

C1171 ✓

eing. - 7. OKT. 1942
Pol Oppau / Techn. *anges. 2.10.42*

Ammonlabor
Dr. Bmstr./LM

Oppau, den 2. Oktober 1942

3517-5
30/4.03

Ry
Stb
Wu
P.

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 84 Abs. 1 Z. 1. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 1. 1931 (RGBl. I S. 231 f.).
2. Weitergabe nur anstellen, bei Fortbeförderung des Empfängers.
3. Aufwahrung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimer Verschluß.

Büro Sparte I
Herrn Dr. Ringer

O p - 51

Betr: Paraffinschmieröl Pölitz

Von unseren Polymerisationsversuchen mit Pölitzer Olefinen teilen wir Ihnen folgende vorläufige Ergebnisse mit:

Betriebsolefine Pölitz (Fahrweise ohne Raschigringfüllung - 9 to-Sendung vom September 1942).

Die Originalbromzahl der Olefine beträgt 91. Nach der Siedeanalyse gehen 40 Vol.-% über 250° über. Das Siedeende liegt bei ca. 310°. Stellt man diese Olefine auf früher in Oppau hergestellte Olefine ein, die ein tieferes Siedeende haben, so findet man 26,5 Vol.-% über 250°. Diese Werte wurden in Oppau meistens erhalten, auch wurden schon ca. 40 % über 250° erhalten, wenn so abgeschnitten wurde, dass das Siedeende ziemlich hoch lag.

Bei den hier untersuchten Olefinen dürfte also die mengenmässige Zusammensetzung im Siedebereich über 250° nicht auf die Fahrweise im Krackofen, sondern auf die Einstellung des Kühlers oberhalb des Dephlegmators zurückzuführen sein.

Betriebspolymerisat Pölitz

20 kg-Sendung vom 3. September 1942 schlammfrei, aber noch nicht mit Wasser zersetzt und gewaschen.

In Tabelle 1 Seite 2 sind die Ergebnisse nach Aufarbeitung im Laboratorium zusammengestellt.

Nach Angaben aus Pölitz sind 15 % Schlamm eingesetzt. Die Waschverluste betragen ebenfalls nach Angabe von Pölitz nur 3 %, wurden aber in der Höhe der hier festgestellten Menge eingesetzt. Stellt man in der Tabelle die Ausbeuten unter Berücksichtigung dieses nur 3 % ausmachenden Verlustes ein, so steigt die Ausbeute von 47,6 % auf 51 % (letzte Reihe der Tabelle).

37% 40%

bezogen auf
2 - *gebrachten Pers.*

Probe ist launischer, nicht gewaschen, Schwg. aus Pölk 3. IX 192.

Tabella 1

Defin.	Kalauer	Rob. Polymerisat	Rob. Polymerisat gewaschen	Werd. Verleise	Verleil. rückst.	Vorlauf -170 24m	Vorlauf 170-225	Vorlauf 225-250	Eugler-grade 990	v. z.	Flamm-punkt	Boch. Pkt.	Boch. Pkt.	Laurede
100	15	85	76,3	8,6	53,3	21,0	-	-	2,94	119	225	-16	137	0,24
100	15	85	76,3	8,6	49,5	21,50	5,30	-	4,08	119	227	-36	144	0,25
100	15	85	76,3	8,6	47,6	21,20	5,50	2,00	4,16	119	295	-38	144	-

37%
 Deutsches Polymerisat Apparat Nr. 229

Tabella 2

100	5,7	94	83	11	59,3	23,6	-	-	4,16	117	254	-30	144	-
100	5,3	94	83	11	54,1	22,6	6,20	-	4,80	117	293	-36	147	0,22
100	5,7	94	83	11	52,1	23,1	4,60	3,00	5,05	118	296	-40	150	-

Deutsches Polymerisat Apparat Nr. 230.

Tabella 3

Defin.	Kalauer	Rob. Polymerisat	Rob. Polymerisat gewaschen	Werd. Verleise	Verleil. rückst.	Vorlauf -170 24m	Vorlauf 170-225	Vorlauf 225-250	Eugler-grade 990	v. z.	Flamm-punkt	Boch. Pkt.	Boch. Pkt.	Laurede
100	5,5	92,0	82,0	10	52,30	25,3	4,50	-	4,66	118	260	-36	146	0,22
100	5,5	92,0	82,0	10	49,20	24,0	5,50	3,20	5,08	118	296	-38	144	-

26

Interessant sind die Bromzahlen für die Vorläufe:

Vorlauf bis 170°	2 mm	(=350° 760 mm)	B.Z. 10
" 170-225°	2 mm	{=350-410°}	B.Z. 20
" 225-250°	2 mm	{=410-450°}	B.Z. 29

Untersucht man den bis 170° anfallenden Vorlauf näher, so zeigt es sich, dass der grösste Teil einen Siedebereich bis 310° 760 mm hat - 78 % sieden bis 310°.

Diese abgetoppten Anteile des Vorlaufes bis 170° fallen also in den Siedebereich der Ausgangsolefine.

Ähnlich nieder liegende Bromzahlen in den niedersten Anteilen des Vorlaufes wurden auch in Pölitz festgestellt. Es handelt sich vermutlich um verzweigte niedere Paraffine, die sich nicht weiter polymerisieren lassen.

Es liegt also der Schluss nahe, dass dieser Vorlauf aus den Ausgangsolefinen selbst stammt, also auf die Krackung zurückzuführen ist. Hierfür sprechen folgende Gründe:

- ~~1.) Die Bromzahl der Pölitzer Olefine ist verhältnismässig nieder und beträgt 91. In Oppau betrug die Bromzahl der Rauxel Olefine 119 und die der Ruhrbenzin Olefine 109. Selbst nach Abtoppen der Pölitzer Olefine, um den Siedeverlauf unseren Olefinen anzupassen, wie eingangs erwähnt, steigt die Bromzahl nur auf 94, d.h. dass die niederen Paraffine zum grössten Teil ziemlich unterhalb 300° sieden, was auch bei Untersuchung des Polymerisationsvorlaufs gefunden wurde.~~
- ~~2.) Die Olefinausbeute in Pölitz ist ziemlich hoch.~~
- 3.) Die Extrahartparaffine kracken teilweise schon unterhalb und bei 450°.

In Oppau wurden in dieser Richtung orientierende Versuche vorgenommen und festgestellt - allerdings bei Schaffgotschparaffin-Rückstand - dass sich bei den Arbeitsbedingungen des Oppauer Verdampfers bei 450° schon 9 % Gas und ca. 14 % Spaltprodukte mit einem Siedebereich bis 320° bilden. Die Gasanalyse zeigte 38 % Olefine und 40 % Paraffine, was auf eine Krackung in flüssiger Phase mit viel niederen Paraffinen hinweist.

Zur Klärung dieser Angelegenheit werden in Oppau, wie schon im Versuchsprogramm angeführt, jetzt die Olefine auf ihren Paraffingehalt untersucht und ebenso die Dickölvorläufe. Vielleicht lassen sich dann die niederen Paraffine in den Vorläufen mit den

Paraffinen in den Ausgangsolefinen identifizieren.

Es wurden auch Vorläufe aus TTH-Polymerisaten untersucht, ebenso aus Weichparaffinpolymerisaten, und festgestellt, dass hier die Bromzahlen erheblich höher liegen wie bei den Vorläufen von Pölitz. Von den niederen Vorläufen entfallen aber bei Weichparaffin und TTH-Paraffin nur ca. 10 % auf Olefine berechnet, bei Pölitz Vorläufen aber ca. 23 % (Anteile bis 170° 2 mm).

Bei den TTH-Vorläufen handelt es sich wohl teilweise um schlecht polymerisierbare Olefine bzw. niedere Polymerisate.

Für das Entstehen des mengenmässig hohen Prozentgehaltes an Vorläufen bei Pölitz Olefinen bleibt noch die Möglichkeit offen - solange die oben angeführte Prüfung noch nicht abgeschlossen ist - dass bei der Polymerisation zunächst ein labiles Polymerisat entsteht, aus dem nach längerer $AlCl_3$ -Einwirkung wiederparaffinische Bruchstücke abgespalten werden und sich dann der Zwischenkomplex stabilisiert.

Im Versuchsbetrieb Oppau wurden einige Polymerisationen mit Pölitzer Olefinen vorgenommen (s. Tabelle 2 und 3, Seite 2). In Tabelle 2 ist eine Polymerisation mit 6 % $AlCl_3$ und 16 Stunden bei 35° und in Tabelle 3 eine unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführte Polymerisation, aber mit hellem Aluminiumchlorid (TH-Qualität), das aktiver sein soll. Unterschiede waren nicht festzustellen.

Die Schlammasausbeuten sind in Oppau niedriger wie in Pölitz, doch die Waschverluste bis jetzt höher.

Die Conradsonteste entsprechen den Pölitzer Werten.

Setzt man in Tabelle 2 und 3 den von Pölitz angeführten Waschverlust von 3 % ein, so steigt die Ölausbeute

in Tabelle 2 von 52,1 auf 56,5 % ? 57,1

in Tabelle 3 von 49,2 auf 53,4 %.

(Conradson und Ölausbeute beziehen sich immer auf nicht-raffinierte Öle).

Ein weiterer Versuch ergab 14 % Schlamm (10 Stunden 35°, 8 Stunden 60°), doch arbeitete in diesem Falle die Zentrifuge nicht einwandfrei, sodass in Schlamm noch Öl und im Polymerisat noch Conradsonestträger enthalten waren. Der Conradsonest des fertigen Öles betrug 0,47, die Viskosität 5,9 Englergrade bei 99° mit einer Ölausbeute von 47 %.

In den Laborpolymerisationsversuchen wurden bisher keine besseren Ölausbeuten wie im Versuchsbetriebe festgestellt. Die Bromzahlen der Vorläufe lagen teilweise noch niedriger (bis 6,5 bei Vorlauf - 170°). Es werden weiter Versuche unternommen, um bei derselben Ausbeute zu einem höher viskosen Öl zu kommen.

Einbau von Aromaten

Pölitzer Olefine, denen noch 5 % Naphthalin zugesetzt wurde, ergaben ein Öl mit einer Ausbeute von 57 %-(auf Olefine ohne Naphthalin bezogen).

Viskosität 99°	=	7,47
Viskositätsindex	=	113 !
Conradson	=	0,35 !
Flammpunkt	=	299°
Stockpunkt	=	-40
Anilinpunkt	=	138 !

Es wurden weiter Versuche angesetzt, um zu einem 6 er Öl mit niederem Conradsonstest zu kommen, die Versuche sind aber noch nicht durchgemessen; ebenso läuft z.Zt. ein Betriebsversuch mit Naphthalin.

Die Schlämme werden ebenfalls z.Zt. aufgearbeitet.

In Tabelle 4, Seite 6 sind schliesslich noch einige Polymerisationsergebnisse mit Olefinen verschiedener Herkunft angeführt. Die Ergebnisse sind nicht direkt untereinander vergleichbar, da teilweise verschieden polymerisiert wurde, sind jedoch für eine orientierende allgemeine Übersicht brauchbar.

Für die Pölitzer Polymerisation ergibt sich also, soweit es sich um die Pölitzer Olefinsendung handelt, folgendes:

Die Polymerisation kann z.Zt. noch nicht über eine Ausbeute von 56 % (unter Berücksichtigung der 3 % Pölitzer Waschlust) gebracht werden, da die Vorläufe nicht polymerisierbare Anteile enthalten, die vermutlich auf eine Paraffinfraktion im Verdampfer zurückzuführen sind. Es besteht die Möglichkeit, durch Wasserdampfzusatz bei der Extrahartparaffinverdampfung die Olefinqualität zu verbessern bzw. eine zu weitgehende Fraktionierung im Verdampfer zu verhindern.^{x)} Weiter besteht noch die Möglichkeit, den Polymerisationsgrad der Öle zu erhöhen^{xx)}; es müssen hierfür im Laboratorium noch geeignete Versuchsbedingungen ermittelt werden bzw. besonders aktive Aluminiumchloridsorten gesucht werden oder versucht werden mit Zusätzen zu arbeiten, die aktivierend wirken. Die Viskositätserhöhung durch Mitpolymerisation von Naphthalin ist sofort möglich; die erhaltenen Öle müssen aber ihres höheren Conradsonstestes wegen erst im Motor geprüft werden.

gez.: Baumeister

x) In Oppau wurden die Extrahartparaffine mit verhältnismässig kleinem Wasserdampfzusätzen gefahren.

xx) Pölitzer Polymerisate müssen bisher auch bis 450° abgetoppt werden, bei anderen Olefinen nur bis 410° 760 mm. Auch hier wäre u.U. eine Ausbeuteverbesserung um 2-3 % möglich !

Tabelle 4

Mischkristall Dppan

	T. H. Paraffin 1939	T. H. Paraffin 1942	Extrakt aus p. offiz. Schwefelwax	Extrakt aus p. offiz. Viktor-Paraffin	Extrakt aus p. offiz. Raffinierter Paraffin	Reh. d. p. offiz. Pölitz
	100	100	100	100	100	100
...	12,2	9,5	6,5	5,20	9,9	13,10
...	80,0	86,0	80,0	89,10	80,0	76,40
...	7,0	15,2	11,3	5,70	10,1	11,50
...	70,0	70,8	70,6	68,40	59,3	51,20
...	10,0	15,2	9,4	20,70	20,70	24,20
...	5,60	4,60	6,09	5,60	4,90	5,96
...	25-30°	35°	30°	35°	40°	40°
...	5	3%	5%	5%	4%	5%

1) Die Zahlen nach Laboren mit Pölitz
 abgleichbar mit Versuchsergebnis Pölitz.
 Die Extraktzahlen sind nicht bei allen Ergebnissen in der Tabelle verzeichnet, da sie nicht
 bestimmt wurden. Die Zahlen sind bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden.
 Die Zahlen in Klammern fallen bei Wiederholung einzelner Versuche verschieden aus.
 Die Zahlen in den einzelnen Spalten sind Verläufe.