

SUPPLEMENTAL TARGET

THE UNITED STATES NAVAL TECHNICAL MISSION IN EUROPE HAS PREPARED A TECHNICAL REPORT TITLED "THE MANUFACTURE AND APPLICATION OF LUBRICANTS IN GERMANY" TO ELABORATE THE SUBJECT MATTER OF THIS REPORT, THE FOLLOWING SELECTED DOCUMENTS WERE FORWARDED TO THE BUREAU OF SHIPS.

THE DOCUMENTS ARE FILMED IN THE ORDER SHOWN ON THE INDEX. EACH CHART, REPORT, OR PHAMPLET HAS BEEN DESIGNATED AS AN "ATTACHMENT" FOR CONVENIENCE IN INDEXING. THESE "ATTACHMENTS" ARE CONSECUTIVELY NUMBERED ON THE FILM AT THE BEGINNING OF EACH ATTACHMENT.

UNITED STATES TECHNICAL MISSION
IN EUROPE

GERMAN DOCUMENTS ACCOMPANYING TECHNICAL REPORT NO. 116-45
(JULY 1945) ON

"THE MANUFACTURE AND APPLICATION OF LUBRICANTS IN GERMANY"

- I. Brockhaus Plan (Flow diagram)
- II. Ueber das Prinzip der Schmieroel-Mischpolymerisation (report)
- III. Mischpolymerisation von SS-Oel mit Mineraloel (report)
- IV. Herstellung von Flugmotoroel durch Mischpolymerisation (report)
- V. Das Aethylen-Schmieroel Verfahren (report)
- VI. Beschreibung der Schmieroelanlage Rheinpreussen (report)
- VII. Fließbild der Schmieroelsynthese Rheinreussen (flow diagram)
- VIII. Die wissenschaftlichen Grundlagen der Schmierstoff-Synthesen (report)
- IX. Ester als Schmieroele (report).
- X. Esteroele (report)
- XI. Ester als Schmieroele.
- XII. Fließschema fuer Esteroelanlagen Me 1016 (Flow diagram)
- XIII. E Oel Anlage Schema I Teil and II Teil (two flow diagrams)
- XIV. Technische Lieferbedingungen fuer Flieger-Sonderfette (specification sheet)
- XV. Die Herstellung eines aethylenhaltigen Gases (etc.) (report)
- XVI. Gestehkostenvorausschaetzung fuer Aethylen (etc.) (report)
- XVII. Schema fuer Spaltanlage (flow diagram)
- XVIII. Oelefinabsorption mittels Cuprosalzloesungen II Mitteilung (report)

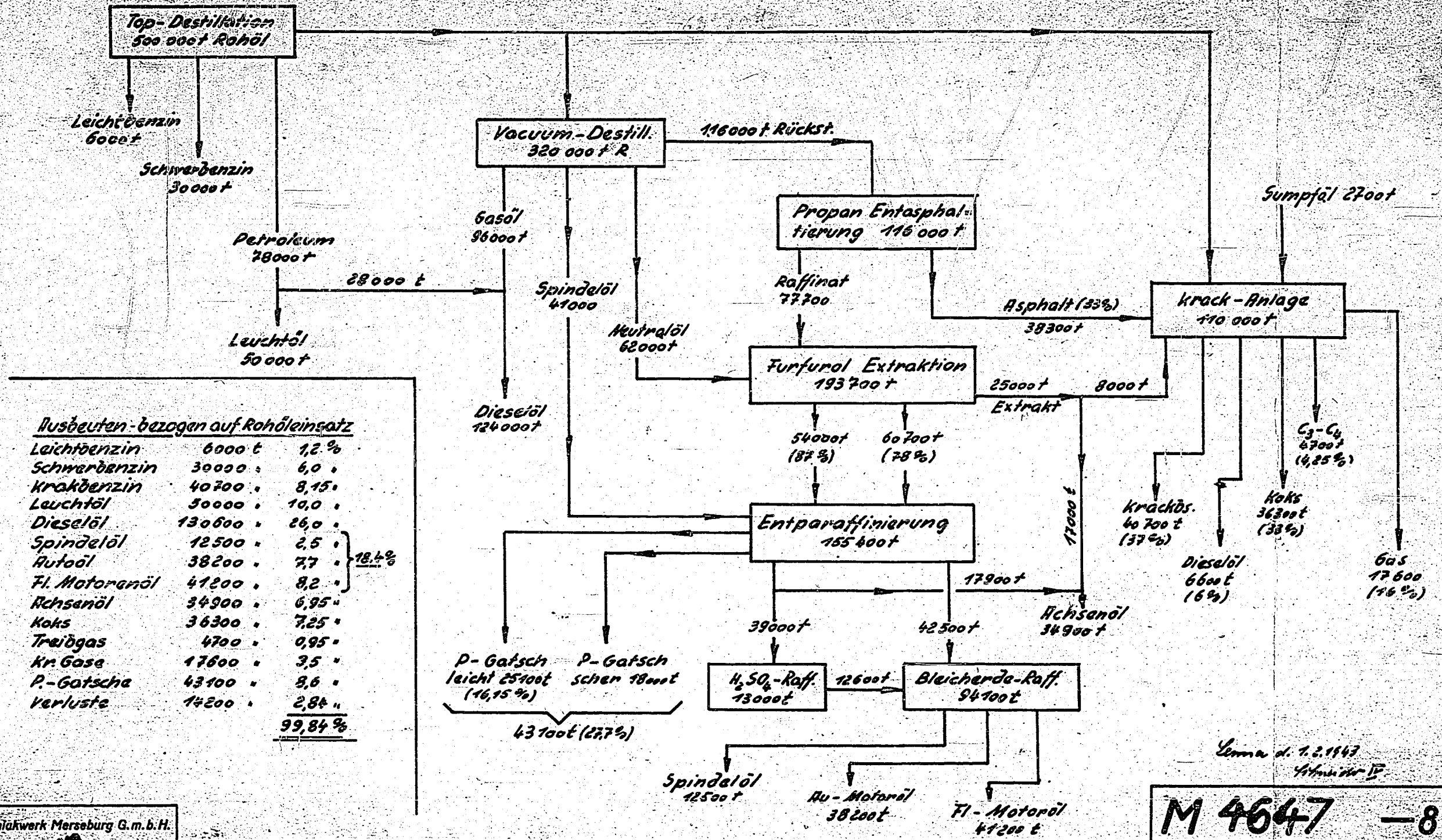
Attachment I

"BROCKHAUS PLAN"

(Material balance and flow diagram of a
refining system manufacturing lubricating
oil from an Austrian crude oil.)

Brockhaus - Plan

zur Verarbeitung von Ostmark-Öl (v. 27.10.42)



Ausbeuten - bezogen auf Rohöleinsatz

Leichtbenzin	6000 t	1,2 %
Schwerbenzin	30000 t	6,0 %
Krackbenzin	40700 t	8,15 %
Leuchtöl	50000 t	10,0 %
Dieselöl	130600 t	26,0 %
Spindelöl	12500 t	2,5 %
Rußöl	38200 t	7,7 %
Fl. Motoranöl	41200 t	8,2 %
Rehsenöl	34900 t	6,95 %
Koks	36300 t	7,25 %
Treibgas	4700 t	0,95 %
Kn. Gase	17600 t	3,5 %
P-Gatsche	43100 t	8,6 %
Verluste	14200 t	2,84 %
		99,84 %

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Zeichn. d. 7.2.1943
H. Brockhaus

M 4647

— 8

DIN A 3

Betrieb:

Brockhaus - Plan

Fachgruppe:

Bau-Nr.

Attachment II

"Über das Prinzip der Schmieröl - Mischpolymerisation"

(J. G. Leuna Aktennotiz of 12 January 1942)

Leuna - Werke, den 12. Januar 1942

A k t e n n o t i s

über das Prinzip der Schmieröl - Mischpolymerisation

Das Prinzip des Mischpolymerisationsverfahrens besteht in der gemeinsamen Reaktion natürlicher und synthetischer Schmieröl - KW. Als Ausgangsmaterialien dienen einerseits die Schmierölfractionen der Erdöle und andererseits, die synthetischen Polymerisate des Äthylens bzw. die der Paraffinrassprodukte. Wichtig für das Gelingen der Reaktion ist, einmal eine praktisch vollständige Entfernung der Asphalte, Harze und Paraffine aus der natürlichen Schmierölfraction und zum anderen, die Verwendung der synthetischen Polymerisate im unmittelbaren aluminiumchloridhaltigen Entstehungs-Zustande. Die Schmierölfraction, welche mittels einer Vacuum - Destillation aus dem Erdöl herausgeschnitten wird, erfährt normalerweise den folgenden Aufarbeitungsgang:

- 1). Die rohe Schmierölfraction wird mit Hilfe von flüssigem Propan entasphaltiert und entharzt.
- 2). Die so vorgereinigte Schmierölfraction wird entparaffiniert mit Hilfe der bekannten Lösungsmittel - Verfahren: Propan, Benzol - Aceton oder Äthylenchlorid.
- 3). Die so von Asphalten, Harzen und Paraffinen befreite Schmierölfraction wird mit Hilfe eines selektiv wirkenden Lösungsmittels wie z.B. Phenol oder Furfurol extrahiert. Hierbei sollen olefinische und aromatische KW. herausgenommen werden, da diese aber ihrerseits als Lösungsmittel für naphthenische und paraffinische KW. wirken, so wird ein Extrakt erhalten, indem alle vier KW - Arten enthalten sind. Die Menge des Extraktes richtet sich nach der gewünschten Qualität des Endproduktes und nach der chemischen Zusammensetzung des angewandten Erdöles. Für die deutschen Paraffinischen Schmieröle beträgt die Extraktionsmenge wenn man auf Autoöle arbeitet etwa 10 - 20 % und wenn man auf Flugmotorenöle arbeitet 30 - 40 % der angewandten nach 1) und 2) vorbehandelten Schmierölfraction.

Bei dem Verfahren der Mischpolymerisation fällt der Arbeitsgang 3, die Extraktion fort. Will man jetzt ein Flugmotorenöl herstellen, so verbleiben die genannten 30 - 40 % Extrakt-KW in der nach 1) und 2) vorbehandelten Schmierölfraction. Diese wird auf etwa 100 - 120° erwärmt und nun in einem drucklosen Rührkessel zusammengebracht mit dem unmittelbar aus dem Reaktionsautoklaven mit der gleichen Temperatur austretenden $AlCl_3$ - haltigen Äthylen-Rohpolymerisat. Beide Produkte werden ca. 3 - 4 Stunden bei der angegebenen Temperatur miteinander verrührt.

- 2 -

Dabei treten die Olefine und die aromatischen KW. der natürlichen Schmierölfraktion unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids in Reaktion mit den Polymerisaten des Äthylens. Das erhaltene Mischpolymerisat wird dann in der gleichen Weise aufgearbeitet wie sonst das reine Äthylenpolymerisat. Das anzuwendende Gewichtsverhältnis der natürlichen Schmieröl - KW. zu Äthylenpolymerisat beträgt 1 : 1 bei der Herstellung von Flugmotorenölen und 2 : 1 bzw. 3 : 1 wenn man Autoöle herstellen will. Motorisch zeigt ein Flugmotorenöl - Mischpolymerisat gegenüber einer physikalischen Mischung aus gleichen Teilen von fertigem Äthylenpolymerisat SS 906 und einem in der üblichen Weise mittels Extraktion gereinigten Mineral - Schmieröles den folgenden Vorteil:

SS 906 + Schmierölraffinat	1 : 1	13 Stunden Laufzeit
Mischpolymerisat	1 : 1	18,5 " "

Das Mischpolymerisationsverfahren bringt also nicht nur eine bessere Ausnutzung der natürlichen Schmierölbasis, sondern auch noch ein qualitatives höherwertiges Endprodukt.

M. Loh

Attachment III

"Mischpolymerisation von SS-Ol mit Mineralol"

(I. G. Leuna - 1 February 1943)

Zorn & Zorn

Ammoniakwerk Herseburg
Dr. Metzger
No 127

Leuna Werke, den 1. Februar 1943

Vertraulich!

Mischpolymerisation von SS-Öl mit Mineralöl.

Zu überprüfen waren die Verhältnisse bei der Mischpolymerisation von rohen Äthylenpolymerisaten mit Mineralöl vor allen in Hinsicht auf die quantitative Seite der Reaktion. Die Qualität der erhaltenen Öle und ihre Brauchbarkeit als Flugmotorenschmieröle ist Gegenstand noch laufender Untersuchungen. Als Mineralölkomponente stand ein ohne Schwefelsäure-Vorbehandlung entparaffiniertes und durch Propan entsphaltiertes, aber nicht durch Extraktion raffiniertes Mineralöl-Destillat (Schmieröl-Destillate 1 - 3) aus einer Haaskirchener Grube zur Verfügung, das die folgenden Kennzahlen aufweist:

d 20	=	0.915	Flammpunkt	220°
v 20	=	53.3 °E	Stockpunkt	- 18°
38	=	15.46 °E	S.Z.	= 0.28
50	=	7.93 °E	V.Z.	= 1.23
99	=	1.826 °E	Verkokung	
vj	=	54.5	n.Conradson	1.09 %

Die Reaktion wurde in enger Anlehnung an ältere Versuche von Dr. Zorn und Dr. Haag in Oppau folgendermassen durchgeführt: In einem Autoclaven wurde auf die übliche Weise Äthylen polymerisiert. Nach beendeter Polymerisation wurde das gesamte noch 110° heiße Rohprodukt in das auf 90 - 150° erhitzte Mineralöl unter Rühren eingebracht und das Gemisch 3 Stunden unter Rühren auf Reaktionstemperatur gehalten. Zur Prüfung des reinen Äthylenpolymerisates auf seine Kennzahlen mußte vor der Mischung eine kleine Probe entnommen und aufgearbeitet werden, was bei der Ausbeute-Berechnung zu berücksichtigen war.

In Folgenden sind einige Ansätze aufgeführt; die Bedeutung und Bildung der in den einzelnen Kolonnen genannten Zahlen wird anschließend erläutert.

Einsatz in kg		Ausbeute	kg	Einsatz z. Mischpolymerisation			Ausbeute	
1. Vorlauf	2. AlCl ₃	3. SS-Polymerisat	4. SS-Analysenprobe	5. Roh-Äthylenpolymerisat	6. Mineralöl	7. Gesamt	8. Rohöl	9. Schlamm
8	1.4	35.4	1.1	34.3	21.0	55.3	49.3	6.0
8	1.4	34.7	1.1	33.6	21.0	54.6	49.2	5.4
8	1.4	33.5	0.9	32.6	20.0	52.6	47.2	5.4
8	1.4	35.3	0.8	35.0	20.0	55.0	49.0	6.0
32	5.6	139.4	3.9	135.5	82.0	217.5	194.7	22.8

Gewichtsmäßig bestimmt wurden die Zahlen der Spalten 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9. Die Werte der anderen Spalte sind auf folgende Weise errechnet:
Spalte 5 aus Gesamtausbeute 7 - Mineralöleinsatz 6.
Spalte 3 aus Spalte 5 + Analysenprobe 4.
Aus Spalte 3 + (1 + 2) ergibt sich das gesamte verarbeitete Äthylen zu 101.8 kg

Das in Einsatz zur Mischpolymerisation enthaltene Äthylen errechnet sich proportional aus Gesamtäthylen \times Spalte 5 zu 98,9 kg, der Vorlauf entsprechend zu $52 \times \frac{135,5}{139,4} = 31,1$ kg, $AlCl_3$ zu $5,6 \times \frac{135,5}{139,4} = 5,45$ kg.

Das rohe Reaktionsprodukt wurde zur weiteren Aufarbeitung heiss abgelassen und während 12 Stunden absitzen lassen, wodurch der Kontaktschlamm sich als schwere asphaltartige Masse abscheidet und leicht vollständig abgetrennt werden kann. Das überstehende saure Rohöl wurde mit 0,5 % Methanol verrührt, durch 2 % gelöschten Kalk neutralisiert, und durch eine Filzpresse gedrückt. Die Ausbeute betrug übereinstimmend bei mehreren Ansätzen im Labormaßstab und im 100 kg-Ansatz 96 % neutrales Rohöl. Bei anschließender Vakuumdestillation betrug der Rückstand in allen Fällen durchschnittlich 80 % des Einsatzes. Der Raffinationsverlust ist mit höchstens 2 % einzusetzen. Aus den Betriebserfahrungen in der SS-Öl-Anlage Leuna kann die Ausbeute an SS 906 aus Äthylen zu 75 % entnommen werden. Aus 98,9 kg Äthylen hätten also 74,2 kg SS-Öl hergestellt werden können.

Aus den durchgeführten Versuchen ergibt sich folgendes Fließschema:

21
Äthylen-Polymerisation

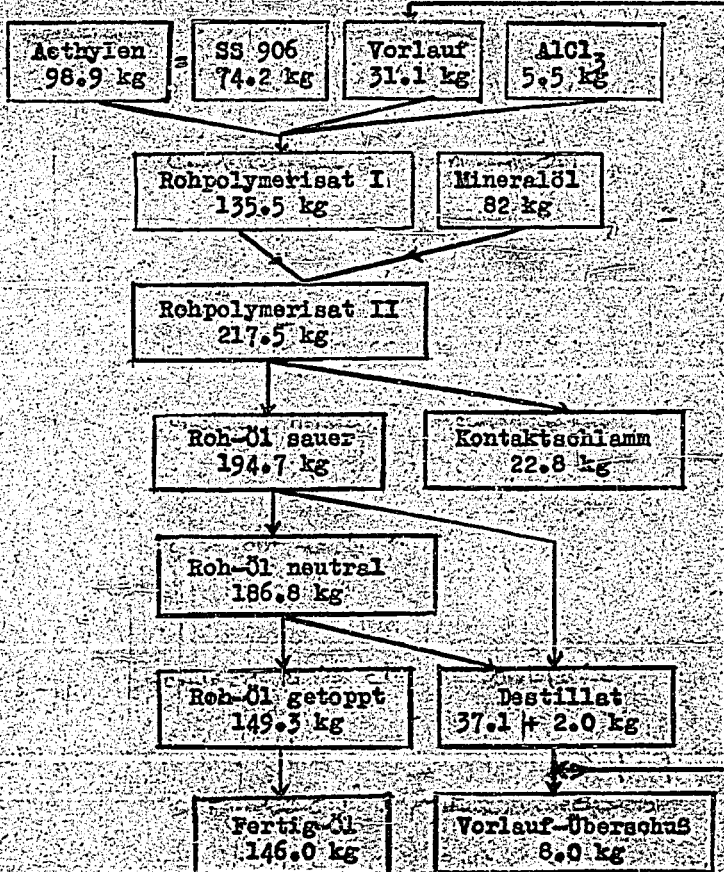
Misch-Polymerisation

Schlammabtrennung

Neutralisation (96%)

Destillation (80%)

Raffination (98%)



Das Endprodukt setzt sich zusammen aus 74,2 kg aus SS-Öl = 50,8 %
und 71,8 kg aus Min.Öl = 49,2 %, die beiden Komponenten waren in diesem Falle praktisch 1 : 1 eingesetzt.

Bei Verwendung von Äthylen zur Mischpolymerisation ist zu berücksichtigen, dass dabei anstelle des R-Öls in Höhe von 7 % des fertigen SS-Öls ein Asphalt anfällt, z.B. durch Schwelung verarbeitet werden muss und keine Schmierstoffe mehr ergibt.

Die gefundenen Ausbeutezahlen werden durch Großversuche im Betrieb He 126 noch überprüft werden.

Die Prüfung der Öle auf ihre motorische Eignung ist noch im Gange. Über die Kennzahlen des Mischpolymerisates im Vergleich zu denen des reinen SS-Öls, die aus den entnommenen Analysenproben stammen, unterrichtet die folgende Zusammenstellung:

	SS 906 (Ansatz N 865,866)	Mischpolymerisat (MP 10-12)	
V 38	86.7	85.0	34.85
99	5.69	5.66	3.11
VJ	109.5	109.3	108
Flp.	224°	206°	221°
Stp.	- 34°	- 30°	- 30°
Dichte	0.855		0.870

Der Verkokungstest nach Conradson schwankt noch, wird aber nach endgültiger Ausarbeitung der Verarbeitung 0.15 nicht überschreiten.



Attachment IV

"Herstellung von Flugmotorenöl durch Mischpolymerisation"

(I. G. Leuna Bericht of 29 March 1943)

Geheim!

1. Dies ist ein Schutzdokument im Sinne des § 39 HGB.
2. Die Inhalte sind ausschließlich bei Bedarf als "Einfachlesen" zu betrachten.
3. Nachsichtnahme ist nur nach Genehmigung des Abteilungsleiters gestattet.

B e r i c h t.

Herstellung von Flugmotorenöl durch Mischpolymerisation.

Zu den bisher ausgeübten Verfahren zur Herstellung von Flugmotoren-Schmieröl,

- 1.) vollständig aus Mineralöl durch geeignete Aufarbeitung des Erdöles,
- 2.) Mischung einer durch geeignete Verfahren aus Erdöl aufgearbeiteten Verdünnungskomponente mit einem synthetisch erzeugten hochviskosen Öl, z.B. SS 906 im Verhältnis 1 : 1 tritt,
- 3.) die Mischpolymerisation von rohem SS-Öl mit einer entsprechend vorbehandelten Mineralölfraction, die direkt zu gebrauchsfähigem Öl führt.

Im folgenden wird dieses Verfahren, das von Dr. Zorn schon im Jahre 1930 mit Rohpolymerisaten aus Paraffinackprodukten ausgeführt wurde, beschrieben und seine Vorteile in qualitativer und quantitativer Hinsicht aufgezeigt.

Mineralisches Ausgangsmaterial:

Die zur Mischpolymerisation anzuwendende Mineralölfraction muß einen Flammpunkt über 225° aufweisen und entparaffiniert sein. Durch selektive Lösungsmittelextraktion brauchen nur sehr geringe Mengen an Extraktölen, beispielsweise 6 % aus ostmärkischen Öl entfernt werden, während für die Herstellung der eingangs erwähnten Öle und Mischöl eine Extraktion von mindestens 25 %, sehr oft darüber erforderlich ist. Zum Zwecke der Mischpolymerisation kann somit ein hoher Anteil dieser sonst extrahierten Stoffe im Mineralöl verbleiben, die im Verlauf der Reaktion teils in wertvolle Schmieröle umgewandelt, Teils mit $AlCl_3$ ausgeschieden werden. Daher hat die Mischpolymerisation eine wesentliche Einsparung an wertvollem Mineralöl zur Folge.

Verfahren:

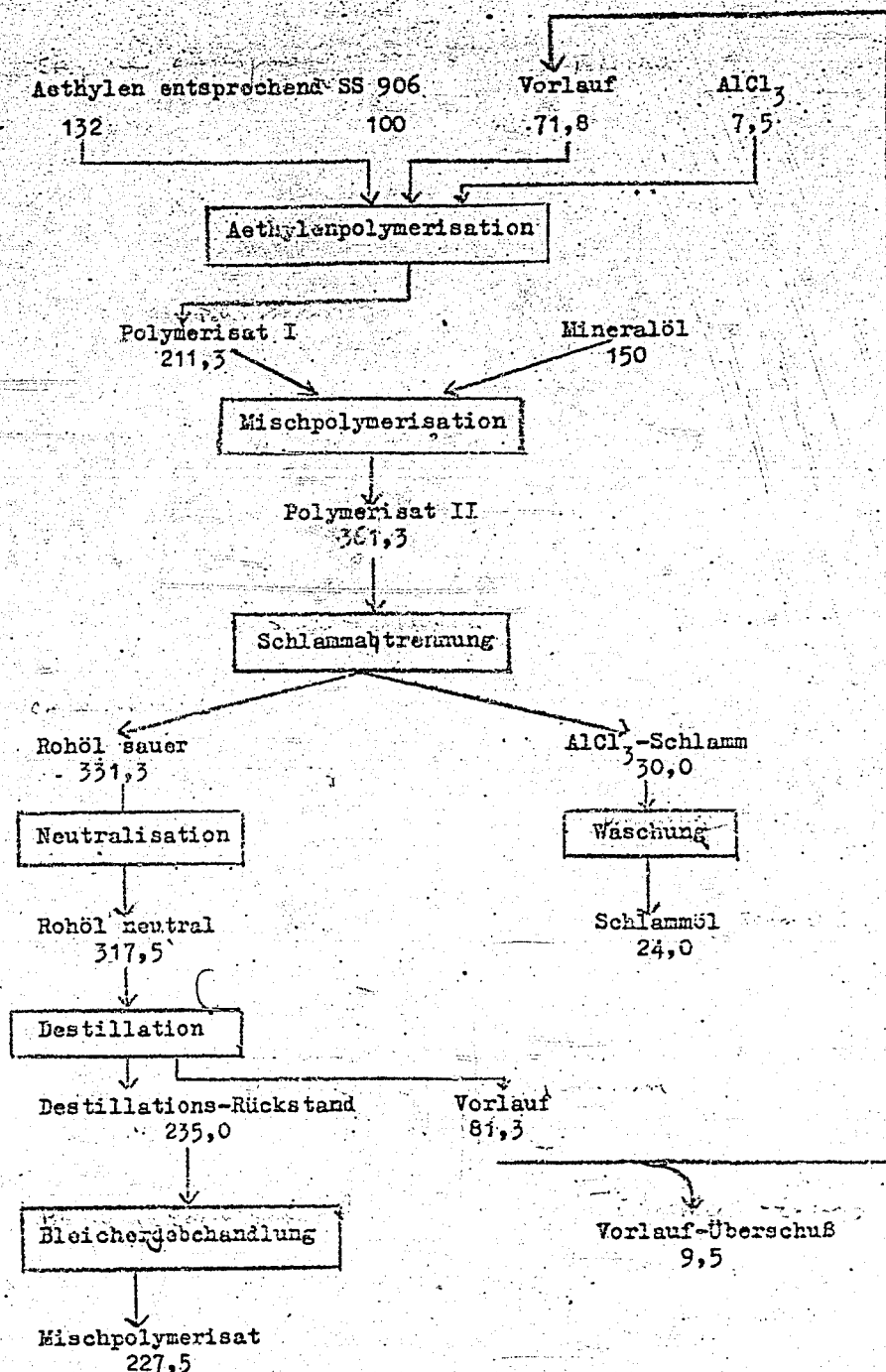
Aethylen wird, wie bei der Herstellung von SS-Öl üblich, polymerisiert und in das vorgeheizte Mineralöl eingeführt und damit verrührt, wobei auf ein Teil zu verwendendes reines SS-Öl 1,5 Teile Mineralöl eingesetzt werden.

Nach beendeter Reaktion wird nach ca. 2stündigem Absetzenlassen die Hauptmasse des Schlammes abgelassen, während der Rest in einer Schälentrifuge entfernt wird. Aus dem Schlamm wird durch Auswaschen mit Wasser bei Gegenwart eines Lösungsmittels das Aluminiumchlorid entfernt und eine schwarze, asphaltähnliche, noch weiche Masse erhalten, das sogenannte Schlammöl. Ein zur Achsenöl-Herstellung brauchbares R-Öl wird hier nicht erhalten. Die Verwendbarkeit des Schlammöles ist noch in der Prüfung auf dem Kautschuk und Lackgebiet. Das schlammfreie noch saure Rohöl wird durch Verrühren mit Kalkhydrat neutralisiert, das letztere über Filterpressen entfernt, während das neutrale Rohöl getoppt und der Destillationsrückstand einer abschließenden Bleicherdebehandlung unterworfen wird.

Das Verfahren ist aus dem Fließschemen 1 und 2 ersichtlich. Im besonderen zeigt das Schema 2, dass die bei der Verarbeitung von 100 000 Jato Erdöl erhaltene Mischpolymerisationskomponente gerade ausreicht, um das in der SS-ÖL-Anlage Heydebreck erzeugte SS-Öl auf Mischpolymerisationsöl zu verarbeiten.

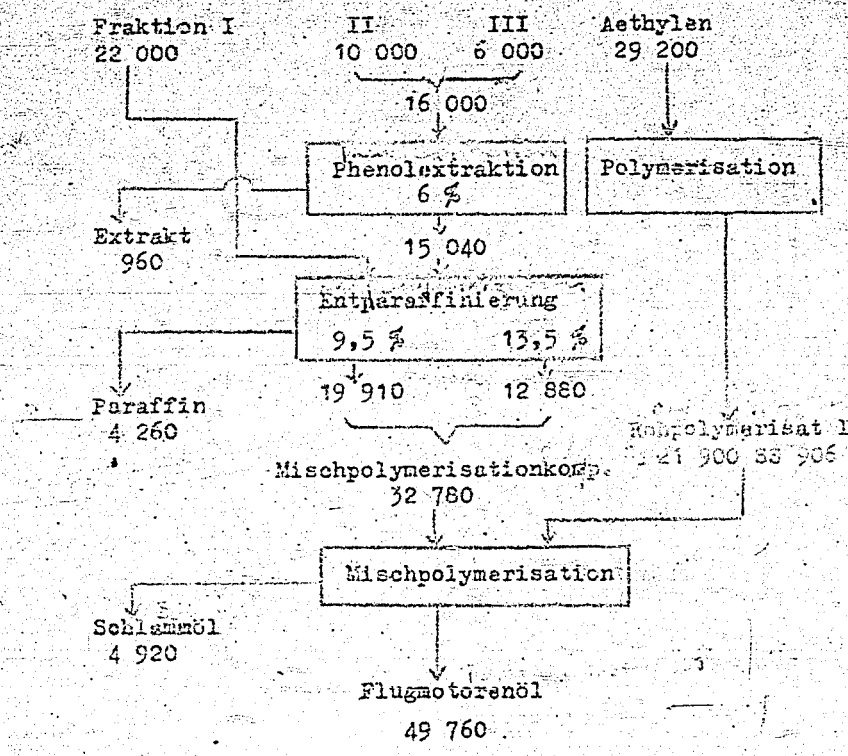
POOR
COPY

FlieBscheina 1

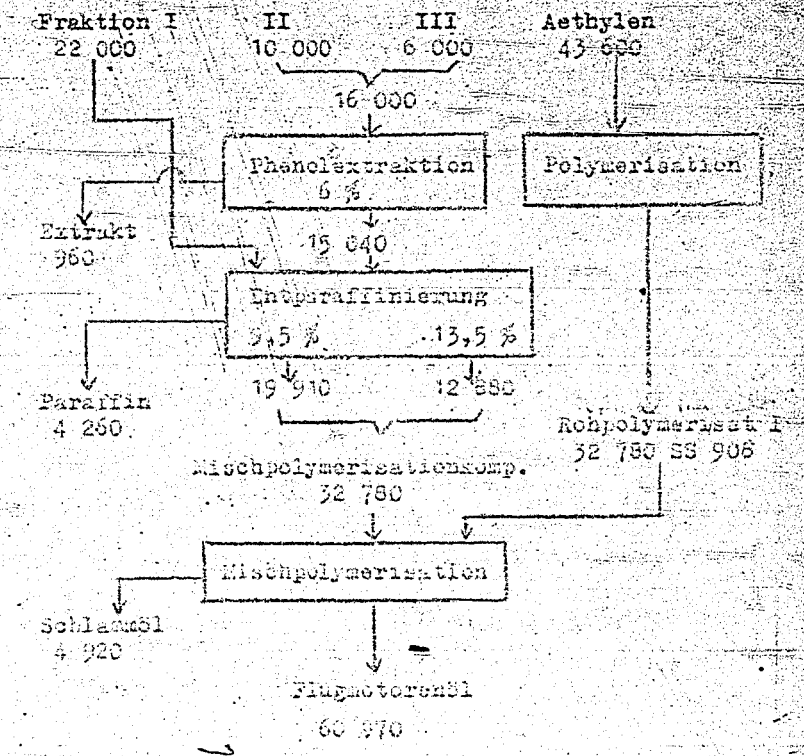


POOR
COPY

Fließschema II



Fließschema III



POOR
COPY
KODAK

Die dem Schema zugrunde liegenden Versuche sind im Maßstabe von 200 kg im Versuchsbetrieb und von 4 t im Großbetrieb durchgeführt worden.

Den wechselnden Viskositäten des SS 900-Öles und des Minöles vermag sich das Verfahren anzupassen durch die Wahl verschiedener Mengenverhältnisse. In dem Schema I ist der Fall Synthese-Öl : Minöl wie 1 : 1,5, im Schema III der Fall 1 : 1 dargestellt. Hier steigt, die aus 100 000 Jato Erdöl erhaltliche Menge Fertig-Flugmotorenöl auf 60 970 t an.

Öl-Analyse:

Die zu den genannten Versuchen benützte Mineralölfraction entstammte ostmärkischem Rohöl, Vacuumfraktion 1, 2, 3. 2 und 3 waren mit Propan entarzt, die Mischung 1 - 3 sodann mit Aethylenchlorid entparaffiniert. Wie der Verkockungstest zeigt, ist nur sehr wenig Asphalt entfernt worden. Bei Extraktion von 6 % durch Phenol ist mit noch besseren Werten und besserer Verarbeitung zu rechnen.

	Dichte	E ₅₀	E ₉₉	VJ.	Flp.	Stp.	Verkokgz.
Minöl-Mischpolymerisationskomponente	0,915	7,93	1,83	55	220	- 18	-
SS 970 r (Rotring)	0,874	18,50	3,11	106	230	- 30	0,20
Mischpolymerisat	0,878	18,45	3,08	106	230	- 28	0,18

Das zur Mischpolymerisation erhaltene Öl ist somit in seinen analytischen Daten dem z.Zt. benutzten Rotring (SS 970 r) in jeder Richtung gleichwertig.

Motorische Eignung:

Im Technischen Prüfstand Oppau sind bereits eine ganze Reihe Prüfläufe im BMW - Einzylinder gefahren, mit folgendem Ergebnis:

Laufzeit mit Rotring D (Eichöl)	7 Stunden
SS 970 r	12 Stunden
Mischpolymerisat MP r	15 ¹⁵ "

Bei der Verarbeitung von 100 000 t ostmärkischem Rohöl erhält man also je nachdem, ob dieses Rohöl auf Verdünnungskomponente oder auf Mischpolymerisationskomponente verarbeitet wird, die folgenden Mengen an fertigen Flugmotorenölen:

Mischungsverhältnis Minöl : SS 906	A		B	
	Physikalische Mischung t	Mischpolymerisation t	Mischerzeugung durch Mischpolymerisate t	
50 : 50	26 000	60 790	34 970	
60 : 40	21 700	49 760	28 060	

Für die in dieser Tabelle angegebenen Produktionswerte sind die folgenden Ausgangsmaterial-Mengen erforderlich:

Minöl : SS 906	A		B	
	Verdünnungs- komponente	SS 906	Mischpolymerisa- tionskomponente	SS 906
50 : 50	13 000	13 000	32 780	32 780
60 : 40	13 000	8 700	32 780	21 900

POOR
COPY

Man erhält also bei dem Mischpolymerisationsverfahren Fertig-Flugmotorenöle, die, sowohl hinsichtlich ihrer Qualität wie auch in bezug auf die mengenmäßige Ausbeute einen Fortschritt gegenüber den nach den bisherigen Verfahren erhaltenen Produkten. Ferner zeigen die beiden obigen Tabellen, daß ganz unabhängig von dem Mischungsverhältnis stets das Mischpolymerisationsverfahren eine erheblichen Mehrerzeugung an Fertig-Flugmotorenölen ergibt.

Im Folgenden soll nun untersucht werden, wie sich der Schmierölerzeugungsplan der I.G. durch die Einführung der Mischpolymerisation ändert. Dieser Plan sah bisher die folgenden Produkte vor:

	SS 906	E-Achsenöl	Esteröle
Leuna I.	10 000	700	4 000
Leuna II	7 500	520	
Schkopau	10 000	700	2 500
Heydebreck I	22 000	1 540	
Heydebreck II	10 000	790	
Moosbierbaum	4 000	280	
Oppau	2 000	140	
Auschwitz	-	-	4 000
	65 500	4 580	10 500

Für die Umgestaltung dieses Planes durch die Einschaltung des Mischpolymerisationsverfahrens war leitend die Forderung der Gebechen nach einem möglichst geringem Eisenbedarf. Daher wurde in Leuna von der Einführung des MP-Verfahrens abgesehen, weil hier die vorhandenen Bauten wesentlich hätten erweitert werden müssen. Da ferner in Leuna und Schkopau Esteröle erzeugt werden sollen, so erschien es am zweckmäßigsten, wenn die Leunser SS-Öl-Anlage zusammen mit den beiden Ester-Anlagen für die Herstellung von Spezial-Flugmotorenölen eingesetzt wird.

Auch in Heydebreck II wurde im Hinblick auf die Esterölanlage Auschwitz von der Einführung des MP-Verfahrens vorläufig abgesehen. Auch diese Anlage soll vorerst der Erzeugung von Spezial-Flugmotorenölen dienen.

Diejenigen SS-Öl-Mengen, die in bezug auf die zur Verfügung stehenden Esteröl-Mengen im Überschuß verbleiben, sollen dann weiterhin mit einer mineralischen Verdünnungskomponente (z.B. aus Pressburg) zu Fertig-Flugmotorenölen aufgemischt werden.

Danach verbleiben für die Aufnahme des Mischpolymerisationsverfahrens die folgenden Anlagen:

- 1.) Schkopau
- 2.) Heydebreck I
- 3.) Moosbierbaum
- 4.) Oppau.

Für Oppau ist im gegenwärtigen Augenblick noch kein Beschluß gefaßt. Es besteht hier die Möglichkeit, die Synthese mit der dortigen Minöl-Fabrik zu koppeln. Zunächst wurden für 1, 2 und 3 Baureueferklärungen ausgearbeitet. Dabei wurde eine Mischpolymerisation im Verhältnis; Synthese : Minöl wie 40 : 60 zugrunde gelegt.

POOR
COPY

Es ergibt sich nun das folgende Produktionsbild für diese drei Anlagen:

	Erforderliche Komponente SS 906	Minöl-Komponente	Fertiges MP-Flugmotorenöl	Schlammöl	Achsenöl-Ausfall
Schkopau	10 000	15 000	22 750	2 250	- 700
Heydebreck I	22 000	33 000	50 050	4 750	- 1 540
Moosbierbaum	4 000	6 000	8 000	900	- 280
	36 000	54 000	80 800	8 100	- 2 520

Nach Fließschema 1 geben:

100 Tl. SS 906 \rightarrow 227,5 Tl. Mischpolymerisate, dafür sind erforderlich 150 Tl. mineralischer Komponente = 458 Tl. Rohöl. Dementsprechend sind für 200 Tl. Mischpolymerisat 136 Tl. mineralische Komponente = 423 Tl. Rohöl erforderlich.

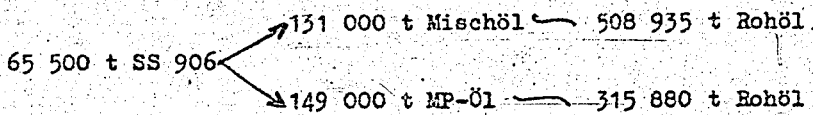
Werden 100 Tl. SS 906 wie bisher mit Verdünnungskomponente 1 : 1 gemischt, so erhält man 200 Tl. Mischungsöl. Hierfür sind 100 Tl. mineralische Komponente erforderlich. Legt man für diese eine Duosol-Verfahrens-Ausbeute von 13 000 t Verdünnungskomponente aus 100 000 t Rohöl zugrunde, so ergibt sich für 200 Tl. Mischungsöl eine Rohölforderung von 777 Tl.

Nach dem eingangs aufgestellten SS 906 Erzeugungsplan sollen 65 500 t SS 906 erzeugt werden.

65 500 t SS 906 = 131 000 t Mischöl 65 500 Duosol-Verdünnungsöl = 508 935 t Rohöl.

Würde man diese SS 906-Menge auf Mischpolymerisate verarbeiten, so würde man $655 \times 227,5 = 149 000$ t MP-Öl erhalten, also 18 000 t Fertig-Flugmotorenöl mehr aus der gegebenen Syntheseöl-Kapazität. Dafür werden $149 000 \cdot 0,69 = 102 810$ t mineralische Komponente = 315 880 t Rohöl benötigt.

Zusammengefaßt ergibt sich das folgende Bild:



Das I.G.- Schmieröl - Produktionsprogramm wird dann wie folgt aussehen:

	MP - Öl	Mipoko	SS 906	Verd.Komp.	Schlamm- öl	Achsenöl
Leuna I	-	-	10 000	10 000	-	700
Leuna II	-	-	7 500	7 500	-	520
Schkopau	22 750	15 000	-	-	2 250	-
Heydebreck I	50 050	33 000	-	-	4 950	-
Heydebreck II	-	-	10 000	10 000	-	700
Moosbierbaum	9 100	6 000	-	-	900	-
Oppau	-	-	2 000	2 000	-	140
	81 900	54 000	29 500	29 500	8 100	2 060

POOR
COPY

Zusammenfassend ergeben sich nun die beiden folgenden Produktionspläne:

	Plan I	Plan II
MP-Öl	-	81 900
Mipoko	-	54 000
Rohöl	-	173 000
SS 906	65 000	27 000
Verd. Kemp.	65 000	27 000
Rohöl	508 935	209 800
Schlammöl	-	8 100
Achsenöl	4 580	4 560
<hr/>		
Gesamt Fertig-Flugöl	131 000	135 900
Gesamt Rohöl-Bedarf	508 935	382 800

Die Erzeugung der im obigen Plan II vorgesehenen 54 000 Mipoko soll in einer neu zu errichtenden Raffinerie in Moosbierbaum in einer Menge von 35 000 Jato aus 100 000 t Rohöl und bei der Apollo in Pressburg in einer Menge von 21 000 Jato erfolgen.

Wenn im Frühjahr 1944 die Phenolextraktionsanlage bei der Apollo in Betrieb kommt, ist dort die Erzeugung um 21 000 t Mipoko ohne weiteres möglich. In Moosbierbaum soll mit Hilfe von Apparaten aus den französischen Raffinerien eine Verarbeitungsanlage für etwa 100 000 t Rohöl errichtet werden. Diese Anlage wird projektiv unter sehr strenger Einhaltung der Forderung nach einem geringsten Eisenbedarf, aber Aufbau und Anordnung der einzelnen Fabrikationen wird so gestaltet, dass ein Ausbau und eine Vergrößerung jederzeit wiederum mit den geringsten Eisenmengen möglich ist.

Zunächst ist nur die Herstellung von 33 000 t Mischpolymerisationskomponente geplant. Hierzu dienen die Schmierölfractionen 1, 2 und 3. Auf die Verarbeitung der Schmierölfraction 4, auf Heißdampfzylinderöl, wird aus Gründen der Eisensparung vorerst verzichtet. Diese Fraction kann entweder zur weiteren Verarbeitung nach der Apollo gesandt werden, oder sie kann im Destillationsrückstand verbleiben. Dieser Rückstand soll nach dem Hydrierwerk Pölitze gesandt werden, um dort auf Benzin und Dieselöl verarbeitet zu werden in der vorhandenen Anlage.

Es werden in Moosbierbaum vorerst die folgenden Anlagen aufgestellt:

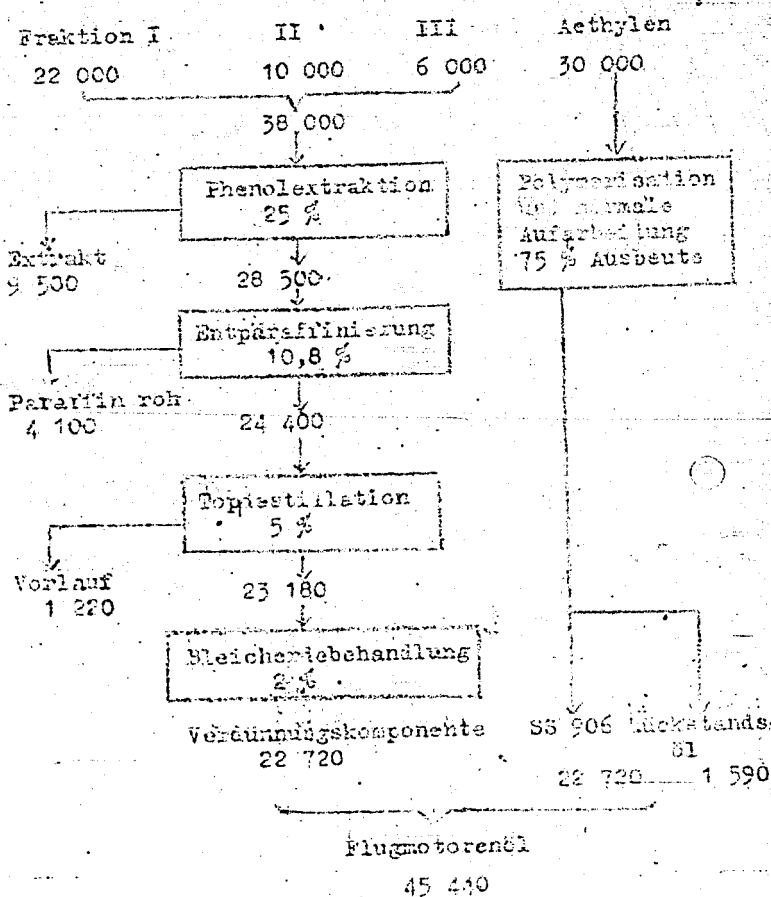
- 1.) Eine kombinierte Top- und Vacuumdestillations-Anlage, System Foster-Wheeler komplett aus der französischen Raffinerie Gravenschen. Kapazität 100 000 Jato.
- 2.) Eine Phenolextraktions-Anlage aus der Raffinerie Port Jérôme. In dieser Anlage muß der Extraktionsturm neu hergestellt werden.
- 3.) Eine Dichloräthylen-Entparaffinierungsanlage der Raffinerie Port Jérôme.

Die Verarbeitung der Benzin- Leicht- und Gasölfraction soll in den Apparaturen der HP-Anlage erfolgen. Das gewonnene Rohparaffin soll ebenfalls vorerst bei der Apollo auf Reiparaffin verarbeitet werden. Tanklager, Rohrbrücken, Rohrleitungen, Pumpen u.a.m. sollen in weitestgehendstem Maße der französischen Raffinerie Port Jérôme entnommen werden.

POOR
COPY

EASTMAN

Fließschema IIa



POOR
COPY

Sachtrag zu dem Bericht " Herstellung von Flugmotorenöl
durch Mischpolymerisation vom 29.3.1943

In dem vorigen Bericht ist für die bei der physikalischen Mischung erforderliche Verdünnungskomponente eine Ausbeute von 13 % bezogen auf Rohöl angenommen worden. Diese Ausbeute entspricht dem Luosol - Verfahren.

Wenn es nun gelingt die Ausbeute an Verdünnungskomponente so zu steigern, wie es das beiliegende Schema 2a zeigt, dann ergeben sich im Vergleich zur Mischpolymerisation die folgenden Werte:

aus 100 000 t ostmärkischem Rohöl werden erhalten:

Mischungsverhältnis Minöl : Synthese	A	B	Vehrerzeugung durch Mischpolymerisation	
	Physikalische Mischung t	Mischpolymeri- sation t	t	%
50 : 50	45 440	60 970	15 530	34
60 : 40	57 900	49 760	11 960	32

Hierfür sind die folgenden Ausgangsstoffe erforderlich:

Minöl : SS 906	A		B	
	Verdünnungs- komponente	SS 906	Mikopo	SS 906
50 : 50	22 720	22 720	32 780	32 780
60 : 40	22 720	15 180	32 780	21 900

Auch hier zeigt sich, dass ganz unabhängig von dem Mischungsverhältnis stets das MP - Verfahren aus einer gegebenen Rohölmenge (100 000 t) eine Mehrezeugung an fertig-Flugmotorenölen von etwa 30% ergibt.

Anderes wird das Bild, wenn man in der Betrachtung, jetzt von einer gegebenen SS 906-Menge ausgeht, wie es auf S. 4 des obigen Berichtes geschehen ist.

Für 100 Tl. Verdünnungskomponente sind nun nicht 777 Tl. sondern nur 441 Tl. Rohöl erforderlich. Jetzt ergibt sich für die Verarbeitung der 65 500 t SS 906 das folgende Bild:

	Plan I	Plan II
MP - Öl	-	81 900
Mikopo	-	54 000
Rohöl	-	173 000
SS 906	65 500	27 000
Verd.komp.	65 500	27 000
Rohöl	288 855	119 698
Schlammöl	-	8 100
Achsenöl	4 560	4 560
Gesamt fertig-Flugöl	131 000	135 900
Gesamt Rohöl-Bedarf	288 855	292 698

**POOR
COPY**

2
A
1.2

Jetzt ist die Herzerzeugung von 4 900 t Fertig-Flugmotorenöl nicht mehr mit einer gleichzeitigen Einsparung von Rohöl verbunden, sondern der Rohölbedarf ist in beiden Fällen praktisch gleich. Es bleibt aber wichtig, die qualitative Überlegenheit des MP - Öles und seine wirtschaftliche Überlegenheit. Da zur Zeit die Verdünnungskomponente in dieser hohen Ausbeute und in der erforderlichen Menge nicht beschafft werden kann, ist es richtig das MP - Verfahren zu bauen.

POOR
COPY

Attachment V

"Das "Äthylen-Schmieröl-Verfahren"

(I. G. Leuna Dr. H. Zorn report of 1943)

Teil I.

Entwicklungsarbeiten: 1934. - 1937.

Die Arbeiten über die Polymerisation des Äthylens entwickelten sich aus Arbeiten über die Einwirkung von gasförmigen Olefingemischen in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf über 250° siedende Teerdruckhydrierungsöle, die in den Jahren 1927 - 1929 im Ammoniaklaboratorium Oppau in den Arbeitsgruppen von Dr. Fungo und Dr. Galle von den Herren Dr. Freese und Dr. Zorn bearbeitet wurden. Diese Arbeiten gingen aus von dem Befund Allenets (DRP. 402 990), wonach gasförmige Olefine sehr gut zu flüssigen Kohlenwasserstoff-Gemischen polymerisieren, wenn sie unter Druck in Gegenwart von im Petroläther suspendierten wasserfreien Aluminiumchlorid behandelt werden. An diese Arbeitsweise knüpft Mc Affee (AP. 1 608 329) an und versucht, erstmalig durch Einleiten von Krackgasolefinen in Erdölfractionen in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Schmieröl herzustellen. Er empfiehlt noch, dem Krackgas Wasserstoff zuzusetzen, der die Aktivität des Aluminiumchlorids verlängern soll, in dem er angeblich die Bildung kohlenstoffreicher teeriger Substanzen verzögert. Dieses Mc Affeesche-Verfahren wird von der chemischen Fabrik Weyl & Co. (DRP. 341 686) übertragen auf Steinkohlenteeröl-Fractionen. Analog waren die Oppauer Arbeiten eine Übertragung auf Druckhydrierungsöle.

Die Oppauer Versuche führten im Jahre 1929 zur Errichtung einer halbtechnischen Anlage in Leuna. Die erforderlichen Olefine wurden erhalten durch Dehydrirung von Hydrierungsabgasen in einem auf 800° erhitzten Cowper. Es wurden Gasmaschinenöle erhalten mit den folgenden Eigenschaften:

Spez. Gew. bei 20	0,947°	V.I.	-18°
Visk. bei 20	90,4 E°	m	4,37
" " 38	20,5 "	VP	4,61
" " 50	9,3 "	Flammpunkt	193
" " 99	1,8 "	Stockpunkt	-19
		Kokstest	0,08

Im Jahre 1931 wurden diese Arbeiten aus wirtschaftlichen Überlegungen herans aufgegeben.

Die Verarbeitung gasförmiger Olefine zu Schmierölen wurde 1932 - 1934 noch mehrfach wie erwähnt. Damals beschäftigten wir uns mit der Gasphasenkrackung des Paraffins und versuchten, die dabei neben den flüssigen Krackprodukten zwangsläufig anfallenden gasförmigen Olefine auch in Schmieröle über zu führen. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die Krackgase drucklos durch einen mit einem Rührwerk versehenen gläsernen Dreihalskolben, in dem sich in Ligroin suspendiertes wasserfreies Aluminiumchlorid befand, geleitet wurden. Bei

Das Athylen-Schmieröl-Verfahren.

Seine Entwicklung und technische Durchführung
von
Dr. H. Zorn und Mitarbeitern.

In dem vorliegenden Bericht sind im Teil I diejenigen Arbeiten zusammengefaßt, die sich mit der Auffindung und laboratoriumsmäßigen Durcharbeitung der Athylen-Schmierölsynthese befassen. Diese, in Ammoniaklaboratorium Oppau zusammen mit den Herren Dr. Gerhard Hofmann und Dr. Wolfgang Haag in den Jahren 1934 - 1937 durchgeführten Versuchsarbeiten, bildeten die Grundlage für den am 10. 6. 1936 beschlossenen Bau einer halbttechnischen Anlage für die Herstellung von 700 Jato Schmieröl SS 903 in Leuna.

Diese Anlage wurde konstruiert in der MTA Ludwigshafen von Herrn Ober-Ing. Fütterer unter Mitarbeit von Herrn Dr. Laube, der auch in Leuna unter der Leitung von Herrn Ober-Ing. Hasselblatt die Montage dieser Anlage durchführte. Sie wurde im August 1937 im Rahmen der unter der Leitung von Herrn Direktor Dr. Giesen stehenden Organischen Abteilung in Betrieb genommen. Ihr Betriebsführer wurde Herr Dr. Gerhard Hofmann.

Über die Arbeitsweise dieser Anlage und ihr Ausbau zur heutigen Produktionsanlage unterrichtet der zweite Teil dieses Berichtes. An der Gewinnung der in diesem Teil niedergelegten Erfahrungen und Ergebnisse waren unter der Leitung von Herrn Dir. Dr. Giesen die folgenden Herren beteiligt:

Dr. Gerhard Hofmann, Dr. Hermann Metzger, Dr. Paul Hofmann, Dr. Sackmann, Dr. Hanisch, Dr. Laube, Ober-Ing. Hasselblatt, Dipl.-Ing. Mayer.

Auf Grund der in Leuna gemachten Erfahrungen wurde im Jahre 1941 die Errichtung weiterer Athylen-Schmieröl-Anlagen in Schkopau, Heydebreck, Moosbierbaum und die nochmalige Vergrößerung der Leunaer Anlage beschlossen.

Dieser Bericht schließt ab mit dem Abgang des Betriebsführers Herrn Dr. Gerhard Hofmann nach Heydebreck und Übernahme des Leunaer Betriebes durch Herrn Dr. Gericke am 1. 7. 1943.

einer Innentemperatur von +50° setzte die Gasentnahme ein.

Die

Tabelle 1 x)

Datum 1932	Vers. Nr. K. V.	A n s a t z		°C	Dauer st	Krack- gas l	Rest- gas l	Gew. Auf- nahme gr
		Ligroin gr	AlCl ₃ gr					
15.11.	9	200	50	80	3 1/2	151	114	41
3.11.	7	200	50	70	4	153	94	47
28.10.	5	200	50	50	4	150	105	59
1.11.	6	200	50	50	6 1/2	150	103	61
21.12.	12	200	50	40	2 1/4	152	112	59
19.12.	11	200	50	30	4 3/4	150	110	57
11.11.	8	200	5x10	70	5 1/4	156	119	29

zeigt die aufgenommenen Gasmengen. Z.B. wurden beim Versuch Nr. 6 von 150 l Krackgas die durchgeleitet wurden 103 l Restgas erhalten, die dann noch ein zweites Mal durchgeleitet wurden, ohne dass jedoch eine weitere Aufnahme festgestellt werden konnte.

x)

Zu Vers. KV 9: CnH_{2n} im Eingangsgas 53,4 %, im Ausgangsgas 33,35 %

Nach einsetzen der Reaktion ohne weitere zusätzliche Heizung gefahren.

KV 12: CnH_{2n} im Eingangsgas 55,2 %, im Ausgangsgas 35,0 %

KV 8: Das AlCl₃ wurde portionsweise halbstündlich zugesetzt.

Von den im Krackgas enthaltenen Olefinen wird, wie

Tabelle 2

K V 6: <u>Eingangsgas (150 l)</u>		<u>Ausgangsgas (103 l)</u>	
CO ₂	0,00 Vol.-%	0,00 Vol.-%	
O ₂	0,00 "	0,00 "	
CO	0,41 "	0,11 "	
H ₂	3,14 "	4,41 "	
C ₂ H ₄	35,50 "	24,30 "	
C ₃ H ₆	12,10 "	3,79 "	
C ₄ H ₈	4,20 " 52,15%	1,07 " 30,01%	
C ₅ H ₁₀	0,35 "	0,85 "	
CH ₄	23,15 "	31,00 "	
C ₂ H ₆	16,33 "	24,50 "	
C ₃ H ₈	3,67 " 44,22%	7,30 " 65,46%	
C ₄ H ₁₀	1,01 "	1,81 "	
C ₅ H ₁₂	0,06 "	0,85 "	

aufgenommen wurden:

C ₂ H ₄	: 18,3 l = 22,9 gr	ca. 34% des vorhandenen C ₂ H ₄
C ₃ H ₆	: 14,3 l = 26,8 gr	ca. 79% " " C ₃ H ₆
C ₄ H ₈	: <u>5,2 l = 13,0 gr</u>	ca. 87% " " C ₄ H ₈

berechnete Ges. Aufnahme: 62,7 gr
gewogene Zunahme: 61 gr

zeigt, hauptsächlich Propylen und Butylen aufgenommen. Von dem im Krackgas vorhandenen Äthylen wurde nur etwa 1/3 mit polymerisiert.

In der nachstehenden

Tabelle 3

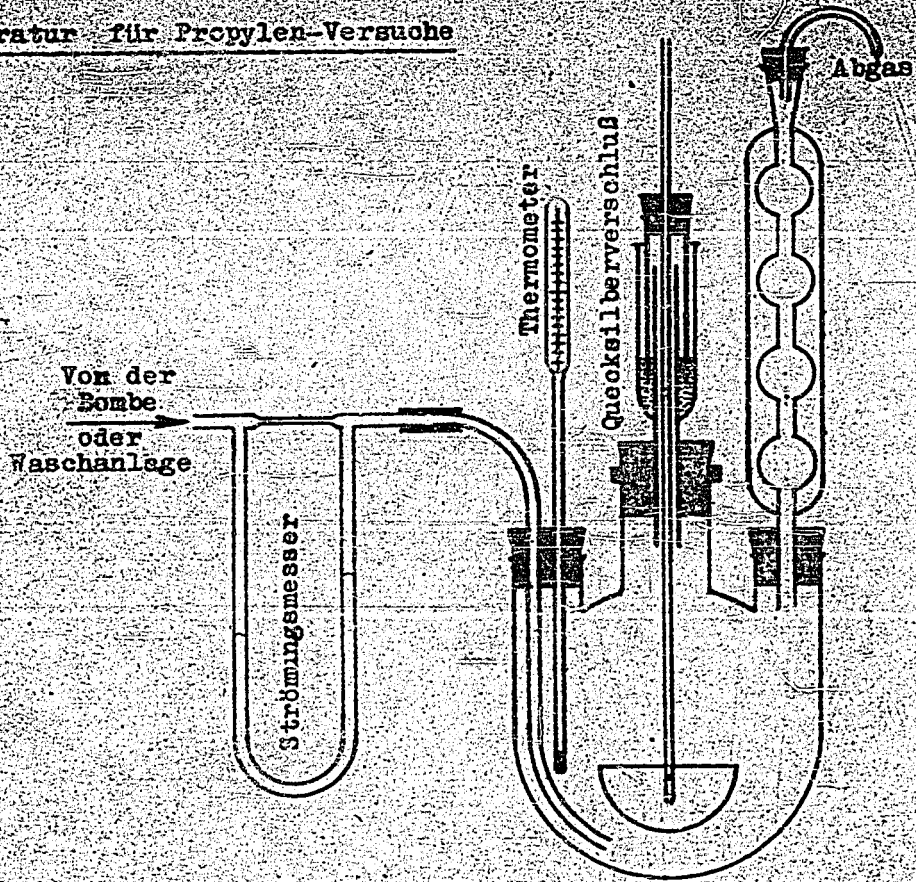
Vers. Nr.	A n s a t z		Druck atü	Dauer st	Gas- menge l/st	t °C	erh. Ges. Prod.		
	Ligroin 1	AlCl ₃ gr					Prod. 170° gr	bei 100° gr	m/m VI
90	7,6	1000	2	16	720	70	2450	1,69	67,4
87	10	1000	2	10	500	80	1920	1,59	39,2
88	10	1000	2	6	400	80	1550	1,49	29,3
89	8,9	1000	2	6	4000	70	1300	1,44	17,2

sind einige Versuchsergebnisse wiedergegeben, die 1934 in einer etwas größeren, unter geringem Überdruck (2 atü) arbeitenden Apparatur erhalten wurden. Sie zeigen, daß man relativ niedrigviskose Öle erhält mit stark schwankenden Eigenschaften (V.I.-Werte). Diese grossen Differenzen veranlassen uns, das Polymerisationsverhalten der reinen Olefine einzeln zu untersuchen.

Die Polymerisation des Propylens.

Wir begannen mit der Untersuchung der Polymerisation des Propylens, weil dieses sehr leicht in reiner Form beschafft werden konnte. Es wurde als reines, 99%iges Gas in Bomben von der Butadien Fabrik Lu 286 bezogen. Gearbeitet wurde in der Weise, wie sie das nachstehende Schema wiedergibt.

Apparatur für Propylen-Versuche



Azobromchemie, Munchen G.m.b.H.

St. 80/7

- 24 -

- 5 -

Das Volumen des Rührkolbens betrug 2 Ltr. Der V_2A -Metallrührer wurde durch einen Quecksilberverschluß eingeführt. Die Rührgeschwindigkeit war bei allen Versuchen gleich und betrug 700 Umdrehungen pro Minute. Das Propylengas wurde auf den Boden des Rührgefäßes geleitet. Wenn in den nachstehenden Tabellen nichts besonderes erwähnt worden ist, so wurde unter den folgenden Bedingungen gearbeitet:

Temperatur 60 - 65°C.

Strömungsgeschwindigkeit 321/Std.

Lösungsmittelmenge 300 gr

Aluminiumchloridmenge 50 gr

Bei dem ersten Versuch, der im Juni 1934 gefahren wurde, diente als Lösungsmittel das Dekalin des Handels. Das damit erhaltene Propylen-Polymerisat zeigte einen VI-Wert von -11,2. Der Versuch wurde wiederholt mit dem beim ersten Versuch benutzten Dekalin und es wurde nun ein Polymerisat erhalten, dessen VI-Wert +1° betrug. Die Eigenschaften des erhaltenen Polymerisates erwiesen sich als abhängig von der Art des angewandten Lösungsmittels, wie die nachstehende Tabelle 4^{x)} zeigt:

Versuchs Nr.	Art des angewandten Lösungsmittels	Viskosität in E°		
		38°	99°	VI
25	Ligroin	51,2	2,54	10,1
46	Petroleum	52,5	2,70	29,7
47	Petroläther	51,2	2,52	5,8
48	Normalbenzin	96,2	3,35	10,7
27	Nitrobenzol	9,28	1,58	28,0
120	Dichlorbenzol	93,2	3,34	16,0
24	Hydriertes Paraffin-crackprodukt siedend von 60 - 130°C	85	3,37	31,4
45	desgl. siedend > 200°C	27,4	2,37	75,0
52	Hartparaffin Schp. 52°	27,5	2,30	65,5
37	gecracktes hydriertes Paraffin- crackprodukt > 200°	78,1	3,39	45,2
142	das Polymerisat von Nr. 45	122	4,26	46,3
124	Propylen-Polymerisationsvorlauf	80,5	3,66	60
70	n-Octan	90,3	3,53	37,4
71	i-Octan	79,5	3,25	29,8
72a	n-Dodekan	100	3,83	45,2
73	i-Dodekan	91,5	3,58	40,0
58	Hydriertes Paraffin-crack- produkt > 150°	28,2	2,32	65,2
58a	von 58 abdestilliertes Lösungsmittel	54,0	2,94	54,0
58b	von 58a " "	74,0	3,41	54,0

x) Die VI-Werte wurden berechnet nach Dean u. Davis: Chem. Ket. Eng. 36, 618 (1929) aus den Viskositäten, die im Vogel-Ossag-Apparat gemessen wurden an dem bei 1 mm Hg über 170°C siedenden Teil des Polymerisates.

Bei Betrachtung dieser Ergebnisse fällt auf, dass bei Verwendung eines KW-Gemisches als Lösungsmittel, dieses um so günstigere VI-Werte ergibt, je höher sein Siedebereich ist. In der Reihenfolge: Petroläther, Ligroin, Petroleum, Hydrierprodukt 60 - 130, Hydrierprodukt 200° steigt der VI-Wert von 5,8 über 10,1; 29,7; 31,4; bis 75,0. Bemerkenswert ist auch das günstige Verhalten des geschmolzenen Hartparaffins. Polymerisate beeinflussen, wie die Versuche 45 u. 142 zeigen, den VI-Wert ungünstig, das zeigt besonders der Vergleich ungebrauchten und einmal benutzten über 200° siedenden Hydrierproduktes: Versuche 58 und 58a. Sehr interessant ist ferner ein Vergleich der Versuche 70 - 75. Hier wurden als Lösungsmittel chemisch reine KW. angewandt und zwar je 2 KW. von gleicher Molekulargröße C₈ und C₁₂, aber verschiedener Konstitution: normale und iso-Verbindung. Man erkennt, dass der VI-Wert des erhaltenen Polymerisates bei den normalen KW. am besten ist und dass er ferner bei den Dodekanen grösser ist als bei den entsprechenden Octanen und bei den n-KW. höher ist als bei den iso-KW.

Die Ursache für die beschriebenen Versuchsergebnisse ist in einer Mitpolymerisation des angewandten Lösungsmittels zu suchen. Gemäss den Arbeiten von Ipatieff^{x)} findet zwischen Paraffinen und Olefinen in Gegenwart von AlCl₃ eine sogenannte „konjunctive“ Polymerisation statt. Und zwar reagieren hierbei die iso-Paraffin-KW. leichter als die n-Verbindungen. Nach den Arbeiten von Dr. Nienburg und Dr. Zorn, Lab. Ber. 1570 v. Am. Labor Oppau, ist der VI-Wert eines KW. bei einer gegebenen Molekülgröße umso höher, je weniger stark verzweigt das KW-Molekül ist und wenn es verzweigt ist, dann ist der VI-Wert umso höher, je länger die Seitenketten sind. Daher steigt der VI-Wert in der obigen Lösungsmittel-Reihenfolge vom Petroläther zum über 200° siedenden Hydrierprodukt und vom n-Okтан zum n-Dodekan und er nimmt ab beim Übergang von n-KW. zu i-KW., da hierdurch die Verzweigung der C-Kette des Polymerisates verstärkt wird; desgl. nimmt er ab bei der Verwendung von Polymerisaten (Vers. 142) und bei mehrfach gebrauchten Lösungsmitteln (58a u. b), da diese verzweigte KW. enthalten.

Im Nachfolgenden soll nun gezeigt werden der Einfluss von: Gasströmungsgeschwindigkeit, angewandte AlCl₃-Menge, angewandte Lösungsmittelmenge und angewandte Temperatur auf die Qualität der erhaltenen Propylen-Polymerisate. Alle Versuche wurden mit dem gleichen Lösungsmittel durchgeführt, nämlich einer über 125° siedenden Fraktion von hydriertem Paraffin-crackprodukt und zwar war diese in den vorangegangenen Versuchen bereits einmal benutzt worden und durch Fraktionierung und Reinigung wiedergewonnen.

Die

Tabelle 5a: Änderung der Gasströmungsgeschwindigkeit.

Vers. Nr.	Lösungsmittelmenge cm ³	Temp. °C	AlCl ₃ menge g	Gasmenge 1/Std.	Polymerisatmenge in 6 Std.	Viskosität in E°		
						38°	99°	VI
45	300	65	30	16	140	34,8	2,52	64,5
58	"	"	"	32	320	28,2	2,32	65,2
44	"	"	"	50	385	30,2	2,37	62,6
101	"	"	"	150	1250	31,3	2,45	69,6

zeigt die Geschwindigkeit mit der das Propylen eingeleitet wurde. Der VI-Wert der erhaltenen Polymerisate (es handelt sich dabei um die über 170° bei 1 mm Hg siedenden Anteile) wird nicht beeinflusst.

Die

Tabelle 5 b Änderung der AlCl₃-Menge.

Vers.Nr.	Lösungs- mittel- menge g	Temp. °C	AlCl ₃ - menge g	Gas- menge 1/Std.	Polymerisat Menge in 6/Std. g	Viskosität in E°		
						38°	99°	VI
40	300	65	15	32	300	30,6	2,45	72,7
51	"	"	30	"	325	27,4	2,37	75,0
41	"	"	45	"	310	42,3	2,68	58,9

zeigt, dass bei zu grosser AlCl₃-Menge der VI-Wert sinkt.

Die

Tabelle 5c Änderung der Lösungsmittelmenge

Vers.Nr.	Lösungs- mittel- menge g	Temp. °C	AlCl ₃ - menge g	Gas- menge 1/Std.	Polymerisat Menge in 6/Std. g	38°	99°	VI
56a	150	65	30	32	300	44,7	2,68	51,8
58	300	"	"	"	320	28,2	2,32	65,2
57a	600	"	"	"	315	31,4	2,41	63,5

zeigt, dass die Lösungsmittelmenge nach Erreichung einer bestimmten Grösse ohne Einfluss auf den VI-Wert ist.

Die

Tabelle 5d Änderung der Temperatur

Vers.Nr.	Lösungs- mittel- menge g	Temp. °C	AlCl ₃ - menge g	Gas- menge 1/Std.	Polymerisat Menge in 6/Std. g	38°	99°	VI
75	300	20	30	32	337	612	17,3	72
74	"	38	"	"	328	190	11,75	69
76	"	50	"	"	314	71	5,39	41
86	"	60	"	"	350	44,6	4,37	47,2
77	"	70	"	"	329	32,9	3,15	36,7
78	"	80	"	"	206	49,5	2,56	36,8
79	"	90	"	"	228	280	2,24	28,0
91	"	1/2 Std. 90°	5/2 Std. 40°	30	"	281	6,88	46
94	"	40°	90°	50	"	186	2,68	36,3

zeigt, dass mit steigender Temperatur der VI-Wert abnimmt und gleichzeitig die Öle weniger viskos werden. Auch nimmt mit steigender Temperatur die Menge Gas in der Zeiteinheit erhaltenen Polymerisates ab.

Die Temperatur ist mithin der ^{wichtigste} einzige Faktor, welcher den Polymerisationsprozeß des Propylens entscheidend beeinflusst. Das ist thermodynamisch sehr gut verständlich, denn die Polymerisation ist ein stark exothermer Prozeß. Aber nicht nur durch die Temperatur ist der Polymerisationsvorgang beeinflussbar, sondern auch durch den Katalysator.

In der folgenden

Tabelle 6

Vers. Nr.	AlCl ₃ g	Art des Zusatzstoffes	seine Menge g	Temperatur °C	Menge Polymerisat in 6 Std.	Viskosität E°		
						38°	99°	VI
80	30	Zinkchlorid wasserfrei	6	40	303c	810	14,5	71
84	"	"	15	40	311	263	7,21	65
89	"	"	15	60	253	101	3,43	42,6
83	"	NaCl	10	40	330	202	6,43	66
85	"	NaCl	80	40	327	248	6,94	65
102	"	Siliciumtetrachlorid	1,5	60	279	98,6	3,61	31,4
103	"	Titantetrachlorid	1,5	60	259	117	4,04	38,7
96	"	FeCl ₃ wasserfrei	1	60	268	107	3,83	36,2
121	"	"	15	60	262	170	5,02	41,0
106	"	Eisenpulver	30	260	201	101	4,04	55,4
200	"	"	10	60	216	117	4,48	63,0
204	"	FeS	1	60	204	76,6	3,37	25,9
155	"	Tonsil AC.	5	60	127	64,6	2,92	26,5
131	"	Quecksilber	5	60	328	103,4	3,85	42,2

sind Versuchsergebnisse zusammengestellt, welche die Wirkung von Zusatzstoffen zum angewandten AlCl₃-Katalysator zeigen. Bei allen Versuchen wurde das gleiche Lösungsmittel wie in den vorangegangenen Versuchen angewandt und zwar stets 300 ccm pro Versuch. Die Gasströmungsgeschwindigkeit betrug 32 l/Std..

Unter den aufgeführten Zusatzstoffen ist keiner, der eine besonders günstige verbessernde Wirkung ausübt. Einige dagegen wirken störend, z.B. ZnCl₂ besonders bei höheren Temperaturen, ferner SnCl₄, TiCl₄, FeCl₃, FeS, Tonsil AC.

Im Anschluss an diese Versuche wurde der Einfluss von Wasser auf die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids untersucht. Die Ergebnisse zeigt die folgende

Tabelle 7

Vers. Nr.	AlCl ₃ g	H ₂ O g	Temp. °C	Zeit Std.	Menge Polymerisat g	Viskosität E°			Bemerkungen
						38°	99°	VI	
86	30	-	50	6	350	126,2	4,37	47,2	
69	"	Na ^x)	"	6	288	122,5	4,04	32,4	
68	"	0,1	"	6	318	94	3,72	46,8	
87	"	1,0	"	6	296	134	4,53	50,0	
88	"	2	"	6	271	88,1	3,88	63,5	
122	"	3	"	6	276	97,5	3,88	52,5	Nach langem Stehen trat bei diesen Polymerisaten eine Trübung der Öle ein. Diese rührt her von der Ausscheidung eines Stoffes mit dem Mol-Gewicht 1800
123	"	4	"	6	268	94,5	3,61	36,4	
128	"	5	"	4 1/4	183	77,1	3,27	36,6	

Sie lehrt (Versuch-Nr. 69, 68, 87 und 88), dass eine geringe Menge Wasser den Polymerisationsprozesse günstig beeinflusst. Absolut wasserfreies mit Na getrocknetes Lösungsmittel verhält sich am ungünstigsten. Bis zu 2 g = 0,67 % Wasserzusatz steigt der VI-Wert, bei mehr Wasser sinkt er und nun tritt eine sehr interessante Erscheinung ein: Nach längerem Stehen (mehrere Tage) trübt sich das Polymerisat und es scheidet sich ein Öl ab, das isoliert werden konnte und ein Mol-Gew. von 1800 aufwies. Durch den Wasserzusatz war also hier die Bildung sehr hochmolekularer Polymerisate bewirkt worden.

Die Wirkung des Wasserzusatzes zeigt sich auch beim Arbeiten unter Druck wie die folgende

x)

Das Lösungsmittel wurde bei metallischem Na getrocknet.

Tabelle 8

Vers. Nr.	Autoklav- Art	Menge und Art des Lösungsmittels ccm	AlCl ₃ Menge g	Temp. °C	Druck Atm.	Austeute ccm	Viskosität des Polymerisates >170° 1 mm Hg	
							E ^o ₉₉	VI
24	5 l V2A	2000, gebr.	125	20-70	-	2810	4,64	43,0
27	" "	2000 "	125	60	4,5	4600	3,82	37,5
35	" "	2000 "	125	20-70	11	4800	4,46	33,7
39	" "	2000 "	125	20-70	18	4860	4,61	31,0
29	" "	2000 ungebr.	125	20-70	4,5	4250	6,66	50
34	" "	2000 "	125	20-70	10	4850	5,32	50
37	" "	2000 " u. feucht	125	20-70	15	4100	7,24	60
41	2,5 l Eisen	1000 gebr.	100	50-70	-	2650	5,23	36
43	" "	1000 "	100	50-70	21	2380	2,57	25
47	" "	1000 ungebr.	100	50-70	18	2200	2,52	48

zu erkennen gibt.

Bei allen obigen Versuchen wurde als Lösungsmittel ein von 180-250° siedendes hydriertes Paraffinackprodukt angewandt, teils im ungebrauchten, teils im gebrauchten Zustande, d.h. es enthält dann Produkte von einer vorausgegangenen Polymerisation. Genau wie bei den drucklosen Versuchen (vergl. Tabelle) gibt das gebrauchte Lösungsmittel nicht so gute VI-Werte wie das ungebrauchte (vergl. Versuch 27, 35 und 39 mit 29, 34 sowie 43 mit 47). Vergleicht man die drucklosen Versuche 24 und 41 mit 39 und 43 so erkennt man, dass die Polymerisation des Propylens unter Druck dünnere Öle mit niedrigerem VI-Wert liefert. Das Wandmaterial des Autoklaven ist hierbei ohne Einfluss auf den VI-Wert der erhaltenen Propylen-Polymerisate. Es wurde nun weiter untersucht, wie andere organische Substanzen gelöst in den angewandten 300 gr Lösungsmittel den Polymerisationsverlauf beeinflussen. Die nachstehende

Tabelle 9

Vers.Nr.	AlCl ₃ g	Art des Zusatzstoffes	seine Menge g	Zeit Std.	Menge Polymerisat g	Viskosität E°		
						38°	99°	VI
82	30	Stearinsäure	3	6	315	303	7,40	55
95	30	Methanol	2	6	260	85,3	3,43	40,4
107	30	Butanol	8	6	75	26,4	2,06	24,8
118	30	konz.HCl	2	6	321	102	3,76	37,1
162	30	HCl Gas eingel.		5/4	237	92,8	3,68	44,9
156	30	n-Butylchlorid				80	3,32	35,9
153	30	Essigester	2	5	128	87,5	3,56	45,6
154	30	Acetaldehyd	2	5	156	119	4,04	36,4
159	30	C S ₂	1	4	189	117	4,11	42,8

fasst die Ergebnisse dieser Versuche zusammen.

Sie zeigt, dass der Polymerisationsprozess des Propylens im allgemeinen wenig beeinflusst wird. Erst bei grösseren Zusätzen z.B. 8 g Butanol tritt eine Störung bei der Polymerisation auf.

Eine Verbesserung des VI-Wertes aber wird erst bei Zusatz höhermolekularer Olefine wie z.B. Paraffinckrackprodukte erreicht, wie die folgende

Tabelle 10

Vers. Nr.	Lösungs- mittel g	AlCl ₃ g	Flüssige Olefine g	Propylen g	Temp. °C	Viskosität E°		
						38°	99°	VI
18	300	30	0	240	66	30,9	2,28	45,8
98	0	15	60	240	100	44,4	2,97	78
103	0	30	100 (vorp.)	260	65	99,5	4,64	82
104	300	30	100 "	350	65	32,9	2,76	93
100	300	30	91 "	274	65	18,9	2,14	89
105	300	30	110 n)	330	65	25,5	2,43	92
108	300	30	108	345	65	11,7	1,84	94
99	300	30	78	309	65	28,0	2,37	72

Hierbei wurden die fl.Olefine zus. m.d. Propylen eingel.

vorp.) = d.h. die fl.Olefine wurden erst vorpolymerisiert und dann das Propylen eingeleitet.

n.) = nach dem Einleiten des Propylens zugegeben.

darstellt.



Man vergleiche z.B. Versuch Nr. 18 mit 98. Hier wurde das Propylenpolymerisat von Versuch Nr. 18 mit flüssigen Olefinen nachbehandelt und dadurch der VI von 45,8 auf 49 gesteigert. Bei den Versuchen 103 und 104 wurde umgekehrt verfahren. Hier wurden zuerst die Olefine vorpolymerisiert und dann das Propylen eingeleitet, und zwar wurden bei Nr. 104 die flüssigen Olefine in Lösungsmittel vorpolymerisiert, während sie bei Nr. 103 ohne Lösungsmittel polymerisiert wurden. Im letzteren Falle erhält man dickere Öle und einen nicht so guten VI-Wert wie im ersteren Fall.

Ein Vergleich der Resultate von Versuch 100, 105, 108 lehrt, dass es gleichgültig ist, ob man die flüssigen Olefine vorpolymerisiert oder sie dem Propylenpolymerisat zugibt oder ob man sie gasförmig zusammen mit dem Propylen einleitet und dann gemeinsam polymerisiert. In allen Fällen wird ein VI-Wert erhalten, der um 90 herum liegt. Zu allen diesen Versuchen ist das Gewichtsverhältnis fl.-Olefine Propylen = 1:3; im Versuch Nr. 99, der unter gleichen Bedingungen wie Versuch 108 gefahren wurde, ist das Verhältnis 1:4; hierbei sinkt der VI-Wert auf 72.

In der nun folgenden

Tabelle 11

Vers. Nr.	Olefinart	AlCl ₃ g	Temp. C	Zeit Std.	Viskosität E°			Spez. Gew.	Mol. Gew.	Verko- kungs- zahl	Flamm- punkt C
					38	99	VI				
86	Propylen	30	60	5,7	126	4,34	+44	0,851	649	0,12	244
78	α-Butylen	30	60	5	74,6	3,34	+43,2	0,857	654	0,11	-
5	β-Butylen	30	60	5	23,4	1,76	-83	0,865	426	0,24	173
4	iso-Butylen	30	60	5	25,6	1,77	-107	0,876	406	0,35	175
164	n-Amylen	30	60	4	43,3	2,84	+73,40	0,868	527	0,12	215
1	n-Oktylen	30	60	5	38,7	3,56	+114	0,851			
3	n-Oktadecylen	30	60	5	10,8	1,94	+125	0,848			

sind die Eigenschaften der über 150° bei 1 mm Hg siedenden Propylenpolymerisate verglichen mit denjenigen des α-, β- und iso-Butylens und denen der höheren n-Olefine.

Man erkennt deutlich den Unterschied in den Eigenschaften der Polymerisate geradkettiger Olefine mit endständiger Doppelbindung von denen der iso-Verbindungen. Die ersteren geben Produkte mit einem positiven VI-Wert, der umso höher ist, je länger die C-Atomkette ist. Ferner ist bei ihnen das Mol-Gew. und der Flammpunkt am höchsten und das spez. Gew. und die Verkokungszahl am niedrigsten. β und iso-Butylen verhalten sich gerade umgekehrt.²⁾

²⁾ Eine ausführliche Untersuchung über die Beziehungen zwischen der Konstitution der Olefine, ihrer Polymerisationsfähigkeit u. der Eigenschaften ihrer Polymerisate enthält der Lab. Ber. 1343 d. kgl. Lab. Oppau von Dr. Haas und Dr. Zorn.

Bei den Propylenpolymerisaten ist ferner noch interessant ihr Verhalten gegenüber Oppanol. Letzteres ist in ihnen sehr leicht löslich. Die erhaltene Lösung besitzt aber den gleichen VI-Wert wie das Ausgangsöl, nur wird die Viskosität erhöht, wie aus den folgenden Zahlen zu ersehen ist:

	E_{38}^0	E_{99}^0	VI
Propylen-Polymerisat ohne Zusatz	18,9	2,14	88,8
" " + 1% Oppanol	48,5	3,27	88,0

Vermutlich ist das Oppanol hier im konstitutionsähnlichen C_3H_6 -Polymerisat nicht kolloidal sondern molekular gelöst.

Die Polymerisation des Äthylens.

Der erste, welcher Äthlen in ein flüssiges, viskoses Öl auf katalytischen Wege umwandelte, war Balzohn (Bull. soc. chim. 2, 31, 539 (1879)). Er benutzte AlCl_3 als Katalysator. Ein Jahr später berichtet Gustavsohn in der gleichen Zeitschrift 34, 322-25, (1880), dass Äthlen auch mit AlBr_3 in Reaktion tritt. Dann beschäftigt sich während zweier Jahrzehnte niemand mehr mit der katalytischen Polymerisation der gasförmigen Olefine. Erst im Jahre 1902 versuchte es Aschan¹⁾ wieder und im Jahre 1911 greift Ipatieff das Problem erneut auf. Er versuchte zuerst rein thermisch²⁾ das Äthlen zu polymerisieren und stellte fest, dass erst oberhalb 325°C die Polymerisation des Äthylens einsetzt. Zwei Jahre später³⁾ beobachtete er dann, daß in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid die Polymerisation schon bei 230°C und in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid schon bei 180° einsetzt. Er erhielt ein KW-Gemisch bestehend aus olefinischen, naphthenischen und paraffinischen KW. Die Entstehung eines ähnlichen KW-Gemisches beobachtet De Montmolin⁴⁾ bei der Wasserabspaltung aus Äthylalkohol in Gegenwart von Phosphorsäure als Katalysator. Auch konzentrierte Schwefelsäure, die mit Kupferoxyd oder Mercurisulfat versetzt ist, eignet sich, wie Damiens⁵⁾ gefunden hat, für die Polymerisation des Äthylens zu flüssigen KW-Gemischen. Aber nicht nur ZnCl_2 , AlCl_3 , H_3PO_4 und H_2SO_4 hat man als Katalysatoren angewandt, sondern von Fr. Hoffmann und Otto⁶⁾ ist gezeigt worden, dass auch Borfluorid besonders in Gegenwart von Nickel ein Polymerisationskatalysator für Äthlen ist. Interessant ist ferner noch, dass auch Azomethan wie von Rice und Sickmann⁷⁾ gezeigt wurde bei 300° die Polymerisation des Äthylens einzuleiten vermag. Eine umfassende Literaturzusammenstellung ist von den Herren Dr. Häuber und Dr. Hagen Oppau⁸⁾ gemacht worden, dort finden sich auch die Arbeiten, welche sich mit der Herstellung von Kunststoffpolymerisaten aus Äthlen befassen.

1) Ann. 324, 23

2) Ber. 44, 2978

3) " 46, 1748

4) Bull. soc. chim. 1916 Bd. 19, S. 242

5) Bull. Soc. chim. 1923 Bd. 33, S. 71

6) DAP 505 265 u. 512 959

7) Jour. Am. Chem. Soc. 57, 1384 (1935)

8) Ber. 37 vom 1.5.39.

" 54 " 20.4.40.

Das Problem Schmieröle durch Polymerisation von Äthylen herzustellen, wurde erstmalig von A.W. Nash und Mitarbeitern (Jour. Inst. Petrol-Techn. Bd. 16, 830-69 (1930) Petrol-Times 24, 799 Nr. 618 (1930) 1929 und 1930 in Angriff genommen.

Sie arbeiteten in der Weise, dass sie einen 2-l Stahl-Autoklav mit 100 g $AlCl_3$ fein gepulvert in 100 g Petroläther füllten und dann bei $+5^\circ$ bis $+10^\circ$ 35 - 55 atm. C_2H_4 aufpressten. Pro Tag fiel der Druck um 15 atm., in späteren Tagen um 10 atm. Im Laufe von 23 Tagen erhielten sie 219 g Öl A und 66 g Öl B.

Das A-Öl ist dasjenige Polymerisat, welches nicht an $AlCl_3$ gebunden ist und das Öl B ist das durch Zersetzung des $AlCl_3$ -KW-Schlammes erhaltene Produkt. In der nachstehenden

Tabelle 12

	A	B
spez. Gew.	0,8332	0,8636
n_D	1,4622	1,4865
Mol-Gewicht	384	380
g H auf 100 g C	17,04	15,58
Viskosität 38°	13,8 E°	34,5 E°
99°	1,55	1,79
V.I.	-104	-194
Jodzahl	-	32

sind die Eigenschaften zweier Fraktionen dieser Öle und zwar die bei 100 mm Hg. von $225 - 250^\circ$ siedenden, zusammengestellt.

Man erkennt aus diesen Zahlen deutlich die charakteristischen Unterschiede dieser beiden Öle. Das aus dem $AlCl_3$ -Schlamm durch Zersetzen mit Wasser erhaltene Öl B zeichnet sich aus durch einen geringen H-Gehalt und einen noch schlechteren VI-Wert als beim Öl A. Interessant ist, dass beide Öle das gleiche mittlere Mol-Gewicht aufweisen. Das Öl B war ferner viel dunkler gefärbt als das Öl A und war gegen Sauerstoff und gegen $KMnO_4$ -Lösung viel weniger widerstandsfähig.

Wird die Polymerisation bei höherer Temp. durchgeführt, so werden die Öle dünnflüssiger und noch schlechter in ihrem Temp.-Viskositäts-Verhalten.

Zusammenfassend kommt Nash zu dem Resultat, dass diese synthetischen C_2H_4 -Öle nicht mit den natürlichen Schmierölen verglichen werden können, im besonderen wegen ihrer Oxydations-Empfindlichkeit. Er weist daraufhin, dass die Möglichkeit besteht, diese zu verbessern durch einen Zusatz von Inhibitoren, wenngleich diese auch nun "hindernd" wirken können. Das Ziel müsste bleiben, synthetisch Schmieröle zu machen, welche den natürlichen gleichwertig sind. Über den Bildungsmechanismus dieser Äthylen-Polymerisate äußern sich die Verfasser folgendermassen:

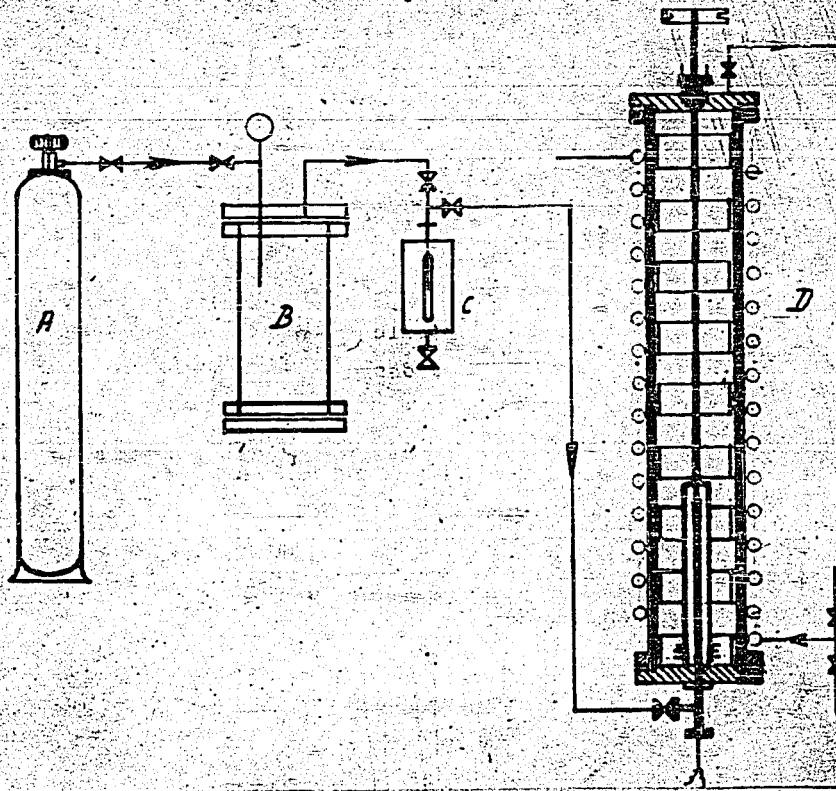
Sie nehmen an, dass zuerst aus dem C_2H_4 höhere Olefine entstehen (C_2H_4). Diese werden dann unter dem Einfluss des $AlCl_3$ zu Cycloparaffinen isomerisiert. Gemäß den thermodynamischen Untersuchungen von Francis und Kleinschmidt ist bei allen Temperaturen unterhalb 400° dieser Ringschluss zum Cycloparaffin thermodynamisch möglich. Dieses Cycloparaffinmolekül ist gesättigt und daher nicht mehr fähig mit $AlCl_3$ eine feste Molekülverbindung zu bilden. Es wird ein Bestandteil des Öles A.

Das frei gewordene $AlCl_3$ -Molekül kann dann ein neues C_2H_4 -Molekül binden, es in ein höheres Olefin überführen und dann dieses wiederum in ein Cycloparaffin verwandeln. Endlich kann das $AlCl_3$ auch noch einwirken auf die mit ihm komplex gebundenen KW-Moleküle (z.B. die höheren Olefine) unter Abspaltung von Paraffin-KW und gleichzeitiger Bildung von mehrkernigen aromatischen KW. So entstehen die ungesättigten H-Armeren KW. des Öles B, welche nun sehr fest am $AlCl_3$ haften und damit das rasche Abklingen der Aktivität des Katalysators herbeiführen.

Die Ergebnisse aus der Schule von A.W. Nash wurden 1933 von Watermann und Tulleners (Chimie et Industrie 1933 Juni Sonderheit S. 496-505) bestätigt. Sie arbeiteten in einem eisernen Autoklaven und verwendeten ein aus Alkohol hergestelltes Äthylen. Sie erhalten fast die gleichen Ergebnisse wie A.W. Nash und seine Mitarbeiter. Auch sie stellen den unterschiedlichen Charakter der beiden Ölarten A und B fest und bestätigen damit, dass auch bei ihren Versuchen nicht nur eine einfache Polymerisation des Äthylens stattfindet, sondern dass gleichzeitig mit dieser auch Isomerisations-, Hydrierungs- und Dehydrierungsvorgänge sich vollziehen. Die VI-Werte ihrer höchstisierenden Produkte schwanken zwischen -56 und +2. Diese Werte sind also etwas günstiger als diejenigen von Nash und Mitarbeitern, welche alle unter -100 lagen. Besonders bemerkenswert schien es uns, dass Watermann einmal sogar den Wert +2 erhielt. Diese Tatsache gab uns den Glauben, dass es bei einem sorgfältigen Studium dieser durch $AlCl_3$ katalysierten Äthylen-Polymerisation möglich sein müsse, den VI-Wert noch weiter zu erhöhen. Wir gedachten dabei der von A. Mittasch sooft ausgesprochenen Mahnung: "Arbeitet bei katalytischen Prozessen stets mit chemisch reinsten Stoffen." So begannen wir am 26.9.1934 mit Versuchen

A.P. 1

26.9.34



über die katalytische Polymerisation von reinem Äthylen. Benutzt wurde ein von Holten bezogenes Äthylen, das laut Gasanalyse- und seinem Geruch nach wirklich rein war. Die Geruchsprobe erwies sich im Laufe der Arbeiten als das sicherste Mittel zur Beurteilung der Brauchbarkeit des Äthylens.

Versuch A.P. 1: (siehe nebenliegende Skizze)

Ein 5 l V 2 A-Autoklav mit V 2 A - Rührer wurde mit 2 l eines zuvor hydrierten Paraffinckrackproduktes (Fraktion 225 - 305°) beschickt und 300 g gepulvertes $AlCl_3$ zugegeben. Nun wurde durch ein Schauglas C mit Paraffinölfüllung Äthylen aus der Vorratsbombe A von unten über ein Paraffingefäß B in den Autoklav D unter Rühren eingeleitet. Dabei stieg die Idmentemperatur von 24 auf 36°. Ohne äußere Heizung wurde dann Äthylen eingeleitet bis nach 10 Std. keine wesentliche Aufwärmung mehr zu beobachten war. Der Autoklavendruck war dabei auf 76 atü gestiegen. Nach Abstellen und Entspannen wurden 2340 cm³ flüssige dunkelbraune Produkte und ein sehr zäher Rückstand erhalten. Beides wurde getrennt mit Wasser zersetzt. Aus den flüssigen Anteilen wurde das angewandte Lösungsmittel mit Wasserdampf bis 260° abgeblasen und das zurückbleibende Öl weiter bis 170° bei 1 mm Hg destilliert. Zurück blieben 254 g neugebildetes hochsiedendes Öl, das mit 2% Tonsil behandelt eine hellgelbe Farbe zeigte und folgende Viskosität hatte:

$$11,57 E_{38}^{\circ} \quad \underline{1,82 E_{99}^{\circ}} \quad + 90,8 VI$$

Aus den in gleicher Weise aufgearbeiteten Rückstand wurden 209 g Öl erhalten mit 51,3 E₃₈[°], 2,99 E₉₉[°] und einem VI von +64,3. Hiermit war zum ersten Male aus Äthylen ein Polymerisat mit hohen positiven VI-Wert erhalten worden. Der Wiederholungsversuch AP 2 ergab einen Temperaturanstieg bis auf 57°, im Autoklavinhalt gemessen. Die erhaltenen, über 170° siedenden Öle hatten die nachstehenden Eigenschaften:

Öl aus:	flüssigem Prod.	Aus $AlCl_3$ -Rückst.
spez. Gew. d_{4}^{+20}	0,844	0,867
E_{38}°	16,95	30,90
E_{99}°	1,93	2,32
VI	62,3	53,2
Verkokungszahl	0,01	0,89
Mol.-Gew.	557	508

16 E

A.P. 21 Ein dritter Versuch wurde mit nur 200 gr $AlCl_3$ angesetzt. Um die Äthylenaufnahme durch Anwendung höherer Temp. beschleunigen zu können, war um den Autoklav eine Dampfschlange gelegt worden. Während bei einer Innentemp. von 40° zur Aufnahme von 20 l Äthylen 45 Minuten benötigt wurden, konnte durch Erhöhung der Innentemp. auf 70° die Zeit auf 15 Minuten verkürzt werden. Bei 70° fiel der Autoklavendruck von 58 auf 30 atü und hielt sich so, trotz stärkerer Gaszufuhr. Es wurden einschl. Lösungsmittel 2540 cm^3 flüssige Produkte und 518 g Rückstand erhalten. Aus den flüssigen Anteilen wurden nach der Vak.-Destillation 496 g Öl mit 216 E^{99} und einem VI von 78,8 erhalten. (Brit. Oxyd. Test. 0, keine Asphaltbildung). Das Öl aus dem Rückstand hatte eine Viskosität von $8,05\text{ E}^{99}$ bei einem VI von 61.

Nach diesen ersten Vorversuchen wurden bis A.P. 23 Versuche mit hydr. Paraffin-krackprodukt oder mit Petroläther als Lösungsmittel unter wechselnden $AlCl_3$ -Mengen, Anfahrbedingungen, Temperaturen und Drucken gefahren. Es konnten Schmieröläusbeuten bis 1400 g und Viskositäten bis 8 E^{99} erhalten werden. Die VI-Werte der Öle lagen zwischen 65 und 95.

Am 28. 10.43 wurde bei Vers. A.P. 24 mit einer neuen Gassendung, die von Ludwigshafen bezogen war, begonnen. Der Versuch musste nach 5 Std. abgebrochen werden, da keinerlei Aufnahme mehr stattfand. Der Versuch wurde wiederholt, ergab aber das gleiche Bild. Bei beiden Versuchen schwamm die Additionsverbindung auf dem fast unverändert hellem Lösungsmittel als voluminöse Masse, die keinerlei Klebrigkeit zeigt und aus der man das klare Lösungsmittel wie aus einem Schwamm ausdrücken konnte.

Ein Versuch mit besonders getrocknetem Petroläther als Lösungsmittel ergab das gleiche Resultat. Die in sehr schlechter Ausbeute erhaltenen über 170° siedenden Öle hatten Viskositäten von 2 und $2,5\text{ E}^{99}$ und Viskositätsindexe von -17,6 und -70,4.

Beim Untersuchen der benutzten Äthylenbombe wurden beträchtliche Mengen flüssiger Produkte festgestellt: Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigester; noch mehrere Bomben dieser Sendung zeigten die gleichen Verunreinigungen.

Um diese Verunreinigungen aus dem Gas zu beseitigen, wurde die Wirkung der verschiedensten Gaswaschungen untersucht. Mit einer einfachen Langendruckwäsche wurde die beste Reinigung erzielt. Um in Zukunft die Verunreinigungen des Gasvorrates durch eine mitgelieferte unsaubere Bombe zu verhindern, wurde zwischen Äthylenvorratsgefäß und Rührautoklav ein Laugeturm mit Raschigringen eingebaut, der über einen Abstreifer mit einem Chlorcalcium-Trockenturm verbunden war. Obwohl in dem so gewaschenem Gas analytisch keine Verunreinigungen festzustellen waren, wurden doch nur Polymerisate mit VI-Werten von ca. 40 erhalten. Die hohen Werte um 80 - 90 herum, liessen sich mit diesem, aus Alkohol hergestellten,

gereinigtem Äthylen nicht wieder reproduzieren.

Fortan wurden die weiteren Versuche mit einem aus Holten bezogenem Äthylen durchgeführt. Dieses stammt aus Kokereigasen aus denen es mit einer Linderanlage abgetrennt worden war. Auch dieses Äthylen ergab schwankende VI-Werte aber unter den verschiedenen Werten wurden doch recht häufig solche von 90 und darüber gefunden. Eine genaue analytische Überwachung der verschiedenen Gasendungen ergab, dass die Schwankungen in den VI-Werten herrührten von Verunreinigungen wie z.B. CO, CO₂, H₂S und O₂.

In der nachstehenden

Tabelle 13

Art des Gases	zuges. Menge Vol.-%	Ausbeute in l	E° 99	VI
C ₂ H ₄		4,00	7,02	88,8
CO	0,05	4,0	5,45	82,0
CO	0,14	3,5	3,67	69,0
CO	1,0	2,8	2,04	38,4
CO	2,1	2,25	2,18	22,4
CO	10,0	2,00	1,75	-10,5
H ₂ S	0,2	reagiert nicht		
CO ₂	0,1	reagiert schwach		
CO ₂	0,4	reagiert nicht		
CO ₂	3,0	" "		
O ₂	0,8	" "		

ist die Wirkung verschiedener Mengen schädlich wirkender Gase zusammengestellt. Die Versuche wurden ausgeführt mit dem gleichen Äthylen und dem gleichen AlCl₃. Benutzt wurde ein 5 l fassender V 2 A-Autoklav der mit 2 l Petroläther und 125 g AlCl₃ beschickt wurde.

Das reine Äthylen ergab einen VI-Wert von 88. Kohlenoxydzusatz verhindert zwar, wenn in geringen Mengen angewandt, die Polymerisation nicht, wahl aber sinken Ausbeute und Ölqualität schon bei einem Zusatz von 0,05 % sofort.

Nachdem die Wirkung von Verunreinigungen im Äthylen erkannt und auch die Gaswaschung eingerichtet worden war, konnten zwar wieder bessere VI-Werte erreicht werden, jedoch waren die Werte oft schwankend. Die Reproduzierbarkeit der Versuche war unbefriedigend. Es wurde nun dem Aluminiumchlorid eine eingehende Untersuchung gewidmet. Bei der Anwendung verschiedener AlCl₃-Proben zeigt sich, wie die folgenden Tabellen 14 und 15 darstellen, eine direkte Abhängigkeit der Ausbeute und

der Ölqualität vom Eisen- und vom Rückstandsgehalt ⁷⁾ des Aluminiumchlorids

Tabelle 14

% Fe	Vers.Nr. AP.	t C	5 l V 2-l Autoklav Ausbeute in g	Produkt -170° i. Vak.	
				° E ₉₉	VI
0,04	185	120	3850	5,27	92,0
"	174	110	3200	4,88	92,0
"	173	100	3270	7,21	94,0
"	164	90	3700	6,69	94,0
0,17	152	110	3700	2,99	61,9
"	150	100	3900	3,37	74,4
"	149	90	3770	5,25	74,0
1,20	138	100	3730	2,52	63,7
"	131	100	3250	2,33	64,0
"	134	90	3820	2,57	62,1
1,77	180	110	2975	3,76	53,9
"	176	90	2680	2,63	59,5

Man erkennt aus den obigen Zahlen, dass mit steigendem Gehalt an wasserfreiem FeCl_3 der VI-Wert abnimmt, ferner sieht man, wenn man die bei gleichen Temperaturen durchgeführten Versuche miteinander vergleicht, also z.B. Nr. 164, 149, 134 und 176, dass mit steigendem Eisenchloridgehalt die Öle weniger viskos werden und schliesslich auch die Ölausbeute abnimmt. Neben dem Eisenchloridgehalt spielt nun, wie die

x) Die Bestimmung des unsublimierbaren Rückstandes in AlCl_3 geschah in der Weise, dass ca. 2-3 g des zu untersuchenden Aluminiumchlorids schnell in ein vorher gewogenes Porzellanschiffchen eingewogen wurden. Dann wird das Schiffchen in ein bereits auf 250°C erhitztes, von einem schwachen N_2 -Strom durchströmtes Glasrohr gestellt. Die Temperatur bleibt 2 Stunden auf 250°C stehen. Nun wird das Schiffchen herausgenommen und nach dem Erkalten in einem mit P_2O_5 gefülltem Exikator gegogen. Danach wird es noch ein bis zwei Mal je 1 Std. auf 250°C erhitzt, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist.

Tabella 15

Rückstand im $AlCl_3$	Versuch-Nr. G V	45 l-N6-Autoklav Ausbeute in kg	Schmieröl	
			°Egg	VI
1,56	82	33,5	4,61	110,7
	83	34,0	4,26	110,8
	84	34,0	4,76	114,0
2,16	67	33,0	4,90	111,0
	68	33,4	3,44	110,1
	69	30,0	6,38	109,0
	70	31,5	4,40	112,2
3,80	57	30,5	5,80	108,0
	58	28,5	5,44	107,0
	62	28,5	4,26	109,1
4,64	63	28,5	5,52	105,2
	64	29,0	5,57	102,3
5,08	66	27,0	4,90	97,0

zeigt, auch der Gehalt an unsublimierbarem Rückstand eine katalytische Rolle. Um dieses genauer erkennen zu können, wurde ein praktisch eisenfreies $AlCl_3$ benutzt, das in der Ludwigshafener $AlCl_3$ -Fabrik durch Umsetzung des eisenhaltigen Chlorids mit metallischem Al erhalten wurde. Man erkennt, dass mit steigender Rückstandsgehalt die Ausbeute^{x)} abnimmt und parallel damit, wenn auch langsamer, der VI-Wert kleiner wird.

In der nun folgenden

^{x)} Diese Versuche wurden in einem 45 l fassenden, aus V2A hergestellten Autoklaven ausgeführt. Vergl. obige Tabelle.

Tabella 16

Versch. Zusätze zum $AlCl_3$.

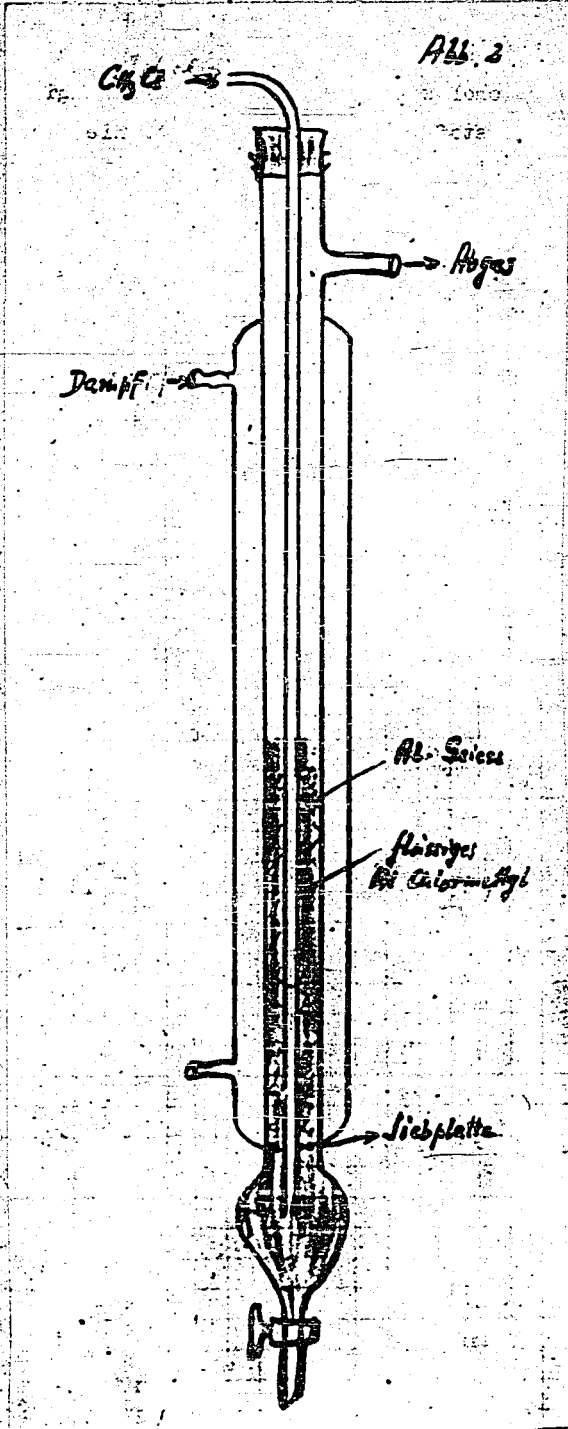
Die Versuche wurden im 5 l V2A-Autoklav durchgeführt mit je 2 l reinem Petroläther und 125 g $AlCl_3$ (eisenfrei).

Versuch Nr.	Zusatz	Temp. °C	Ausbeute cm ³	Schmieröl	
				E ^o ₉₉	VI
282	- - -	120	4,20	5,16	86,0
307	- - -	120	4,00	4,47	89,0
295	- - -	130	3,80	3,96	88,4
270	5 g $FeCl_3$	120	2,60	1,82	28,3
301	5 g $TiCl_4$	120	3,90	6,45	75,0
288	5 g $TiCl_4$	130	3,80	2,76	58,1
264	5 g $SiCl_4$	120	3,80	4,41	86,9
286	5 g $HgCl_2$	120	4,00	3,81	80,0
278	2,5g NO_2Cl_2	120	4,20	3,19	75,1
277	1 g Jod	120	4,20	4,81	76,0
275	5 g $LiCl_2$	120	4,20	3,61	83,3
276	5 g $SbCl_5$	120	3,20	2,18	58,6
330a	5 g $SnCl_4$	120	3,38	2,70	51,6
289	125 g BF_3 ohne $AlCl_3$	120	4,25	5,01	78,0

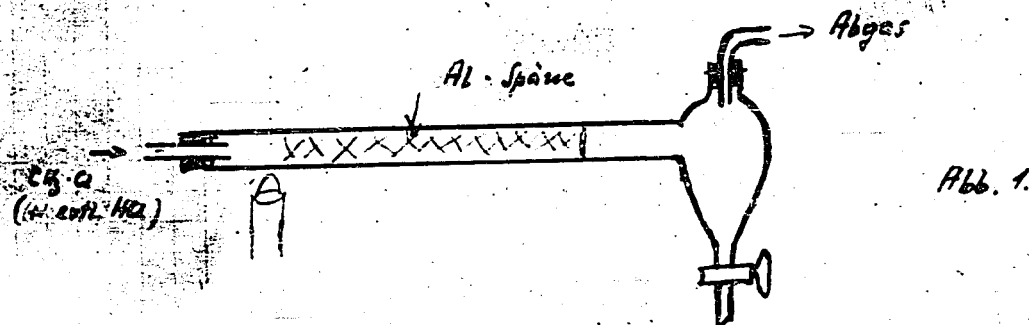
sind Versuche zusammengefasst, die zum Ziele hatten, durch Zusätze anderer Chloride die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids zu steigern.

Die Resultate zeigen keinen Erfolg dieser Bemühungen. Es sind nur negative Ergebnisse festzustellen. Man erkennt im Versuch 270 die ungünstige Wirkung des Eisenchlorids. Auch Antimon- und Zinntetrachlorid wirken ungünstig. Silicium- und Titan-tetrachlorid üben keinen wesentlichen Einfluss aus. Interessant ist noch das Ergebnis des Versuches 289, bei dem das $AlCl_3$ durch BF_3 ersetzt wurde. Ausbeute, VI und Viskositätshöhe des hiermit erhaltenen Polymerisates unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Werten des $AlCl_3$ -Polymerisates, nur der VI-Wert ist etwas niedriger.

Abb. 2



Im Anschluss an diese Versuchsreihe wurde dann das Verhalten eines besonders interessanten Produktes studiert; das Aluminiumchlorid-Aluminiumtrimethyl $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Es ist eine bei 48° schmelzende Substanz, die sich an der Luft sofort entzündet, mit Wasser und Alkohol sofort explosionsartig reagiert aber in CCl_4 und in gesättigten Kohlenwasserstoffen gut löslich ist. Sie wird dargestellt nach einem Verfahren von I.G. Höchst: P.Anm. I 45 291 IVa/120 vom 9.9.32 und I 49013 IV/120 vom 14.2.34 durch Überleiten von CH_3Cl über mit Jod oder Hg angeätzten, aktivierten Al-Grieß oder Al-Späne. Wir stellten es in folgender Weise dar:



Ein Quarzrohr mit angeschmolzener Vorlage (s. ob. Abb. 7) wird mit Al-Spänen beschickt, die mit Jod aktiviert sind. Durch das Rohr wird ein langsamer Strom Chlormethyl geleitet, während die Späne an einer Stelle angewärmt werden, um die Reaktion einzuleiten. Der Beginn der Reaktion dauerte oft mehrere Stunden, durch Einleiten von HCl -Gas kann er jedoch abgekürzt werden. Nach Einsetzen der Reaktion muss der Gasstrom gedrosselt werden, um einen zu heftigen Reaktionsverlauf zu vermeiden.

Je nach der Gasströmung, bzw. der dadurch bedingten Reaktionstemperatur, bildeten sich 2 Produkte, bei niedriger Temperatur ein flüssiges, bei höherer ein festes. Beide waren meist durch Verunreinigungen des Al braun gefärbt.

Die Hauptschwierigkeit der geschilderten Arbeitsweise war die Abführung der Reaktionswärme. Es wurde deshalb so verfahren, dass die Reaktion in flüssigem Al-Chlormethyl durchgeführt wurde, das von aussen mit nassem Dampf gekühlt wurde. Die nebenstehende Abbildung 9 zeigt das Reaktionsrohr, das etwa zur Hälfte mit Al-Spänen gefüllt ist, zu Anfang mit solchen, die bereits in App. 1 "angesprungen" waren. Bis etwas oberhalb der Späne wurde Al-Chlormethyl in das auf $80-90^\circ$ geheizte Rohr eingefüllt und nun langsam durch das Einleitungsrohr Chlormethyl zugegeben. Die Reaktion trat rasch ein und das gebildete flüssige Produkt konnte laufend ablassen werden. Da das Produkt an der Luft unbeständig ist und sich sofort entzündet, wurde es unter Luftabschluss in einem Claisenkolben abgelassen. Unter Normaldruck wurde es dann aus diesem abdestilliert. Bei $40-50^\circ$ sind die Produkte noch flüssig.

In hydriertem hochsiedendem Crackprodukt gelöst (bis 20%), rauchen sie an der Luft noch stark, entzünden sich aber nicht mehr so leicht.

Tabelle 17.

Alkylzusätze zum Lösungsmittel.

5 l V21-Autoklav

Nach Einfüllen von 2 l Petroläther und Zugabe von 125 g $AlCl_3$ wurde das Alkyl unter Stickstoffspülung eingefüllt.

Vers. Nr.	Z u s a t z	Temp. °C	Ausbeute cm^3	Schmieröl	
				°E ₉₉	VI
214	- - -	80	4,00	7,83	98,0
313	- - -	100	4,10	7,53	92,0
307	- - -	120	4,00	4,47	88,0
295	- - -	130	3,80	3,96	88,4
324	1 g Alkyl	120	4,00	4,99	95,0
321	2,5 g "	120	3,80	4,41	95,0
311	2,5 g "	130	4,20	4,26	89,4
316	5 g "	80	4,00	6,53	100,0
365	5 g "	90	3,85	6,25	103,0
315	5 g "	100	3,85	5,70	92,0
299	5 g "	120	3,70	5,53	98,0
272	5 g "	130	4,00	4,88	95,0
265	8,3 g "	120	3,40	5,94	91,0
284	8,3 g "	130	3,70	4,93	85,0
266	15 g "	120	3,20	6,08	90,0
355 ^{x)}	125 g Alkyl fest	120	2,65	2,23	47,7
349 ^{x)}	" " " flüssig		nicht reagiert		

^{x)} ohne $AlCl_3$ -Zusatz

• • •

Die hier ^{in Tabelle 17} zusammengestellten Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass nach der Beschickung des 5 l V2A-Autoklaven mit 1 Ltr. Petroläther und 125 g $AlCl_3$ (eisenfrei) die Alkylverbindung gelöst in 1 Ltr. Petroläther unter Stickstoffspülung eingefüllt wurde. Man erkennt, dass bei einem Zusatz von 1 - 5 g dieser Alkylverbindung eine kleine Erhöhung des VI-Wertes erreicht wird, man vergleiche z.B. die Ergebnisse von Versuch Nr. 307 mit 324, 321. Grössere Mengen des Alkyl-Zusatzes bringen keine Steigerung mehr. Die flüssige Verbindung $Al(CH_3)_3 \cdot AlCl_3$ reagiert schwach wie Versuch 355 zeigt. In der Verbindung $Al(CH_3)_3 \cdot AlCl_3$ sind die beiden freien Valenzelektronen des Aluminiumchlorids, welche seine katalytische Aktivität bedingen, abgesättigt bzw. gebunden an das Molekül $Al(CH_3)_3$, welches je ebenfalls zwei freie Valenzelektronen besitzt. In dem Produkt $Al(CH_3)_3 \cdot 2AlCl_3$ liegt wahrscheinlich eine Lösung von $AlCl_3$ in $Al(CH_3)_3 \cdot AlCl_3$ vor, da dieses Produkt eine katalytische Wirksamkeit besitzt.

Interessanter als diese Alkyl-Zusätze waren Versuche mit Zusätzen von Al-Pulver. Sie wurden aufgenommen im Anschluss an Versuche, die in einem mit Aluminiumblech ausgekleideten Autoklaven vorgenommen worden waren. Diese Versuche hatten trübe Öle geliefert und diese Trübung war hervorgerufen worden durch ausgeschiedenes Paraffin. Es wurde nun so gearbeitet, dass der üblichen Beschickung des 5 l fassenden V2A-Autoklaven mit 2 l Petroläther und 125 g $AlCl_3$ noch 1 - 20 g Al-Bronze zugesetzt wurde. Es zeigte sich nun, dass mit steigendem Al-Zusatz die Menge des gebildeten Polymerisates abnahm. Bei einem Zusatz von 20 g Al-Bronze zu 125 g $AlCl_3$ wurden etwa 1 kg Polymerisat erhalten, das neben kautschukartigen Produkten bis zu 20% Paraffin mit Molgewichten von 900 - 1800 und Schmelzpunkten bis zu 115° enthielt. Die erhaltenen Öle waren auch bei geringen Mengen Al-Bronze trübe und hatten schlechte, um 0° liegende, Stockpunkte. Diese Arbeitsweise wurde nicht weiter verfolgt. Nachdem nun die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids untersucht ist, soll im Folgenden der katalytische Einfluss des Autoklaven-Wandmaterials geschildert werden. Zunächst wurden Versuche in einem $2\frac{1}{2}$ l fassendem Eisenautoklaven durchgeführt.

0 249

Tabelle 18

2,5 Liter - Eisenautoklav

1000 cm³ Petrol-Äther + 100 g AlCl₃, Chargendauer 18 Std.

Vers.Nr. A P	t °C	Rohprodukt cm ³	Produkt 170° i. Vak.	
			E ^o ₉₉	VI
130	bis 72°	1770	2,99	69,6
133	" 68°	1060	2,70	52,9
145	" 90°	2030	3,56	54,5
148	" 90°	1180	2,97	53,9
151	" 98°	2050	3,38	58,8

Der Autoklav wurde beschickt mit 1 l Petroläther und 100 g AlCl₃, dann wurde Äthylen aufgepresst und danach angeheizt. Zum Unterschied von den Versuchen im V2A-Autoklaven wurde hier im Eisen-Autoklaven das Auftreten einer stark exothermen Reaktion zu Beginn der Polymerisation nie beobachtet. Ferner verlief die Druckabnahme nur sehr langsam, daher wurden die Versuche, welche in der folgenden Tabelle ¹⁸ zusammengestellt sind, jeweils nach 18 Std. abgebrochen, obgleich nach dieser Zeit der Autoklav noch keineswegs gefüllt war. Zum Vergleich sei daran erinnert, dass der doppelt so grosse, 5 l V2A-Autoklav, in durchschnittlich 3 - 4 Stunden gefüllt war.

Die Versuchsergebnisse lehren, dass die im Eisen-Autoklav erhaltenen Polymerisate von niedriger Viskosität sind und einen niederen VI-Wert aufweisen, als die unter entsprechenden Bedingungen erhaltenen Produkte vom V2A-Autoklaven, wie der in der Tabelle 19 durchgeführte Vergleich zeigt.

Tabelle 19
Einfluss des Rührmaterials.
 5 Liter V 2 A - Autoklav

Athyl- Bombe	8454				8400				7718				2918				2			
	Vers. Nr.	Ausb. 1	°E ₉₉	VI	Vers. Nr.	Ausb. 1	°E ₉₉	VI	Vers. Nr.	Ausb. 1	°E ₉₉	VI	Vers. Nr.	Ausb. 1	°E ₉₉	VI	Vers. Nr.	Ausb. 1	°E ₉₉	VI
V A 2	498	5,80	4,92	93,4	454	3,73	8,19	103,0	485	3,50	6,07	99,0	482	4,00	6,89	93,8	478	4,00	7,74	92,0
	500	3,30	4,03	93,5																
Cu	496	3,45	3,00	86,3	449	3,70	4,04	96,9					494	4,00	5,90	98,0				
Fe	499	3,00	3,05	82,5					483	2,00	6,52	81,0	487	3,50	4,74	78,7	481	3,70	3,49	75,4
Ni	497	3,80	4,65	79,0	450	3,75	4,74	73,2												
					450a	4,10	6,26	76,0												
Fe- Auto- klav mit Fe- Rührer									488	1,70	2,38	42,7	486	2,10	2,44	68,4	479	1,75	2,22	30,5

W T

Hier sind Versuchsergebnisse zusammengestellt, die erhalten wurden im V2A-Autoklav unter Benutzung von Rührern aus verschiedenen Materialien. Um die Ergebnisse ganz exakt vergleichen zu können, wurden jeweils diejenigen Versuche zusammengestellt, welche mit dem gleichen $AlCl_3$ und dem gleichen Äthylen gefahren worden waren. Man erkennt, dass ein kupferer Rührer im allgemeinen nicht ganz so günstig wirkt, wie ein solcher aus V2A. (Eine ungeklärte Ausnahme bildet Versuch Nr. 491.) Eisen zeigt auch in V2A-Autoklaven seine ungünstige Wirkung sowohl in Bezug auf den VI-Wert wie auch auf die Ausbeute und die Zähflüssigkeit der Polymerisate. Zum Vergleich sind noch entsprechende Versuche aus dem Eisen-Autoklav mit Eisen-Rührer angeführt. Nickel als Rührermaterial beeinflusst nicht die Ausbeute, wohl aber die Qualität der Polymerisate, denn der VI-Wert sinkt. Diese Tatsache veranlasste uns, Versuche durchzuführen in Autoklaven, deren Material zum Unterschied von V2A kein Nickel, sondern nur Chrom als wichtigsten Bestandteil enthält. Derartige Materialien sind N_5 , N_6 und N_8 -Stähle. Ihre Zusammensetzung ist die folgende:

	N_5	N_6	N_8	V2A
C	0,1	0,2	-	0,1
Cr	3,0	6,0	3,0	18
Ni	-	-	-	8
Mo	0,5	0,35	0,5	
V	-	0,25	0,05	
W	-	-	0,5	

Die mit diesen Materialien erhaltenen Versuchsergebnisse zeigt die folgende Tabelle 20:

Tabelle 20

Vergleichsversuche mit V₂A und N-Materialien.

5 Liter V₂A - Autoklav

1) V ₂ A					2) N ₆					3) N _{5/8}				
Vers. Nr. A P	t °C	Ausb. 1	°E ₉₉	V I	Vers. Nr. A P	t °C	Ausb. 1	°E ₉₉	V I	Vers. Nr. A P	t °C	Ausb. 1	°E ₉₉	V I
598	150	4,00	3,71	75,2										
601	140	4,15	4,34	89,2	600	140	4,10	5,80	97,0					
					612	130	4,30	4,44	97,5					
596a	120	4,35	5,54	86,0	603	120	4,15	5,99	94,0	619	120	3,5	4,55	92,2
610	120	4,48	5,26	84,0	609	120	4,30	5,49	103,0	626	120	3,6	4,38	90,8
					611	110	4,00	6,41	94,0	618	110	3,7	5,48	98,0
604	100	4,30	5,86	78,0	599	100	4,47	7,17	97,0					
					602	100	4,20	8,15	93,0					
594a	80	4,20	6,58	81,0	593	80	4,50	8,38	96,0	632	100	3,6	6,49	102,0
										616	80	3,7	5,82	100,5

Vergleicht man die im V2A-Material erhaltenen Resultate mit denen die im H_2 , N_2 und N_2 Material unter gleichen Bedingungen erhalten wurden, so erkennt man, daß die Ausschaltung des katalytisch ungünstig wirkenden Nickels bei allen in den drei N-Materialien erhaltenen Polymerisaten eine wesentliche Erhöhung des VI-Wertes gebracht hat. Von den drei N-Materialien ihrerseits hat sich der N_2 -Stahl am besten bewährt, da bei ihm die Gesamt-Polymerisat-Ausbeute am größten ist.

Nachdem die katalytischen Wirkungen des Aluminiumchlorids und des Autoklavenwandmaterials geschildert sind, soll nun im Folgenden der Einfluss der Konzentration des Äthylens im angewandten Gase beschrieben werden. Dieser Einfluss wurde in der Weise untersucht, dass dem reinen, 99%igen Äthylen wechselnde Mengen anderer katalytisch indifferenter Gase zugemischt wurden.

Derartige Gase sind: Wasserstoff⁽¹⁾, Stickstoff⁽²⁾, Methan⁽³⁾ und Äthan⁽⁴⁾. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 21a - e zusammengefasst:

Tabelle 21a

Wasserstoff
5 l V 2 A - Autoklav

V % H_2	Vers. Nr. AP	Aus- beute l	Schmieröl	
			$^{\circ}E_{99}$	VI
2,8	338	4,07	8,46	91,0
5,0	350	4,00	5,27	83,0
7,5	298	3,80	6,45	80,0
10	304	3,70	2,78	66,9
ca. 20	340	2,80	2,07	36,3
ca. 50	379	nicht reagiert		

Tabelle 21b

Methan
5 l V 2 A - Autoklav

V % H_2	Vers. Nr. AP	Aus- beute l	Schmieröl	
			$^{\circ}E_{99}$	VI
4,1	359	4,40	3,15	81,0
7,9	322	4,00	3,58	71,6
8,7	287	3,00	2,28	70,6
11,7	290	2,70	2,32	66,4
14,0	357	2,10	3,13	57,7
20,0	306	2,30	2,30	43,1

Tabelle 21c

Stickstoff
5 l V 2 A - Autoklav

V % H_2	Vers. Nr.	l $^{\circ}C$	Ausbeute l	Schmieröl	
				$^{\circ}E_{99}$	VI
5,0	363	80	4,20	6,63	82,0
8,0	322	120	4,00	3,58	74,0
10	267	120	2,80	2,39	68,6
ca. 20	261	120	2,35	1,90	64,1
ca. 33	257	120	nicht reagiert		

Tabelle 21d u. 21e

2,0 g Lösungsmittel

125 g $AlCl_3$

12 kg Lösungsmittel

1,4 g $AlCl_3$

21d						21e				
% C_2H_6	Vers. Nr. A B	Druck atü	Ausbeute	θ_{E99}	V. I.	Vers. Nr. G V	Druck atü	Ausbeute	θ_{E99}	V. I.
5 %	529	50	4,00	5,95	94,0	85	50	33,0	4,91	111,8
	520	30	4,50	5,92	92,5	84	50	34,0	4,76	114,0
	534	30	3,50	4,73	91,8	83	40	35,0	4,26	110,8
						82	30	33,5	4,61	110,7
20 %	535a	80	3,60	5,47	97,2	96	65	32,0	3,89	106,4
	536	60	3,85	6,56	90,0					
	537	30	3,40	4,64	85,0					
30 %	546	105	2,65	5,49	88,0	106	90	21,3	3,31	94,7
	547	80	2,70	5,11	85,5	105	90	20,9	1,95	92,1
40%	555	70	2,50	3,16	73,3	108	105	15,3	2,07	90,3

Man erkennt, dass bei allen 4 Gasen mit sinkender Äthylen-Konzentration der VI-Wert abnimmt, die Viskosität der erhaltenen Polymerisate geringer wird und gleichzeitig ihre Ausbeute damit abnimmt. Tabelle 21 d und e zeigt nun die Resultate, welche man erhält, wenn man der mit der C_2H_4 -Konzentrationsänderung verbundenen C_2H_4 -Partialdruckänderung durch Erhöhung des Gesamtdruckes Rechnung trägt. Bei einer 80%igen C_2H_4 -Konzentration gelingt es, durch Erhöhung des Druckes den VI-Wert zu verbessern. Man vergl. in 21d den Versuch Nr. 537 und 536 und 535a. Bei einer 70%igen C_2H_4 -Konzentration gelingt die VI- und Ausbeute-Verbesserung nicht mehr so gut durch Druckerhöhung. Die Polymerisat-Ausbeute ist in beiden Fällen geringer als beim 95%igen Gas und wird durch die Erhöhung des C_2H_4 -Partialdruckes nicht beeinflusst. Bestätigt wurden diese im 5-Ltr. V2A-Autoklav durchgeführten Versuche durch solche die in einem 45 l V2A-Autoklav ausgeführt wurden, siehe Tabelle 21e. Hier betrug der Ansatz bei jedem Versuch 11,9 kg Lösungsmittel (Petroläther) und 1,4 kg $AlCl_3$, zusammen also 13,3 kg. Zieht man diese Menge beim Vers. 108, der mit 60%igem Äthylen ausgeführt worden war, ab, so ergibt sich, dass hier noch 2 kg Polymerisat gebildet worden sind, gegenüber 20,2 kg bei 95%igem Gas; Vers. Nr. 82. Zu berücksichtigen ist weiter noch, dass bei Versuch Nr. 82 diese 20,2 kg in 4 Stunden erhalten wurden, während zur Erzeugung der 2 kg bei Vers. Nr. 108, 21 Stunden erforderlich waren. Eine Verdünnung des Äthylens bewirkt also eine Verschlechterung der Polymerisate in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht. Mithin ist es erforderlich, mit reinem konzentriertem, mindestens 95%igen, besser aber noch höher konzentriertem Äthylen zu arbeiten, wenn man ein qualitativ hochwertiges Polymerisat in wirtschaftlich günstiger Weise gewinnen will.

Nach dieser Schilderung des Einflusses der Konzentration des Äthylens, soll nun im Folgenden die Bedeutung der Menge und Art des angewandten Lösungsmittels dargelegt werden. Die nachstehende

Tabelle 22

Verschiedene Mengen Lösungsmittel.

Die Versuche wurden im 5 l V24-Autoklav ausgeführt. Die Ansätze wurden mit den angegebenen Mengen Petroläther und 125 g der gleichen $AlCl_3$ -Sendung gemacht. Äthylen mußte von verschiedenen Sendungen genommen werden.

Vers.Nr. A P	T °C	Rohprod. cm ³	Prod. 170 i. Vak.		
			°E ₉₉	V I	
192	120	3600	3,68	83,7	3 Ltr. Petrol- äther
193	110	3600	3,61	81,5	
194	100	3500	4,31	85,6	
168	90	4080	5,39	89,0	
185	120	3850	5,37	92,0	2 Ltr. Petrol- äther
174	110	3200	4,68	92,0	
173	100	3270	7,21	94,0	
164	90	3700	6,69	94,0	
196	120	4500	7,15	97,5	1 Ltr. Petrol- äther
197	110	4400	7,75	94,0	
178	100	4400	7,76	92,0	
177	90	4600	8,70	96,0	

zeigt den Einfluss verschiedener Lösungsmittelmengen. Angewandt wurde bei allen Versuchen das gleiche $AlCl_3$ in einer Menge von 125 g.

Je weniger Lösungsmittel vorgelegt wird, um so viskoser werden die erhaltenen Polymerisate und um so besser wird ihr VI-Wert. Ferner ist auch hier wieder zu erkennen, die schon auf Seite 7 beschriebene Tatsache, daß mit steigender Temperatur die Polymerisate dünnflüssiger werden. Das gleiche zeigen auch die Versuche mit hydriertem Paraffinackprodukt in der folgenden Tabelle 23.

Tabelle 23

Versuch Nr.	Art des Lösungsmittels	Menge d.Lö- sungs- mittels ccm	Temp.	Aus- beute	Viskositäten	
					Prod. 170° °E ₉₉	1 mm Hg V I
411	Petroläther	2000	80°	4,30	6,69	91,0
400	Hyd.Paraffinkrackprodukt 20 - 180°	2000	80°	4,25	6,52	92,0
397	" " 180 - 250°	2000	80°	4,60	7,90	92,0
191	" " " "	2000	100°	4,45	13,9	102
190	" " " "	2000	110°	3,9	11,5	98
187	" " " "	2000	120°	4,7	11,7	102
201	" " " "	2000	130°	4,2	5,1	82
206	" " " "	2000	140°	4,1	3,0	67
144	Iso-Octan	2000	90°	3,9	2,5	64
142	" "	1000	90°	1,2	1,97	10) Fe-Au- toklav
153	" "	2000	90°	3,5	2,53	64
170	Iso-Dodekan	2000	120°	4,7	12,9	102
169	" "	3000	120°	4,5	13,1	101
385	Petroläther + fl.Olefine ¹⁾	1950+50	80°	4,2	8,1	92
386	" + " "	1900+100	80°	4,2	8,4	93
389a	" + " "	1800+200	80°	4,1	8,3	96
390	" + " "	1600+400	80°	3,9	6,6	85
394 ^{x)}	Petroläther + fl.Olefine mit AlCl ₃	1900+100	80°	4,2	8,0	93
428 ^{x)}	" " " "	1900+100	120°	4,1	6,0	93
444 ^{x)}	Petroläther + Propylen mit AlCl ₃	2000	80°	3,9	7,4	94
445 ^{x)}	" " " "	2000	120°	4,0	4,2	96
325	Petroläther + 1%g Oppanol	2000	80°	4,1	8,8	96
312	" " " "	2000	120°	4,2	4,5	77

1) Flüssige Olefine sind = flüssiges von 20 - 260° siedendes Paraffinkrackprodukt.

x) Bei diesen Versuchen wurde in der Weise gearbeitet, dass das AlCl₃ durch eine Vorbehandlung mit flüssigen Olefinen bzw. mit Propylen in eine flüssige, rotbraun gefärbte KW-Additionsverbindung übergeführt wurde.

Hier ist die Wirkung verschiedener Lösungsmittel und verschiedener Zusätze zum Lösungsmittel dargestellt. Die Versuche wurden wiederum in einem 5 l V2A-Autoklav mit 125 g AlCl_3 durchgeführt, mit Ausnahme von Versuch Nr. 142, bei dem ein Eisenautoklav und nur 100 g AlCl_3 angewandt wurden. Besonders interessant sind die mit Iso-Oktan und Iso-Dodekan ausgeführten Versuche. Sie bestätigen den schon beim Propylen gemachten Befund, dass i-Dodekan ein Polymerisat mit höherem VI-Wert liefert als i-Oktan. Zum Unterschied von den Propylen-Versuchen ist hier auffallend die hohe Viskosität der mit i-Dodekan erhaltenen Äthylen-Polymerisate.

Bei dem mit Iso-Oktan im Eisen-Autoklav gefahrenem Versuch Nr. 142 kommt wieder sehr deutlich die ungünstige ^{katalytische} Wirkung des Eisens bei der Ausbeute und beim VI-Wert zum Ausdruck.

Bei den Versuchen 385, 386, 389a und 390, welche mit einem Petroläther, dem wechselnde Mengen flüssiger Olefine, d.h. von 20-260° siedenden Paraffinackprodukt angemischt waren, zeigt sich, dass diese flüssigen Olefine, welche für sich polymerisiert Schmieröle mit sehr hohem VI-Wert (110-120°) liefern, hier in geringen Mengen zugesetzt keinen, bei grösserer Menge Ver. 390 sogar einen ungünstigen Einfluss ausüben. Sie stören in grösserer Menge angewandt, anscheinend den Polymerisationsverlauf des Äthylens.

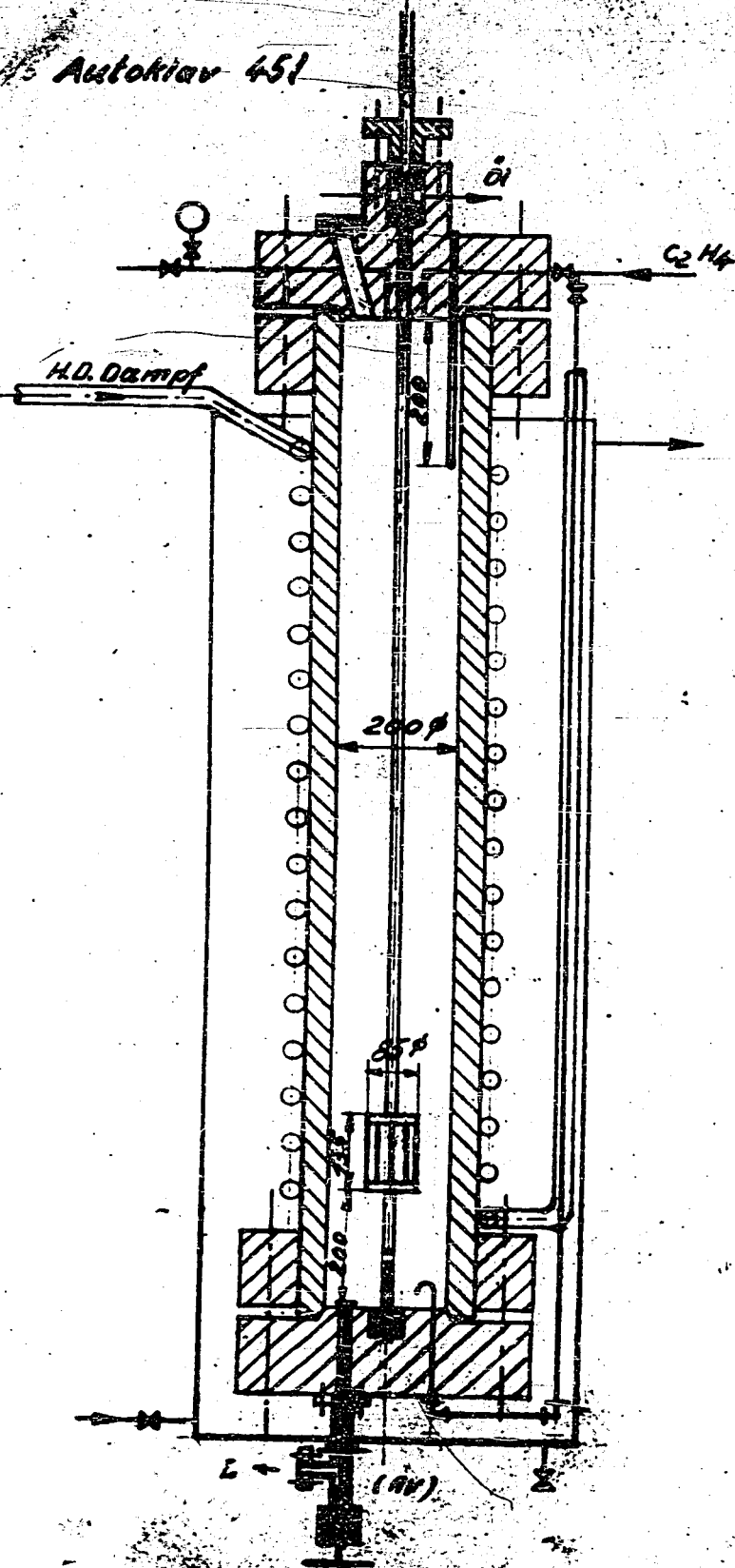
Die Versuche 394, 428, 444 und 445 hatten den Zweck, das AlCl_3 in eine flüssige Form überzuführen, um das Eintragen in den Autoklaven zu erleichtern. Zu diesen Zwecke wurden AlCl_3 -KW-Additionsverbindungen hergestellt, einmal mit flüssigen Olefinen, Paraffinackprodukt Ver. 394 u. 428 und zum anderen Male mit Propylen Ver. 444 u. 445. In beiden Fällen zeigen Ausbeute und VI-Wert normale Werte. Man kann also gegebenenfalls das AlCl_3 in dieser Form anwenden.

Besonderes Interesse haben nun noch die Versuche Nr. 325 und 312. Hier wurde als Lösungsmittel Petroläther angewandt, in dem eine geringe Menge Oppanol gelöst ist. Versuch 325 zeigt, dass dieses die Äthylen-Polymerisation nicht beeinflusst, wenn man bei 80° arbeitet. Wird die Temperatur auf 120° erhöht, so beeinflusst das Oppanol die Qualität des erhaltenen Äthylen-Polymerisats ungünstig, wie das Resultat des Versuches 312 zeigt. Bei höherer Temperatur wird das Isobutylpolymerisat vom AlCl_3 angegriffen.

In der Folgenden

Autoklav 451

15/84



r 24
Tabelle 24

Vers. Nr.	125 g AlCl ₃ + 2 Ltr. Lösungsmittel		Ausbeute l	Schmieröl	
				°E ₉₉	VI
	+ Rohprod. v.G.V. 10			4,88	96,0
415	"	" " "	4,40	7,95	93,0
415a	"	v. 415	4,60	11,20	99,0
415b	"	v. 415a	4,65	13,52	103,0
415c	"	v. 415b	4,68	13,52	100,0
415d	"	v. 415c	4,50	13,45	100,0
415e	"	v. 415d	4,80	15,50	100,0

sind Versuche zusammengestellt, die zeigen sollen, wie sich Ausboute- und Qualität verhalten bei einer eventuell zu planenden Arbeitsweise. Zu diesem Zwecke wurde der 5 l Autoklav nicht wie bisher mit 2 l reinem Lösungsmittel, z.B. Petroläther gefüllt, sondern es wurden 2 l des aus dem vorausgegangenen Versuch erhaltenen Rohpolymerisates eingefüllt. Dieses Rohpolymerisat erhielt noch die AlCl₃-KW-Verbindungen, die bei seiner Entstehung gebildet worden sind. Begonnen wurde die Reihe mit 2 l eines aus einem größeren Versuch G. V. 10 stammenden Produktes. Dieses Produkt ergab nach seiner Aufarbeitung ein Öl mit 4,88 °E₉₉ und 96,0 VI-Wert. Mit ihm wurden nach Zugabe von 125 g AlCl₃, wie Versuch 415 der Tabelle 24 zeigt, 4,4 l eines neuen Polymerisates erhalten. Von den erhaltenen 4,4 l wurden nun wieder 2 l Rohöl abgenommen und für den Versuch 415a und gleichzeitig 125 g AlCl₃ vorgelegt. Der Rest 2,4 l wurde durch Dekantieren vom AlCl₃-Schlamm befreit und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Über 150° bei 1 mm Hg siedenden Anteile zeigten, die in der Tabelle aufgeführten Qualitätsdaten. Man erkennt aus diesen Daten, daß die neugebildete Menge stets normal und konstant bleibt, daß ferner auch der VI-Wert konstant bleibt, jedoch wurden die Öle stetig viskoser. Zum Versuch 415c: von da bleibt auch die Viskositäts-höhe konstant. Nachdem im 5 l Autoklaven die wesentlichsten Einflüsse, welche den Polymerisationsverlauf des Äthylens bestimmen, festgestellt und untersucht worden waren, wurde ein 45 l fassender V2A-Autoklav hergestellt und in Betrieb genommen. V2A wurde gewählt, weil N₆-Bleche im Augenblick nicht greifbar waren. Seine Bauart ist aus nebenstehender Skizze ersichtlich. Man erkennt, daß die Gaszuführung sowohl von oben in den Gasraum, wie auch von unten in die Öle erfolgen kann. Ferner befindet sich im Bodenflansch ein besonderes Absperrventil (AV). Dieses Kegelvontil ist nach außen durch eine Stopfbuchse abgedichtet und hat den Zweck, beim Füllen des Autoklaven und während des Prozesses ein Eindringen in festen bzw. flüssigen AlCl₃-Additionsverbindungen in die Produktabzugsleitung L und in das dort befindliche Hochdruckventil zu verhindern. Diese Konstruktion hat sich auch bei dem großen Betriebs-Autoklaven als zweckmäßig erwiesen.

Der Autoklav wurde zuerst mit einem einfachen Blattrührer ausgestattet, der ca. 300 Umdrehungen pro Minute machte. Die Beschickung des Autoklaven für einen Versuch bestand aus 1,4 kg AlCl₃ und 11 - 12 kg Lösungsmittel. Dann wurde erwärmt auf ca. 40°C und nun Äthylen aufgepreßt bis zu einem Druck von 40 Atm.

Danach wurde weiter erwärmt auf ca. 70 - 80°C. Nun trat eine exotherme Reaktion ein, die Temperatur stieg auf 150 - 180°C. Mit der Erreichung dieser Maximaltemperatur setzte sofort ein Druckabfall bis auf 20 atü ein. Durch Abführung mit Wasser von 70 - 80°C (kälteres Wasser ist schädlich, da es zu einem Abbruch der Reaktion führt) wurde der Autoklavinhalt auf eine Temperatur von 90 - 100°C gebracht. Diese Temperatur konnte dann durch weiteres Einleiten von Äthylen gehalten werden, bis der Autoklav mit Flüssigkeit gefüllt war, was durch einen plötzlichen Druckanstieg angezeigt wurde. Bei der Verwendung des Blattührers war der Prozess nach 7 - 11 Stunden beendet, dann wurde kein Äthylen mehr aufgenommen. Der Gesamthalt des Autoklavs betrug ca. 25 kg, d.h. gleich 31 Liter, d.h. also, der 45 l fassende Autoklav war nicht gefüllt.

Wir vermuteten, dass dieser unvollkommene Reaktionsvorlauf auf eine unzureichende Rührung zurückzuführen sei. Wahrscheinlich vermochte der Blattührer das spezifisch sehr schwere Aluminiumchlorid nicht genügend aufzuwirbeln. Durch Herrn Dr. Büche, Ludwigshafen, wurden wir nun auf den Hoesch-Rührer aufmerksam gemacht. Gemeinsam mit Herrn Dr. Büche wurden in einer dem Rührautoklav nachgebildeten Glasapparatur Modellversuche mit einem Hoesch-Rührer ausgeführt. Es ergab sich bei der als Modell benutzten Verteilung von Sand und Wasser, dass der Hoesch-Rührer eine unvergleich viel bessere Wirkung zeigte als ein Blattührer bei gleicher Tourenzahl. Daraufhin bauten wir einen aus V2A gefertigten Hoesch-Rührer, dessen Form und Abmessungen auf Grund der ausgeführten Modellversuche von Herrn Dr. Büche festgelegt worden waren, in unseren 45 l Autoklaven ein. Der Erfolg war, dass jetzt in ca. 4 - 5 Stunden der Autoklav vollkommen gefüllt werden konnte. Sein Gesamthalt betrug dann 31 - 33 kg. Sehr interessant ist die Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der Tourenzahl des Hoesch-Rührers, wie es auf der nachstehenden Tabelle 25 dargestellt ist:

Tabelle 25

Einfluss der Tourenzahl des Hoesch-Rührers.

Versuch Nr. G V	Tourenzahl	Dauer Std.	Ausbeute kg	Schmieröl	
				E 99	V I
46	300	4 3/4	32,5	5,23	104,8
45	370	3 1/4	32,0	6,18	106,0
47	440	2 1/2	31,5	5,16	108,0
48	500	2 3/4	32,5	5,47	101,0
49	560	2 3/4	29,5	6,11	105,0

Man erkennt, dass bei einer Tourenzahl von 440 Umdrehungen pro Minute die günstigste Reaktionszeit erzielt wird. Eine höhere Tourenzahl ist nicht notwendig. Die Reaktionsdauer ist dann etwa die gleiche wie beim 5 Ltr. V2A-Autoklav. Nun wurde untersucht, welche Menge $AlCl_3$ erforderlich ist, um bei bester Qualität auch die höchste Ausbeute in diesem Autoklaven zu erzielen. Die folgende Tabelle 26 gibt hierüber Auskunft:

Tabelle 26

Einfluss der $AlCl_3$ -Menge.

45 Ltr. V2A-Autoklav

angew. $AlCl_3$ g	Vers. Nr.	Ausbeute	Schmieröl		% $AlCl_3$ bez. auf fertiges Schmieröl
			g ₂₉₉	V I	
800	36	30,0	4,81	88	5,0
1000	35	30,5	5,90	95	6,3
1400	44	33,0	5,47	107	8,0
1600	38	32,0	5,60	104	9,6
2000	50	33,0	5,33	104	11,7

Sie zeigt, dass die günstigste Menge 1400 g ist (= 8% bez. auf Fertigprodukt). Mehr anzuwenden ist zwecklos, da keine Ausbeutesteigerung mehr erzielt werden kann, denn mit 33kg ist der Autoklav gefüllt. Auch wird keine Qualitätsverbesserung mehr erzielt. Wendet man weniger als 1400 g an, so sinkt die Ausbeute und die Qualität des Polymerisates wird schlechter. Benutzt wurde für diese und für die folgenden Versuche ein Aluminiumchlorid von folgender Zusammensetzung:

20,10 % Al, 0,04 % Fe, 0,002 % Ti, 0,02 % Si, 79,50 % Cl.

Unsublimierbarer Rückstand 1,4 %.

Sehr wichtig ist die Art der Äthylen-Zuführung, wie die

Tabelle 27

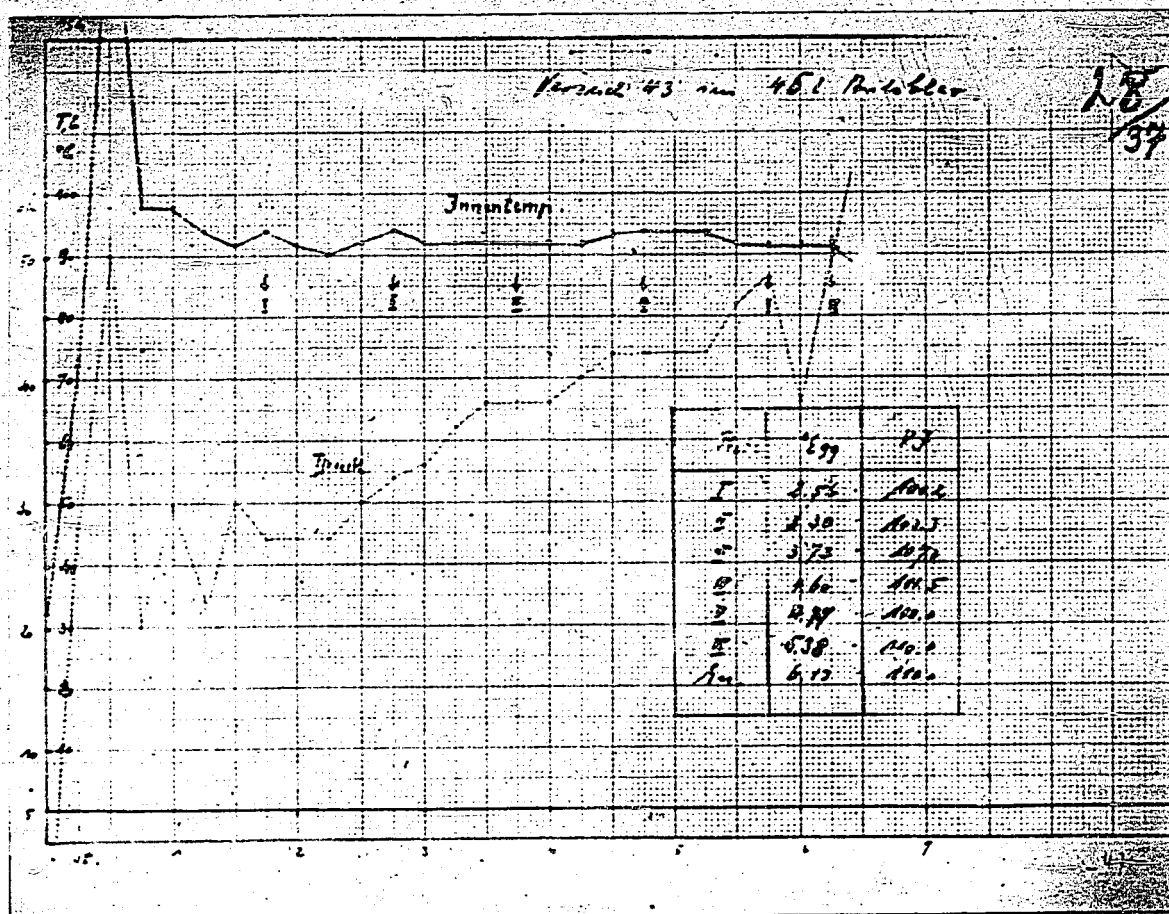
Vors. Nr.	Tourenzahl	Gaszuführung	Vorlauf kg	$AlCl_3$	Versuchs- dauer Std.	Ausbeute
31	440	von oben in den Gasraum	14	1400	12	23,5
32	440	von unten in die Flüssigkeit	14	1400	4	32,0

zeigt, muss das Frisch-Äthylen von unten in die Flüssigkeit eingeleitet werden.

34

Auf dem folgenden

Kurvenblatt 28



ist der Verlauf einer Polymerisation im 45 l V2A-Autoklaven dargestellt. Um den Prozess besser verfolgen zu können, wurde die Gasströmungsgeschwindigkeit etwas herabgesetzt, so dass eine Versuchsdauer von ca. 6 Stunden erzielt wurde. Die auf dem Kurvenblatt an der Temperaturkurve angeschriebenen römischen Ziffern sind die Nummern für die Proben, welche zu diesem Zeitpunkt vom Autoklaventinhalt entnommen wurden.

Betrachtet man die Temperatur- und Druckkurve, so sieht man, dass vor Erreichung der Maximaltemperatur von 154°C bereits der Druckabfall eintritt. Der zickzackartige weitere Verlauf der Druckkurve ist bedingt durch die unregelmäßige Äthylenzuführung und diese wiederum ist abhängig von der Forderung nach der Konstanthaltung der Temperatur.

Die auf dem Kurvenblatt wiedergegebenen Untersuchungsergebnisse der einzelnen Ölproben zeigen, dass nach etwa 4 Stunden der endgültige maximale VI-Wert erreicht ist. Während der weiteren Versuchsdauer wird das Polymerisat nur noch viskoser.

Besondere Aufmerksamkeit wurde nun der Bedeutung des starken Temperaturanstieges zu Beginn des Prozesses geschenkt.

Bei den bisherigen Versuchen wurde in der Weise verfahren, dass das Lösungsmittel erst auf ca. 40° erwärmt und dann das Äthylens aufgepresst wurde. Bei dieser Arbeitsweise stieg beim Eintreten der Reaktion die Temperatur auf ca. $150 - 180^{\circ}$. In den nachstehenden Versuchen wurde nun so verfahren, dass das Aufpressen des Äthylens nicht unter gleichzeitiger Erwärmung erfolgte, sondern vor dem Erwärmen, also bei Raumtemperatur vorgenommen wurde, und ferner wurden verschiedene Mengen Äthylens aufgepresst. Bei allen Versuchen wurde das gleiche Äthylens und das gleiche $AlCl_3$ verwendet.

B 377
Tabelle 39

Verschiedene Anfahrbedingungen:

Art der Versuchsführung	Vers. Nr. G V	Ausbeute K _g	Schmieröl		erreichte max. Temp.
			Σ ₉₉	V I	
<u>Ethylen unter gleichzei- tiger Aufheizung zugegeben</u>	206	33,3	6,18	104,5	160 - 180°
	213	33,0	5,33	104,6	
<u>10 atü kalt aufgepreßt</u>	206	30,0	5,72	108,0	180 - 190°
	207	33,0	6,11	105,3	
	209	31,8	5,71	104,7	
<u>20 atü kalt aufgepreßt</u>	234	29,0	4,61	114,6	210 - 216°
	235	30,5	4,69	110,7	
	236	30,0	4,19	113,2	
	237	30,0	4,87	111,2	
	238	30,5	4,56	109,7	
	239	30,3	4,94	108,0	
<u>30 atü kalt aufgepreßt</u>	223	30,5	3,92	115,2	ca. 220°
	224	31,0	3,05	115,5	
	225	34,0	3,80	117,0	
	228	30,8	4,43	114,0	
	229	31,8	4,32	117,0	
	230	33,0	3,87	117,4	
	231	33,2	4,45	117,0	
	232	33,0	3,59	118,1	
<u>40 atü kalt aufgepreßt</u>	190	30,0	2,43	109,2	230 - 260°
	191	29,0	2,95	114,6	
	192	31,0	2,31	114,7	
	193	28,0	2,77	107,0	
	195	28,0	2,98	106,5	

409

Die Versuchsergebnisse der Tabelle 29 lehren, dass mit steigendem Äthylenruck die beim Einsetzen der exotherm verlaufenden Katalysatorbildungsreaktion erreichte Maximaltemperatur steigt. Verbunden mit dieser Temperatursteigerung ist ein Anstieg des VI-Wertes und ein Absinken der Viskositätshöhe des erhaltenen Endproduktes. Diese Erhöhung des VI-Wertes erreicht bei 30 atü C_2H_4 Anfangsdruck und einer Maximaltemperatur von ca. 200° ihr Optimum. Werden durch eine weitere Steigerung des Äthylenruckes noch höhere Temperaturen erzielt, so sinkt der VI-Wert wieder. Gleichzeitig damit sinkt nun auch die Polymerisat-Ausbeute und die Farbe der Polymerisate wird dunkel rotbraun bis braunschwarz, während die vorher goldgelb bis orange gewesen war.

Die folgende

Tabelle 30

Max. Temp. $^\circ C$	Gesamt ^{x)} Rohprodukt kg	Gesamtmenge kg	Gebildete Polymerisate			Auf je 100 kg Schmieröl					
			Schmieröl kg	Vorlauföl ^{xx)} Gew.-%	Gew.-%	Vorlauföl kg	$AlCl_3$ Lösung	Lösungsmittel	Schmieröl $^\circ E_{99}$	VI	
152	33,0	19,7	16,5	84,0	3,2	16,0	19,5	8,5	72	7,49	104
187	32,2	18,9	14,7	77,7	4,2	22,2	20,5	9,5	81	5,40	111
205	31,1	17,8	12,9	73,0	4,9	27,0	38,0	10,9	92	4,59	112
238	30,9	17,6	11,4	64,7	6,2	35,2	54,0	12,3	104	3,56	113
253	29,5	16,2	9,6	59,0	6,6	41,0	69,0	14,6	124	2,62	114

zeigt die quantitativen Verhältnisse des Polymerisationsprozesses in Abhängigkeit von der erreichten Maximaltemperatur. Die darin zusammengestellten Zahlen sind Mittelwerte aus je 5 in 45 l Autoklav mit dem gleichen Gas und dem gleichen $AlCl_3$ ausgeführten Versuchen. Das angewandte $AlCl_3$ enthielt 1,4% Rückstand.

Diese Zahlen zeigen deutlich die Abhängigkeit der Qualität und der Quantitäten der Polymerisate von der am Anfang der Reaktion erreichten Maximaltemperatur. Man sieht, wie mit steigender Maximaltemperatur die Schmierölmenge, das ist der bei 1 mm Hg über 150° siedende Anteil des Polymerisates, abnimmt und dementsprechend die Vorlaufmenge zunimmt. Ferner nimmt mit steigender Maximaltemperatur die Viskositätshöhe ab, man erhält bei einer hohen Maximaltemperatur dünnflüssige Öle in geringerer Ausbeute, aber mit einem guten VI-Wert. Sollten derartige Produkte mal gefordert werden, so kann man sie, wie die folgende Tabelle 31 zeigt, in gut reproduzierbarer Weise herstellen.

^{x)} Unter Gesamtprodukt ist zu verstehen der gesamte Autoklaveneinhalt bestehend aus vorgelegtem Lösungsmittel, Aluminiumchlorid u. neugebildetem Polymerisat.

^{xx)} In der Vorlaufölmenge sind die Anfarbungsverluste mit eingeschlossen.

Tabelle 31

Versuchsreihe im 45 Liter - Autoklav.

Lösungsmittel: 15 l. = ca. 12 kg Vorlauf
 $AlCl_3$ 1,4 kg (mit 1,3% Rückstand)
 Max. Temp. 225 - 235°
 Ges. Versuchsdauer: 4 Stunden

Vers.Nr. G V	Ges. Rohprodukt kg	erh. Reinschmieröl	
		°E ₉₉	V I
441	32,2	3,98	119,5
442	32,5	3,41	119,2
443	32,7	3,79	120,2
444	32,5	3,00	120,0
445	31,6	2,69	121,9
446	31,8	3,35	118,4
447	32,5	3,03	118,1
448	32,5	3,38	118,8
449	31,7	3,36	117,8
450	31,8	3,84	118,1

Diese wurde mit dem gleichen Äthylen, einem $AlCl_3$ mit nur 1,3% Rückstand, einer Maximaltemperatur von 225 - 235°C durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug jeweils 4 Stunden. Vorgelegt wurde als Lösungsmittel ein Vorlaufdestillat von vorausgegangenen Polymerisationen, jeweils 15 ltr. = 12 kg.

Diese Zahlen zeigen eine gute Gleichmäßigkeit in den Ausbeuten und in der Qualität der erhaltenen Produkte. Sie konnten bestätigt werden durch Versuche in einem 100 l fassenden aus N_6 -Material gefertigten Autoklaven. Dieser hatte einen Durchmesser von 200 mm und eine Länge von 4 m. Hier wurde der Hoesch-Rührer von unten eingebaut.

Man kann aber auch niedriger viskose Schmieröle durch eine thermische Depolymerisation hochviskoser Polymerisate erzeugen, wie Tabelle 32 zeigt:

42

Tabelle 32

Depolymerisationsverlauf.

Ein Öl mit 7,23 E⁹⁹ und einem VI von 106,2 wurde 15 Stunden lang einer schwachen Depolymerisation bei 330° ausgesetzt. Die Erhitzung wurde so geleitet, dass nach 5 Stunden die Temperatur von 330° erreicht war.

Fraktion v. 1 m/m	bei Erreichung von 330°	5 Std. b. 330°	50 Std. b. 330°	15 Std. b. 330°
bis 100°	1,6	3,2	3,2	5,6
100 - 125°	6,8	8,4	8,8	6,0
125 - 150°	6,0	5,2	5,6	5,6
150 - 155°	0,8	2,0	1,2	1,6
Ges. Dest. bis 160°	17,2	20,0	20,8	21,2
Schmieröl	E ⁹⁹ 7,23 VI 107,0	5,52 107,5	4,44 107,6	3,64 107,2

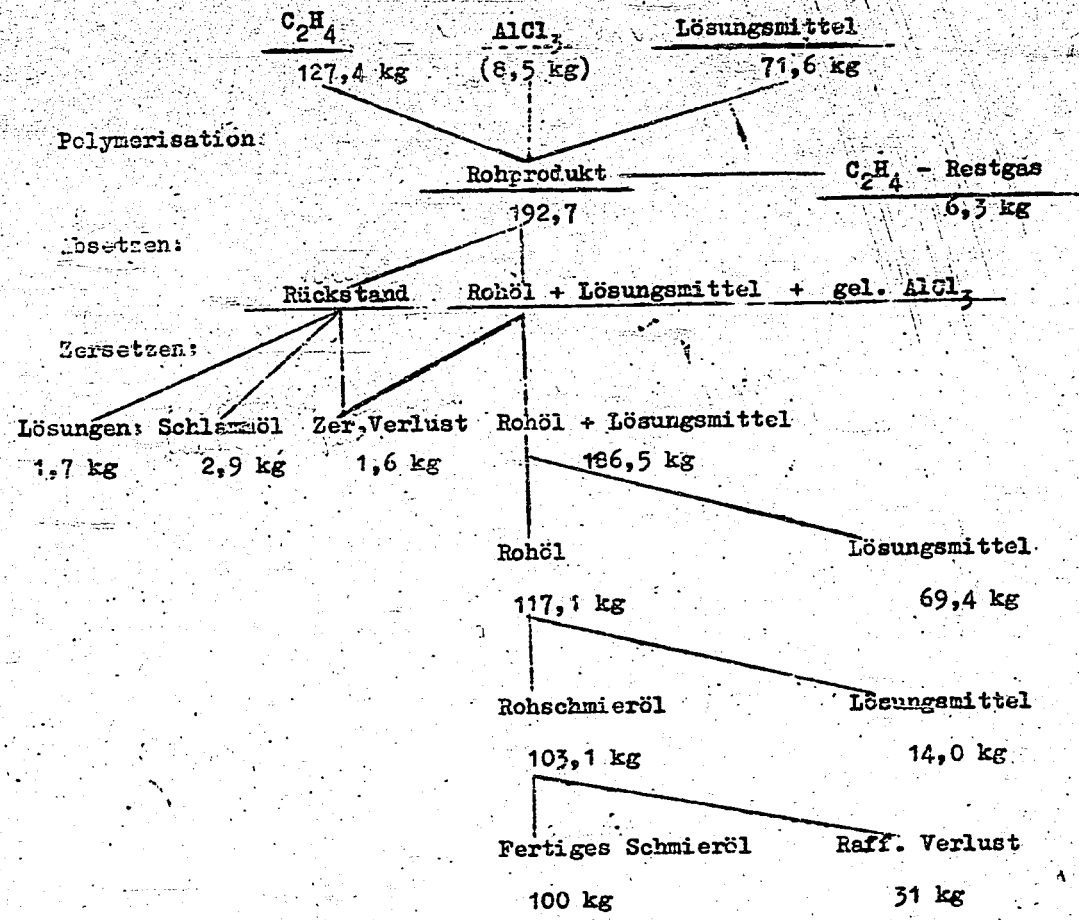
Es wurde zu diesem Zwecke das von Vorlauf befreite Polymerisat einige Stunden unter Luftabschluss auf 330 - 350° erhitzt. Hierbei tritt eine geringe Aufspaltung zu niedriger siedenden Produkten ein. Es sinkt die Viskosität von 7,23 E⁹⁹ nach 15 Stunden auf 3,64 E⁹⁹, dabei erfährt der VI-Wert keine Veränderung. Das Kurvenblatt 33 (siehe Seite 42a) zeigt den Depolymerisationsverlauf des Äthylen-Polymerisates im Vergleich zu denjenigen anderer Öle. Die Depolymerisationstemperatur war mit 330°C niedriger gehalten worden, die Depolymerisationszeit war dementsprechend sehr lang (120 Std.).

Mit dem im 45 l und 100 l - Autoklav hergestellten Ölen wurden in Zusammenarbeit mit dem RLM. Motorenversuche gefahren. Hierbei zeigte sich eine Überlegenheit der Äthylenschmieröle gegenüber den bisher benutzten Mineral-Schmierölen. Die synthetischen Öle, die vom RLM die Kennziffer SS 900 erhielten, zeigten wesentlich längere Laufzeiten im Einzylindermotor, eine geringere Koksabscheidung und ein günstiges Viskositäts-Temperatur-Verhalten, sodass sie die Planung wesentlich leistungsfähigerer Flugmotore ermöglichten. Am 10.6.1936 wurde der Bau einer 700 Jato-Produktions-Anlage in Leuna beschlossen. Das hierfür erforderliche Äthylen sollte aus dem Äthan der Hydrierabgase nach dem von Dr. Klein entwickeltem Spaltverfahren hergestellt und mittels einer Linde-Anlage aus dem Spaltgas

- 43 -
Tabella 33

C_2H_4 - Bilanz

45 l Autoklav

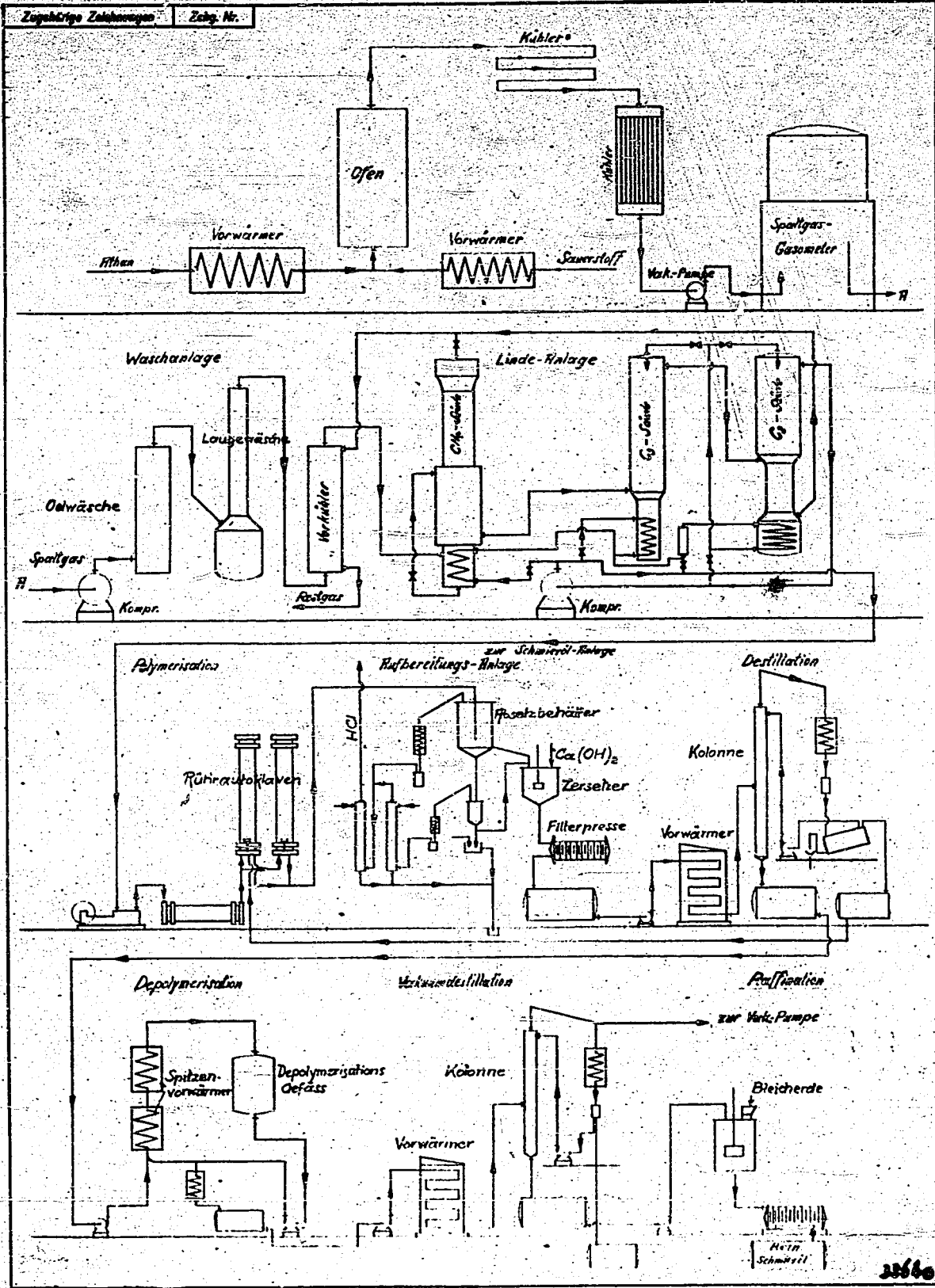


Aus 127,4 kg Äthylen werden also erhalten:

Schmieröl	100,0 kg	=	78,4 %
Lösungsmittel	13,5 "	=	10,6 %
Schlammöl	2,9 "	=	5,0 %
nicht umges. C_2H_4	6,3 "	=	2,3 %
Zers.u.Raffin.Verlust	4,7 "	=	3,7 %
	<u>127,4 kg</u>	=	<u>100,0 %</u>

isliert und konzentriert werden. Vom RLM wurde von dieser Anlage zunächst die Herstellung eines Schmieröles mit einer Viskosität von $3,0 E^0$ bei $99^{\circ}C$ verlangt. Da, wie auf Tabelle 31 gezeigt ist, die Polymerisation stets geringe Schwankungen in der Viskositätshöhe aufweist und da ferner vom RLM ein Numpunkt von über 200° verlangt wurde, was ebenfalls eine Viskositätserhöhung über $3 E^0$ hinaus zur Folge hatte, konnte diese Forderung nun erfüllt werden durch eine nachträglich durchgeführte Depolymerisation.

Auf der nehmengerechten Tabelle 33 (Seite 43) ist eine Bilanz über den quantitativen Verlauf der Äthylenpolymerisation wiedergegeben. Die Zahlen wurden ermittelt als Durchschnittswerte aus zahlreichen Versuchen, die im 45 l -Autoklaven durchgeführt worden waren. Diese Werte bildeten dann die Grundlage für die Planung der halbtechnischen 700 Jato-Anlage in Leuna.



3566

Betrieb:

Teil II.

Der Ausbau der technischen Äthylen-Schmieröl-Anlagen
in L e u n a .

A.) Die 700-Jato SS 903-Anlage.

Das beiliegende Schema 34 zeigt die Arbeitsweise der 700-Jato SS 903-Anlage, deren Bau im Juni 1936 beschlossen und in August 1937 in Betrieb genommen wurde.

Aus dem Äthan der Hydrierabgase wurde durch Spaltung nach dem Sauerstoff-Vakuum-Verfahren (Dr. Klein, Dr. Haubach) in Me 125 ein 30% Äthylen enthaltendes Spaltgas erzeugt. Dieses verdünnte Äthylen wurde in einer aus drei Destillationssäulen bestehenden Lindeanlage in Me 125a zu Reinäthylen aufkonzentriert. Unter Drucken von 60 - 200 atü gelangte das Äthylen dann nach Me 126 zur Polymerisation. Nach Behebung einiger Materialschwierigkeiten am Haarnadelbündelvorwärmer - anfänglich FF 30, später Si-chromal- wurde die Spaltanlage ab Juni 1937 in Betrieb genommen und lief einwandfrei.

Infolge Äthanmangel im Frühjahr 1937 musste die Spaltanlage vorübergehend auf Propan umgestellt werden. Diese Umstellung ergab im Spaltgas einen erheblich grösseren Anfall an flüssigen Produkten, sodass die Waschanlage vor der Lindeanlage bedeutend erweitert werden musste. Um die vom Spaltgas mitgeführten flüssigen Kohlenwasserstoffe zu entfernen, wurde eine Vergrößerung der Ölwäsche erforderlich, deren Wirksamkeit durch Übergang von B-Mittelöl auf Benzolwaschöl noch wesentlich verbessert werden konnte. Diese Vergrößerung der Ölwäsche machte die Aufstellung einer Ölregeneration erforderlich. Um die im Spaltgas befindliche Kohlensäure zu beseitigen, wurde eine Alkaid-Anlage eingeschaltet. Da diese Neigung zum Schäumen zeigte, wurde ein Kohleturm zur Entfernung letzter Spuren Öl vorgelegt.

Weitere Störungen im Betrieb der Lindeanlage wurden durch Mitführen von Schmieröl im Hochdruckäthylen aus den Äthylenkreislaufkompressoren verursacht, da sich hierdurch die Siebböden der beiden letzten Trennsäulen des Apparates verlegten, was zu verschlechterter Fraktionierung und schliesslich zu Stauungen führte. Der Einbau von Abscheidern beseitigte diese Störungen weitgehend. Erst nach Durchführung dieser verschiedenen Maßnahmen war ein zufriedenstellendes Arbeiten der Lindeanlage möglich. Sie lieferte im Durchschnitt ein 98-99%iges Äthylen, das 0,5 bis 1,0% Acetylen enthielt und praktisch frei war von O_2 , CO und CO_2 .

Die Polymerisationsanlage bestand aus 2 Autoklaven von je 1000 l Inhalt (500 ϕ x 5000), entsprechend den bisherigen Erfahrungen im 5, 50 und 100 l Maßstab aus Hg-Material. Als Rührer wurde wieder ein Hoeschrührer angewandt, der von unten in den Autoklav eingeführt wurde und mit Blauri Gummikeilriemen angetrieben wurde. Wie im Versuchsmaßstab wurde auch hier im diskontinuierlichem Ueberschichtbetrieb

gearbeitet, mit Vorlauf- u. Kontakteinfüllung vom Kopfflansch, sowie Cassinleitung und Rohpolymerisatabführung vom Bodenflansch her. Heizung bzw. Kühlung des Autoklaven erfolgte in einem Wassermantel, der an einen mit Expansionsgefäß versehenen Wasserkreislauf angeschlossen war.

Nach Beschicken des Autoklaven mit 150 - 250 l Vorlauf und 20 - 25 kg Kontakt (AlCl_3) wurde je nach dem gewünschten Endprodukt ein mehr oder weniger hoher Äthylendruck aufgepresst (20-45 atü), durch Anheizen auf ca. 120° im Wassermantel die Reaktion zwischen Äthylen und AlCl_3 eingeleitet und ohne weitere Kühlung oder Heizung von außen die Innentemperatur auf den erforderlichen Maximalwert eingestellt, evtl. unter Nachfahren von Äthylen. Nachdem die Maximaltemperatur (220 bzw. 160°) erreicht war, wurde der Autoklav abgekühlt und nach Erreichen einer Innentemperatur von ca. 120° laufend Gas zugefahren, wobei die Innentemperatur durch Regelung des Warmwasserkreislaufes ($50 - 100^\circ$) auf 110 oder 120° gehalten wurde.

Nach vollständiger Füllung des Autoklaven, was etwa 8 - 9 Std. dauerte, wurde der gesamte Autoklaveneinhalt in 10 m^3 fassende Absitzbehälter entspannt. Diese waren wärmeisoliert und hatten zum besseren Abtrennen des Rückstandes einen konisch eingezogenen Boden. Die Absitzzeit des gefüllten Absitzbehälters betrug mindestens 24 Std., sodass bei den eingebauten 3 Behältern immer einer beim Füllen, einer beim Absitzen und der dritte bei der Aufarbeitung war.

Nach Abtrennen des aus der Additionsverbindung von AlCl_3 und Öl bestehenden Kontaktschlammes, der anfangs auf die Halde kam, wurde das überstehende Öl chargeweise in einem 2 m^3 fassenden Zersetzerkessel neutralisiert, beispielsweise durch Zugabe von Kalkhydratpulver. In einer Filterpresse wurde das Öl vom Kalkschlamm befreit.

Das als Filtrat erhaltene klare Rohpolymerisat wurde in einer atmosphärischen Destillation, die aus Wärmeaustauscher, Pipestill und Glockenbodenkolonne bestand, in niedrigsiedendes Kopfprodukt und Destillationsrückstand getrennt. Während das Kopfprodukt wieder zur Polymerisation zurückgeführt wurde, wurde das als Sumpf angefallene rohe SS-Öl weiter verarbeitet. Da es mit 4,0 - 4,5 $\text{E}^\circ/99$ noch zu viskos war, wurde es in einer Depolymerisationsanlage unter Luftabschluss solange thermisch behandelt, bis die Viskosität der über 150° bei 1 m/m siedenden Anteile nur noch 3 $\text{E}^\circ/99$ betrug.

In einer anschließenden Vacuumdestillation wurde das erhaltene Rohöl von den bei der thermischen Behandlung gebildeten niedrigsiedenden Spaltprodukten befreit. Der siedegerechte Destillationsrückstand kam zur Raffination, wo er mit ca. 5% Bleicherde bei 80° verrührt und dann in einer Filterpresse gereinigt wurde.

In einem Mischkessel wurden die erhaltenen raffinierten SS-Öle auf die erforderliche Viskosität eingestellt, zur letzten Reinigung zentrifugiert und dann in Fässer abgefüllt.

Bis Ende 1937 konnte das erste SS-Öl erzeugt werden. Es entsprach den damals gestellten Anforderungen für SS 903: VI-Werte von über 115 bei $3 E^{\circ}/99$.

Im Jahre 1938 wurde begonnen, die ersten im Betrieb erhaltenen Öle im Prüfstand Oppau und durch das RLM. zu erproben. Die Produktion wurde im Laufe des Jahres 1938 bis ca. 60 Moto gesteigert und damit die Sollproduktion der Anlage erreicht. Die Ausbeute an SS-Öl, bezogen auf eingesetztes Äthylen, wurde im Laufe des Jahres von 56 auf 70% gesteigert. Ab September 1938 konnte mit der laufenden Belieferung der Luftwaffe begonnen werden.

Inzwischen durchgeführte Versuchsarbeiten hatten ergeben, dass sich wertvolle Flugmotorenöle herstellen lassen mit fast den gleichen vorzüglichen Laufeigenschaften wie die SS 903-Öle allein, wenn man ein hochviskoses Äthylen-Öl von $6 E^{\circ}/99$ (SS 906) erzeugt und dieses mit einem hochraffinierten, niedrigviskosen Mineralschmieröl von etwa $1,8 E^{\circ}/99$ vermischt. Daraufhin wurde vom RLM die Umstellung der Produktion von SS 903 auf SS 906 angeordnet und gleichzeitig ein Mischungsverhältnis von synthetischem Öl zu Mineralölkomponente wie 1 : 1 festgesetzt.

Durch diese Umstellung der Produktion von SS 903 auf das dickere SS 906 kam die Depolymerisation und damit die Vacuumdestillation in Fortfall. Zur Abtrennung des Vorlaufs genügte die atmosphärische Destillation, wenn unter Einspritzung von ca. 10% Dampf in den Kolonnensumpf gearbeitet wurde. Die Destillation des Gesamt-Rohpolymerisates unter Vacuum durchzuführen, wäre zur Schonung des Öles im Pipestill zweckmäßig gewesen, kam aber wegen des hohen Vorlaufanteils von 45 - 50% nicht in Frage.

Depolymerisation:

Es folgen jetzt die Erfahrungen, die mit der Depolymerisation gemacht wurden, die im grösseren Maßstab aber nur sehr kurze Zeit in Betrieb war. Die Depolymerisationsanlage in Me 126b bestand aus einem $10 m^3$ fassenden stehenden N_2 -Gefäß, das wärmeisoliert war und am Kopf einen freien Abgang über einen Kühler hatte. Mittels einer Drillingspumpe mit Pendelleitungen für das heiße Öl, wurde das zu depolymerisierende Produkt unten aus dem N_2 -Gefäß angesaugt und kontinuierlich im Kreislauf durch einen elektrisch beheizten Spitzenvorwärmer oben wieder zugeführt. Das Produkt wurde solange im Kreislauf gefahren, bis der gewünschte Depolymerisationsgrad erreicht war, was durch Probenehme am Boden des Gefäßes verfolgt wurde. Nach Beendigung des Prozesses wurde das Produkt über einen Kühler mit wa. 60° dem Tanklager zugeführt.

Bei einer Charge von 4000 l Sumpfprodukt der atmosphärischen Destillation und einer Öltemperatur von 375° dauerte der Prozess etwa 12 - 16 Std. Wie sich herausstellte, war nach dieser Zeit durch Spaltung wohl der gewünschte Viskositätsabfall eingetreten. Die Farbe war aber sehr dunkel geworden und der Stockpunkt war von -30 bis -35° auf etwa -16 bis -22° angestiegen. Dieser Stockpunktanstieg kann vermieden werden, wenn man bei niedrigerer Temperatur arbeitet.

Die folgende

Tabelle 35

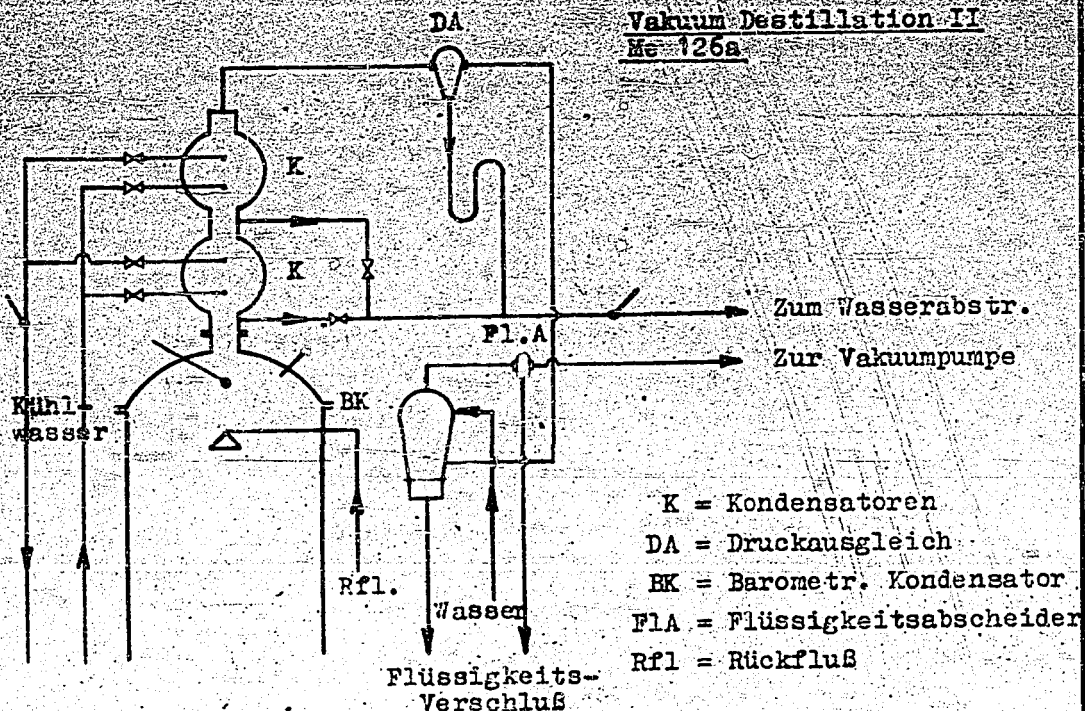
Depolymerisation von SS-Öl

Ansatz : 4000 l von 5,6 E°/99

Nr.	Probe nach Std.	SS-Öl 150°			bei 1 m/m	
		%	E°/99	VI	Fl.P.	St.P.
1	0	99,0	5,6	108,8	236°	-34°
2	8 3/4	97,3	5,7	109,8	237	-35
3	10 3/4	95,1	5,1	108,9	237	-37
4	12 1/2	94,3	4,8	108,3	236	-38
5	14	92,2	4,4	109,3	235	-38
6	15 1/2	91,5	4,2	109,6	237	-38
7	17	90,2	4,0	108,4	234	-39
8	18 1/2	88,5	3,8	109,5	236	-41
9	20	86,5	3,7	105,7	238	-41
10	21 1/4	84,7	3,7	107,2	234	-40
11	22 3/4	83,2	3,6	107,0	234	-42
12	24	81,7	3,4	106,8	235	-41
13	25 1/4	80,0	3,5	106,9	233	-42
14	27	78,5	3,4	106,7	232	-42
15	28 3/4	77,0	3,4	106,8	230	-44
16	30 1/2	75,9	3,4	106,8	231	-42
17	32	74,2	3,6	107,6	230	-42
18	46	72,9	3,6	108,4	236	-40
19	47 1/4	71,7	3,5	108,2	235	-40
20	48	70,5	3,3	107,8	233	-41
21	50	68,8	3,3	108,1	231	-41

zeigt den Verlauf einer unter sehr schonenden Bedingungen bei 360° durchgeführten Depolymerisation von 4 m³ SS-Öl von 5,6 E°/99,6 Std. nach Beginn des Anheizens war die Temperatur von 360° erreicht und 8 3/4 Std. nach Beginn, nach Anfall der ersten 50 l Destillat, wurde Probe Nr. 2 genommen, die nächsten Proben nach weiteren je 50 l Destillatanfall. Der Prozess dauerte 50 Stunden.

Vakuum Destillation II
Me 126a



225.44. *Verfahren*

Ammoniakwerk Mersburg G.m.b.H.

SK 80/8

In der Tabelle ist aufgeführt die nach der angegebenen Stundenzahl nach Destillation bei 150° im Vak. von 1 m/m noch verbleibende SS-Ölmenge. Die weiteren Spalten enthalten die wichtigsten analytischen Daten des erhaltenen Depolymerisations-Endproduktes.

Während in der ersten Halbzeit ein starker Viskositätsabfall von 5,6 auf 3,4 E°/99 zu beobachten ist, bleibt die Viskosität in der zweiten Hälfte praktisch unverändert, obwohl weitere Spaltung festzustellen ist, wie der Abfall des Destillationsrückstandes von 80 auf 68,8% zeigt. Die Depolymerisation bei 360° ist also praktisch nach 24 Stunden beendet. Der Vorteil dieser vorsichtig durchgeführten thermischen Behandlung ist beim Vergleich der Flammpunkte der unter gleichen Bedingungen aufgearbeiteten Betriebsproben zu erkennen. Bei gleichen Flammpunkten von über 230° tritt in den ersten 17 Std. eine Verbesserung des Stockpunktes von -34° auf 41° ein, die sich dann bis zur 50. Stunde nicht mehr ändert.

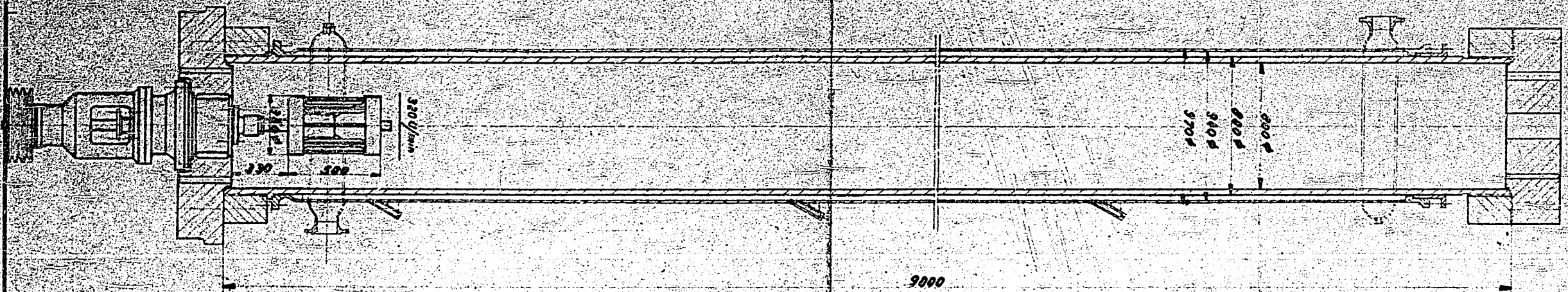
Dieser Versuch zeigt jedenfalls, dass die Raumzeit-Ausbeute beim Depolymerisationsprozess äußerst schlecht ist. Da die Depolymerisation des SS-Öles wegen der Umstellung der Produktion auf SS 906 nicht mehr in Betracht kam, wurden auch die unter Druck geplanten Versuche nicht mehr ausgeführt.

Vakuum-Destillation.

Da die anfänglich als Vakuumdestillation gefahrene Anlage 2 inzwischen zu einer atmosphärischen umgebaut worden ist, im Bedarfsfalle jedoch der ursprüngliche Zustand sofort wieder hergestellt werden kann, soll der Aufbau des Kolonnenkopfes für Vakuumbetrieb in der nebenstehenden Skizze ^{Tab. 80} festgehalten werden.

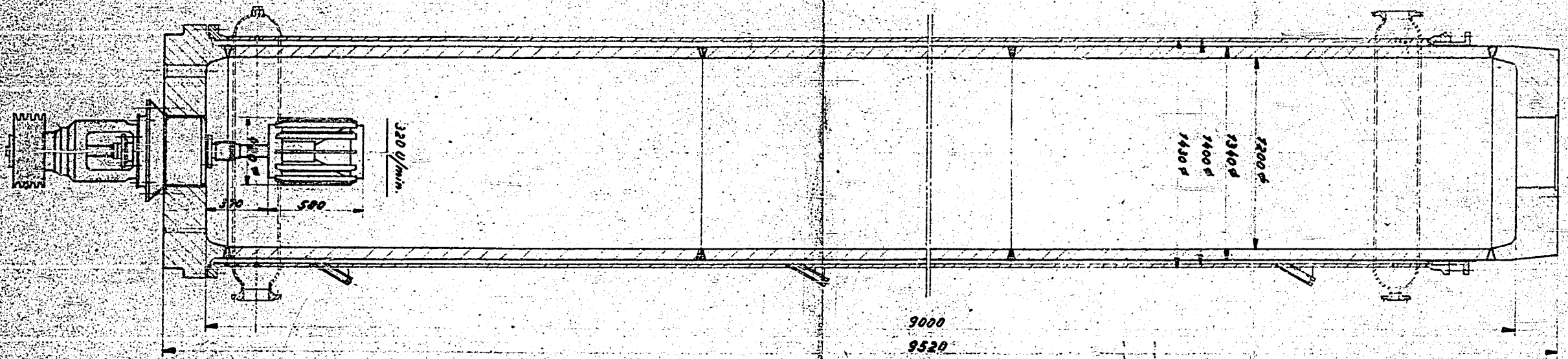
Fahrbedingungen:

Vakuum	20 mm
Ölaustrittstemperatur	330°
Durchsatz	450 - 500 l/st
Destillatanfall	75 - 100 l/st
Rückflussmenge	200 - 250 l/st



800er Autoklav

9000



1200er Autoklav

9520

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

9. Mai 1948 / 25
 Technisches Büro Me 60
 Tel. 9217

Zeichnung vom 25.5.48

M4992 — 8

DIN A 3

Betrieb:

800er u. 1200er Autoklav mit Rührer.

Fachgruppe:

Bau-Nr.

EASTMAN .14

B.) Die 3000 - Jato SS 906 - Anlage.

Nach Umschaltung der Anlage auf SS 906 und nach Erreichen der Sollproduktion von 60 Moto, wurde im Herbst des Jahres 1936 mit dem Bau der Erweiterung von 700 auf 3000 Jato begonnen. Zu diesem Zwecke wurde von 1000 l auf den 4500 l - Autoklav (800 ϕ x 9000) übergegangen. (nebenstehende Zeichnung 35). Es wurden 4 x 800er N_6 -Autoklaven aufgestellt, dazu die entsprechenden Erweiterungen im Zersetzerbau und der Destillation durchgeführt. Die Inbetriebnahme der ersten zwei grossen Autoklaven erfolgte im Mai 1939. Der Übergang von dem 1000 auf den 4500 l - Autoklav ging wieder ohne Schwierigkeiten vonstatten. Im Herbst wurden Ofen 3 und 4 angefahren. Die Öfen liefen von Anfang an normal. Bis Jahresende konnte bei einer SS-Öl-Ausbeute von 75% die Leistung der Anlage auf die vorgesehenen 260 Moto = ca. 3000 Jato gesteigert werden. Durch geringe Erweiterung der Zersetzung und durch Verbesserung der Aufarbeitung konnte die Produktion im Jahre 1940 auf 4000 Jato gebracht werden.

Gleichzeitig wurden im Jahre 1940 die Bauarbeiten für einen weiteren Ausbau auf eine Kapazität von 10.000 Jato durchgeführt. Bei dieser Erweiterung wurde nur die Zahl der Einheiten vergrössert. Die Montage der dafür vorgesehenen weiteren 6 Autoklaven (800 ϕ x 9000), sowie der übrigen Anlagenteile sollte bis Mitte 1941 beendet sein. Infolge Lieferschwierigkeiten seitens der Firma Krupp konnten bis Jahresende jedoch nur die 2 ersten N_6 -Autoklaven zur Aufstellung kommen, wodurch die Leistung der Anlage auf etwa 500 Moto gesteigert wurde. Die letzten 4 Autoklaven wurden erst im Laufe des Jahres 1942 geliefert und in Betrieb genommen. Diese 4 Autoklaven konnten nicht mehr wie bisher aus N_6 -Material gefertigt werden, da Krupp dieses nicht mehr herstellte. Sie wurden aus normalem Hochdruckstahl gefertigt. Anfangs arbeiteten diese Öfen schlecht, im Laufe der Zeit aber wurde die Qualität der Polymerisate besser und besser. Die SS-Öl-Produktion stieg durch diese Erweiterung im Jahre 1942 auf etwa 700 - 750 Moto.

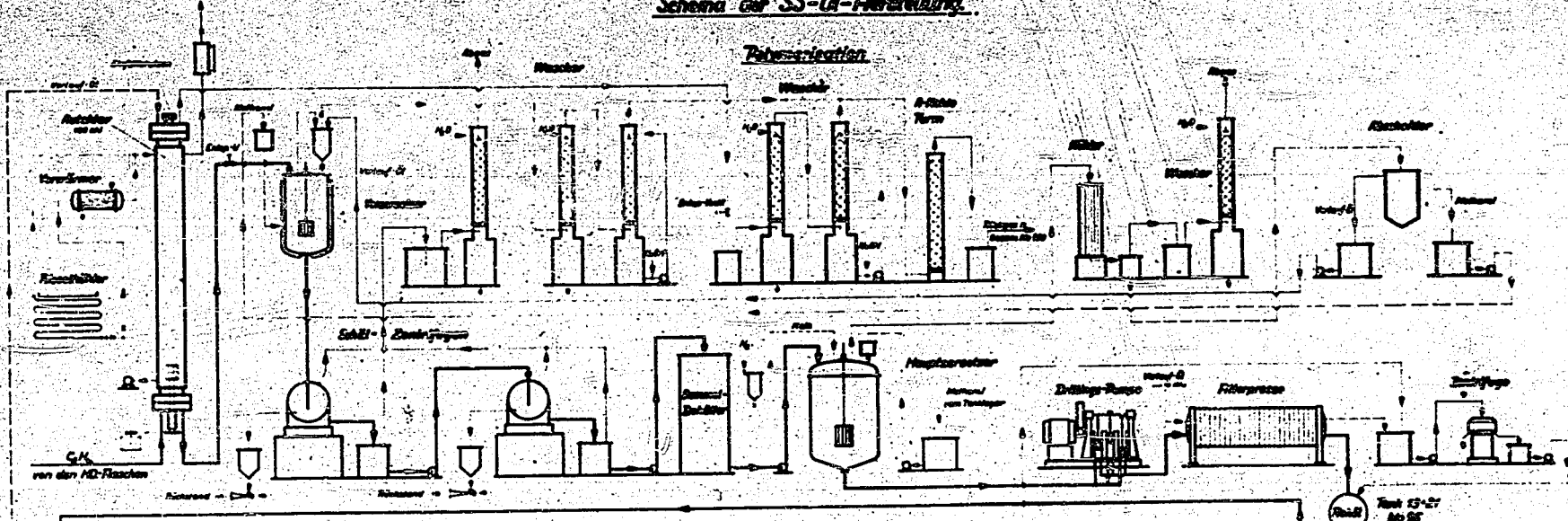
Für die neuen SS-Ölanlagen in Moosbierbaum, Schkopau und Heydebreck wurde zu noch grösseren Polymerisationsöfen von 1200 ϕ (10.000 l) übergegangen. Die Abmessungen der 800 ϕ bzw. 1000 ϕ Autoklaven sind aus der beiliegenden Zeichnung 35 zu ersehen. (M 4992 - 8).

Es folgt nun eine Beschreibung des Verfahrens, wie es z.Zt. ausgeführt wird.

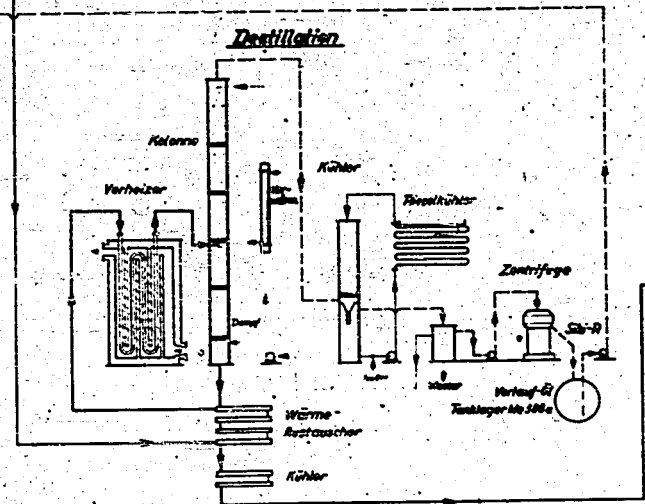
Schemata 36.

Schemata der SS-Öl-Herstellung.

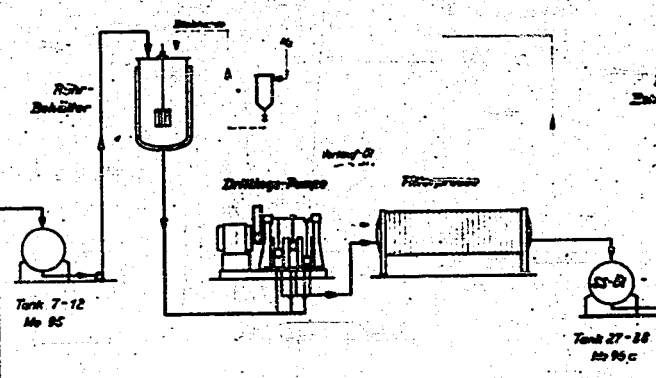
Tabess-reaktion



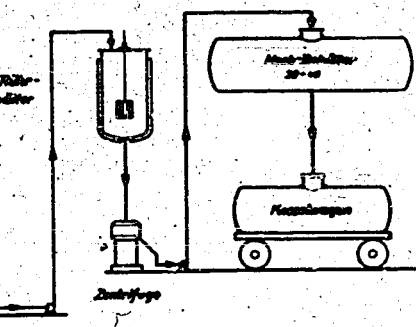
Destillation



Trüffaktion



Abklärung



52074.

Allgemeine Verfahrens-Beschreibung: (siehe beiliegendes Schema 36)

Die Beschickung eines 800 ϕ Autoklaven (4500 l Inhalt) geschieht folgendermaßen:

Bei eingeschalteter Rührung werden 1200 - 1500 l Vorlauf eingefüllt, anschliessend 125 kg Kontakt. Nach Schliessen des Autoklaven wird in 30 Min. in den kalten Autoklaven Gas eingefahren und zwar ca. 20 atü für die Herstellung von SS 906 bei einer Maximaltemperatur von 150 - 160°, oder ca. 35 atü, wenn mit einer Maximaltemperatur von 200 - 220° ein SS 903 hergestellt werden soll. Mit eingeschalteter Wasserkreislaufpumpe wird nun angeheizt. Mit etwa 5 atü Heizedampf (130-140° Außentemperatur) wird im Laufe einer halben Stunde die Reaktion eingeleitet. Hat die Innentemperatur die Heizmanteltemperatur erreicht, wird der Heizkreislauf abgestellt, um bei der weiteren Reaktion nicht als Kühlung zu wirken. Nach Erreichen der gewünschten Maximaltemperatur, wozu evtl. Äthylen nachgefahren werden muss, wird zur Abkühlung der Wasserkreislauf wieder eingeschaltet und läuft nun ohne abgestellt zu werden bis zur Beendigung der Charge. Bei ca. 140° Innentemperatur wird mit der Gaszufuhr wieder begonnen. Unter Betätigung des des Kühlwasserkreislaufes, der allmählich von 130° auf 50-60° heruntergekühlt wird, wird jetzt unter allmählicher Steigerung von ca. 100 auf 300 m³/h Äthylen zugefahren, sodass die gewünschte Innentemperatur von 110° - 115° bei SS 906 oder von 120 - 130° bei SS 903 gehalten wird. Nachdem ca. 8 Std. lang Gas eingefahren worden ist, ist der Autoklav gefüllt, was sich durch Ansteigen des am Kopfflansch im Inneren angebrachten Elementes und durch Anstieg des Autoklavendruckes auf 60 atü anzeigt. Der Autoklaveneinhalt wird jetzt in die Vorzersetzer entspannt und aus diesen unter kontinuierlicher Zufuhr von saurem Methanol in die Schälzentrifugen abgelassen. Das den zweiten Schälner verlassende vorgereinigte Produkt gelangt in den Hauptzersetzer. Nachdem sich der gesamte Inhalt eines Autoklaven im Hauptzersetzer befindet, wird bei Temperaturen von 80° mit Frischmethanol zersetzt und mit Kalkhydrat neutralisiert. Der Kalk wird mittels Rahmenextraktionsfilterpressen abgetrennt. Das klare Filtrat geht zur Destillation, das als Kolonnensumpf angefallene SS-Öl zur Raffination, wo es mit 0,7% Bleicherde bei 120° behandelt wird. Nach Einstellen des Öles in der Abfüllerei geht es über Alfa Laval Separatoren (als Klarifikator zusammengebaut) zum Versand.

Das beim Entspannen der Autoklaven und das als Abgas der Vorzersetzer entweichende kohlenwasserstoffhaltige Gas, das hauptsächlich aus Äthan und Äthylen besteht, wird zur Entfernung der Salzsäure durch einen Wasser- und einen Laugewaschturm geleitet, gibt seine höchst siedenden Anteile (40-140°) in einen A-Köhleturm ab und kann als Rückgas vor die Lindeanlage oder in die Heizgasleitung geführt werden.

• 52 •

Der aus den Schälzentrifugen ausgetragene Rückstand wird mit Wasser fortgeführt und in einer besonderen Anlage auf R-01 verarbeitet.

Im Folgenden werden nun die in den einzelnen Aufarbeitungsstufen gemachten Erfahrungen niedergelegt.

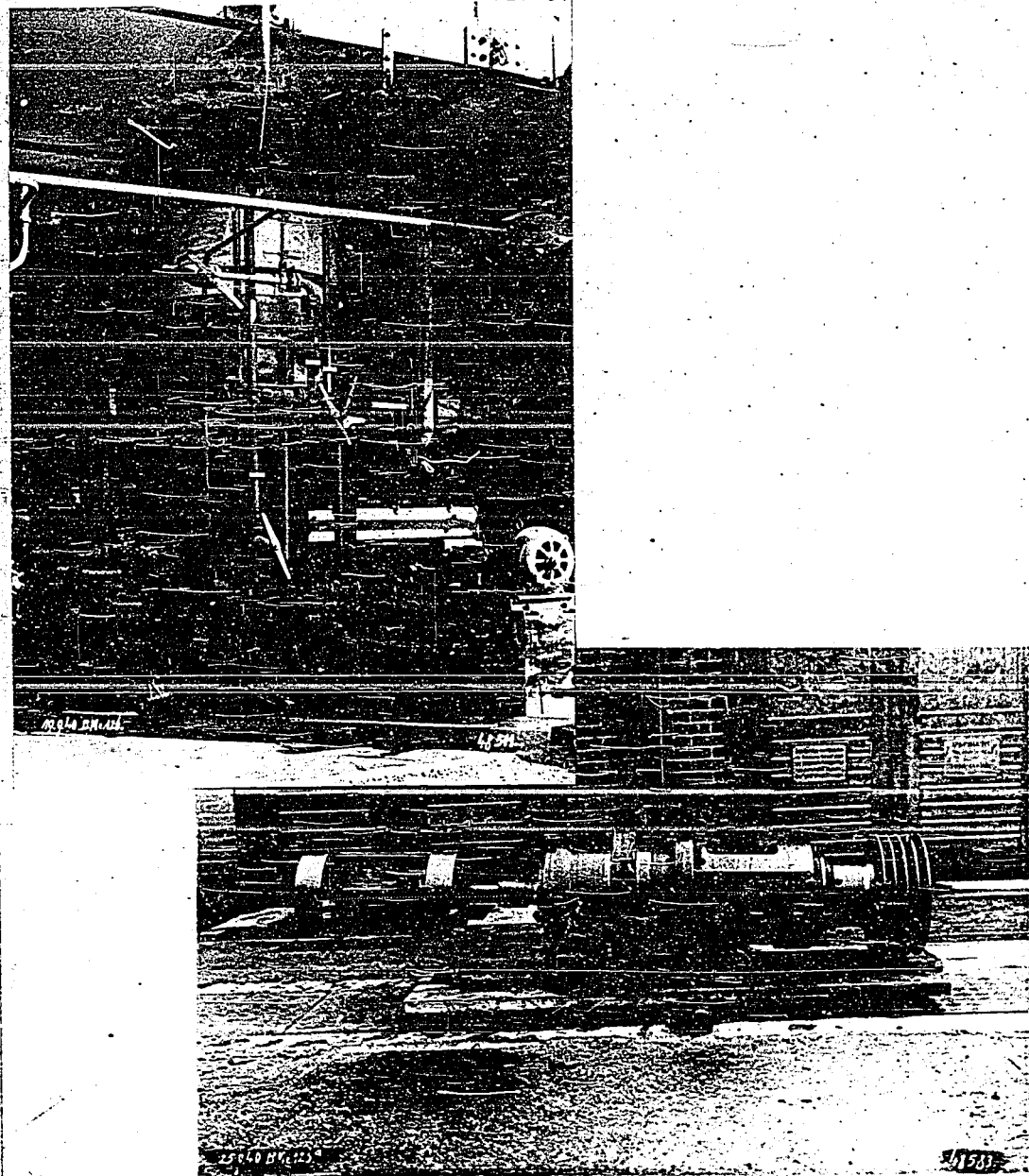
I. Die Polymerisation.

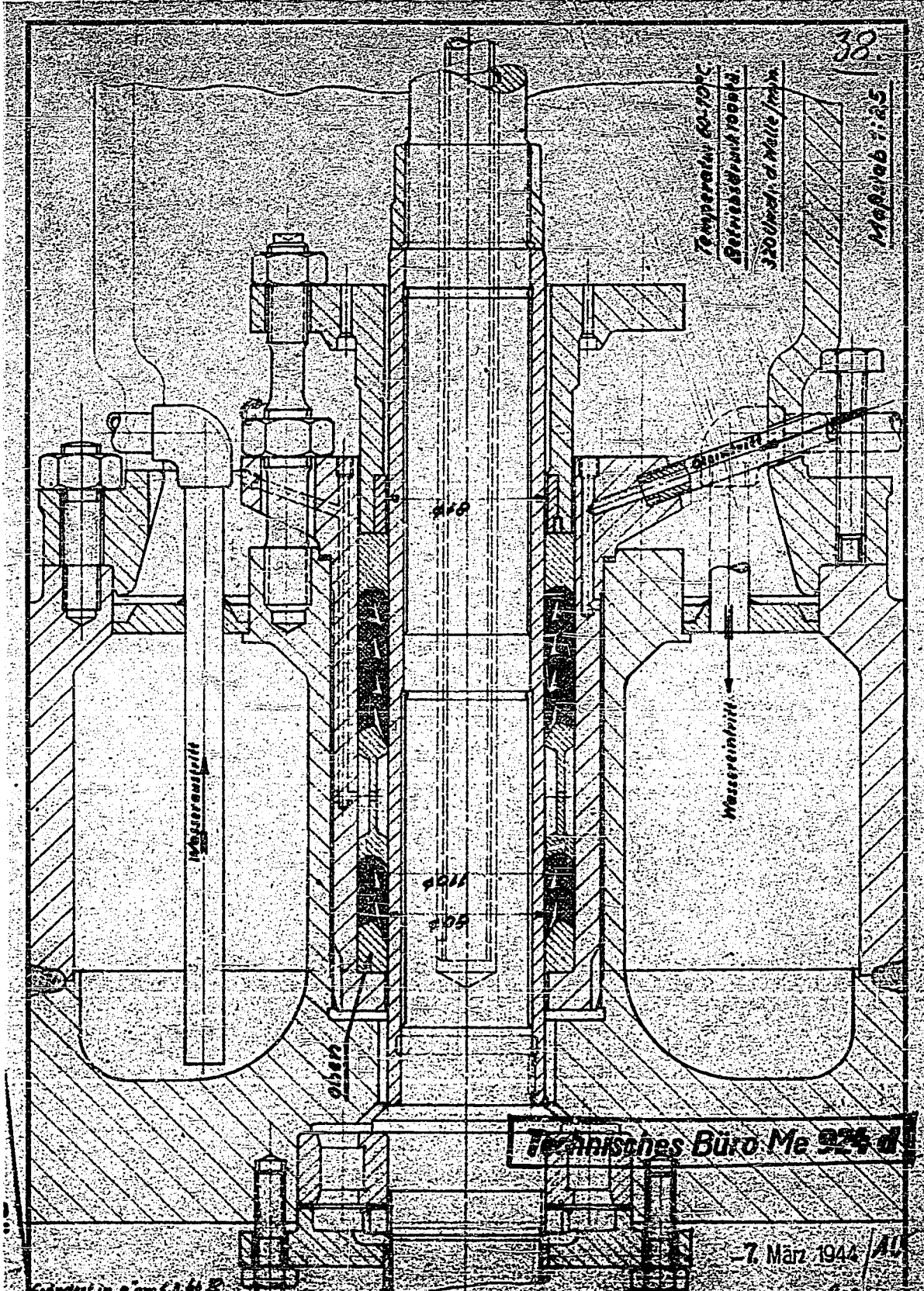
a) Rührung:

Daß zur Durchführung der Polymerisation eine intensive Rührung zur Erzielung eines guten Wärmeüberganges wichtig ist, war bereits bei der Beschreibung der Kleinversuche gezeigt worden.

Die Rührung bei dem 1000 l Autoklav erfolgt wie beim 100 l Versuchsautoklaven durch einen von unten mit dem Bodenflansch zusammen eingebauten Hoeschrührer.

Bild 37





38

Temperatur 60-70°C
 Betriebsdruck 10000 kg
 320 Umdrehungen/Minute

Messgröße: 25

Wasseransicht

Wassereinleit.

Technisches Büro Me 924 d

-7. März 1944

Gezeichnet in 1:1 am 6.3.44 E

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Flotklorenführer
 (Stoßbüchsteil)

SK 924/152a

Formel 44

Anfängliche grosse Schwierigkeiten durch häufiges Pressen der Wellen wurden durch Verbesserung der Stopfbüchsenkonstruktion erreicht und dadurch, dass ausser der Schmierung der Lippenpackung mittels Boschpumpe von der Laterne aus, eine Ölspülung eingebaut wurde, die laufend eine kleine Menge SS-Öl in den Autoklav eindrückt und dadurch ein rückwärtiges Eindringen von Kontaktschlamm in die Stopfbüchsenpackung wirksam verhindert.

An Packmaterialien wurden Versuche mit Weissmetall, Kohle, Lederlippendichtung und Heckerpackung gemacht, als zuverlässigste Dichtung hat sich jedoch immer wieder die Hecker-Lippenpackung (Asbest, Grafit, Gummi) erwiesen.

Beim Übergang vom 1000 l zum 4500 l Autoklav wurde die Konstruktion der Stopfbüchse in verschiedenen Punkten verbessert, vor allem wurde sie zweiteilig ausgeführt, so dass die Dichtungen bequem nachverpackt werden konnten, ohne den ganzen Rührer ausbauen zu müssen. Ferner wurde die Rührerkonstruktion an den unteren Autoklavendeckel angeflanscht, sodass auch ein leichter Ein- und Ausbau des Rührer ermöglicht wurde. Als vorteilhaft hat sich weiterhin ausser der schon eingebauten äusseren Kühlung der Packung eine zweite Kühlung von der hohlen Welle her erwiesen. Die Anordnung der Lippenpackungen ist aus der obenstehenden Zeichnung 38 zu erkennen.

Diese Rührerkonstruktion hat sich im Laufe von 4 Jahren als durchaus betriebssicher erwiesen. Bei sauberem Zusammenbau des Rührers und ordnungsgemässer Wartung der Schmierung kommt lediglich nach mehreren Monaten Laufzeit ein Nachverpacken (4 Std. Arbeitszeit) in Frage. Das Auswechseln des gesamten Rührers, was etwa 8-10 Std. Arbeitszeit erfordert, war nur alle 8-10 Monate notwendig. In den besten Fällen wurden Laufzeiten von über 1 Jahr erreicht.

Die nächste Tabelle 39 bringt die Laufzeiten der Rührer von Autoklav 1-4 im Jahre 1940.

Tabelle 39

Rührer	Autoklav I	II	III	IV
Einbau	26.2.1940	14.3.40	26.7.39	24.2.40
1 x nachverpackt	15.3.40	6.8.40	15.12.39	
2 x "	8.9.40		1. 8.40	
3 x "	12.2.41			
ausgewechselt	8.6.41	16.10.40	28.10.40	22.10.40
Betriebszt.i.Mon.	15	6 1/2	13	8

Als Schmiermittel diente das im eigenen Betrieb gewonnene R-Öl oder ein SS 903.

Als optimale Tourenzahl wurde für die im 800 ϕ Autoklav eingebauten Rührer eine Drehzahl von 250 - 300 Min. festgestellt. Erhöhung brachte keinen Vorteil, Erniedrigung auf 120 eine starke Verschlechterung der Aufnahme, was sich in einer Verdopplung der Chargendauer ausdrückte.

Für den Betrieb ist noch folgende zu bemerken: Bei Schichtübernahme hat der Autoklavfahrer sich von der richtigen Einstellung der Schmierung sowie der Inner- und Außenkühlung des Rührers zu überzeugen. Zu hohes Ansteigen des Druckes in der Leitung zur Stopfbüchsenlaterne ist unbedingt zu vermeiden, da hierdurch die Lippenpackungen verdrückt werden können, der Rührer heißlaufen oder sogar vollständig abgebrannt werden kann. Als zweckmäßig für die Lebensdauer der Packung hat sich herausgestellt, den Rührer ständig in Betrieb zu halten, auch wenn der Autoklav vorübergehend nicht gefahren wird.

I b.) Wand-Material:

Als wichtiger Faktor, der den Polymerisationsprozeß stark beeinflussen kann, wurde bei den Kleinversuchen das Gefäßmaterial festgestellt. Daher wurden die beiden 1000 l und die ersten 6 4500 l-Autoklaven aus dem als geeignet gefundenem N_6 -Material gebaut. Wie zu erwarten war, liefen diese Öfen auch bereits von den ersten Chargen an einwandfrei, wie auch die Tabelle 40 (nebenstehend) zeigt.

Schwierigkeiten traten erstmalig auf, als bei Beschaffung der 800 ϕ Öfen Nr. VII - X kein N_6 -Material mehr geliefert werden konnte. Hierüber wird unter I g Seite 76 ausführlich berichtet.

I c.) Gas:

Als wichtigste Voraussetzung für das Gelingen der Äthylenpolymerisation war in den Kleinversuchen die Beschaffenheit des Äthylens festgestellt worden.

Beim Fahren der 1000 ϕ -Autoklaven zeigte sich das gleiche Bild. Schon bei geringen Durchbrüchen von CO oder CO_2 , wie sie anfänglich mitunter vorkamen, als wir die Bedienung der Wasch- und der Lindeanlage noch nicht genügend fest in der Hand hatten, ging die Qualität des erhaltenen Öles bei gleichzeitigem Rückgang der Ausbeute stark zurück, wenn nicht bei stärkerer Verunreinigung des Gases über 0,1% Sauerstoffverbindungen die Reaktion überhaupt abbrach.

Anreicherungen von Acetylen im Äthylen, die bis zu 3% beobachtet wurden, hatten keinen störenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf.

War das Gas frei von sauerstoffhaltigen Verbindungen und traten z.B. nur durch Verschmutzung der Böden in der dritten Säule der Lindeanlage oder durch Bedienungsfehler bei der Heizung des Sumpfes oder der Berieselung der Trennsäule Schwankungen auf, die sich dann nur durch Verdünnung mit Äthan äußerten, konnte der Polymerisationsprozeß noch bei Äthylengehalten bis zu 92% durchgeführt werden.

Auf Grund der mit 500 ϕ und 800 ϕ Öfen gemachten Erfahrungen müssen an das Gas die folgenden Reinheitsanforderungen gestellt werden:

Das Äthylengas soll möglichst hochprozentig (über 95%ig) sein; ein höherer Gehalt an Inertgas wie N_2 , Methan oder Äthan ist unerwünscht. Die Qualität des Öles wird durch diese Stoffe nicht beeinflusst.

- Acetylen bis 3% stört nicht.
- Butylen und höhere Monoolefine unter 0,5% und
- Ethen und höhere Diolefine unter 0,1% sind ohne Einwirkung.
- Kohlendioxid ist sehr störend. Barytwasser darf auch bei längerer Prüfzeit nicht getrübt werden.
- Kohlenmonoxid bis etwa 0,005% im Äthylengas ist noch erträglich. Erwünscht ist ein CO-Gehalt unter 0,001%. (Hämoglobin-Test, 0,004 = Empfindlichkeitsgrenze nach Linde).
- Kohlenoxysulfid unter 5 mg/m³ ist nicht störend.
- Phosgen gilt als schädlich. Der Grenzwert ist noch nicht festgelegt.
- Sauerstoff, Molekular über 0,01% stört
- Sauerstoff-haltige organische Produkte. wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Äther, schädigen stark. Die Größenordnung liegt nicht fest.
- Ammoniak und Amine sind unerwünscht. Die Grenzwerte liegen nicht fest.
- Schwefelwasserstoff stört. Der Grenzwert ist nicht festgelegt.
- Methylmercaptan und Mercaptane. stören wenig. Der Gehalt soll 15 mg/m³ nicht übersteigen.
- Chlorkohlenwasserstoffe sind ohne stärkere Beeinflussung der Polymerisation.
- Phosphor- und Arsen-Verbindungen. sind noch nicht hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Äthylen-Polymerisation geprüft worden.
- Wasserdampf über 300 mg H₂O/m³ C₂H₄ ergibt Polymerisate mit nicht vollauf genügenden Kennzahlen. Bei Anwesenheit von weniger als 250 mg H₂O/cbm C₂H₄ werden normale Polymerisate erhalten.

Sämtliche Angaben erfolgten in Volumprozenten bzw. in Milligrammen/m³ Volumangaben beziehen sich auf 15°/735 mm Hg.

Die Wasseraufnahmefähigkeit und die Trocknung von Äthylen.

Für die Verwendbarkeit des Äthylens zur Herstellung von SS-01 ist sein Wassergehalt von Bedeutung, da ein zu hoher Gehalt sehr oft die Polymerisation stören kann. Andererseits hat sich gezeigt, dass Äthylen einen höheren Wassergehalt aufweist, als man nach den für ideale Gase geltenden Gesetzen annehmen müsste. Es ist auch bekannt, dass Äthylen ebenso wie Äthan, Propan und ähnliche Gase zur Bildung von bei diesen Temperaturen beständigen Hydraten befähigt ist. Diese Umstände zeigen, dass zwischen Äthylen und Wasser besonders bei höheren Drücken Wechselwirkungen auftreten, die über das hinausgehen, was man aus Analogieschlüssen entnehmen muss. Aus Veröffentlichungen der Gesellschaft für Lindes-Eismaschinen geht hervor, dass Gase mit stärkerem Assoziationsvermögen z.B. CO₂ aus Wasser bei 87 ata und 50° das 4,5-fache dampfförmig aufnimmt, als sich nach den idealen Gasgesetzen ergibt.

Bei neueren Verfahren zur Konzentrierung von Äthylen aus verdünnten Gasen z.B. dem Kupferlaugen-Waschverfahren von Dr. Häuber oder bei der chemischen Entfernung von Verunreinigungen aus konzentriertem Äthylen wird es mit wässrigen Lösungen in Wechselwirkung gebracht, wobei es sich bis zur Sättigung mit Wasser beladen kann. Die Untersuchung der Aufnahmefähigkeit von Wasser in gasförmigem Äthylen und der Möglichkeiten, es zu entfernen, wurde daher erforderlich.

Wasserbestimmung.

Zur Bestimmung kleiner Wasserkonzentrationen, 10-50 mg H₂O/m³ in Äthylen, wurden verschiedene Methoden angewandt. Direktes Ausfrieren des Wassers aus dem Gas bei -80° ist unsicher in der Ausführung. Die Bestimmung mittels Mg₃N₂ ergibt bei der genannten geringen Konzentration erhebliche Unsicherheiten wegen der Berücksichtigung eines Blindwertes, da auch Stickstoff, der sorgfältig über P₂O₅ oder tiefgekühlter Aktivkohle getrocknet wurde, einen Blindwert von ca. 20 mg/m³ aufweist, der auf geringe NH₃-Mengen zurückzuführen sein dürfte, die sich im Nitrid hartnäckig halten.

Da das für die Untersuchungen zur Verfügung stehende Äthylen völlig frei von höheren Olefinen war, die durch P₂O₅ polymerisierbar gewesen waren, wurde P₂O₅ auf Glaswolle zerstäubt und in U-Röhrchen eingefüllt, zur Absorption des Wassers aus dem Gas verwandt. Vergleichsversuche mit Magnesiumperchlorat ergaben Werte, die innerhalb der bei P₂O₅ üblichen Schwankungen lagen.

Wasseraufnahme-Fähigkeit.

Dem Dampfdruck des Wassers bei 20° entsprechend enthält 1 m³ feuchtes Gas bei dieser Temperatur 17,35 g Wasser. In Übereinstimmung damit kann 1 N m² trockenes Äthylen bei 20° und 1 ata nach den vorliegenden Versuchen 19,6 g Wasser aufnehmen. Bei höheren Drücken sollte dieser Wassergehalt bei Gültigkeit der

POOR COPY

Gesetze für ideale Gase umgekehrt proportional dem Drucke abnehmen. Da Äthylen stärker kompressibel ist, d.h. in der Volumeneinheit des komprimierten Gases mehr Normal-m³ enthalten sind als beim idealen Gas, müssten die Wassergehalte pro N m³ noch unter den sich rechnerisch zu ermittelnden Werten liegen. Dem stehen die tatsächlich ermittelten Werte gegenüber, die in der Tabelle 40a zusammengestellt sind. In dieser Tabelle sind in Spalte 2 die Wassergehalte eingetragen, die bei Gültigkeit der idealen Gasgesetze auftreten müssten, in Spalte 4 die Wassergehalte unter Berücksichtigung der Kompressibilität des Äthylens.

Tabelle 40a
Angaben in mg/N m³

	gefundenen Wert	H ₂ O-Gehalt berechn. nach den idealen Gasgesetzen	Kompressibilität des Äthylens	H ₂ O-Gehalt berechn. unter Berücksichtigung der Kompressibilität
<u>20°</u>				
1 ata	19,8 ^{x)}	19,0	1,05	18,9
10 atü	1,95	1,73	1,32	1,31
25 "	1,0	0,73	1,38	0,53
50 "	0,6	0,372	2,01	0,185
75 "	0,68	0,25	3,9	0,064
100 "	0,75	0,188	3,0	0,062
125 "	0,76	0,151	2,56	0,059
150 "	0,73	0,126	2,27	0,056
<u>40°</u>				
1 ata	71,0	63,0	1,0	63,0
10 atü	6,55	5,7	1,1	5,2
25 "	2,85	2,42	1,2	2,0
50 "	1,7	1,24	1,5	0,83
75 "	1,35	0,69	2,2	0,41
100 "	1,45	0,62	2,4	0,26
125 "	1,48	0,5	2,3	0,22
150 "	1,48	0,42	2,1	0,20

^{x)} bei N₂ wurde 19,5 g gefunden.

Die gefundenen Wassergehalte streuten innerhalb einer Versuchsreihe um ca. $\pm 5-10\%$, eine bessere Genauigkeit war trotz sorgfältigen Arbeitens nicht zu erzielen. Die Arbeitsweise war folgende:

Trockenes Äthylen aus einer Linde-Anlage wurde unter Zwischenschaltung eines reduzierventils und eines Regulierventils, mit dem die Strömungsgeschwindigkeit eingestellt wurde, in die Apparatur eingeleitet, die in einem Wasserbad auf der Versuchstemperatur gehalten wurde. Sie bestand aus einer Rohrschlange, in der das Äthylen auf Temperatur gebracht wurde, 2 hintereinander geschalteten Gefäßen von je 450 cm^3 Inhalt, die mit nassem Filtrierpapier beschickt war. Wie es sich zeigte, hätte 1 Gefäß auch genügt, so dass die Sättigung bei einem stündlichen Durchsatz von 40 l sicher vollständig war.

Hinter dem Befeuchtungsgefäß wurde das Äthylen entspannt, in einer nachgeschalteten Rohrschlange wieder auf die Versuchstemperatur gebracht und über das Wasserabsorptionsgefäß, in dem das mitgeführte Wasser gebunden wurde, einer Gasuhr zugeführt.

Wie sich zeigt, liegen die gefundenen Wassergehalte um ein Vielfaches über den berechneten. Sie liegen in einem Bereich, der die Verwendbarkeit des Äthylens zur Polymerisation bereits stark beeinträchtigt. Daher wurden Versuche unternommen, das Äthylen zu trocknen. Als Apparatur wurde die oben beschriebene verwendet, die durch ein Trockenrohr, das das Trockenmaterial aufnahm, erweitert wurde. Ohne ausführliches Eingehen auf Einzelergebnisse sei das Endergebnis angeführt:

30 cm^3 Silicagel B, das bei einer Endbelastung von nur $10\% = 3 \text{ g}$ Wasser bei 100 atm und 20° rund 4 m^3 Gas hätte trocknen müssen, trocknete das Gas von Anfang an von $0,75 \text{ g/m}^3$ auf einen Wassergehalt von $0,3 - 0,4 \text{ g Wasser/m}^3$, der schon von 2 m^3 Durchgang an auf über $0,5$ langsam anstieg. Bei der Regeneration wurde die rechnerisch ermittelte Wassermenge auch tatsächlich gefunden und damit die geringe Belastung des Gels bestätigt.

Sehr viel wirksamer war Silicagel A. Mit 30 cm^3 des Gels wurden unter 100 atm. und 20° bei 40 l Gasdurchgang anfangs Wassergehalte zwischen 0 und 60 mg/m^3 erzielt. Nach 4300 Liter Durchgang lagen die Gehalte noch immer bei 0-60, um von 6000 Liter ab über 100 mg und ab 7500 l über 200 mg zu steigen. Nach der Regeneration wurde mit 200 l/h Durchsatz gefahren und dieselben Ergebnisse erzielt. Erst nach 6000 Liter Durchgang stieg der Wassergehalt über 100 mg, von 7700 Litern ab über 200 mg. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Beladung rund 25% .

Die Durchbruchbelastung ist somit dieselbe wie bei drucklosem Trocknen. Dagegen wäre rechnerisch unter 100 atm. ein Wassergehalt von ca. $0,5 \text{ mg/m}^3$ im getrockneten Gas zu erwarten gewesen. Der tatsächliche Gehalt liegt demgegenüber bei rund 50 mg. Auch hier zeigt sich die starke Wasseraufnahmefähigkeit an komprimiertem Äthylen.

Als ausgezeichnet wirksam erwies sich Calciumcarbid, mit dem bei Durchsätzen von 200 l/h auf 30 cm^3 Carbidfüllung bei 20° , wie bei 40° , Wassergehalte zwischen 20 und 50 mg/m^3 erreicht wurden. Nach Durchsatz von 10 m^3 Gas waren von 34,5 g eingesetztem Carbid nur noch 10,8 g in Körnern erhalten. Der Rest war staubförmig zerfallen. 23,5 g waren umgesetzt.

Auf Trocknungsversuche mit Calciumchlorid und Ätznatron wurde verzichtet, da sie aus technischen Gründen nicht verwendbar sind.

Die Versuche mit Carbid wurden, um die Brauchbarkeit des so getrockneten Äthylens zur Polymerisation zu prüfen, in halbertechnischem Maßstab durchgeführt.

Äthylen, das erst befeuchtet wurde bis zu einem Wassergehalt von $600\text{--}800 \text{ mg/m}^3$ wurde mit einer Geschwindigkeit von $15 \text{ N m}^3/\text{h}$ bei 100 atm durch 30 l gekörntes Carbid in einem Turm von $200 \text{ m/m } \phi$ bis auf $40\text{--}60 \text{ mg}$ getrocknet.

Während das befeuchtete Äthylen sehr schlecht reagierte, die Reaktion frühzeitig abbrach, die Viskosität des erhaltenen Öles bei 4 bis $4,5^\circ \text{E}$ lag bei einem V.J. zwischen 95 und 100, ließ sich das mit Carbid wiedergetrocknete Gas bei normalem Reaktionsgang zu einem SS 906 der normalen Eigenschaften verarbeiten. Bei vollständiger Umsetzung von $800 \text{ mg H}_2\text{O/m}^3$ enthält das getrocknete Gas 0,1 Vol. % Acetylen, das die Polymerisierbarkeit nicht stört. Wie die Versuche und auch eine grössere Erprobung mit feuchtem Schkopauer Gas in der Fabrikation in Me 126 gezeigt hat, ist eine Störung der Reaktion durch möglicherweise mitentstehendes H_2S , PH_3 usw. nicht zu befürchten. H_2S konnte auch dann im Äthylen qualitativ mit Eisessig nicht nachgewiesen werden, wenn es drucklos bis $20 \text{ g H}_2\text{O/m}^3$ beladen und mit Carbid wieder getrocknet wurde.

I d.) Aluminiumchlorid:

Als ein weiterer Punkt, der den Polymerisationsprozeß sogar stark beeinflussen kann, war die Beschaffenheit des Aluminiumchlorids festgestellt worden.

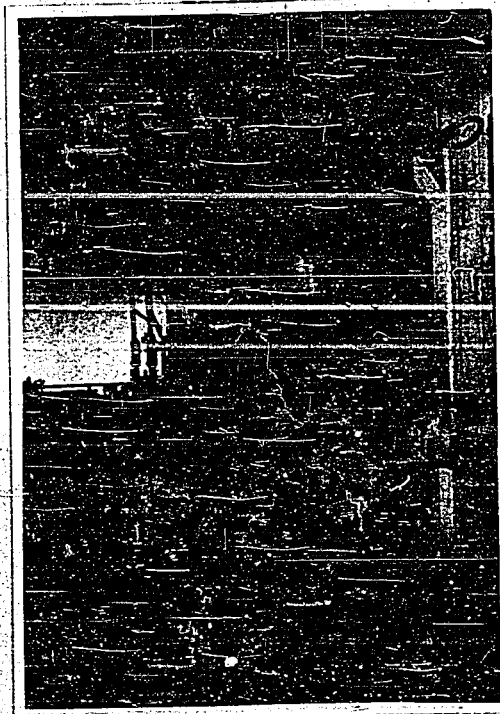
Eine besondere Rolle spielte bei den Kleinversuchen der Rückstandgehalt des AlCl_3 . Es ist selbstverständlich, daß mit der Grösse des Ansatzes dieses Moment eine immer untergeordnetere Rolle spielt, da nur die oberste Schicht, die mit der Atmosphäre in Berührung kommt, diesen für die Polymerisation schädlichen unsublimierbaren Rückstand aus Aluminiumoxychlorid, Aluminiumhydroxyd und -oxyd

bildet. Die Rückstandsbestimmung einer alten und einer frischen Sendung ergab z.B. folgende Werte:

3 Monate alte Sendung:	Probe aus oberer Schicht:	19,9 % R
	tieferer Probe: Pulver:	3,7 % R
	" " : Körnung:	0,9 % R
Frische Sendung:	Originalprobe oben	1,8 % R
	geseibt: grob	0,7 % R
	" fein	4,3 % R
	gleiche Probe 3 Min. der Luft ausgesetzt.	5,9 % R

Trotz allem ist natürlich auch bei den grossen Chargen (30 kg Ansatz beim 1000 l Ofen, 125 kg beim 4500 l Ofen) sehr vorsichtig zu verfahren, um unnötigen Luft- oder Feuchtigkeitszutritt zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurde anstelle des bis dahin üblichen Einfüllens des Kontaktes von Hand eine einfache Vorrichtung geschaffen, die verschiedene Vorteile gebracht hat. Der Deckel des Kontaktfasses wird vor dem Beschicken des Ofens gegen einen Spezialeinfülldeckel (Konus mit Absperrschieber) ausgewechselt. Das Auswechseln kann sehr schnell erfolgen, sodass der schädliche Luftzutritt weitgehend ausgeschaltet ist. Um das Faß wird eine Schelle gelegt, das Faß mit dem Flaschenzug aufgezo-gen, gekippt und auf den Einfüllstützen gesetzt. In den inzwischen mit Vorlauf beschickten Autoklaven wird nun bei laufendem Rührer durch Ziehen des Schiebers der Kontakt eingefüllt.

Bild 41



Auf diese Weise ist das Kontakteinfüllen jetzt rasch und leicht von einem Mann auszuführen, es gibt kein Verderben des Kontaktes und keine Staub- und Geruchsbelästigung mehr.

Beim Fahren der beiden 1000 l - Autoklaven mit einem den Kleinversuchen entsprechenden Ansatz von 250-300 l Vorlauf und 25 - 30 kg Kontakt bei Maximaltemperaturen über 200° konnten fast gleicher Reaktionsverlauf und gleiche Chargendauer beobachtet werden. Auch das Aussehen der erhaltenen Öle, Viskosität und Viskositätsindex waren gut, nur wurde eine starke Verschlechterung des Stockpunktes beobachtet. In einer längeren Versuchsreihe wurde festgestellt, dass diese Stockpunktverschlechterung durch das benutzte Aluminiumchlorid verursacht worden war, das aus der neuerstellten Anlage in Ludwigshafen stammte und einen niedrigen Eisengehalt aufwies. Nachdem auf ein stärker eisenhaltiges Produkt übergegangen worden war, wurden die geforderten Stockpunkte von unter -30° wieder erhalten.

Die folgende Tabelle 42 bringt Versuchsreihen mit eisenarmen und stark eisenhaltigen Kontakt:

Tabelle 42.

<u>AlCl₃ eisenarm (0,6 % Fe)</u>					<u>AlCl₃ eisenhaltig (2 % Fe)</u>				
Nr.	Max. T. °C	SS Öl °E 99	150° i.V.		Nr.	Max. T. °C	SS Öl °E 99	150° i.V.	
			V	J St. P.				V	J St. P.
S 139	219	4,50	121,1	-15	S 186	204	4,34	118,4	-33
N 142	208	4,57	118,5	-19	N 194	210	3,39	119,2	-33
S 140	223	4,38	120,0	-14	S 187	208	4,37	116,6	-35
N 143	225	3,51	120,1	-17	N 195	230	3,81	116,8	-32
S 141	223	3,83	121,2	-14	S 188	201	5,00	122,0	-34
N 144	216	4,10	122,9	-16	N 196	206	4,51	114,9	-32
N 145	210	4,39	119,8	-20	S 189	213	4,03	118,5	-35

Obwohl diese Versuche bei verschiedenen Temperaturen von 200 bis 225° und verschiedenen Einfahrtsgeschwindigkeiten gefahren wurden, zeigt sich der Einfluss des Eisengehaltes sehr deutlich: Eisenarmer Kontakt liefert Stockpunkte von -20 bis -14°, eisenhaltiger solche von -32 bis -35°.

Nachdem dann im Jahre 1938 auf die Herstellung von SS 906 übergegangen wurde, wozu nur eine Erniedrigung der Maximaltemperatur auf 160 - 170° nötig war, spielte der Eisengehalt des Aluminiumchlorids keine Rolle mehr, denn mit jedem Produkt sind hierbei gute Stockpunkte zu erhalten.

Tabelle 43.

Nr.	Max. T. °C	SS 01 150° i. V.			
		°E 99	v j	St. P.	Fl. P.
S 299	173	6,38	113,3	-37	208
F 306	170	6,58	110,1	-35	220
S 300	175	7,01	114,5	-35	212
F 307	180	6,19	113,4	-36	220
S 301	170	6,42	113,8	-37	218
F 308	170	6,23	113,7	-36	218
S 302	173	6,14	112,2	-35	216

Die obige Tabelle 43 zeigt die Eigenschaften der ersten im 1000 l Autoklav erhaltenen hochviskosen Öle. Die optimale dabei erforderliche Menge $AlCl_3$ ist die gleiche wie bei der Herstellung des bisherigen SS 903, also 7 - 7,5% bezogen auf fertiges SS 906.

Ende des Jahres 1941 wurden wir erneut vor die Aufgabe gestellt, dünne Öle zur Gewinnung von Kaltstartölen für Panzer und Flugzeuge zu erzeugen, die nun aber bei Viskositäten von nur 3 E°/99 möglichst hohe VI-Werte und möglichst tiefe Stockpunkte besitzen sollen. Da wir inzwischen zur Polymerisation in 4500 l-Autoklaven übergegangen waren und wir jetzt unser $AlCl_3$ aus der Schkopauer Anlage bezogen, wurden die Polymerisationsversuche bei Temperaturen über 200° wieder aufgenommen.

Die in der nachstehenden Tabelle 44 aufgeführten Chargen wurden in den N₆-Autoklaven I - VI (4500 l Inhalt) gefahren. Es wurde mit 1200 - 1400 l Vorlauf und 125 kg $AlCl_3$ gearbeitet, die angewandte Maximaltemperatur betrug ca. 220°, die Betriebstemperatur 110 - 120°.

ODAK

Tabelle 44

Art des Aluminiumchlorid	Nr.	E°/99	V J	St.P.	Fl.P.
a) AlCl ₃ (I):Fe = Gehalt 0,1% Fe	III 1453	2,96	<u>124,2</u>	- 19	194
	IV 1397	3,67	<u>122,7</u>	- 22	210
b) AlCl ₃ II:Fe-Gehalt 2,5-3,5% Fe	VI 298	2,65	107,9	- 35	192
	II 1454	2,69	114,6	- 42	202
	IV 1369	2,72	116,2	- 38	202
	II 1465	3,31	116,8	- 39	197
c) AlCl ₃ I+II gemischt im Verhältnis 50 Tl. I + 50 Tl. II	III 1469	2,65	121,4	- 26	198
	II 1487	2,20	120,7	- 19	195
	VI 333	3,68	117,8	- 27	214
	III 1493	2,71	119,6	- 24	200
	IV 1436	2,88	123,3	- 23	204
	I 1543)	2,67	121,7	- 13	204
	V 299)				
d) 33 Tl. I + 66 Tl. II	I 1523	2,52	117,8	- 36	203
	IV 1431	3,49	122,3	- 15	219
	I 1542	2,61	121,2	- 21	211
	V 298	2,71	118,4	- 31	207
	II 1492)	2,24	120,4	- 21	201
	VI 338)				

Es zeigt sich wieder, dass ein eisenfreies $AlCl_3$ (a) bei hoher Maximaltemperatur ein Produkt mit einem sehr hohen VJ-Wert, jedoch einen schlechten Stockpunkt liefert. Mit einem $AlCl_3$, dessen Eisengehalt über 2,5 % Fe liegt, (b) war es dagegen bei diesen hohen Maximaltemperaturen gelungen, ein SS-Öl zu polymerisieren, das bei 3°E/99 gute Stockpunkte von -35 bis -40° aufweist, trotz hoher Flammpunkte von über 200°. Wichtig ist dabei jedoch die folgende Feststellung: Der erforderliche Eisengehalt darf nicht durch Mischen von eisenfreiem mit eisenhaltigem $AlCl_3$ hergestellt sein (c und d) sondern muss durch Sublimation als einheitliches Produkt (b) erzeugt werden, da sonst starke Schwankungen auftreten, wie die Werte der Versuchsreihen c und d in Tabelle 44 zeigen.

Der Nachteil dieser Methode der Herstellung dünnerer SS-Öle war der, dass die Filtration der nach der Hauptzersetzung erhaltenen $AlCl_3$ -Kalkschlämme große Schwierigkeiten machte. Die Filtertücher verschleimten, infolgedessen wurden die Pressen nicht voll, sie mussten häufig gewechselt werden, was viel Arbeit und Ölverluste brachte, sodaß mitunter die gesamte Produktion ins Stocken geriet. Die so erhaltenen Rohöle waren auch bei Verwendung größerer Kalkzusätze als bei der SS-906-Aufarbeitung oder durch Zuschlag von Filterhilfsmitteln wie z.B. Bleicherde, nur einwandfrei filtrierbar und extrahierbar, wenn man auf die frisch gereinigte Presse den Kalkkuchen einer SS 906-Charge auftrug.

Im März 1942 wurden auf diese Weise erstmals neben der normalen SS-906-Produktion grössere Mengen (50 m³) SS 903 Hi hergestellt, das folgende Eigenschaften hatte:

3,72 E°/99	117,9 V J,	-32° St. P.	215° Fl.P.
2,86 E°/99	113,8 V J,	-39° St. P.	195° Fl.P.

Da die zweite Hälfte der Sendung einen schlechteren V J-Wert hatte, wurde sie weniger hoch andestilliert, wodurch die niedrige Viskosität und der sehr gute Stockpunkt erklärt wird.

Wiederholungen im Herbst des Jahres 1942 ergaben unter den gleichen Fahrbedingungen (Maximal-Temp. von 220° und Betriebs-Temp. v. 120°) Produkte mit so stark schwankenden Werten, dass sie als SS 903 nicht zu gebrauchen waren, wie die folgende Versuchsreihe auf Tabelle 45 zeigt.