

Tätigkeitsbericht Nr. 12

Herstellung von synthetischen Motorölen.

Verarbeiten von Kontakthartparaffin der Brabag - Schwarzheide.

Um die zur Zeit anfallenden Hartparaffine der Fischersynthese für die Paraffinschmierölsynthese beurteilen zu können, sollen für die Norddeutschen Mineralölwerke Stettin G.m.b.H. 4 Paraffine verarbeitet werden.

Es handelt sich um folgende Produkte:

- 1) Hartparaffin der Brabag - Schwarzheide
- 2) Extrahartwachs - Schaffgotsch
- 3) Hartparaffin der Gewerkschaft Victor / Kastrop - Rauxel
- 4) Hartparaffin der Ruhrbenzin - Oberhausen.

Als erstes Paraffin dieser Art wurde das der Brabag - Schwarzheide (15. te Lieferung Mai 1941) in der Zeit vom 2. - 15. Juni 1941 in der Oppauer Versuchsanlage gekrackt und anschließend weiter auf Schmieröle verarbeitet. Der Reinheitsgrad dieses Paraffins ist hoch, doch mußte mit Schwierigkeiten bei der Krackung gerechnet werden, da der Siedebereich weit über dem eines sonst üblichen Paraffins liegt. So sieden noch 13 % über 325° bei 0,6 mm = über ca. 580° bei Normaldruck.

Da die Verdampfungstemperaturen im Betriebe kaum über 430° gesteigert werden können und außerdem mit weiterer Temperatursteigerung im Verdampfer eine zunehmende Krackung in flüssiger Phase einsetzt, die aber vermieden werden soll, so mußte möglichst viel Wasserdampf während des Verdampfens zugegeben werden. Andererseits konnte die Zugabe von Wasserdampf nicht beliebig hoch erfolgen, da infolge des starken Gasstromes Paraffinanteile mit den Olefinen übergehen und eine nachträgliche Destillation der Olefine vor ihrer Polymerisation erforderlich machen.

Durchschnittlich wurde mit einer Wasserdampfzufuhr von 10 kg pro Stunde gefahren, erst gegen Ende der Krackung wurde die Wasserdampfzufuhr reduziert, da das Paraffin in mehr niedermolekularer Form vorlag. Wider Erwarten zeigte es sich, daß das Paraffin - abgesehen von einer Spaltung in den Verdampferrohren, wobei schon einige Prozente Gas anfallen - restlos in Dampf und Nebelform in die Krackkolonne übergeführt werden konnte.

Die durchschnittliche Höchsttemperatur im Verdampfer betrug 430° , die Höchsttemperaturen in der Krackzone bewegten sich zwischen 505 bis 515° .

Die Temperatur nach Verlassen des am Dephlegmator aufgesetzten Kühlers wurde auf $122 - 145^{\circ}$ gehalten, ohne daß Paraffin mit überging. Aus den Stockpunkten der Öle und aus der Siedeanalyse des Olefins ist zu ersehen, daß u.U. noch mehr hochsiedende Anteile abgetrennt werden können, falls kein zu tiefer Stockpunkt der Öle verlangt wird. Mit Ausnahme gelegentlicher kleiner Störungen bei der Paraffinzufuhr - Erkalten des Paraffins an weniger gut geheizten Stellen - verlief die Krackung ohne jede Störung.

Der hohe Schmelzpunkt dieses Paraffins - 88° - macht es erforderlich, die Apparatur nur mit Hochdruckdampf zu heizen und besonders solche Stellen zu beachten und besonders gut zu heizen, bei denen der Wärmeübergang schlecht ist, wie Anzeigeröhre, Rohrkrümmungen und Hähne.

Nach der Krackung zeigte es sich, daß in den Verdampferrohren nur sehr schwacher Koksansatz vorhanden war.

Das Verhältnis Umsatz : Durchsatz = 27% bei der Gesamtbilanz der Krackung ist darauf zurückzuführen, daß zusätzlich zu der Krackung in der Kolonne noch eine solche in den Verdampferrohren stattfindet.

Die Qualität der Öle ist als sehr gut zu bezeichnen; die Polymerisationen verliefen jedoch nicht so energisch wie mit Olefinen anderer Herkunft. Aus diesem Grunde wurde auch teilweise mit erhöhtem Aluminiumchloridzusatz gearbeitet. Bei einigen Versuchen gelang es nur schlecht, den Schlamm abzutrennen, der aus diesem Grunde auch noch Öl enthielt. Auch wurde mitunter stärkere Emulsionsbildung beim Mischen des Rohpolymerisates mit Wasser festgestellt. Durch Variation der Polymerisationsbedingungen sowie durch Verbesserung des Zentrifugierens ist es sicher möglich, die Ölausbeute zu erhöhen.

Im Zusammenhang mit der weniger intensiv verlaufenden Polymerisation wurden Laborversuche unternommen um festzustellen, ob die Qualität des Aluminiumchlorids einen Einfluß auf die Polymerisationsdauer hat.

Es wurden 4 Qualitäten von Aluminiumchlorid untersucht - darunter die als besonders aktiv angegebene Ware PH - doch konnte kein Unterschied gefunden werden. Das Maximum an Ölausbeute - auf Paraffin bezogen - betrug $48,6\%$. Im Laboratorium wurden jedoch aus Betriebspolymerisaten bei der Destillation durchschnittlich 2% höhere Resultate erhalten, was darauf zurückzuführen ist, daß die Destillationsbedingungen in den einfachen Destillierblasen des Versuchsbetriebes nicht günstig sind.

Bei der Ausbeute macht sich auch schon der einige Prozente Gas betragende Verlust im Verdampfer der Krackanlage bemerkbar.

Die Gesamtausbeute an flüssigen Krackprodukten betrug 68,8 %. Der bei den einzelnen Polymerisationen anfallende Schlamm wurde gesammelt und mit viel Wasser zersetzt. Es wurden so 515 kg Heißdampfzylinderöl mit einer Englerviscosität von 6,18 bei 100° und einem Flammpunkt von 302° (offener Tiegel) erhalten.

Auf gekracktes Paraffin bezogen errechnet sich dieses Öl auf 3,5 % Ausbeute.

Baumeister

Anlagen:

- 1) Krackdaten und Bilanz
- 2) Paraffinsideanalysen
- 3) Siedeanalyse der Olefine
- 4) Betriebspolymerisationen auf Dicköl
- 5) Betriebspolymerisationen auf Motorenöle.

Verteiler:

Dir. Dr. Müller-Cunradi	1 x
Büro Sparte I, Dr. Ringer	1 x
Dr. Wietzel	1 x
Dr. Baumeister	1 x
Ammonlabor.	3 x
Norddeutsche Mineralölwerke	6 x

Anlage I.

Betriebstemperaturen.

Temperatur Verdampfer 410 - 430°

Höchsttemperatur Krackzone 505 - 516°

Verbindung Kolonne - Dephlegmator 475 - 480°

Temperatur, Olefinabgang nach Kühler 122 - 145°.

(Messstelle 13) je nach Wasserdampfzusatz.

Krackbilanz.

Angeliefertes Paraffin	14 990 kg
Paraffin gekrackt	14 805 kg
Krackrückstand	185 kg = 1,23 %
Flüssige Olefine, ohne Kohleturm	9 731 kg
Kohleturmolefine	380 kg
Gesamtolefine	10 111 kg
Ausb. an flüssigen Produkten	68,3 %
Koks Verdampfer	10 kg
" Kolonne	23 kg
Abgasmenge	2 566 m ³
Abgas aus Kohleturm	35 m ³
Umsatz : Durchsatz	27 %
Gesamtolefine pro Stunde	36 kg
Wasserdampfzusatz	5 - 12 kg/h

Anlage II

Paraffinsideanalysen

0,6 mm. Dichten bei 70°.

Hartparaffin Schwarzheide	Anilin- punkt	Dichte 70°	Fraktion 150-225°	Fraktion 225-250°	Fraktion 250-300°	Fraktion 300-325°	Fraktion 325-360°	Rückstand über 360° " 625° über 763° mm
15 to Lieferg. Mai 1941	131,5	0,7359	13,2 % A.P. 114 d 0,7695	32,8 % A.P. 124 d 0,7778	26,8 % A.P. 129,5 d 0,7864	9,4 % A.P. 136° d 0,792°	11,7 % A.P. 142 d 0,7968	6,0 % A.P. 150° d 0,8130
Rücklauf nach 40 St.	115	0,778	Fraktion: 90 - 250° 80,9 %	15 % A.P. 129 d 0,7919	über 300° 3 % d 0,8184			
Krackrückstand Bromzahl 30	104	0,7906	Fr. 110-150° 13,2 % A.P. 81° d 0,7699	Fr. 150-200° 37,6 % A.P. 93° d 0,7830	Fr. 200-250° 33,2 % A.P. 111° d 0,7930	Fr. 250-281° 10,3 % A.P. 125° d 0,8071		über 281° 4 % A.P. 129° d 0,849°
Für N.M.-Werke lagerndes Paraffin	133	0,7840	Fr. 130-200° 5,5 % A.P. 110° d 0,7688	Fr. 200-250° 41,5 % A.P. 122° d 0,7759	Fr. 250-300° 30 % A.P. 129° d 0,7849	Fr. 300-340° 17,7 % A.P. 140° d 0,7952		über 340° 5 % A.P. 157° d 0,8132

Anlage III

Siedeanalyse der Gesamtolefine.

Destillation von 1000 g Olefinen

Originaldaten:

Bromzahl 112,6
 d 25,5 0,746
 u. D. 1,4296

Temperatur	%	B-Zahl	Dichte	u.D.	Erstarrungspunkt
40 - 100°	20,2	106	0,692	1,3985	-
100 - 200°	39,8	77,6	0,746	1,4247	-
200 - 260°	25,9	73,4	0,772	1,4374	- 22°
über 260°	13,4	42,4	-	-	+ 32°

Verlust 0,7

Anlage IV

Betriebspolymerisationen auf Diäthyl.

Partie	192	195	196	197
Olefine kg	2000	2000	1000	1050
Verdünner	-	-	-	-
Aluminiumchlorid %	-	4	5	5
Polymerisationstemperatur	35°	35°	45°	35°
Dauer in Stunden	41	50	31	34
Bromzahl des Rohpolymerisates	30	28	30	31
Schlamm, kg	185	180	159	102
Rohöl	1680	1555	786	935
Vorlauf abdestilliert %	22,9	19,6	17	23,1
Destillationsrückstand Öl vor Raffination	1295	1251	640	719
Ausbeute auf Paraffin bezogen %	45,1	42,5	44	47,10
Raffination mit Tonsil %	4	4	4	4
Englergrade 38°	-	-	-	-
" 50°	30,3	36,2	32,5	37,7
" 99°	4,82	5,54	5,03	5,59
Viscositätsindex	118	118	118	119
Anilinpunkt	146°	149°	146	150
Stockpunkt	32°	37°	37°	37°
Flammpunkt	234	294°	291°	304°
Conradson test	0,00	0,09	0,09	0,085

A n l a g e V

Betriebspolymerisationen auf Motorenöl.

Partie	193	194	198	Leichtes Mot.öl 199
Olefine kg	1000	1000	1000	1090
Verdüner kg	200	200	200	209
Aluminiumchlorid %	4	4	4	3 ^{x)}
Polymerisationstemperatur	75°	65°	70°	100°
Dauer in Stunden	17	18	16	12
Bromzahl des Rohpolymerisates	21	25	23	31
Schlamm kg	230	158	223	50
Rohöl kg	964	1018	958	1189
Vorlauf abdestilliert, %	29,4	31,7	28,10	29,10
Destillationsrückstand	630	695	693	843
Ausbeute auf Paraffin bezogen %	46,8	46,1	48,6	53,9
Raffination mit Tonsil %	4	4	4	4
Englergrade 38°	27,9	30,6	29,4	14,3
" 50°	17	17	16,5	8,20
" 99°	3,0	3,13	3,21	2,0
Viscositätsindex	117	116	120	100
Azilinpunkt	137°	140°	139°	129°
Stockpunkt	- 30°	- 37°	- 34°	- 29°
Flammpunkt	254°	273°	247°	226°
Conradsentest	0,00	0,09	0,09	0,09

x) unter Mitzugabe von
2 % NaCl