3517-4
30/4.03

Tätigkeitsbericht Nr 16.

Abt. Mineralöl			
Eing. 16. FEB. 1943			
Dr. H.	Dr. H.	Dr. H.	Dr. H.

Herstellung von synthetischen Motorenölen.
Versuche mit T.T.H. Paraffin-Zeitz unter
verschiedenen Fahrbedin-
gungen.

Anlässlich des am 11.VI.42 in Pölitz stattgefundenen Erfahrungsaus-
tauschs mit den Nordd. Mineralölwerken führte Herr Dr. Hartmann an,
daß man in den Cracköfen die bisher übliche Füllung mit Raschig-
ringen (in Oppau V2A Späne, die zur besseren Wärmeübertragung ein-
gefüllt waren) entfernt habe, da sie der starken Verkokung wegen
in den Crackröhren beim Ausbau störend wirkten. Anschließend habe
sich gezeigt, daß die Crackung jetzt ebenso gut verlaufe, daß aber
der Siedeverlauf der Olefine sich nach der Seite der höheren Ole-
fine verschoben habe; so würden jetzt ca 50% der Olefine über 250°
sieden gegenüber früher 25% über 250°.

Es schloß sich dann noch eine Diskussion über die Qualität der
aus den verschiedenen Olefinen erhaltenen Öle an und Herr Dr. Ringer
veranlaßte deshalb das Fortsetzen von Crackversuchen in Op., um
dieses Verhalten zu klären.

In Pölitz wurde ein Gemisch von verschiedenen Extrahartparaffinen
mit T.T.H. Paraffin verarbeitet, in Op. sollten diese Versuche mit
definierten, einzelnen Paraffinen durchgeführt werden. Die Nordd.
Mineralölwerke stellten zunächst T.T.H. Paraffin zur Verfügung.

Die Arbeitsweise von Pölitz ist jedoch in Op. nicht ohne weiteres
zu reproduzieren; die Verweilzeit im Ofen kann zwar auf diejenige
von Pölitz abgestimmt werden, die Geschwindigkeiten beim Durchgang
durch den Verdampfer und durch den Crackofen sind jedoch gegen-
über Oppau stark erhöht. Die Cracköfen in Pölitz und in Op. sind
in der Mitte unterteilt und können ausgewechselt werden; die Nordd.
Mineralölwerke führten noch an, daß die Crackung bei Weglassung
des oberen Kolonnenteils ebenso und mit denselben Umsätzen ver-
laufe, d.h. bei der halben Verweilzeit würden dieselben Resultate
erhalten.

Die Aufgabe für Oppau war also, ebenfalls ohne Füllung der Crack-
rohre zu fahren und die Verweilzeit abzukürzen und das Verhalten
der Olefine zu beurteilen.

Die mit T.T.H. Paraffin durchgeführten Versuche konnten die Pölitzer
Beobachtung nicht bestätigen.

Der Siedeverlauf der Olefine blieb derselbe wie bei Crackungen mit
Rohrfüllungen, falls die Olefine, wie immer, bei 300° abgeschnitten
wurden, was zur Erzielung eines guten Stockpunktes erforderlich
ist.

Schließlich erhielten wir für Polymerisationsversuche im Septem-
ber 1942 von den Nordd. Mineralölwerken eine Sendung Betriebsole-
fine, die ebenfalls den Siedeverlauf unserer Olefine zeigen. Es
muß deshalb angenommen werden, daß entweder ein zeitweise in Pölitz

vorhandenes Paraffingemisch die Olefine mit höherem Siedebereich lieferte oder auch das Siedende ziemlich über 300° hinauslag.

Die nähere Untersuchung der Pölitzer Olefine ergab, daß ca 40% über 250 sieden, jedoch mit einem Siedebereich über 300° hinaus, nach einer Destillation bis 300° werden aber Olefine erhalten, die normal, wie bei unseren bisherigen Crackungen, sieden. (siehe Tabelle Siedeanalyse der Olefine). Dieser höhere Siedeverlauf kann für jede Crackung eingestellt werden, unabhängig von der sonstigen Fahrweise und muß wie angeführt, des Stockpunktes wegen, begrenzt werden. Außerdem enthalten gerade die höheren Fraktionen paraffinische Anteile, die sich nicht an der Polymerisation beteiligen können und bei der nachfolgenden Destillation zu Motorenöl eine erhebliche Menge Vorlauf liefern. (Bei den Olefinen aus Pölitz 41% auf die versuchsweise angesetzten höher siedenden Olefine bezogen).

Zur Frage desfahrens mit dem halben Ofen (Verkürzung der Verweilzeit) wurde festgestellt, daß bei T.T.H. Paraffin ein ziemlicher Umsatzrückgang gegenüber dem ganzen Ofen eintritt. So sinkt das Verhältnis Umsatz zu Durchsatz von 26,3 auf 15,5%.

In Oppau wird durch Weglassen des oberen Kolonnenteils eine etwas größere Reduktion der Verweilzeit erhalten, da das Volumen des unteren Ofenteiles gegenüber Pölitz etwas geringer ist (siehe Tabelle Verweilzeiten), sodaß in Pölitz bei dieser Fahrweise wohl etwas bessere Umsätze erzielt werden können, die aber nicht die Umsätze bei Verwendung des ganzen Ofens erreichen. Eine Umsatzsteigerung, bei der aber gleichzeitig ein höherer Gasanfall mit in Lauf zu nehmen ist, ist nur bei entsprechender Temperaturerhöhung im Crackofen möglich, führt aber zu vermehrter Koksbildung im Ofen.

Bei anschließend durchgeführten Versuchen in Oppau mit Extrahartparaffin (Viktor Rauxel) wurden aber im "halben" Ofen Umsätze erzielt, wie sie auch bei längerer Verweilzeit erreicht werden, da schon im Verdampfer weitgehende Crackung auftritt.

~~Wie bei früheren Crackungen mit anderen Paraffinen, wurde auch bei obigen Oppauer Versuchen in den Crackröhren kein Koks festgestellt. Der Koks sammelt sich in einer unter dem Crackofen befindlichen "Haube" und stammt zumeist aus dem Verdampfer, in dem das Paraffin 4-5 mal länger als in Pölitz verweilt.~~

Vergleicht man die aus Crackung 34 und 35 erhaltenen Olefine, so zeigen sie, da außer der Verweilzeit keine Bedingungen geändert wurden, dasselbe Siederhalten. Bei der Polymerisation zeigt es sich aber, daß nach der Fahrweise Crackung Nr.35 etwas weniger viskose Öle erhalten werden. (siehe Polymerisationstabellen).

Diese Frage ist wichtig, da von Pölitz bei der Ablieferung Öle mit 6 Englergraden bei 90° verlangt werden. In Pölitz mußte bisher aus diesem Grunde auch ein erheblicher Teil des Polymerisates als Vorlauf abgestoppt werden, um die Viscosität zu erreichen.

Wie aus den beigegeführten Polymerisationstabellen hervorgeht, läßt sich eine Viscosität von 6 Englergraden bei T.T.H.Olefinen sehr schwer erreichen. Zur Beurteilung über den Einfluß der Crackfahrweise auf die Viscosität der Öle liegen aber noch zu wenig Versuche vor, da diese hohen Viscositäten erst seit einiger Zeit verlangt werden und deshalb auch nicht näher bearbeitet wurden.

Aus den noch anschließend mitzuteilenden Ergebnissen aus Crackversuchen mit einem Extrahartparaffin (Viktor-Rauxel) muß vermutet werden, daß je nach Fahrbedingungen die Viskosität der Öle etwas verschieden ausfallen kann, ohne daß Ausbeuten und Qualität der Öle verändert werden, was z.B. auf Umlagerungen der Olefine im Crackofen zurückgeführt werden kann. Wichtig für diese Frage ist, daß auch tatsächlich die Olefine im vergleichbaren Siedebereich untersucht werden, da ein Mehr an über 300° siedenden Anteilen bei der Beurteilung eine Viskositätserhöhung vortäuschen kann.

Aus den Erfahrungen, die mit T.T.H.-Paraffin und Extrahartparaffin gemacht wurden, muß grundsätzlich eine getrennte Verarbeitung gefordert werden, da die Fahrbedingung für Paraffine mittleren und höheren Molekulargewichtes verschieden sind.

Baumeister

gen. G. Wietzel -

- Ø Herrn Dir. Dr. Pier, Hochdruck-Lu.
- " " Dir. Dr. Müller-Cunradi
- " " Dr. Ringer
- " Nordd. Mineralölwerke 2 x
- z. K. Obering. Waellnitz
- " Dipl. Ing. Schappert
- Ø Herrn Dr. Baumeister 2x
- " Ammon-Labor.

Crackdaten und Crackbilanz

Crackung Nr. 34 = Crackofen obere + untere Hälfte, ohne Füllung mit V2A-Spänen

Crackung Nr. 35 = nur unterer Teil des Crackofens, ohne Füllung

	Crackung Nr. 34	Crackung Nr. 35
Paraffinrücklauf kg	29 806	46 120
Paraffin, gecrackt "	7 990	7 330
Crackrückstand, bez. auf gecrackt. Paraff. "	150 = 1,97%	188 = 2,56%
Olefine aus Kühler "	5116 = 64,03%	4619 = 63,00%
Olefine aus Kchleturm "	169 = 2,12%	165 = 2,25%
Gesamtolefine "	5285 = 66,15%	4784 = 65,25%
Gas + Verlust "	33,85%	34,75%
Koks, Verdampfer bez. auf einges. Paraff. "	-	42 ^x = 0,56%
Koks im Crackofen ^x "	32 = 0,40	22 = 0,30%
Betriebsdauer in Stunden	120	173
Olefine/Std, kg	44	27,6
Paraffindurchsatz/Std. (durch Verdampfer) kg	248,5	266,5
Gecracktes Paraff./Std "	66,5	42,4
Umsatz : Durchsatz	26,3%	15,5%
Gesamte Olefinausbeute auf Paraff. bezogen, aber nach Abzug des Crackrückstandes	57,50%	66,90%
Höchsttemperaturen Durchschnitt, Verdampfer	420°	420°
Höchsttemperaturen Durchschnitt, Crackofen	500°	500°

x) In den Crackröhren kein Koks, nur in dem untersten Teil des Ofens.

x) } teilweise auch aus Crackung 34

Tabelle Siedeanalysen. (Volumenprozent)

Siedebereich	Olefine aus Weichparaff. Crackg. 23	Olefine Viktor-Rauvel Crackg. 32	Olefine T.T.H. Paraff. April 1939	Olefine T.T.H. Paraff. Sept. 1940	Olefine T.T.H. Crackg. 34	Olefine T.T.H. Crackg. 35	Olefine Sendung aus Pö-litz Sept. 1942	dieselben aber vorher bis 300° destilliert.
bis 100°	19	17	19	17	23	24	9	14
bis 200°	54	55	52	53	52	54	42	50
bis 240°	69	76	70	72	70	70	56	60
bis 260°	78	84	81	84	81	80	64	79
bis 290°	91	94	95	94	95	94	83	92

Verweilzeiten.

	Volumen des Crack- ofens	Füllung mit V2A Spänen	Wasserdampf Zusatz	Verweilzeit i. Crackofen	Geschwin- digkeit Ofenaus- tritt
Crackung April 1939	0,802 m ³ _{x)}	+	-	38"	8 cm/sec
Crackung Nr.27 September 1940	0,802 m ³ _{x)}	+	+	30"	10 "
Crackung Nr.34	0,890 m ³	-	-	36"	8,5 "
Crackung Nr.35	0,366 m ³	-	-	17"	7,6 "

x) Nach Abzug des Spänevolumens.

Die Verweilzeiten und Geschwindigkeiten sind errechnet für den Zustand beim Crackofenausgang.

Bei Crackung 34 und 35 wurde, wie in Pölitz üblich, auch ohne Wasserdampfzusatz gefahren.

Paraffinaten:

	Dichte 70°	Anilin- punkt	Molekulargew.
Crackung April 1939	0,7775	115	
Crackrückstand hiervon 6,5%	0,7913	103	
Lieferung August 1940	0,7773	117	
Dasselbe nach Raffina- tion mit Aluminium- chlorid Paraffin von Crackung 27	0,8839	119	
Crackrückstand hiervon = 4,20 %	0,7997	107	
Lieferung Juli 1942 für Crackung 34 und 35	0,7795	113	334
Crackung 34 Crackrückstand = 1,87%	0,8061	99	
Crackung 35 Crackrückstand = 2,50 %	0,8214	96	

Crackg. Nr.	Polym. Nr.	Olefine	% AlCl ₃	Dauer T	Bromzahl	Nachpolym.	Bromzahl	% Schlamm	% Rohöl	% Rohölgeruch	% Waschverlust	Destill. bis: x)	Motorer Öl	Vorlauf Öl	Englergrade 99°	V ₄₀	Flammpunkt	Stoekpunkt
34	226	100	5	30 h 27-30°	30	8 h 50°	28	13	87	76,9	10,1	2 mm 225°	67,50	9,40	6,09	117	300	-30
34	227	100	6	14 h 35°	32	8 h 60°	26	12	88	77	11	"	67,50	9,50	5,56	117	297	-
34	232	100	6	20 h 35°	25	-	-	10	90	84,5	6,50	"	73,40	11,18	5,46	117	306	-
35	237	100	6	20 h 35°	24	-	-	12,50	87,50	81,30	6,20	"	70,60	10,65	4,30	117	298	-
35	238	100	6	12 h 30°	-	1 h 100°	24,8	15,60	84,40	76,00	8,40	"	65,60	10,40	4,21	117	289	-

x) auf 760 mm umgerechnet = 420°.

In Pulitz werden die Öle bis 2 mm, 250° = 470° destilliert, was die Clausbeute zu Gunsten des Vorlaufes um ca 3% erniedrigt, während die Viscosität um 0,4-0,5 Englergrade ansteigt.

Der nach den Polymerisationen abgetrennte Schlamm ist noch teilweise ölhaltig und Schlamm ist noch im Rohpolymerisat; der ziemlich leicht flüssige Schlamm ist sehr schwer abzutrennen.

Bei 2 hier nicht angeführten Polymerisationen konnte wenig Schlamm abgetrennt werden, deshalb durch Emulsionsbildung bei der Rohölzeretzung erhebliche Waschverluste (bis 20%?). Obige Polymerisationen (226-238) teilweise erst nach Dismulganzusatz Nr. IV aufgearbeitet. Die Destillationen dieser Öle (226-238) wurden im Laboratorium vorgenommen.

Versuchs- Nr.	Aluminium- chlorid %	Dauer T	Nachpolymeri- siert Dauer T°	Brom- zahl	% Schlamm	% Rohöl gewa- schen	% Wasch- verlust	Motorenöl %	Vorlauf %	Englergrade 99°	V.J.	Flama- punkt	Stoek- punkt	Corrosion- Test
214	5	16 h 20°	-	25	10,0	80,4	9,2	70,0	10,50	5,53	117	297	-42	0,14
215a	5	16 h 30°	-	25	9,6	83,0	7,0	76,0	7,00	5,30	117	286	-38	0,20
217	5 ¹⁾	16 h 30°	-	21	11,6	80,0	7,8	71,8	8,20	5,67	117	290	-36	0,25
220	6	16 h 30°	-	23	12,6	76,0	10,6	65,0	11,0	5,62	117	300	-39	0,20
2142	5	8 h 30°	8 h 60°	23	12,6	78,0	8,5	67,7	10,30	5,51	117	304	-39	0,20
2143	5	8 h 30°	4 h 60°	24	7,8	79,5	12,60	69,5	10,00	5,83	116	308	-38	0,29
2144	5	8 h 30°	2 h 60°	24	14,6	77,5	7,50	67,8	9,70	5,64	116	296	-39	0,21
2147	5	8 h 30°	1 h 70°	24	12,4	77,0	10,70	67,5	9,50	5,98	117	302	-41	0,19
2149	5	8 h 30°	1 h 100°	17	17,4	73,8	8,70	63,0	10,80	6,25	117	305	-39	0,26
2179a	6	12 h 35°	-	22	12,20	78,8	9,00	67,9	11,90	5,70	117	298	-40	0,18
2160c	4	12 h 30°	4 h 70°	23	mit Schlamm verarbeitet	91	9,0	80,50	10,50	5,85	117	295	-37	0,26
2121	6	16 h 30°	-	17,6	mit Schlamm	95,8	6,20	81,30	12,40	6,04	115	298	-35	0,29
2151	5	16 h 30°	-	26	mit Schlamm	90,0	10,0	80,00	9,90	5,72	115	282	-37	0,28

Alle Öle sind destilliert bis 225° bei 2 mm = 420°

1) Aluminiumchlorid T.H.Ware (eisenfrei) technisch.

Versuchs- Nr.	Aluminium- chlorid %	Dauer T	Neopolymeri- siert Dauer T	Brom- zahl	% Schlamm	% Rohöl- gew.	% Wash- verlust	Motorenöl	Vorlauf	Englergrade 199°	V.L.	Flamm- punkt	Stoek- punkt	Conradson- Test
2122	7	16 ^h 30	-	15	mit Schlamm	96,0	5,0	65,0	12,0	6,01	115	292	-36	0,30
2128	5 2)	10 ^h 30	2 ^h 60	18	8,2	84,0	9,0	71,2	12,8	6,02	116	296	-38	0,24
2123	5 3)	10 ^h 30	2 h 60°	18	9,2	81,0	13,8	70,7	10,30	6,17	113	292	-38	0,25
2126	5 4)	10 ^h 30	2 h 60°	22	10,0	87,0	9,8	74,5	12,50	7,36	115	294	-36	0,32
2194 Frakt.I	7	24 ^h 30	-	2,734	20,4	73,6	9,0	61,0	9,60	5,53	104	276	-40	0,33
2195 Frakt.II	6	12 ^h 30	-	27	13,0	12,2	6,80	73,6	8,60	5,45	117	293	-41	0,09
2196 Frakt.III	6	12 ^h 36	-	21	4,0	85,6	10,40	78,1	7,00	6,65	122	310	-40	0,24
2197 Frakt.IV.	6	12 ^h 30	-	16	0,4	83,5	10,50	75,0	12,00	6,68	122	309	-38	0,70

2) Zusatz von 2% Naphthalin

3) " " 4% Naphthalin

4) " " 8% Naphthalin

Versuch Nr.	Aluminium- chlorid %	Jauer T ^o	Nachpolymeri- sieri Lauer T ^o	Brom- zahl	% Schlamm	% Rohöl ge- waschen	% Waschver- lust	% Motorenöl	% Vorlauf	Englergrade 99	V.J.	Flamm- punkt	Stock- punkt	Comradeen- Test.
2179	6	12 h 35 ^o	-	24	11	61	7,5	68,5	12,50	4,87	116	295	-41	0,10
2225 Fraktion I	7	12 h 30 ^o	-	29	15,6	71,3	12,7	61,5	9,80	5,88	58	273	-	0,01
2226 Frakt. II	6	12 h 30 ^o	-	54	14,0	69,4	?	?	?	4,95	114	287	-	0,03
2227 Frakt. III	6	12 h 30 ^o	-	19	8,4	85,3	5,7	75,5	9,80	5,80	120	297	-	0,17
2228 Frakt. IV.	6	12 h 30 ^o	-	14	12,20	81,0	6,5	64,0	17,0	5,67	122	307	-	0,40

In obiger Tabelle wurden wie auch bei Olefinen der Crackung Nr. 34 durch Fraktionierung der Gesamtölefine 4 Fraktionen von je 25 Gew.% hergestellt, wobei Fraktion I die niederste und Fraktion IV die höchste Fraktion darstellt.

Falls die einzelnen Fraktionen für sich polymerisiert werden, so werden etwas höhere Viscositäten erhalten. Die Polymerisation der Gemische und auch niederer mit höheren Fraktionen führt zu weniger viscosen Produkten.