

*Paraffin-Schlamm*  
Aktennotiz aus Schmierölarbeiten der  
Shell in Balik - Papan und Amsterdam.

Beginn der Arbeiten: 1933 in Balik-Papan (Borneo).

Fortsetzung: 1934 in Amsterdam. Ausgangsmaterial: verschiedene Parafingatsche. Diese sollen nicht mehr als 30% enthalten. Die Polymerisation der Parafin-Krackolefine erfolgt für dicke Öle bei 0 - 40°C, für Motorenöle bei 70 - 100°C mit 4% Aluminiumchlorid (bezogen auf die Olefinmenge). Bei sehr guter Rührung durch Umpumpen mittels Zentrifugalpumpe kann der Aluminiumverbrauch auf 1.5% gesenkt werden.

Die Krackung des Parafins erfolgt in der Gasphase bei 550 - 570°C unter Zugabe von 15% Wasserdampf. Trocknung der Olefine über Kochsalz. Polymerisation kontinuierlich bei 3 Atm. Zugabe des Aluminiumchlorids in angepasster Form, Abtrennung des Aluminiumchlorids - Kw - Schlammes mittels Zentrifuge, Zersetzung des Schlammes in einem Mischer mit Wasser, Abtrennung des Schlammöles. Reinigung des vom Schlamm befreiten Polymerisates mit Bleicherde und Kalk bei 220 Grad. Höhere Temperatur wirkt zerstörend auf das Polymerisat.

Entwicklungsdaten: 1934 Inbetriebnahme der Versuchsanlage in Balik - Papan, 30 Moto Autoöl, 10 E bei 50°C, VI 105 - 110; Ende 1935, Umstellung der Anlage auf 100 Moto Flugmotorenöl von 15 - 16 E bei 50°C VI 110, Lieferung an Imperial Airways. Anfang 1938. Stilllegung der Produktion aus wirtschaftlichen Erwägungen. Januar 1940 Wiederinbetriebnahme 100 Moto Flugmotorenöl.

Eigenschaften: der synthetischen Motorenöle, schlechter BAM Test, wird verbessert durch Zugabe von 20% Penna Brightstock. Der Letztere verschlechtert den VI - Wert und den Konradson Test. Die Imperial - Airways verwendet diese Mischung als Öl S 387 seit Mitte 1936. VI - Wert 107. Konradson Test 0.55. Saybold 103 Sekunden, bei 210°F. Eigenschaften der in dieser Mischung enthaltenen synthetischen Komponente Konradson Test 0.45 VI 110 Saybold 95. Motorversuchsergebnisse: im BMW - Motor erfüllte das rein synthetische Öl die Bedingungen eines 100 Stunden Testes. Durch den Zusatz von 20% Penna-Öl wurde der Test auf 70 Stunden erniedrigt. Stets zeigte das synthetische Öl eine starke Schlammabscheidung. Ölabstreifer und Kolbenringe waren stark mit Schlamm und Kohle zersetzt. Durch Zugabe von 1% Zinknaphtenat oder Magnesiumstearat konnte die Verschmutzung des Motors verbessert werden.

Ausbeuten bezogen auf Ausgangsmaterial: 32% Motorenöl entsprechend 60% Krackolefine, 25% Krackgase 15% Krackrückstand. Gestehkosten bei 100 Moto ohne Rohstoff 153.94 Gulden pro Tonne, dazu 39.60 Gulden je Tonne Rohstoff. (3.6 Tonnen Rohstoff zum Heizölpreis von 11 Gulden die Tonne). Gesamtgestehkosten 193.54 Gulden je Tonne.

Bei höherer Polymerisationstemperatur 95 - 100 Grad erhält man einheitlichere Produkte, die, weil viel Vorlauf abdestilliert werden muss, einen höheren Flammpunkt aufweisen als die bei niedriger Temperatur hergestellten Polymerisate. Der Katalysator wird erst zugegeben, wenn die Krackolefine auf Reaktions-temperatur vorgewärmt worden sind, also bei 95 Grad. Störend bei der Polymerisation ist die Gegenwart von Diolefinen. Sie werden entfernt, indem die Krackolefine mit Schlamm aus der vorhergehenden Polymerisation vorbehandelt werden. Gestehkosten für Automotorenöl bei einer Produktion von 3200 Moto:

Verarbeitungskosten	6.1	Cents Pergal
allgemeine Spesen	3.2	"
Lizenz	0.8	"
Abschreibung	10 % =	1.8 Cents
Ausgangsmaterial	1.8 Tonnen pro Tonne Oel	6.8 Cents
		19.1 Cents

Endsiedepunkt der Krackolefine 280 Grad Celsius. Siedebeginn 65 Grad Celsius. Bis 100 Grad 10% übergehend.

Beim Kracken werden 10% Wasserdampf, bezogen auf das gesamte durch den Ofen gehende Produkt, zugesetzt. Temperatur 555 Grad Celsius, Reaktionsdauer 3 - 4 Stunden, Druck 2 Ata.

Eigenschaften des in Balikpapan hergestellten Öles: spez. Gewicht 0.870, Flammpunkt 265 Grad Celsius, Viskosität 15.2 E-Grad bei 50 Grad, VI 111, Stockpunkt unter - 12 Grad, Konradson Test 0.5%.

Die bei der Polymerisation der Krackolefine frei werdende Reaktionswärme betrug 130 k-Cal. pro Kg Krackdestillates.

1937 wird in Amsterdam Fischergatsch und Fischergasöl als Ausgangsmaterial untersucht. Die erhaltene Polymerisate erreichen VI-Werte bis zu 118. Die Ausbeute bezogen aufs Ausgangsmaterial, lagen zwischen 29 und 36%. Es wird festgestellt, dass die Polymerisationsfähigkeit des Krackdestillates abhängig ist vom Charakter der Olefine. Alpha - Olefine polymerisieren am besten. Beta - Olefine polymerisieren schwer und unvollständig. Gama - Olefine polymerisieren sehr schlecht und die Polymerisate haben einen sehr niedrigen VI-Wert.

Die hohe Polymerisationstemperatur von 70 - 100 Grad die so konstant als möglich gehalten werden soll, ist notwendig, um Motorenöle von genügend hohem Flammwert zu erhalten. Der Grund hierfür ist dass bei niedrigen Temperaturen die Polymerisation sehr rasch voranschreitet, sodass die Durchschnittsmolekülgrösse des gesamten Polymerisates sehr bald für ein Motorenöl viel zu gross ist. Bei höheren Temperaturen polymerisieren die niedrigen Olefine sehr leicht zu Molekülen von niedrigem Molekulargewicht. Daher umfasst das Endprodukt einen sehr weiten Molekülbereich, wobei aber das mittlere Molekulargewicht wesentlich niedriger ist, als es bei niedrigerer Polymerisationstemperatur erhalten wird. Die synthetischen Brighthstocks haben eine aussergewöhnlich hohe Filmbildungstemperatur, d.i. diejenige höchste Temperatur, bei der das Öl noch einen gut hafteten auf der geschmierten Oberfläche bildet.

Die Imperial-Airways forderte 1937 einen Flammpunkt von mindestens 252 Grad, und eine Viskosität von 13.5 E<sup>o</sup> bei 50<sup>o</sup>C und einen VI-Wert von über 115.

In allen Berichten aus Amsterdam wird immer wieder betont, die Notwendigkeit einer konstant bleibenden hohen Polymerisationstemperatur von 95 - 100 Grad, um Öle mit einem möglichst hohen Flammwert zu erzeugen. Desgleichen wird betont, dass man die niedrigen Fraktionen des Krackproduktes getrennt für sich bei niedriger Temperatur polymerisieren soll. Polymerisationsdauer 2 - 3 Stunden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird erhöht, wenn das Krackprodukt etwa 0.1% Wasser enthält. Beschleunigend wirkt hier durch den Wasserzusatz sich aus dem Aluminiumchlorid bildende Chorwasserstoff. Man kann daher den Wasserstoff durch Zugabe von Chorwasserstoff ersetzen. Eine Zugabe von Naphtalin bei der Polymerisation scheint die Bildung längerer Polymerisationsketten zu verhindern. Es empfiehlt sich daher das Naphtalin nicht zu Beginn, sondern gegen Ende der Polymerisation zuzugeben. Allerdings wird durch die Zugabe des Naphtalins der Konradson-Test verschlechtert.

Es wurden auch Versuche durchgeführt mit Ölen, die aus einer Mischung von hochviskosen synthetischen Schmierstoff und niedrigviskosen Extraölen bestanden.

In den Berichten aus Amsterdam wird darauf hingewiesen, dass das Festkleben der Kolbenringe nicht nur durch die aus dem Schmieröl herrührenden Altersprodukten, sondern auch durch die aus den Treibstoffen herrührenden Oxydationsprodukten verursacht wird.

Die Verdickung der synthetischen Ölen bei der Alterung wird erklärt durch das Eintreten einer destruktiven Oxydation. Hierdurch werden einerseits leicht siedende Anteile gebildet, die verbrennen, und andererseits verlaufen gleichzeitig Kondensationsreaktionen, wodurch grosse Moleküle entstehen, die sich in dem Gesamtprodukt durch eine Erhöhung der Viskosität auswirken. Synthetische Öle zeigen während der Oxydation keine Tendenz zur Schlamm Bildung. Zwischen verschiedenen stark verzweigten Ölen, z. B. Polysobuthylen und Polyceten konnten keine merklichen Unterschiede hinsichtlich der Oxydationsbeständigkeit festgestellt werden. Ein Zusatz von Aromaten, z.B. Naphtalin verbessert die Oxydationsbeständigkeit. Wichtig ist nur, dass die Zugabe des Naphtalins bei der Polymerisation im richtigen Augenblick erfolgt. Nicht zu Beginn der Polymerisation, aber auch nicht zu weit gegen Ende der Polymerisation.