

ZEA-Bericht Nr. 70/43

Einfluss der Chlorwasserstoffmenge
auf die Geschwindigkeit der Poly-
merisation und die Viskosität d. Öle.

(Ergänzung zu ZEA-Bericht 34/42)

Verfasser: Dr. Hofmann

Abteilung: ZEA-Whr

Datum: 11. Mai 1943



Rhenania-Ossag Mineralölwerke Akt.-Ges.

Hamburg

3996-30/30/etal

49

ZEA-Bericht Nr. 70/43

**Einfluss der Chlorwasserstoffmenge
auf die Geschwindigkeit der Poly-
merisation und die Viskosität d. Öle.**

(Ergänzung zu ZEA-Bericht 34/42)

Verfasser: Dr. Hofmann

Abteilung: ZEA-Whr

Datum: 11. Mai 1943

Inhalt:

Im ZEA-Bericht Nr. 34 haben wir den Einfluss der Chlorwasserstoffmenge auf die Geschwindigkeit der Polymerisation von Spaltdestillaten und die Viskosität der dabei erhaltenen Öle untersucht. Die damaligen Untersuchungen befassten sich mit der Einwirkung des HCl-Zusatzes bei normaler Aluminiumchloridmenge. Die Aufarbeitung der Rohpolymerisate erfolgte durch Kontaktraffination. Da nach inzwischen gesammelten Erkenntnissen, die sich bei der Kontaktaufarbeitung abspielenden Spaltungsvorgänge auf die Viskosität der Polymerisate so stark ausgewirkt haben, dass sie das gesamte Bild verwischen, haben wir die Versuche nochmals wiederholt und die Rohpolymerisate nass aufgearbeitet. Gleichzeitig haben wir unsere Untersuchungen auf die Vorgänge bei Anwendung eines Aluminiumchloridüberschusses ausgedehnt. Wir fanden:

- 1) Ein Zusatz von HCl beschleunigt stets mit steigender Zusatzmenge die Polymerisationsgeschwindigkeit.
- 2) Die Wirkung des HCl-Zusatzes auf die Viskositätshöhe der Polymerisate ist weitgehend von der angewendeten AlCl_3 -Menge abhängig und steht mit derselben in Wechselwirkung. Durch Abstimmung zwischen AlCl_3 und HCl-Menge lässt sich ein Optimum ermitteln, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit auf $\frac{1}{4}$ verkürzt wird, ohne dass ein Viskositätsabfall eintritt. Arbeitet man mit der HCl-Zusatzmenge ausserhalb dieses Optimums, bewirkt der HCl-Zusatz eine starke Viskositätserniedrigung der Polymerisate.
- 3) Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure greift in den gesamten Polymerisationsmechanismus ein, indem er als Aktivator die Reaktion beschleunigt und in Wechselwirkung mit der angewandten Aluminiumchloridmenge die Polymerisation oder die Entaktivierungsreaktion beeinflusst.
- 4) Auf die Ausbeute und die übrigen Analysendaten ist der HCl-Zusatz praktisch ohne Einfluss.

Einleitung:

Im ZEA-Bericht 34/42 haben wir bereits über den Einfluss der Chlorwasserstoffmenge auf die Geschwindigkeit und Polymerisation von Spaltdestillaten und die Viskosität der dabei erhaltenen Öle berichtet. Wir sind damals zu folgender Erkenntnis gekommen:

- 1) Die bei der Polymerisation eingeleitete Chlorwasserstoffmenge beeinflusst, wenn bei tiefer Temperatur polymerisiert wird, in starkem Masse die Polymerisationsdauer und die Viskosität des Synthesöles.
- 2) Viel Chlorwasserstoff ergibt zwar kurze Polymerisationszeiten aber niedrigviskose Öle, wenig Chlorwasserstoff erfordert lange Polymerisationszeiten und ergibt hochviskose Öle. Bei den für die Praxis in Frage kommenden Chlorwasserstoffmengen ist der Einfluss der Chlorwasserstoffmenge auf die Viskosität grösser als auf die Polymerisationszeit. Es gibt daher für eine vorgeschriebene Polymerisationsdauer ein Optimum an Chlorwasserstoff, um ein möglichst hochviskoses Öl zu erzielen.
- 3) Die Zugabe der Chlorwasserstoffe sollte während der Aluminiumchlorideintragung erfolgen.
- 4) Eine Vorbehandlung der Spaltdestillate mit Chlorwasserstoff bewirkt zwar eine starke Aktivierung des Benzins, verhindert aber die Bildung hochviskoser Öle.

Es ergab sich aus unserem damaligen Untersuchungsergebnis die Faustregel:

Wenig Chlorwasserstoff - lange Polymerisationsdauer - dicke Öle
 Viel Chlorwasserstoff - kurze Polymerisationszeit - dünne Öle

Wird der Aluminiumchlorid-Zusatz wesentlich verringert, (z.B. auf 2 %) bewirkt selbst eine grössere HCl-Menge keine Verkürzung der Polymerisationszeit. Umgekehrt wird bei Anwendung von extrem hoher Aluminiumchloridmenge die Polymerisationsdauer auch ohne HCl, so gering, dass sich ein Zusatz von Salzsäure nur noch wenig auswirkt. Der Einfluss der Salzsäure wird ferner um so geringer, je reaktionsfremdiger ein Spaltdestillat ist. So polymerisiert ein "gutes Spaltdestillat" z.B. aus rumänischem Paraffin ein HCl bereits mit 3% AlCl₃ bei 25° in nur 7 Stunden, durch Zugabe von

0,1 HCl wird diese Zeit nur auf 6 Stunden herabgesetzt unter gleichzeitigen Abfall der Viskosität von 50/50 auf 36/50. Bei "guten Spaltdestillaten" besteht also nach früheren Versuchsergebnissen keine Veranlassung HCl zu verwenden, die ohne Beschleunigung der Reaktion lediglich zur Viskositätserniedrigung der Polymerisate führt.

Nach den inzwischen gemachten Erkenntnissen über die Vorgänge bei der Kontaktraffination (ZEA-Bericht 50/43) und 59/43), die zeigen, dass Aluminiumkomplexverbindungen bei der Kontaktraffination starke Spaltungsreaktionen auslösen, bestand die Möglichkeit, dass

- 1) die damals bezüglich der Viskosität der Reaktionsprodukte gemachten Aussagen nicht völlig richtig sind und
- 2) dass die HCl-Menge entscheidend bei der Bildung von Spaltungsbeschleunigenden Aluminiumkomplexverbindungen mitwirkt, derart, dass ohne Salzsäure weniger unlösliche Komplexverbindungen entstehen, während mit steigendem Zusatz immer mehr von diesen Verbindungen gebildet werden.

Als Nebeneffekt müssten infolgedessen steigende HCl-Mengen zu dünnviskosen Ölen führen.

Wir haben deshalb in einer neuen Versuchsreihe die Frage des HCl-Einflusses unter Vermeidung der Kontaktraffination erneut geprüft, um dadurch generell die Frage zu entscheiden, in welcher Weise sich die zugesetzten Chlorwasserstoffsäure an dem Reaktionsmechanismus der Polymerisation beteiligt.

B. Versuche:

1) Ausgangsmaterial

Zur Untersuchung benutzten wir ein Betriebs-Spaltdestillat der Julispaltung 1942 mit folgenden Analysendaten:

Ausgangsgut: 50% Spindelöl + Leicht-Maschinenöl

50% Schwer-Maschinenöl + Zylinderöl 2,8

Ölgehalt: 15%

Spaltbedingungen: Spalttemperatur 590°

Verweilzeit 4 Sekunden

Rückstandsmenge 15%

Analyse des Spaltdestillates:

d_{20} 0,765

Bromzahl 116

Siedebeginn 50°

Siedeende 300°

2) Arbeitsweise

Die Polymerisation führten wir in der üblichen Weise durch. Die Rohpolymerisate wurden nass- und kontaktraffiniert aufgearbeitet.

a) Nassaufarbeitung

Nachdem der Sludge in der üblichen Weise vom Rohpolymerisat abgetrennt ist, wird das Rohpolymerisat mit alkoholischer Lauge am Rückfluss gekocht. Der Laugezusatz erfolgt in der dreifachen aus der Verseifungszahl berechneten Menge. Der Alkohol wird dann abdestilliert und das Öl dreimal mit Wasser gewaschen. Anschliessend erfolgt Trocknung und atm. Destillation bis 250°. Da sich bei dieser Destillation oft noch Spuren fester Lauge abscheiden wird nach dieser Destillation filtriert und anschliessend bei 250° und 15 mm v-destilliert. Der verbleibende Rückstand wird gewogen und die Ausbeute in Prozenten, berechnet auf Spaltdestillat, angegeben. Nachdem das Gewicht festgestellt ist, erfolgt Raffination mit 4% Erde bei 80°. Da die Ausbeute bereits bestimmt ist, beeinflusst ein verschiedener Ölgehalt der Erde nicht mehr die Ausbeute, so dass wir bei schwer filtrierbaren Ölen die Filtration vor völligem Trockenwerden des Filterkuchens abbrechen können.

b) Die Kontaktaufarbeitung

wurde in der üblichen Weise bei 250° vorgenommen.

c) Die Dosierung der Salzsäure

erfolgte mit einem gut geeichten Kapillar-Strömungsmesser, mit dem selbst sehr kleine HCl-Mengen mit grosser Genauigkeit gemessen werden können.

C. Versuchsergebnisse:

1. Polymerisation mit 4% Aluminiumchlorid bei 25°

a) Reaktionsgeschwindigkeit

Polymerisiert man das Spaltdestillat unter Zugabe von 0, 0,1 0,8 und 2% HCl, beobachtet man - gemessen an dem Bromzählabfall - gemäss Zahlentafel 1 eine sehr unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit und Viskosität der Polymerisate. (Genauere Zahlenangabe für die Versuchsergebnisse siehe Anlage 3).

Zahlentafel 1

Polymerisation mit verschiedener HCl-Menge bei trockener und nasser Aufarbeitung der Rohpolymerisate (Aluminiumchlorid-Menge 4 %)

Versuch Nr.	HCl %	Brz.- Std.	Synthese-Öl			
			Ausbeute % x)		Viskosität E°/50°	
			Nass-Anfar- beitung	Kontaktauf- arbeitung	Nass	Kontakt
1 xx)	0	50	63	59	60,9	49
2	0,1	18	62	-	33,0	-
3	0,8	9	63	59	34,8	27,6
4	2	5	65	52	33,7	21,5

x) berechnet auf Spaltdestillat

xx) Bei der Polymerisation ohne HCl-Zugabe musste die Aluminiumchloridmenge von 4 auf 5% erhöht werden, um in 50 Std. eine Bromzahl von 0 zu erreichen.

Vergleicht man den Abfall der Bromzahlen der einzelnen Versuche (im Anhang 1 graphisch dargestellt), erkennt man, dass bei Zusatz von 0,1 % HCl die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende der Polymerisation erheblich verlangsamt, während bei dem Zusatz von 0,8 bzw. 2% Salzsäure die Bromzahl von Anfang bis zum Ende gleichmässig abnimmt. Das Kurvenbild im Anhang 2 gibt ein anschauliches Bild über die Abhängigkeit der Polymerisationsdauer von der HCl-Menge.

b) Qualität der Syntheseöle

Vergleicht man die Qualität der Syntheseöle, die bei obigen Versuchen bei nasser- und Kontaktaufarbeitung erhalten wurden, (Anlage 3), ergibt sich bezüglich Ausbeute und Qualität der Öle gemäss Zahlentafel 1 folgendes:

1) Ausbeute

Die alte Erfahrung, dass die Ausbeute an Ölen einer bestimmten

Viskosität bei der Kontaktaufarbeitung stets wesentlich geringer ist als bei der Nassaufarbeitung bestätigt sich auf der ganzen Linie. Die Ausbeutehöhe wird jedoch durch die HCl-Menge nicht wesentlich beeinflusst.

2) Viskosität

Grundsätzlich bestätigt sich die frühere Beobachtung, dass man bei Zusatz von HCl dünner viskose Öle erhält. Da diese Erscheinung auch bei der nassen Aufarbeitung, d.h. unter Vermeidung der bei der Kontaktraffination sich abspielenden Spaltvorgänge, auftritt, muss man annehmen, dass die Chlorwasserstoffsäure in den Reaktionsmechanismus der Polymerisation weitgehend eingreift, indem sie in irgendeiner Form die Entaktivierungsreaktion beschleunigt. Hiersu genügen, wie die obigen Zahlen zeigen, bereits Mengen von 0,1% HCl. Im Gegensatz zu der reaktionsbeschleunigenden Wirkung ist jedoch der Zusatz grösserer HCl-Mengen bei trockner- und Kontaktaufarbeitung von nur geringem Einfluss auf die Viskositätshöhe. Die übrigen Analysendaten der Öle werden, wie Anlage 3 zeigt, durch den HCl-Zusatz nicht verändert.

2. Polymerisation mit 6% AlCl₃ bei 25°

Polymerisiert man demgegenüber die Spaltdestillate mit 6% AlCl₃ bei gleicher Arbeitsweise mit verschiedenem HCl-Zusatz, erhält man gemäss Zahlentafel 2 ein ganz anderes Bild.

Zahlentafel 2

Polymerisation mit verschiedener HCl-Menge bei trockner und nasser Aufarbeitung der Rohpolymerisate (Aluminiumchloridmenge 6 %)

Versuch Nr.	HCl %	Brz.-O n.Std.	S y n t h e s e - 5 1		V i s k o s i t ä t E ^o 750	
			Ausbeute (x)		Nass	Kontakt
			Nass-Aufarbei- tung	Kontaktauf- arbeitung	Nass	Kontakt
5	0	0/23	75	53	61,0	-
6	0,1	0/6	76	60	63,2	46
7	0,8	0/3	70	59	48,6	33
8	2	0/2	67	59	40,3	28

x) auf Spaltdestillat berechnet.

a) Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung von 6% Aluminiumchlorid ist erwartungsgemäss auf der ganzen Linie grösser als bei der Anwendung von nur 4%. Im übrigen zeigt die Wirkung der HCl-Menge ein den Versuchsergebnissen mit 4% Aluminiumchlorid entsprechendes Bild.

b) Viskosität

Im Gegensatz zu den Versuchen mit 4% gibt jedoch der Einfluss der HCl-Menge auf die Viskosität ein ganz anderes Bild. Wie die Viskositätswerte der Zahlentafel 2 zeigen, ist die Viskosität der Öle ohne und mit 0,1% HCl bei nasser Aufarbeitung praktisch gleich, obschon die Reaktionsgeschwindigkeit im letzteren Falle auf fast 1/4 herunterging. Der Abfall der Viskosität wird demnach nicht durch die HCl-Menge allein, sondern in Wechselbeziehungen zwischen der Aluminiumchlorid- und Salzsäuremenge bewirkt.

Bei Kontaktaufarbeitung beobachtet man die üblichen Spaltungsvorgänge, die zu einem stärkeren Viskositätsabfall führen.

Alle obigen Versuchsergebnisse sind durch eine grosse Zahl von Parallel-Versuchen, die hier nicht angeführt wurden, reproduziert.

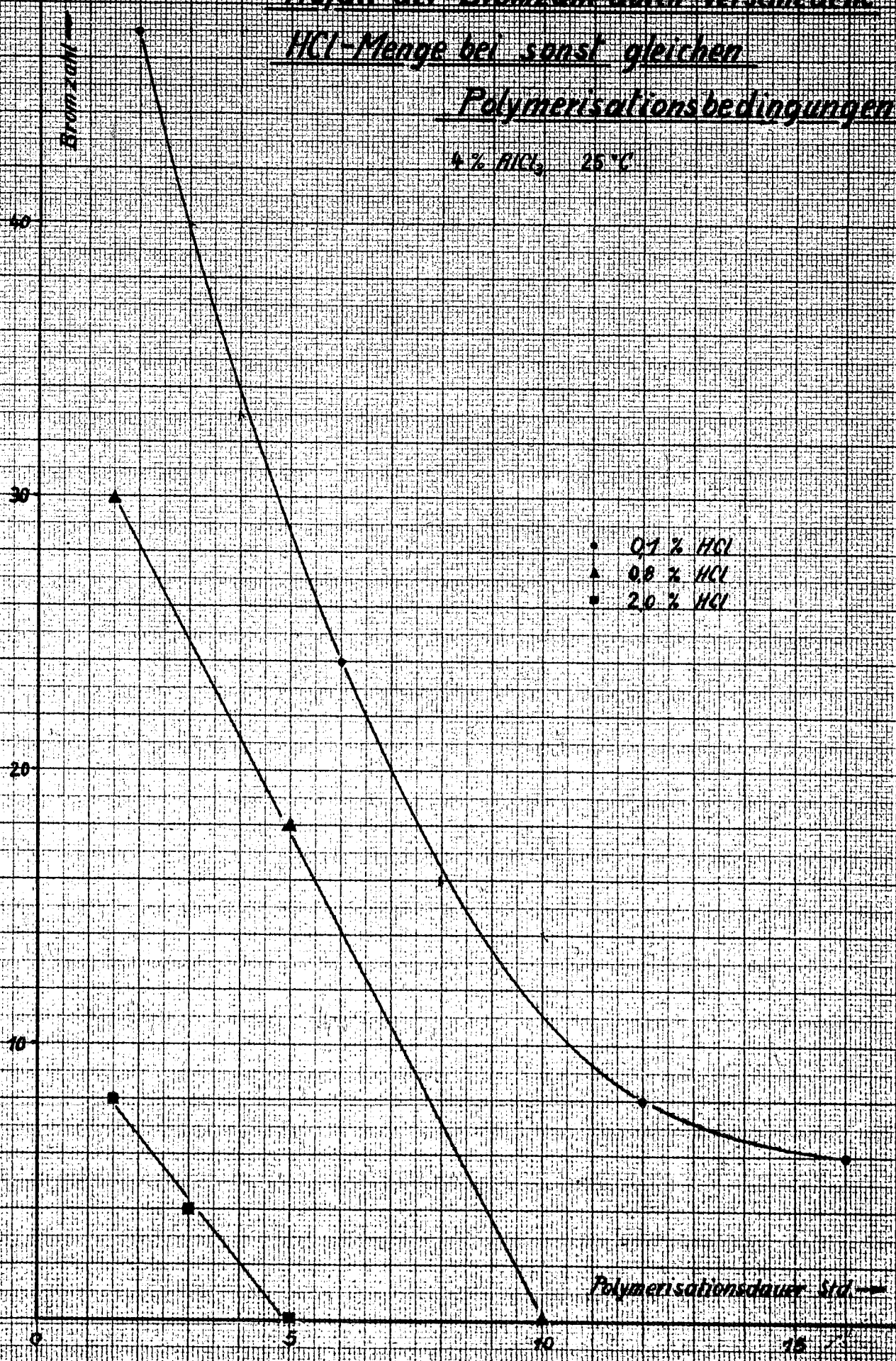
D. Folgerungen:

Fasst man obige Versuchsergebnisse bezüglich des Einflusses von HCl auf den Polymerisationsvorgang zusammen, ergibt sich:

- 1) Ein Zusatz von HCl beschleunigt stets mit steigender Zusatzmenge die Polymerisationsgeschwindigkeit.
- 2) Die Wirkung des HCl-Zusatzes auf die Viskositätshöhe der Polymerisate ist weitgehend von der angewendeten $AlCl_3$ -Menge abhängig und steht mit derselben in Wechselwirkung. Durch Abstimmung zwischen $AlCl_3$ und HCl-Menge lässt sich ein Optimum ermitteln, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit auf $\frac{1}{4}$ verkürzt wird, ohne dass ein Viskositätsabfall eintritt. Arbeitet man mit der HCl-Zusatzmenge ausserhalb dieses Optimums, bewirkt der HCl-Zusatz eine starke Viskositätserniedrigung der Polymerisate.
- 3) Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure greift in den gesamten Polymerisationsmechanismus ein, indem er als Aktivator die Reaktion beschleunigt und in Wechselwirkung mit der angewandten Aluminiumchlorid-Menge die Polymerisation oder die Entaktivierungsreaktion beeinflusst.
- 4) Auf die Ausbeuten und die übrigen Analysendaten ist der HCl-Zusatz praktisch ohne Einfluss.

Abfall der Bromzahl durch verschiedene HCl-Menge bei sonst gleichen Polymerisationsbedingungen

4% $AlCl_3$ 25°C



- 0.1 % HCl
- ▲ 0.8 % HCl
- 2.0 % HCl

Polymerisationsdauer Std. →

Abhängigkeit der Polymerisationsdauer
von der Chlorwasserstoffmenge

4% $AlCl_3$, 25°C

Polymerisationsdauer Std. →

Chlorwasserstoffmenge in % →
bezogen auf Spaltdest.

25

20

15

10

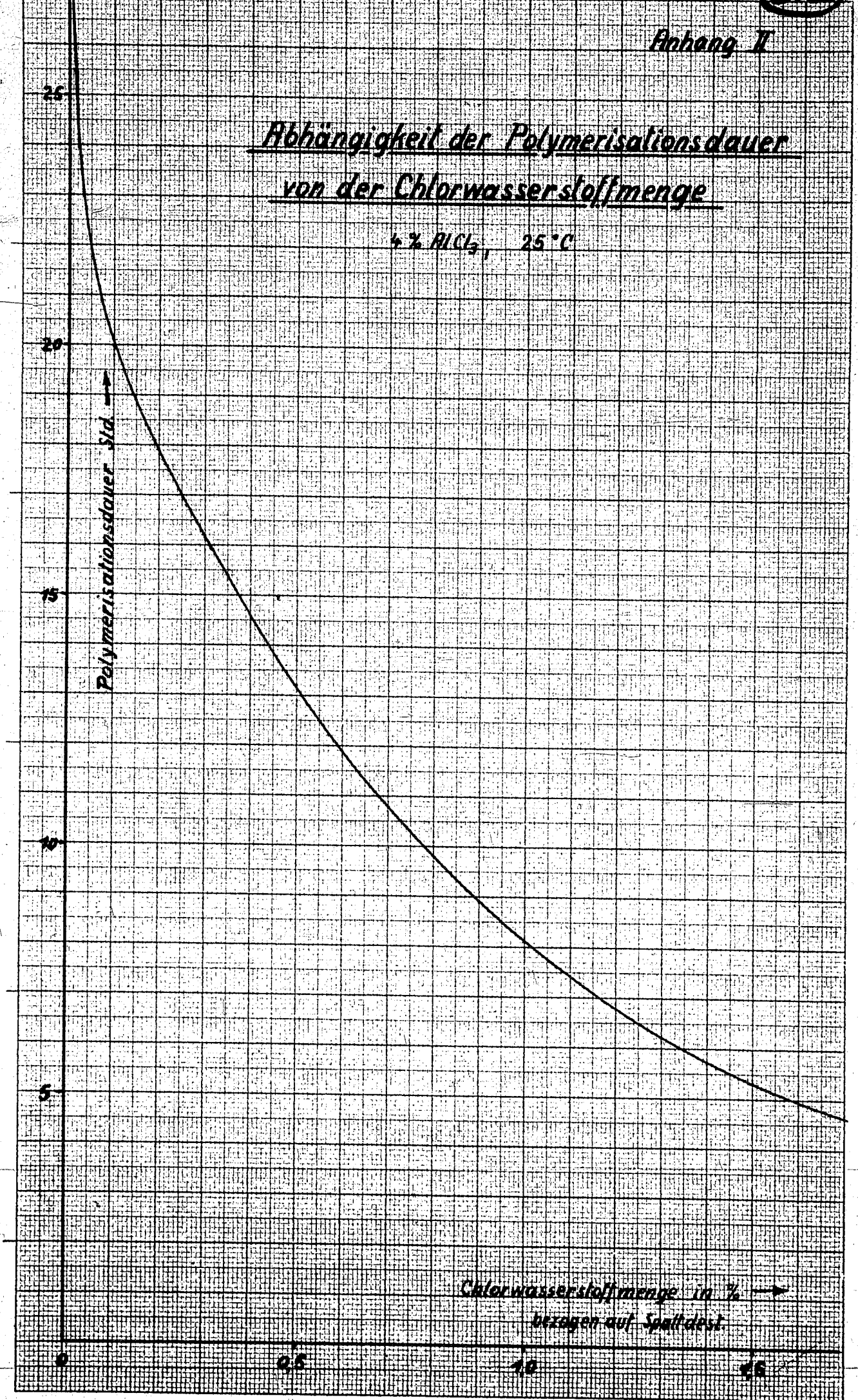
5

0

0,5

10

15



Polymerisation mit 4 und 6 % AlCl₃ bei 25° unter Zusatz verschiedener Chlorwasserstoffmengen

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
AlCl ₃ %	4+1							
HN %	0	0,1	0,8	2	0	0,1	0,8	2
Br.-z.n.Std.	0/50	0/18	0/9	0/5	0/23	0/6	0/3	0/2
Aufarbeitung: Nx)								
Synthesedl:								
Ausbeute %	59	62	59	52	53	60	59	67
d/20	0,876	0,882	0,872	0,884	0,876	0,874	0,877	0,878
E/50	49,8	35,0	27,6	33,7	21,5	46,0	48,6	40,3
E/100	7,36	4,87	4,13	4,58	3,44	7,54	6,33	5,38
W	2,95	3,0	3,0	3,1	2,9	2,95	2,95	3,0
VP	1,68	1,69	1,70	1,74	1,73	1,64	1,64	1,72
V.I.	111	111	111	109	109	113	113	110
CKT	0,56	0,53	0,25	0,25	0,31	0,35	0,43	0,34
E.P.	-22	-29	-26	-31	-32	-30	-29	-27
Union	8	8	-2 1/2	8	-2	8	+2	+6

x) Nassaufarbeitung

xi) Kontaktaufarbeitung