

Die Polymerisation des Äthylens zu Schmierölen*)

Von Dr. H. ZORN, Rosenthal Bez. Kassel

Der erste, welcher Äthylen in ein flüssiges viskoses Öl katalytisch umwandelte, war *Balson*¹⁾. Er benutzte Aluminiumchlorid als Katalysator. Ein Jahr später berichtet *Gustavsohn*²⁾, daß Äthylen auch mit Aluminiumbromid reagiert. Dann beschäftigt sich während zweier Jahrzehnte niemand mehr mit der katalytischen Polymerisation der gasförmigen Olefine. Erst im Jahre 1902 versucht es *Aschan*³⁾ wieder und im Jahre 1911 greift *Ipatieff* das Problem erneut auf. Er versucht zuerst rein thermisch⁴⁾ das Äthylen zu polymerisieren und stellte fest, daß erst oberhalb 325° C die Polymerisation des Äthylens einsetzt. Zwei Jahre später beobachtete er dann⁵⁾, daß in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid die Polymerisation schon bei 230° und in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid schon bei 180° einsetzt. Er erhielt ein Kohlenwasserstoff-Gemisch bestehend aus olefinischen, naphthenischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Die Entstehung eines ähnlichen Kohlenwasserstoff-Gemisches beobachtet *De Montmollin*⁶⁾ bei der Wasserabspaltung aus Äthylalkohol in Gegenwart von Phosphorsäure als Katalysator. Auch konzentrierte Schwefelsäure, die mit Kupferoxyd oder Quecksilber(I)-sulfat versetzt ist, eignet sich, wie *Damiens*⁷⁾ gefunden hat, für die Polymerisation des Äthylens zu flüssigen Kohlenwasserstoff-Gemischen. Aber nicht nur $ZnCl_2$, $AlCl_3$, H_3PO_4 und H_2SO_4 hat man als Katalysatoren angewandt, sondern von *Fritz Hofmann* und *Otto*⁸⁾ ist gezeigt worden, daß auch Borfluorid, besonders in Gegenwart von Nickel, ein Polymerisations-Katalysator für Äthylen ist. Interessant ist ferner noch, daß auch Azomethan, wie *Rice* und *Sickmann*⁹⁾ gezeigt haben, bei 300° die Polymerisation des Äthylens einzuleiten vermag. Eine umfassende Literatur-Zusammenstellung ist von den Herren *Dr. Häuber* und *Dr. Hagen*¹⁰⁾ gemacht worden. Dort finden sich auch die Arbeiten, welche sich mit der Herstellung von Kunststoff-Polymerisaten aus Äthylen befassen.

Das Problem, Schmieröle durch Polymerisation von Äthylen herzustellen, wurde erstmals von *A. W. Nash* und Mitarb.¹¹⁾ in Angriff genommen.

Sie arbeiteten in der Weise, daß sie einen 2 Liter-Stahl-Autoklaven mit 100 Gramm fein gepulvertem Aluminiumchlorid, suspendiert in 100 g Petrol-Äther, füllten und dann bei +5 bis +10° 35 bis 55 Atm. Äthylen aufpreßten. Pro Tag fiel der Druck um 15 Atm. In späteren Tagen um 10 Atm. Im Laufe von 23 Tagen erhielten sie 219 Gramm Öl A und 68 Gramm Öl B. Das A-Öl ist dasjenige Polymerisat, welches nicht an $AlCl_3$ gebunden ist und das B-Öl ist das durch Zersetzung des $AlCl_3$ -Kohlenwasserstoff-Schlammes erhaltene Produkt. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften zweier Fraktionen dieser Öle, und zwar die bei 100 mm Hg von 225 bis 250° siedenden zusammengestellt.

	A	B
Spez. Gewicht	0,8332	0,8636
Brechungsindex n_D	1,4622	1,4863
Molekulargewicht	384	380
g H auf 10° g C	17,04	15,58
Viskosität 38°	105	262
Viskosität 99°	6,85	9,55
m-Wert	4,63	4,86
Jod-Zahl	0	32

Tabelle 1
Eigenschaften der erhaltenen Öle A und B

Man erkennt deutlich die charakteristischen Unterschiede der beiden Öle. Das aus dem Aluminiumchlorid-Schlamm durch Zersetzen mit Wasser erhaltene Öl B zeichnet sich aus durch einen geringen Wasserstoff-Gehalt und einen schlechteren m-Wert als das Öl A. Es war ferner viel dunkler gefärbt als das Öl A und gegen Sauerstoff und gegen Kaliumpermanganat-Lösung viel weniger widerstandsfähig. Wird die Polymerisation bei höherer Temperatur durchgeführt, so werden die Öle dünnflüssiger und noch schlechter in ihrem Temperatur-Viskositäts-Verhalten.

*) Diese Arbeit wurde zusammen mit den Herren *Dr. Gerhard Hofmann* und *Dr. Wolfgang Haag* in den Jahren 1934—1936 im Forschungslaboratorium des Werkes Oppau der I. O. Farbenindustrie durchgeführt.

1) Bull. Soc. chim. France, 2, 31, 539 [1879].

2) Ebenda 34, 322 [1880].

3) Liebigs Ann. Chem. 324, 23 [1902].

4) Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2978 [1911].

5) Ebenda 46, 1748 [1913].

6) Bull. Soc. chim. France 19, 242 [1916].

7) Ebenda 33, 71 [1923].

8) DRP. 505265 und 512959.

9) J. Amer. Chem. Soc. 57, 1384 [1935].

10) Oppauer Bericht 37 vom 1. 5. 1939 und 54 vom 20. 4. 1940.

11) J. Inst. Petrol. Techn. 16, 830 [1930]; Petrol. Times 24, 799 [1930].

Zusammenfassend kommt *Nash* zu dem Resultat, daß diese synthetischen Äthylen-Öle nicht mit den natürlichen Schmierölen verglichen werden können. Im besonderen nicht wegen ihrer Oxydationsempfindlichkeit. Er weist daraufhin, daß die Möglichkeit besteht, diese durch einen Zusatz von Inhibitoren zu verbessern, aber das Ziel müßte doch 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 zunächst aus dem Äthylen höhere Olefine entstehen, die dann unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids zu Cyclo-Paraffinen isomerisiert werden. Gemäß den thermodynamischen Untersuchungen von *Francis* und *Kleinschmidt* ist bei allen Temperaturen unterhalb 400° dieser Ringschluß zum Cyclo-Paraffin thermodynamisch möglich. Diese Cyclo-Paraffin-Molekel ist gesättigt und daher nicht mehr fähig, mit Aluminiumchlorid eine feste Molekel-Verbindung zu bilden. Sie wird ein Bestandteil des Öles A. Die dabei frei gewordene $AlCl_3$ -Molekel kann dann eine neue Äthylen-Molekel binden, sie in ein höheres Olefin überführen und dann dieses wiederum in ein Cyclo-Paraffin verwandeln. Endlich kann das $AlCl_3$ auch noch einwirken auf die mit ihm komplex gebundenen Kohlenwasserstoff-Molekeln unter Abspaltung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen und gleichzeitiger Bildung von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen. So entstehen die ungesättigten wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe des Öles B, welche nun sehr fest am Aluminiumchlorid 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*¹²⁾ bestätigt. Sie arbeiteten in einem eisernen Autoklaven und verwendeten ein aus Alkohol hergestelltes Äthylen. Ihre Ergebnisse waren fast die gleichen wie diejenigen von *Nash* und seinen Mitarbeitern. Auch sie stellten den unterschiedlichen Charakter der beiden Öl-Arten A und B fest und bestätigten damit, daß auch bei ihren Versuchen nicht nur eine einfache Polymerisation des Äthylens stattfindet, sondern daß gleichzeitig damit auch Isomerisations-, Hydrierungs- und Dehydrierungs-Vorgänge sich vollziehen. Die VI-Werte (Viskositäts-Index) ihrer höchst siedenden Produkte schwankten zwischen -56 und +2. Diese Werte sind also etwas günstiger als diejenigen von *Nash* und Mitarbeitern, welche alle unter -100 lagen. Besonders bemerkenswert erschien es mir, daß *Watermann* einmal sogar den Wert +2 erhielt. Diese Tatsache gab mir den Glauben, daß es bei einem sorgfältigen Studium dieser durch Aluminiumchlorid katalysierten Äthylen-Polymerisation möglich sein müsse, den VI-Wert noch weiter zu erhöhen. Eingedenk der so oft von *A. Mittasch* ausgesprochenen Mahnung: „Arbeitet bei katalytischen Prozessen stets mit chemisch reinsten Stoffen“ begannen wir am 26. 9. 1934 mit Versuchen über die Polymerisation von reinem Äthylen. Benutzt wurde ein von der Chemischen Fabrik Holten bezogenes aus Kokerei-Gas gewonnenes Äthylen, das laut Gas-Analyse und seinem Geruch nach wirklich rein war. Die Geruchsprobe erwies sich im Laufe der Arbeiten als das sicherste Mittel zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Äthylens.

Ein 5 l fassender Autoklav aus V2A, der mit einem V2A-Rührer versehen war, wurde mit 2 l eines hydrierten Paraffin-Krackproduktes (Fraktion 225 bis 305°) beschickt und 300 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben. Nun wurde Äthylen eingeleitet. Dabei stieg die Innentemperatur von 24 auf 38°; ohne äußere Heizung wurde dann Äthylen eingeleitet bis nach 10 h keine wesentliche Aufnahme mehr zu beobachten war. Der Autoklavendruck war dabei auf 16 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 wurden das angewandte Lösungsmittel mit Wasserdampf bis 260° abgeblasen und das zurückbleibende Öl weiter bis 170° bei 1 mm Hg destilliert. Zurück blieben 254 g neu gebildetes hoch siedendes Öl, das mit 2% Bleicherde behandelt, eine hellgelbe Farbe zeigt und folgende Viskosität hatte:

88,0 cSt ₃₀ ;	9,90 cSt ₉₉ ;	m = 3,57
11,57 E° ₃₀ ;	1,82 E° ₉₉ ;	VI = 90

12) Chlm. et Ind., Juni-Sonderheft 1933, Seite 498.

Aus dem in gleicher Weise aufgearbeiteten Rückstand wurden 209 Gramm Öl erhalten mit:

390 cSt₂₀; 21,0 cSt₃₈; m = 3,69
51,3 E°₉₉; 2,99 E°₉₉; VI = 64

Hiermit war zum ersten Male aus Äthylen ein Polymerisat mit einem guten Viskositäts-Temperatur-Verhalten erhalten worden. Der Wiederholungsversuch ergab unter den gleichen Bedingungen einen Temperatur-Anstieg im Autoklaven von 24 auf 57°. Die erhaltenen Öle hatten die folgenden Eigenschaften:

Öl aus:	Flüssigem Produkt:	AlCl ₃ -Rückstand:
Spez. Gewicht bei 20°	0,844	0,867
Viskosität bei 38°	129	234
Viskosität bei 99°	11,1	15,0
m-Wert	3,77	3,81
Verkokungszahl	0,01	0,89
Molekulargewicht	557	508

Tabelle 2
Eigenschaften des beim Versuch III erhaltenen Öles

Bemerkenswert an diesen Ergebnissen ist die Tatsache, daß beide Produkte fast das gleiche Molekulargewicht haben trotz der großen Viskositäts-Unterschiede. Ferner ist hervorzuheben der große Unterschied im Konradson-Kokstest, der bei dem Öl außerordentlich niedrig und bei dem Rückstandsprodukt sehr hoch ist. Dieser hohe Kokstest verbunden mit dem hohen spezifischen Gewicht, der hohen Viskosität und dem schlechteren m-Wert berechtigen zu der Annahme, daß es sich hier um ein Öl von stark aromatischem Charakter handelt.

Ein dritter Versuch wurde mit nur 200 g Aluminiumchlorid angesetzt. Um die Äthylen-Aufnahme durch Anwendung höherer Temperatur beschleunigen zu können, war um den Autoklav eine Dampfschlange gelegt worden. Während bei einer Innentemperatur von 40° zur Aufnahme von 20 l Äthylen 45 min benötigt wurden, konnte durch Erhöhung der Innentemperatur auf 70° die Zeit auf 15 min verkürzt werden. Es wurden einschließlich Lösungsmittel 2540 om³ flüssige Produkte und 518 g Aluminiumchlorid-Rückstand erhalten. Aus den flüssigen Anteilen wurden nach der Vakuum-Destillation 486 g Öl mit 2,18 E°₉₉ und einem VI von 79 erhalten. Das Öl aus dem Rückstand hatte eine Viskosität von 8,05 E°₉₉ bei einem VI von 61. Am 28. 10. 1943 wurde mit einer neuen Äthylen-Gas-Sendung, die von Ludwigshafen bezogen war, begonnen. Der Versuch mußte nach 5 h abgebrochen werden, da keinerlei Gasaufnahme mehr stattfand. Die Wiederholung des Versuches ergab das gleiche Bild.

Bei beiden Versuchen schwamm die Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoff-Additionsverbindung auf dem fast unverändert hellen Lösungsmittel als voluminöse Masse, die keinerlei Klebrigkeit zeigte und aus der man das klare Lösungsmittel wie aus einem Schwamm ausdrücken konnte. Ein Versuch mit besonders getrocknetem Petrol-Äther als Lösungsmittel ergab das gleiche Resultat. Die in sehr schlechter Ausbeute erhaltenen über 170° siedenden Öle hatten Viskositäts-Indices von -18 und -70.

Der Einfluß von Verunreinigungen im Äthylen

Beim Untersuchen der benutzten Äthylen-Bombe wurden beträchtliche Mengen flüssiger Produkte festgestellt: Äthyl-Alkohol, Acetaldehyd und Essig-Ester. Um diese Verunreinigungen aus dem Gas zu beseitigen, wurde die Wirkung der verschiedensten Gaswaschungen untersucht. Mit einer einfachen Natronlaugendruckwäsche bei 200 atü wurde die beste Reinigung erzielt. Um in Zukunft die Verunreinigungen des Gasvorrates durch eine unsaubere Bombe zu verhindern, wurde zwischen Äthylen-Vorratsgefäß und Rührautoklav ein mit Raschig-Ringen gefüllter Laugeturm eingebaut, der über einen Abstreifer mit einem Chlorcalcium-Trockenturm verbunden war. Obwohl in dem so gewaschenen Gas analytisch keine Verunreinigungen festzustellen waren, wurden doch nur Polymerisate mit VI-Werten von etwa 40 erhalten. Die hohen Werte von 80 bis 90 ließen sich mit diesem aus Alkohol hergestellten gereinigten Äthylen nicht wieder reproduzieren. Fortan wurden die weiteren Versuche mit einem von der Chemischen Fabrik Holten aus Kokereigas gewonnenen Äthylen durchgeführt. Dieses war mittels einer Linde-Anlage aus dem Kokereigas abgetrennt worden. 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 Gas-Sendungen ergab, daß die Schwankungen in den VI-

Werten von Verunreinigungen wie z. B. CO, CO₂, H₂S und O₂ herrührten. Tabelle 3 zeigt die Wirkung verschiedener Mengen schädlich wirkender Gase.

Art des Gases	Zusatzstoff Volum %	Ausbeute in Liter	Viskosität 99°	VI-Wert
C ₂ H ₄ rein	0	4,0	53,0	89
C ₂ H ₄ + CO	0,05	4,0	40,9	82
+ CO	0,14	3,5	26,8	69
+ CO	1,0	2,8	12,2	38
+ CO	2,1	2,3	13,6	22
+ CO	10,0	2,0	9,10	-11
+ H ₂ S	0,2	reagiert nicht		
+ CO ₂	0,1	reagiert nicht		
+ O ₂	0,8	reagiert nicht		

Tabelle 3
Einfluß von Fremdgasen

Alle Versuche waren mit dem gleichen Äthylen und dem gleichen Aluminiumchlorid (125 g) ausgeführt worden in einem 5 l fassenden V2A-Autoklav, der mit 2 l Petroläther beschickt wurde. Wie die Tabelle 3 zeigt, ergab das reine Äthylen einen VI-Wert von 88. Ein geringer Kohlenoxyd-Zusatz verhindert zwar die Polymerisation noch nicht, wohl aber sinken Ausbeute und Öl-Qualität schon bei einem Zusatz von 0,05%.

Untersuchung des Katalysators

Nachdem die Wirkung von Verunreinigungen im Äthylen erkannt und 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. Daraufhin wurde der Katalysator Aluminiumchlorid eingehend untersucht. Tabelle 4 zeigt den Einfluß des Eisenchlorid-Gehaltes im Aluminiumchlorid.

Vers.-Nr.	Gewichts-% Fe	Temp. °C	Ausbeute g	Viskosität 99°	VI-Wert
1	0,04	120	3850	39,5	92
2	0,04	110	3200	36,4	92
3	0,04	100	3270	54,5	94
4	0,04	90	3700	50,5	94
5	0,17	110	3700	21,0	82
6	0,17	100	3900	24,3	74
7	0,17	90	3770	39,2	74
8	1,20	100	3250	15,1	64
9	1,20	90	3820	17,0	62
10	1,77	110	2975	27,5	54
11	1,77	90	2680	27,9	59

Tabelle 4
Einfluß des Eisenchlorid-Gehaltes des Katalysators

Man erkennt, daß mit steigendem Gehalt an wasserfreiem Eisenchlorid, wenn man die bei gleichen Temperaturen durchgeführten Versuche vergleicht, die Öle weniger viskos werden, die Öl-Ausbeute abnimmt und der VI-Wert sich verschlechtert. Neben dem Eisenchlorid-Gehalt ist, wie Tabelle 5 zeigt, auch der Gehalt an unsublimierbarem Rückstand wichtig.

Die Bestimmung des unsublimierbaren Rückstandes im Aluminiumchlorid geschah in der Weise, daß etwa 2 bis 3 g des zu untersuchenden Aluminiumchlorids schnell in ein vorher gewogenes Porzellanschiffchen eingewogen wurden. Dann wurde das Schiffchen in ein bereits auf 250° erhitztes, von einem schwachen trockenen Stickstoffstrom durchströmtes Glasrohr gestellt.

Unsublimierbarer Rückstand im AlCl ₃ Gewichts %	Ausbeute in kg	Viskosität 99°	VI-Wert
1,56	34,0	34,3	111
1,56	34,0	35,5	114
2,16	33	36,6	111
2,16	31,5	32,6	112
3,80	30,5	43,6	108
3,80	28,5	40,8	107
4,64	28,5	41,4	105
4,64	29,0	41,8	102
5,08	27,0	36,6	97

Tabelle 5
Einfluß des unsublimierbaren Katalysatoren-Rückstandes

Die Temperatur blieb 2 h lang auf 250° stehen. Dann wurde das Schiffchen herausgenommen, in einen mit Phosphorperoxyd gefüllten Exsikkator gestellt zum Abkühlen und danach gewogen.

Anschließend wird es noch ein- bis zweimal je eine Stunde auf 250° erhitzt, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist.

Die in der Tabelle 5 zusammengestellten Versuche waren in einem 45 l fassenden V2A Autoklaven durchgeführt worden. Das benutzte Aluminiumchlorid war ein praktisch eisen-freies Produkt, welches in der Ludwigshafener Aluminiumchlorid-Fabrik durch Umsetzung des eisen-haltigen Chlorids mit metallischem Aluminium erhalten wurde. Man erkennt aus den Versuchs-Resultaten, daß mit steigendem Rückstandsgehalt die Ausbeuten abnehmen und parallel damit auch der VI-Wert verschlechtert wird.

In Tabelle 6 sind Versuche zusammengefaßt, die zum Ziele hatten, durch Zugabe anderer Chloride die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids zu beeinflussen.

Vers. Nr.	Zusatzstoff	Menge in gr	Ausbeute in kg	Viskosität 99°	VI-Wert
1	—	0	4,20	38,6	88
2	FeCl ₃	5	2,60	9,90	28
3	TiCl ₄	5	3,90	48,6	75
4	SiCl ₄	5	3,80	32,8	87
5	HgCl ₂	5	4,00	27,9	80
6	NO ₂ Cl ₂	2,5	4,20	22,8	75
7	Jod	1	4,20	35,9	78
8	LiCl ₄	5	4,20	26,3	83
9	SbCl ₃	5	3,20	13,6	59
10	SnCl ₄	5	3,38	18,5	52
11	BF ₃ (ohne AlCl ₃)	125	4,25	37,9	78

Tabelle 6
Einfluß verschiedener Halogenide

Die Versuche waren durchgeführt worden in einem 5 l V2A-Autoklav, der mit 2 l Petrol-Äther und 125 g eisen-freiem Aluminiumchlorid beschickt worden war. Die Reaktions-Temperatur betrug bei allen Versuchen 125°. Die Resultate zeigen, daß durch keinen Zusatz die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids gestelgert werden konnte. Man kann nur einige negative Ergebnisse feststellen. Ungünstig wirken Eisenchlorid, Antimon- und Zinn-tetrachlorid. Interessant ist noch das Ergebnis des Versuches 11, bei dem das Aluminiumchlorid durch Borfluorid ersetzt worden war. Die Ausbeute und die Viskositätshöhe des erhaltenen Polymerisates unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Werten des Aluminiumchlorid-Polymerisates. Nur der VI-Wert ist etwas niedriger.

Im Anschluß an diese Versuchsreihe wurde das Verhalten eines besonders interessanten Produktes studiert: das Aluminium-Chlorid-Aluminium-Trimethyl AlCl₃·Al(CH₃)₃. Es ist eine bei +48° schmelzende Substanz, die sich an der Luft sofort entzündet, mit Wasser und Alkohol sofort explosionsartig reagiert, aber in Tetrachlorkohlenstoff gut löslich ist; desgleichen in gesättigten Kohlenwasserstoffen. Sie wird hergestellt nach einem Verfahren von I. G. Höchst¹²⁾ durch Überleiten von CH₃Cl über mit Jod oder Quecksilber angeätzten aktivierten Aluminium-Grieß oder -Späne. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse zusammengestellt, welche mit dieser Verbindung als Zusatzstoff zum Aluminiumchlorid erhalten wurden. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß nach der Beschickung des 5 l fassenden V2A-Autoklaven mit 1 l Petroläther und 125 g eisen-freiem Aluminiumchlorid die in 1 l Petroläther gelöste Alkyl-Verbindung unter Stickstoff-Spülung zugegeben wurde.

Vers. Nr.	Zusatz	Temp. °C	Ausbeute kg	Viskosität 99°	VI-Wert
1	ohne	80	4,0	59,3	98
2	ohne	100	4,1	57,0	92
3	ohne	120	4,0	33,2	88
4	1 gr Alkyl	120	4,0	34,3	95
5	2,5 gr Alkyl	120	3,8	32,8	95
6	5 gr Alkyl	120	3,7	41,6	98
7	5 gr Alkyl	80	4,0	49,2	100
8	8,3 gr Alkyl	120	3,4	44,7	91
9	15 gr Alkyl	120	3,2	45,8	90
10*)	125 gr Alkyl, fest	120	2,7	14,1	48
11*)	125 gr Alkyl, flüssig	120	reagiert nicht		

*) Bei diesen Versuchen wurde kein Aluminiumchlorid angewandt.

Tabelle 7
AlCl₃·Al(CH₃)₃-Zusätze zum Lösungsmittel

12) Patent-Anmeldung J. 45291 IVa/120 vom 9. 9. 1932 und J. 49013 IVa/120 vom 14. 2. 1934.

Bei allen obigen Versuchen wurde die flüssige Alkyl-Verbindung angewandt. In ihr sind die beiden freien Valenz-Elektronen des Aluminiumchlorids, welche seine katalytische Aktivität bedingen, abgesättigt bzw. gebunden an die Molekel Al(CH₃)₃, welche ebenfalls zwei freie Valenz-Elektronen hat. Wie der Versuch 11 zeigt, besitzt diese Verbindung allein keine katalytische Aktivität zur Polymerisation. In der Kombination mit Aluminiumchlorid zeigen die Versuche 4 und 7 einen günstigen Einfluß dieser Alkyl-Verbindung auf den Polymerisationsprozeß. In der festen Alkyl-Verbindung, wie sie im Versuch 10 angewandt worden ist, liegt wahrscheinlich eine Lösung von AlCl₃ in der Alkyl-Verbindung vor, und zwar hat nach der Analyse die feste Verbindung die Formel Al(CH₃)₃ · 2 AlCl₃. Infolge dieses Gehaltes an AlCl₃ hat diese Verbindung eine katalytische Wirksamkeit, die allerdings wesentlich ungünstiger ist, wie die Zahlen zeigen, als das normale reine Aluminiumchlorid.

Interessanter als diese Alkyl-Zusätze waren Versuche mit Zusätzen von Aluminium-Pulver. Sie wurden vorgenommen im Anschluß an Versuche, die in einem mit Aluminium-Blech ausgekleideten Autoklaven vorgenommen worden waren. Diese Versuche hatten trübe Öle geliefert, und zwar war die Trübung durch ausgeschleudenes Paraffin hervorgerufen worden. Es wurde nun so gearbeitet, daß bei der üblichen Beschickung des 5 l fassenden V2A-Autoklaven mit 2 l Petrol-Äther und 125 g Aluminium-Chlorid noch 1 bis 20 g Aluminium-Pulver, sogenannte Aluminium-Bronze, zugesetzt wurden. Es zeigte sich, daß mit steigendem Zusatz an Aluminium-Bronze die Menge des gebildeten Äthylen-Polymerisates abnahm. Bei einem Zusatz von 20 g Al-Bronze zu 125 g AlCl₃ wurden etwa 1 kg Polymerisat erhalten, das neben kautschukartigen, langfaserigen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkten bis zu 20% Paraffin enthielt. Dieses Paraffin zeigte Molekulargewichte von 900 bis 1800 und Schmelzpunkte bis zu 115°. Auch bei geringeren Zusätzen an Al-Bronze wurden trübe Öle erhalten mit schlechten um 0° liegenden Stockpunkten. Das Arbeiten mit Aluminium-Bronze-Zusatz ist also nicht zu empfehlen.

Einfluß des Materials des Reaktionsgefäßes

Außer der katalytischen Wirkung des Aluminium-Chlorids spielt bei der Äthylen-Polymerisation noch der katalytische Einfluß des Autoklaven-Wandmaterials eine besondere Rolle. Sie soll im folgenden beschrieben werden.

Zunächst wurde die Wirkung eines 2 1/2 l fassenden Eisen-Autoklaven untersucht. Der Autoklav wurde mit 1 l Petrol-Äther und 100 g Aluminiumchlorid beschickt (Tabelle 8).

Vers. Nr.	Temp. °C	Ausbeute gr	Viskosität 99°	VI-Wert
1	68	1060	18,5	53
2	72	1770	21,0	69
3	90	2030	25,8	55
4	98	2050	24,4	59

Tabelle 8
2,5 l Eisen-Autoklav

Zum Unterschied von den Versuchen im 5 l 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 der obigen Tabelle jeweils nach 18 h abgebrochen, obgleich nach dieser Zeit der Autoklav noch keineswegs gefüllt war, während der 5 l V2A-Autoklav in durchschnittlich 3 bis 4 h vollständig mit Polymerisat gefüllt war. Die Versuchsergebnisse der obigen Tabelle lehren, daß die im Eisen-Autoklav erhaltenen Polymerisate von niedrigerer Viskosität sind und einen niedrigeren VI-Wert aufweisen als die unter den gleichen Bedingungen im V2A-Autoklaven erhaltenen Produkte. Man vergleiche mit den entsprechenden Werten der Tabelle 9. In dieser sind Versuchsergebnisse wiedergegeben, die im V2A-Autoklaven erhalten wurden unter Benutzung von Rührern aus verschiedenen Materialien. Um die Ergebnisse ganz exakt vergleichen zu können, wurden jeweils diejenigen Versuche zusammengestellt, welche mit dem gleichen AlCl₃ und dem gleichen Äthylen gemacht worden waren.

Äthylen-Flasche Nr.: 8454				8400			7718			2918		
Rührer aus:	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert
V2A	3,8	36,8	93	3,7	62,0	103	3,5	45,7	99	4,0	52,0	94
Cu	3,5	21,2	86	3,7	29,8	97				4,0	44,4	98
Fe	3,0	21,6	83				2,0	49,2	81	3,5	35,4	78
Ni	3,8	34,6	79	3,8	35,4	73	4,1	47,2	76			
Fe im Fe-Autoklav:	1,8	14,0	30				1,7	15,6	43	2,1	16,1	68

Tabelle 9
Einfluß des Rührermaterials im 5 l V2A-Autoklaven

Die Versuchs-Resultate zeigen, daß V2A zweifellos das beste Rührermaterial ist. Ein kupferner Rührer wirkt, wie die obigen Zahlen zeigen, nicht so günstig. Die VI-Werte sind etwas geringer als beim V2A-Rührer. Nickel als Rührermaterial beeinflusst weniger die Ausbeute, wohl aber die Qualität der Polymerisate. Die VI-Werte sind hier wesentlich geringer als bei dem nickelhaltigen Material V2A. Eisen zeigt auch im V2A-Autoklav seine ungünstige Wirkung, sowohl auf die Ausbeute wie auch auf die Zähflüssigkeit der Polymerisate und auf ihren VI-Wert. Zum Vergleich sind noch entsprechende Versuche mit dem gleichen Äthylen im Eisen-Autoklav mit eisernem Rührer angegeben. Diese Versuche sind noch schlechter als diejenigen, welche mit Fe-Rührer im V2A-Autoklav erzielt wurden.

Die Tatsache, daß Nickel als Legierungsbestandteil des V2A wesentlich günstiger wirkt wie der nicht legierte Nickel-Rührer, veranlaßte uns, Versuche durchzuführen mit Legierungen, die völlig nickelfrei waren. Wir wählten chrom-haltige Stähle und führten Versuche durch in Autoklaven, die aus N_8 , N_6 , N_4 -Stählen gefertigt waren. Die Zusammensetzung dieser Stähle war die folgende:

	N_8	N_6	N_4	V2A
C	0,1	0,2	—	0,1
Cr	3,0	6,0	3,0	18,0
Ni	—	—	—	8,0
Mo	0,5	0,35	0,5	—
V	—	0,25	0,05	—
W	—	—	0,5	—

Tabelle 10
Chrom-haltige Legierungen

Die mit diesen Stählen erhaltenen Versuchsresultate zeigt Tabelle 11:

Autoklav aus: V2A				N_8				N_6			
Temp. °C	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert	Temp. °C	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert	Temp. °C	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert
140	4,2	32,2	89	140	4,1	43,6	97	120	3,5	32,1	92
120	4,4	41,6	86	130	4,3	33	97	110	3,6	32,5	91
110	4,5	39,4	84	120	4,3	41,2	103	100	3,7	41,1	98
									N_4		
100	4,3	44,1	78	100	4,5	54,2	97	100	3,6	49,0	102
80	4,2	49,6	81	80	4,5	63,5	96	80	3,7	43,8	101

Tabelle 11
Versuchsergebnisse mit den Legierungen V2A, N_8 und N_6

Vergleicht man die im V2A-Autoklaven erhaltenen Resultate mit denjenigen, die in den N_8 , N_6 und N_4 -Autoklaven unter den gleichen Reaktions-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_8 -Stahl am besten bewährt, da bei ihm die Gesamt-Polymerisat-Ausbeute bei zugleich besten VI-Werten am größten ist.

Einfluß der Konzentration des Äthylens im angewandten Gas

Im folgenden Teil der Arbeit soll der Einfluß der Konzentration des Äthylens im angewandten Gase beschrieben werden. Er wurde in der Weise untersucht, daß dem reinen 99%igen Äthylen wechselnde Mengen anderer katalytisch indifferenten Gase zu-

gemischt wurden. Derartige Gase sind Wasserstoff, Stickstoff, Methan und Äthan. Die mit diesen Gasen erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 12a und 12b wiedergegeben.

Tabelle 12a

Wasserstoff				Stickstoff				Methan			
Vol. % H_2	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert	Vol. % N_2	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert	Vol. % CH_4	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert
5,0	4,0	39,5	83	4,1	4,4	22,4	81	5,0	4,2	50,0	82
7,5	3,8	48,7	80	8,0	4,0	26,0	74	7,9	4,0	26,0	72
10,0	3,7	19,2	67	10,0	2,8	15,7	69	11,7	2,7	15,0	66
20,0	2,8	11,5	36	20,0	2,4	10,7	64	20,0	2,3	14,8	43
50,0	reagiert nicht			33,0	reagiert nicht			31,0	reagiert nicht		

Tabelle 12b

5 l V2A-Autoklav					Äthan					45 l V2A-Autoklav				
Vol. % C_2H_6	Druck atü	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert	Vol. % C_2H_6	Druck atü	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert	Vol. % C_2H_6	Druck atü	Ausb. kg	Visk. 99°	VI-Wert
5	50	4,0	44,8	94						5	50	34,0	35,5	114
5	40	4,5	44,6	93						5	40	35,0	31,5	111
5	30	3,5	35,2	92						5	30	33,5	34,3	111
20	80	3,6	41,0	97						20	65	32,0	28,6	106
20	60	3,9	49,5	90										
20	30	3,4	34,6	85										
30	105	2,7	41,2	88						30	90	21,3	23,8	95
30	80	2,7	22,1	86						30	80	20,9	11,3	92
30	35	2,9	12,0	83										
40	70	2,5	22,5	75						40	105	15,3	12,5	90

Tabelle 12a und b
Einfluß katalytisch indifferenten Gase

Bei allen Versuchen der Tabelle 12a betrug der Druck 30 atü, die Temperatur 120°. Man erkennt aus diesen Versuchsresultaten, daß bei allen vier Gasen mit sinkender Äthylen-Konzentration der VI und die Viskosität der erhaltenen Polymerisate abnimmt und gleichzeitig ihre Ausbeute geringer wird.

Tabelle 12b zeigt nun die Resultate, welche man erhält, wenn man der mit der Äthylen-Konzentrations-Änderung verbundenen Äthylen-Partialdruck-Änderung durch Erhöhung des Gesamtdruckes Rechnung trägt. Bis zu einer 80%igen Äthylen-Konzentration gelingt es, durch Erhöhung des Druckes den VI-Wert wieder zu verbessern. Bei einer 70%igen Äthylen-Konzentration gelingt die VI- und Ausbeute-Verbesserung durch Druckerhöhung nicht mehr so gut. Besonders die Polymerisat-Ausbeute ist wesentlich geringer als beim 95%igen Gas und wird durch die Erhöhung des Äthylen-Partialdruckes nicht beeinflusst. Bestätigt werden diese im 5 l V2A-Auto-

klaven erhaltenen Versuchsresultate durch die in einem 45 l fassenden V2A-Autoklaven. Hier betrug der Ansatz bei jedem Versuch 11,9 kg Petrol-Äther und 1,4 kg $AlCl_3$. Insgesamt also 13,3 kg. Zieht man diese Menge bei dem mit 60%igem Äthylen durchgeführten Versuch ab, so ergibt sich, daß hier nur 2 kg Polymerisat gebildet worden sind gegenüber 20 kg bei 95%igem Gas. Zu berücksichtigen ist weiter noch, daß diese 20 kg in 4 h erhalten wurden, während zur Erzeugung der 2 kg 21 h erforderlich waren. Eine Verdünnung des Äthylens bewirkt also nicht nur eine Verschlechterung der Polymerisate in qualitativer und in quantitativer Hinsicht, sondern sie verlängert auch die Reaktionszeit, weil sie kettenabbruchend wirkt. Will man also im großen ein qualitativ hochwertiges Polymerisat in wirtschaftlich günstiger Weise gewinnen, so muß man mit einem reinen, mindestens 95%igen, besser aber noch höher konzentrierten Äthylen arbeiten.

Einfluß verschiedener Lösungsmittel und Lösungsmittelmengen

In Tabelle 13 ist der Einfluß verschiedener Lösungsmittelmengen auf den Polymerisationsvorgang untersucht. Alle Versuche wurden in dem 5 l V2A-Autoklaven mit 125 g AlCl_3 durchgeführt.

Lösungsmittelmenge in l	Temp. °C	Ausbeute kg	Viskosität 99°	VI-Wert
1	90	4,6	66	96
1	100	4,4	58,8	94
1	110	4,4	58,7	92
2	90	3,7	50,5	94
2	100	3,3	54,5	94
2	110	3,2	36,4	92
3	90	4,1	40,4	89
3	100	3,5	32,0	86
3	110	3,6	26,3	82

Tabelle 13
Einfluß verschiedener Lösungsmittelmengen

Je mehr Lösungsmittel vorgelegt wird, um so geringer wird die Viskosität der erhaltenen Polymerisate und um so schlechter wird ihr VI-Wert. Im gleichen Sinne wirkt eine Steigerung der Reaktions-Temperatur, wie die obigen Zahlen zeigen.

Auf der nächsten Tabelle 14 ist der Einfluß der Art des Lösungsmittels wiedergegeben. In allen Fällen wurden 2 l Lösungsmittel angewandt und 125 g AlCl_3 .

Art des Lösungsmittels:	Temp. °C	Ausbeute kg	Viskosität 99°	VI-Wert
Petrol-Äther	80	4,3	50,5	91
Hydrierte Krack-Olefine Fr. 20 bis 180°	80	4,3	49,2	92
Hydrierte Krack-Olefine Fr. 180 bis 250°	80	4,6	59,9	92
Hydrierte Krack-Olefine Fr. 180 bis 250°	120	4,7	88,8	102
Isooctan	90	3,5	17,0	64
Isododecan	120	4,7	98,0	102
Petroläther + fl. Olefine mit AlCl_3	80	4,2	60,5	93
Petroläther + fl. Olefine mit AlCl_3	120	4,1	45,2	93
Petroläther + Propylen mit AlCl_3	80	3,9	56,0	94
Petroläther + Propylen mit AlCl_3	120	4,0	31,0	96
Petroläther + 15 g Oppanol	80	4,1	66,6	96
Petroläther + 15 g Oppanol	120	4,2	33,4	77

Tabelle 14
Einfluß der Lösungsmittelart

Bei den mit hydrierten Krack-Olefinen durchgeführten Versuchen zeigt sich, daß Viskosität und VI um so höher werden, je höher der Siedepunkt des angewandten Lösungsmittels ist. Besonders interessant sind die mit Isooctan und Isododecan als Lösungsmittel ausgeführten Versuche. Sie bestätigen den schon beim Propylen gemachten Befund, daß Isododecan ein Polymerisat mit höherer Viskosität und höherem VI-Wert liefert als Isooctan. Die mit Petrol-Äther und flüssigen Olefinen bzw. Propylen durchgeführten Versuche hatten zum Ziele, das Aluminiumchlorid als Kohlenwasserstoff-Komplex-Verbindung zu verflüssigen, um auf diese Weise das Eintragen des Aluminiumchlorids in flüssiger Form in den Autoklaven zu erleichtern. Die Resultate zeigen, daß in beiden Fällen Ausbeute und VI-Werte völlig normal sind. Man kann also gegebenenfalls das Aluminiumchlorid in Form dieser Additions-Verbindungen anwenden.

Ein besonderes Interesse verdienen nun noch die mit Oppanol-Zusatz durchgeführten Versuche. Hier wurde in dem Lösungsmittel Petroläther eine geringe Menge Oppanol gelöst. Führt man die Polymerisation bei 80° durch, so wird sie in keiner Weise beeinflusst. Arbeitet man aber bei 120°, so wirkt der Oppanol-Zusatz ungünstig ein auf die Qualität der erhaltenen Äthylen-Polymerisate. Das kommt daher, daß bei höherer Temperatur das Aluminiumchlorid das Isobutylen-Polymerisat (Oppanol) angreift.

Ausbeute und Qualität bei kontinuierlicher Arbeitsweise

In Tabelle 15 sind Versuche zusammengestellt, die zeigen sollen, wie sich Ausbeute und Qualität verhalten bei einer kontinuierlichen Arbeitsweise. Zu diesem Zwecke wurde der 5 l V2A-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 enthielt noch die Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die bei seiner Entstehung gebildet worden sind.

Vers. Nr.	Art des Lösungsmittels	Ausbeute kg	Viskosität 99°	VI-Wert
1	Petroläther	—	36,4	96
2	2 l Rohprodukt von 1	4,4	60,2	93
3	2 l Rohprodukt von 2	4,6	85,0	99
4	2 l Rohprodukt von 3	4,6	102,6	103
5	2 l Rohprodukt von 4	4,7	102,6	100
6	2 l Rohprodukt von 5	4,5	102	100
7	2 l Rohprodukt von 6	4,8	108	100

Tabelle 15
Ergebnisse bei kontinuierlicher Arbeitsweise

Bei jedem Versuch wurden immer wieder 125 g frisches Aluminiumchlorid angewandt. Die Versuchs-Resultate zeigen, daß die neu gebildete Polymerisatsmenge stets normal und konstant bleibt, daß ferner auch die VI-Werte sich kaum ändern. Jedoch werden die Öle stetig viskoser bis zum Versuch 4, dann bleibt auch die Viskositätshöhe konstant.

Rührung

Nachdem im 5 Liter-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 N_2 -Material im Augenblick nicht greifbar war,

Der Autoklav wurde zuerst mit einem einfachen Blattrührer ausgestattet, der 300 Umdrehungen pro min machte. Die Beschickung des Autoklaven für einen Versuch bestand aus 1,4 kg AlCl_3 und 11 bis 12 kg Lösungsmittel. Nach Einfüllen dieser Beschickung wurde auf 40° erwärmt und dann Äthylen aufgezogen bis zu einem Druck von 40 atü. Danach wurde weiter erwärmt auf 70 bis 80°. Nun trat eine exotherme Reaktion ein und die Temperatur stieg plötzlich auf 150 bis 180°. Mit dieser Maximal-Temperatur setzte sofort ein Druckabfall bis auf 20 atü ein. Durch Kühlung mit Wasser von 70 bis 80° (kälteres Wasser ist schädlich, da es zu einem Abbruch der Reaktion führt) wurde der Autoklav-Inhalt auf eine Temperatur von 90 bis 100° 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 Blattrührers war dieser Prozeß nach etwa 9 bis 11 h beendet. Dann wurde kein Äthylen mehr aufgenommen. Der Gesamtinhalt des Autoklaven betrug jetzt etwa 25 kg. Das sind 31 l, d. h. also, der 45 l fassende Autoklav war nicht gefüllt.

Wir vermuteten, daß dieser unvollkommene Reaktionsverlauf auf eine unzureichende Rührung zurückzuführen sei. Wahrscheinlich vermochte der Blattrührer das spezifisch sehr schwere Aluminiumchlorid nicht genügend aufzuwirbeln. Daraufhin wurde der Blattrührer ersetzt durch einen aus V2A gefertigten Hösch-Rührer. Der Erfolg war, daß jetzt in 4 bis 5 h der Autoklav vollkommen gefüllt werden konnte. Sein Gesamt-Inhalt betrug dann etwa 33 kg. Sehr interessant ist die Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der Tourenzahl des Hösch-Rührers, wie es aus der nachstehenden Tabelle 16 zu ersehen ist.

Tourenzahl	Reaktionsdauer in h	Ausbeute kg	Viskosität 99°	VI-Wert
300	4 ¼	32,5	39,2	105
370	3 ¼	32,0	46,6	106
440	2 ½	31,5	38,8	108
500	2 ¼	32,5	41,0	106
560	2 ¼	29,5	46,0	105

Tabelle 16
Einfluß der Tourenzahl des Hösch-Rührers

Man erkennt aus diesen Zahlen, daß bei einer Tourenzahl von 440 Umdrehungen pro min die günstigste Reaktionszeit erzielt

wird. Eine höhere Tourenzahl ist nicht notwendig, da sie keinerlei Verbesserungen mehr bringt. Die Reaktionsdauer ist nun etwa die gleiche wie beim 5 l V2A-Autoklaven.

Einfluß der Aluminiumchlorid-Menge

Nun wurde untersucht, welche Menge Aluminiumchlorid erforderlich ist, um bei bester Öl-Qualität auch die höchste Ausbeute in diesem Autoklaven zu erzielen.

Angewandte Menge AlCl_3 , in g	Ausbeute kg	Viskosität 99°	VI-Wert	% AlCl_3 bezogen auf fertiges Schmieröl
800	30,0	35,9	88	5,0
1000	30,5	44,4	95	6,3
1400	33,0	41,0	107	8,0
1600	32,0	42,0	104	9,6
2000	33,0	40,0	104	11,7

Tabelle 17
Einfluß der Aluminiumchlorid-Menge auf die Ausbeute

Die Zahlen zeigen, daß die günstigste Menge 1400 g ist, gleich 8% bezogen auf das Fertigprodukt. Mehr anzuwenden ist zwecklos, da keine Ausbeute-Steigerung mehr erzielt werden kann, denn mit 33 kg ist der Autoklav gefüllt. Auch wird mit mehr Aluminiumchlorid keine Qualitätsverbesserung mehr erzielt. Wendet man weniger als 1400 g AlCl_3 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; 1,4 % unschlüßbarer Rückstand.

Art der Äthylenzufuhr

Sehr wichtig ist die Art der Äthylen-Gaszufuhr (Tabelle 18).

Tourenzahl	Gaszuführung	Vorlauf kg	AlCl_3 in kg	Versuchsdauer in h	Ausbeute kg
440	von oben in den Gasraum	14	1,4	12	23,5
440	von unten in die Flüssigkeit	14	1,4	4	32,0

Tabelle 18
Zuführung des Äthylens

Die Zahlen zeigen, daß man das Frisch-Äthylen von unten in die Flüssigkeit einleiten muß, wenn man eine gut verlaufende Reaktion erzielen will.

Polymerisations-Verlauf

In Bild 1 ist der Verlauf einer Polymerisation im 45-Liter-Autoklaven dargestellt. Um den Prozeß besser verfolgen zu können,

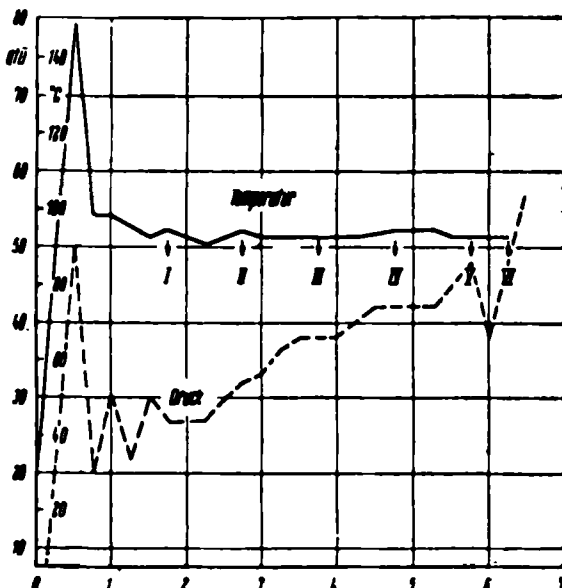


Bild 1
Polymerisationsverlauf
Die Ziffern an der Temperaturkurve geben die Nummer der Ölprobe an, die an diesem Zeitpunkt entnommen wurde.

nen, wurde die Gasströmungsgeschwindigkeit etwas herabgesetzt, so daß eine Versuchsdauer von etwa 6 h benötigt wurde.

Probe	E'_{99}	VI	Probe	E'_{99}	VI
I	2,56	100	IV	4,60	111
II	3,30	103	V	4,77	110
III	3,73	107	VI	5,38	110
			Ende	6,17	110

Betrachtet man die Temperatur und die Druckkurve, so sieht man, daß vor Erreichung der Maximal-Temperatur von 154° bereits der Druckabfall eintritt. Der zickzackartige weitere Verlauf der Druckkurve ist bedingt durch die unregelmäßige Äthylen-Zuführung. Diese wiederum ist abhängig von der Forderung nach der Konstanthaltung der Temperatur, denn die Reaktionstemperatur wird ja durch die Frisch-Äthylen-Zufuhr geregelt.

Die in Bild 1 wiedergegebenen Untersuchungsergebnisse der einzelnen Ölproben zeigen, daß nach etwa 4 h 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 Temperatur-Anstiegs zu Beginn des Prozesses geschenkt. Bei den bisherigen Versuchen wurde in der Weise verfahren, daß das Lösungsmittel erst auf 40° erwärmt wurde, bevor das Äthylen aufgepreßt wurde. Bei dieser Arbeitsweise stieg beim Eintreten der Reaktion die Temperatur auf 150 bis 180°. In den nachstehenden Versuchen der Tabelle 19 wurde nun so verfahren, daß das Einleiten des Äthylens nicht unter gleichzeitiger Erwärmung erfolgt, sondern vor dem Erwärmen, also bei Raumtemperatur vorgenommen wurde. Ferner wurden verschiedene Mengen Äthylen aufgepreßt. Bei allen Versuchen wurde das gleiche Äthylen und das gleiche Aluminiumchlorid benutzt.

Art der Versuchsführung	Ausbeute kg	Viskosität 99°	VI-Wert	erreichte Maximal-Temperatur °C
Äthylen unter gleichzeitiger Aufheizung eingeleitet	33,0	40,0	105	170
10 atü Äthylen kalt aufgepreßt ...	31,8	44,0	106	185
20 atü Äthylen kalt aufgepreßt ...	30,3	34,6	111	214
30 atü Äthylen kalt aufgepreßt ...	33,0	25,3	115	220
40 atü Äthylen kalt aufgepreßt ...	30,0	18,4	111	245

Tabelle 19
Verschiedenartiger Reaktionsbeginn

Die in der obigen Tabelle 19 wiedergegebenen Versuchsergebnisse sind Mittelwerte aus durchschnittlich sechs unter gleichen Bedingungen gefahrenen Versuchen. Die Resultate zeigen, daß mit steigendem Äthylen-Anfangsdruck die beim Einsetzen der exotherm verlaufenden Katalysator-Bildungsreaktion erreichte Maximal-Temperatur steigt: Je höher der Anfangsdruck, um so höher die Maximal-Temperatur. Die Viskositätshöhe der erhaltenen Polymerisate ist um so niedriger, je höher die Maximal-Temperatur gewesen ist. Bis zu 30 atü Äthylen-Anfangsdruck gilt auch, daß der VI-Wert um so höher ist, je höher die erreichte Maximal-Temperatur ist. Wird dann durch eine weitere Steigerung des Äthylen-Anfangsdruckes eine noch höhere Maximal-Temperatur erzielt, so sinkt der VI-Wert wieder ab. Gleichzeitig damit sinkt auch die Polymerisat-Ausbeute etwas ab und die Farbe der Polymerisate wird dunkelrot-braun bis braunschwarz, während sie vorher goldgelb bis orange gewesen war. Es darf also die Maximal-Temperatur einen optimalen Wert nicht überschreiten.

Gebildetes Polymerisat:						Auf je 100 kg Schmieröl:					
Max. Temp. °C	Gesamt-Rohprodukt kg	Gesamt-Öl	Schmieröl kg	Gew.%	Vorlauföl kg	Gew.%	Vorlauf-Öl kg	AlCl_3 Menge kg	Lös.-Mittel kg	Viskosität 99°	VI-Wert
182	33,0	19,7	16,5	84,0	3,2	16,0	19,5	8,5	72	56,7	104
187	32,3	18,9	14,7	77,7	4,2	22,2	28,5	9,5	81	40,5	111
205	31,1	17,8	12,9	73,0	4,9	27,0	38,0	10,9	92	32,8	112
238	30,9	17,6	11,4	64,7	6,2	35,2	54,0	12,3	104	25,8	113
253	29,5	16,2	9,6	59,0	6,6	41,0	69,0	14,6	124	17,8	114

Tabelle 20
Abhängigkeit der Polymerisation von der Maximal-Temperatur

Dieser liegt bei etwa 220°. In Tabelle 20 sind die quantitativen Verhältnisse des Polymerisationsprozesses in Abhängigkeit von der Maximal-Temperatur dargestellt.

Die in Tabelle 20 zusammengestellten Zahlen sind Mittelwerte aus je fünf im 45-Liter-Autoklaven mit dem gleichen Äthylen und dem gleichen AlCl_3 ausgeführten Versuchen. Das angewandte Aluminiumchlorid enthielt 1,4% Rückstand. Unter Gesamt-Produkt ist zu verstehen der ganze Autoklaven-Inhalt, bestehend aus vorgelegtem Lösungsmittel, Aluminiumchlorid und neu gebildetem Polymerisat. In der Vorlaufmenge sind die Aufarbeitungsverluste mit eingeschlossen.

Die Zahlen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Qualität und der Quantitäten der Polymerisate von der am Anfang der Reaktion erreichten Maximal-Temperatur.

Man sieht, wie mit steigender Maximal-Temperatur die Schmieröl-Menge, das ist der bei 1 mm Hg über 150° siedende Anteil des Polymerisates, abnimmt und dementsprechend die Vorlaufmenge zunimmt. Ferner nimmt mit steigender Maximal-Temperatur die Viskositäts-Höhe ab. Man erhält dünnflüssigere Öle in geringerer Ausbeute, aber mit einem guten VI-Wert. Derartige Produkte lassen sich in gut reproduzierbarer Weise herstellen (Tabelle 21).

Vers. Nr.	Gesamt-Rohprodukt kg	Viskosität 99°	VI-Wert
441	32,2	29,3	120
442	32,5	24,6	119
443	32,7	27,7	120
444	32,5	21,1	120
445	31,6	18,4	122
446	31,8	24,1	118
447	32,5	21,4	118
448	32,5	24,4	119
449	31,7	24,2	118
450	31,8	28,2	118

Tabelle 21
Serienversuche

Alle Versuche wurden mit dem gleichen Äthylen und dem gleichen Aluminiumchlorid durchgeführt. Letzteres enthielt 1,3% unsublimierbaren Rückstand. Die Maximal-Temperatur betrug 225 bis 235° , die Versuchsdauer jeweils 4 Stunden. Vorgelegt wurde als Lösungsmittel ein Vorlauf-Destillat von vorausgegangenen Polymerisationen, jeweils 12 kg. Die Zahlen zeigen eine gute Gleichmäßigkeit in den Ausbeuten und in der Qualität der erhaltenen Produkte.

Von allen Reaktions-Bedingungen ist neben der Gasreinheit die Maximal-Temperatur die wichtigste. Sie entscheidet die Eigenschaften des Katalysators. Dieser ist nicht das reine Aluminiumchlorid, sondern eine Aluminium-Chlorid-Kohlenwasserstoff-Komplex-Verbindung, und die chemische Struktur dieser Komplex-Verbindung ist entscheidend für die katalytischen Eigenschaften, mit denen diese Verbindung, den weiteren Polymerisationsverlauf regelt in Bezug auf Ausbeute und Qualität der Endprodukte. Die Aufgabe der Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoff-Komplex-Verbindung ist, die Anlagerung der Äthylen-Molekeln aneinander so zu regeln, daß isoparaffinische Kohlenwasserstoffe gebildet werden, deren Struktur so beschaffen ist, daß die gewünschten Polymerisat-Eigenschaften erreicht werden. Gewünscht werden mehr oder minder hochviskose Produkte mit einem guten Viskositäts-Temperatur-Verhalten und einem möglichst tiefen Stockpunkt. Wie derartige Kohlenwasserstoffe aussehen müssen, ist hier kurz dargelegt: Es müssen hochmolekulare isoparaffinische Kohlenwasserstoffe sein, deren Strukturbild eine lange gerade Haupt-C-Atomkette ist, die mehrere lange gerade Seitenketten trägt.

Eine derartige Molekel könnte aus Äthylen in der Weise entstanden gedacht werden, daß man annimmt, zuerst findet eine geradkettige Aneinanderlagerung der Äthylen-Molekeln am Katalysator statt. Wenn die so entstandene endständig ungesättigte C-Atomkette eine gewisse Länge erreicht hat, löst sie sich vom Katalysator ab und unterliegt nun ihrerseits an der endständigen Doppelbindung einer Polymerisation. Der Katalysator, die bei der gegebenen Maximal-Temperatur gebildete Aluminiumchlorid-

Kohlenwasserstoff-Komplex-Verbindung, muß nun in ihrer Aktivität so gestaltet werden, daß sie bei der gegebenen Reaktions-Temperatur nur in der Lage ist, die beschriebene Hauptreaktion durchführen zu können. Nebenreaktionen, wie Cyclisierung und Dehydrierung, welche zur Bildung von gesättigten bzw. aromatischen Ringsystemen führen würden, und zu denen das Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur bevorzugt befähigt ist, müssen möglichst ausgeschaltet bzw. auf ein Minimum herabgedrückt werden. Ganz allgemein kann man sagen, daß, je höher die Maximal-Temperatur ist, um so geringer die katalytische Aktivität der gebildeten Aluminiumchlorid-Kohlenwasserstoff-Komplex-Verbindung wird. Das wirkt sich dann dahingehend aus, daß die gebildeten Polymerisate weniger hoch molekular werden, d. h. eine geringere Viskosität erhalten. Will man also Öle von niedriger Viskosität erzeugen, so muß man mit einer hohen Maximal-Temperatur arbeiten.

Es gibt nun noch einen anderen Weg, um niederviskose Öle zu erzeugen, das ist der der Depolymerisation. Zu diesem Zwecke wird das vom Vorlauf befreite Polymerisat einige Stunden unter Luftabschluß auf 330 bis 350° erhitzt. Hierbei tritt eine geringe Aufspaltung zu niedriger siedenden Produkten ein, wie die nachstehende Tabelle 22 zeigt:

Fraktion bei 1 mm Hg.	bei Erreichung von 330°	5 h bei 330°	10 h bei 330°	15 h bei 330°
Bis 100°	1,6	3,2	3,2	5,6
100 bis 125°	6,8	8,4	8,8	6,0
125 bis 150°	6,0	5,2	5,6	5,6
150 bis 155°	0,8	2,0	1,2	1,6
Gesamt-Destillat bis 155° Gew. % ...	15,2	18,8	18,8	18,8
Viskosität des Rückstandes bei 99° ..	54,8	41,9	33,7	27,7
VI-Wert	107	107	107	107

Tabelle 22
Depolymerisation

Interessant bei dieser Depolymerisation ist, daß die Aufspaltung zu niedrig siedenden Produkten nur sehr gering ist und das Viskositäts-Temperatur-Verhalten des Öles keine Veränderung erfährt.

Technische Durchführung

In Tabelle 23 ist eine Bilanz über den quantitativen Verlauf der Äthylen-Polymerisation wiedergegeben. Die Zahlen wurden ermittelt als Durchschnittswerte aus zahlreichen Versuchen, die im 45-Liter-Autoklaven durchgeführt worden waren. Diese Werte bildeten dann die Grundlage für die Planung einer halbtechnischen 700 Jato-Anlage in Leuna.

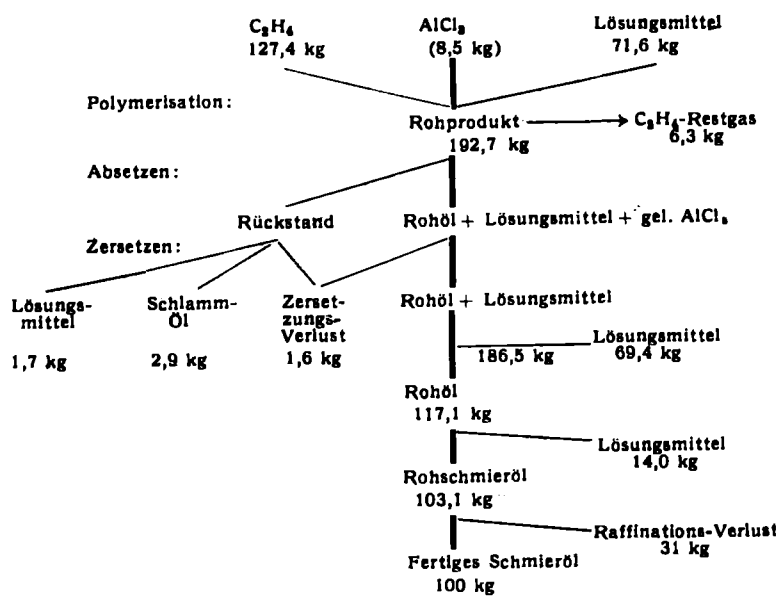


Tabelle 23
Äthylen-Bilanz der 45-Liter-Autoklaven-Versuche

Aus 127,4 kg Äthylen werden also erhalten:

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

Diese Anlage wurde im August 1937 in Betrieb genommen. Bild 2 zeigt die Arbeitsweise dieser 700-Jato-Versuchsanlage.

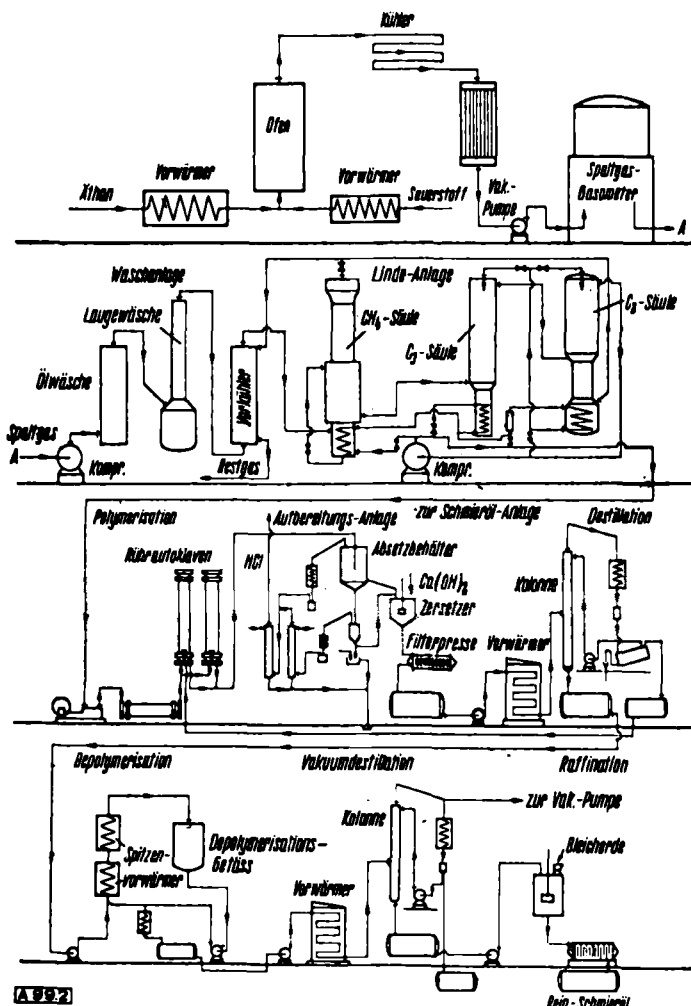


Bild 2

Arbeitsweise der halbtechnischen 700 Jato-Anlage in Leuna

Aus dem Äthan der Hydrierabgase wurde durch Spaltung nach dem von Dr. Klein vom I. G.-Werk Oppau entwickelten Sauerstoff-Vakuum-Spaltverfahren ein 30% Äthylen enthaltendes Spaltgas erzeugt. Dieses verdünnte Äthylen wurde in einer aus drei Destillations-Säulen bestehenden Linde-Anlage zu 99,5proz. Rein-Äthylen aufkonzentriert. Da bei der Äthan-Spaltung neben dem Dehydrierungsvorgang Nebenreaktionen sich vollziehen, die zur Bildung von flüssigen Produkten führen, welche nicht mit in die Linde-Anlage gelangen dürfen, da sie dort zu Betriebsstörungen Anlaß geben, mußte zwischen der Spalt-Anlage und der Linde-Anlage eine Waschanlage eingeschaltet werden. Diese war folgendermaßen ausgestattet: Das von einer Elmo-Pumpe auf etwa 0,5 atü komprimierte Spaltgas wird zunächst mit einer wäßrigen Soda-Lösung gewaschen, um dann in einem Hydrierofen von Acetylen befreit zu werden. Danach wird es auf 15 atü komprimiert und nun in einer Ölwäsche von seinen

flüssigen Kohlenwasserstoff-Bestandteilen befreit. Anschließend passiert es einen mit Aktiv-Kohle gefüllten Turm, um die letzten Spuren flüssiger Produkte auszuschcheiden. Dann wird in einer Alkaidwäsche die Kohlensäure entfernt und in einer nachgeschalteten Natronlaugewäsche werden die letzten Spuren CO_2 ausgewaschen. Jetzt tritt das Gas in die Linde-Anlage ein.

Das die Linde-Anlage verlassende Rein-Äthylen wird anschließend auf 200 atü komprimiert und in der Polymerisations-Anlage zugeführt. Diese bestand aus zwei Autoklaven von je 1000 l Inhalt (500 mm Durchmesser und 5000 mm lang). Sie waren aus N_2 -Material gefertigt. Der Inhalt wurde mittels eines Hösch-Rührers, der von unten in den Autoklav eingeführt wurde, geführt; der Kontakt wurde durch den Kopfflansch eingeführt, während die Gas-Einleitung und die Rohpolymerisatabführung durch den Bodenflansch erfolgt. Zur Heizung und Kühlung war der Autoklav mit einem Wassermantel versehen.

Die Polymerisation des erhaltenen reinen Äthylens ging in der folgenden Weise vor sich: Bei eingeschalteter Rührung wird Vorlauföl (aus einer vorhergegangenen Polymerisation) und Aluminiumchlorid in den Autoklaven eingefüllt. Nach Schließen des Autoklaven wird Äthylen bis zu einem Druck von 20 bis 35 atü aufgepreßt. Nun wird durch Aufheizen die Reaktion des Äthylens mit dem Aluminiumchlorid eingeleitet, worauf ein plötzlicher rascher Temperaturanstieg erfolgt. Nach Erreichen der hierbei erzielten Maximal-Temperatur wird rasch auf 110° abgekühlt und nun bei 110 bis 115° weiter Äthylen eingefahren, etwa 100 bis 300 m³ pro Stunde; nach etwa 6 bis 8 h, je nach dem Reinheitsgrad des Äthylens, ist der Autoklav gefüllt, was durch Ansteigen des am Kopfflansch im Autoklaven-Innen angebrachten Thermo-Elementes angezeigt wird.

Der Autoklaveninhalt wird nun in einen Rührkessel, den Vorzersetzer, entspannt. Hier entweichen die gelösten Gase. Nun wird das Rohpolymerisat unter kontinuierlicher Zufuhr von saurem Methanol in die Schäl-Zentrifugen geführt. In diesen wird der Aluminiumchlorid-Schlamm abgetrennt. Danach wird das Polymerisat bei 80° mit frischem Methanol versetzt und mit gelöschtem Kalk neutralisiert, um dann anschließend filtriert zu werden. Das nun klare und neutrale Öl geht in eine Vakuum-Destillations-Anlage, in der der Polymerisationsvorlauf abgetrennt und der richtige Flammpunkt eingestellt wird. Das als Kolonnensumpf anfallende Fertigöl wird nun mit 0,2% Bleicheerde bei 120° nachbehandelt.

Der erhaltene Vorlauf wird erneut der Polymerisation wieder zugeführt, während das Polymerisat in einer Depolymerisations-Anlage unter Luftabschluß solange thermisch behandelt wurde, bis die Viskosität von 4 bis 4,5 E^{0,99} auf 3 E^{0,99} abgesunken war. In einer anschließenden Vakuum-Destillation wurden dann die bei der Depolymerisation gebildeten niedrig siedenden Spaltprodukte entfernt.

Inzwischen durchgeführte Versuchsarbeiten ergaben, daß sich wertvolle Flugmotorenöle herstellen lassen mit fast den gleichen vorzüglichen Laufeigenschaften wie die reinen SS-903-Öle, wenn man ein hochviskoses Äthylen-Polymerisat von 6 E^{0,99}, also ein SS-906-Öl, erzeugt und dieses mit einem hoch raffinierten niedrig viskosen Mineralschmieröl von etwa 1,8 E^{0,99} vermischt, im Verhältnis 1:1. Auf diese Weise kam die Depolymerisation und auch die Vakuum-Destillation in Fortfall. Zur Abtrennung des Vorlaufes aus dem Rohpolymerisat genügte die atmosphärische Destillation, wenn unter Einspritzung von etwa 10% Dampf in den Kolonnensumpf gearbeitet wurde.

Nach Umschaltung der Anlage auf die Produktion eines Öles mit 6 E^{0,99}, im Herbst des Jahres 1938 wurde mit der Erweiterung der Anlage auf 3000 Jato begonnen. Hierbei wurde vom 1000 l fassenden Autoklaven auf einen solchen mit 4500 l Inhalt (Durchmesser 800 mm, Länge 9000 mm) übergegangen. Im Herbst 1939 wurde die 3000-Jato-Anlage angefahren. Sie erreichte im Jahre 1940 4000 Jato und im Jahre 1942 war sie auf 10000 Jato gebracht worden. Hierbei wurden Autoklaven mit einem Durchmesser von 1000 mm und 11 m³ Inhalt verwendet. Im Jahre 1941 wurde mit dem Bau von drei weiteren Äthylen-Schmieröl-Anlagen begonnen, und zwar in Schkopau mit einer Kapazität von 10000 Jato, in Heydebreck mit 22000 Jato und in Moosbierbaum mit 4000 Jato.

Die Schkopauer Anlage wurde im Herbst 1943 in Betrieb genommen; die beiden anderen Anlagen waren im Sommer 1944 betriebsfertig, sie konnten aber nicht mehr angefahren werden, weil sie durch Bombeneinwirkung zu stark beschädigt wurden.

Eingeg. am 24. März 1948.

[A 99]