

U n t e r s u c h u n g

Restbenzin, ob. Schicht, Schmierölvorlauf,
Öl, Destillation, therm. Beständigkeit

Untersuchung des Crackbenzins nach Synthese.

Analyse eines Restbenzins aus Ölanlage (Oktober 42).

- 1) Hauptdaten: $d_{20}=0,6923$ $n_{D20}=1,3940$ $DK=2,04$ SP Zahl=10%,
694 mg/Kg Cl_2 lt. Verbrennung.
- 2) Engleranalyse: siedet ab 40° , 5% bis 54° , 50% bis 107° ,
95% bis 173° .
- 3) Feinschnittdestillation:

3376

Fraktion	Gew %	d_{20}	SP Zahl %	n_{D20}	DK
Tiefkond. +	17,4	0,600	-	1,...	-
31 - 51	2,6	660	9	3780	-
51 - 82	18,-	684	8	3868	2,02
82 - 110	21,6	706	11	3969	2,03
110 - 135	9,9	716	11	4029	2,05
135 - 160	15,4	725	11	4079	2,07
160 - 174	8,1	734	9	4114	2,11
Rstd. 174	7,-	738	6	4138	2,11
	100%				

+ Tiefkondensat enthält: 13,1% $C_4 H_{10}$ 2,4% $C_4 H_8$, 66,5% C_5
18,-% C_6

Untersuchung einer oberen Schicht aus Crackbenzin.

Aufteilung einer oberen Schicht in schmale Destillate und Analyse.

Obere Schicht aus Betrieb enthielt noch etwas Restbenzin; destilliert Vakuum bis 280° (D.). (Ang. 42) Jedes 2. Destillat ist hier aufgeführt.

vgl. Blatt „Schmierölvorlauf“

3382

Nr.	Fraktion Dampf	V ₅₀ (V ₂₀)	VPH	Jodzahl	Stockp.	n _{D20}
	°C	°E			°C	
<u>a) Destillation unter Atmosphärendruck bis 200° (D.)</u>						
1	bis 120	V ₂₀ = -	-	-	-	-
3	130 " 140	-	-	19,8	-	-
5	150 " 160	1,01	-	16,4	-57	1,4098
7	170 " 180	1,05	-	11,3	-50	4138
9	190 " 200	1,09	-	9,7	-40	4190
<u>b) Destillation bei 1,5 mm Hg bis 280° D.</u>						
10	bis 60	V ₅₀ = 0,06	-	-	-40	4263
12	70 " 80	1,04	-	12	-33	4223
14	90 " 100	1,08	-	23	-32	4312
16	110 " 120	1,13	-	44	-40	4393
18	130 " 140	1,23	-	62	-41	4493
20	150 " 160	1,35	-	81	-49	4563
22	170 " 180	1,53	-	89	-70	4606
24	190 " 200	1,81	1,55	103	> -70	4642
26	210 " 220	2,23	1,70	110	> -70	4680
28	230 " 240	2,95	1,86	109	-61	4706
30	250 " 260	3,99	1,80	111	-58	4731
32	270 " 280	6,02	1,84	105	-53	4752
Rstd.	> 280°	23,3	1,86	66	-32	4798

Untersuchung einer oberen Schicht aus Crackbenzin.

Erläuterung zu vorseitiger Tabelle.

Viscosität: bei allen Destillaten tief; erst bei Nr. 26 (=210-220° Vak.) übersteigt V_{50} den Wert von 2°E.

Polhöhe: Destillate haben eine bessere Polhöhe als Rückstand.

Molekulargewichte: stetiger Anstieg: Nr. 10=194, Nr. 22=291, Nr. 32=497, Rückstandsöl = 743.

Jodzahlen: Sehr interessant: Zunächst im Bereich der Restbenzine fallende Tendenz, Nr. 9=9,7, dann steigend bis Nr. 30=111. Rstd. hat nur 66; je viscoser der Brightstock, umso tiefer die Jodzahl.

Stockpunkte: Ebenfalls wichtig: Vorliegende ob. Schicht war vermutlich paraffinarm; Stockpt. also günstig. Werte beginnen mit -57°, verschlechtert sich bis Nr. 14= -32°, fallen sodann wieder bis Nr. 26= -70° und tiefer! Dann heben sich die Werte in Richtung auf den Brightstock. Je nach der Siedelage kann ein Restöl durch Wegnahme der niedrigsiedenden Anteile im Stockpunkt verbessert oder verschlechtert werden.

Dichten steigen stetig; Nr. 5=0,725, Nr. 14=0,766, Nr. 32=0,852.

~~Brechungsindex: Kurve steigt stetig. 1,4059 — 1,4798.~~

Dielektrizitätskonstante steigt stetig 2,00 — 2,24."

Öl aus Crackbenzin. Untersuchung des Schmierölvorlaufs.

Analytische Daten des Schmierölvorlaufs.

Obere Schicht, destilliert, besteht aus 1) Restbenzin 2) Polymerisaten. Der niedrigsiedende Anteil von 2) ist der Schmierölvorlauf, er umfaßt Dieselöl und Spindelöl. Er wurde durch Destillation im Vakuum von 5° zu 5° etwa aufgeteilt in 26 Fraktionen und einen Rstd. $V_{50}=7,9^{\circ}$. Er liegt also zwischen Restbenzin und 10° n-Öl; er fällt in der Lurganlage als Destillat an. Einige Fraktionen von den 26 sind herausgegriffen:

2898						
Dampf siedet bei 760 mm →	204-220	248-254	290-298	326-332	354-358	370-375
Nr.	2	7	12	17	22	26
siedet bei 3mm Hg.	60-72	94-99	127-132	155-160	178-181	192-196
Gew. %	2,6	1,8	4,5	4,7	4,4	0,9
V_{50} °E	1,01	1,11	1,23	1,46	1,82	2,28
VPH	-	-	-	-	1,63	1,75
Molek. Gewicht	159	182	-	-	331	391
d_{20}	0,755	0,781	0,808	0,831	0,838	0,836
Flammpt. °C	56	109	137	169	195	221
Jodzahl	15	18	31	46	58	67
Stockpunkt °C	-44	-18	-11,5	-26	-39	-39
Dielektr. Konst.	1,95	2,01	2,03	2,08	2,15	2,22
$n_{D_{20}}$	1,4226	1,4406	1,4557	1,4672	1,4708	1,4738
Anilinpunkt	77,4	83,7	ca 87,-	ca 89,-	96,3	100,3
Kohl. Wasserstoff	C ₁₁	C ₁₃	ca C ₁₆	ca C ₁₇	C ₂₄	C ₂₈

Öl aus Crackbenzin. Untersuchung des Schmierölvorlaufs.

Erläuterungen zu vorseitiger Tabelle.

VPH: Soweit messbar, steigt die Polhöhe mit der C-Zahl der Benzinfraction.

Mol. Gewicht: steigt; Methode ungenau. Konstitution lt. Verbrennung $C_n H_{2n-x}$.

Dichte: für die Konstitution wichtige Zahl; d_{20} nimmt stetig zu; Kurve verläuft steiler als erwartet; entfernt sich von den Olefinen 1 und Paraffin-Kohlenwasserstoff₂ und erreicht bei $V_{50}=1,6$ das Gebiet der cyclischen Mono-olefine.

Flammpunkte, im offenen Tiegel ermittelt; sie steigen. Bei einem bestimmten V_{50} Wert liegt der Flammpunkt umso höher, je schärfer und schmaler die Fraktion geschnitten wurde. Hier Flammpunkt = 200° bei $V_{50} = 1,95$.

Jodzahl: steigt, Maximum 60-100 liegt bei Rückstandsölen V_{50} 8-12 $^\circ$; fällt dann in Richtung höchstviscoser Rückstandsöle. Jodzahl höher als bei Mineralölen. Schmierölvorlauf ist der Übergang von gesättigten Restbenzinen zu Rückstandsölen mit hoher Jodzahl. Die Schmieröle haben ausgesprochen ungesättigten Charakter.

Stockpunkt: Fraktion Nr. 1 hat -68° , es kann also kein n-Paraffin-Kohlenwasserstoff sein, Stockpunkt steigt dann bis $-11,5^\circ$ bei Fraktion 12, um dann allmählich wieder zu fallen bis ca -40° ; bei den Rückstandsölen steigt der Stockpunkt mit der V_{50} .

Dielektrizitätskonstante: steigt von 1,94-2,22. Schmieröle haben 2,15-2,25.

Brechungsindex: steigt aus dem Gebiet der Paraffine in das der cyclischen Mono-olefine. (vgl. Dichten). Die aus dem Quadrat des Brechungsindex berechneten DK Werte liegen höher als die experimentell gefundenen.

Anilinpunkte: verschieben sich aus dem Gebiet der Methanhomologen, die die höchsten AP haben, in das der Naphthenringe.

Fraktion Nr. 19 enthält, wenn die Watermannsche Ringanalyse anwendbar ist, etwa 16 % Naphthene.

Untersuchung von synthetischen Ölen.

Destillation eines Rohöles aus Betrieb.

Ausgangsmaterial: Aus Crackbz. hergestelltes Öl $V_{50} = 5,3^{\circ}$,
Jodzahl = 80, Flammpt. = 168° August 40. (Vers. 2975).

Ölfraction Vak. 5mm	Rohölanteil	V_{50}	Jodzahl	Flammpt.	Stockpt.
	Gew %	$^{\circ}E$		$^{\circ}C$	$^{\circ}C$
240 bis 260 $^{\circ}$	5,2	2,2	75	209	-69
260 " 280 $^{\circ}$	6,2	2,9	78	230	-67
280 " 300 $^{\circ}$	7,1	3,9	78	246	-71
300 " 320 $^{\circ}$	10,3	5,6	74	275	-67
320 " 330 $^{\circ}$	3,7	7,5	69	284	-56
330 " 340	5,-	8,7	66	286	-55

Öl aus Crookbenzin. Untersuchung.

Zerlegen eines 8° Rückstandsöles in 3 Destillate und 1 Brightstock.

Ein normales Betriebsöl ($V_{50} = 8^{\circ}\text{E}$, Flpkt. = 214° , Jodzahl = 67) wurde im Vakuum zu $2/3$ abdestilliert, sodas nacheinander ein Destillat von $V_{50} = 2^{\circ}$, dann von 5° und schliesslich von 11°E enfiel. Bei 335° blieb ein Brightstock von $V_{50} = 46^{\circ}\text{E}$.

	leichtes Destill.	mittl. Destill.	schweres Destill.	Bright- stock
siedet (Flüss.)	bis 268°	$268-305^{\circ}$	$305-335^{\circ}$	$> 335^{\circ}$
Anteil Gew. %	24,8	26,2	16,8	32,2
d_{20}	0,837	0,853	0,860	0,871
V_{50} °E	2,16	5,-	11,1	45,9
Fltemp. °C	198	241	273	322
Jodzahl	72	80	69	46
Conradson %	0,01	0,03	0,06	0,34
O_2 Test 140°	$54'+19,8^{\circ}$	$64'+20,1^{\circ}$	$68'+20,1^{\circ}$	$96'+20,1^{\circ}$
120 g+40 g conc. H_2SO_4 , nach 15 Min. °C	+1,80	+ 2,3	+4,95	+5,12
<u>Alterung 6 Std. O_2 140°C</u>				
O_2 verbr. %	20,7	16,6	15,3	4,4
+ V_{50} %	95	112	102	20
VZ	62,8	50,4	55,4	7,5
+ DK	1,70	1,10	0,64	0,13
H_2O ccm	6,3	8,1	5,3	0,7
Verbrennung				
H_2 je 100 C	15,8	16,-	16,2	16,5

Öl aus Craokbenzin. Untersuchung.

Zerlegen eines 8° Rückstrandsöles in 3 Destillate und 1 Brightstock.

Erläuterungen zu vorstehender Tabelle.

Dichte, V_{50} , Flammp. steigen naturgemäß an.

Jodzahl hat bei dem Brightstock ihren tiefsten Wert.

Conradson ist bei dem Brightstock besonders hoch.

O₂ Test 140°: Alle Öle sind gegen O₂ empfindlich; besonders das leichte Destillat.

Die Mischungswärme mit H₂SO₄ nimmt überraschenderweise in Richtung auf den Brightstock zu; dgl. neigt der Brightstock besonders stark bei der Refinement mit H₂SO₄ zur Säureteerbildung; es lieferten bei -5°C das leichte Destillat 7,8 % Säureteer, das mittlere 10,2 %, das schwere 12,9 %, dagegen der Brightstock 21,1 %! Durch diese Refinement werden die O₂ Tests nicht verbessert.

Alterung 150 g 6 Std. 140° mit 15 l/h O₂: Der Brightstock ist merklich stabiler als die 3 Destillate. Der Angriff des O₂ auf das Ser Öl erfolgt also vornehmlich über die niedrigviscosen, tiefsiedenden Anteile.- Die Zunahme der Dielektrizitätskonstante ist auffallend stark differenziert.

Verbrennungsanalyse: Mit steigender Siedehöhe nimmt der H₂-Gehalt, bezogen auf 100 Gew.T Kohlenstoff, stetig zu und zwar von 15,8 auf 16,5. Olefine = C_nH_{2n} haben 16,7 H₂/100 C. Die Konstitution der synth. Öle wird ausgedrückt durch C_nH_{2n-x}.
Auch Mineraleöle haben weniger H₂ als C_nH_{2n}: Grünring
 15,7 Stenevo 15,25 Kompressol 15,2 H₂ je 100 C.

Öl aus Crackbenzin. Untersuchung.

Untersuchung von Versuchsölen, die für OKH durch Kombination verschiedener Destillate hergestellt wurden. (März 42)

Ein Betriebsöl $V_{50} = 6,7^{\circ}$, das noch das Spindelöl enthielt, wurde aufgeteilt in a) Brightstock $V_{50} = 50^{\circ}E$ b) verbleibendes Destillat; b) wurde nach der Viscosität in 4 Streifen unterteilt, dazu der tiefste siedende Streifen Nr. 1 noch einmal in 2 Hälften. Das $6,7^{\circ}$ - Öl setzt sich wie folgt zusammen:

3314

Fraktion	Gew. %	Verdampfbarkeit	A n a l y s e		
			d_{20}	V_{50}	VPH
Destillat 1	% - (18,7)	% 86,-	0,... 826	$^{\circ}E$ 1,54	1,14
" 1a	9,35	97,4	-	1,37	-
" 1b	9,35	53,5	-	1,95	-
" 2	12,-	35,-	836	2,05	1,64
" 3	9,80	16,8	843	2,89	1,72
" 4	36,-	2,-	856	10,7	1,68
= Rstd.					
Brightstock	23,50	0,6	865	48,4	1,78

100,- Gew.%

Mischöl K. 1960 : Destillate 1b, 2, 3 im Anfallverhältnis mischen, dann soviel von 4 zusetzen, bis das Gesamtöl $V_{50} = 2,6^{\circ}$ hat; auf 100 T. Gemisch 5% Brightstock beifügen. Analyse: $d_{20} = 0,842$ $V_{50} = 2,93$ VPH = 1,71 Verdampfbarkeit = 18,3 %. Weitere Typen K 1953 - 1959.

Untersuchung; von Ölen aus Crackbenzin oder Kreislaufbenzin.

Abhängigkeit der Dichte von der Natur des Benzins bzw. der V_{50} der Öle.

Es besteht bei Mineralölen u. synth. Ölen eine gegenläufige Bewegung in H_2 Gehalt und Dichte:

% H_2 Gehalt=	9,5	10,2	11,-	11,8	12,6	13,3	13,7
Dichte d_{15}	0,960	940	920	900	880	860	850

Unser synth. Öl, das 13,9 Gew % H_2 enthält, schließt sich mit niederer Dichte hier an. 350 Proben wurden ausgewertet, und zwar nur Öle mit der Polhöhe 1,57-1,68. Das Kreislaufbz. war vor der Synthese mit Na, Al_2O_3 oder $ZnCl_2$ gereinigt. Öle aus Crackbenzin haben eine höhere Dichte als solche aus Kreislaufbenzin; z. B. Flugöl 0,857 gegen 0,846. Bei gleicher Dichte streuen die Werte in weiten Grenzen; die errechneten Mittelwerte haben wohl eine mit der V_{50} steigende Tendenz; doch kann von einer linearen Beziehung zwischen d_{20} und V_{50} keinesfalls die Rede sein. Die Streuungen sind bei dem Kreislaufbz. (Kobalt) geringer als beim Crackbenzin, bei Ölen aus $C_6, C_7 \dots C_{14}$ nehmen die Dichten mit der Kettenlänge nicht zu. Aus undestillierten Benzinern ergab sich:

V_{50}	d_{20} Streuung	d_{20} Mittelw.	V_{50}	d_{20} Streuung	d_{20} Mittelw.
<u>Öl aus Crackbenzin</u>			<u>Öl aus Kreislaufbenzin (Co)</u>		
2- 4°	0,840-843	0,842	4- 6°		0,839
6- 8°	0,850-870	0,858	6- 8°	0,840-841	0,841
10-12°	0,852-859	0,855	10-12°	0,841-845	0,843
14-16°	0,853-858	0,856	14-16	0,843-850	0,845
18-20°	0,852-862	0,857	18-20°	0,844-850	0,846
22-24	0,855-861	0,858	22-24	0,845-848	0,846
32-34°	- -	0,862	32-34	0,849-851	0,850

Untersuchung von Crackbenzin- und Kreislaufbenzin-Ölen

Für Rückstandsöle erhaltene Stockpunkte

Stand Juli 1944

Die Tabelle enthält die Mittelwerte aus den in den letzten Jahren durchgeführten Analysen. - Kreislaufbenzin, Siedelage bis höchstens 220°, Raffination mit Al_2O_3 oder $ZnCl_2$ -Lösung.

Typ Crackbenzin			Typ Co-Kreislaufbenzin			Typ Fe-Kreislaufbenzin		
V ₅₀	Anzahl	Stockpunkt	V ₅₀	Anzahl	Stockpunkt	V ₅₀	Anzahl	Stockpunkt
°E		°C	°E		°C	°E		°C
4 bis 6	6	-55						
6 " 8	15	-50						
8 " 10	56	-49	bis 9,9	9	-48	bis 9,9	5	-47
10 " 12	20	-46	10 " 13,9	14	-46	10 " 13,9	4	-45
12 " 14	18	-44						
14 " 16	24	-44	14 " 17,9	14	-42			
16 " 18	15	-42						
18 " 20	9	-41	18 " 21,9	7	-41			
20 " 25	16	-39	22 " 25,9	2	-37			
25 " 30	4	-39	26 " 29,9	3	-33			
30 " 40	3	-37	33,6	1	-45	35,2	1	-36
40 " 50	1	-35						
50 " 60	4	-26						
Summe	191	-	-	50	-	-	10	-

Untersuchung von Ölen aus Crackbenzin und Kreislaufbenzin

Der Stockpunkt unserer synth. Öle

Der Stockpunkt (Stp.) ist die Temperatur, bei der das Öl so steif wird, dass es unter Einwirkung der Schwerkraft nicht mehr fließt. Der Prüffehler beträgt nach DIN DVM 3662 „Richtlinien“ $\pm 2^{\circ}\text{C}$, Toleranz $+ 5^{\circ}\text{C}$.

Synthetische Öle zeichnen sich gegenüber Mineralölen durch einen wesentlich günstigeren Stp. aus: erstere haben z.B. bei $V_{50} = 10^{\circ}\text{E}$ Stp. = $- 46^{\circ}\text{C}$, bei 20°E $- 41^{\circ}$, letztere z.B. Grünring bei 22°E nur $- 18^{\circ}\text{C}$.

Faktoren, die die Lage des Stp. beeinflussen können, sind Reinheitsgrad oder Siedegrenzen des Ausgangsbenzins, Führung der Synthese, Viskosität des betreffenden Öles. Manche Anteile des Benzins scheinen verbessernd zu wirken, andere wie Paraffin schaden. Grundsätzliche Wertunterschiede zwischen den beiden Typen Crackbenzin und Kreislaufbenzin bestehen offenbar nicht; dagegen wirkt sich innerhalb desselben Typs der individuelle Charakter der betreffenden zur Ölgewinnung eingesetzten Benzinprobe bei sonst gleichen Verhältnissen auf den Stp. aus.

Eine einfache Beziehung zwischen Siedelage des Benzins bzw. der mittleren C - Zahl und dem Stockpunkt besteht nach den Ergebnissen der bisherigen Reihenversuche wie 2909, 3003, 3031, 3127) nicht. In der Syntheseriehe „Crackbenzin aus Gasöl C₆ bis C₁₁“ lagen die Stp. ziemlich auf konstanter Höhe; nach Reinigung des Benzins mittels Natrium wurden die Stp. aus C₆, 7, 8 schlechter; die Verunreinigungen wirken demnach als Stockpunktniedriger. (3137). Ein Optimum bei C₉ und C₁₀ hebt sich heraus. — In der Versuchsgruppe C₆ bis C₁₄ Crackbenzin aus Kaltpressöl liegen die besten Stockpunktwerte, unabhängig von der Na-Vorreinigung, bei C₁₀ und C₁₁ (3003, 3031). Bei Fe - Kreislaufbenzin konnte die obere Siedegrenze bis 280° ohne Schädigung des Stp. gehoben werden; bei $V_{50} = 10^{\circ}\text{E}$ blieb Stp. $- 45^{\circ}\text{C}$. (3691).

Untersuchung von Ölen aus Crackbenzin und Kreislaufbenzin

In der Heißsynthese 95° hebt sich bei einem bestimmten $AlCl_3$ - Einsatz ein Optimum des Stp. heraus (3456)

$AlCl_3$ / 100 Crackbz	2,5 %	3,5 %	4 %	6 %
Stockpunkt	- 44°	- 45°	- 47°	- 39°

Stellt man aus einer oberen Schicht durch Destillation Rückstandsöle verschiedener Viskosität her, so sinkt mit steigender V_{50} der Stp. Hier ist die zwangsläufige Abhängigkeit klar und eindeutig. Lockerer ist dagegen diese Relation bei der Auswertung der unabhängig voneinander geführten Syntheseveruche. Wohl sinkt der aus 191 Versuchen als Mittelwert errechnete Stp. mit steigender Viskosität; (vgl. Blatt 88 a)

V_{50}	Ø Stp. bei Crackbz.
6 bis 8° E	- 50°
18 " 20°	- 41°
40 " 50°	- 35°

Jedoch ist die Streuung der Einzelwerte so breit, dass die Lage des Stp. für eine bestimmte V_{50} nicht vorausgesagt werden kann.

Ein vorzüglicher Stp. wird erhalten, wenn man anstelle von $AlCl_3$ mit aktiviertem Aluminium- und Chlorwasserstoffgas polymerisiert; bei $V_{50} = 10° - 51° C$ (3474).

Die tiefsten - besten Stockpunkte haben Destillatöle: bis - 70°C bei $V_{50} = 1,5$ bis 2,2° E. Wurden diese Fraktionen aus einem bestimmten Öl abgetrennt, so verschlechtern sich die Stp. mit steigender V_{50} .

Werden verschiedene Benzine veränderter Siedelage polymerisiert und die erhaltenen Öle analog in eine Reihe von schmalen Fraktionen aufgeteilt, so zeigt ein Vergleich: Bei gleicher V_{50} haben die Öldestillate, die aus einem Benzin Siedelage 140 bis 160° C stammen, bessere Stp. als solche aus Benzin, unter 60° C siedend (2935 fg). Lange Ketten sind also für ein tiefstockendes Destillatöl

Untersuchung von Ölen aus Crackbenzin und Kreislaufbenzin

ein besseres Ausgangsmaterial als kurze Ketten. Im Gebiet des normalen Schmierölverlaufs liegt für eng geschnittene Öldestillate ein Stockpunktmaximum, ausgedrückt in ° C, bei etwa $V_{50} = 1,23$; beobachtet wurden z.B. - 12° C. Ein Destillat $V_{50} = 2,5^{\circ}$ Stp. - 60° wird durch heisse Eintropfsynthese in verbesserter Ausbeute gewonnen.

Gegebenenfalls lässt sich ein breitsiedendes Rückstandsöl im Stp. verbessern, wenn man die ersten tiefsiedenden Anteile abdestilliert und durch ein tiefstockendes Spindelöl ersetzt (3140).

Manche Inhibitoren wie Phentiazin, 8 - Thionaphthol, 1,8-Naphthylendiamin oder Diphenylbarnstoff senken den Stp. (3455) ; dagegen ist die Zugabe von CCl_4 zur Synthese nach unsern Beobachtungen ohne Wirkung.

Durch $AlCl_3$ - Nachbehandlung wird mitunter der Stp. verschlechtert.

Untersuchung von synth. und Mineralölen.

Bestimmung der thermischen Beständigkeit.

Bei der Methode ist die praktische Arbeitsweise eines Öles im Motor vernachlässigt; die Untersuchung befaßt sich lediglich mit 1 Wirkungsfaktor innerhalb der betrieblichen Bedingungen, nämlich mit der Temperatur. Sonstige Einflüsse wie die Art des Werkstoffs, die katalytische Wirkung metallischer Oberflächen u. dgl. sind nicht eingeschaltet.

Die Bestimmung der thermischen Stabilität erfolgt so, daß eine 200 g Ölprobe 3 Std. lang ohne Rührung unter N_2 -Schutz in einem Glaskolben mit aufgesetztem Rohr mittels Gasflamme auf konstant $330^\circ C$ erhitzt wird. Als Maß der Beständigkeit dient die Veränderung der V_{50} und des Flammpunktes. Absolut genommen, sind die erhaltenen Zahlen sehr grob; man betrachtet sie besser als Vergleichswerte, auf Basis Grünring oder Rotring. Exakte Vergleiche müssen mit demselben Aluminiumblock durchgeführt werden, in dessen halbkugelförmiger Aussparung der die Ölprobe enthaltende Glaskolben sitzt.

Eine häufige Fehlerquelle bieten die Hg-Thermometer, deren Kugel oft bei längerem Gebrauch schrumpft; diese Gefahr ist bei der Arbeitsweise der DVL, die den Block 6 Std. lang auf 400° einstellt, besonders groß. Man mißt deshalb Block- und Öl-Temperatur besser mit einem Thermoelement. Siedesteinchen sind zu vermeiden, denn sie begünstigen die Cracking.

Der N_2 als Schutzgas darf nur in langsamem Strom auf das Öl geleitet werden, sonst trägt der Stickstoff die leicht flüchtigen Bestandteile mit sich fort, und die V_{50} fällt zu hoch d. h. die therm. Stabilität zu günstig aus.

	<u>V_{50} sinkt auf</u>	<u>Flpkt. fällt um</u>
Grünring	91 bis 96 %	6 bis $9^\circ C$
ROH Öl 19 bis 21°	51 bis 59 %	ca $127^\circ C$

unser normales, aus Crackbenzin gewonnenes Betriebsprodukt steht also an Hitzebeständigkeit erheblich hinter einem guten Mineralöl. Unsere Flugöle $V_{50} = 20$ bis $25^\circ E$ zeigten als Mittel von 12 verschiedenen Fassern (Nr. 2049)

340° Block / 299° Öl nach 3 Std. sinkt V_{50} auf 88 %
 360° " / 312° " " " " " 70 %

Untersuchung von synth. und Mineralölen.

Bestimmung der thermischen Beständigkeit.

Bei etwa 280° beginnt der Flammpkt. etwas abzusinken. In beiden Ölgruppen besteht keine Abhängigkeit der therm. Beständigkeit von der V_{50} . Nur in ganz extremen Grenzgebieten ist ein synth. Öl von 1 bis 4° E stabiler als ein solches von 60 bis 150° E. Grünring ist sehr hitzebeständig: Erst ab 340° (Öl) sinkt V_{50} unter 90 % des Ausgangswertes (Versuch 1884); bei Dauererhitzung auf diese Temperatur wird es abgebaut, der Rückstand bleibt thermisch stabil. Analog behält der entsprechende Rstd. unserer synth. Öle seine Hitzeempfindlichkeit. Der Abbau der beiden Öltypen erfolgt in etwa linear mit der Zeit.

In dem Maße, in dem mit steigender Temperatur etwaige Zersetzungs Vorgänge zunehmen, entwickeln sich weiße Dämpfe aus dem Öl, die immer dichter werden, bis das Öl zu sieden anfängt. Dies geschieht z. B., wenn ein KCH-Öl 4 Std. konstant auf 400° (Block) erhitzt wird; die Siedetemperatur sinkt dann z. B. von 349° allmählich in Absätzen auf 326° C

Bei der DVL Methode (= 6 Std. 400° Block) sind die Unterschiede zwischen unbehandeltem, $AlCl_3$ - nachbehandeltem synth. Öl und Grünring fast verschwunden. Die größten Unterschiede zeigt noch die in charakteristischer Weise abfallende Öltemperatur-Kurve (Nr. 2172, 2190).

Als „Grenzbeständigkeitstemperatur“ definieren wir die Öltemperatur, bei der die V_{50} in 3 stündigem Erhitzen etwa um 5 %, also auf 95 % zurückgeht. Bei Mineralölen sinkt anscheinend dieser Wert mit fallendem H_2 -Gehalt:

	<u>T. H_2 / 100 T. C</u>	<u>Grenzbeständigk.Temp.</u>
Grünring	15,7	331°
Stanavo 120	15,25	325°
Kompressol	15,2	290°
Aero Shell	14,7	200° !

Die synth. Öle folgen dieser Regel nicht: bei 16,3 $H_2/100$ C mißten sie am beständigsten sein; die Grbest.-Temperatur liegt jedoch bei etwa 300° C.

Untersuchung von synth. und Mineralölen.

Bestimmung der thermischen Beständigkeit.

Inhibitoren oder Schwefel verbessern die therm. Beständigkeit nicht. Wird Paraffin 3 Std. auf 400° Block d.h. 340 - 350° Öl erhitzt, so verändert sich seine Erstarrungstemperatur nicht. (Nr. 1870)

Unsere Öle werden auf 2 Wegen, direkt oder indirekt, therm. stabilisiert: 1/ man steigert die Synthesetemperatur allmählich bis 170° oder 2/ man behandelt die ob. Schicht bzw. das Restöl mit Al Cl₃ bei Temperaturen über 170°. Die hohe Stabilität des Grünrings wird nicht ganz erreicht.

Aus AK-Benzin hergestelltes Öl ist thermisch nicht beständiger als Öl aus Crackbenzin. (Nr. 1966).

Ein Zusatz von 10 % Grünringöl zu 90 % RCH Öl verbessert die therm. Stabilität im Gebiet 295 - 310° (Öl) nicht. (Nr. 1957).

Erhitzt man Gemische von (90 Grünring + 10 RCH) bis (10 Grünr. + 90 RCH) je 3 Std. im Al Block auf ca 335° (Öl) , so entsprechen die gefundenen procentualen Veränderungen der V₅₀ im ganzen den aus den beiden Einzelölen berechneten, anteiligen Zahlen, d.h. ein durch Zumischung verursachter thermischer Sondereffekt tritt nicht auf (Nr. 1884, 1892, 1921).

Untersuchung von synthetischen Ölen

Thermische Stabilität bei 330° von aus Kreislaufbenzin
Fraktion 60 - 200° hergestellten Rückstandsölen.

Ausgangsmaterial für die Ölsynthese bildete Co- oder Fe-Kreislaufbenzin, Fraktion 60 - 200°. Nur die Probe 3348/2 war vor der Polymerisation neutralisiert worden.

Zur Untersuchung wurden 200 g Öl 3 Stunden auf 330° erhitzt.

Versuchs-Nr.	Benzintyp	Öl vor Test		Öl nach Test	
		V ₅₀	Flammpunkt	V ₅₀ sinkt auf	Flammpunkt fällt um
		°E	°C	%	°C
3346/1	Co	10,4	233	75	28
3348/1	Fe	7,6	235	79	56
" 2	"	9,7	243	80	38
3389/1	Co	7,-	187	73	42
" 2	"	11,9	260	66	73
" 3	"	19,8	303	54	143
3606/1	"	13,-	258	69	64
3607/1	Fe	9,3	242	63	112
3698/1	"	8,-	241	72	33
3699/1	Co	11,9	242	79	32

Mittel = 71 %

Untersuchung von synth. und Mineralölen.

Thermische Stabilität eines synth. RCH-Öles aus Betrieb bei verschiedenen Temperaturen.

Je 200 g Öl wurden im Al-Block 3 Std. lang auf verschiedene, konstante Temperaturen erhitzt. Öl hatte: $V_{50} = 23,2^{\circ}$
Flp. = 254°

2013				
Temperatur im Öl \varnothing	Temperatur im Block \varnothing	Block Nr.	Flammf. fällt um	V_{50} sinkt auf
295° C	340° C	II	6° C	95 %
299	340	IV	19	93
306	340	III	12	93
307	360	IV	19	92
315 (3x)	360	II, IV	48	82
325	354	III	84	72
325	360	III	19	88
325	373	II	56	72
325	378	IV	80	68
328	360	III	92	64
330	360	III	--	51 → 59
335 → 326	400	IV	126	42

Versuch 1947 ergab bei 400° (Block) = $343 \rightarrow 325^{\circ}$ (Öl) als Mittel von 11 Parallelversuchen einen Rückgang der V_{50} auf 33 %

Untersuchung von synth. und Mineralölen.

Thermische Stabilität eines Mineralöles (Grünring) bei verschiedenen Temperaturen.

Je 200 g Grünringöl ($V_{50} = 22,9^{\circ}$, Flp. = 284°) wurden im Al-Block 3 Std. lang auf verschiedene, konstante Temperaturen erhitzt.

Temperatur im Öl \varnothing	Temperatur im Block \varnothing	Al-Block Nr.	Flp. fällt um	V_{50} sinkt auf
312 $^{\circ}$ C	340 $^{\circ}$ C	III	3 $^{\circ}$ C	100 %
315	360	II	2	99
318	370	IV	8	91
325	356	III	6	99
325	360	-	4	97
325	373	II	11	96
325	376	IV	14	91
328	370	-	6	94
330	360	III	6	98
336	370	III	16	91
340	-	-	36	87
345	380	-	63	77
345	400	IV	119	66
350	400	IV	121	60

Untersuchung von synth. und Mineralölen.

Thermische Beständigkeit verschiedener Öle bei 325° (Öl)

Im Al - Block Nr. III wurden für jedes Öl 3 Parallelbestimmungen durchgeführt. Erhitzung von 200 g auf 3 Std.

2102				
Öltyp	Al-Block Nr.	Blocktem- peratur	Beim Öl ging zurück	
			V ₅₀ auf	Flp. um
<u>Grünring</u> V ₅₀ = 23,4° E Flp. = 280° C	III	359°	96 %	5° C
	III	359	96	1
	III	359	95	3
<u>RCH nachbehand.</u> V ₅₀ = 17,-° E Flp. = 242° C	III	359	93	5
	III	359	92	3
	III	359	92	3
<u>Stanavo 120</u> V ₅₀ = 23,5° E Flp. = 274° C	III	358	92	12
	III	358	91	8
	III	359	88	20
<u>RCH unbehand.</u> V ₅₀ = 21,9° E Flp. = 252° C	III	359	69	75
	III	359	68	81
	III	363 x	63	91

x Neuer Glaskolben

Untersuchung von synth. und Mineralölen.

Thermische Stabilität von 4 Proben der DVL (2 Methoden)

1. Methode: 200 g wurden in N_2 - Atmosphäre 3 Std. lang so erhitzt, daß die Temp. im Öl konstant $325^\circ C$ betrug.
2. Methode: 200 g wurden in N_2 - Atmosphäre nach 1 stündigem Aufheizen 6 Std. lang so erhitzt, daß die Temp. im Al - Block konstant $400^\circ C$ betrug. (DVL Methode).

2161

	1	2	3	4
vorher d 20	0,861	0,899	0,822	0,903
$V_{50} \text{ } ^\circ E$	21,8	22,3	17,1	22,4
<u>1. Methode, Öltemperatur $325^\circ C$</u>				
V_{50} sinkt auf %	59	67,3	91,8	94
Flp. sinkt um $^\circ C$	106	39	9	7
<u>2. Methode, Blocktemperatur $400^\circ C$</u>				
V_{50} sinkt auf %	27,6	33,9	39,5	41,8
Flp. sinkt um $^\circ C$	137	132	144	132
Öltemperatur nach 2 Std.	336	347	360	365
4	332	342	356	361
6	332	340	356	352

Beide Methoden geben im bezug auf den Rückgang der V_{50} die gleiche Wertfolge; die Zahlen liegen aber bei Methode 1 weiter auseinander. Die Flp. Depressionen sind nicht verwischt wie bei Methode 2 .

Untersuchung von synth. und Mineralölen.

Thermische Stabilität, im Vergleich festgestellt durch längeres Erhitzen auf 325° C (gleiche Ölproben wie 2081 - 2093)

Je 1900 g wurden unter Rühren im Rückfl.-Kühler 6 Std. lang auf konstant 325° C unter N₂ - Schutz erhitzt. 2 Parallelversuche.

2126

	RCH unbehand.	RCH Al Cl ₃ nachbehand.	Grünring
V ₅₀ vorher = 100 %	23,2° E	21,65° E	23,6° E
nach 1 Std.	79 %	96 %	98 %
2	69	92	95,5
3	67	88	94,5
4	59	85	93,5
5	57	83	91,-
6	54	81	86,5
Flp. vorher	254° C	261° C	284° C
nach 1 Std.	-50	-18	-8
2	-85	-22	-10
3	-89	-34	-12
4	-98	-44	-14
5	-93	-49	-16
6	-96	-54	-29

Untersuchung von synth. und Mineralölen

Bestimmung der bei 340° Dauererhitzung entstehenden Spalt-
produkte. (gleiche Ölproben wie 2126)

Je 1900 g wurden in einem bestimmten Rührkolben auf 340° C 9 Std. lang erhitzt. Absteigender Kühler führt die Dämpfe unter N₂ - Schutz a) durch eisgekühlte Vorlage b) durch A-Kohle-Turm. Die Zahlen sind das Mittel von 2 Parallelversuchen.

2081 - 2093

	RCH Öl unbehand.	RCH Öl Al Cl ₃ nachbehand.	Grünring
<u>com Destillat</u>			
nach 3 Std.	56	14	6
6	111	30	15
9	169	54	24
<u>Endprodukte</u>			
Destillat	6,7 %	2,- %	1,- %
in A-Kohle	1,- "	0,7 "	0,6 "
Gase	1,- "	0,5 "	0,2 "
Rstdsöl	<u>91,3 "</u> 100 Gew %	<u>96,8 "</u> 100 Gew %	<u>98,2 "</u> 100 Gew %
Rstdsöl V ₅₀	9,6° E	13,8° E	17,6° E
" Flp.	165° C	197° C	234° C