

Bericht Nr.73/43

Wirkung verschiedener Spaltbedingungen auf den Verlauf der Spaltung, die Qualität der Spaltdestillate, ihre Polymerisationsfähigkeit und die Qualität der Synthesole.

Verfasser : Dr.Hofmann

Datum : 15.Juni 1943



Rhenania-Ossag Mineralölwerke Akt.-Ges.

Hamburg

3996-30/301 et al.

540

47

1. Inhalt	1
2. Einleitung	4
3. Ausgangsmaterial	5
4. Versuchsteil	8
5. Stofffluss der stehenden Spaltapparatur	10

Bericht Nr. 73/43

a) Versuch des Schmelzmaschinen-Getriebs	10
b) Wirkung verschiedener Spaltbedingungen auf den Verlauf der Spaltung, die Qualität der Spaltdestillate, ihre Polymerisationsfähigkeit und die Qualität der Synthesole.	11
c) Polymerisationsverlauf mit Qualität der Synthesole.	12

Verfasser: **Waxeffin** **Dr. Hofmann**
 Datum: **15. Juni 1943**
 Abteilung: **ZEA - Vhr**

d) Einfluss des Schmelzmaterials auf die Abhängigkeit der Spaltgeschwindigkeit von der Höhe der Spalttemperatur	13
e) Einfluss des Verschlusses auf die Qualität der Spaltdestillate, Polymerisationsverlauf und Qualität der Synthesole	14
f) Spaltungen unter verschiedenen Verschlüssen mit Oxymethacrylat	15
g) Verschluss-Form der Spalttemperatur	16
h) Spaltungen unter verschiedenen Verschlüssen mit starrer Paraffin	17
i) Spaltungen unter verschiedenen Verschlüssen mit schmelzfestem Material	18

6. Einfluss des Schmelzmaterials auf die Abhängigkeit der Spaltgeschwindigkeit von der Höhe der Spalttemperatur	19
7. Einfluss des Verschlusses auf die Qualität der Spaltdestillate, Polymerisationsverlauf und Qualität der Synthesole	20

a) Spaltungen unter verschiedenen Verschlüssen mit Oxymethacrylat	24
b) Verschluss-Form der Spalttemperatur	25
c) Spaltungen unter verschiedenen Verschlüssen mit starrer Paraffin	26
d) Spaltungen unter verschiedenen Verschlüssen mit schmelzfestem Material	27
e) Verschluss-Form der Spalttemperatur	28

	Seite
8. Einfluss der Spaltrückstandsmenge	34 - 38
9. Welche Spaltungsart ist zur Erreichung der besten Ölqualität am günstigsten	38 - 39
10. Gründe für die V.I. Verschlechterung bei den Betriebschargen November 1942 bis Januar 43	40
11. Anhang I, Spaltung mit steigender Spalttemperatur und 4 Sekunden Verweilzeit	41
12. Anhang II, Siedeanalysen der Spaltdestillate	42
13. Anhang III, Einfluss der steigenden Spalttemperatur bei langer Verweilzeit	43
14. Anhang IV, Arbeitsweise bei der Polymerisation	44
15. Anhang V Arbeitsweise bei den Spaltversuchen	45
16. Anhang VI, Spaltung von Ostmark-Paraffin mit verschiedener Rückstandsmenge	46

Inhalt:

I. An drei verschiedenen Gatschen, die sich in ihrer Zusammensetzung bezüglich Normal-Paraffinen, Iso-Paraffinen und Ring-Paraffinen, sowie Aromaten unterschieden, wurde geprüft:

- A) Einfluss der Spalttemperatur
- B) Einfluss der Verweilzeit
- C) Einfluss der Rückstandsmenge

auf Ausbeute, Qualität und Polymerisationsfähigkeit der Spaltdestillate, sowie die Qualität der daraus erhaltenen Polymerisate. Wir haben grundsätzlich gefunden:

zu A) (Einfluss der Spalttemperatur)

Eine Erhöhung der Spaltung bewirkt:

beim Spaltvorgang

- 1. eine Umsatzsteigerung pro Durchgang durch die Spaltzone
- 2. einen Rückgang der Spaltdestillatausbeute
- 3. eine Erhöhung des Spaltgesamtfalles

*Spalttemp. ↑
Ausbeute ↓*

auf die Qualität der Spaltdestillate

- 1. eine Erhöhung der Dichte des Spaltdestillates
 - 2. eine Erhöhung der Dienzahl
 - 3. einen Rückgang im Anilinpunkt,
- d.h. also eine ständig wachsende Aromatisierung des Spaltdestillates,

auf die Qualität der Syntheseöle

- 1. die Viskosität der Öle steigt
- 2. das Viskositätstemperaturverhalten der Öle wird schlechter
- 3. der CKT der Öle wächst, und zwar in einem weit höheren Masse als durch die Viskositätssteigerung erklärt werden kann,

Zu B) (Einfluss der Verweilzeit)

Der Einfluss der Verweilzeitverlängerung erwies sich als überaus stark. Die Ausbeute an Spaltdestillat geht zurück, die Qualität wird schlechter.

In Abhängigkeit der Zusammensetzung der Ausgangsparaffine erfahren die obigen grundsätzlichen Erkenntnisse folgende besondere Bedeutung:

1. bei vorwiegend normalparaffinhaltigen Ausgangsmaterial Schaffgotsch-Paraffin) :

Der Einfluss der Spalttemperatur und der Verweilzeit auf den Spaltungsablauf, Qualität der Spaltdestillate und Qualität der Syntheseöle ist nur gering.

2. bei Paraffingemischen mit höherem Gehalt an Iso-Paraffinen, aber wenig ringförmigen Kohlenwasserstoffen (Pölits):

Der Einfluss der Spalttemperatur und Verweilzeit verstärkt sich gegenüber vorwiegend normalparaffinhaltigen Ausgangsmaterial.

3. bei Paraffingemischen, die neben Normal-Paraffinen und Iso-Paraffinen noch Ring-Paraffine, sowie bedingt durch einen geringen Ölgehalt auch Aromaten enthalten:

Der Einfluss der Spalttemperatur und der Verweilzeit ist weitaus am stärksten. Der V.I. bewegte sich z.B. in Grenzen zwischen + 114 und + 55, die Viskosität E/50 zwischen 35 und 360.

Zerlegt man ein solches hochviskoses Öl durch Destillation, so erhält man ein Destillat mit einem schlechteren V.I. als das Ausgangsöl und einen Rückstand, der trotz einer Viskosität von 4600 E/50 und 96 E/5 100 einen besseren V.I. im Vergleich zum Ausgangsöl zeigt. Dieser Rückstand gibt im U.V. Licht keine Fluorescenz und enthält daher keine Aromaten.

Zu C) (Einfluss der Rückstandsmenge)

Mit dem Ostmarkgatsch aus Schwer-Maschinenöl wurden Spaltungen mit 0 - 50% Spaltrückstandsanfall durchgeführt. Die Analysen der erhaltenen Spaltdestillate, sowie ihre Polymerisationsfähigkeit, die Ausbeuten bei der Polymerisation und vor allem die Qualität der erhaltenen Syntheseöle zeigt keinerlei Unterschied, der auf eine Verbesserung der Spaltdestillatqualität durch Erhöhung des Rückstandsanfalles schließen lässt.

Einführung

II. Anhand einer graphischen Zusammenfassung der Versuchsergebnisse wird gezeigt, dass es möglich ist, z.B. bei Verweilzeiten von 4 oder 30 Sekunden die für eine gewünschte Qualität günstigsten Spaltbedingungen vorauszusagen.

III. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist die Verschlechterung der Betriebschargen in der Zeit von November 1942 bis Januar 1943 hauptsächlich auf die Erhöhung der Verweilzeit von 4 auf 8 Sekunden bei einer Spalttemperatur von 590 - 595° zurückzuführen. Die gering schwankenden Rückstandsmengen sind auf die damalige V.I. Verschlechterung ohne Einfluss.

nicht eindeutig beantwortet werden kann. Es lassen sich z.B. in den nicht in verschiedenen Abschnitten auf eine Verschlechterung von V.I. der Syntheschleife mit steigender Spalttemperatur hingewiesen, während bei anderen Versuchen dieses Verhalten eine gewisse Regelmäßigkeit wieder zu erkennen war. Der V.I. der Syntheschleife war mit steigender Spalttemperatur wesentlich schlechter geworden. In Erweiterung der obigen Versuchsergebnisse beschließen wir nun in nachfolgendem auch mit der Beantwortung einer Reihe weiterer Fragen, die in Laufe der Zeit bei den Syntheschleifenversuchen festgestellt werden sind und deren Beantwortung wir damals noch zurückgestellt hatten, z.B.

- 1. die spontane Verschlechterung der V.I. mit V.I. beim Durchschleifen der einen bestimmten Rückstandsmenge während der Spalttemperatur
- 2. Einfluss der Verweilzeit auf die V.I.
- 3. Vergleich der Spalttemperatur mit der Spalttemperatur bei der Verweilzeit (z.B. Verweilzeit als konstante Größe halten, Spalttemperatur und Verweilzeit ändern)
- 4. Verbesserung der Syntheschleife durch Änderung der Spalttemperatur.

Diese Fragen wurden nun durch eine Reihe von Versuchen in unserer Pilotanlage beantwortet und es ist nun möglich, die Temperatur der Spalttemperatur, die immer noch eine gewisse Regelmäßigkeit zeigt, sowie auch die V.I. der Syntheschleife mit der Spalttemperatur und Verweilzeit von Schmelztemperatur, durch die V.I. der Spalttemperatur

Einleitung:

Im ZEA-Bericht 33/42 hatten wir uns bereits eingehend mit dem Einfluss der Spaltbedingungen auf die Qualität der Spaltdestillate und der daraus erhaltenen Polymerisate beschäftigt. Wir hatten zeigen können, dass die Viskosität eines Syntheseöles bei gleicher Polymerisationsweise vom Ausgangsmaterial und den angewandten Spaltbedingungen abhängt. Die Viskosität wächst mit steigendem Molekulargewicht des eingesetzten Gatsches und vor allem mit steigender Spalttemperatur. Diese Erkenntnis hatte sich im letzten Jahre immer wieder im Betrieb bestätigt. Eine ganze Reihe weiterer Fragen hatte der ZEA-Bericht 33/42 aber noch offen gelassen bzw. nicht eindeutig beantworten können. So hatten wir z.B. in dem Bericht in verschiedenen Abschnitten auf eine Verschlechterung des V.I. der Syntheseöle mit steigender Spalttemperatur hingewiesen, während bei anderen Versuchen dieses Berichtes eine derartige Tendenz wiederum nicht zu erkennen war. Der CKT der Syntheseöle war mit steigender Spalttemperatur wesentlich schlechter geworden. In Erweiterung der obigen Versuchsergebnisse beschäftigen wir uns in nachfolgendem nun mit der Beantwortung einer ganzen Reihe weiterer Fragen, die im Laufe der Zeit bei den Synthesebesprechungen diskutiert worden sind und deren Beantwortung wir damals noch zurückgestellt hatten, so z.B.

1. die spontane Verschlechterung des V.I. und CKT beim Überschreiten einer bestimmten Höchsttemperatur während der Spaltung,
2. Einfluss der Verweilzeit auf die Ölqualität,
3. Vergleiche der Spaltungen mit tiefer Spalttemperatur und langer Verweilzeit (I.G.Verfahren) mit Spaltungen unter hoher Temperatur und kurzer Verweilzeit (Romag-Verfahren),
4. Verbesserung der Syntheseölqualität durch Erhöhung der Spaltstückstandsmenge.

Diese Fragen wurden nun durch eine Reihe von Versuchen in unserer halbtechnischen Anlage nachgeprüft, und zwar nicht nur für unsere Thr-Gatsche aus Ostmarkdestillaten, die immer noch etwas Öl enthalten, sondern auch für das ölfreie Paraffingemisch aus Pölitz und das Schuppenparaffin von Schaffgotsch. Durch die Einbeziehung der

letzten beiden Paraffine in die Versuchereihe erhalten wir gleich ein Bild über die Eignung von Kontaktparaffinen zur Synthese.

Ausgangsmaterial:

Für die Versuche wurden die folgenden Gatsche bzw. Paraffine eingesetzt:

1. Gatsch aus schwerem Maschinenöl Ostmark vom 15. Februar 1943 ,
2. eine aus Pöhlitz am 12. Februar 1943 abgesandte Mischung verschiedener Paraffine mit TTH-Paraffin, genaue Zusammensetzung dieser Mischung konnte von der I.G. nicht mitgeteilt werden,
3. Schuppenparaffin von Schaffgatsch.

Die Zahlentafel 1 bringt eine Zusammenstellung der Analysendaten.

Zahlentafel 1

Analysendaten der Ausgangsparaffine.

Herkunft:	Ostmark S.Ma.Öl 15.2.43.	Pölitz Paraffinmischung ^{+))} 12.2.43.	Schaffgotsch Schuppenparaffin 15.2.43.
Dichte	0.8070/70°	0.7727/95°	0.770/105°
Ep.	0.780/110° 58°	0.762/110° 68°	0.767/110° 92°
Mol.Gew.	522	434	544
A.P.	122°	120,5°	—
n _D	1.4490/70°	1.4312/95°	—
r _D	0.3324/70°	0.3352/95°	—
r _D ²⁰	0.3312/20°	0.3336/20°	—
% 0 i.Arom.	3	0	—
i. Naphth.	7	0	—
i. Paraff.	90	100	—
Ölgehalt %	11	0	0
Siedekurve bei 0.6 Torr. (siehe Abbildung)			
Beginn	183	130	181
10%	229	169	225
20%	247	192	244
30%	265	209	255
40%	275	226	268
50%	285	242	285
60%	294	257	309
70%	304	272	333
80%	312	302	370
85%	—	320	—
90%	335	349	—
95%	350	—	—

+) Mischung von Paraffinen mit TTH-Paraffin. Prozentuale Zusammensetzung unbekannt.

Die zurzeit beste Qualitätsbeurteilung für Paraffine bezüglich ihrer Eignung zur Schmierölsynthese ist die Ringanalyse nach Watermann, ergänzt durch die Analysenmethode von Gross und Grodde. Der Ostmarkgatsch aus Schwer-Maschinenöl entspricht in bezug auf den Prozentsatz Kohlenstoff in paraffinischer Bindung gerade unserer Mindestforderung von 90%. Der Naphthengehalt überschreitet jedoch die zulässige Höchstgrenze, auch enthält selbst das Ölfreie Paraffin aus diesem Gatsch Ring-Paraffine, wie wir aufgrund der Analysenmethode von Gross und Grodde in ZEA-Bericht 64/43 beweisen konnten.

Die Pölitzer Paraffinmischung erhält 100% Kohlenstoff in paraffinischer Bindung und ist im Gegensatz zu einem früher übersandten Muster Ölfrei.

Von dem Schaffgatsch-Schuppenparaffin konnte eine Ringanalyse nicht ausgeführt werden, da der hohe Schmelzpunkt eine Messung der Refraktion und des A.P. nicht zulässt. Aus dem gleichen Grunde kann auch mit der Gross und Grodde-Methode nicht gearbeitet werden. Eine Kennzeichnung des Paraffins nach diesen beiden Methoden, wie bei den beiden anderen Ausgangsmaterialien ist also unmöglich. Da jedoch der Schmelzpunkt von 92° für das Molekulargewicht von 544 ausserordentlich hoch ist - man vergleiche hierzu unseren Schwer-Maschinenölgatsch mit einem E.P. von nur 58 bei fast gleichem Molekulargewicht - besteht das Schaffgatsch-Paraffin in weit höherer Masse aus n-Paraffinen als unser Ostmarkgatsch.

Qualitätsmässig ist also der Ostmarkgatsch schlechter als die beiden anderen Paraffine. Seine Verarbeitung ist am leichtesten, da dieses Paraffin die niedrigste Siedekurve und den tiefsten Stockpunkt besitzt. Das Pölitzer-Paraffin entspricht in seiner Siedekurve unserem Zylinderöl und dürfte also nach den jetzigen Erfahrungen im Betrieb noch ohne weiteres verdampft werden können. Im Schmelzpunkt macht es keine Schwierigkeiten. Das Schaffgatsch-Paraffin jedoch erfordert gut beheizte Rohrleitungen und ist nur

schwer zu verdampfen, da die Siedekurve von 50% einen steilen Anstieg aufweist (siehe Abbildung I).

Durch Aufmischen des Schaffgotsch-Paraffins mit 25% Spindelöl-gatsch Ostmark und 25% Leicht-Maschinenöl-gatsch Ostmark kann man die Siedekurve soweit erniedrigen, dass die Verdampfung keine Schwierigkeiten mehr machen kann (siehe Abbildung I). Der E.P. dieser Mischung ist mit $+ 79^{\circ}$ noch verhältnismäßig hoch, er liegt um 10° höher als berechnet (siehe ZBA-Bericht 67/43 Mischung von Kontaktparaffin mit Ostmarkgatschen).

Versuchsteil:

Die Besprechung des Versuchsteils wird unterteilt in Hauptgruppen nach Spaltbedingungen. In den Untergruppen wird der Einfluss dieser Spaltbedingungen auf die drei Paraffinsorten besprochen. Durch Vergleich der entsprechenden Untergruppen erhält man dann einen Hinweis auf das Verhalten der verschiedenen Paraffine bei gleichen Spaltbedingungen.

A. Einfluss der steigenden Spalttemperatur auf den Verlauf der Spaltung, die Qualität der Spaltdestillate, den Polymerisationsverlauf und die Analysendaten der Öle.

a) Gatsch aus Schwer-Maschinenöl Ostmark.

Der untersuchte Spalttemperaturbereich wurde gegenüber den Versuchen des ZBA-Berichtes 33/42 noch wesentlich erweitert und erstreckt sich von 500 bis 615° bei einer Verweilzeit ^{von} ~~um~~ 4 von 30 Sekunden. Es wurde auf ca. $15 - 20\%$ Spaltrückstand gefahren.

1. Verweilzeit 4 Sekunden.

In der Zahlentafel 2 sind die Spaltbedingungen und der Verlauf der Spaltung bei verschiedenen Temperaturen festgehalten. Mit steigender Spalttemperatur steigt der Umsatz pro Durchgang durch die Spaltzone stark an, und zwar von rund $11,5\%$ bei 500° auf 72% bei 615° . Die Ausbeute an Spaltdestillat fällt bei den gleichen Temperaturen von 56% auf $34,6\%$ unter gleichzeitiger entsprechender Zunahme des Spaltgasanfalles.

Zahlentafel 2

Spaltung von Ostmarkgatsch mit steigender Spalttemperatur
(Verweilzeit 4 Sekunden.)

Spaltversuch Nr.	18/I	18/II	18/III	18/IV	18/V	18/VI
Spalttemperatur:	500°	533°	563°	588°	600°	615°
Umsatz ⁺⁾ pro Durchgang	11.4	30.0	55.0	62.5	65.5	72.0
Ausbeute ⁺ Spalt- destillat ber.a. Einsatz	77	51	40	40.5	44.5	34.6
Analyse der Spalt- destillate:						
d/20	0.757	0.762	0.767	0.764	0.761	0.768
Br.2.	110	107	109	118	120	115.8
A.F.	41.5	40.0	37.1	35.2	30.6	29.5
Kol.Gew.	133	137	134	129	124.8	127.2
Diensahl	27,5	32	41	43	51,3	56,5
Siedebeginn	59.5	54	70	63	62	58
Siedeende	291	297	291	295	291	296
⁺⁾ $\text{Umsatz} = \frac{\text{Vol. Einsatz}}{\text{Vol. Durchsatz}} \times 100$						
ausführliche Daten, siehe Anhang Nr. I						

Die Analyse der Spaltdestillate zeigt, dass nicht nur mengenmäßig, sondern auch in den einzelnen Daten unterschiedliche Spaltdestillate entstehen. Voraussetzung für einen derartigen Vergleich der Destillate ist, dass die Siedekurven der Bensine nicht nur im Siedebeginn und Siedeende sondern im ganzen Siedeverlauf möglichst weitgehend übereinstimmen, worauf bei dieser Arbeit besonderer Wert gelegt wurde. Liess sich diese Übereinstimmung nicht erzielen, so ist dieses bei der Auswertung der Versuchsergebnisse jeweils berücksichtigt und besprochen worden. Zahlentafel 2 enthält die Analysen der Spaltdestillate.

Nach dieser Zahlentafel haben die steigenden Spalttemperaturen folgendes bewirkt:

1. Einen Anstieg in der Dichte, der besonders durch einen Vergleich von 18/I und 18/VI deutlich wird, da das Destillat 18/VI trotz höherer Dichte fast durchweg eine niedrige Siedekurve besitzt. (Vergleiche der Siedekurven, siehe Anhang II).
2. An der Bromzahl sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Eine Bewertung nach der Bromzahl ist überhaupt schwierig, da sie besonders stark von dem Siedeverlauf abhängig ist. Für die Qualität der Synthesölle ist die Bromzahl sowieso nur von untergeordneter Bedeutung.
3. Der Anilinpunkt fällt stetig von $41,5^{\circ}$ auf $29,5^{\circ}$.
4. Die Dienszahl steigt von 27,5 auf 56,5.

Aus diesen Zahlen kann bereits auf eine mit steigender Temperatur wachsende Aromatisierung der Spaltdestillate geschlossen werden.

b) Paraffinmischung Pölitz.

Das Paraffin aus Pölitz wurde bei 4 Sekunden Verweilzeit und 562° (Versuch 18/VIII), sowie 596° Spalttemperatur (Versuch 18/VII) gespalten. Es wurde auf rund 5% Spaltrückstand gefahren. Der Verlauf der Spaltung ist aus Zahlentafel 3 ersichtlich. Der Umsatz ist bei 562° mit nur 39% erheblich niedriger als beim Einsatz des Ostmarkgatsches unter gleichen Bedingungen. Bei 596° Spalttemperatur steigt der Umsatz dann aber stark an und entspricht mit 66% ungefähr dem Ergebnis mit dem Ostmarkgatsch unter analogen Bedingungen.

Zahlentafel 3

Spaltung von Pöblitz Paraffin mit steigender Spalttemperatur

Spaltversuch Nr.	18/VIII	18/VII
Spalttemperatur °C	562	596
Umsatz % pro Durchgang	39	66
Ausbeute % Spaltdestillat berechnet auf Winsatz	56	46
Analyse der Spaltdestillate:		
d/20	0.752	0.760
Br.Z.	111	113
A.P.°	42.7	36.3
Mol.Gew.	131	128
Dienzahl	21	39
Siedebeginn °	56	47
Siedende°	302	299

ausführliche Daten, siehe Anhang Nr. I und II

Die Analysen der beiden Spaltdestillate, Zahlentafel 3, zeigen in Abhängigkeit von der Spalttemperatur das gleiche Bild wie die Destillate aus Ostmarkgatschen. Mit steigender Spalttemperatur wächst die Dichte und die Dienzahl und fällt der Anilinpunkt.

e) Schaffgotsch-Paraffin.

Wegen Materialmangel konnte die Versuchsreihe mit 4 Sekunden Verweilzeit mit diesem Paraffin nicht durchgeführt werden.

2. Verweilzeit 30 Sekunden.

In einer zweiten Reihe wurde nun untersucht, wie sich der Einfluss der Temperatursteigerung auswirkt, wenn man mit einer Verweilzeit von 30 statt 4 Sekunden arbeitet. Die Spalttemperatur konnte dann nur bis 560° gesteigert werden, da bei dieser Spalttemperatur bereits der Gasanfall so gross wurde, dass jede weitere Erhöhung sinn-

los war. Die Spaltungen bei 500° und 30 Sekunden Verweilzeit dienen uns gleichzeitig als Modell für das Spaltverfahren der I.G..

a) Ostmark Gatsch.

Der Verlauf der Spaltung mit steigender Temperatur und längerer Verweilzeit ist genau dergleiche, wie bei der kurzen Verweilzeit, nur dass infolge der längeren Spaltdauer bereits bei niedrigen Temperaturen der gleiche Umsatz pro Durchgang erzielt wird. So ist zum Beispiel bei 4 Sekunden Verweilzeit und 615° der Umsatz erst 72%, während er bei 30 Sekunden und 564° bereits auf 85% gestiegen ist (Zahlentafel 4)

Zahlentafel 4

Spaltung von Ostmarkgatsch mit steigender Spalttemperatur
(Verweilzeit 30 Sekunden)

Spaltversuch Nr.	19/I	19/II	19/III	19/IV
Spalttemperatur °C	503	524	542	564
Umsatz % pro Durchgang	47.5	54.0	68.0	85.0
Ansichte % Spaltdestillat berechnet auf Binsatz	55.0	50.0	50.0	36.0
Analyse der Spaltdestillate:				
d/20	0.766	0.770	0.771	0.778
Br.Z.	102	105	104	110
A.P.	40.0	37.6	34.4	23.9
Mol.Gew.	131	129	127	121
Diensahl	34.5	38	57.5	66
Siedebeginn°	55	55	58	58
Siedende°	300	298	299	297

ausführliche Daten siehe Anhang Nr. II und III

Die Analysendaten der Spaltdestillate zeigen in noch weit stärkerem Masse die gleiche Tendenz wie bei der Versuchreihe mit kurzer Ver-

weilzeit. Besonders deutlich wird der Anstieg im spezifischen Gewicht von 0.766 (19/I) auf 0.778 (19/IV). Gleichzeitig fällt der A.P. von 40° auf 14.9° und steigt die Dienszahl von 34.5 auf 79 (Zahlentafel 4).

b) Paraffinmischung Pölitz.

Verlauf der Spaltung, sowie die Analysendaten der Spaltdestillate brachten die erwarteten Ergebnisse. Auffallend ist die im Verhältnis zu den Parallelversuchen mit den anderen beiden Gatschen hohe Spaltdestillatausbeute von rund 73% bei 500° Spalttemperatur (Zahlentafel 5)

Zahlentafel 5

Spaltung von Pölitz Paraffin mit steigender Spalttemperatur
(Verweilzeit 30 Sekunden)

Spaltversuch Nr.	20/I	20/II	20/III	20/IV
Spalttemperatur °C	498	522	541	561
Umsatz % pro Durchgang	31	49	59.5	71.0
Ausbeute % Spaltdestillat berechnet auf Einsatz	72.7	54.6	52.3	41.4
Analyse der Spaltdestillate:				
d/20	0.753	0.755	0.755	0.757
Br.Z.	102	105	109	111
A.P.	45	43.5	41.2	36.9
Mol.Gew.	131.7	132.3	129.5	125
Dienszahl	21.0	24.5	31.5	42.3
Siedebeginn °	54	60	59	58
Siedende °	304	298	300	300

ausführliche Daten, siehe Anhang II und III.

Die Analysenzahlen der Spaltdestillate zeigen das gewohnte Bild. Anstieg im spezifischen Gewicht von 0.753 auf 0.766, in der Dienszahl von 21 auf 50 und Abfall in A.P. von 45 auf 29.5 (Zahlentafel 5).

c) Schaffgotsch-Paraffin.

Die Spaltung des Schaffgotsch Paraffins brachte im Verlaufe der Spaltungen, sowie in der Qualität der Spaltdestillate das gleiche Ergebnis. Zu bemerken ist nur, dass die Verdampfer Temperatur infolge der schweren Verdampfbarkeit von rund 445 auf rund 465 erhöht werden musste. Der hohe Schmelzpunkt macht bei der Verarbeitung keinerlei Schwierigkeiten, da beim Umbau der Spaltanlage sämtliche Leitungen stark verkürzt und mit Mantelbeheizung versehen worden waren.

Zahlentafel 6

Spaltung von Schaffgotsch Paraffin mit steigender Spalttemperatur (Verweilzeit 30 Sekunden)

Spaltversuch Nr.	21/I	21/II	21/III	21/IV
U				
Spalttemperatur ^o	500	520	540	560
Ausbeute % Spaltdestillat bei a. Einsatz	63.3	56.0	48.5	40.0
Analyse der Spaltdestillate:				
d/20	0.752	0.754	0.757	0.760
Br.z.	107	104	106	108
A.P.	44.2	43.5	41.7	36.4
Mol.Gew.	133	134	135	136
Dienzahl	23	30	38.5	52
Siedebeginn ^o	58	53	74	62
Siedende ^o	297	299.5	299	283

ausführliche Daten, siehe Anhang Nr. II und III

Das Gewicht der Spaltdestillate steigt von 0.752 auf 0.760, die Dienzahl von 23 auf 52, der A.P. sinkt im Verhältnis nur wenig, und zwar von 44 auf 36^o.

Zusammenfassung

Bei allen drei Paraffinen und einerlei ob mit kurzer oder langer Verweilzeit gearbeitet wird, bewirkt also eine Temperaturerhöhung in

der Spaltzone:

1. Umsatzsteigerung pro Durchgang durch die Spaltzone.
2. Rückgang der Spaltdestillatansbeute.
3. Erhöhung des Gasanfalles.

In der Qualität der Spaltdestillate bei gleicher Siedekurve:

4. Erhöhung der Dichte.
 5. Erhöhung der Dienszahl.
 6. Rückgang im A.P.,
- d. h. also eine ständig wachsende Aromatisierung.

Polymerisation der Spaltdestillate.

Wie weit sich die eben beobachteten Qualitätsunterschiede nun auf die Polymerisationsfähigkeit, sowie auf die Qualität der erhaltenen Schmieröle auswirkt, kann erst durch die Polymerisation selbst geklärt werden. Zu diesem Zweck wurden deshalb sämtliche Spaltdestillate in genau gleicher Weise mit 6% $AlCl_3$ unter Zusatz von 0,1% Chlorwasserstoff, berechnet auf Spaltdestillat, bei 25° polymerisiert. Die Aufarbeitung erfolgte auf nassem Wege. Genaue Beschreibung, siehe Anhang Nr. IV.

1. **Polymerisation der Spaltdestillate aus Ostmark-Paraffin**
Verweilzeit 4 Sekunden, Spalttemperatur 500 bis 615°, 18/1 bis 18/VI.

Eine Gegenüberstellung des Polymerisationsverlaufes, sowie der Ausbeute an Syntheseöl zeigt ein Anwachsen der Polymerisationszeit und eine Abnahme der Syntheseölausbeute

Zahlentafel 7

Polymerisation, Spaltdestillat 18/I bis 18/VI

Spaltversuch Nr.	18/I	18/II	18/III	18/IV	18/V	18/VI
Spalttemperatur	500	533	563	588	600	615
Poly-Nr.	R 43	R 44	R 45	R 46	R 53	R 67
Br.Z.n.Std.	5	5	5	8	8	8
Ausbeute % Syntheseöl ber.a.Spaltdestillat	75	75	73	68	68	67
Ausbeute % Syntheseöl ber.a.Paraffin	58	38	29	28	30	23
Analyse der Syntheseöle:						
d/20	0.868	0.874	0.882	0.883	0.885	0.894
E/50	35.2	53.0	74.6	92.7	97.1	150.4
E/100	9.00	6.70	8.50	9.70	9.71	13.0
Vp	1.64	1.64	1.70	1.73	1.77	1.84
n	3.00	2.93	2.94	2.94	3.00	2.98
V.I.	114	113	110	108	105	104*)
OKT	0.19	0.35	0.54	0.79	0.88	0.89
E.P.	- 34	- 31	- 23	- 24	- 29	- 26
Union	4 1/2	5	6	7.8	7.8	7.8
Mol.Gew.	-	890	-	-	-	958

*) V.I. extrapoliert.

In diesen Zahlen können die charakteristischen Unterschiede der einzelnen Spaltdestillate nicht so gut zum Ausdruck, obgleich die Richtung unverkennbar ist. Die Analysenzahlen der Syntheseöle zeigen dagegen wieder sehr deutlich, wie sich der Unterschied der Spaltdestillate und damit der Spaltbedingungen auch im fertigen Syntheseöl bemerkbar macht..

Die Viskosität der Öle steigt von 35 E/50 auf 150 E/50, parallel hiermit geht die Erhöhung im spezifischen Gewicht. Das Viskositätstemperaturverhalten der Öle wird stetig schlechter, und zwar steigt die Polhöhe von 1.64 auf 1.84, während der V.I. von 114 auf 104 sinkt.

Die Erhöhung im CKT ist ohne weiteres nicht vergleichbar, denn alle Öle haben ja eine verschiedene Viskosität. Eine wirkliche Beurteilung, ob eine Verschlechterung im CKT eingetreten ist, ist aber möglich, wenn wir prüfen, in welchem Rahmen der CKT steigen darf, wenn wir das Öl R 43 auf höhere Viskosität konzentrieren. Aus dem Öl R 43 wurde z.B. ein Konzentrat mit 80 E/50 und einem CKT von 0.32 erhalten. Das Polymerisat mit 75 E/50 (R 45) hat aber bereits einen CKT von 0.54. Dieser Wert ist also um mindestens $0.54 - 0.32$ gleich 0.12 zu hoch. Diese zusätzliche Erhöhung muss auf eine Vermehrung der Conradsonträger durch die Aromaten der Spaltdestillate mit steigender Spalttemperatur zurückzuführen sein. Die Verschlechterung im Stockpunkt hält sich, wenn man den starken Viskositätsanstieg betrachtet, in so engen Grenzen, dass man wohl eher von einer relativen Erhöhung als von einer Verschlechterung sprechen kann, denn der Stockpunkt eines Öles einer Viskosität 150/E/50 ; 13 E/100 ist mit -26° überraschend gut.

2. Polymerisation der Spaltdestillate aus Pölitz Paraffin. Verweilzeit 4 Sekunden, Spalttemperatur 562 und 596°, 18/VIII, 18/VII..

Der Polymerisationsverlauf lässt zwischen beiden Destillaten keinen Unterschied erkennen, was nicht überraschen darf, da das Temperaturintervall verhältnismässig gering ist. Die Analysen der beiden Öle zeigten jedoch Unterschiede, die in gleicher Richtung wie bei der Versuchsreihe 18/I bis 18./VI liegen, Zahlen-
tafel 8.

Zahlentafel 6

Polymerisation der Spaltdestillate 18/VIII, 18/VII

Spaltversuch Nr.	18/VIII	18/VII
Spalttemperatur	562	596
Poly-Nr.	SM 577	SM 576
Br.2. n.Std.	6 1/2	6 1/2
Ausbeute % Syntheseöl berechnet auf Spaltdestillat	63	60
berechnet auf Paraffin	35	27
Analyse der Syntheseöle:		
d/20	0.874	0.882
E/50	79.9	112.7
E/100	9.85	11.81
Vp	1.52	1.62
m	2.74	2.82
V.I.	116	113
CKT	0.36	0.78
E.P.	- 27	- 20
Union	7	78
Mol.Gew.	1300	1200

Wir beobachteten einen Anstieg in der Viskosität von 79.9 auf 112,7 E/50. Der Abfall im V.I. liegt innerhalb der Fehlergrenze. Da wir die Richtung der V.I.Änderung aber in der Versuchsreihe 18/I bis 18/VI einwandfrei erkannt haben, dürfen wir diesen Abfall auswerten. Der Anstieg im Conradson liegt erheblich über der Erhöhung, die aus dem Viskositätsunterschied herrühren kann.

g) Schaffgotsch-Paraffin

Da nicht genügend Schaffgotsch-Paraffin zur Verfügung stand, musste die Versuchsreihe "Kurze Verweilzeit/Temperatursteigerung"

mit diesen beiden Gatschen abgeschlossen werden.

Versuchsreihe mit 30 Sekunden Verweilzeit.

4. Polymerisation der Spaltdestillate aus Ostmark-Paraffin, Verweilzeit 30 Sekunden, Spalttemperatur 500 - 560°, 19/I - 19/IV.

Wie bei der Versuchsreihe mit kurzer Verweilzeit macht sich die Temperatursteigerung in einer Verlängerung der Polymerisationsdauer bemerkbar, die von 5 auf 15 Stunden anstieg. Die Ausbeute an Syntheseöl, berechnet auf Spaltdestillat, ist zwar nur wenig unterschiedlich. Da aber der Spaltdestillatenfall mit steigender Temperatur stark zurückging, fällt die Syntheseölausbeute, berechnet auf Paraffin, ebenfalls stark ab. Die Analysendaten der Öle zeigen das gewohnte Bild in der Verschlechterung des Viskositätstemperaturverhaltens und der Zunahme des Conradsons.

Zahlentafel 9

Polymerisationsverlauf und Analyse der Syntheseöle
Ostmark-Paraffin, Verweilzeit 30 Sekunden .

Spaltversuch Nr.	19/I	19/III 2	19/III	19/IV
Spalttemperatur °C	503	524	542	564
Poly-Nr.	R 85	R 48	R 49	R 50
Br.z.n.Std.	5	8	8	15
Ausbeute % Syntheseöl berechnet auf Spalt- destillat	55	60	62	62
berechnet auf Paraffin	31	30	31	22
Analyse der Syntheseöle				
d/20	0.878	0.880	0.886	0.904
E/50	39.5	42.6	56.4	104.8
E/100	5.20	5.47	6.41	8.94
Vp	1.72	1.72	1.80	2.06
m	3.06	3.04	3.08	3.20
V.I.	108	108	104	93
CKT	0.33	0.42	0.50	0.70
EP	- 35	- 27	- 24	- 13
Union	+ 6	6	6	7

Die Höhe der CKT-Zunahme wird am besten wieder dadurch verdeutlicht, dass wir das Öl R 85 auf die Viskosität des Öles R 50 konzentrieren und den CKT bestimmen.

Wir erhielten aus R 85 einen Rückstand von 114 E/50 und nur 0.54 CKT. Der CKT des Öles R 50 ist also um mindestens $0.70 - 0.54 = 0.16$ zu hoch. Diese Erhöhung kann nur durch die Verschlechterung = Aromatisierung des Spaltdestillates mit steigender Spalttemperatur kommen.

Konzentration von Syntheseöl R 85

	R 85 Ausgang	Destillat	Rückstand
Ausbeute %	-	33	67
d/20	0.878	0.871	0.879
E/50	39.5	6.79	114.6
E/100	5.20	1.87	11.08
Vp	1.72	1.70	1.77
n	3.06	3.42	2.94
V.I.	108	110	107
CKT	0.33	0.09	0.54
E.P.	- 35	- 17,5	- 21
Union	+ 6	4	78

5. Polymerisation der Spaltdestillate aus Pölitz Paraffin, Verweilzeit 30 Sekunden, Spalttemperatur $500 - 560^{\circ}$, 20/I - 20/IV .

Wir verzeichnen wiederum eine Zunahme der Polymerisationsdauer, sowie vor allem, bedingt durch die stark abnehmende Spaltdestillatausbeute einen erheblichen Rückgang der Syntheseölausbeute, berechnet auf Paraffin, Zahlentafel 10. Die Analysendaten der Öle

der Öle zeigen den erwarteten Anstieg in der Viskosität und den Abfall im V.I., sowie eine starke Zunahme im CKT.

Zahlentafel 10

Polymerisationsverlauf und Analyse der Syntheseöle
(Pölitz Paraffin, Verweilzeit 30 Sekunden)

Spaltversuch Nr.	20/I	20/II	20/III	20/IV
Spalttemperatur °C	500	520	540	560
Poly-Nr.	R 55	R 56	R 57	R 58
Br.Z.n.Std.	6	8	6	9
Ausbeute Syntheseöl berechnet a. Spaltdestil- lat	66	67	69	63
berechnet a. Paraffin	48	37	36	26
Analyse der Synthese- öle:				
d/20	0.866	0.867	0.873	0.879
E/50	43.6	49.6	59.2	82.8
E/100	6.11	6.66	7.35	9.10
Vp	1.55	1.55	1.63	1.70
n	2.88	2.86	2.90	2.92
V.I.	116	116	112	110
CKT	0.38	0.45	0.48	0.70
EP	- 29	- 36	- 33	- 33
Union	7	8	7	78
Mol.Gew.	1040			965

6. Polymerisation der Spaltdestillate aus Schaffgotsch Paraffin,
Verweilzeit 30 Sekunden, Spalttemperatur 500 - 560°, 21/I - 21/IV

In Polymerisationsdauer unterschied sich das Spaltdestillat 21/IV (560°) deutlich von den anderen Spaltdestillaten, die untereinander verglichen, keine verschiedenen Polymerisationszeiten erforderten. Die Ausbeute an Syntheseöl, berechnet auf Spaltdestil-

lat ist bei allen Versuchen gleich, so dass sich durch die geringere Ausbeute an Spaltdestillat mit wachsender Spalttemperatur wiederum auch eine stark fallende Ausbeute von 38% - 22% an Syntheseöl, berechnet auf Paraffin ergibt. Die Analyse der Syntheseöle zeigt Anstieg in der Viskosität, starken Anstieg im GKT, jedoch nur einen verhältnismässig geringen Abfall im V.I., Zahlentafel 11.

Zahlentafel 11

Polymerisationsverlauf und analyse der Syntheseöle aus Schaffgotsch Paraffin, Verweilzeit 30 Sekunden

Spaltversuch Nr.	21/I	21/II	21/III	21/IV
Spalttemperatur	500	520	540	560
Poly-Nr.	80	81	82	SM 605
Br.Z.n.Std.	6	6	6	10
Ausbeute % Syntheseöl berechnet a. Spaltdestillat	60	55	60	55
berechnet a. Paraffin	38	31	29	22
Analyse der Syntheseöle:				
d/20	0.866	0.870	0.871	0.884
E/50	46.3	53.9	57.7	72.8
E/100	6.32	7.24	7.52	8.45
Vp	1.55	1.53	1.55	1.66
n	2.86	2.81	2.82	2.90
V.I.	116	117	115	111
GKT	0.49	0.76	0.65	0.95
EP	- 32	- 37	- 27	- 38
Union	8	78	78	8
Asche	-	-	-	0.017
Mol.Gew.	1080	-	-	-

Einfluss des Ausgangsmaterials auf die Abhängigkeit der Ölqualität von der Höhe der Spalttemperatur.

Die Abhängigkeit der Ölqualität von der Spalttemperatur äussert sich selbstverständlich bei den drei eingesetzten Spaltparaffinen verschie-

den und eine Gegenüberstellung obiger Versuche mit gleichen Spalt- und Polymerisationsbedingungen, aber verschiedenem Ausgangsmaterial bringt ein markantes Bild über das verschiedene Verhalten der eingesetzten Paraffine in der Zahlentafel 12, siehe Seite 23 a.

Der Umsatz pro Spaltung ist jeweils beim Ostmarkparaffin am grössten, was damit zu erklären ist, dass in diesem Paraffin weniger n-Paraffine vorliegen, als z.B. im Schaffgotsch-Paraffin, wie sich ja auch bereits durch den niedrigen E.P. bei gleichem Molgewicht ergibt. Die Ausbeute an Spaltdestillat ist beim Ostmark-Gatsch ebenfalls am schlechtesten, während zwischen den beiden anderen Paraffinen keine ausgeprägten Unterschiede bestehen. Die Analysen der Spaltdestillate zeigen beim Ostmarkparaffin die höchste Dichte, den niedrigsten A.P. und die höchste Dienzahl, während zwischen den beiden Vergleichsdestillaten weitgehende Übereinstimmung besteht. In der Polymerisationsdauer, sowie der Ausbeute an Syntheseöl, berechnet auf Spaltdestillat, kommen die Unterschiede nicht zum Ausdruck. Ganz deutlich machen sie sich dagegen in der Qualität der Syntheseöle bemerkbar. Bei den Ölen aus den Wbr-Gatschen ist die Viskositätssteigerung mit wachsender Spalttemperatur am grössten, z.B. von 39 E/50 auf 104,8 E/50, während sie beim gleichen Versuch beim Pölitzer Paraffin von 43,6 E/50 auf 72,8 E/50 und beim Schaffgotsch von 46,3 E/50 auf 72,8 E/50 steigt. Die Dichte der Ostmarköle ist höher und das Viskositätstemperaturverhalten erheblich schlechter als bei den Vergleichsölen. Die Öle der beiden anderen Paraffine ergeben in diesen Punkten keine unterschiedlichen Werte. Am auffallendsten ist der Vergleich der Conradsenteste. Bei kurzer Verweilzeit und normaler Spalttemperatur, z.B. 560°, 4 Sekunden, ergibt sich das erwartete Ergebnis. Der CKT des Öles aus Ostmarkparaffin ist höher als der des Öles aus der Pölitzer Mischung. Der Vergleich zum Öl aus dem Schaffgotsch-Paraffin musste bei dieser Reihe leider wegen Materialmangel ausfallen. Bei 600° Spalttemperatur und gleicher Verweilzeit liegt die Differenz der CKT-Teste der entsprechenden Öle bereits innerhalb der Fehlergrenze, d.h. also sie sind praktisch gleich! Der Unterschied im Ausgangsmaterial wird dann also vom Einflusse der Spalttemperatur überdeckt. Wird mit 30 Sekunden Verweilzeit gearbeitet, so ist sowohl bei 500° wie 560°

Zahlentafel 12

Vergleich der Wirkung der Spalttemperaturerhöhung bei Einsatz der drei verschiedenen Paraffinqualititäten.

Spalttemperatur °C	500		565		590		600	
	Ostmark 19/I	Pölitz 20/I	Ostmark 19/IV	Pölitz 20/IV	Ostmark 18/III	Pölitz 18/VIII	Ostmark 18/V	Pölitz 18/VII
Verweilzeit Sekunden	47.5	31	85	71	55	39	65.5	66
Paraffin								
Spaltdest. Nr.	19/I	20/I	19/IV	20/IV	18/III	18/VIII	18/V	18/VII
Spaltung	Schafgotsch 21/I	Schafgotsch 21/I	Schafgotsch 21/IV	Schafgotsch 21/IV				
Umsatz pro Durchgang	55	72.7	36	41.4	40	56	44.5	46
Ausbeute Spaltdest.								
Analysis d. Spaltdest.								
d/20	0.766	0.753	0.778	0.757	0.767	0.752	0.761	0.760
Nr. 2.	102	102	110	111	109	111	120	113
A.P.	40	45	23.9	36.9	37.1	42.7	30.6	36.3
Dienzahl	34.5	21.0	66	42.3	41	21	51.3	39
Siedebeginn	55	54	58	58	70	56	62	47
Siedende	300	304	297	300	291	302	291	299
Polymerisation Nr.	R 85	R 55	R 50	R 58	R 45	SM 577	R 53	SM 576
Er. I.n. Std.	5	6	15	9	5	6,5	8	6,5
Ausbeute Synthesöl ber. a. Spaltdest.	50	66	62	63	73	63	68	60
ber. a. Paraffin	31	48	22	26	29	35	30	27
Analysis des Synthesöles								
d/20	0.878	0.866	0.904	0.879	0.882	0.874	0.885	0.882
R/50	39.57	43.6	104.8	82.8	74.6	79.9	97.1	112.7
R/100	5.20	6.11	8.94	9.10	8.50	9.85	9.71	11.81
VP	1.72	1.55	2.16	1.70	1.70	1.52	1.77	1.62
n	3.06	2.88	3.20	2.92	2.94	2.74	3.00	2.82
VI	108	116	93	110	110	116	105	113
GIK	0.33	0.38	0.70	0.70	0.54	0.36	0.88	0.78
EP	- 35	- 29	- 13	- 33	- 23	- 27	- 29	- 20
Union	+ 6	7	7	8	6	7	78	8

Spalttemperatur der Unterschied zwischen den GKT der Öle aus Wbr-Gatsch und Pölitz-Paraffin erstaunlich gering, während das Öl aus dem Schaffgotsch-Paraffin sogar den jeweils schlechtesten GKT-Wert besitzt. Dieses überraschende Ergebnis muss aber in mehreren Wiederholungsversuchen geprüft werden, bevor es diskutiert werden soll.

B. Einfluss der Verweilzeit auf Spaltdestillatqualität, Polymerisationsverlauf und Qualität der Syntheseöle.

Die Spaltung bei gleichen Temperaturen, aber verschiedenen Verweilzeiten wurde an allen drei Gatschen durchgeführt, da wir bereits bei den ersten Versuchen erkennen mussten, dass die Verweilzeiterhöhung einen grossen Einfluss ausübt.

Ausser der Verweilzeit wurden alle anderen Spaltbedingungen konstant gehalten. Die Einstellung der Verweilzeit erfolgte durch Veränderung des Durchsatzes und die Wasserdampfmenge wurde dann jeweils so verändert, dass der Wasserdampfgehalt der Gase in der Spaltzone stets 47,5% betrug.

Bereits bei der Bedienung der Spaltanlage machte sich der starke Einfluss der Verweilzeit bemerkbar. Die Dephlegmatortemperatur wird so eingestellt, dass wir Spaltdestillate mit 300° Siedeende erhalten. Als laufende Kontrolle wird nun nicht immer die Siedeanalyse ausgeführt, sondern halbtündlich die Dichte des Spaltdestillates bestimmt, die für Destillate aus unserem Wbr-Gatsch je nach der Spalttemperatur zwischen 0.764 und 0.770 lag. Verlängert man nun die Verweilzeit - vor allem bei hoher Spalttemperatur - , so erhält man bei gleicher Dichte nur ein Siedeende von rund 200° !! bzw. bei gleichem Siedeverlauf eine Dichte von rund 0.800 !!

Im Einzelnen erhielten wir folgende Resultate:

a) Spaltungen unter verschiedener Verweilzeit mit Ostmarkparaffin.

Unser Wbr-Gatsch wurde bei drei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlicher Verweilzeit gespalten, und zwar bei 500° mit ³⁰ bzw. 4 Sekunden Verweilzeit, bei 564° mit 30 bzw. 4 Sekunde Verweilzeit und bei 593° mit 4, 5, 8 und 16 Sekunden Verweilzeit. Die erhaltenen Spaltdestillate wurden in der üblichen Weise (Anhang Nr. IV) polymerisiert. Die Zusammenstellung der Zahlentafel 13 gestattet einen umfangreichen Vergleich der Versuchsergebnisse.

568

Zahlentafel 13

Verlauf der Spaltung, Analyse der Spaltdestillate und Qualität der Syntheseöle aus Ostmark-Paraffin bei verschiedener Verweilzeit.

Spaltversuch Nr.	18/I	19/I	18/II	19/IV	17/III	17/IV	19/V
Spalttemperatur °C	500		564		593		
Verweilzeit Sek.	4	30	4	30	4	8	16
Umsatz % pro Durchg.	11.4	47.5	55	85	69	87	-
Ausbeute % Spaltdestillat ber.a. Einsatz	77	55	40	36	41	31	28
Analyse d. Spaltdestillate:							
d/20	0.757	0.766	0.767	0.778	0.767	0.777	0.788
Br.Z.	110	102	109	110	115	112	118
A.P.	41.5	40.0	37.1	23.9	27.2	23.5	14.9
Dienzahl	27.5	34.5	41	66	58	72	79
Siedebeginn°	60	55	70	58	54	58	60
Siedeenode°	291	300	291	297	295	290	294
Verlauf der Polym.							
Nr.	R 43	R 85	R 45	R 50	R 63	R 40	R 51
Br.Z.n.Std.	5	5	5	15	7	9	10
Ausbeute % Syntheseöl ber.a. Spaltdest.							
ber. a. Paraffin	75	55	73	62	-	67	65
	58	30	29	22	-	21	18
Analyse d. Syntheseöle:							
d/20	0.868	0.878	0.882	0.904	0.897	0.915	0.953
v/50	35.2	39.5	74.6	104.8	182.7	184.5	250.8
e/100	5.00	5.20	8.50	8.94	14.26	13.7	14.5
Vp	1.64	1.72	1.70	2.06	1.92	1.99	2.32
m	3.00	3.06	2.94	3.20	3.02	3.07	3.29
VI	114	108	110	93	100 ⁺	95 ⁺	75 ⁺
CKT	0.19	0.33	0.54	0.70	1.07	1.03	1.68
E.P.	- 34	- 35	- 23	- 13	- 18	- 12	- 12
Union	4 1/2	+ 6	6	7	8	7.8	7.8

*) Graphisch aus VI/Vp-Kurve bestimmt.

569

Der Umsatz pro Durchgang bei der Spaltung steigt mit Erhöhung der Verweilzeit stark an und die Spaltdestillatausbeute geht zu gunsten eines erhöhten Spaltgasanfalles stark zurück.

Aus dem Umsatz wird ersichtlich, dass z.B. die Spaltung bei 564° mit 4 Sekunden Verweilzeit bereits intensiver ist als bei 500° mit 30 Sekunden Verweilzeit (Umsatz 55% gegenüber 47,5%), während sie bei 593° und 4 Sekunden Verweilzeit dagegen erheblich milder verläuft als bei 564° und 30 Sekunden (Umsatz 69% gegenüber 85%). Die Dichte der Spaltdestillate und die Dienzahlen steigen mit verlängerter Verweilzeit beträchtlich an, während der A.P. fällt. Diese Richtung wird umso deutlicher, je höher die Spalttemperatur ist, bei der mit den verschiedenen Verweilzeiten gearbeitet wurde. Die Polymerisationsdauer der Spaltdestillate wird mit steigender Verweilzeit größer und die Ausbeute an Syntheseöl geringer. Am stärksten wirkt sich aber die Änderung der Verweilzeit in der Qualität der Syntheseöle aus, und zwar naturgemäss wiederum umso stärker je höher die Spalttemperatur ist. So sinkt z.B. der V.I. eines Öles von 100 auf 75, wenn man die Verweilzeit bei einer Spalttemperatur von 593° von 4 Sekunden auf 16 Sekunden erhöht (R 63, R 51). Die Viskosität steigt bei den gleichen Versuchen von 182 E/50 auf 250 E/50. Bei 500° bewirkt dagegen eine Verlängerung der Verweilzeit von 4 Sekunden auf 30 Sekunden nur eine praktisch unbedeutende Viskositätserhöhung und einen Abfall im V.I. von 114 auf 108.

Nur durch Änderung der Spaltbedingungen haben wir also, wenn wir die Viskositäten betrachten, aus ein und demselben Gatsch unter gleichen Polymerisationsbedingungen Syntheseöle im Viskositätsbereich von 35 E/50 und 250 E/50 bzw. 5 E/100 und 14,5 E/100 erhalten.

Ein weiteres interessantes Ergebnis sei noch an dieser Stelle besprochen. Bei der Einstellung der obigen Versuchsreihe haben wir auch eine längere Zeit bei 20 Sekunden Verweilzeit und 592° Spalttemperatur gearbeitet. Wir erhielten ein Spaltdestillat mit folgenden Daten:

Versuch Nr.	17/IX
d/20	0.792
Br.Zahl	106
A.P.	3,6
Dienzahl	84
Siedebeginn °	72
Siedeende °	256 !!!

Wegen des niedrigen Siedeendes konnten wir das Destillat nicht zum Vergleich in die obige Zusammenstellung einbeziehen. Trotzdem haben wir das Destillat polymerisiert und erhielten in 9 1/2 Stunden mit 70% Ausbeute ein Syntheseöl mit folgenden Analysendaten:

d/20	0.927
E/50	360,8 !
E/100	17.06
Vp	2.52
n	3.36
V.I.	55 ⁺
Mol.Gew.	ca. 1400
OKT	1.56
S.P.	- 28
Union	78

+) Graphisch aus VI/Vp-Kurve bestimmt.

b) Zusammensetzung der hochviskosen Syntheseöle.

Von diesem Syntheseöl mit der bisher höchsten Viskosität interessierte uns nun die Zusammensetzung nach der Siedekurve, d.h. wir wollten prüfen, ob auch in einem derartig hochviskosen Öl noch niedrigviskose Anteile, wie z.B. in unserem Syntheseöl 45 E/50 enthalten sind. Die Viskosität des Öles müsste dann durch eine sehr dicke Komponente hervorgerufen werden, oder aber das Öl enthält keinerlei leichte Bestandteile mehr und ist im Viskositätsbereich einheitlich zusammengesetzt. Zu diesem Zwecke haben wir das Öl bei

0.35 Torr. bei 330° destilliert. Wir erhielten folgendes Ergebnis:

	Ausgang	Destillat	Rückstand
Ausbeute %	-	37.1	62.9
Analysendaten:			
d/20	0.927	0.909	-
E/50	360.8	9.25	4600
E/100	17.06	1.86	96.42
Vp	2.52	2.81	2.4
n	3.36	3.95	3.1
V.I.	55 ⁺	43	70 ⁺
CKT	1.56	0.21	-
E.P.	- 28	-	-
Union	78	-	78

stark fadensiehend keine Fluorescenz in U.V. Licht !!

*) Graphisch aus VI-/Vp-Kurve bestimmt.

Dieses Destillationsergebnis war in höchstem Masse überraschend. An sich ist überhaupt schon der hohe Anteil einer so dünnviskosen Komponente mit E/50 = 9,2, d.h. fast genau wie aus einem Öl 45 E/50 erstaunlich. Ganz gegen unsere sonstigen Erfahrungen bei den Synthesölen ist das Viskositätstemperaturverhalten. Das Destillat zeigt einen erheblich schlechteren V.I. als der Rückstand! Ein derartiges Ergebnis wurde von uns bei zahlreichen aus-

geführten Destillationen noch niemals beobachtet, immer zeigte das Destillat ein etwas besseres oder dasselbe Viskositätstemperaturverhalten wie der Rückstand. Aus dem verbesserten V.I. des Rückstandes gegenüber dem Ausgangsöl geht schon hervor, dass wir trotz des stark fadenziehenden Charakters es in diesem Falle nicht mit einem aromatischen Harz zu tun haben. Tatsächlich zeigte der Rückstand im UV. Licht keinerlei Fluorescenz (!), während bereits geringste Mengen Harze - wir erinnern an in diesem Zusammenhange an unsere Versuche zur Chromatographie - durch eine leuchtendblaue Fluorescenz im U.V.Licht nachzuweisen sind. Durch diesen kleinen Versuch können wir also beweisen, dass selbst derart hochviskose Bestandteile in Syntheseölen trotz ihrer äußerlichen Beschaffenheit keineswegs mit Erdölharzen aus Naturölen verglichen werden dürfen. Bei den hochviskosen Produkten aus den Syntheseölen bleibt der paraffinische Charakter gewahrt.

e) Spaltungen unter verschiedener Verweilzeit mit Pölitzer Paraffin.

Der Einfluss der Verweilzeit wurde bei diesem Paraffin durch Gegenüberstellungen der Spaltungen mit 560° Spalttemperatur bei 4 bzw. 30 Sekunden Verweilzeit, sowie bei 590° Spalttemperatur mit 4 bzw. 16 Sekunden Verweilzeit ermittelt. Zahlentafel 14 ermöglicht durch die Zusammenstellung der Ergebnisse einen guten Vergleich.

Zahlentafel 14

Verlauf der Spaltung, Analyse der Spaltdestillate und Qualität der Syntheseöl aus Pölits-Paraffin bei verschiedener Verweilzeit.

Spaltversuch Nr.	18/VIII	20/IV	18/VII	20/V
Spalttemperatur ^o C		560		590
Verweilzeit in Sek.	4	30	4	16
Umsatz % pro Durchg.	46	71	70	83
Ausbeute Spaltdest. ber.a.Paraffin	56	41	46	30
Analyse Spaltdest.:				
d/20	0.752	0.757	0.760	0.766
Br.Z.	111	111	113	113
A.P.	42.7	36.9	36.3	29.5
Dienzahl	21	42	39	50
Siedebeginn ^o	56	58	47	56
Siedeende ^o	302	300	299	284
Verlauf der Poly.Nr.	SM 577	R 58	SM 576	R 59
Br.Z.n .Std.	7	9	7	13
Ausbeute Syntheseöl ber.a.Spaltdestillat	63	63	60	62
Ausbeute Syntheseöl ber.a.Paraffin	35	26	28	19
Analyse Syntheseöl:				
d/20	0.874	0.8995	0.882	0.890
E/50	79.9	82.8	112.7	109.5
E/100	9.85	9.10	11.81	10.28
VP	1.52	1.70	1.62	1.88
n	2.74	2.92	2.82	3.04
V.I.	116	110	113	102
CKT	0.36	0.70	0.78	1.23
E.P.	- 27	- 33	- 20	- 32
Union	7	78	78	78
Asche	-	-	-	0.02

Die Ausbeute an Spaltdestillat geht mit erhöhter Verweilzeit zurück und ist wegen des Spaltgasanfalles am niedrigsten bei der Spaltbedingung, die die höchste Spalttemperatur und die längste Verweilzeit hat. Diese Spaltung weist gleichzeitig auch den größten Umsatz pro Durchgang auf. Auch in der Analyse der Spaltdestillate ergibt sich das nun schon bekannte Bild. Die Dichte des Spaltdestillates, sowie die Dienzahl steigt mit verlängerter Verweilzeit, der A.P. fällt bei den gleichen Versuchen. Im Polymerisationsverlauf der Spaltdestillate erkennt man wiederum eine Verlängerung der Reaktionszeit bei den intensiven Spaltbedingungen. Die Viskosität steigt mit verlängerter Verweilzeit, während das Viskositätsverhältnis sich verschlechtert. Der Conradson der Öle erhöht sich beträchtlich mehr als mit der Viskositätssteigerung zu erklären ist. Die Viskosität des Öles SM. 576 wurde mit 112 B/50 etwas zu hoch gefunden. Wir hatten bei diesem Öl starke Schwierigkeiten in der Filtration. Da sich eine wiederholte Destillation notwendig erwies, dürfen wir die absolute Höhe der Viskosität nicht mit den übrigen vergleichen.

Der Einfluss der verlängerten Verweilzeit besteht also bei der Pölitzer-Paraffinmischung genau so, wie bei dem Harburger Gatsch. Größenordnungsmässig ist aber die Verschlechterung der Syntheseöle durch die verlängerte Verweilzeit bei diesem Paraffin geringer. Dieses werden wir an einer späteren Zahlentafel noch besonders deutlich machen.

d) Spaltungen unter verschiedener Verweilzeit mit Schaffgotsch-Paraffin

Durch Materialmangel konnten wir den Einfluss der Verweilzeit nur bei einer Spalttemperatur untersuchen, und zwar bei 590°. Vergleichbar wurden die Spaltungen mit 4 bzw. 16 Sekunden Verweilzeit. Es ergeben sich mit verlängerter Verweilzeit die erwarteten Resultate, Zahlentafel 15.

Zahlentafel 15

Verlauf der Spaltung, Analyse der Spaltdestillate und Qualität der Syntheseöl aus Schafgotsch-Paraffin bei verschiedener Verweilzeit.

Verlauf der Spaltung			Verlauf der Polymerisation		
Spaltversuch Nr.	22/II	22/I	Nr.	R 104	R 66
Spalttemperatur ^o C	590		Br.Z.n.3td.	6	22
Verweilzeit Sek.	4	16	Ausbeute Syntheseöl ber. a.Spaltdest.	75	54
Ausbeute Spaltdestillat ber.a. Paraffin	50	32	ber.a.Paraffin	38	17
Umsatz pro Durchgang	-	70	Analyse Syntheseöl:		
Analyse Spaltdestillat			d/20	0.877	0.912
d/20	0.746	0.773	E/50	152.3	163.5
Br.Z.	122	105	E/100	16.74	13.55
A.P.	37	29.5	VP	1.5	1.86
Dienzahl	34	67	n	2.6	2.98
Siedebeginn ^o	56	56	V.I.	118 ⁺	102 ⁺
Siedende ^o	295	308	OKT	0.71	3.39
			E.P.	- 31	- 17
			Union	7	78
			Asche	0.02	0.89 ⁺⁺

+) Graphisch aus VI/Vp-Kurve bestimmt

++) das Öl filtrierte ausserordentlich schwer.

Die Ausbeute an Spaltdestillat verringert sich, seine Dichte und die Dienzahl steigen stark an, während der A.P. sinkt. Bei den Ölen beobachteten wir den Anstieg im OKT, wenn auch der OKT vom Öl R 66 unter Berücksichtigung der Asche reichlich hoch erscheint und die Verschlechterung im Viskositätstemperaturverhalten.

e) Vergleich der Wirkung der Verweilzeitverlängerung bei den verschiedenen Paraffinen.

Vergleichen wir einmal die Ergebnisse, die wir bei den drei Gatschen bei gleichen Versuchsbedingungen erhalten haben, so erkennt man, dass die Verschlechterung im Spaltdestillat, d.h.z.B. die Erhöhung im spezifischen Gewicht, der Anstieg in der Dienzahl und der Abfall im A.P. bei den Versuchen mit dem Ostmark-Paraffin bei weitem am stärksten ist, Zahlentafel 16.

Zahlentafel 16

Vergleich der Wirkung der Verweilzeitverlängerung bei den verschiedenen Ausgangsmaterialien.

Spalttemperatur:		560°			590°		
Paraffin	Ostmark	Pölitz	Ostmark	Pölitz	Schiffgetsch		
Verweilzeit	4	4	16	4	4	16	
Umsatz %	55	71	-	70	185,5	70	
<u>Spaltdestillat</u>							
4/20	0.757	0.752	0.767	0.760	0.746	0.773	
A.P.	21,5	42,7	37,1	36,3	37	29,5	
Dienzahl	28	21	41	39	34	67	
<u>Syntheschl</u>							
Vp	1.64	1.52	1.92	1.62	1.5	1.86	
V.I.	114	116	109	113	118	102	
	108	110		102			

Parallel damit erhält man in der Polymerisation dieser Spaltdestillate auch die stärksten Qualitätsunterschiede in den Syntheseölen. Sinkt z.B. der V.I. bei der Spaltung 590° mit 5 bzw. 16 Sekunden von 100 auf 75, während er bei den gleichen Versuchen beim Paraffin P6litz von 113 auf 102 und beim Schaffgotsch Paraffin von 118 auf 102 sinkt.

Zusammenfassend müssen wir feststellen:

Eine Erhöhung der Verweilzeit bei sonst gleichen Spalt- und Polymerisationsbedingungen ergibt eine Verminde- rung der Spaltdestillatausbeute, eine Verschlechterung der Spaltdestillatqualität und damit parallel eine Verschlechterung der Qualität der Syntheseöle. Der Einfluss der Verweilzeitverlängerung ist umso stärker, je höher die Spalttemperatur ist, bei der die Verweilzeitverlängerung vorgenommen wurde. Der Einfluss der Gatschqualität macht sich auch bei diesen Versuchen bemerkbar. Wenn auch bei allen drei Gatschen die gleiche Tendenz beobachtet wird, so ist der Grad der Veränderung bei den Versuchen mit dem Whr-Gatsch Ostmark am stärksten. Die Spaltdestillate aus diesen Gatsch sind also der Aromatisierung bei verlängerter Verweilzeit besonders zugänglich.

C. Einfluss der Spaltrückstandsmenge auf Spaltdestillatqualität, Polymerisationsverlauf und Qualität der Syntheseöle.

Die Frage der Spaltrückstandsmenge war besonders bei unseren ölhaltigen Whr-Gatschen interessant. Bei den ölfreien P6litz- und Schaffgotsch-Paraffin haben wir bereits auf 5% Spaltrückstand gefahren. Bei den Ostmarkgatschen waren aber nach Betriebs-

mit dem Spaltdestillat der Mischung und niedrigsten Rückstandsmenge wurde auch die Polymerisation mit 5% Polymerisation

Zahlentafel 17

Einfluss der Rückstandsmenge auf den Verlauf der Spaltung von Ostmark-Paraffin, Spattemperatur 593°, Verweilzeit 4 Sekunden.

Spaltversuch Nr.	17/I	17/II	17/III	17/IV	17/V
Spaltrückstand %	53.8	33.1	16.3	9.3	0.8
Spaltdestillat %	21.3	38.0	41.4	51.4	47.5
ausführliche Daten, siehe Anhang VI					
Analyse Spaltdest.:					
d/20	0.764	0.766	0.767	0.768	0.768
Br.Z.	119	116	115	115	115
A.P.	22.5	29.1	27.2	26.8	28.6
Dienzahl	57	61	58	59	52
Siedebeginn°	55	55	54	55	60
Siedende°	299	300	295	298	297
Poly-Nr. +	R 61	R 65	R 63	R 84	R 52
Br.Z.n.Std.	0/12	0/12	0/7	0/8	0/13
Ausbeute Synthesöl ber.a. Spaltdestillat	-	63	-	60	68
ber.a. Paraffin	-	23	-	31	32
d/20	0.894	0.894	0.897	0.893	0.899
E/50	167.3	143.5	182.6	115.0	177.8
E/100	13.49	12.52	14.26	10.53	14.69
Vp	1.89	1.86	1.92	1.85	1.93
n	3.00	2.99	3.02	3.00	3.02
V.I.	102 ⁺⁺	102	100 ⁺⁺	103	99 ⁺⁺
CKT	0.94	0.75	1.07	0.76	1.01
EF	- 16	- 30	- 18	- 21	- 15
Union	→ 8	→ 7	→ 8	→ 8	→ 8

++) Graphisch aus V1/Vp-Kurve bestimmt

a) Polymerisationsbedingungen: 25°, 6% AlCl₃, 0,1% HCl

Mit den Spaltdestillaten der höchsten und niedrigsten Rückstandsmenge wurde auch noch eine Polymerisation bei 95° vorgenommen, siehe Zahlentafel 18.

Zahlentafel 18

Polymerisation der Spaltdestillate 17/I und 17/V

Temperatur 95° , $AlCl_3$ 3%, HCL 0.1%

Spaltversuch Nr.	17/I	17/V
Poly-Nr.	87	8 908
Br.Z.n.Std.	6	8*
Ausbeute % Syntholub berechnet auf Spaltdestillat	75	68
berechnet auf Paraffin	16	32
Analyse des Syntholubs:		
d/20	0.889	0.893
E/50	28.64	30.94
E/100	3.97	4.01
VP	1.82	1.90
n nach Versetzungsverdünnung	3.21	3.26
VI	102	99
RP	31,5	33
CKT	0.88	0.69
Union	78	78
Asche	0.01	

+) Die $AlCl_3$ -Menge wurde auf 5% erhöht.

Beide Polymerisationen bei 25° und 95° zeigen das gleiche Bild: Das Viskositätstemperaturverhalten, sowie die Conradsonzahlen, d.h. also die beiden Daten, in denen sich vor allen Dingen die wechselnde Spaltrückstandsmenge auswirken sollen, sowie die Viskositäten* sind praktisch gleich. Irgendeine Richtung ist nicht zu erkennen.

+) Die geringe Zähflüssigkeit des Öles R 84 ist wahrscheinlich auf ein Absinken der Spalttemperatur zurückzuführen.

Die durch den hohen Ölgehalt eines Paraffins bedingte Qualitätsverminderung macht sich auch bereits dann bemerkbar, wenn man nur die Hälfte des Paraffins spaltet. Eine Verbesserung der Ölqualität durch erhöhten Rückstandsanfall erwies sich als unmöglich.

II. Welche Spaltungsart ist zur Erreichung der besten Ölqualität am günstigsten:

Das vorliegende Material erlaubt uns auch die Beantwortung der Frage, ob man mit kurzer Verweilzeit und hoher Spalttemperatur (Romag-Verfahren) oder langer Verweilzeit und niedriger Spalttemperatur (I.G.-Verfahren) arbeiten soll. In der Abbildung II haben wir die Veränderung der Syntheseölqualität bei Spaltung des Ostmark-Paraffins mit 4 Sekunden bzw. 30 Sekunden Verweilzeit und steigender Spalttemperatur aufgetragen. Als wichtigste Charakteristika haben wir Kurven der Viskosität, Ausbeute, das Conradsontest und V.I. in Abhängigkeit von der Spalttemperatur gezeichnet. Diese Graphik gibt ein überaus anschauliches Bild. Grundsätzlich erkennt man, dass bei gleicher Spalttemperatur durch Verweilzeitverlängerung in allen Punkten ein erheblich schlechteres Syntheseöl erhalten wird. Bei 530° Spalttemperatur erhält man z.B. mit 4 Sekunden Verweilzeit ein Syntholub mit 53 E/50 in 39% Ausbeute mit einem V.I. von 113 und einem CKT von 0.34. Durch Verlängerung der Verweilzeit auf 30 Sekunden erhält man ein Syntheseöl mit 47 E/50 und nur 30% Ausbeute, einem CKT von 0.45 und einem V.I. von nur 106. Bei praktisch gleichen Viskositäten sind also einschliesslich der Ausbeute alle anderen Daten durch die längere Verweilzeit schlechter geworden. Derselbe Vergleich bei 560° Spalttemperatur gibt für 4 Sekunden ein Öl mit 72 E/50 in 29% Ausbeute mit einem CKT von 0.52 und einem V.I. von 110, bei 30 Sekunden erhalten wir zwar eine höhere Viskosität von 92 E/50, allerdings nur in 23% Ausbeute mit einem CKT von 0.65 und einem V.I. von nur 96.

Aber auch die eingangs gestellte Frage kann anhand der Graphik leicht beantwortet werden, wie folgendes Beispiel zeigt:

Man erhält die Aufgabe, ein Syntholub von

a) 50 E/50

b) 100 E/50

mit bestmöglichen Analysendaten, allerdings ohne Rücksicht auf die Kapazität der Spaltanlage herzustellen.

Beispiel a)

Aus den Viskositätskurven erkennt man, dass es für die Viskositätshöhe einerlei ist, ob ich mit 4 oder 30 Sekunden Verweilzeit arbeite. Die Spalttemperatur ist in diesem Falle nur wenig unterschiedlich. Die Ausbeute an Syntheseöl, berechnet auf Paraffin, würde aber bei 30 Sekunden Verweilzeit nur 30% gegenüber 39% bei 4 Sekunden Verweilzeit betragen. Der CKT erhöht sich bei längerer Verweilzeit von 0.32 auf 0.40 und der Viskositätsindex sinkt ϵ , im gleichen Falle von 113 auf 106. Man wird das Öl 50 E/50 also mit einer Spalttemperatur von 525 und einer Verweilzeit von 4 Sekunden herstellen.

Beispiel b)

Mit 30 Sekunden Verweilzeit benötigen wir für die Synthese des gewünschten Öles eine Spalttemperatur von 561° bei 4 Sekunden von 600° . Die Ausbeute an Syntheseöl, berechnet auf Frischparaffin, beträgt bei 30 Sekunden 22%, bei 4 Sekunden 23%, ist also gleich. Der CKT der Öle ist bei 30 Sekunden 0.68, bei 4 Sekunden dagegen bereits 0.83. Trotz dieser CKT-Verbesserung bei langer Verweilzeit und niedriger Spalttemperatur entscheidet der V.I. die Wahl der Bedingung, denn bei 30 Sekunden Verweilzeit hat das Syntheseöl nur einen V.I. von 94 gegenüber 106 bei 4 Sekunden.

Gerade dieses letzte Beispiel zeigt, dass man bei einem Vergleich verschiedener Spaltbedingungen sich davor hüten muss, aus einigen Daten allgemeine Schlüsse zu ziehen, denn im Falle b) wird zum Beispiel der CKT bei 30 Sekunden Verweilzeit verbessert, während der V.I. in völlig untragbarer Weise absinkt.

III. Gründe für die V.I.-Verschlechterung bei den Betriebschergen
November 1942 bis Januar 1943.

Bei den damaligen Spaltperioden war eine stetige Verschlechterung der Öle im V.I. beobachtet worden. Eine genaue Ermittlung der Ursache war nicht möglich, da stets mehrere Faktoren geändert worden waren. Unsere Ausführungen über den Einfluss der Verweilzeit zeigen nun, dass die damals bei einer Spalttemperatur von 590 bis 595° vorgenommene Verweilzeit - Erhöhung von rund 4 auf rund 8 Sekunden der Hauptgrund für die V.I.-Verschlechterung gewesen ist, und dass die im Vergleich zu unseren Versuchen nur gering schwankende Rückstandsmenge nicht an der V.I.-Verschlechterung beteiligt gewesen ist.

- - -

A. B. H. E. I.

Spaltung mit steigender Spalttemperatur und 4 Sekunden Verweilzeit.

Versuch Nr.	Spalttemperatur ^o	Verweilzeit	Ausbeute % ^{*)}	Kokolat.	Gas- u. Verfl.	Verdampfer- temp. t _{sp}	H ₂ O i. d. Spaltzone	Umsetz. pro Durchgang
a) Sumpfkoch-Paraffin								
10/I	500	3.9	77	10.5	22.5	452	47.5	11.4
10/II	533	4	51	17.5	31.5	450	47.5	30.0
10/III	563	4.2	40	18.5	31.5	459	47.5	55.0
10/IV	588	3.0	40.5	18.4	41.1	457	47.5	62.5
10/V	600	4	44.5	8.5	47.0	455	47.5	65.5
10/VI	615	4	34.6	13.7	51.3	447	47.5	72.0
b) Pulvis-Paraffin								
10/VIII	562	4	56	3.3	40.7	470	47.5	39
10/VII	596	4	46	7.9	46.1	465	47.5	66
c) Schaffkohlen-Paraffin								
wegen Materialmangel keine Spaltung!								

+) berechnet aus Frischparaffin

++) Umsetz. $\frac{\text{Vol. Kohlen}}{\text{Vol. Paraffin}} \times 100$

A. B. A. S. C. II

Niedermengen der Spaltentillate.

Spaltversuch Nr.	IX	I	II	III	IV	V	VIII	IX	X	XI	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Niedermenge	55	55	54	59	55	60	54	72	59,5	54	70	63	62	58	47	56	52	
10%	91	92,5	93	96	92	93	90	98	94,5	93	101	95,5	95	94	85	94	87	
20%	109	110,5	110	112	109	113	103	110	117	117	121	117	110	108	101	113	110	
30%	129	129	126	125	126	133	117	122	140	142	141	134,5	126	127	125	134	133	
40%	147	148	146	142	144	150	130	134	161	163	163	166	145	148	144	153	161	
50%	168	166	168	168	168	176	148	144	183,5	182	184,5	179	164	171	166	171	181	
60%	190	192	191	187	178	197	171	167	203	212	205	199	186	194	184	197	204	
70%	211	210	213	209	209	218	192	185	221,5	230	227	221	208	217	209	218	227	
80%	233	235	236	233	229	241	216	204	241,5	252,5	247,5	241,5	230	243	234	240	248	
90%	262	270	265	260	258	267	242	228	264	274,5	270,5	267	258	270	266	265	273	
Niedermenge	299	300	295	290	298	297	277	256	291	297	291	295	291	296	299	302	301	

Spaltversuch Nr.	IX	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	III	IV	V	VI	VII	VIII
Niedermenge	55	55	58	58	60	60	54	59	59	53	74	62	74	62	56	56	55,5	
10%	94	100	100	93	98	93	96	96	93	96	104	93	104	93	85,5	87	87	
20%	119	121	120	110	118	108	116	116	108	116	118	109	118	109	102,5	103,5	103,5	
30%	141	141	129	125	141	121	142	138	131	138	141	129	141	129	121	124	124	
40%	167	162	158	142	162	141	169	159	153	160	163	152	163	152	141	146	146	
50%	189	184	180	164	182	161	191	184	177	185,5	189	175	189	175	163	167,5	167,5	
60%	208	207	203	187	204	182	211	206	196	207,5	204	200	207,5	200	185	186,5	186,5	
70%	228	229	224	210	226	203	230	227	220,5	230	228	222	228	222	213,5	207	207	
80%	249	249	246	234	246	229	251	249	242	250	249	244	249	244	241	230,5	230,5	
90%	273	272	269	258	269	258	277	274	268	275	271,5	270	274	270	277	263	263	
Niedermenge	300	298	299	297	298	294	304	300	300	297	299,5	299	299	293	308	294,5	294,5	

A. B. A. A. A. III

Einfluss der steigenden Spalttemperatur bei langer Verweilzeit.

Versuch Nr.	Spalttemperatur	Verweilzeit	Ausbeute % [†]	Spaltst. Rückstand	Ges.-u. Verl.	Verdampfer- temperatur	% H ₂ O i. d. Spaltzone	Umsatz % pro Durchgang
a) Osterk-Paraffin								
19/I	303	30	55.5	13.2	31.3	457		47.5
19/II	324	30	50.0	20.7	29.3	450	47.5	54.0
19/III	342	30	50.0	14.3	35.7	449		68.0
19/IV	364	30	36.0	16.2	47.8	444		85.0
b) Politz-Paraffin								
20/I	296	30	72.7	15.1	12.8	456		31.0
20/II	322	30	54.6	6.9	38.5	471		49.0
20/III	341	30	52.3	5.9	41.8	471	47.5	59.5
20/IV	361	30	41.4	6.6	52.0	465		71.0
c) Schöffeloch-Paraffin								
21/I	300	30	63.3	7.6	29.1	-		-
21/II	320	30	56.0	6.5	37.5	-		-
21/III	340	30	48.5	8.9	42.6	-	47.5	-
21/IV	360	30	40.0	7.0	52.2	-		-

†) berechnet auf Frischparaffin.

Anhang IV

Arbeitsweise bei der Polymerisation.

Das betreffende Spaltdestillat wird vor der Polymerisation über Chlorcalcium oder entwässertem Natriumsulfat von vorhandener Feuchtigkeit befreit. Von dem so getrockneten Spaltdestillat werden in dem üblichen zwei Liter Polymerisationsrundkolben mit dreifachem Tubus 800 g eingewogen. Das $AlCl_3$ wird im Verlauf einer Stunde in 5 Portionen zugegeben, so dass alle 15 Minuten eine Eintragung von $AlCl_3$ aufgeschlemmt in aromatenfreiem Benzol erfolgt. Gleichzeitig mit Beginn der $AlCl_3$ - Eintragung wird Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Chlorwasserstoffmenge wird durch geeignete Strömungsmesser kontrolliert und durch dauernde Beobachtung der Strömungsmesser wird dafür Sorge getragen, dass Schwankungen in der Chlorwasserstoffmenge vermieden werden. Die Durchmischung erfolgt mit Flügelrührern, die 600 Umdrehungen pro Minute machen. Der Verlauf der Polymerisation wird durch Bromzahlbestimmungen kontrolliert. Mit Rücksicht auf die Ausbeuteverluste haben wir uns auf 2 bis 3 Bromzahlbestimmungen pro Polymerisation beschränkt. Ist die Bromzahl auf 0 gesunken, so lässt man bei 80° im Trockenschrank abtrocknen. Nach erfolgter guter Trennung des Sludges wird in Eiswasser abgekühlt und das sludgefreie Rohpolymerisat vom zähflüssigen Sludge dekantiert. Die Aufarbeitung des Polymerisates erfolgt bei den vorstehenden Versuchen ausschliesslich auf nassem Wege in folgender Weise:

Das Rohpolymerisat wird mit der doppelten Menge alkoholischer Kalilauge, die man aus der V.Z. berechnet hat, zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach beendeter Verseifung wird der Methylalkohol abdestilliert, das Öl vom abgeschiedenen Ätzkali filtriert und bei 250° bis 15 mm im Vakuum konzentriert. Das so erhaltene Produkt wird bei 80° mit 2% Erde behandelt und filtriert.

Anhang V

Arbeitsweise bei den Spaltversuchen.

Bei den Spaltversuchen hatten wir unser Hauptaugenmerk darauf gerichtet, dass jeweils nur eine Bedingung geändert wurde und die anderen wirklich konstant blieben. So wurde bei allen Versuchen mit einer Wasserdampfmenge von 47,5%, berechnet auf das Gasvolumen der Spaltzone gearbeitet. Die verschiedenen Verweilzeiten wurden also durch Veränderung der durch die Spaltzone durchgesetzten Paraffinmenge erzielt und nicht etwa durch eine Veränderung der Wasserdampfmenge.

Die Einstellung der verschiedenen Spalttemperaturen konnte dadurch, dass der Spaltofen "von Hand" gefahren wurde, recht gut erfolgen. Schwieriger war die Einstellung einer konstanten Rückstandsmenge, die oft längere Zeit erforderte. Die Dephlegmator-Topf-temperatur wurde so eingestellt, dass wir Spaltdestillate mit einem Siedeende von 300° erhielten.

Durch den Umbau und die gute Beheizung aller Rohrleitungen bereitete die Verarbeitung von dem hochschmelzenden Schaffgott-Paraffin keine Schwierigkeiten. Die Verdampfertemperatur musste allerdings erheblich erhöht werden.

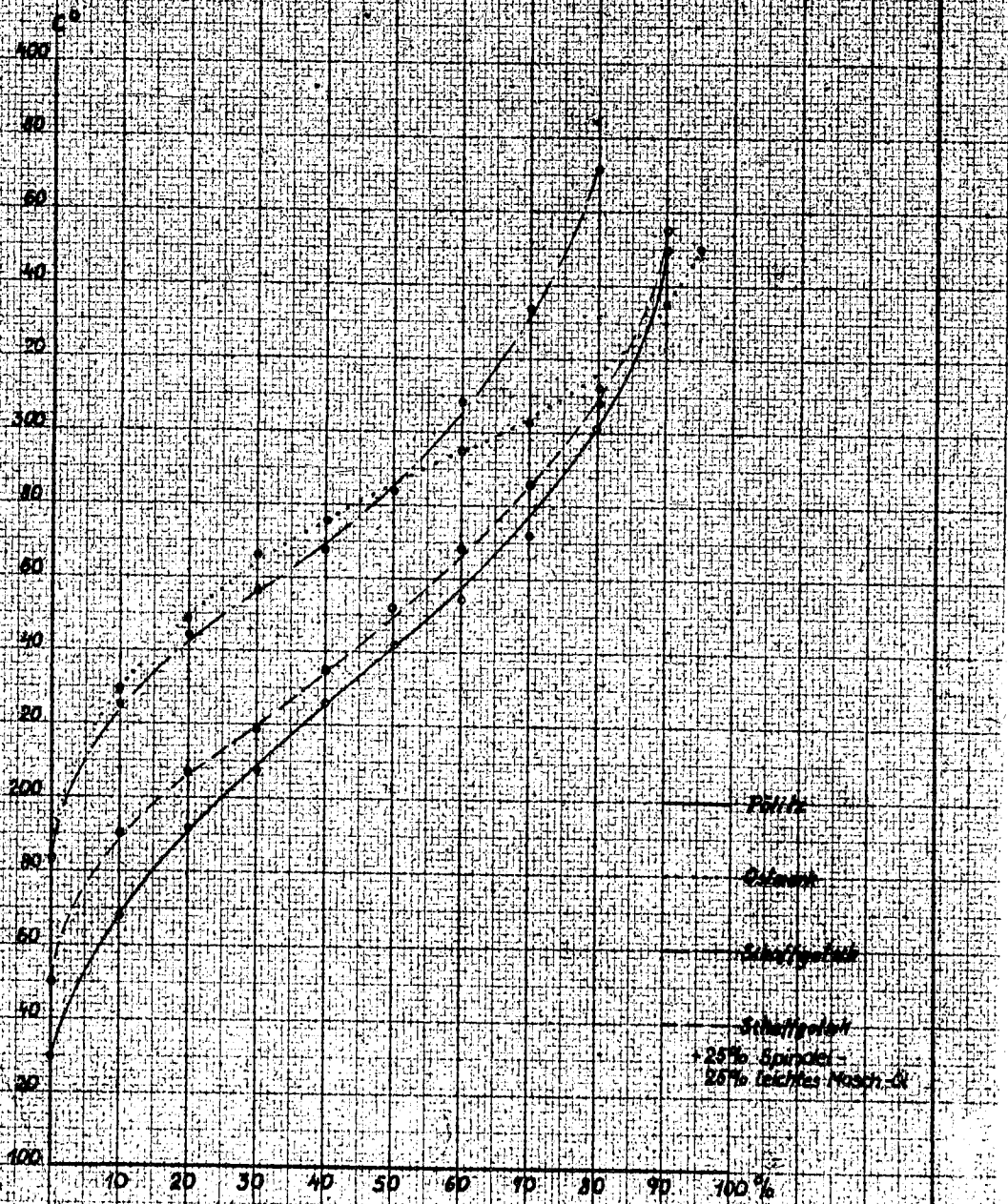
ANHANG VI

Spaltung von Ostmark-Paraffin mit verschiedener Rückstandsmenge.

Versuch Nr.	Spalttemperatur	Verweilzeit	Rückstand Ausbeuten % + Spaltdestillat Gas-u. Verl.	Verdampfer- temperatur	H ₂ O % i. d. Spaltzone
17/I	594	4	53.6 21.3	417	47.5
17/II	590	5.4	33.1 38.0	430	47.5
17/III	591	5.1	16.3 41.4	455	47.5
17/IV	593	5.3	9.3 51.4	461	47.5
17/V	591	6.4.2	0.6 47.5	490	47.5

*) berechnet auf Frischparaffin

Siedekurven der Paraffine bei 0,5 Torr.



CKT VJ % E₅₀

Veränderung der Synthesäol-Qualität bei
 astmark
 Spaltung von (Paraffin 53) mit 4" (—) u. 30" (---)

Verweilzeit und steigender Spalttemperatur

