

3979

30/4.02

(C) Synthetic

Lube

Oil

H. M. J. Gouds

H

000965

Spinnol met Afj'lan.

~~I~~ 3979 - 30/4.02

27

~~1111~~  
~~1111~~

lm

l<sup>ü</sup>  
L

Dr. von der Horst.

Schmieröl aus Äthylen.

Laboratoriums-Mitteilung.

3979

30/4.02

27

## Einleitung.

Die Planung einer Schmieröl-Anlage in Leuna nach dem Oppauer Äthylen-Schmierölverfahren ließ es wünschenswert erscheinen, daß auch Leunaer Herren mit dem Verfahren vertraut würden.

Da sich nach dem Projekt die zu erstellende Großanlage in verschiedener Hinsicht merklich von den bisherigen Oppauer Versuchs-Apparaturen unterscheiden würde, waren nach dem damaligen Stand weitere Versuche in vergrößertem Maßstabe nötig, um den veränderten Verhältnissen Rechnung zu tragen. Dafür wäre auch für Oppau die Erstellung einer weiteren halbtechnischen Apparatur erforderlich gewesen, um an diesen Erfahrungen für den endgültigen Fabrikations-Betrieb zu sammeln, und es wurde daher im Einverständnis mit dem Ammoniak-Laboratorium an eine Übernahme dieser Versuche nach Leuna gegangen, um an der Beantwortung noch offenstehender Fragen mitzuarbeiten und später nach Inbetriebnahme der Großanlage an der Erledigung entstehender Aufgaben rascher und wirksamer selbst teilnehmen zu können.

Zu diesem Zwecke fuhr Unterzeichneter im Oktober 1935 nach Oppau, wo er im Laufe seines dortigen ca. 6-wöchigen Aufenthaltes den Prozeß in allen Einzelheiten soweit kennen lernte, daß er nach seiner Rückkehr nach Leuna dort eine Versuchsanlage im Maßstab: 50 ltr. Autoklav, 17 kg Schmieröl/Charge erstellen konnte. Bei dem Bau dieser Anlage -von der eine schematische Skizze am Ende des Berichtes beigegeben ist- wurden in erster Linie die Oppauer Erfahrungen zugrunde gelegt, daneben aber einige Fragen berücksichtigt, deren Beantwortung für die geplante Übertragung in größeren Maßstab wünschenswert war.

Fragen, die neben der geplanten Reproduktion der Oppauer Versuche noch geklärt werden sollten, waren:

1. Wie wirkt sich der veränderte Wärmeübergang auf die thermische Lenkung der Reaktion aus, wenn man anstelle der Oppauer Hochdruckdimensionierung zu Mitteldruckapparaturen übergeht ?

2. Bedingt die Ausführung des Polymerisationsgefäßes in N6 eine erhebliche Verbesserung des erhaltenen Schmieröles bezüglich seines Viskositätsindex ?
3. Eine mehr chemische Frage: Welche vorhandenen Leunaer Produkte können im Bedarfsfalle dazu herangezogen werden, die Großanlage anzufahren ?
4. Ist in N6-Material die Qualität des zu den Polymerisationen verwandten  $AlCl_3$  von Bedeutung ?
5. Wie verteilt sich in N6 das Äthylen auf Haupt- und Nebenprodukte ?
6. Wie verhält sich verdünntes Gas bei der Polymerisation ?

### Schilderung des Verfahrens.

Zunächst sei die in Oppau ausgearbeitete Fahrweise geschildert. In einem mit Rührwerk versehenen, senkrecht aufgestellten Autoklaven wird ein Gemisch aus 15 Ltr. Verdünnungsmittel, z.B. Petroläther, und 1,4 kg Aluminiumchlorid eingefüllt und von unten durch das Gemisch unter starkem Rühren -400 U/Minute- Äthylen eingepreßt und der Autoklav angeheizt. Ab etwa  $60^\circ$  setzt die Polymerisation ein, durch welche sich das Gemisch spontan auf etwa  $160-170^\circ$  -bei späteren Versuchen bis  $200^\circ$ - erwärmt. Durch äußere Kühlung wird sodann die Temperatur auf  $120^\circ$  erniedrigt (damit das  $AlCl_3$  nicht wieder zurückspaltet) und die Polymerisation bei dieser Temperatur zu Ende gefahren, bis der Autoklav voll ist. (Siehe graphische Darstellung des Temperaturverlaufs am Ende der Mitteilung, Figur 1). Nach dem Abkühlen auf ca.  $40^\circ$  wird entspannt. Der Anfall besteht dann aus:

1. Verdünnungsmittel.
2.  $AlCl_3$  in Form eines zähen Schlammes (Anlagerungsverbindung von  $C_2H_4$  an  $AlCl_3$ ).
3. Polymerisat
  - a) Vorlauf
  - b) Rohschmieröl.

Im Falle, daß das Schmieröl noch zu viskos ist, schließt sich an die Polymerisation -nach geeigneter Raffination- noch eine Depolymerisation.

#### Eigene Versuche.

1. Die mit der ersten Frage verbundene abgeänderte Ofenkonstruktion machte uns am Anfang viel zu schaffen, da infolge des stärkeren Wärmeabflusses aus unserem  $N_6$ -Mitteldruckrohr gegenüber dem Oppauer  $V_2A$ -gefütterten Hochdruckrohr die Innentemperatur nicht zu halten und insbesondere die hohe Temperaturspitze nicht zu erreichen war. (Siehe Figur 2).

Erst als wir dazu übergingen, die die äußere Autoklavenwand bildende Kühlfläche in Zonen verschieden starker Wärmeabfuhr zu unterteilen, erzielten wir Maximaltemperaturen von  $200^\circ$  und mehr, sowie konstante Reaktionstemperaturen. (Siehe Figur 3).

Dies erreichten wir dadurch, daß am Kühlmantel in verschiedenen Höhen Ablassstutzen angebracht worden waren, durch welche die Höhe der im Kühlmantel stehenden Wassersäule je nach den Bedürfnissen eingestellt werden konnte. Zu Beginn des Versuches wurde zunächst nur Niederdruckdampf in den Außenmantel eingefahren; wenn dann infolge der Polymerisationswärme die Innentemperatur auf  $170^\circ$  gestiegen war, wurden schnell 40 cm Wassersäule in den Kühlmantel eingefahren. Infolge der Trägheit des Wärmeübergangs stieg die Innentemperatur noch bis  $210^\circ$ , um dann schnell abzufallen. Bei einer Innentemperatur von  $150^\circ$  wurde dann das Kühlwasser wieder restlos abgelassen und frisches Äthyliengas zugegeben, wodurch eine Reaktionstemperatur von  $120^\circ$  gehalten werden konnte.

Die Verwendung des N<sub>6</sub>-Mitteldruckmaterials anstelle von V<sub>2A</sub>-Hochdruckrohr verlangt eine durch eine weniger starke Wärmeabfuhr gekennzeichnete andersartige Ausgestaltung der Apparatur

## 2. Einfluß des N<sub>6</sub>-Materials auf die Schmierölqualität.

Die Reproduktion der Oppauer Versuchsergebnisse war erst möglich, nachdem den veränderten apparativen Verhältnissen und damit der veränderten Wärmeführung Rechnung getragen worden war. (Einzelheiten hierüber unter Absatz 1).

In folgender Tabelle sind einige Versuche angeführt, die zeigen sollen, daß die Oppauer Ergebnisse erreicht werden konnten. Als Oppauer Normalversuche wurden die unter der dortigen Bezeichnung G.V. 118, 131, 138, 146 gefahrenen Versuche ausgewählt.

Nr.	t° maximal	Fahrzeit Std.	kg Anfall/ Charge	V <sub>99</sub>	V <sub>7</sub>
G.V. 118	152	3	32,6	6,7	105
131	176	2 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	32,2	4,9	104
138	162	2 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	33,3	6,1	102
146	162	2	32,2	4	108
Mittel	163	2,6	32,6	5,4	105

Zum Vergleich einige von unseren Versuchen:

L.V. 8	170	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	30,4	3,19	112
11	158	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	31,6	3,87	111
12	165	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	32,8	4,29	112
16	145	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	30,4	3,34	101
19	164	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	33,2	4,17	113
Mittel	160	2,5	31,6	3,8	110

Vergleicht man die beiden Mittelwertsreihen, so ersieht man, daß

1. die Maximaltemperaturen erreicht werden konnten,
2. die Zeit zum Vollfahren des Autoklaven mit der in Oppau gebrauchten übereinstimmt,
3. die Raum-Ausbeute und damit auch die Raum-Zeit-Ausbeute reproduziert werden konnte,
4. die Viskositäten der in Leuna hergestellten Öle geringer waren als die der Oppauer Öle,
5. der Viskositätsindex der Leunaer Öle höher ist als der der entsprechenden Oppauer Öle.

Die Abweichungen betr. 4 und 5 sind auf den Einfluß des anderen Wandmaterials zurückzuführen. Hiermit ist auch die zweite Frage -zum Teil jedenfalls- beantwortet.

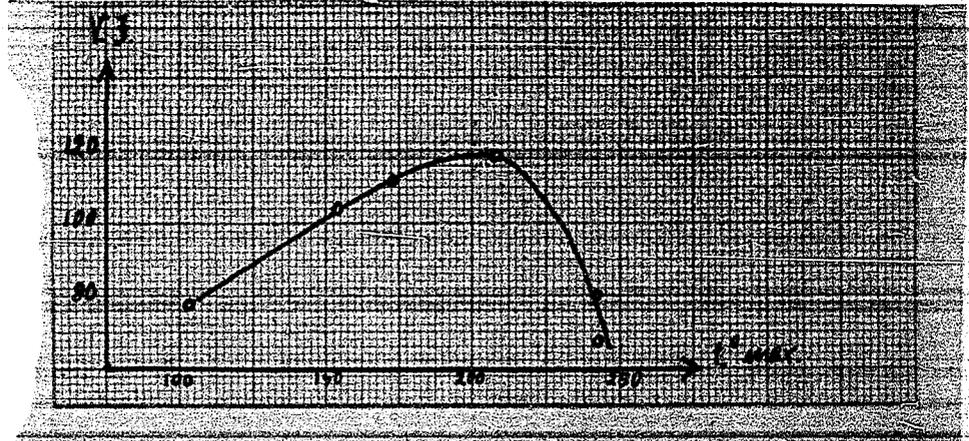
Bei geringen Temperaturspitzen erhöht N<sub>6</sub> gegenüber V<sub>2A</sub> den Viskositätsindex um rund 5 Einheiten.

Anfang März 1936 erhielten wir davon Kenntnis, daß neuerdings in Oppau durch Heraufschrauben der Maximaltemperaturen auf 200° und mehr noch bessere V.I.-Werte erhalten worden waren. Unsere entsprechend daraufhin angestellten Vergleichsversuche mit ebenfalls höheren Temperaturspitzen ergaben folgendes Bild:

Nr.	t° maximal	kg Anfall/ Charge	V <sub>38</sub>	V <sub>99</sub>	V <sub>7</sub>
L.V. 21	212	32	23,2	2,62	114
22	230	30,5	19,8	2,38	112
23	214	33,2	18,3	2,39	120,5
24	207	31,5	31,6	3,24	119
Mittel	216	31,8	23,2	2,66	114

Die Steigerung der Temperatur hat also in der Tat eine Steigerung des V.I. von vorher 110 auf rund 114 gebracht, daneben aber auch eine -nicht unerwünschte- Verringerung der Viskosität von 3,8 auf 2,7. Diese beiden Erscheinungen -z.T. noch höhere V.I.-Werte- wurden in späteren Versuchen immer wieder bestätigt.

Versuche, den V.I. durch noch höhere Temperaturspitzen zu steigern, schlugen fehl, wie am besten aus der graphischen Darstellung hervorgeht, welche zeigt, daß mit zunehmender Maximaltemperatur der V.I. ein Maximum durchläuft, um dann rasch abzufallen.



Wenn schon aus diesem Grunde sich eine allzuhohe Temperaturspitze nicht empfiehlt, so noch aus zwei weiteren Gründen:

- Die Viskositäten der Öle fallen sehr niedrig aus.
- Das Verhältnis Schmieröl zu Vorlauf ist bei Versuchen mit derart hohen Temperaturen ungünstiger als bei Versuchen mit Spitzen von wenig über 200°.

zu a)	Maximaltemperatur	V <sub>99</sub>
	244	2,05
	246	1,67

zu b) Als numerischer Ausdruck für die Äthylenverteilung ist der Ausdruck  $x = \frac{100 \times c}{b - a}$  gewählt worden, wobei bedeutet

- kg Einsatz in den Autoklaven (Kontakt + Lösungsmittel)
- kg Anfall/Charge
- kg Schmieröl errechnet aus Probedestillation

Vers.Nr.	t° maximal	x	Mittel
23	214	93	84
24	207	81	
25	218	80	
26	205	85	
27	210	76	
31	208	89	50
28	244	57	
30	246	44	

Bei diesen Versuchen mit Temperaturspitzen wenig über 200° waren die V.I.-Werte der erhaltenen Öle der gleichen Größenordnung wie in Oppau. Bei Temperaturspitzen über 200° zeigt N6 gegenüber V2A keine Überlegenheit.

3. Die dritte Frage, ob unter den vorhandenen Leunaer Produkten solche sind, die zum Anfahren der Großapparatur herangezogen werden können, findet durch folgende Versuchsreihe ihre Beantwortung in bejahendem Sinne.

Vers.Nr.	t°	Verdünnungsmittel	V.I.
8	170	eigener Vorlauf	114
9	145	" "	107
11	158	Betriebs-B-Produkt	111
13	150	" " "	112
23	214	eigener Vorlauf	120
24	207	" "	119
21	212	Betriebs-B-Produkt	114
22	230	" " "	112

Wenn auch der Vorlauf Schmieröle von etwas höherem V.I. ergab, so ist die Qualität der mit Betriebs-B-Produkt gefahrenen Versuche derart, daß Betriebs-B-Produkt anstandslos zum Anfahren der Großapparatur benutzt werden kann.

#### 4. Einfluß der Kontaktqualität.

Für unsere Versuche standen uns folgende Qualitäten zur Verfügung, mit denen die auf der rechten Seite der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt wurden.

K o n t a k t	Vers.Nr.	t° maximal	V.I.
AlCl <sub>3</sub> eisenfrei, gemahlen Sdg.v. 9.10.35	24	207	119
" " " Kolli Nr.36 S, 261.	51	217	119
	54	218	117
	55	218	116
" " " Kolli Nr.35 S, 729.	57	219	116
" " grobgemahlen "	52	218	118
" eisenhaltig, grobgemahlen	56	223	107

Wie man sieht, ist bis auf die letzte Probe die Qualität des AlCl<sub>3</sub> von geringem Einfluß auf die Güte der Öle, sofern sie nur wasserfrei sind.

5. Die Aufteilung des Äthylens zwischen Vorlauf und Schmieröl wurde anhand von Bilanzversuchen festgestellt, welche unter Mitwirkung der Betriebskontrolle ausgeführt wurden. Wegen Einzelheiten muß auf das Labor-Journal verwiesen werden, hier seien nur die wichtigsten Daten wiedergegeben:

Vers. Nr.	kg Einsatz		kg Anfall c	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> in End- gas d	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> am Puf- fer e	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> umge- setzt e-d	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Poly- meri- sat c-(a+b)	Bilanzverlust	
	Vor- lauf a	AlCl <sub>3</sub> b						(c-(a+b)) in kg	(e-d) in %
38	11,8	1,4	31,6	1,86	20,23	18,37	18,4	+ 0,03	+ 0,15
39	10,74	1,4	31	1,76	20,82	19,06	18,86	- 0,2	+ 1

Die Aufarbeitung des Ofenanfalls von Versuch 36 ergab folgendes Bild:

Ofenanfall	31,6 kg
Schlamm	2,6 "
zur Verarbeitung	29,0 kg

Hieraus <u>Schmieröl</u>	14,6 kg = 80%	des umges. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Vorlauf	14,4 kg	
hierin eingesetzter Vorlauf	11,8 "	
Vorlaufneubildung	2,6 " = 14%	" " "
der Rest von	6%	" " "

ist demnach im Schlamm enthalten.

Vergleicht man hiermit die uns aus Oppauer Versuchen mitgeteilten Zahlen:

Schlamm	5 %
Vorlauf	15 %
Schmieröl	80 %

so geht daraus hervor, daß in N<sub>2</sub>-Material die Äthylenverteilung zwischen Schlamm, Vorlauf und Schmieröl sich ebenso verhält wie in V<sub>2</sub>A.

Die Frage, wie weit das zu den bisherigen Versuchen benutzte C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gas mit anderen Gasen verdünnt sein kann, interessierte vor allem in Hinblick auf die Möglichkeit der Verwendung des verdünnten Cowper-Gases. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Versuchen mit -zunächst mit Stickstoff- verdünntem Äthylen durchgeführt.

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> im Gas %	Temperatur- spitze	Druckabfall pro 5 Min. Atm.	Polymerisat/ Chrage kg	V.I.
100	204	6	19,6	116
90	204	3	12,5	97
82	170	1	6,9	87
76	130	1	5,3	88
67	109	0,5	2,7	63

Die Verdünnung des Äthylens mit Inertgas bewirkt einmal, daß eine zur Erzielung eines ausreichenden V.I.-Wertes unzureichende Maximaltemperatur resultierte -Spalte 2-, zum anderen, daß die Reaktion sehr langsam verläuft -Spalte 3- und schließlich ein Schlechterwerden des V.I.

Es ergibt sich somit die Folgerung, daß die Verschlechterung der Ölqualität, insbesondere aber die der Raum-Zeit-Ausbeute der Verwendung verdünnten Äthylens entgegensteht. Der Befund deckt sich mit Oppauer Erfahrungen.

### Zusammenfassung.

In Anlehnung an Oppauer Erfahrungen wurde im Frühjahr 1930 in Leuna eine halbtechnische Anlage zur Schmierölherstellung aus Äthylen erstellt, mit dem Ziele, an der Lösung noch offenstehender Fragen mitzuarbeiten, Unterlagen für die in Leuna zu erstellende Großanlage zu gewinnen und damit eigene Erfahrungen zu sammeln.

Es wurden u.a. folgende Feststellungen gemacht:

1. N<sub>6</sub> als Wandmaterial verbessert bei mittleren Temperaturspitzen den Viskositäts-Index (V.I.) der Öle um ungefähr 5 Einheiten gegenüber V<sub>2A</sub>.
2. Bei Temperaturspitzen um 200° sind N<sub>6</sub> und V<sub>2A</sub> hinsichtlich des V.I. der erhaltenen Öle gleichwertig.
3. Der V.I. durchläuft mit steigender Temperaturspitze ein Maximum.
4. Die Schmierölausbeute beträgt bei Verwendung von N<sub>6</sub>-Material 80% des umgesetzten Äthylens.
5. Die Wärmeabfuhr im N<sub>6</sub>-Autoklaven ist geringer als im V<sub>2A</sub>-Gefäß und verlangt daher eine abgeänderte Kühlerkonstruktion.
6. Verdünntes Äthylen eignet sich nicht für das Verfahren.

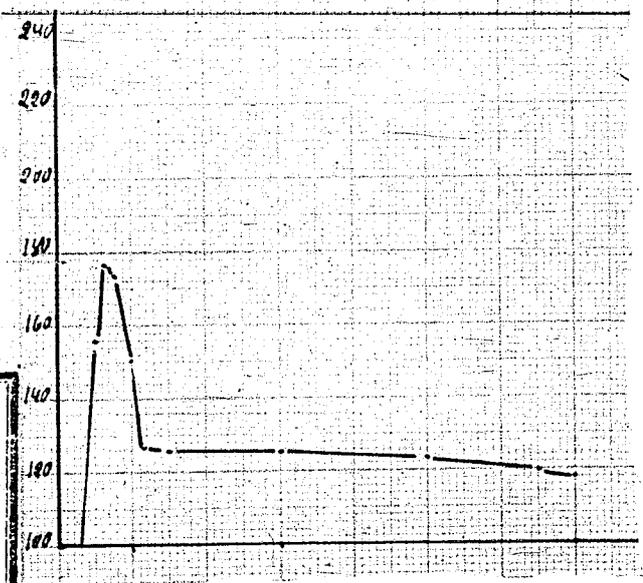
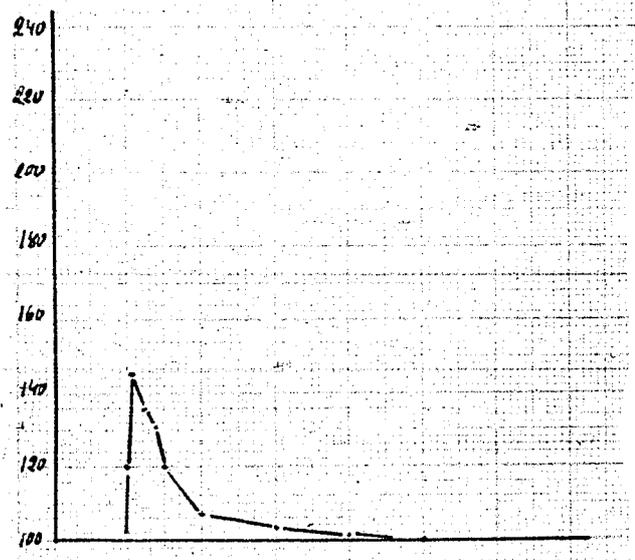
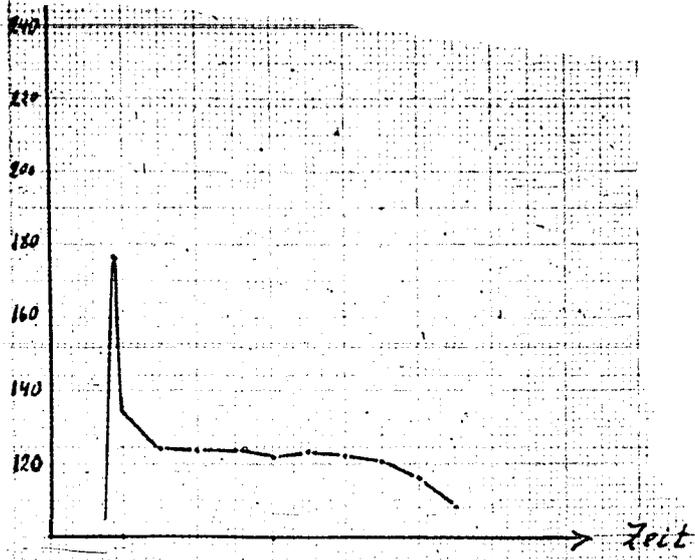


### Verteilung:

- 1x Direktion,
- 1x Herrn Dr. Giesen,
- 1x " Dr. Herold,
- 1x A.W.P.,
- 1x Dr. v. d. Horst,
- 3x Hauptberichte-Sammlung,
- 1x Reserve.
- 9x.

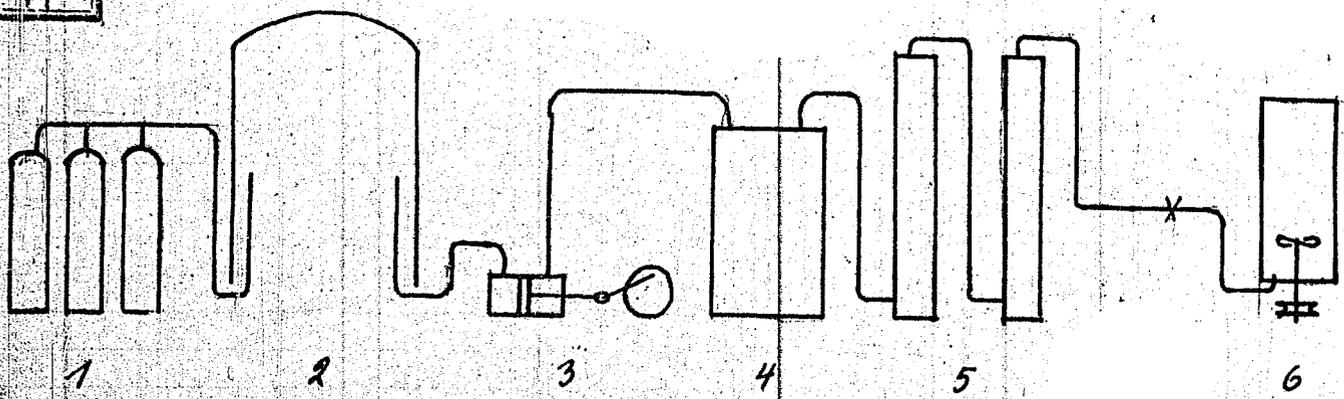


Leuna-Werke, den 22. Mai 1937.



Zeichn. Nr. 24 v. W. 137

Uplabor: Mo. 24a.  
M.Nr. 21 v. 21.5.77



- 1 Äthylenbomben
- 2 Gasometer
- 3 Kompressor
- 4 Vorratsbehälter
- 5 Waschanlage
- 6 Polymerisationsgefäß

000078