

I. G. Ludwigshafen

Ammoniaklaboratorium Oppau

Therm. K. Kopiedikt
Terbl
eingeg: 2.3.41

Unsere Zeichen

Dr. Batr./Ob

Tag

3. März 1941

BDr 5

AKTENNOTIZ.

3517-10
30/4103

Thermische Krackung von Isoparaffinen und Verarbeitung der Krackprodukte zu Schmierölen.

Für die Krackung von Paraffin wurden immer Produkte bevorzugt, die vorwiegend normale Paraffinstruktur aufwiesen. Nach allen Erfahrungen, die gemacht wurden, zeigte sich, daß für die Herstellung besonders guter Schmieröle Ausgangsprodukte zur Verwendung kommen müssen, die möglichst hohe Anilinpunkte und niedere Dichten haben.

Es war nun interessant, einmal das Verhalten von reinen Isoparaffinen bei der Krackung und der darauf folgenden Polymerisation der Spaltprodukte zu untersuchen, auch im Hinblick auf die bei der Paraffinoxydation anfallenden Isoparaffine. Als Ausgangsprodukt wurde Vaselineöl (Chemikalienausgabe Op.) gewählt, das keine Normal-Paraffine enthält und vorwiegend Isoparaffinstruktur zeigt.

Vacuum Siedeanalyse des Vaselineöls bei 0,6 mm.

	Fraktion	%	Anilinpunkt	Dichte bei 70°
Original Vaselineöl	90 - 125°	6,60	77°	0,8184
Dichte bei 70° = 0,8376	125 - 150°	19,70	81°	0,8311
Anilinpunkt: 88°	150 - 175°	51,80	86°	0,8375
	175 - 212°	15,70	95°	0,8412
	über 212°	5,00	108°	0,8593

Krackrückstand	90 - 150°	27,90	48°	0,8763
von Vaselineöl	150 - 175°	48,90	67°	0,8820
nach 5maligem Durchsatz	175 - 200°	10,00	66°	0,9138
Dichte bei 70° = 0,9016	200 - 225°	3,20	51°	0,9543
Anilinpunkt: 58°	225 - 245°	5,20	49°	0,9750
	über 245°	4,10	-	-

I. G. Ludwigshafen
Ammoniaklaboratorium Oppau

Unsere Zeichen

Dr.Batr./Gb

Tag

3.3.1941

Blatt

2

Aktennotiz.

Die Krackung erfolgte bei 500° unter sonst üblichen Bedingungen und ging glatt vor sich. Es war nicht erforderlich, die Temperatur zu steigern, um auf einen brauchbaren Umsatz zu kommen.

Nach dem dritten und vierten Durchsatz zeigte sich Koksansatz, der zur allmählichen Verkokung der Kolonne führte.

Krackbilanz:

Eingesetztes Produkt:	2642 g
Krackrückstand nach Einmaligem Durchsatz:	273 g = ca. 10%
gekracktes Produkt:	2369 g
Olefine mit Siede- bereich 40 - 300° :	1668 g = 70,4%
Gas + Verlust:	701 g = 29,6%

Die Olefine zeigen normalen Siedeverlauf.

Für die Polymerisation wurden nur die bis 270° siedenden Anteile verwandt.

Bromzahl der Olefine:	130
Brechungsindex / 20° :	1,4490
Dichte bei 20° :	0,788

Eine Gegenüberstellung mit den entsprechenden Daten von Olefinen aus Braunkohlenparaffin zeigt, daß der Brechungsindex und die Dichte der Vaselineöleolefine erheblich höher liegen:

Olefine aus Braunkohlenparaffin:

Bromzahl:	128
Brechungsindex / 20° :	1,4174
Dichte bei 70°:	0,732

Verarbeitung der Vaselineöleolefine zu Schmieröl.

Die Polymerisation wurde in der üblichen Weise vorgenommen. Es zeigte sich, daß die Bromzahl während der Polymerisation erheblich langsamer abnimmt, wie bei Braunkohlenparaffinen, was ganz im Einklang mit der vorwiegend isoparaffinischen Struktur der Olefine steht. Selbst nach erhöhtem Aluminiumchloridsatz wurde nach 50 Stunden noch eine Bromzahl von 40 festgestellt, während sonst nach einer Polymerisationszeit von 16^h die Bromzahl auf 20 zurückgeht. Dieses Verhalten spricht auch dafür, daß die Olefine zum Teil in nicht endständiger Form vorliegen.

Die Schmierölausbeuten sind normal.

I. G. Ludwigshafen

Ammoniaklaboratorium Oppau

Unsere Zeichen

Dr. Sstr./Gb

Tag

3.3.1941

Blatt

3

Aktennotiz.

Daten des Schmieröls:

Viskositätsindex 20 1
Flammpunkt 208°
Stockpunkt - 8°
Bromzahl des Öls 46
Conradsentest = 0,362
Anilinpunkt = 98°

Die Daten des erhaltenen Schmieröls sind also denkbar ungünstig.

Weiter wurden noch normale Olefine aus Braunkohlenparaffin mit verschiedenen großen Zusätzen dieser Vaselineöleolefine versetzt und die Polymerisation vorgenommen. Es konnten so Schmieröle erhalten werden, die genau denen entsprechen, die aus Produkten verschiedener Herkunft erhalten wurden. (Erdölparaffine und T.F.E.-Paraffine.)

Auch aus diesen Versuchen kann der Schluß gezogen werden, daß diese Ausgangsprodukte 15 bis 30% Isoparaffine enthalten.

Eine Herstellung synthetischer Schmieröle aus vorwiegend
Produkten isoparaffinischer Natur

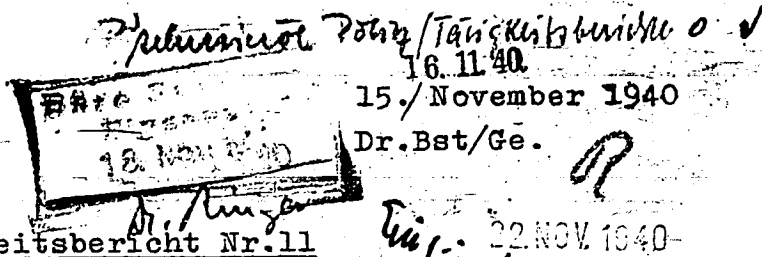
kommt also nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen nicht in Frage.

gez.: Baumeister.

Ø: Herrn Direktor Dr. Müller-Cunradi,
Herrn Dr. Wietzel,
Herrn Dr. Hofeditz, Büro Sparte I,
Herrn Dr. Keunsecke,
Herrn Dr. Baumeister (2 Durchschl.).

3517-11

30/403

Herstellung von synthetischen Schmierölen.Verarbeiten von T.T.H.-Paraffin Zeitz.

Im Auftrage der "Norddeutschen Mineralölwerke Stettin G.m.b.H." wurden in der Zeit vom 21.8.40 bis 23.8.40 und vom 10.9.40 bis 15.9.40 7500 kg Zeitzer T.T.H. Weichparaffin in der Oppauer Crackanlage verarbeitet und die erhaltenen Olefine zu Schmierölen polymerisiert.

Die Crackung mußte vom 24.8. bis 10.9. unterbrochen werden, da die Versuchsanlage für Polymerbenzin noch im Aufbau war und keine Möglichkeit bestand, das anfallende Crackgas für spätere Polymerisationsversuche zu sammeln.

Das Paraffin wurde auf Wunsch der Norddeutschen Mineralölwerke einer Vorraffination mit Aluminiumchlorid unterworfen, um beurteilen zu können, wie sich diese Raffination auf die Crackung und die Qualität der Motorenöle auswirken kann.

Es wurde in 3 Chargen zu je 2500 kg raffiniert. Nach Aufheizen des Paraffins in einem beheizten Rührkessel auf 100° wurden 3 % Aluminiumchlorid zugesetzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Der Raffinationsschlamm setzte sich schnell und glatt ab und konnte durch ein Bodenventil abgezogen werden.

Um die letzten Schlammteilchen aus dem Paraffin zu entfernen, wurde eine Filtration über einer dünnen Schicht Bleicherde vorgenommen (20 kg Bleicherde für 7500 kg Paraffin). Der abgezogene Raffinationsschlamm ist schwarz und enthält noch geringe Mengen Paraffin mit eingeschlossen. Er erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur, ist außerordentlich zähe, läßt sich aber durch Erwärmen auf ca. 50° wieder fließbar machen.

Die Gesamtmenge des Schlammes betrug 308 kg = 4,1 %. Die anfängliche Farbe des Paraffins ist gelb-braun und ist nach der Raffination rein weiß. Eine genügend heizbare Zentrifuge zur Schlammabtrennung stand

nicht zur Verfügung, doch ist zweifellos der Schlamm mit einer Zentrifuge glatt abzutrennen. Die Crackung des Paraffins verlief einwandfrei; im Gegensatz zu einer T.T.H. Paraffin-Crackung im Jahre 1939 wurde jetzt unter Zugabe von Wasserdampf in den Verdampfer gefahren.

Da gelegentliche Störungen bei der Wasserdampfführung vorkamen, wurde infolge erhöhter Wasserdampfführung die Gasgeschwindigkeit im Dephlegmator teilweise so hoch, daß das Paraffin nicht genügend abgetrennt wurde und ein Teil der Olefine einer Destillation unterzogen werden mußte, um mitgerissenes Paraffin zu entfernen. Für die Dicköl-Herstellung waren die paraffinhaltigen Olefine noch brauchbar, bei dem Motorenöl jedoch beeinflussten sie zu stark den Stockpunkt (Stockpunkt -18°).

Nach dem Ausbau der Crackapparatur zeigte sich folgendes: Der Koksansatz im Verdampfer war normal; es wurden durch Ausbohren 27 kg festgestellt. Ein Teil dieses Koks entfällt jedoch auf das vorher gecrackte Nerag-Produkt, da nicht alle Verdampferrohre gereinigt waren.

Im unteren Teil der Kolonne hatten sich 47 kg leichter, bröckeliger Koks angesammelt. Der Kokssammelbehälter unterhalb der Kolonne enthielt 150 kg Koks, der jedoch auch noch aus früheren Crackungen stammt. Die Crackung und Polymerisation verlief normal.

Bei einer Dickölpolymerisation mußte noch 1 % Aluminiumchlorid nachgegeben werden, da die Olefine noch geringe Mengen Wasser enthielten. Die Ausbeuten an Dicköl nach der Raffination betrugen 46,2 % und die Ausbeute an schwerem Motorenöl 49,1 %.

Ein Vergleich mit einer Motorenölpolymerisation aus dem Jahre 1939, bei der T.T.H. Olefine verwandt wurden, die ohne Wasserdampfzugabe und aus nicht raffiniertem Paraffin hergestellt waren, zeigt, daß bei der jetzigen Crackung der Wert des Viskositätsindex um 2 Einheiten höher liegt. Allerdings war die Reinheit des Paraffins 1939 noch etwas geringer als die des nicht raffinierten Produktes von 1940. Berücksichtigt man noch die Fehlerquellen der Viskositätsmessung, so ist ein besonderer Effekt in der Motorenölqualität nicht festzustellen. Es kann eher angenommen werden, daß eine Vorraffination ein besseres Fahren der Apparatur begünstigt, weil die durch die Raffination entfernten Paraffin-Verunreinigungen nicht mehr als Koks im Verdampfer auftreten können.

Anliegen:

1. Crackdaten und Crackbilanz.
2. Paraffinsiedeanalysen.
3. Gasanalyse.
4. Siedeanalyse der Olefine.
5. Betriebspolymerisationen auf schweres Motorenöl.

Handwritten signature: G. Vögel

Verteiler:

Handwritten: G. Vögel

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi	1 x
" " Pier	1 x
" Dr. Ringer	1 x ✓
" Dr. Baumeister	2 x
Ammonlabor	3 x
Norddeutsche Mineralölwerke	6 x

Anlage 1.

Betriebstemperaturen.

Temperaturen Verdampfer	370-410°
Verbindung Verdampfer-Kolonne	405-410°
Crackofen unten	492°
Crackofen, heißeste Stelle	497-500°
Verbindung Kolonne-Dephlegmator	480°
Dephlegmator unten	350°
Dephlegmator oben	120-140°
(Meßstelle 13)	

Crackbilanz.

Angeliefertes Produkt	7500 kg
Nach Raffination mit 3 %	
Aluminiumchlorid	7300 "
Raffinationsverlust 2,7 %	
Zur Crackung gelangten	7300 "
Gecracktes Paraffin	6990 "
Crackrückstand (4,2 %)	308 "
Flüssige Olefine ohne K.Turm	4625 "
Olefine aus K.Turm	198 "
Gesamtolefine	4824 "
Gas + Verlust	2168 "
Ausbeuten an Olefinen ohne K.Turm	66,16 %
" " " mit K.Turm	69 % ✓
Verhältnis Umsatz : Durchsatz	ca 24,8 %
Betriebsstunden	ca 140
Gecracktes Produkt pro Stunde	ca 50 kg
Gesamtolefine pro Stunde	ca 34,4 kg
Gasverbrauch (einschließlich mitbeheiztem Koks-Sammeltopf)	ca 19800 m ³
Wasserdampf 5-6 kg/Stunde	
zeitweise bis 13 kg/Stunde.	

Anlage 2.

Siedeanalyse 0,6 mm Dichten bei 70°

Leuna T.T.H. Paraffin	A.P.	Dichte	Fraktion - 150°	Fraktion 150-175°	Fraktion 175-200°	Fraktion 200-225°	Fraktion 225-250°	Rückstand
Lieferung 1939	115°	0,7775	-	13,6 % A.P. 103° d 0,7740	28 % A.P. 112° d 0,7701	35 % A.P. 118° d 0,7779	15,3 % A.P. 122° d 0,7867	7,1 % A.P. 121° d 0,8020
dasselbe Crackrückstand 6,5 %	103°	0,7913	23,8 % A.P. 82° d 0,7877	26,1 % A.P. 97° d 0,7892	24,6 % A.P. 107° d 0,7915	16,6 % A.P. 113° d 0,7998	4,9 % A.P. 116° d 0,8255	3,0 %
Lieferung 1940 No 6 332	117°	0,7773	-	5,1 % A.P. 104° d 0,7759	21,2 % A.P. 112° d 0,7697	53,5 % A.P. 117° d 0,7769	14,2 % A.P. 120° d 0,7834	5,5 % A.P. 125° d 0,7975
Lieferung 1940. Betriebsraffina- tion mit 3 % Aluminiumchlorid	119°	0,7739	-	5,2 % A.P. 108° d 0,7594	20 % A.P. 115° d 0,7678	51,4 % A.P. 119° 0,7734	16,9 % A.P. 122° 0,7815	6 % A.P. 129° d 0,7958
Lieferung 1940. Crackrückstand 4,2 %	107°	0,7997	6,2 % A.P. 87° d 0,7558	20,3 % A.P. 95° d 0,7690	35,8 % A.P. 106° d 0,7739	19,5 % A.P. 114° d 0,7781	15,3 % A.P. 118° d 0,7872	1,9 %

Anlage 3.

Gasanalyse vom 14.9.40

vor dem Kohleturm abgenommen.

CO ₂	=	0,00	
O ₂	=	0,00	
CO	=	0,40	
H ₂	=	1,65	
N ₂	=	0,20	
C ₂ H ₄	=	30,05	} Olefine 59,50 %
C ₃ H ₆	=	16,10	
C ₄ H ₈	=	7,20	
C ₅ H ₁₀	=	5,65	
höhere	=	0,50	
CH ₄	=	17,35	} Paraffine 38,25 %
C ₂ H ₆	=	15,00	
C ₃ H ₈	=	4,50	
C ₄ H ₁₀	=	0,85	
C ₅ H ₁₂	=	0,50	
höhere	=	0,05	

Anlage 4.

Siedeanalysen der Olefine.

Temperatur	A. Olefine für Partie 166/167	B. Olefine für Partie 170/171.
- 60°	1,5 cc	1 cc
- 80°	9 cc	5 cc
- 100°	17 cc	16 cc
- 120°	24 cc	24 cc
- 140°	32 cc	32 cc
- 160°	38 cc	39 cc
- 180°	46 cc	47 cc
- 200°	53 cc	57 cc
- 220°	63 cc	65 cc
- 240°	72 cc	75 cc
- 260°	84 cc	86 cc
- 280°	90 cc	94 cc
- 290°	94 cc	283° 97 cc
- 291°	95 cc	-
Rückstand	3,5 cc	2,5 cc
Bromzahl	36	52
Erst. Punkt	+ 20°	+ 7°
CO ₂ Vorlage	1 cc	1 cc
Original Bromzahl der Olefine	110	115

Anlage 5.BetriebspolymerisationenA. Dicköl.

Partie	166	167
Olefine Kg.	1500	1000
Verdünner Kg.	-	-
$AlCl_3$ %	3	3 + 1 %
Temperatur	35°	35°
Dauer	28 ^h	35 ^h
Bromzahl des Polymerisates	24	20
Öl nach Zentrifugieren	1290	829
Schlamm Kg.	143	123
Abdestillat	17,5 %	20 %
Dicköl vor Raffination	1063	658
Dicköl % auf Paraffin bezogen		
vor Raffination	48,9 %	45,4
nach Raffination	67,5 kg 1002	
mit 3 % Tonsil	= 46,2 %	
Viscosität E° 39°	57,80	
E° 99°	4,64	
Viscositätsindex	115	
Anilinpunkt	145	
Stockpunkt	- 39°	
Flammpunkt	278°	
Conradsentest	0,09	

Anlage 6.

Betriebspolymerisationen
B. Schweres Motorenöl.

Partie	170	171
Olefine Kg.	800	826
Verdünner Kg.	160	160
Aluminiumchlorid	4 %	4 %
Temperatur	60°	70°
Dauer	13 ^h	12 ^h
Bromzahl des Polymerisates	17	17
Öl nach Schleudern	793	781
Schlamm	125 kg	156 kg
Abdestillat	24,1 %	
Öl vor Raffination	1183 kg	
% Ausbeute auf Paraffin bezogen	50,2 %	
Ausbeute nach Raffination mit 3 Tonsil	1156 kg 49,1 %	
Viscosität 38°	31,2	
Viscosität 99°	3,21	
Viscositätsindex	117	
Anilinpunkt	139°	
Stockpunkt	- 38°	
Flammpunkt	230°	
Conradson test	0,09	

Zum Vergleich mit Leuna Paraffinerackung 1939, Partie 102:

Viscosität 38°	34,8
Viscosität 99°	3,37
Viscositätsindex	115
Flammpunkt	244°
Stockpunkt	- 37°
Anilinpunkt	139°