



Z. G. H. K.

RHENANIA-OSSAG

Mineralölwerke Aktiengesellschaft

ZEA-Bericht Nr. 3
Laboratorium

Autor: Prof. Z e r b e

Titel: Über die Polymerisation der bei
der Inbetriebnahme der Spaltappa-
ratur angefallenen Spaltdestilla-
te zu synthetischen Schmierölen.
(Zusammenfassung der Zwischenbe-
richte I, II, und III)

Datum 31. März 1941

30 / 3.01

842

3996-30/301 et al

65

Labor- Bericht

Über die Polymerisation der bei der Inbetriebnahme der Spaltapparatur angefallenen Spaltdestillate zu synthetischen Schmierölen.

Prof. Z/D

Hamburg, den 31. März 1941

843

I n h a l t

Die Eigenschaften der aus der Spaltanlage während der ersten und zweiten Betriebsperiode angefallenen Spaltdestillate wurden ermittelt und ihr Verhalten bei der Polymerisation untersucht. Das grundsätzlich verschiedene Verhalten von Spaltdestillaten aus Ausgangsstoffen mit grossem Anteil an aromatisch oder naphthenisch gebundenem C-Atomen wurde mit rein paraffinischen Spaltdestillaten, gemäss der Gliederung Seite 4 verglichen, und versucht, die Unterschiede ursächlich und in ihrer Beziehung zu der Theorie des Polymerisations-Vorganges zu begründen. Als Endergebnis der Untersuchungen wurden die Arbeitsbedingungen für die Inbetriebnahme der Betriebs-Polymerisations-Anlage mit den vorhandenen Spaltdestillaten festgelegt. Es ergab sich grundsätzlich:

1) Nur Spaltdestillate, die vorwiegend aus α -Olefinen bestehen, sind für die Synthese von viskosen Ölen geeignet. Jeder Anteil an β und γ -Olefinen sowie insbesondere Verbindungen mit viel Kohlenstoff-Atomen in aromatischer oder naphthenischer Bindung erschweren die Polymerisation und verschlechtern die Qualität und Ausbeute der Polymerisate. Eine Entfernung dieser Schädlinge aus dem Spaltdestillat oder ein Ausgleich ihrer ungünstigen Wirkung durch spezielle Arbeitsbedingungen bei der Polymerisation ist nicht möglich. Infolgedessen ist erste Vorbedingung für die Schmieröl-Synthese, dass für die Spaltung ein Ausgangsmaterial eingesetzt wird, das möglichst wenige Verbindungen mit C-Atomen in aromatischer oder naphthenischer Bindung enthält.

Für die Belange der Harburger Anlage bedeutet diese Bedingung, dass der Paraffingatsch weitgehend ölfrei sein muss, oder dass man einen Gatsch anwendet, der von Destillaten stammt, denen durch vorherige Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln die Aromaten und Naphtene entzogen sind.

2) Die Bestimmung der Olefine in Spaltdestillaten, die neben Paraffin noch Aromaten und Naphtene enthalten, muss nach der Bromzahl-Methode von Mc. Ilhiney erfolgen.

844

- 3) Da die allgemeinen analytischen Kennzahlen der Spaltdestillate, die Verbindungen mit aromatisch oder naphtenisch gebundenem C-Atomen enthalten, keinen eindeutigen Anhaltspunkt für ihr Verhalten bei der Polymerisation ergeben, entscheidet nur das Ergebnis einer Versuchs-Polymerisation.
- 4) Eine experimentelle Arbeitsvorschrift für solche Versuchs-Polymerisation wird festgelegt.
- 5) Der Einfluss von Temperatur, Siedegrenze des Spaltdestillates, Art und Menge, Verteilung und Zugabe von Aluminiumchlorid, sowie aktivierender Zusätze wurde in Vorversuchen eingehend untersucht und aufgrund der Versuchsergebnisse die optimalen Arbeitsbedingungen für die Reihenuntersuchungen aller vorhandenen Spaltdestillate ermittelt. Der Zusatz von Aluminiumchlorid in Dampfform wurde zum Patent angemeldet.
- 6) Die Untersuchung der Spaltdestillate aus verschiedenen stark ölhaltigen Ausgangsstoffen ergab keine Anhaltspunkte für besondere Eignung eines speziellen Paraffingatsches.
- 7) Der Einfluss eines geringen Ölgehaltes der Paraffingatsche der Arbeitsbedingung während der Spaltung und des Siedebereichs des Spaltdestillates auf das günstigere Polymerisations-Verhalten der Spaltdestillate konnte nachgewiesen werden.
- 8) Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wird festgelegt, sowie Vorschläge über spezielle Verwertungsmöglichkeiten des Sludges gemacht. Die Verwertungsmöglichkeit des Sludges als Spaltkatalysator wurde zum Patent angemeldet.
- 9) Die Raffination des Rohpolymerisates, seine Neutralisation zwecks Lagerung und die Eigenschaften des Reinpolymerisates wurden diskutiert und die besondere Eignung der Polymerisate als Isolieröle zum Patent angemeldet.

845

- 3 -

10) Die Arbeitsbedingungen für die Polymerisation, Sludge-Zersetzung, Lagerung des Rohpolymerisates, sowie dessen Raffination im Betrieb, wurden festgelegt.

11) Die Wiedergewinnung der Öle aus extrahierter Bleicherde sowie deren Regenerierung wurde untersucht und zum Patent angemeldet.

12) Wie ein roter Faden zieht sich als Ursache der Mangelhaftigkeit der Spaltdestillate der Gehalt des Paraffingat-sches an Verbindungen mit C-Atomen in aromatischer oder naphthenischer Bindung durch alle Untersuchungsreihen, und führte zu der in Punkt 1) zusammengefassten grundsätzlichen Vorbedingung, die an den Ausgangsstoff für Schmieröl-synthese gestellt werden muss. Alle Untersuchungsergebnisse sind nur mit dem Vorbehalt zu werten, dass sie mit einem mangelhaften Spaltdestillat als Ausgangsmaterial durchgeführt wurden.

gez. Prof. Zerbe

G l i e d e r u n g

	<u>Seite</u>
<u>A. Einleitung</u>	6 - 7
<u>B. Versuchsteil</u>	7 - 13
I. Beschaffenheit des Ausgangsmaterials für die Herstellung des Spaltdestillats während:	
a) erste Betriebsperiode	7 - 8
b) zweite Betriebsperiode	8 - 9
II. Untersuchung der Spaltdestillate	9 - 13
1. Grundlage	9
2. Analysen-Methodik	10 - 11
3. Zusammensetzung der Spaltdestillate	11
a) erste Betriebsperiode	11
b) zweite Betriebsperiode	11
4. Kritik der Kennzahlen	11 - 13
a) Bromzahl	11 - 12
b) Anilinpunkt	12
c) Molekular- und spez. Gewicht	13
d) Siedegrenze	13
e) Zusammenfassung	13
<u>C. Vorversuche</u>	14 - 28
III. Polymerisation	14 - 23
1. Zielsetzung	14
2. Reaktionsmechanismus	14 - 15
3. Arbeitsweise	15
4. Allgemeines	15 - 16
a) Einfluss d. Temperatur- und Reaktionsdauer	16 - 17
b) Menge und Art der Zugabe des Aluminiumchlorids	17 - 19
c) Zusätze zur Aktivierung der Reaktion	19 - 20
d) Einfluss der $AlCl_3$ -Verteilung	21

e) Einfluss der Siedegrenzen	21 - 23
1. bei reinen Olefinen	21
2. bei technischen Spaltdestillaten	21 - 22
3. bei Harburger Spaltdestillaten	22 - 23
IV. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte	23 - 28
1) Sludge und Sludgeöl	23 - 26
a) Allgemeines	23
b) Abscheidung	24
c) Sludgeverwertung	24
1. Vorpolymerisation mit Sludge	24 - 25
2. Verwendung des Sludge als Spalkatalysator	25 - 26
3. Sludgeöl	26
2) Raffination und Konzentration des Rohpolymerisates	26 - 28
a) Allgemeines	26 - 27
b) Neutralisation des sauren Rohpolymerisates und seine Lagerung	27
c) Wiedergewinnung der Öle der gebrauchten Bleicherde	27 - 28
d) Konzentration	28
V. Reinpolymerisat	28 - 29
D. <u>Polymerisation der vorhandenen Spaltdestillate</u>	29 - 33
1. erste Betriebsperiode	29 - 31
2. zweite Betriebsperiode	31 - 32
3. Änderung der Reaktionstemperatur	32 - 33
E. <u>Arbeitsweise für die Betriebspolymerisation</u>	33

A. Einleitung

Wie wir bereits in dem Bericht "Über die Inbetriebnahme der Anlage zur Herstellung von synthetischem Schmieröl" Seite 6 "Ausgangsmaterial" erwähnten, wurde die Spaltanlage mit einem Ausgangsmaterial in Betrieb genommen, das infolge seines hohen Ölgehaltes von vornherein zur Herstellung eines einwandfreien Spaltdestillates ungeeignet war. Infolgedessen wurde auch nur ein mangelhaftes Spaltdestillat erhalten, das bei der Polymerisation Schwierigkeiten erwarten liess.

Die nachfolgenden Polymerisations-Versuchsergebnisse mit diesem Spaltdestillat sind deshalb stets mit obigem Vorbehalt zu bewerten.

Abgesehen davon, dass bis zur Inbetriebnahme der Anlage praktisch keinerlei richtungsgebende Versuchsergebnisse vorlagen, machte gerade die Mangelhaftigkeit des Spaltdestillates ausserordentlich viele Untersuchungen erforderlich, um die Arbeitsbedingungen zu ermitteln, die bei einer Polymerisation im Betrieb zu einem erreichbaren Optimum an Qualität und Ausbeute an synth. Öl führen konnten.

Von den rund 200 durchgeführten Polymerisationsversuchen sind nachfolgend als Kernstücke nur die Versuche aufgeführt und zahlenmässig belegt, die eine einwandfreie Klärung der in der Inhaltsgliederung dieses Berichtes festgelegten Fragestellungen brachten.

Die Anlage zur Herstellung synthetischer Schmieröle wurde zur Herstellung eines "Luftfahrt-Öles" mit Analysendaten, die ungefähr dem "Balik-Papan 500" entsprechen (s. Seite 14) errichtet. Bei der Wahl obiger Ölqualität war daran gedacht, diese Öle - anstelle der früher zur Verfügung stehenden mangelhaften Venezuela Destillate - für Aero-Öle einzusetzen. Wir haben deshalb unsere Versuche zunächst auf die Herstellung obiger Qualität abgestellt.

Nachdem wir inzwischen über paraffinische Destillate von ausreichender Güte für Aero-Grundöle verfügen, scheint es aufgrund wirtschaftlicher Überlegungen und in Anbetracht der geringen Kapazität der Anlage richtig, in Zukunft daran zu denken, brightstockähnliche Öle von höchstem Schmierwert herzustellen. Diese bringen einen den hohen Herstellungskosten entsprechenden Erlös und würden gestatten - mit einem, der kleinen Kapazität der Anlage entsprechend geringem Zusatz - grosse Mengen Öl in ihrer Qualität erheblich zu verbessern. Allerdings erfordern diese neuen Zukunftsabsichten einen entsprechenden nicht sehr tiefgreifenden Umbau der Polymerisationsanlage.

B. Versuchsteil

I. Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial standen Spaltdestillate von 2 Betriebsperioden der Spaltanlage zur Verfügung.

a) erste Betriebsperiode:

Als Ausgangsmaterial für die Spaltdestillate der ersten Betriebsperiode (in der Zeit vom 31.6. bis 17.7.1940) wurden die aus verschiedenen Ölfraktionen in unserer Entparaffinierungsanlage gewonnenen Paraffingatsche verwendet, um das Verhalten der aus einzelnen Ölfraktionen gewinnbaren Paraffine bei der Polymerisation kennenzulernen. Ihre Beurteilung nach der Watermann-Analyse (Tabelle 1) zeigt, dass infolge des hohen Ölgehaltes (60 bis 70%) die Gatsche den zur Herstellung guter Spaltdestillate zulässigen Gehalt an Kohlenstoffatomen in aromatischer und naphthenischer Bindung (Höchstgrenze je 5 %) weit überschreiten.

850

Zahlentafel 1

Analyse des zur Spaltung verwendeten Paraffins

	Paraffin-Gatsch aus:			
	s.Spi.Öl	l.Ma.Öl	s.Ma.Öl	s.Ma.+Zyl.Öl
Gal.E.P. oC	33,0	46,5	46,8	52,5
Mol.-Gew.	323	429	449	498
A.P. °C	90,5	102,5	102,5	110,0
d/70	0,839	0,850	0,861	0,844
n _D 70	1,4679	1,4743	1,4788	1,4711
r _D 70	0,3307	0,3308	0,3292	0,3312
r _D 20	0,3294	0,3295	0,3279	0,3299
Ölgehalt	71	60,5	67,0	-
Paraffingehalt	29	39,5	33,0	-
% C in Aromaten	8,7	9,8	9,5	8,7
% C in Naphtenen	23,6	17,2	22,5	13,3
% C in Paraffinen	67,7	73,0	68,0	78,0

b) zweite Betriebsperiode:

Da sich bei der ersten Betriebsperiode der Spaltanlage infolge des erwähnten hohen Gehaltes an Öl - abgesehen von der mangelhaften Qualität der Spaltdestillate - starke Koksabscheidungen in der Spaltapparatur gezeigt haben, wurden bei der zweiten Betriebsperiode (in der Zeit vom 17.10. bis 29.10.40) nur Gatsche von Spindelöl und leichtem Maschinenöl eingesetzt, da sich dieselben bei niedrigeren und für Koksbildung gefahrloseren Verdampfungs-^{Wärmen}temperaturen ~~spalten~~ lassen als Gatsche aus schweren Ölen.

Wie die Zahlentafel 2 zeigt, betrug auch bei der zweiten Betriebsperiode der Ölgehalt der Hauptmenge (327 t) des eingesetzten Spindelöl-Paraffingatsches noch 60 %, eine kleine Menge (98 t) war in der EP-Anlage repulpt worden und ^{hatte} infolgedessen einen Ölgehalt von nur 27 %. Der Gatsch aus leichtem Maschinenöl enthielt 55 % Öl. Sämtliche Gatsche liegen im Ölgehalt also immer noch viel zu hoch, trotzdem zeigen die Versuchsergebnisse einen deutlichen Güteunterschied der Spaltdestillate in Abhängigkeit von dem Ölgehalt des Paraffin-Gatsches.

857

Zahlentafel 2

Zusammensetzung des Ausgangsmaterials

Ausgangsmaterial Gatsch aus:	Menge t	d ₇₀	Ölgehalt %
Spi.Öl	98	0,801	27
Spi.Öl	327	0,829	60
l.Ma.Öl	100	0,841	55

Von einer Watermann-Analyse der Gatsche haben wir abgesehen, da dieselbe Relationen gemäss Tabelle 1 geben musste.

II. Untersuchung der Spaltdestillate.

1. Grundlage:

Bekanntlich eignen sich zur Schmieröl-Polymerisation in erster Linie Spaltdestillate, die frei von C-Atomen in aromatischer und naftenischer Bindung sind und vorwiegend aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit α -olefinischer Bindung bestehen. Olefine mit β und γ Bindung wirken ungünstig auf die Polymerisation. Nach den Erfahrungen in Balik-Papan soll ein Spaltdestillat folgende Durchschnittsanalyse zeigen:

d/15	0,772
Bromzahl	95
Anilinpunkt	45
ASTM Siedebeginn	65°C 60% bis 220°C
10 % bis	100 " 70% " 240 "
20 % "	125 " 80% " 255 "
30 % "	150 " 90% " 275 "
40 % "	175 " Endsiedepunkt 290°C
50 % "	200 " Rückstand 1,0%
	Verlust 1,0%



2. Analysen-Methodik:

Obige Kennzahlen geben jedoch keinerlei Auskunft über die quantitative Zusammensetzung eines Spaltdestillates an Paraffinen, Naphtenen, Aromaten und d_n , f_n und k_n Olefinen, die allein für die Beurteilung eines Spaltdestillates massgebend sind.

Infolgedessen waren wir uns von vornherein darüber klar, dass die obigen Kennzahlen lediglich Anhaltspunkte über die Eignung eines Spaltdestillates zur Polymerisation geben konnten, aber keinesfalls hinreichten, um unterschiedliche Qualitätsbeurteilungen einzelner Spaltdestillate daraus abzuleiten. Bei völlig gleichen Zusammensetzungen einzelner Spaltdestillate wurden z.B. bei der nachfolgenden Polymerisation, Schmieröle verschiedener Güte erhalten. Interessant ist auch, dass die Kennzahlen unserer naphtene- und aromatenreichen Spaltdestillate mit den Kennzahlen eines uns aus Balikpapan zur Verfügung stehenden praktisch rein paraffinischen Spaltdestillates übereinstimmen. (s. Anlage 2).

Wir (und übrigens auch das Laboratorium in Amsterdam) verfügen erst dann über eine einwandfreie Methode zur Beurteilung von Spaltdestillaten für die Schmierölsynthese, wenn es gelingt, dasselbe in die wirklich wirksamen, oben genannten Komponenten zu zerlegen, womit wir vordringlich beschäftigt sind. Bis dieses Ziel erreicht ist, kann jeweils nur das Ergebnis einer Versuchspolymerisation über die Eignung eines Spaltdestillates zur Polymerisation zu Schmierölen Auskunft geben.

Ohne Zweifel erschwert ein Spaltdestillat, das von einem ölhaltigen Paraffingatsch stammt und infolgedessen reich an Aromaten und Naphtenen ist, die Analyse. Stehen in Zukunft ölfreie Paraffine zur Verfügung, wird auch das Spaltdestillat frei von Aromaten und Naphtenen sein, da eine Cyclisierung paraffinischer Kohlenwasserstoffe bei der Spaltung praktisch nicht eintritt. In Zukunft wird

es sich also in erster Linie darum handelt, α, β, γ Olefine eines Spaltdestillates quantitativ zu erfassen.

3. Zusammensetzung der Spaltdestillate:

a) erste Betriebsperiode

Das Einfahren der Spaltanlage und die Verwendung von Paraffingatschen verschiedener Herkunft als Ausgangsmaterial brachte es mit sich, dass - wie in dem Bericht über die Inbetriebnahme angegeben - die Arbeitsbedingungen (Drucktemperatur, Durchsatzmenge, Dampfzusatz usw.) oft geändert werden mussten, um das Optimum der Betriebsbedingungen für die Spaltreaktion zu ermitteln. Infolgedessen wurden, wie Anlage 1 zeigt, recht unterschiedliche Krackdestillate erhalten, die zunächst in einzelnen Vorlagen aufgefangen und später vereinigt wurden. (Bezüglich des Einflusses einzelner Arbeitsbedingungen während der Spaltung auf die Qualität der Spaltdestillate, verweisen wir auf die Anlage 7 bis 9 des Berichtes: "Über die Inbetriebnahme der Spaltanlage")

b) zweite Betriebsperiode

Bei der zweiten Betriebsperiode wurden täglich Spaltdestillatproben gezogen.
Ihre Zusammensetzung zeigt Anlage 2.

4. Kritik der Kennzahlen:

a) Bromzahl

Zur Bestimmung ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Brom kommen in erster Linie die Methoden nach Mc. Ilhiney und die Bromid-Bromat-Methode infrage. Bei der ersteren wird das an Aromaten durch Substitution in Bindung gehende Brom bei der Bromzahl in Abzug gebracht, während die Bromid-Bromat-Bromzahl, addiertes und substituiertes Brom zusammenfasst. Bei aromatenfreien Spaltdestillaten mag die Bromid-Bromat-Methode anwendbar sein. Bei unseren aromatenhaltigen Spaltdestillaten jedoch fallen durch das substituierte Brom die Werte viel zu hoch aus, wie

8574

aus der Gegenüberstellung der Anlage 1 hervorgeht.

Je nach dem Aromatengehalt liegen die Werte ausserordentlich weit auseinander, so zeigt z.B. das Spaltdestillat aus Tank 3412 nach der Bromid-Bromat-Methode eine Bromzahl von 105, nach der Mc. Ilhiney-Methode dagegen nur 85,5.

Da es bei Spaltdestillaten als Ausgangsmaterial für die Polymerisation nicht nur auf den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ankommt, sondern daneben der Gehalt an Aromaten, Naftenen und α , β und γ Olefinen ^{eine} ausschlaggebende Rolle spielt, die bei unseren Spaltdestillaten sehr hoch sind, lässt (gemäss Zahlentafel 3) sich aus der Bromzahl praktisch keine eindeutige Voraussage über das Verhalten der Spaltdestillate bei der Polymerisation und die Qualität der dabei erhaltenen Schmieröle machen.

Zahlentafel 3

Zusammenhänge zwischen Bromzahl und Viskositätsindex des Polymerisates

Spaltdestillat Tank	Paraffin gatsch aus	Spaltdestillat			Schmieröl	
		Br.Zahl Mc. Ilh.	Anilin Punkt	Mol. d. Gew. 20	Aus- beute	V I
3412	Spi. Öl	<u>85,5</u>	29	142!0,796	49,3	<u>85</u>
3415	Spi. Öl	82,5	31,4	143!0,797	44,3	82
3416	l. Ma. Öl	84,7	-	141!0,791	46,4	81
3413	s. Ma. Öl	65,9	45,5	170!0,817	47,3	99
3414	s. Ma. Öl	<u>65,5</u>	42,8	169!0,816	46,1	<u>89</u>
3411	s. Ma. Öl	84,0	33,6	148!0,802	45,1	92

Die unterstrichenen Werte zeigen, dass von unseren Spaltdestillaten sich z.B. ein Produkt mit einer Bromzahl von nur 65,5 zur Polymerisation besser eignet, als ein solches von einer Bromzahl von 85,5.

b) Anilinpunkt

Dasselbe gilt, wie obige Zusammenstellung zeigt, vom Anilinpunkt als Messzahl für den Gehalt eines Spaltdestillates an Aromaten.

855

c) Molekular- und spez. Gewicht

Zwischen den Molekular- und spez. Gewichten des zur Spaltung verwendeten Ausgangsmaterials und dem erhaltenen Spaltdestillat besteht nachfolgende lineare Relation:

Zahlentafel 4

	Paraffingatsch		Spaltdestillat	
	Mol. Gew.	d ₇₀	Mol. Gew.	d ₂₀
Spi. Öl	323	0,839	142	0,796
s. Ma. Öl	499	0,861	169	0,816

Wie zeigt, dass bei der Spaltung einer Aufteilung des Ursprungs Moleküls in ein Molekül von ungefähr halber Grösse stattfand.

d) Siedegrenze

Nach allgemeiner Erfahrung eignen sich rein paraffinige Spaltdestillate, die einen Siedebereich bei 300°C aufweisen, am besten zur Polymerisation. Wir haben deshalb auch unsere aromatenreichen Spaltdestillate auf diese Siedegrenze eingestellt. Über die Eignung einzelner Fraktionen, sowie die über 300° siedenden Anteile zur Polymerisation wird weiter unten berichtet.

e) Zusammenfassung

Zusammenfassend ergaben somit unsere obigen Untersuchungsergebnisse, dass Spaltdestillate, die aus ölhaltigen Gatschen gewonnen wurden und infolge dessen C-Atomen in aromatischen oder naphthenischer Bindung nebst vielen α-Olefinen enthalten, nach den üblichen Kennzahlen bezüglich ihrer Eignung zur Schmieröl-Synthese nicht zu beurteilen sind. Die Versuchsergebnisse mit ölrämeren Gatschen lassen jedoch annehmen, dass sich Spaltdestillate aus reinem paraffinischem Ausgangsmaterial in obiger Beziehung wesentlich günstiger verhalten.

*α-Olefinen
nebst vielen
β-Olefinen*

C V o r v e r s u c h e

III. Polymerisation

1) Zielsetzung:

Wie auf Seite 1 bereits erwähnt, soll in unserer Polymerisations-Anlage zunächst ein Öl vom Typ Balik-Papan 500 mit folgender Durchschnittsanalyse aufgebaut werden.

d/15	0,870.
Flammpunkt P.M.	265°C
Visk./50°C	15,2
Kinem-Visk. 100°F	217 cst.
" 210"	20,2 "
Sayb.Univ. 100"	994 sec.
" 210"	97,8 "
Visk.Index	111
Farbe Union	3
Stockpunkt	unter -12°
Conradson Carbon	unter 0,50%

Als günstigste Arbeitsbedingungen für die Polymerisation wurde in Balik-Papan ermittelt:

Reaktionstemperatur	60°
Aluminiumchlorid Menge ca.	1,5 %
Reaktionsdauer	3 bis 4 Stunden
Ölausbeute	ca.60 %
Sludge, Vorlauf und Verlust "	40 %

2) Reaktionsmechanismus der Polymerisation:

Man nimmt allgemein an, dass bei der Polymerisation die langen Ketten durch das stufenweise Wachstum eines aktivierten Moleküls (Mittelpunkt), das jedesmal mit einem neuen Monomer reagiert, gebildet werden. Dieser Vorgang läuft so lange weiter, bis die Kette aus dem einen oder anderen Grunde nicht mehr weiter wächst, bis also eine sogenannte "Entaktivierungsreaktion" eintritt. Es besteht also nach neuesten Theorien neben der "Mittelpunktsaktivierung" und dem "Wachstum" noch eine dritte Reaktion, die sogenannte "Entaktivierungsreaktion". Der Verlust an

Aktivierungsenergien kann durch Einfluss der Wandung der Apparatur oder eines anderen Moleküls auftreten. Desgleichen können Nebenreaktionen wie Cyclisierung, Isomerisierung, zur Entaktivierung gerechnet werden, auf jeden Fall aber zur Beendigungsreaktion.

Die Kettenbildungsreaktion geht sehr schnell vor sich, so dass unmittelbar nach der Aktivierung eines Moleküls, dieses zum Polymer wächst, dessen Kettenlänge dann durch das Verhältnis zwischen Wachstums- und Entaktivierungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Dieses Geschwindigkeitsverhältnis und auch die Kettenlänge ist deshalb für jeden Ausgangsstoff ein festumgrenzter Vorgang, der nur durch die Arbeitsbedingungen beeinflussbar ist.

3) Arbeitsweise:

In Anlehnung an die oben geschilderten Reaktionsvorgänge wurde bei unseren Versuchen gemäss Anlage 3 gearbeitet.

4) Vorversuche (Allgemeines):

Da die Erfahrungen in Balik-Papan auf unsere mangelhaften Spaltdestillate nicht übertragbar waren, haben wir nach obiger Arbeitsweise zur Ermittlung der optimalen Arbeitsbedingungen als Vorversuche den Einfluss von:

- a) Temperatur-und Reaktionsdauer
- b) Aluminiumchloridmenge und Art des Zusatzes
- c) Aktivierung der Polymerisations-Reaktion durch Zusätze
- d) Einfluss der Siedegrenzen des Spaltdestillates

eingehend untersucht. Als Ausgangsmaterial benutzten wir dazu ein möglichst ungünstiges Spaltdestillat mit einer niedrigen Bromzahl von nur 64,5 (aus Tank Nr.6413, Analyse siehe Anlage 1), da die besseren Destillate unter denselben Bedingungen dann bestimmt gute Ergebnisse bringen mussten.

888

Nachdem so die prinzipiellen Möglichkeiten für die Polymerisation von Spaltdestillaten unseres Typs ermittelt waren, haben wir in eingehenden Versuchen die Spaltdestillate aus den Gatschen verschiedener Herkunft in der selben Weise überprüft und schliesslich ermittelt, unter welchen Bedingungen die vereinigten Spaltdestillate (Sammel-Spaltdestillate) der ersten und zweiten Betriebsperiode im Betrieb zu einem brauchbaren Schmieröl verarbeitet werden können. Dabei wird auch auf eine Kritik der Qualität der erhaltenen Öle, sowie auf deren Raffination und auf die Zersetzung des Sludges näher eingegangen.

Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass die Erfahrungen im Betrieb gute Übereinstimmung mit den Laboratoriumsergebnissen brachten und zeigen, dass die Ergebnisse im Laboratorium ohne weiteres auf den Betrieb übertragbar sind.

a) Einfluss der Temperatur- und Reaktionsdauer.

Neben der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ist in erster Linie die Polymerisationstemperatur für den Reaktionsverlauf und damit auch für die Eigenschaften der erhaltenen Reaktionsprodukte ausschlaggebend. Denn die Kettenlänge wird ja -entsprechend der heutigen Auffassung über den Polymerisationsvorgang - durch das Verhältnis zwischen Wachstums- und Entaktivierungsgeschwindigkeit bestimmt, das von der Temperatur abhängt, d.h. die Kettenlänge nimmt in dem Masse zu, in dem die Polymerisationstemperatur fällt. So bilden sich bei ungefähr 20° mehr oder weniger viskose Bright-Stocks, steigt die Temperatur, dann verändern sich die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen so, dass die Entaktivierung vorherrscht, mit anderen Worten, es bilden sich dünnere Öle. Selbstverständlich ist die Temperatur-Funktion stark abhängig von der Qualität des Spaltdestillates.

Wie nachfolgende Zahlentafel 5 zeigt, folgen unsere Spaltdestillate verschiedener Qualität obiger Theorie der Temperaturabhängigkeit recht gut.

859

Zahlentafel 5

Einfluss der Temperatur auf die Polamerisation.

(AlCl₃ 6% Zusatz. je Std. 5x10 gr; 0,3%HCl)

Versuch Nr.	Temp. C°	Reaktionsdauer Stunden	Ausbeute an Reinpolymerisat %	V.I. +	Spaltdestillat von Betriebsperiode
18	25	24	18	102	I
20	50	24	26	106	
13	75	7,5	41,2	97	II
151	50-100	3	48,5	105	

Aluminiumchloridmenge 3 %

So verläuft z.B. die Reaktion mit einem mangelhaften Spaltdestillat der ersten Betriebsperiode bei 25 und 50° so träge, dass man selbst bei langer Reaktionsdauer und Anwendung von HCl nur geringe Ausbeuten erzielt. Erhöht man dagegen die Temperatur auf 75°, erhält man nach 7 1/2 stündiger Reaktion mit 6% Aluminiumchlorid eine Ausbeute von ca. 41,2 %. Mit dem besseren Krackdestillat der zweiten Versuchsperiode kann man demgegenüber, wie Versuch 151 zeigt, durch allmähliche Steigerung der Temperatur von 50 auf 100° den Reaktionsverlauf, unter Anwendung von nur 3% Aluminiumchlorid, erheblich beschleunigen.

b) Menge und Art der Zugabe des Aluminiumchlorids.

Ebenso wie von der Temperatur ist auch die erforderliche Aluminiumchloridmenge abhängig von der Qualität des Spaltdestillates. Unsere Spaltdestillate verlangen im Vergleich zu den Destillaten, wie sie in Balikpapan aus ölfreien Paraffinanfielen, zur Polymerisation einen relativ hohen Prozentsatz an Aluminiumchlorid, was zu erwarten war, weil nach allgemeiner Erkenntnis die in unserem Spaltdestillat reichlich vorhandenen cyclischen Kohlenwasserstoffe unter Sludgebildung viel Aluminiumchlorid verbrauchen.

Nachfolgende Zahlentafel zeigt:

Zahlentafel 6

Einfluss der Aluminiumchlorid-Menge

Versuch Nr.	AlCl ₃ %	Bromzahl des Rohpolymerisates	Ausbeute an Reinpolymerisat	V.I.
9	9,5	3	44	+94
11	6,0	6,7	44,5	82
17	3,0	26,4	26,1	65
151	3,0	0,8	48,5	105

deutlich den Aluminiumchloridverbrauch in Abhängigkeit von der Qualität des Spaltdestillates. Bei den schlechtesten Spaltdestillaten der ersten Betriebsperiode (Versuch 9, 11, und 17) waren mindestens 6 % AlCl₃ erforderlich, während bei dem besseren Spaltdestillat der zweiten Betriebsperiode (Versuch 151) 3 % ausreichten.

Bezüglich des Hinzufügens des Aluminiumchlorids, sind im Betrieb 2 Möglichkeiten vorgesehen.

- 1) Zufügen des in saurem Spaltdestillat aufgeschwemmten Aluminiumchlorids in kleinen Mengen in das vorerwärmte Spaltdestillat. (Einsatzverfahren).
- 2) Zufügen des vorgewärmten Spaltdestillates zu dem im Reaktionsgefäß befindlichen Aluminiumchlorid. (Zusatzverfahren).

Werden alle Bedingungen der Polymerisation konstant gehalten und bei gleicher Menge AlCl₃ nur die Art der Zugabe verändert, so erhält man (gemäss Zahlentafel 7, Versuch 16) nach dem Zusatzverfahren 2) neben besseren Ausbeuten auch in der Qualität bessere Öle als bei dem Einsatzverfahren 1). Das Zusatzverfahren hat daneben noch den Vorteil, dass man durch die Art der Zugabe den Verlauf der Polymerisation beeinflussen kann.

Zahlentafel 7

Einfluss der Art der Zugabe von Aluminiumchlorid

Vers. Nr.	synthetisches Öl Ausbeute %	Öl V.I.	Zugabe des AlCl ₃
3	36	82	Einsatzverfahren
11	44,5	82	Zusatzverfahren nach je 1 Std. 3 x 16,3 gr.
13	41,2	97	Zusatzverfahren nach je 1 Std. 5 x 10g.
14	44,6	82	Zusatzverfahren nach je 15 Minuten 20 x 2,5 g.
16	47,3	99	Zusatzverfahren nach je 15 Minuten 20 x 2,5 g in 15 % aromatenfreiem Benzin angeteigt

c) Zusätze zur Aktivierung der Polymerisation.

Bei völlig trockenem Krackdestillat verläuft die Polymerisationsreaktion äusserst langsam.

1. Wasser

Kleine Mengen Wasser fördern (gemäss Anlage 4) die Reaktionsgeschwindigkeit, da jedoch bei der Anwendung von z.B. 1,5 % Aluminiumchlorid bereits 0,6 % Wasser in dem Krackdestillat genügen, um den Katalysator unwirksam zu machen, liegt der günstigste Wassergehalt ziemlich tief. Laut Amsterdamer Untersuchungen beträgt der höchstmögliche Zusatz ungefähr 10 % Wasser auf Aluminiumchlorid berechnet. Wahrscheinlich ist der durch den Wasserzusatz aus dem Aluminiumchlorid freigemachte Chlorwasserstoff der Reaktionsbeschleuniger.

2. Chlorwasserstoff

Infolgedessen wirkt Chlorwasserstoff in ähnlicher Weise als Reaktionsbeschleuniger und hat den Vorteil, dass der Sludge dünnflüssiger, homogener und geeigneter zu einer Abtrennung in Zentrifugen anfällt, was für den Betrieb ausserordentlich wichtig ist. Wir haben deshalb stets Salzsäure in einer Menge von 0,3% zugegeben.

3) Zusatz von Naphthalin.

Durch Zusatz von Aromaten (z.B. Naphthalin) soll insbesondere die Oxydationsfestigkeit der synthetischen Öle stark erhöht werden. Wir haben deshalb versucht, auch bei unseren mangelhaften Spaltdestillaten durch Zugabe von Naphthalin die Qualität der Öle zu verbessern. Diese lediglich als Tastversuche anzusehenden Versuche brachten kein positives Ergebnis, was darauf zurückzuführen ist, dass das Einpolymerisieren von Aromaten andere Reaktionsbedingungen (höhere Temperaturen) erfordert. Die Untersuchungen konnten in der verfügbaren kurzen Zeit nicht abgeschlossen werden.

d) Einfluss der $AlCl_3$ -Verteilung auf die Reaktionsdauer.
Bringt man einen festen Stoff ($AlCl_3$) in einer Flüssigkeit als Kontaksubstanz in Berührung, spielt naturgemäss dessen Verteilung eine ausschlaggebende Rolle, deren Einfluss wir durch Variieren der Rührgeschwindigkeit untersuchten. Rührt man mit einer Geschwindigkeit von ca. 400 Touren/min, fällt die Bromzahl eines guten Spaltdestillates (Tank 3413) nach 3 Stunden auf 0 ab. Ermässigt man unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Rührgeschwindigkeit einmal auf 250, das andere Mal auf 120 Touren, betragen die Bromzahlen nach 3 Stunden 25 und 32 und nach 5 Stunden immer noch 16 resp. 26. Der grosse Einfluss der Durchmischung und Verteilung kommt hierdurch klar zum Ausdruck.

Noch besser eignet sich infolgedessen das Einbringen von $AlCl_3$ in Dampfform, worüber getrennt berichtet wird.

e) Einfluss der Siedegrenzen

1. Allgemeines.

Die höher siedenden Fraktionen aus rein olefinischen Spaltdestillaten geben selbst bei hoher Polymerisationstemperatur hochviskose Öle. Im Gegensatz dazu erhält man aus niedrig siedenden Fraktionen selbst bei niedriger Polymerisationstemperatur nur verhältnismässig dünne Polymerisate. Es besteht also - insbesondere bei höher siedenden Spaltdestillaten - eine sehr enge Beziehung zwischen Flüchtigkeit des Spaltdestillates und der Polymerisationstemperatur, die zur Erzielung einer bestimmten Viskosität erforderlich ist, und die auch in der Ausbeute zum Ausdruck kommt.

Generell geben in einem Polymerisationstemperaturbereich bis $100^\circ C$ die hochsiedenden Olefine stets bei erhöhter Ausbeute die viskosen, die niedrigsiedenden Olefine dagegen bei geringere Ausbeute nur wenige viskose Öle. In Anlehnung an obige Theorie stieg auch:

2) Bei technischen Spaltdestillaten, z.B.

bei Balik-Papan Spaltdestillaten die Ölausbeute bei Ent-

fernung der höchstsiedenden Anteile (250° resp. 280°), insbesondere bei einer Polymerisationstemperatur von 100° , um etwa 8 Gew.%. Bei einer Polymerisation bei 80° betrug die Ausbeute Steigerung nur noch 3 % und verschwindet praktisch bei der Polymerisation bei Zimmertemperatur (bei der Herstellung von Bright Stock). Dieser Vorgang ist darauf zurückzuführen, dass bei einer Polymerisation bei hoher Temperatur die in dem Balik-Papan Spaltdestillat enthaltenen cyclischen Anteile in den Sludge, bei der Polymerisation bei niedriger Temperatur (Bright Stock) dagegen in den Ölanteil eingehen.

Trotzdem ergaben eingehende Untersuchungen, dass es bezüglich der Ölausbeute praktisch unwesentlich ist, ob man die höhersiedenden Anteile ($250-300^{\circ}$) abtrennt oder nicht, da bei einer Gemisch-Polymerisation sich die Reaktionsgänge so ausgleichen, dass keine erheblichen Vorteile aus der getrennten Polymerisation einzelner Fraktionen zu erwarten ist.

2. Bei Harburger Spaltdestillaten.

Begrenzt man bei unseren Spaltdestillaten das Siede-Ende auf 250 , 270 oder 290° , geht - wie Anlage 4 zeigt - der Anilinpunkt zurück, die Bromzahlen der Fraktionen steigen, die der Rückstände fallen, und der Schwefel reichert sich im Rückstand an. Dieses Ergebnis lehrt, dass bei gleicher Bromzahl eines Spaltdestillates die niedrigsiedenden Fraktionen eine desto grössere Bromzahl zeigen, je höher das Siedeende des Benzins liegt, d.h. dass die Bromzahlen von Spaltbenzinen nur bei gleichem Siedebereich miteinander vergleichbar sind.

Die Polymerisation obiger Fraktionen und Rückstände unter üblichen Arbeitsbedingungen ergab recht interessante Resultate. So zeigt die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Anlage 5, dass neben einer beachtlich kürzeren Po-

lymerisationsgeschwindigkeit (Abfall der Bromzahlen) die Farbe, der Conradsen Test und der Schwefelgehalt der Öle aus den abgetropften Spaltbenzinen besser liegen als die der Ausgangsmuster. Die über 280° liegenden Anteile des Spaltbenzins verschlechtern also die Qualität der Polymerisate, was die schlechten Conradsen Teste (0,9-1,5), der hohe Schwefelgehalt (0,6) und die schlechte Farbe (-6) der Rückstands-Polymerisate bestätigen. Auch die Stockpunkte der Polymerisate lassen sich durch Abscheiden der höher siedenden Anteile aus den Spaltdestillaten verbessern. (Vers. 34 und 90 sowie 16 und 93 der Anlage 5). Durch Herabsetzung des Siedeendes von 300 auf 250° fällt zwar die Ausbeute an Spaltdestillat. Dieser Rückgang wird jedoch durch die bei der Polymerisation erzielten erhöhten Ausbeuten an Reinpolymerisat ausgeglichen.

Bei der Verwendung von ölhaltigem Paraffin als Ausgangsmaterial ist daher zu empfehlen, das Siedeende des Spaltdestillates auf $280-35^{\circ}$ einzustellen.

IV. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

1) Sludge und Sludgeöl.

a) Allgemeines:

Der Sludge, der bei der Polymerisation von Spaltdestillaten mit $AlCl_3$ entsteht, besteht aus überschüssigem $AlCl_3$, org. $AlCl_3$ -Verbindungen und enthält cykl. Stoffe, die größtenteils bereits in dem Spaltdestillat anwesend waren, oder in geringer Menge während der Polymerisation durch Cyklisierung entstehen können. Die Natur des Sludges verändert sich also nicht nur mit der Polymerisationstemperatur und den Eigenschaften des Spaltdestillates (Aromaten, cykl. Olefine, Diolefine) sondern auch mit dem Siedebereich des Spaltdestillates, da niedrig siedende Olefine in erheblichem Masse unter dem Einfluss von $AlCl_3$ zu Naphthenringen cyclisieren.

b) Abscheidung:

Bei unseren Labor-Versuchen wurde der Schlamm durch einfaches Dekantieren abgetrennt, was nicht immer^{zu} höchsten Ausbeuten und leicht vergleichbaren Ergebnissen führt. Im Betrieb soll eine bessere Abscheidung durch Zentrifugieren erfolgen, was eine geeignete, insbesondere nicht zu zähe Beschaffenheit des Sludges voraussetzt. Wir haben deshalb durch Zusatz von gasförmigem Chlorwasserstoff bei unseren Versuchen stets auf einen dünnflüssigen Sludge hingearbeitet.

Durch Zersetzen mit Kalkmilch lässt sich der abgeschiedene Sludge in sogenanntes Sludge-Öl, Chlorcalcium und Aluminiumhydroxyd spalten, das letztere wird abfiltriert und das oben schwimmende Sludgeöl abgetrennt.

c) Sludgeverwertung:

Da die ^{durch} für den Betrieb vorgesehene Abscheidung und Zersetzung^{Sludge-} mit Kalkmilch keinerlei Schwierigkeiten zu erwarten sind, haben wir Versuche zu einer andersartigen Sludgezersetzung zunächst zurückgestellt und uns insbesondere mit der Verwertungsmöglichkeit des Sludges tel quel beschäftigt.

1) Vorpolymerisation mit Sludge.

Bei rein olefinischen Spaltdestillaten kann man in beschränktem Umfange das im Sludge noch vorhandene freie $AlCl_3$ sowie die salzsauren org. Al-Verbindungen zur Vorpolymerisation verwenden. Wir haben deshalb auch unser Spaltdestillat mit 30% Sludge vorpolymerisiert, danach erfolgte die Zugabe von reinem $AlCl_3$. Wie Anlage 6 zeigt, tritt jedoch eine solche Verschlechterung der Polymerisate auf der ganzen Linie ein, dass eine Vorpolymerisation mit Sludge für unsere derzeitigen Spaltdestillate nicht empfohlen werden kann.

Interesse halber haben wir auch einmal ein Rohpolymerisat ohne vorherige Abtrennung des Sludges aufgearbeitet, indem wir das gesamte Rohpolymerisat und Sludge mit Kalkmilch in der Wärme neutralisierten, das Unlösliche abfiltrierten und vom Wasser

trennten. Das Rohöl, das sich durch Kontaktraffination mit Erde nicht aufhellen liess, wurde mit 3 % Monohydrat gesäuert (Säuerungsverlust 11%). Die weitere Verarbeitung erfolgte mit 7 % Bleicherde und 1 % Kalk bei 250°. Der Viskositätsindex des Öles ist, wie nachstehende Analyse zeigt, sehr gut, die Zähigkeit hoch, jedoch liegt der Conradson-Fest mit 0,61 ungünstig.

Z a h l e n t a f e l 8

Analysendaten ohne Abscheidung des Sludges.

Versuch Nr.63 Spaltdestillat aus Tank 3404

Reaktionsdauer 8 Std.

Vorlauf bis 250° bei 760 mm 10,0%

" " " " 15 " 16,9%

Reinpolymerisat Ausbeute 49%

d 20	0,896
Farbe Union	4 1/2
EP	-26
Flpkt o.T.	270
CKT	0,61
S.	0,34
E 20°	137
E 50°	18
E 100°	2,85
V.I.	94
M	3,45
WP	204

Wenn die obigen Versuchsergebnisse auch nicht befriedigen, sollen sie später mit guten Spaltdestillaten wiederholt und ausgebaut werden, da man annehmen kann, dass sich gute Spaltdestillate und der dabei anfallende, an cykl.Verbindungen ärmere Sludge, günstiger verhalten.

2) Verwendung des Sludges als Spaltkatalysator.

Wir haben weiterhin versucht, den Sludge als Spaltkatalysator für die bei der Spaltung von festem Paraffin anfallenden Rück-

stände einzusetzen, um dadurch die bei der Synthese anfallenden beiden Rückstände in Kombination nutzbringend zu verwerten. Über diese Versuchsergebnisse, die zu guten Benzin- und Dieselölen führten, wird getrennt berichtet.

3) Sludgeöl.

Wie bereits erwähnt, enthält das Sludgeöl neben den bereit im Spaltdestillat vorhandenen cykl. Verbindungen auch noch solche, die bei der Polymerisation neu gebildet werden. Die Untersuchungen dieses Reaktionsproduktes sind noch nicht abgeschlossen.

2) Raffination und Konzentration des Rohpolymerisates.

a) Allgemeines:

Das nach Abtrennen des Sludges verbleibende Rohpolymerisat enthält neben viskosem Öl, noch geringe Mengen nicht umgesetzten oder nur zu benzin- und gasölarigen Kohlenwasserstoffen polymerisierte Spaltdestillat und Aluminiumchlorid enthaltende Komplex-Verbindungen, so dass das Rohpolymerisat sauer reagiert. Infolgedessen muss das Rohpolymerisat konzentriert, neutralisiert und zur Erzielung und Stabilisation einer hellen Farbe geerdet werden. Eine Behandlung mit Schwefelsäure ist wegen der grossen Empfindlichkeit der synth. Öle nicht möglich.

Im Betrieb ist eine Neutralisation mit trockenem Kalk im Gemisch mit ca. 4% Bleicherde vorgesehen. Die Behandlung mit diesem Gemisch erfolgt bei 250° bei Gegenwart von Dampf da es sich gezeigt hat, dass erst in diesem Temperaturbereich eine Umsetzung der sauren Komplexe erfolgt und neutrale Öle erhalten werden. Dabei werden gleichzeitig im Polymerisat noch enthaltene bis 250° siedende Anteile (Vorlauf I) über deren Zusammensetzung Anlage 7 Auskunft gibt, abgetrennt.

Wir haben alle Versuche ohne Schwierigkeit in Anlehnung an das für den Betrieb vorgesehene Verfahren aufgearbeitet, haben jedoch auch versucht, die Neutralisation mit anderen Neutralisationsmitteln und Raffination bei niedriger Temperatur durchzuführen. Über diese, für die Inbetriebnahme der Polymerisationsanlage nicht akuten Versuche wird getrennt berichtet.

b) Neutralisation des sauren Rohpolymerisates und seine Lagerung.

Im Betrieb ist vorgesehen, das chargenweise aus der Polymerisation kommende Rohpolymerisat kontinuierlich zu raffinieren. Von einer Zwischenlagerung als Puffer für die beiden Betriebsphasen wurde wegen des sauren Charakters des Polymerisates abgesehen. Da es sich beim Anfahren des Betriebes gezeigt hat, dass zum Ausgleich etwa bei den einzelnen Arbeitsphasen auftretenden Schwierigkeiten eine Zwischenlagerung des Rohpolymerisates, wenn auch nur in beschränktem Ausmasse, unbedingt erforderlich ist, haben wir versucht, das Rohpolymerisat mit verschiedenen Neutralisationsmitteln zu neutralisieren und nach mehrwöchentlicher Lagerung bei Gegenwart von Eisen zu raffinieren und zu konzentrieren.

Am besten hat sich für unsere derzeitigen Spaltdestillate Kalk erwiesen, der ohne Qualitätsverschlechterung lange Lagerzeiten zulässt. Wässerige Lagen oder Ammoniak als Neutralisationsmittel führten zu dunklen Endprodukten. Wir empfehlen deshalb für den Betrieb bei Lagerung des Rohpolymerisates eine Kalkvorbehandlung bis zur Neutralität.

c) Wiedergewinnung der Öle der gebrauchten Bleicherde.

Das nach der Raffination anfallende Gemisch gebrauchter Bleicherde und Kalk enthält noch ca. 30-40% anhaftender Öle. Wir haben versucht, diese Öle durch Extraktion mit

Benzin - wie sie für die gebrauchte Erde der übrigen Öle vorgesehen ist - wiederzugewinnen, und festgestellt, dass dies ohne weiteres möglich ist. Der chlorhaltige Sludge wird - ebenso wie die Säureharze bei der Schwefelsäureraffination - von dem Benzin nicht herausgelöst. Allerdings ist die vorgesehene gemeinsame Extraktion mit den gebrauchten Erden normaler Öle nur zu empfehlen, wenn von einer nachträglichen Behandlung der Extraktöle mit Schwefelsäure abgesehen wird, was ja auch das Endziel für die Aufarbeitung natürlicher Erde-Extraktöle sein soll. Über die Voraussetzungen einer Regenerierung der ölfreien Erde zu ihrer ursprünglichen Aktivität wird getrennt berichtet.

d) Konzentration

Das nach der Raffination anfallende Reinpolymerisat muss durch Konzentration im Hochvakuum noch auf einwandfreie Viskosität gebracht werden. Entgegen dem Verhalten natürlicher Erdöle steigen die Flammpunkte synthetischer Öle bei der Konzentration infolge der Anwesenheit vieler hochmolekularer Bestandteile sehr schnell, so dass nur relativ geringe Mengen abgetoppt werden müssen. Irgendwelche Schwierigkeiten sind bei dieser Operation nicht zu erwarten. Eine Durchschnittsanalyse des abgetoppten Produktes (zweiter Vorlauf) aus Versuch 1-50 enthält Anlage 7.

V. Das Reinpolymerisat

Das Reinpolymerisat hat, wie die in Anlage 8 zusammengestellten Analysendaten der Syntheseöle aus verschiedenen Spaltdestillaten zeigen, vorwiegend paraffinischen Charakter. Das Verhältnis von Viskosität zu Mol.-Gewicht, Dichte und Viskositätsindex zeigt nachstehende Zusammenstellung:

871

Zähltafel 9

Übersicht über Viskosität, Mol.-Gewicht, Dichte und V.I. synthetischer Öle

Tank-No.	D 20	Viskositäts- Index	c.St.100	Mol.Gew.
3413	0,890	99	121	480
3415	0,891	82	176	500
3412	0,844	85	219	503
3414	0,891	89	167	505
3416	0,885	91	180	525
3404	0,888	94	212	548
3411	0,895	92	260	549

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Analysenwerte je nach Art des angewandten Spaltdestillates zwar etwas schwanken, dass jedoch im Mittel ein Viskositätsindex von \approx 90 und ein Mol.-Gew. von ca. 500 aus allen Spaltdestillaten erreichbar ist. Untersuchungen auf die elektr.Eigenschaften geben für die synth.Öle ausgezeichnete Werte, die weit über denen liegen, die man mit natürlichen Schmierölen erreicht.

Alle Resultate sind mit Rücksicht auf das mangelhafte Spaltdestillat als befriedigend anzusehen.

D. Polymerisation der vorhandenen Spaltdestillate.

1) erste Betriebsperiode:

Nachdem durch obige Vorversuche das Verhalten und die Eigenschaften der Harburger Spaltdestillate prinzipiell studiert und aufgrund der Erkenntnisse die optimalen Arbeitsbedingungen für die Polymerisation festgelegt waren haben wir die im Betrieb getrennt lagernden Spaltdestillate aus den verschiedenen Ausgangsstoffen (Gatsche einzelner Fraktionen) unter einheitlichen Arbeitsbedingungen polymerisiert. Wir hofften durch den Vergleich der Versuchsergebnisse ermitteln zu können, ob die einzelnen Spalt-

Destillate zu qualitativ untereinander wesentlich verschiedenen Reinpolymerisaten führt.

Wie die Gegenüberstellung der Anlage 9 zeigt, verhielten sich die einzelnen Spaltdestillate untereinander - abgesehen von Schwankungen in einzelnen analytischen Spezifikationen - so ähnlich, dass sich keine Rückschlüsse über die bessere Eignung des einen oder anderen Ausgangsmaterials ziehen lassen.

Ganz davon abgesehen, dass es sich um Spaltdestillate handelt, die vom Einfahren einer Neu-Anlage stammen und infolgedessen mit allen sich daraus ergebenden Unsicherheiten belastet sind, ist es auch nach dem im vorhergehenden Kapitel Gesagten ausserordentlich schwierig, Spaltdestillate aus ölhaltigen Ausgangsstoffen - insbesondere wenn deren Ölgehalt wie bei unserem Ausgangsmaterial auch noch stark schwankt - bezüglich ihres Verhaltens bei der Synthese miteinander zu vergleichen.

Wir wollen deshalb auch darauf verzichten, die einzelnen Ergebnisse vergleichend zu diskutieren. Da nach obigem Befund auch bei der Betriebspolymerisation keine Ergebnisse zu erwarten waren, die eine getrennte Lagerung und Aufarbeitung des aus einzelnen Paraffinsorten stammenden Spaltdestillates rechtfertigen, wurden die Spaltdestillate der ersten Betriebsperiode für die spätere Betriebs-Polymerisation (Tank 3415) vereinigt, und wir begnügen uns mit der Feststellung, dass man aus dem Sammel-Spaltdestillat mit 6 % $AlCl_3$ bei einer Reaktionstemperatur von 75° ein Öl von einer Viskosität von ca. 10-12 E^o/50 und einem Viskositäts-Index von ca. 100 herstellen können. (Versuch 15^a der Anlage 9).

Solange nur ein stark ölhaltiges Paraffin als Ausgangsmaterial für die Spaltanlage zur Verfügung steht, erscheint

es nach den obigen Ausführungen von der Seite der Polymerisation gesehen - nicht erforderlich, die einzelnen Paraffin-gatsche getränkt zu verarbeiten. Allerdings neigen jedoch die Gatsche aus hochsiedenden Destillaten infolge der erforderlichen hohen Verdampfungstemperatur bei der Spaltung so stark zur Koksbildung, dass es von der Spaltungs-Seite aus gesehen empfohlen werden muss, ölhaltige Gatsche von z.B. Cylinderölen getrennt zu behandeln, oder vielleicht überhaupt nicht zur Spaltung heranzuziehen.

2. Betriebsperiode.

Wesentlich günstiger verhielten sich die Spaltdestillate der zweiten Betriebsperiode, wofür vornehmlich Paraffin-Gatsch aus Spi.Öl als Ausgangsmaterial eingesetzt wurde, und zwar in geringer Menge ein Gatsch mit einem Ölgehalt von 30% (Spaltdestillat Tank 3413) und im übrigen ein Gatsch mit einem Ölgehalt von ca.60% (Spaltdestillat Tank 3416).

Wie die Zusammenstellung der Anlage 10 zeigt, lassen sich alle Spaltdestillate der zweiten Betriebsperiode mit 3% $AlCl_3$ (gegenüber 6% für die Spaltdestillate der ersten Betriebsperiode) polymerisieren. Die Spaltung selbst der stark ölhaltigen Gatsche verlief also bei der zweiten Betriebsperiode wesentlich günstiger, was neben der besseren und gleichmässigeren Temperaturführung während der Spaltung wohl auch die durch Druckerhöhung erzielte höhere Verweilzeit des Paraffindampfes in der Spaltzone zurückzuführen ist. (siehe Bericht über die Inbetriebnahme der Spaltapparat-ur). Auch waren alle anderen beim Einfahren der Apparatur während der ersten Betriebsperiode aufgetretenen Schwankungen bereits mehr ausgeglichen, und der Endsiedepunkt der Destillate niedriger. Die Spaltbedingungen spielen also für die Qualität eines Spaltdestillates eine ausschlaggebende Rolle:

Augenfällig ist das wesentlich günstigere Verhalten der Spaltdestillate aus Paraffingatsch mit nur 30% Ölgehalt (Vers. 11/102 der Anlage 10), gegenüber denen mit einem Ölgehalt von ca. 60%. (Vers. 120-140). Die Polymerisation der Spaltprodukte aus ölarmen Gatschen ergab Polymerisate mit einem wesentlich besseren Viskositätsindex (i.M. 100 gegenüber i.M. 92), niedrigerem spez. Gew., besserem Stockpunkt, Conradson Test, Farbe und Schwefelgehalt bei geringerer Reaktionsdauer (Abfall d. Bromzahlen Spalte 6 u. 7 der Anlage 10). Auf der ganzen Linie macht sich also der günstigere Einfluss des geringeren Ölgehaltes bemerkbar. Interessant ist auch:

- 1) die Tatsache, dass man durch Zusatz von mehr AlCl_3 (6% Vers. 102) die Polymerisation nicht begünstigen kann, (gegenüber 3% Vers. 111), d.h. also, dass zu dem Polymerisationsablauf jeweils eine scharf umgrenzte AlCl_3 Menge gehört.
- 2) dass man aus den bereits erwähnten Gründen, aus den praktisch gleichen analytischen Kennzahlen der Spaltdestillat-Analyse der ersten und zweiten Betriebsperiode keinerlei Anhaltspunkte für das günstige Verhalten der letzteren bei der Polymerisation herleiten kann.

3) Anwendung der Reaktionstemperatur.

Schliesslich haben wir noch versucht, durch allmähliche Steigerung der Reaktionstemperatur die Polymerisation zu beeinflussen, da insbesondere die Spaltdestillate der zweiten Betriebsperiode in dieser Richtung eine günstige Tendenz zeigten.

Wie die Zusammenstellung der Anlage 11 zeigt, lässt sich bei allen Spaltdestillaten die Reaktionsdauer abkürzen, wenn man die Temperatur während der Polymerisation langsam bis auf 100° ansteigen lässt. Ein Temperaturanstieg

über 100° drückt den Viskositätsindex des Reinpolymerisates wesentlich herab, was nach der Theorie des Polymerisationsvorganges (Beschleunigung der "Entaktivierung" mit Erhöhung der Temperatur) auch zu erwarten war. Auch steigen die Conradsen-Teste der Öle stark an. (Vers.130, 131 u. 153).

E. Arbeitsweise für die Betriebspolymerisation.

Zusammenfassend schlagen wir für die Inbetriebnahme der Polymerisationsanlage für die einzelnen Spaltdestillate folgende Arbeitsbedingung vor:

Das Sammel-Spaltdestillat der ersten Betriebsperiode ist unter allmählichem Zusatz von 6% Aluminiumchlorid, angelegt in Röhnpolymerisat, bei 75° innerhalb 7-10 Stunden zu polymerisieren. Das Sammeldestillat der zweiten Betriebsperiode erfolgt in gleicher Weise unter Anwendung von nur 3% Aluminiumchlorid. Nach Abseparieren des Sludges erfolgt Neutralisation des Rohpolymerisates mit ca. 1% Kalk und Kontakt-Raffination mit 4 % Erde. Ein Zusatz von gasförmigem HCl soll nur erfolgen, wenn sich beim Separieren des Sludges herausstellt, dass er dünnflüssiger anfallen muss.

Die Zersetzung des Sludges erfolgt mit Kalkmilch, (Kalkmenge berechnet auf die angewandte $AlCl_3$ -Menge). Das abgeschiedene Sludge-Öl wird zunächst gesammelt. Zeigt sich eine Lagerung des Rohpolymerisates vor dem Einsatz in die Raffination erforderlich, ist dasselbe zuvor mit trockener Kalk (ca.1%) zu neutralisieren. Der Kalk kann vor der Lagerung durch Filtration abgetrennt oder während der Lagerung durch Umpumpen in Suspension gehalten werden. Die Kontaktraffination erfolgt bei ca. 250° unter Zusatz von reichlich Dampf. Das Reinpolymerisat wird im Hochvakuum auf Flammpunkt und Viskosität konzentriert.

Analysen der Spalt-Destillate

Tank Nr.	Cyl. Öl	s.Ma. Öl	s.Spi. Öl	s.Ma. Öl	s.Ma. Öl	Spi. Öl	l.Ma. Öl
	3404	3411	3412	3413	3414	3415	3416
d ₁₅	0,799	0,802	0,796	0,817	0,816	0,797	0,797
Bromzahl							
Bromid-Bromat	96,6	98,5	105,8	72,5	79,1	103,7	101,1
Mc. Ilheney	83,5	84	85,5	65,9	65,5	82,5	84,7
Anilinpunkt	37,4	33,6	29,0	45,5	42,8	31,4	
Siedebeginn	55°	51°	55°	64°	65°	60°	60°
bis 40°							
" 60°		2					
" 80°	4	6	5	3	2	4	4
" 100°	11	14	11	9	7	12	12
" 120°	17	22	18	13	12	18	21
" 140°	23	28	21	18	18	24	28
" 150°	26	32	26	21	21	28	31
" 175°	34	39	41	27	27	37	39
" 200°	41	48	51	35	34	47	51
" 225°	51	56	61	41	41	58	61
" 250°	61	68	71	49	50	72	75
" 275°	71	78	87	56	61	89	89
" 300°	83	89	94	67	75	98	97
Siedeende	328°	333°	317°	360°	353°	301°	302°
%	97	99	98	98	99	99	99
Rückstand %	2	0,5	1,5	1,8	0,6	0,6	0,5
Verlust %	1	0,5	0,5	0,2	0,4	0,4	0,5

Isabelle

Analyse- und Crackdaten aus der C-Anlage Betriebsperiode Oktober 1940

Datum	Br.Z. M. Ilhney	D 20	A.P.	Sh. g	70°	80°	90°	93°	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°	S.F.	Ausbeute	Mol.- Gew.
9.10.40	81	0,770	37,8	49	-	10	-	20	-	20	30	40	50	60	70	80	-	284	96	132
21.10.40	96	0,768	35,4	35	10	15	20	17	-	30	40	48	55	62	72	85	-	288	97	134
21.10.40	100	0,773	28,2	30	10	15	17	17	-	29	36	43	56	64	74	85	-	306	96	127
22.10.40	95	0,779	32	34	10	14	17	17	21	29	31	44	55	61	71	81	94	303	97	126
23.10.40	89	0,768	36,6	34	8	11	15	15	17	25	31	39	45	54	64	77	93	311	99	134
24.10.40	95	0,776	31,4	30	9	13	16	16	20	29	35	43	53	60	72	88	-	292	96	126
25.10.40	95	0,773	32,5	31	9	14	17	17	20,5	28	37	44	53	63	76	90	-	282	97	126
26.10.40	102	0,770	28,9	28	12	16	20	20	24	31	39	47	55	66	76	88	-	281	97	126
27.10.40	98	0,772	29,8	28	11	15	18	18	23	30	38	45	53	63	74	88	-	287	97	126
28.10.40	98	0,774	30,5	29	10	14	18	18	22	29	37	45	53	62	73	86	-	290	97	130
29.10.40	96,5	0,774	30,4	27	11	15	19	19	23	30	38	45	53	62	72	87	-	280	96	133
Tank 3A13 auf v.17.	93,0	0,774	36,6	40	7	11	15	15	19	27	33	41	50	61	74	90	-	293	98	132
21.10.40	94	0,778	32,0	34	9	12	16	16	20	28	35	43	52	61	72	85	-	286	96	128

Analyse- und Crackdaten von Balik-Papan Crackdestillat

A.S.I.M. Destillat	S.b.	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	S.F.	Br.Z. M. Ilhney	A.P.	Br.Z. M. Ilhney	D 20	Mol.- Gew.
60°	110°	130°	150°	166°	185°	201°	216°	233°	233°	268°	278°	0 20	44,0	89	0,761	135
													96%			

In einem 2 lt Rundkolben mit dreifachem Tubus werden 800 g Spaltdestillat eingebracht. Der mittlere Tubus dient zur Einführung eines Rührwerkes, die beiden seitlichen Tubusse zur Einführung von Einleitungsrohren für Salzsäure, resp. Aluminiumchlorid. Die gewünschte Temperatur wird während der Reaktion durch ein Wasserbad eingestellt. Der Verlauf der Polymerisation wird durch Bromzahlbestimmungen laufend kontrolliert. Dazu müssen die jeweils gezogenen Proben des Rohpolymerisates durch Behandlung mit Kalk und Erde bei Zimmertemperatur von den letzten Spuren suspendierter Aluminiumsalze befreit werden.

Ist eine Bromzahl 2 erreicht, wird nach Absitzen über Nacht das Rohpolymerisat (obere Schicht) vom Sludge (untere Schicht) dekantiert. Letzterer wird gewogen und das dekantierte Öl unter Zugabe von Kalk und Erde im Stickstoffstrom bis 250° bei gewöhnlichem Druck abgetoppt. (Vorlauf 1). (Es sei hier bemerkt, dass wir aus bequemi-
lichkeitsgründen mit Stickstoff arbeiteten. Parallelver-
suche mit Wasserdampf haben ergeben, dass man auf beide Arten chlorfreie Öle erhält.) Nach dem Abtoppen filtriert man den Rückstand vom Kalkerdegemisch ab und destilliert das Filtrat im Vacuum bei 15 mm bis 250° (Vorlauf 2). Als Rückstand verbleibt das als synthetisches Öl bezeichnete Reinpolymerisat.

Anlage 4

Einfluss von Wasser auf die Polymerisation
(Angewandt Spaltdestillat aus Tank Nr.3404)

	! Versuch !	Versuch !	Versuch !
	! Nr.81!	Nr.82!	Nr.83 !
HCL-Zusatz	! -	! -	! -
<u>Wasser-Zusatz</u>	! <u>0,5</u>	! <u>1</u>	! <u>1,5</u>
Reaktionsdauer Std.	! 9	! 9	! 9
Bromzahl d. Rohpolymerisats	! 4,1	! 7,0	! 8,5
Dekant. Sludge %	! 21,6	! 21,7	! 17,8
Vorlauf bis 250°C	!	!	!
bei 760 mm %	! 11,3	! 14,4	! 18,0
bei 15 mm %	! 19,1	! 20,1	! 24,7
Reinpolymerisat berechnet auf Spaltdest.	! 46,9	! 46,4	! 42
d ₂₀	! 0,889	! 0,889	! 0,895
NZ	! <0,05	! <0,05	! <0,05
Farbe Union	! 3 1/2	! 3 1/2	! -4
E.P.	! -22	! -20	! -20
Flp.o.T.	! 222	! 222	! 220
CKT %	! 0,44	! 0,43	! 0,58
S %	! 0,56	! 0,92	! 0,96
E ₂₀	! 78	! 72	! 77
E ₅₀	! 12,1	! 11,4	! 11,2
E ₁₀₀	! 2,28	! 2,22	! 2,14
V.I.	! 90	! 92	! 79
m	! 3,55	! 3,55	! 3,70
W.P.	! 2,06	! 2,05	! 2,32

Polymerisation der Soal bis Mittelfractionen und der Rückstände

Tank Hr.	Fraktion	Reaktions- zeit in Min.	Dekantier- zeit in Min.	Vorlauf- zeit bis zur Siedebildung	Restpol. bis zur Siedebildung	N.Z.	Union	E.P.	Flücht. o. l.	S.F.	S.F.	E.20	E.50	E.100	V.I.	m.P.			
																	0	1	2
31	gesamt	0	29,4	12,5	14,5	44,3	0,881	-0,05	-3,72	-38	221	0,36	0,16	82	11,7	2,18	82	3,55	2,23
84	b.250°C	7	30,0	11,5	10,7	48,5	0,881	-0,05	-2,72	-34	221	0,15	0,16	96	13,7	2,37	83	3,50	2,18
85	b.270°C	7	31,6	10,3	12,5	48,4	0,884	"	-2,72	-32	225	0,21	0,25	102	14,0	2,37	84	3,50	2,21
86	b.290°C	7	30,6	9,6	16,5	48,1	0,885	"	-2,72	-35	224	0,21	0,24	120	14,2	2,39	83	3,50	2,18
34	gesamt	0	28,3	10,9	14,1	47,1	0,886	"	-3,72	-45	220	0,42	0,2	95	16,1	2,47	94	3,5	2,08
90	b.250°C	7	35,4	9,2	16,0	45,2	0,888	"	+2	-33	222	0,13	0	97	13,8	2,41	89	3,55	2,12
91	b.270°C	7	31,0	11,1	13,0	44,8	0,886	"	+2	-33	223	0,16	0,12	105	14,5	2,45	98	3,55	2,11
92	b.290°C	7	33,4	10,8	13,5	45,4	0,882	"	-2,72	-34	231	0,21	0,12	110	15,4	2,56	91	3,30	2,07
16	gesamt	3,6	26,5	1,5	23,7	47,3	0,889	"	3,72	-5	216	0,31	0,3	50	8,6	1,98	99	3,5	2,33
93	b.250°C	7	31,7	12,0	11,6	45,2	0,876	"	-2,72	-36	232	0,16	0,13	80	12,3	2,28	94	3,50	2,00
94	b.270°C	7	31,9	11,1	15,0	43,6	0,877	"	-2,72	-33	223	0,15	0,16	59	9,8	2,07	92	3,55	2,03
95	b.290°C	7	31,9	10,6	13,6	44,1	0,878	"	-2,72	-33	224	0,18	0,18	65	10,7	2,18	98	3,30	1,95
96	u.250°C	7	36,2	7,2	19,3	35,6	0,910	"	+4,5	+15	222	0,38	0,60	56	10,8	2,20	93	3,50	1,97
97	u.270°C	7	37,0	6,3	21,0	39,6	0,900	"	4,72	+16	220	0,91	0,57	58	10,0	2,12	97	3,50	1,95
98	u.290°C	7	26,2	5,8	22,1	48,6	0,917	"	-5	-7	224	1,45	0,63	160	20,7	2,88	85	3,50	2,74

Tank Hr.	Ausgangsprodukt	Siedep.	Br.Z.	Destillat bis		Destillation von Soalbenzinen		Rückstand											
				Destillat	Rückstand	Ausbeute	Destillat												
		250°C			15	15													
3404	0,65	0,90	37,0	84	53,0	43,8	0,761	27,0	102	0,871	53,2								
					54,1	33,2	0,772	30,0	95	0,870	56,0								
					72,5	24,1	0,779	32,6	94	0,863	56,4	1,1							
3413	0,92	0,818	41,8	66	41,9	55,6	0,765	29,4	97	0,870	61,4	1,3							
					48,6	47,0	0,774	31,8	91	0,876	63,2	1,3							
					55,7	31,5	0,780	34,0	88	0,865	47,0	1,0							
3415	0,71	0,902	32,2	83	64,1	32,7	0,773	27,4	97	0,881	66,4								
					75,6	19,1	0,764	29,6	90	0,879	48,8								
					90,9	5,9	0,763	31,8	84	0,871	66,30	1,1							

Anlage 6

Polymerisation von Spaltdestillaten mit u. ohne Zusätzen
von Sludge.

(angewandt: ohne Sludge 6 % $AlCl_3$, mit 30% Sludge 4% $AlCl_3$)

	Tank 3404		Tank 3411	
	mit Sludge	ohne Sludge	mit Sludge	ohne Sludge
Vers.Nr.	50	34	72	28
Reaktionsdauer in Std.	8	11	7	10
Bromzahl d. Rohpol.	1,8	0	4,9	0
Dekant. Sludge %	26,0	28,3	36,8	28,4
Vorlauf bis 250°C				
mm 760 %	6,3	10,9	10,6	9,7
mm 15 %	16,2	14,1	19,8	13,2
Reinpol. % berechnet auf Crackdest.	32,9	44	46,0	45,1
D ₂₀	0,891	0,888	0,894	0,894
NZ	0,05	0,05	0,05	0,05
Union	-3 1/2	-3 1/2	+3 1/2	-3 1/2
E.P.	-15	+15	-25	-30
Flpkt.o.T.	220	220	215	223
CKT %	0,40	0,42	0,44	0,44
S %	0,24	0,20	0,30	0,22
E ₂₀	93	95	68	125
E ₅₀	13,3	14,1	10,5	16,8
E ₁₀₀	2,36	2,5	2,12	2,7
V.I.	88	94	86	92
m	3,55	3,5	3,60	3,5
W.P.	2,10	201	2,10	209

A.S.T.M. Destillationen der Vorläufe

Versuch	57	58	59	72	73	74	75	78	79	80	81	84	85	86
Stiebeginn	199	197	206	191	209	217	202	196	202	183	200	178	186	182
10%	228	240	232	230	248	231	230	225	230	220	203	202	210	223
20	260	260	254	250	263	249	249	245	249	227	218	218	231	239
30	270	272	269	262	274	264	264	258	264	235	233	228	244	251
40	280	285	284	276	284	278	276	270	276	241	247	245	255	261
50	307	297	297	286	294	290	288	282	288	261	262	259	261	272
60	317	310	312	297	303	301	300	292	300	273	276	272	272	281
70	326	330	330	306	316	314	314	310	314	286	292	289	294	291
80	340	360	350	322	321	328	337	327	331	308	311	309	317	311
90	360	362	361	346	359	354	353	363	357	334	330	335	350	338
Stiehsende	395	366	366	370	365	365	378	368	364	347	369	376	366	374
Ausb. %	98	98	99	99	99	99	99	98	98	99	99	99	98	99
Rückst. %	2	2	1	1	1	1	1	2	2	1	2	1	2	1
Br. Z.	6,8	6,3	4,7	10,0	7,8	10,0	7,2	5,6	2,6	6,3	4,1	6,7	4,8	5,7
D.P.	-6	-24	-24	-12	-15	-12	-3	-27	-9	-35	-35	-33	-35	-29
A.P.				65,7	65,7	63,8	71,0	51,3	63,6	63,6	97	78,8	83,9	63

Analysenarten des L. Vorlaufes

D₂₀ 0,766
 Br. Z. 22,4
 E.P. -30
 A.P. 50,3
 S % 0,6

Versuch 73 74 75

Stiehsende 73
 Versuch 73

Ringanalysen von synthetischen Ölen (nach Zaternann)

	Reinpol. 28 Tank 3411	Reinpol. 29 Tank 3412	Reinpol. 16 Tank 3413	Reinpol. 30 Tank 3414	Reinpol. 31 Tank 3415	Reinpol. 32 Tank 3415	Reinpol. 34 Tank 3404
d ₂₀	0,8950	0,8944	0,8887	0,8909	0,8912	0,8848	0,8880
n _D ²⁰	1,5006	1,5000	1,4980	1,4999	1,4991	1,4943	1,4971
A.P. °C	133,5	99,2	96,8	99,8	97,2	105,0	105
Hol.-Gew.	549	503	480	505	500	525	548
r _D ²⁰	0,3289	0,3289	0,3295	0,3295	0,3295	0,3292	0,3299
V.I.	92	85	99	89	82	91	94
A.P.	33	29	45	43	31	34	37
% C in Aromaten	14,9	13,3	16,4	15,6	17,2	12,9	14
% C = Naphthen.	14,1	24,2	13,9	13,0	12,8	13,7	12
% C = Paraff.	71,0	62,5	69,7	71,4	70,0	73,4	74

Anlage 9

Polymerisationen der Spaltdestillate der ersten
Betriebsperiode.

Tank Nr.	3413	3404	3411	3412	3414	3415	3416	3415
Versuch Nr.	16	34	28	29	30	31	44	158
Ausgangsmat.	s.Ma.	Cyl.	s.Ma.	s.Spi.	s.Ma.	Spi.	l.Ma.	Sammel Dest.
Reaktionsd.Std	7 1/2	11	10	10	10	10	10	
Bromzahl des Rohpol.	3,6	0	5,0	0	3,2	0	0	0
Dekant.Sludge %	26,5	28,3	28,4	26,9	23,6	29,4	32,0	21
Vorlauf b 250° mm 760 %	1,5	10,9	9,7	8,0	12,6	12,5	16,8	12,8
mm 15 %	23,7	14,1	13,2	14,0	18,8	14,5	10,0	13,9
Reinpol. % be- rechnet auf Spaltdestillat:	47,3	44,0	45,1	49,3	46,1	44,3	46,4	48,1
D ₂₀	10,889	10,888	10,895	10,893	10,890	10,891	10,884	10,892
N.Z.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Union	3 1/2	-3 1/2	-3 1/2	-3 1/2	+3	-3 1/2	+2 1/2	-3 1/2
E.P.	-5	-15	-30	-34	-7	-38	-37	-15
Flpkt.o.T.	216	220	223	217	226	221	228	213
CKT %	0,34	0,42	0,44	0,37	0,40	0,36	0,35	0,55
S %	0,28	0,20	0,22	0,20	0,22	0,16	0,12	0,25
E ₂₀	50	95	125	105	73	82	83	65
E ₅₀	8,6	14,1	16,8	14,2	11,0	11,7	12,4	10,8
E ₁₀₀	1,98	2,47	2,65	2,37	2,14	2,18	2,28	2,16
V.I.	99	94	92	85	89	82	91	98
m	3,5	3,5	3,5	3,60	3,60	3,65	3,55	3,50
W.P.	1,97	2,01	2,09	2,22	2,12	2,23	2,08	1,96

(Analyse der Spaltdestillate Anlage 1)

Anlage 10

Polymerisation der Spaltdestillatproben der zweiten Betriebsperiode

(Analyse der Spaltdestillate s. Anlage 2)

Nr.	Von	dest.	Spalt- dest.	Reaktions- temp. °C	AlO ₃ Zus.	in. Std.	Bronzahlen	Ende	Reaktions- dauer	1. Std.	Dekantier- ter Schludge	%	700 mal 15 mm	a. Rein- polym.	ausbeute	D 20	N. Z.	Union	E. F.	Flpt.	o. t.	IKT	I S	%	E 20	E 50	E 100	V. J.	m	Wp.
111	19.10			75	13	0,7	10	-	5	22,5		47,0	14,3	9,5	10,868	-0,05	-2,72	-39	22,4	10,271	0,15	1,43	1,8,3	2,02	109	13,401	1,74			
106	20.10			75	13	-	10	-	5	20,1		49,8	8,8	13,9	0,874		+2	-30	22,0	10,241	0,07	1,68	11,6	2,32	103	13,401	1,83			
109	20.10			75	12	1,4	-	-	5	18,3		48,6	13,3	12,5	0,875		-2,72	-39	22,3	10,201	0,06	1,60	10,5	2,22	104	13,401	1,82			
108	20.10			75	12	4,9	12,51	-	5	15,8		45,6	12,0	14,1	0,875		-3	-38	22,2	10,261	0,07	1,63	10,7	2,21	104	13,401	1,82			
102	20.10			75	16	-	10	-	5	23,5		45,8	10,5	10,1	0,872		+2	-31	20,8	10,281	0,04	1,67	11,3	2,28	103	13,401	1,82			
112	21.10			75	13	10,0	4,41	-	6	21,1		45,0	9,6	16,1	0,888		-3	-37	21,0	10,301	0,07	1,77	11,7	2,24	91	13,551	2,07			
110	22.10			75	13	19,9	-	0	6	24,2		45,0	7,9	15,0	0,893		2,72	-36	23,1	10,371	0,21	1,09	15,4	2,53	92	13,501	2,06			
113	23.10			75	13	6,0	-	0	6	20,0		46,8	9,6	18,6	0,882		-3	-20	20,2	10,241	0,14	1,64	10,1	2,09	92	13,601	2,18			
123	24.10			75	13	19,9	-	0	8	16,9		45,9	11,3	17,8	0,888		+2,72	-35	20,0	10,311	0,20	1,72	11,0	2,14	87	13,601	2,11			
138	25.10			75	13	22,3	12,41	2,71	7	15,7		47,5	8,9	16,5	0,884		+2	-38	20,7	10,271	0,13	1,46	8,0	1,91	93	13,601	2,02			
114	26.10			75	13	6,2	4,41	-	7	18,0		45,8	16,6	11,0	0,886		-3	-38	20,0	10,201	0,13	1,65	10,3	2,10	89	13,601	2,10			
139	28.10			75	13	8,4	4,01	-	7	16,7		47,5	6,5	19,3	10,887		-2,72	-36	19,8	10,311	0,26	1,50	8,5	1,95	93	13,601	2,03			
140	29.10			75	13	9,9	13,81	-	7	14,6		45,5	6,6	19,8	10,888		+2,72	-36	20,2	10,301	0,14	1,48	8,0	1,88	88	13,601	2,20			

13

M

10

Polymerisation der Sammelspaltdestillate der ersten (Tank 3415) und zweiten Betriebsperiode (Tr. 3413 u. 3416)

Ver- such- Nr.	Tank- Nr.	Reaktions- temp.	Reaktions- zeit	Reaktions- druck	Reaktions- geschwindigkeit	Reaktions- produkt	Reaktions- bedingungen	Reaktions- ergebnis	Reaktions- bedingungen	Reaktions- ergebnis																		
153	3415	75	7	6	117,0	13,5	1	121,0	112,8	13,9	148,1	110,8	210,0	51,0	51,0	15	213	10,55	10,25	65	108	12,16	98	13,5	11,96			
154	3415	140	5	6	117	12	1	119,3	145	118	1147	910	294	1	1	1	14	121	10,5	110,3	160	102	12,13	97	13,5	11,95		
155	3415	175	6	6	116	10	1	118,8	110,8	119	0148	510	393	1	1	1	15	2	1	12	125	10,30	97	12,06	90	13,6	12,07	
115	3413	75	9	3	115,4	2,6	1	115,4	149	115	0147	810	873	1	1	1	36	127	10,2	10,2	139	17,5	11,22	110	613	511,83		
151	3413	150	5	3	110,8	1	1	111,2	106	115	6148	510	873	1	1	1	38	122	10,2	10,12	136	17,1	11,87	105	13,5	11,83		
120	3413	150	6	3	110	1	1	115,2	2	4	114	9163	110	879	1	1	2	2	1	103	116	180	112	512	52	95	13,5	12,00
116	3416	75	9	3	110,6	8,9	1	117,0	13,8	116	8116	8144	010	883	1	1	3	1	1	15	152	13,8	11,98	90	13,6	12,04		
150	3416	150	4	3/2	110	1	1	116,5	12,2	119	4147	010	886	1	1	1	2	1	1	165	10,3	12,08	90	13,6	12,05			
131	3416	150	6	3	110	1	1	116,2	12,1	116	4160	310	889	1	1	1	2	2	1	100	13,5	12,30	82	13,6	12,18			

erste Betriebsperiode

zweite Betriebsperiode