

3517

30/4.03

(A) Cracking of various waxes  
for synthetic lub oil manufacture

3517-1

30/4.03

Tätigkeitsbericht Nr. 17.

Abt. Mineralöl

5. APR. 1943

Dr. Ringer, Abt. Mineralölwerke  
H. Wietzel, Abt. Mineralölwerke

Herstellung von synthetischen Motorenölen.  
Verarbeitung von Spindelölgatsch der Nerag.  
Lieferung Februar 1943.

Es wurde versucht, diesen Gatsch in der Oppauer Versuchsanlage zu fahren, doch mußte die Crackung schon nach einer Betriebsdauer von 60 Stunden abgebrochen werden, da am Verdampfereingang ein Druckanstieg von über 2 at festgestellt wurde.

Nach dem Öffnen zeigte sich in den Verdampferröhren ein starker Koksbelag, der teilweise weit über 50% des Rohrquerschnittes ausmachte, auch die Raschigringe im unteren Teil Dephlegmators zeigten starken Koksbelag.

Beim Fahren mit Wasserdampfzusatz (3:2) konnten die Olefine nur ungenügend von dem Paraffin abgetrennt werden, da durch den Wasserdampf erhebliche Mengen von niedermolekularem Paraffin mit durch den Kühler geführt wurden. Kurze Zeit wurde ohne Wasserdampf gefahren, wobei Olefine mit richtigem Siedeverlauf anfielen. Bei 500° Cracktemperatur wurden nur 45% des sonst üblichen Umsatzes erhalten und bei Steigerung auf 526° 60%. Eine Untersuchung des Gatsches auf seinen Ölgehalt ergab 55% Öl, der geringe Umsatz ist also verständlich.

Die Analysen in der Anlage zeigen, daß gegenüber der von der Nerag nach Pölitz übersendten Probe nach Oppau ein besonders schlechtes Produkt geliefert wurde.

Bei Verwendung von Olefinen mit brauchbarem Siedeverlauf für die Polymerisation (22 Vol.% bis 100°, 53 Vol.% bis 200° und 92 Vol.% bis 300°; Bromzahl 102) wurden unter den für Dicköle üblichen Bedingungen Öle von nur 4 bis 4,5 Englergraden bei 99° erhalten. (Schlamm 20,4%, Motorenöl 53%, Vorlauföl 20,5-24% auf Olefine bezogen; Flammpunkt 280°, Conradsentest 0,30). Es wurde noch versucht, durch eine Aluminiumchloridraffination den Gatsch zu verbessern, doch ohne Erfolg.

Eine größere Probe wurde an die Hochdruckversuche Lu weitergegeben um zu prüfen, ob sich durch Hydrierung eine Verbesserung erzielen lassen kann.

gez. Baumeister

gez. G. Wietzel

Herrn Dir. Dr. Pier, Hochdruck Lu  
" " Dr. Ringer, Abt. Mineralölwerke Bln ✓  
" Norddeutsche Mineralölwerke

Vacuum Siedeanalyse.  
Spindelölgatsch Werag.

|                                                                                                                           | Fraktionen<br>0,6 mm                    | %                    | A.P.                | d 70                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------------|
| Lieferung Febr. 1943<br>11,5 t<br>d 70° = 0,8056<br>A.P. = 93,5<br>Ölgehalt = 55%<br>Mol-Gew. = 280<br>Schmelzpunkt = 28° | 126° - 150°<br>150° - 175°<br>über 175° | 9,2<br>75,8<br>15,0  | 83°<br>91°<br>104,5 | 0,8071<br>0,7938<br>0,8137 |
| Rücklaufparaffin<br>nach 60 Stunden<br>Betriebsdauer<br>70 = 0,8515<br>Conradson test 0,717                               |                                         |                      |                     |                            |
| Original Lieferung 1943<br>nach Raffination<br>mit 5% Aluminiumchlorid<br>d 70 = 0,7963<br>A.P. = 95°                     | 118- 150°<br>150 - 175°<br>über 175°    | 17,2<br>66,2<br>16,0 | 86,5<br>96°<br>104° | 0,8051<br>0,7924<br>0,8132 |
| Muster vom 12.1.43<br>untersucht von<br>N.M.W. Pölitz<br>d 70 = 0,781<br>A.P. = 99°<br>Schmelzpunkt = 33°                 | - 150°<br>150 - 200<br>über 200°        | 45,4<br>50,8<br>4,2  | 94°<br>104°<br>127° | 0,780<br>0,778<br>0,788    |

*P'schmieröl / Oppau / Teich*

638

# I. G. Ludwigshafen

Ammoniaklaboratorium Oppau

An I.G. Farbenindustrie A.G.

Abt. Mineralöle

Berlin NW 7

Unter den Linden 78

3517-2

30/4.03

|                    |         |
|--------------------|---------|
| Abt. Mineralöl     |         |
| Empf. 19 MRZ. 1943 |         |
| Dr. Bstr.          | Dr. Br. |

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hausruf

4927

Unsere Zeichen

Dr. Bstr./Br.

Ludwigshafen a. Rh.

17. März 1943

Betreff Ausgangsparaffine für Schmierölsynthese.

Wir übersenden Ihnen in der Anlage eine Zusammenstellung mit den wichtigsten Daten von verschiedenen bisher im Laboratorium verarbeiteten Erdölparaffinen und Proben von Zeitzer Gatschen.

Weitere Angaben über diese Erdölparaffine sind in dem Berichte "Verbesserung von Erdölparaffingatschen durch hydrierende Raffination" Hochdruck Lu vom 25.2.43 enthalten.

Die meisten hydrierten Erdölparaffingatsche sind brauchbar, doch ist es noch erforderlich, in einem Großversuch einen dieser Gatsche zu fahren und auch die Qualität des erhaltenen Öles motorisch zu überprüfen.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Anlage.

|                                                            |       |       |    |     |     |      |       |      |
|------------------------------------------------------------|-------|-------|----|-----|-----|------|-------|------|
| Paraff. Gatschen<br>der Rhanania 1199                      | 0,784 | 118   | 15 | 275 | -32 | 0,14 | 36,20 | 20,9 |
| Nr. 790a                                                   |       |       |    |     |     |      |       |      |
| Zeitzer Paraff.<br>Original v.<br>11.7.42                  | 0,786 | 114   | 08 | 283 |     | 0,23 | 31,80 | -    |
| Nr. 721a                                                   |       |       |    |     |     |      |       |      |
| Zeitzer Paraff.<br>Original<br>v. 10.12.42                 | 0,786 | 114   | 11 | 293 |     | 0,19 | 36,80 | -    |
| Nr. 722a                                                   |       |       |    |     |     |      |       |      |
| Zeitzer Paraff.<br>Nr. 721a aber<br>hydriert<br>= Nr. 686a | 0,780 | 115   | 10 | 290 |     | 0,19 | 37,00 | -    |
| Zeitzer Paraff.<br>aus Kammer 501<br>v. 28.12.42           | 0,779 | 117,5 | 11 | 301 |     | 0,14 | 35,60 | -    |
| Nr. 769a                                                   |       |       |    |     |     |      |       |      |

Ø H. Dir. Dr. Pier, Hochdr. Lu  
" " Dr. Schiffmann "  
" " " Peters "  
" " " Keunecke Op.

uf Schlamm bezogen) hergestellt werden.  
tung, da dort keine Verarbeitungsverluste  
f gecracktes Paraffin bezogen).

er Überzug auf den zur Füllung verwandten

*P. Schmier / 11/Jan / Technisch*

| Ausg. Produkt                                                | d 70° | A.P.  | Schmelzp. | Cracktemp.<br>T° | Umsatz:<br>Durch-<br>satz | Olefi-<br>ne | Crackausbeuten<br>Gas Verlust | Crackrück-<br>stand | Polymerisations-<br>ausbeute<br>Schlamm | Motoren-<br>öl | Vorlauf-<br>öl | E°<br>99° | V.J. Flamm-<br>punkt | Stock-<br>punkt | Con-<br>rad-<br>sen | Öl-Ausb.<br>auf Paraf-<br>fin1) | Öl Ausb.<br>auf<br>Rohparaff.2) |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------|------------------|---------------------------|--------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|----------------|----------------|-----------|----------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Maschinenölgatsch<br>Lützkendorf<br>Nr. 528a                 | 0,804 | 113   | 45,8      | 496-522          | 23 %                      | 62,00        | 27,70 2,56                    | 7,44                | 20,80                                   | 50,60          | 18,90          | 5,40      | 110 282              | -31             | 0,33                | 31,4                            | 22,6                            |
| Masch.Ölgatsch<br>Lützkendorf<br>Nr. 529a                    | 0,790 | 109,5 | 37,4      | 496-522          | 23 %                      | 59,63        | 30,50 3,40                    | 6,46                | 21,00                                   | 57,00          | 15,00          | 6,50      | 110 285              | -30             | 0,31                | 34,0                            | 16,0                            |
| Schwerölparaff.<br>Lützkendorf<br>Nr. 768a                   | 0,792 | 120   |           | 514              | 24,5%                     | 59,00        | 28,40 2,50                    | 10,10               | 16,60                                   | 57,70          | 17,60          | 6,93      | 116 296              | -32             | 0,33                | 34,0                            | 22,5                            |
| Gatsch der<br>Vakuum Wedel<br>Nr. 675a                       | 0,800 | 102   |           | 495-545          | 18,1%                     | 52,80        | 32,50 4,50                    | 10,20               | 21,60                                   | 47,00          | 22,00          | 8,79      | 80 275               |                 | 0,50                | 24,80                           | 20,9                            |
| Gatsch der<br>Vakuum Oslebs-<br>hausen<br>Nr. 566a           | 0,780 | 111   | 31,5      | 518-530          | 26 %                      | 59,50        | 30,00 4,63                    | 5,87                | 21,00                                   | 54,50          | 17,50          | 6,41      | 108 286              | -37             | 0,25                | 32,50                           | 14,9                            |
| Petrolatum der<br>Vakuum, Kolin<br>Nr. 685a                  | 0,802 | 121   | 37,5      | 500-524          | 23%                       | 53,80        | 32,15 6,10                    | 8,25                | 24,60                                   | 50,00          | 15,50          | 7,63      | 93 285               |                 | 0,48                | 26,90                           | 19,4                            |
| Paraff. Gatsch<br>der Rhanania 1199<br>Nr. 790a              | 0,784 | 118   |           | 518              | 18,5%                     | 60,60        | 24,85 5,55                    | 9,00                | 19,00                                   | 59,60          | 12,00          | 5,94      | 115 275              | -32             | 0,14                | 36,20                           | 26,9                            |
| Zeitzer Paraff.<br>Original v.<br>11.7.42<br>Nr. 721a        | 0,786 | 114   |           | 510-536          | 22 %                      | 54,50        | 27,80 8,85                    | 8,85                | 18,80                                   | 58,00          | 14,00          | 6,50      | 108 283              |                 | 0,23                | 31,80                           | -                               |
| Zeitzer Paraff.<br>Original<br>v. 10.12.42<br>Nr. 722a       | 0,786 | 114   |           | 522              | 23 %                      | 59,50        | 27,50 4,05                    | 8,95                | 16,80                                   | 61,60          | 10,40          | 5,86      | 111 293              |                 | 0,19                | 36,80                           | -                               |
| Zeitzer Paraff.<br>Nr. 721a aber<br>Hydriert<br>= Nr. 686a   | 0,780 | 115   |           | 510-545          | 24 %                      | 60,00        | 26,75 4,65                    | 8,60                | 18,00                                   | 61,50          | 15,00          | 7,37      | 110 290              |                 | 0,19                | 37,00                           | -                               |
| Zeitzer Paraff.<br>aus Kammer 501<br>v. 28.12.42<br>Nr. 769a | 0,779 | 117,5 |           | 530              | 23 %                      | 57,45        | 26,50 7,60                    | 8,45                | 16,00                                   | 62,00          | 12,00          | 6,54      | 111 301              |                 | 0,14                | 35,60                           | -                               |

- 1) Ausbeute bezogen auf hydriertes Paraffin  
2) " " " Rohparaffin, nicht hydriert.

Aus dem Polymerisationsschlamm können noch ca 80% HeiBd.cyl.öl. (auf Schlamm bezogen) hergestellt werden.  
Die Ausbeuten an Motorenölen erhöhen sich bei technischer Verarbeitung, da dort keine Verarbeitungsverluste in der Crackstufe auftreten.  
Produkt Nr. 675a Gatsch Wedel ergab im Crackofen zl. Koks (1,1% auf gecracktes Paraffin bezogen).  
Produkt Nr. 721a, 722a ergab schwachen Koksansatz.  
Bei allen übrigen Paraffinen zeigte sich nur ein dünner, lackartiger Überzug auf den zur Füllung verwandten Stahlspänen.

Ø H. Dir. Dr. Pier, Hochdr. Lu  
" " Dr. Schiffmann "  
" " " Peters "  
" " " Keunecke Op.

llu B

Erverbesserung von Erdölparaffingatschen durch hydrierende  
Raffination.

Durch Vermittlung des RWA. erhielten wir 20 Proben Paraffingatsch aus verschiedenen Erdölraffinerien. Es sollte festgestellt werden, ob sie sich durch Hydrierung so raffinieren lassen, dass das Paraffin wenigstens als Rohstoff für die Schmierölsynthese (Krackung oder Chlorierung von Paraffin mit anschliessender Polymerisation) eingesetzt werden kann.

Die 20 Paraffingatsch-Proben zeigten bei der analytischen Untersuchung erwartungsgemäss grosse Unterschiede. Jede der Proben wurde durch Destillation in einen Vorlauf bis  $340^{\circ}$ , die eigentliche Paraffinfraktion  $340-500^{\circ}$  und einen Nachlauf über  $500^{\circ}$  zerlegt; die Destillation wurde im Vakuum bei 5 mm durchgeführt; die Temperaturangaben beziehen sich auf Atmosphärendruck. Von der Paraffinfraktion  $340-500^{\circ}$  wurden spezifisches Gewicht bei  $70^{\circ}\text{C}$ , Anilinpunkt, Schmelzpunkt und Paraffingehalt nach Holde ermittelt. Es ergab sich dabei das aus Anlage I ersichtliche Bild.

Nur Probe 1, das Schwitzöl II von Trzebinia, entspricht - nach Abtrennung eines Vorlaufes von etwa 10 % - ohne Weiteres den Anforderungen der Schmierölsynthese. Bei allen anderen Proben muss das spezifische Gewicht erniedrigt, der Anilinpunkt nach Möglichkeit erhöht werden.

Hierzu wurden die Paraffingatsch-Proben in  $200\text{ cm}^3$ -Öfen - ein Teil der Proben ausserdem im 1 Ltr.-Ofen - bei 250 atm Druck der katalytischen Druckhydrierung unterworfen. Mit jedem Produkt wurden mehrere Versuche bei verschiedenen Hydriertemperaturen ausgeführt, um die optimalen Arbeitsbedingungen zu ermitteln. In allen Fällen - abgesehen von der Probe 18, dem Dollbergener Paraffingatsch, der asphaltthaltige Rückstände enthielt - konnte mit guten Durchsätzen gearbeitet werden. Der verdünnte Gasphasekontakt, der in den Hydrieranlagen für die Vorhydrierung verwandt wird, erwies sich auch für diesen Zweck als gut geeignet.

Probe 1, das Schwitzöl II von Trzebinia, wurde unter sehr milden Bedingungen ohne wesentliche Änderung seines Siedeverhaltens raffiniert, wobei aus dem dunkelroten Gatsch ein fast farbloses Produkt mit praktisch unverändertem spez. Gewicht und Anilinpunkt erhalten wurde.

Die Probe 2, Paraffingatsch aus Idawoiche, und die Probe 3, Plusgatsch aus Trzebinia, konnten ebenfalls unter sehr milden Bedingungen raffiniert werden. Es entstanden etwa 10-25 % Mittelöl bis 340°; der Rest siedete zwischen 340 und 500°C. Nach den analytischen Daten sind die Paraffinfraktionen für die Schmierölsynthese geeignet.

Die Proben 4 - 12 wurden unter schärferen Bedingungen gefahren, die etwa der TTH- oder MTH-Behandlung von Braunkohlenschwelteren entsprechen. Als untere Grenze der Mittelölbildung wurde 8 - 15 % gefunden, bei anderen Proben, insbesondere den Rückstandsparaffinen (Petrolatum) lag die Mittelölbildung mit 35 - 55 % erheblich höher. Bei diesen Proben enthielt das Hydrierprodukt teilweise noch ungespaltene Anteile über 500°; diese könnte man, falls sie nicht auf Schmieröl verarbeitet werden können, nach ihrer Abtrennung aus dem Hydrieranfall in die Hydrierung zurückführen. Die Rückstände über 340° aus den hydrierten Proben 4, Paraffingatsch 1199 der Rhénania-Ossag, 6, Petrolatum Oalebhausen, 8, Schwerölparaffin Lützkendorf, und 10, Neutralölparaffin Lützkendorf, wurden in Oppau auf ihre Eignung als Rohstoff für die Schmierölsynthese durch Kracken geprüft; alle Proben wurden als geeignet bezeichnet. Für die Heissdampfzylinderölsynthese ist das Hydrierparaffin (340 bis etwa 450°) aus den Proben 4, 6 und 10 ebenfalls gut, das aus Probe 8 noch brauchbar. Die übrigen Produkte wurden nach spezifischem Gewicht und Anilinpunkt der Paraffinfraktion beurteilt; die Daten liegen so, dass alle Hydrierprodukte in den geforderten Bereich fallen.

Als Spaltprodukt fällt bei der hydrierenden Refination neben wenig paraffinischem Benzin ein sehr gutes Dieselöl mit Cetanzahlen zwischen 65 und 85 und Stockpunkten von etwa -15° an.

Die Proben 13-19 haben unter den bisherigen Bedingungen keine für die Synthese geeigneten Paraffine gegeben, wie Schmieröl aus Kolin, und Probe 17, dem Paraffingatsch aus Wedel, erwiesen und wie sich aus den analytischen Daten der übrigen Proben folgern lässt. Durch Verschärfung der Hydrierung dürfte es, insbesondere bei den Proben 13 und 14, dem Minusgatsch aus Trzebinia und dem Petrolatum aus Kolin, noch möglich sein, brauchbare Produkte zu erhalten, doch werden dabei die Ausbeuten kleiner, und daher die Verwendung dieser Gatsche ungünstiger als die der übrigen.

Die Probe 20, Rücklaufparaffin 2 der Norddeutschen Mineralölwerke Pölitz, war für einen Hydrierversuch nicht ausreichend. Aus ihren analytischen Daten kann man schliessen, dass sie sich ähnlich verarbeiten lassen dürfte wie Probe 7, ebenfalls ein Rücklaufparaffin der Norddeutschen Mineralölwerke.

Die Hydrierversuche in kleinem Massstab haben gezeigt, dass sich ein grosser Teil der übersandten Erdöl-Paraffingatsche zu Produkten raffinieren lässt, die für die Schmierölsynthese (durch Kracken bzw. Chlorieren von Paraffin mit anschliessender Polymerisation) in Frage kommen. Dabei ist naturgemäss die Ausbeute an wertbarem Produkt umso höher, je mehr Paraffin der Gatsch enthält und im allgemeinen, je mehr Anteile schon vor der Refination im richtigen Siedebereich liegen. Bei der Schmierölsynthese durch Kracken ist es wahrscheinlich möglich, auch Produkte mit erheblichen Mengen über 500°C siedender Paraffine zu verwenden, vorausgesetzt, dass sie ausreichend hydriert sind. Paraffingatsche aus Destillatölen lassen sich leichter verarbeiten als solche aus Rückstandsölen (Petrolatum).

Zur Bestätigung der vorliegenden Ergebnisse wird vorgeschlagen, in einem achttägigen Grossversuch etwa 200 t des Paraffingatsches, der für die Schmierölsynthesen eingesetzt werden soll, zu hydrieren, und das raffinierte Produkt in Oppau oder Pölitz einerseits, in der Heissdampfsylindereinrichtung Ludwigshafen andererseits auf Schmieröl zu verarbeiten. Der Grossversuch zur Hydrierung könnte hier jederzeit eingeschaltet werden. Allerdings müsste

in dieser Zeit die Raffination des TTH-Paraffins aus Zeitz auf die halbe Menge reduziert werden, solange diese - voraussichtlich bis Mai - hier noch durchgeführt wird.

Für den Versuch schlagen wir vom technischen Standpunkt aus zunächst beispielsweise ein der Probe 10 entsprechendes Neutral-  
Ulparaffin aus Lützkendorf vor, das einer mittleren Paraffingatsch-  
qualität entsprechen dürfte. Eventuell können auch Produkte ähnlich  
der Probe 9, Paraffingatsch 1196, der Rhénania-Ossag, für den  
ersten Versuch in Frage.

Anlage I.

| Nr. | Paraffingatsch von:                | Fraktion 340-500° |          |           | Spez. Gew.<br>15.70° | A.P. | Sa.P. | Paraffin. |
|-----|------------------------------------|-------------------|----------|-----------|----------------------|------|-------|-----------|
|     |                                    | bis 340°          | 340-500° | über 500° |                      |      |       |           |
| 1   | Trzebinia, Schwitzöl II            | 12                | 87       | 1         | 0,772                | 113  | 44    | 88        |
| 2   | Idawelche, Paraffingatsch          | 7                 | 93       | 0         | 0,788                | 111  | 45    | 73        |
| 3   | Trzebinia, Flugatsch               | 12                | 80       | 2         | 0,781                | 108  | 41    | 70        |
| 4   | Rhenania Oessag, 1190              | 0                 | 12       | 88        | 0,806                | 123  | 60    | 90        |
| 5   | Nerag, Misburg, Paraffingatsch     | 0                 | 3        | 97        | 0,823                | 119  | 51    | 86        |
| 6   | Oselehanen, Petrolatum             | 0                 | 28       | 72        | 0,805                | 116  | 52    | 62        |
| 7   | H.M.W. Pölitz, Rücklaufparaffin    | 2                 | 81       | 17        | 0,785                | 111  | 48    | 65        |
| 8   | Iditzkendorf, Schwerölparaffin     | 0                 | 28       | 72        | 0,815                | 115  | 38    | 48        |
| 9   | Rhenania Oessag, 1190              | 0                 | 70       | 30        | 0,795                | 115  | 51    | 78        |
| 10  | Iditzkendorf, Neutralölparaffin    | 0                 | 92       | 8         | 0,819                | 101  | 56    | 41        |
| 11  | Wilhelmsburg, Paraffingatsch II    | 6                 | 82       | 6         | 0,817                | 99   | 39    | 45        |
| 12  | Trzebinia, Schwitzöl I             | 22                | 76       | 2         | 0,803                | 96   | 31    | 45        |
| 13  | Trzebinia, Minusgatsch             | 28                | 71       | 1         | 0,807                | 97   | 36    | 41        |
| 14  | Kolin, Petrolatum                  | 0                 | 28       | 72        | 0,820                | 115  | 53    | 47        |
| 15  | Wilhelmsburg, Paraffingatsch I     | 1                 | 77       | 22        | 0,833                | 102  | 48    | (36)      |
| 16  | Pechelbronn, Gatsch I              | 13                | 78       | 9         | 0,821                | 92   | 35    | 36        |
| 17  | Wedel, Paraffingatsch              | 7                 | 92       | 1         | 0,817                | 94   | 26    | (28)      |
| 18  | Dollbergen, Paraffingatsch         | 4                 | 60       | 36        | 0,841                | 94   | 48    | 30        |
| 19  | Pechelbronn, Gatsch II             | 1                 | 60       | 59        | 0,864                | 95   | 48    | (30)      |
| 20  | H.M.W. 2, Pölitz, Rücklaufparaffin | 1                 | 54       | 45        | 0,777                | 120  | 58    | 79        |