E 50	2,39	12,8	107	44
V. 100°F	25,7	194	2048	684
V _k 210°F	4,06	15,9	69,9	44,0
V.I.	55	91	88	110
Flammpunkt				
PM geschl. °C	183	210	270	271
C.C.R.	-	0,66	2,20	0,35
Asche	-	0,003	0,01	0,07
d ₂₀	0,8880	0,8946	0,9075	0,8706
d ₄				
n _D ²⁰	1,4882	1,4947	1,5039	1,4847
Farbe (Union)	-	>8	>8	4

Wenn wir die Viskositätswerte des behandelten Raffinats mit denen von Schlammöl und Raffinat an sich vergleichen, so kommen wir zu der Folgerung, dass man diese Eigenschaften nie erhalten kann durch Mischen von nur Edleleanuraffinat und Schlammöl.

Richtigkeit der V_k-Berechnung

Würde man diese zwei Öle in einem solchen Verhältnis mischen, dass die Viskosität V_k 210 der Mischung der des Reaktionsproduktes (95 c) ähnlich wäre, so findet man durch Berechnung (nach Ubbelohde) für diese Mischung einen V.I. von nur 80 (bei 56 Vol. % Öl d). Das Reaktionsprodukt (c) hat jedoch einen höheren V.I. als eine der beider Komponenten.

Man könnte annehmen, dass das Raffinat aus dem Schlamm nur gutes synthetisches Öl (a) aufgenommen hätte. Man könnte dann berechnen, welche Eigenschaften eine Mischung von Raffinat und Öl 95 a haben würde. Wenn man diese Mischung wieder derart zusammensetzt, dass die Viskosität 210 dieselbe ist wie des Reaktionsproduktes (c), so wird der berechnete V.I. für die Mischung 104. Das geht also über das Reaktionsprodukt hinaus.

Indem man nun einfach annimmt, dass das Schlammöl noch teilweise aus guten Komponenten besteht, die in Eigenschaften mit dem gewöhnlichen synthetischen Öl (a) übereinstimmen, kann man die am Reaktionsprodukt (c) gemessenen Eigenschaften mit denen der Komponenten verbinden. Die Richtigkeit dieser Annahme geht aus folgenden Überlegungen hervor:

1. Einmal abgesetzter Schlamm scheidet bei langem Stehen noch wieder eine kleine Menge Öl als Oberschicht ab; dieses Öl hat dieselben Eigenschaften wie das gewöhnliche synthetische.
2. Auch wenn der Schlamm mit Benzin extrahiert wird, kann man ein Öl mit wieder denselben guten Eigenschaften erhalten. Die Komponenten, welche das eigentliche Schlammöl (d) minderwertig machen, sind offenbar am innigsten mit dem $AlCl_3$ des Schlammes verbunden.

Wir sind jetzt der Meinung, dass bei Behandlung des Schlammes mit Edeleanuraffinat letzteres einfach als Lösungsmittel oder Extraktionsmittel für das Öl aus dem Schlamm dient. Dabei werden erst die guten Komponenten gelöst (also diejenigen mit hohem V.I.), später erst ein Teil des schlechten Schlammöles. Je besser also die Schlammabsetzung nach der Polymerisation gewesen ist, umso weniger Effekt wird diese Behandlung mit Raffinat ergeben.

3. Wenn man im vorliegenden Fall z.B. annimmt, dass das Raffinat ebensoviel von Öl 95 a wie von 95 d gelöst hat ¹⁾, so bekommt man bei Mischen von 40% Raffinat, 30% 95 a und 30% 95 d (Vol.%) ein Öl, das genau dieselbe Viskosität und denselben Viskositätsindex haben würde wie das untersuchte Reaktionsprodukt (95 c). Auch die Dichte und der Brechungsindex würden nach Berechnung nahezu die gleichen Werte geben.
4. Dass das Raffinat wirklich Öl aus dem Schlamm aufnimmt, geht bereits hervor aus der Ausbeute der Behandlung, denn 250 g Raffinat ergaben 311 g Oberschicht. Es sind also wenigstens 61 g aus dem Schlamm gekommen.

Nehmen wir an, dass alles Edeleanuraffinat in der Oberschicht geblieben ist, so sind also 61 g Öl aus dem Schlamm dazu gekommen. Dieses hätte nach Konzentrieren 39 g Öl d ergeben. Gefunden wurden nach Konzentrieren 156 g Öl c, in dem also noch 117 g vom Raffinat sitzen soll. Von den ursprünglichen 250 g Raffinat bleibt beim Abdampfen also 117 g übrig. Das Endprodukt würde 39 g Öl d auf insgesamt 156 g enthalten = 25%.

Man könnte auch mal annehmen, dass alles Öl aus dem Schlamm in die Oberschicht gelangt. Dieser Schlamm könnte 188 g Oberschicht geben, also sind von den 311 g insgesamt nur 123 g Edeleanuraffinat. Der Rest würde im Schlamm zurückbleiben. Konzentrierte man diese Oberschicht, so würden die 188 g Schlammoberschicht 119 g Öl d geben; von den erhaltenen 156 g Öl c sind dann 37 g Edeleanuraffinat (in der Oberschicht für Konzentration 123 g). Im Endprodukt wären dann 119 g Öl d auf 156 insgesamt = 76% enthalten.

¹⁾ Eigentlich hat es nur Öl d gelöst, aber dessen minderwertige Bestandteile zurückgelassen. Dies kommt auf dasselbe heraus wie Lösen einer Mischung von a+d.

Das wirkliche Verhältnis wird zwischen diesen beiden liegen. Nicht alles Raffinat bleibt in der Oberschicht, denn ein Teil wird vom Schlamm festgehalten; nicht alles Schlammöl gerät in die Oberschicht, denn die aktivsten Verbindungen bleiben am $AlCl_3$ adsorbiert. Im Endprodukt liegt das Verhältnis Schlammöl : Gesamtprodukt also zwischen den beiden berechneten Grenzfällen von 25 und 76 Gew.%. Aus der Viskosität des Endproduktes hatten wir oben berechnet, dass es 60 Vol.% Öl a + d enthalten würde, was mit den nun aus den Ausbeutezahlen berechneten Grenzen gut übereinstimmt.

Auf Grund der bei diesen Betrachtungen erhaltenen Zahlen erscheint es uns nicht notwendig eine chemische Reaktion zwischen Raffinat und Schlamm anzunehmen. Das bei einer Behandlung dieses Edeleaneraffinats mit Schlamm erhaltene Produkt hat Eigenschaften, die sich mittels einer selektiven Lösung des Öls aus dem Schlamm im Raffinat genügend erklären lassen. Die Untersuchung wird erschwert durch die verhältnismässig geringe Viskosität des Raffinats und durch dessen Flüchtigkeit.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Wenn man den Schlamm einer Polymerisation von Spaltdestillat mit E-Raffinat behandelt, wird ein Öl erhalten, das u.a. einen höheren V.I. hat als das Raffinat oder das aus dem Schlamm bereitete Öl.

Die Eigenschaften dieses Produktes können auf normale Weise berechnet werden, indem man annimmt, dass das Schlammöl sich bei der Behandlung selektiv im Raffinat löst. Dass sich Öl in diesem Raffinat löst, geht hervor aus:

1. der Absetzung einer Oberschicht aus dem Schlamm bei langem Stehen;
2. der Extraktion von Öl aus dem Schlamm mit Benzin;
3. der Zunahme der Menge Oberschicht nach der Behandlung.

Dass dieses Öl sich selektiv löst, ergibt sich aus:

1. den Eigenschaften der Öle nach 1 und 2 wie oben erhalten;
2. der Übereinstimmung der Eigenschaften des Produktes nach der Behandlung mit Raffinat mit den für eine Mischung aus E-Raffinat, Öl a und Öl d (gutem synthetischem Öl und Schlammöl) berechneten.

Es ist also nicht nötig zur Erklärung der abweichenden Eigenschaften (u.a. des hohen V.I.) eine Reaktion zwischen Raffinat und Schlamm anzunehmen.

II. UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALKYLIERUNG VON AROMATEN.

EINLEITUNG:

Im Anschluss an unsere Alkylierungsversuche mit Naphthalin haben wir Versuche angestellt einerseits mit reinen Olefinfraktionen und anderen Aromaten als Naphthalin, andererseits mit technischem Spaltdestillat und reinen Aromaten. Wir beabsichtigen damit einen wissenschaftlichen Beitrag zum Thema des "Einpolymerisierens" zu bringen.

Bei der erstgenannten Gruppe von Versuchen haben wir Toluol zugesetzt um ein Beispiel mit einem einfachen Aromatkern zu haben. Wir glaubten, dass Toluol sich leichter alkylieren lassen würde als Benzol. Um weiter festzustellen inwiefern der Naphthenkern unter den von uns gewählten Verhältnissen alkylierbar ist, wurde auch ein Versuch mit Methylcyclohexan angestellt. Früher war gefunden, dass dieses, wenigstens bei Anwendung eines grossen Übermasses Naphthen und unter Einfluss von mit viel HCl aktiviertem $AlCl_3$, wohl zu reagieren vermag. Wir haben nun versucht Methylcyclohexan zu alkylieren in einem Übermass Olefin und mit $AlCl_3$, aktiviert mit wenig Wasser.

Weiter versuchten wir die Alkylierung von Kerex, als Beispiel für ein technisches, stark aromathaltiges Produkt. Schliesslich wurde Dekalin gewählt als Beispiel einer Reaktion eines von Naphthalin abgeleiteten Naphthens. Auch dies wurde damals bereits einigermassen aktiv befunden in grossem Übermass mit $AlCl_3$ und viel HCl.

Die zweite Versuchsreihe wurde mit Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) ausgeführt. Wir haben dies teilweise bis $108^\circ C$ abdestilliert (Entfernung der Olefine bis einschl. C_7H_{14}). Beide Produkte, das originale und das abdestillierte Spaltdestillat liessen wir mit Naphthalin und mit Toluol reagieren.

Zur Ergänzung der früheren Versuche mit reinen Olefinfraktionen und Naphthalin wurde versucht Naphthalin achtfach zu alkylieren mit der Olefinfraktion $200-250^\circ C$. Dabei wurde das Olefin allmählich zugegeben, um die normale Polymerisation möglichst zu beschränken.

In nachstehender Tabelle 1 findet sich eine Übersicht der Versuche und der Eigenschaften der dabei erhaltenen Schmieröle.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	91	104	101	102	103	100	96	97	98	99
1. Olefine (Fr. °C)	200-250	270-300	200-250	75-130	270-300	200-250	V. 119 ₄	V. 109	V. 119 ₄	V. 108
Mol. Gewicht	179	231	179	102	231	179	152	180	152	180
Bromzahl	85 $\frac{1}{2}$	69	85 $\frac{1}{2}$	157	69	85 $\frac{1}{2}$	105	89	105	89
Anilinpunkt °C	55 $\frac{1}{2}$	71	55 $\frac{1}{2}$	24 $\frac{1}{2}$	71	55 $\frac{1}{2}$	41,2	-	41,2	-
d_{4}^{20}	0,769	0,785	0,769	0,715	0,785	0,769	0,777	0,791	0,777	0,791
Anzahl C-Atome	12,8	16,5	12,8	7,3	16,5	12,8	10,9	12,9	10,9	12,9
2. Aromate:	Toluol	Me. Cyclohexan	Kerex	Kerex	Dekalin	Naphth.	Naphth.	Naphth.	Toluol	Toluol
Menge (Gew. %)	20	12,2	20	20	17,2	8,2	16	16	11,5	11,5
Mol. Gewicht	92	98	156	156	158	128	128	128	92	92
3. Alkylierung:										
Temp. °C	40	20	20	20	20	50	27	27	20	20
Dauer (St.)	5	6	7	6	6	10 $\frac{1}{2}$	10	22	12 $\frac{1}{2}$	23
AlCl ₃ (Gew. %)	2,4	3	5	10	3	3,5	5	5	6	7
Endbromzahl	0,9	0,9	0,7	1,0	0,8	3,0	2,4	2,8	1,8	1,1
4. Ausbeute:										
Oberschicht (Gew. %)	90	90	89	79	88	87	6	57	70	78
Öl auf Laufungsober-	62	86	79	57	71	82	60	61	56	60
schicht Id. auf Reak-	59	81	77	56	65	79	60	60	56	59
tionsober-	56	77	70	45	62	72	36	35	39	47
schicht Id. auf Grundst.										
5. Eigenschaften:										
Visk. FE 50	13	85	24	27	89	37	36	32	26	25
$v_{k}^{100^{\circ}\text{F}}$	179	1232	340	424	1270	536	603	518	403	379
$v_{k}^{210^{\circ}\text{F}}$	19,65	111,4	30,1	28,8	114,2	45,2	33,3	30,9	29,3	29,2
$v_{k}^{\text{I.}}$	89	124	119	102	124	121	92	95	107	110
Flammpunkt (PM geschl.) °C	257	291	251	260	291	268	260	252	238	249
C.C.R.	0,03	0,04	0,32	0,06	0,06	0,55	0,51	0,58	0,20	0,25
Asche	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Farbe (Union)	1+	1+	2-	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$ -	3+	3-	2-	2-
Mol. Gewicht	770	2700	860	790	2500	1075	680	660	770	790
Anilinpunkt, °C	123,5	175	129	128,2	175	135	101	100	125	125
d_{4}^{20}	0,8616	0,8548	0,8733	0,8669	0,8555	0,8731	0,8999	0,9013	0,8786	0,8791
n_{D}^{20}	1,4839	1,4765	1,4920	1,4860	1,4764	1,4920	1,5100	1,5110	1,4895	1,4904
r_{D}^{20}	0,3320	0,3303	0,3322	0,3312	0,3299	0,3329	0,3324	0,3324	0,3288	0,3291
6. Analyse:										
% C in Aromat-	16	2	15	13	1	17	29	29	13	13
kern										
% C in Naph-	4	2	3	7	3	5	2	2	20	20
thenkern										
Ringe per Mol-	1,9	1,3	1,9	1,9	1,4	1,8	2,8	2,8	3,0	3,1
Verhältnis										
Olefin/Aromat	2,1	3,0	3,5	6,1	2,9	8,0	4,4	3,6	4,7	3,8
Anzahl gefund.										
Seitenkett.	3,8	-	3,9	6,2	-	5,3	3,6	3,0	4,2	3,9

Zu dieser Tabelle sind zuerst folgende allgemeine Bemerkungen zu machen:

1. Olefine:

Hier sind die an der verwendeten Olefinfraktion bestimmten kennzeichnenden Eigenschaften aufgeführt. Die Versuche 96 und 98 beziehen sich auf das übliche Rhenania Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731); die Versuche Nr. 97 und 99 auf das nämliche Destillat, bis 108°C abdestilliert. Die anderen, reinen Olefinfraktionen rühren von den Spaltversuchen mit amerikanischem Paraffin her (Versuche VII-34 A und VII-39 A).

Die erwähnte Anzahl C-Atome ist die mittlere Anzahl C-Atome pro Molekül, berechnet aus dem bestimmten Molekulargewicht (Methode Gefrierpunktsniedrigung in Benzol).

2. Aromate:

Das unter Kerex genannte Molekulargewicht ist bestimmt, die anderen Stoffe waren chemisch rein, sodass dabei das berechnete Molekulargewicht benutzt wurde. Die Menge Aromate ist ausgedrückt in Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Alkylierungsmischung.

3. Alkylierung:

Versucht wurde eine Temperatur von 20°C einzuhalten. Bei Versuch 91 (Toluol) wurde 40° gewählt, im Anschluss an die früher beschriebenen Versuche mit Naphthalin. Bei 100, 96 und 97 musste die Temperatur höher als 20° gewählt werden, um alles Naphthalin lösen zu können.

4. Ausbeute:

Die Ausbeutezahlen wurden berechnet in Gew.%, bezogen auf die gesamte Alkylierungsmischung, also auf Olefin + Aromat.

5. Eigenschaften:

Das Molekulargewicht der erhaltenen Öle wurde bestimmt mittels der Siedepunkterhöhung in Benzol, mit einem Apparat wie von Dr. Leendertse beschrieben (Dezemberbericht 1942, Seite I-A, 97).

6. Analyse:

Aus den unter "Eigenschaften" aufgeführten d_{4}^{20} , n_D^{20} , Anilinpunkten und Molekulargewichten wurde die Ringanalyse berechnet. Da die übliche Diagramme (Methode E 18) nicht weiter gehen als Mol.gew. = 750 und die meisten von uns bereiteten Öle ein höheres Molekulargewicht haben, mussten wir diese Diagramme extrapolieren und so die Berechnung ermöglichen. Zum Auffinden der Anzahl Ringe pro Molekül haben wir das neue von Dr. Leendertse berechnete Diagramm benutzt (Revidiertes basisdiagramm für die Ringanalyse völlig gesättigter Erdölfraktionen; siehe Januarbericht 1944, Seite VII A-36). Da die so erhaltenen Werte nicht ganz zuverlässig sind

wegen der Anwendung der berechneten spezifischen Refraktion für das völlig hydrierte Produkt, werden augenblicklich einige der betreffenden Öle hydriert zur Überprüfung dieser Analyse. Der in der Tabelle aufgeführte Prozentsatz C in Aromatstruktur ist berechnet aus der Differenz in Anilinpunkt zwischen dem gemessenen und dem für das hydrierte Öl berechneten Wert (Methode E 18).

Der Prozentsatz C in Naphthenkern wurde erhalten als Differenz zwischen dem Gesamtgehalt an C in Ringstruktur und dem in Aromatstruktur. Dieser Gesamtgehalt wurde berechnet aus der in dem genannten Diagramm abgelesenen und in Tabelle 1 erwähnten Anzahl Ringe pro Molekül. Dabei haben wir bei den Versuchen mit Toluol, Methylcyclohexan und Kerex angenommen, dass diese Ringe ganz aus unabhängigen 6-Ringen bestehen (also keine Naphthalinderivate, usw.). Bei den Versuchen mit Naphthalin und Dekalin haben wir angenommen, dass die ersten zwei Ringe pro Molekül in Naphthalinstruktur vorkommen und die eventuell mehr anwesenden einzeln als 6-Ringe. Die Aromate in Kerex bestehen zwar auch teilweise aus Verbindungen mit gekuppelten Ringen, aber in der hier gegebenen Analyse macht dies keine grosse Differenz.

Die Anzahl Seitenketten am alkylierten Aromat wurde aus dem Molekulargewicht des Oles berechnet, indem wir das Molekulargewicht des Aromats davon in Abzug brachten und den Rest durch das Molekulargewicht des benutzten Olefins dividierten. Dieser Wert kann in der Tabelle verglichen werden mit dem Molekularverhältnis, in dem Aromat und Olefin gemischt wurden.

Wir wollen nunmehr die Versuche selbst besprechen:

Nr. 91 (Olefin C₁₂, 8+ Toluol).

Laut den Angaben in der Tabelle unter 3 (Alkylierung) verlief die Reaktion ausserordentlich glatt und wurde sehr wenig AlCl₃ verwendet. Die Ausbeute an Reaktionsoberschicht ist sehr gut, aber beim Konzentrieren gingen viele flüchtige Produkte über, sodass die endgültige Ausbeute an Öl niedrig ist.

Dieses Öl hat eine auffallend geringe Viskosität und niedrigen V.I. Auch die Conradson Zahl ist sehr niedrig und die Farbe gut. Aus dem Molekulargewicht berechneten wir für das Öl durchschnittlich 3,8 Seitenketten pro Molekül gegen 2,1 zugesetzt.

Wir können sämtliche Eigenschaften folgenderweise erklären: Die Alkylierung verlief glatt, wobei neben-Produkten-bis-einschl. 5-Olefinseitenketten auch ziemlich viele mit weniger Seitenketten entstanden sind (durchschnittlich 2,1). Diese letzten Verbindungen

sind verhältnismässig leicht flüchtig, da sie kein hohes Molekulargewicht haben. Die niedrig alkylierten Produkte gehen also sämtlich beim Abdampfen über und geben folglich eine grosse Menge leichte Fraktionen und eine niedrige Ölausbeute. Das zurückbleibende Öl enthält dann die Verbindungen mit 3,4 und 5 Olefinseitenketten (durchschnittlich 3,8). Da weiter in diesem Öl kein höheres Molekulargewicht vorkommt als das von Toluol + 5 Olefin = 987, ist es wenig viskos und hat es eine sehr niedrige Dichte (0,8616) und eine günstige Conradson Zahl. Der niedrige V.I. deutet auch darauf hin, dass der Aromatkern im grossen ganzen nicht stark von langen Seitenketten umgeben ist, was ganz einer durchschnittlichen Anzahl von nur 3,8 Seitenketten $C_{12,8}$ und einer Methylseitenkette entspricht.

Die Anzahl Ringe pro Molekül ist grösser als mit der Anwesenheit eines einzigen Toluolkernes übereinstimmen würde. Es sind also entweder bei der Alkylierung noch extra Ringschlüsse vorgekommen, oder viele Moleküle enthalten zwei Toluolgruppen. Wie diese extra Ringe entstehen, ist uns noch nicht deutlich. Wir werden die Ringanalyse durch Hydrierung überprüfen und weiter die leichten Fraktionen der Konzentrierung analytisch rektifizieren zur Bestimmung der Quantität unumgesetztes Toluol.

Nr. 104 (Olefin $C_{16,5}$ + Methylcyclohexan).

Die Reaktion verlief glatt unter einem geringen Verbrauch an Katalysator. Die Ausbeuten sind gut. Die Eigenschaften des Öles genügen jedoch nicht den Erwartungen für ein alkyliertes Produkt. Die Viskosität war sehr hoch, der V.I. gleichfalls, das Molekulargewicht ist ausserordentlich hoch. Die Ringanalyse ergibt zwar 1,3 Ringe pro Molekül, aber der Prozentsatz C in Ringstruktur ist viel niedriger als dem zugesetzten Verhältnis Naphthen : Olefin entspricht. Alles deutet darauf hin, dass hier eine gewöhnliche Polymerisation stattgefunden hat. Die Temperatur war dabei niedrig, sodass ein Öl mit sehr hohem Molekulargewicht gebildet wurde.

Früher führten wir eine Polymerisation durch (Versuch 242) mit einer Olefinfraktion 270-310° aus demselben Spaltdestillat (VII-34 A), wobei diese mit 4% $AlCl_3$ 4 Stunden dauerte (20°C) und ein Öl mit E 50 = 680, V.I. = 123, Spez.Gew. 0,8653, Mol.gew. = 2470 ergab. Der Zusatz von Methylcyclohexan hatte also wohl grossen Einfluss auf die Viskosität. Durch analytische Rektifizierung der leichtesten Fraktionen werden wir feststellen wieviel vom Methylcyclohexan reagiert hat.

Nr. 101 und 102 (Kerex).

Bei diesen Versuchen verlief die Reaktion wesentlich schwieriger als bei den vorgenannten. Der Versuch mit dem niedrigsten Olefingehalt (Nr. 102) verbrauchte sogar 10% $AlCl_3$. Ebenso wie bei den früheren Versuchen mit Naphthalin bekommt man hier den Eindruck, dass der Verbrauch an $AlCl_3$ bei den niedrigeren Olefinen höher ist, einfach weil dann die Anzahl Grammmoleküle grösser ist.

Die Ausbeute des Versuches mit dem C_{12}^8 Olefin war ziemlich gut, die des anderen (C_7^3) bestimmt schlecht zu nennen. Bei Versuch 102 war besonders die Ausbeute der Konzentrierung gering. Offenbar haben sich hier wieder ziemlich viel niedermolekulare flüchtige Produkte gebildet.

Der V.I. der gebildeten Öle war 119 und 102. Die entsprechenden Versuche ohne Aromat hatten früher 124 bzw. 107 ergeben. In beiden Fällen ist der V.I. also deutlich gefallen.

Die aus dem Molekulargewicht berechnete Anzahl Seitenketten kommt sehr gut mit der aus dem Verhältnis Olefin : Aromat berechneten überein, auch der Ringgehalt pro Molekül (1,8 und 1,9) erscheint uns gut, denn Kerex enthält neben Benzolderivaten auch bestimmt Naphthalinderivate. Damit stimmt auch der hohe Gehalt an C in Aromatring in bezug auf den in Naphthenring; was hier an Ringstruktur vorhanden ist, kommt offenbar nahezu ganz aus dem aromatischen Kerex.

Wir glauben denn auch schliessen zu dürfen, dass die Alkylierung des Kerex bei beiden Versuchen gut gelungen ist. Dies würde stimmen mit der Erfahrung, dass bereits einmal substituierte Aromatkerne viel leichter eine weitere Alkylierung zulassen als Benzol oder Naphthalin selbst. In Kerex sind die verschiedenen Ringstrukturen bestimmt bereits mit einer oder mehreren Seitenketten versehen, wodurch also die gute Alkylierbarkeit gefördert werden würde.

Nr. 103. (Dekalin).

Für den Versuch mit Dekalin gilt nahezu dasselbe wie für den mit Methylcyclohexan (104). Auch hier ist das Öl sehr viskos bei einem hohen V.I., einer sehr niedrigen Dichte und einem ausserordentlich hohen Molekulargewicht. Der Prozentsatz C in Ringstruktur ist sehr niedrig. Wir glauben, dass hier gleichfalls Polymerisation aufgetreten ist; infolge der Anwesenheit des Dekalins während der Polymerisation ist irgendwie die Viskosität viel niedriger als bei einem gewöhnlichen Polymer mit diesem Molekulargewicht üblich ist. Wir werden auch bei diesem Versuch mittels einer analytischen Rektifizierung prüfen, wo das Dekalin geblieben ist.

Nr. 100 (Naphthalin mit 8 Mol. Olefin C_{12,8}):

Um zu verhindern, dass das grosse Übermass Olefin unter sich polymerisieren würde ohne Alkylierung des Naphthalins, haben wir das Olefin in 8 gleiche Portionen zugesetzt. Dabei wurde fortwährend mittels der Bromzahl der reagierenden Mischung überprüft, ob die Reaktion wohl gut verlief.

Es stellte sich dabei heraus, dass anfänglich die Reaktion sehr schnell verlief. Fügten wir frisches Olefin zu, so reagierte dies im allgemeinen erst gut wenn gleichzeitig frisches AlCl₃ eingebracht wurde. Nachdem 5 Mol. Olefin beigegeben waren, fing die Reaktion an langsamer zu verlaufen. Besonders am Schluss, als sämtliche 8 Mol. anwesend waren, dauerte es mehrere Stunden bevor die Bromzahl wieder niedrig genug war (3).

Wie aus den Daten von Tabelle 1 unter 6 (Analyse) ersichtlich, wurden von den 8 eingebrachten Olefinmolekülen nur 5,3 als Seitenkette zurückgefunden. Da die Reaktion nach Zusatz des 5 Mol. Olefin schwieriger verlief, kommt es uns nicht unwahrscheinlich vor, dass ein Teil des Olefins dann unter sich zu polymerisieren angefangen hat. Dies soll immer im endgültigen Ergebnis als ein Defizit in Anzahl Seitenketten zum Ausdruck kommen ').

') Wenn pro Mol. Aromat (Mol.gew. M) N Mol. Olefin (Mol.gew. m) zugesetzt ist und von diesem Olefin die Fraktion y zu einem Polymerisationsgrad p polymerisiert, so erhält man:

$$\frac{yN}{p} \text{ Mol. Polymer mit Mol.gew. } pm$$

sowie (1-y)N Mol. Olefin im Alkylierungsprodukt, Mol.gew. = M+(1-y)Nm. Es gibt immer 1 Mol. Alkylierungsprodukt.

Die Gewichtsmengen werden: $\frac{yN}{p} pm = yNm$ g Polymer und M+(1-y)Nm g Alkylierungsprodukt.

$$\text{Das mittlere Mol.gew.} = \frac{yNm + M + (1-y)Nm}{\frac{yN}{p} + 1} = \frac{M + Nm}{\frac{yN}{p} + 1}$$

Also findet man an Anzahl Seitenketten:

$$\left(\frac{M + Nm}{\frac{yN}{p} + 1} - M \right) \frac{1}{m} = N \frac{1 - \frac{M}{m} \cdot \frac{y}{p}}{1 + N \cdot \frac{y}{p}}$$

Es ist klar, dass diese immer kleiner ist als N, das Verhältnis Olefin : Aromat. Für 10% Polymerisation (y = 0,1) mit Polymerisationsgrad 5 (p = 5) und gleichem Mol.gew. von Aromat und Olefin (M=m) wird die gemessene Anzahl Seitenketten

$$N \cdot \frac{1-0,02}{1+N \cdot 0,02} \text{ Für } N=5 \text{ also: } 5 \cdot \frac{0,98}{1,10} = 4,45 \text{ (12\% zu niedrig).}$$

Nur für p = unendlich wird die gemessene Anzahl Seitenketten gleich der zugesetzte Anzahl.

Dass wohl etwas Polymer im Öl anwesend ist, folgt weiter aus dem Ringgehalt. Dieser beträgt 1,8, also weniger als für Naphthalin. Tatsache ist, dass wir wohl oft einen zu hohen Ringgehalt fanden durch Ringschluss bei der Polymerisation, aber nie einen zu niedrigen. Wir nehmen also an, dass dieses Defizit verursacht wird durch die Anwesenheit von 10-20% Polymer, das weniger Ringe pro Mol. enthält als die verlangten Naphthalinderivate.

Von den früheren Versuchen mit Naphthalin wollen wir hier zum Vergleich nehmen die Nr. 77 und 71, mit 8 Mol. Olefin $C_{5,6}$ bzw. 2,9 Mol. $C_{12,8}$. In Tabelle 2 werden einige Werte verglichen:

Tabelle 2.

Ver-such		E° 50°C	V.I.	d ₄ ²⁰	Mol. gew.	C.C.R.
(271) (77)	Polymer von $C_{12,8}$ Naphthalin + 8 $C_{5,6}$	198	121	0,861	2190	0,62
(71)	Naphthalin + 2,9 $C_{12,8}$	34	80	0,880	680	0,07
(100)	Naphthalin + 8 $C_{12,8}$	19	113	0,888	650	0,73
		37	121	0,873	1075	0,55

Der Viskositätsindex des Produktes von Versuch 100 ist sehr günstig. Mit im Zusammenhang mit dem niedrigen spezifischen Gewicht und der verhältnismässig geringen Viskosität selbst, würde dies darauf hindeuten, dass der Naphthalinkern von den anwesenden Seitenketten gut umgeben ist, im Gegensatz zu Versuch 71 mit derselben Olefinfraktion, in kleinerer Menge zugesetzt. Dabei war zwar die Viskosität noch niedriger, aber das Molekulargewicht war dann auch viel geringer.

Nr. 96 und 97 (Spaltdestillat und Naphthalin).

Im Vergleich zu der Polymerisation dieses Spaltdestillates verlief die Alkylierung leicht. Die Ausbeute ist jedoch nicht hoch. Besonders beim Konzentrieren gingen ziemlich viel leichte Fraktionen über. Die Eigenschaften der erhaltenen Öle deuten auf eine gute Alkylierung hin.

Da die Anzahl Ringe pro Molekül grösser ist als 2 und die Anzahl Seitenketten gleichzeitig niedriger als das zugesetzte Verhältnis, glauben wir, dass noch Ringschluss aufgetreten sein muss, oder dass manche Moleküle mehr als 1-Naphthalinkern enthalten. Es ist auffallend, dass der hohe Ringgehalt nahezu ganz aus Aromatringen besteht.

Nr. 98 und 99 (Spaltdestillat und Toluol).

Die Alkylierung von Toluol forderte etwas mehr $AlCl_3$, als die von Naphthalin. Trotzdem war die Ausbeute besser.

Auch bei diesen Versuchen verlief die Alkylierung gut. Die Anzahl Seitenketten ist grösser als bei den Versuchen mit Naphthalin (96 und 97), dementsprechend ist auch der V.I. höher. Der Aromatgehalt ist zwar niedriger als bei den Naphthalinderivaten, aber die Anzahl Ringe pro Mol. ist sehr hoch. Da wir nur 1 Ring erwarteten und 3 fanden, müssen wir wohl annehmen, dass wieder entweder Ringschluss stattgefunden hat oder dass wieder mehrere Toluolgruppen pro Molekül vorkommen. In Anbetracht des verhältnismässig geringen Gehaltes an Aromatrungen in bezug auf Naphthenkerne kommt uns ein Ringschluss am wahrscheinlichsten vor.

Die Alkylierung mit dem wohl oder nicht abdestillierten Destillat verlief übrigens nahezu identisch. Beim abdestillierten Spaltdestillat waren die V.I. und Dichte etwas höher, entsprechend der durchschnittlich etwas grösseren Länge der Olefinketten.

SCHLUS. FOLGERUNG:

Es wurden zwei Serien Alkylierungsversuche angestellt, einerseits mit ziemlich reinen Olefinen und verschiedenen Aromaten und Naphthenen, andererseits mit Spaltdestillat und Aromaten.

Bei Olefin + Naphthen (Methylcyclohexan, Dekalin) fanden wir keine Alkylierung, sondern Polymerisation.

Die Alkylierung von Toluol mit reinem Olefin oder mit Spaltdestillat verlief glatt, ebenso wie die von Naphthalin mit Spaltdestillat.

Die Alkylierung von Kerex mit reinem Olefin verlief glatt, besonders mit Olefinen mit hohem Molekulargewicht.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Analytische Rektifizierung des Destillationsverlaufs dieser Versuche. Hydrierung der Öle zur Bestätigung der Ringanalyse. Wiederholung der Versuche mit Naphthenen bei höherer Temperatur. Alkylierung von Anthrazen.

Februar 1944

VII. D. AUSSCHIEDUNG UNERWÜNSCHTER KOMponentEN
AUS DEN GRUNDSTOFFEN FÜR DIE POLYMERISATION.

(Ir. J. Verheus.)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLAT MIT
CHEMISCHEN AGENZIEEN.EINLEITUNG:

Wir beabsichtigen zu prüfen inwiefern es möglich ist Spaltdestillate des Rhenania Typus in bezug auf ihr Verhalten bei der Polymerisation zu verbessern durch Vorbehandlung mit chemischen Agenzien.

Zweck einer solchen Behandlung ist Beseitigen bzw. in eine weniger schädliche Form Überführen derjenigen Bestandteile aus den Spaltdestillaten, die irgendwie störend auf die Polymerisation wirken. Selbstverständlich darf das Verfahren nicht so eingreifend sein, dass die wertvollen Komponenten (unverzweigte α -Olefine) angegriffen werden.

Da die uns zur Verfügung stehenden Daten betreffend die chemische Beschaffenheit der schädlichen Bestandteile sehr unvollständig sind, wird die Wahl der von uns zu prüfenden Raffinationsmittel naturgemäß einigermassen willkürlich sein.

Um etwaige Effekte der Behandlung deutlich hervortreten zu lassen, fangen wir zunächst an mit Versuchen mit verhältnismässig grossen Mengen Reagens. Sollte irgendwelcher Versuch vielversprechende Resultate ergeben, so soll selbstverständlich geprüft werden unter welchen technisch und ökonomisch verantworteten Bedingungen das Verfahren ausgeführt werden kann. Übrigens sollen auch bei der Vorprüfung Versuche mit einem selben Reagens bei verschiedenen Temperaturen und Kontaktzeiten ausgeführt werden.

Das Ergebnis der Raffination wurde an Hand von Polymerisationsversuchen studiert, während gleichzeitig die Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure untersucht wurde, die Aufschluss über wichtige Modifikationen im Strukturtypus der vorhandenen ungesättigten Verbindungen geben kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Als Ausgangsprodukt für unsere Versuche wurde immer das bis auf 75°C abdestillierte Rhenania Spaltdestillat V 1191 benützt. Damit wurde zunächst ein Normalpolymerisationsversuch durchgeführt, wovon nachstehend eine kurze Beschreibung folgt:

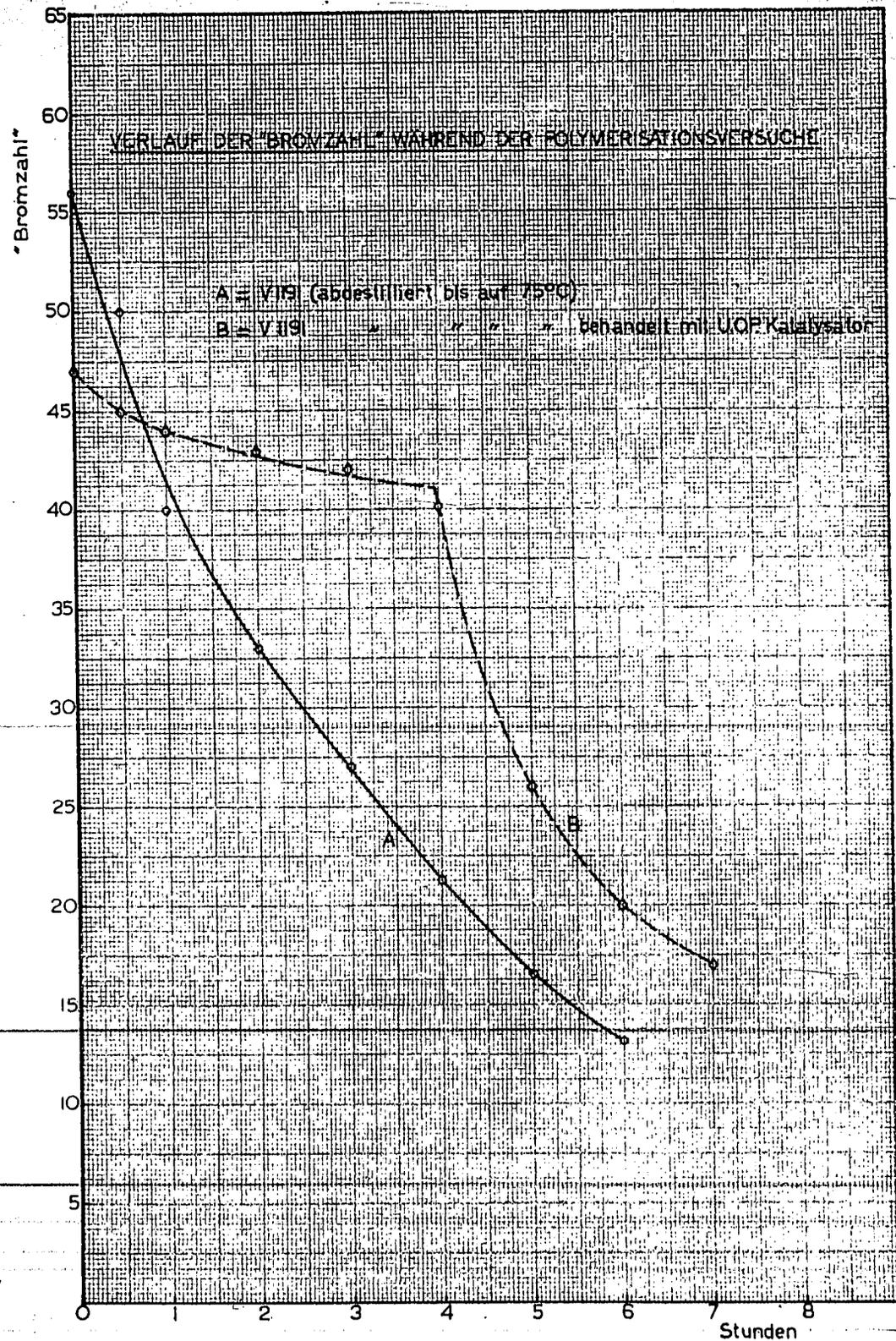
In ein Dreihalsrundkolben von 1 Liter werden 250 g Spaltdestillat eingefüllt. Um diesen Kolben herum befindet sich ein Bad, je nach Bedürfnis mit warmem oder kaltem Wasser gefüllt, wodurch der Inhalt des Kolbens so gut wie möglich auf 20°C gehalten wird. Während des Versuchs wird mit einem Flügelrührer gerührt (1400 Umdrehungen pro Minute). In der ersten Stunde werden in etwa 12 Portionen 15 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Zur Aktivierung des Katalysators wird nach Zusatz der Hälfte des Aluminiumchlorids 0.15 g Wasser beigegeben. Beim letzten Katalysatorzusatz wird nochmals 0.15 g Wasser eingebracht. Zu bestimmten Zeiten wird mit einer Pipette ein Muster von einigen ml der Reaktionsmischung gezogen. Aus diesem Muster wird durch Zentrifugieren unmittelbar der Schlamm abgesondert, wonach die Bromzahl des Öles bestimmt wird. Letztere Bestimmung erfolgt durch Titrieren des in Salzsäurehaltigem Alkohol gelösten Musters mit einer Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung. Zur Vermeidung von Substitutionsreaktionen wird die Bestimmung bei 0°C ausgeführt. Der so gefundene Wert der Bromzahl weicht von den nach anderen Methoden (z.B. McIlhiney) bestimmten Werten ab und ist nur als ein Mass für den Gehalt an ungesättigten Verbindungen zu betrachten. Die Werte sind gut reproduzierbar und geben einen guten Eindruck von dem Verlauf der Polymerisation, wenigstens während der ersten Stunden des Versuchs.

Als erste Vorbehandlung wurde nun die mit dem U.O.P. Phosphorsäurekatalysator durchgeführte. Dazu wurden 350 g Spaltdestillat während 6 Stunden an einem Rückflusskühler mit 35 g Katalysator gekocht. Die Flüssigkeitstemperatur stieg bei dieser Behandlung auf etwa 135° - 150°C an. Der Katalysator bedeckte sich mit einer schwarzen, teerartigen Masse, während auch das Spaltdestillat eine dunkle Verfärbung aufwies. Nach Absonderung des Katalysators wurde das Spaltdestillat mit Sodälösung und Wasser gewaschen und danach auf anhydriischem Natriumsulfat getrocknet.

Mit dem so erhaltenen Produkt wurde gleichfalls ein Normalpolymerisationsversuch ausgeführt. Nach Verlauf von vier Stunden wurden extra 6 g Aluminiumchlorid zugesetzt.

Für einen Vergleich des Polymerisationsverhaltens des unbehandelten und des vorbehandelten Spaltdestillats siehe Abb. 5960-1-B4.

Es stellt sich heraus, dass die Polymerisation des behandelten Produktes in bezug auf Öl des ursprünglichen Spaltdestillats stark verzögert ist. Nach dem Zusatz der Extramenge Aluminiumchlorid tritt jedoch schnelle Senkung der Bromzahl auf. Es erschien uns wahrscheinlich, dass während der Vorbehandlung ausser einiger Polymerisation auch unerwünschte Nebenreaktionen, wie Umwandlung von α -Olefinen in β - und γ -



Olefine oder Olefine mit verzweigtem Kohlenstoffskelett, stattgefunden hatten. Um darüber näheren Aufschluss zu erhalten, stellten wir mit dem unbehandelten und dem vorbehandelten Produkt Oxydationsversuche mit Peressigsäure an. Die dabei erhaltenen Oxydationskurven sind in Abb. 5960-2-B4 dargestellt. Aus der Lage der Kurven geht am deutlichsten hervor, dass das vorbehandelte Produkt einen wesentlich grösseren Gehalt an Bestandteilen mit hoher Oxydationsgeschwindigkeit enthält. Da diese Bestandteile im allgemeinen schlechte Polymerisationseigenschaften besitzen, braucht das Ergebnis unseres Polymerisationsversuches keine Verwunderung zu erwecken.

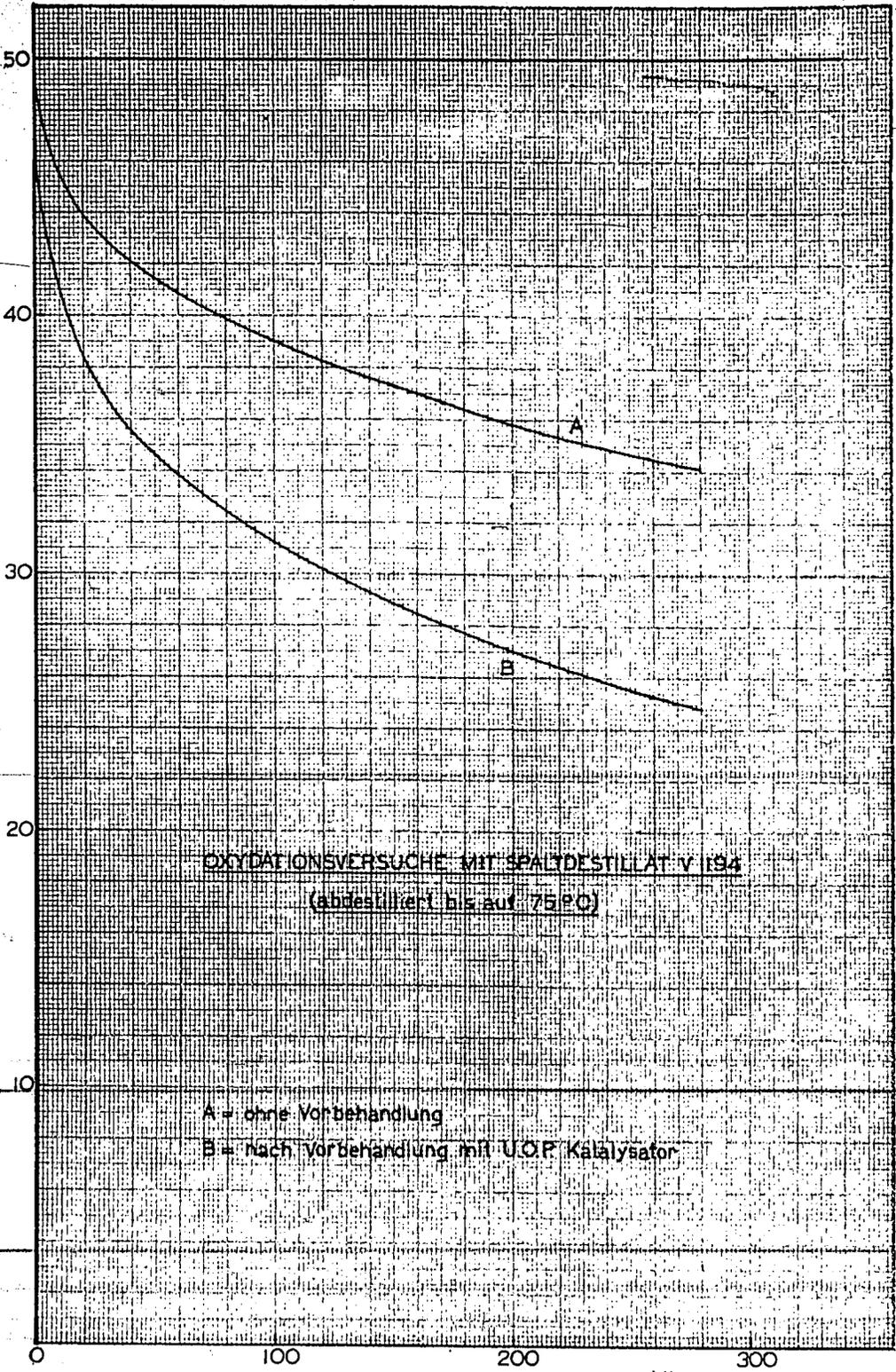
SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Vorbehandlung eines Rhenania Spaltdestillats mit U.O.P. Phosphorsäurekatalysator bei etwa 150°C wird ein Produkt erhalten mit ungünstigen Polymerisationseigenschaften. Sehr wahrscheinlich ist dies auf das Auftreten von Isomerisationsreaktionen (Bandverschiebung, Skelettisomerisation) zurückzuführen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Augenblicklich werden Polymerisationsversuche ausgeführt mit Spaltdestillat, das unter milderen Bedingungen mit U.O.P. Katalysator vorbehandelt wurde. Weiter wird der Effekt einer Vorbehandlung mit Zinkchlorid studiert. Schliesslich liegt es in der Absicht zu prüfen inwiefern eine Vorbehandlung mit Chlor bei niedriger Temperatur die Polymerisationseigenschaften von Spaltdestillaten beeinflusst.

m.l. O.l.n Thio-lösung, verbraucht
pro 50 m.l. Reaktionsgemisch



OXIDATIONSVERSUCHE MIT SPALYDESTILLAT V 194
(abdestilliert bis auf 75 PC)

A = ohne Vorbehandlung
B = nach Vorbehandlung mit UOP Katalysator

Min.