

3517-21

Akt: Paraffinschmieröl

30/4.03

zur Erledigung:

beantwortet:

Tätigkeitsbericht Nr. 2.Verarbeitung von Baton Rouge Petrolatum (Barisol-
Petrolatum).

gez. Grimm

Das Barisol-Petrolatum, das in der Schmierölanlage Op. 23 verarbeitet werden sollte, stammt von der Standard Oil Co. of New Jersey und war am 27.4.38 aus Baton Rouge eingetroffen. Die Eigenschaften sind in der Anlage 3 zusammengestellt. Beim Kracken des Produktes wurde das Verdampfen entsprechend den Erfahrungen, die beim Beaumont Petrolatum gemacht waren, unter Einblasen von ca. 6 % Wasserdampf vorgenommen. Infolgedessen trat das Petrolatum abgesehen von ganz geringen Mengen in Dampfform in die Kolonne ein und das Kracken in flüssiger Phase, das beim Beaumont Petrolatum zu minderwertigen Krackprodukten und starker Koksbildung geführt hatte, unterblieb. Die Bromzahl, die, wie im ersten Bericht ausgeführt wurde, ein Maß für den Grad der Krackung darstellt, lag an allen Tagen bei 120 und betrug bei den gut durchgemischten Gesamtolefinen 128,4. Die Polymerisationen lieferten Motoren- bzw. Zylinderöl in höheren Ausbeuten wie beim Beaumont-Petrolatum.

In einer ersten Periode wurden 8,6 t Barisol-Petrolatum gekrackt, wobei flüssige Olefine in einer Ausbeute von 72,8 % anfielen; siehe Anlage 1.

Koks hatte sich in erheblich geringerem Maß als beim Beaumont-Petrolatum abgeschieden. Verdampfer und Dom waren frei, im Dephlegmator fand sich nur eine kleine Menge und nur unten in der Klotte der Kolonne hatte sich eine kokshaltige halb feste Masse angesammelt, die 17 kg unumgesetztes Petrolatum und 33 kg feste unlösliche Bestandteile enthielt. Das Abstellen der Apparatur war nur erfolgt, um einen klaren Vergleich mit den Verhältnissen beim Verarbeiten von Beaumont-Petrolatum ziehen zu können, da bei diesem

wie aus dem 1. Tätigkeitsbericht zu ersehen ist, die einzelnen Krackperioden auch mit 8,5 t durchgeführt waren.

Die Krackung wurde durch Laborpolymerisationen kontrolliert, sie verlief gleichmäßig und normal. Eine Großpolymerisation (Pol. Nr. 61) auf schweres Motorenöl lieferte 50,1 % Schmieröl mit 3,66 E° bei 99° und 45,4 E° bei 38°, entsprechend einem VJ von 108; siehe Anlage 2. Leider war auch in diesem Fall das aus dem Schlamm erhaltene Zylinderöl zu dick (13,6 E° bei 100°C, Fl.P. = 311°).

Um die im unteren Teil der Kolonne abgeschiedenen Koksmengen noch zu verringern, sollte eine zweite Krackung vorgenommen werden, bei der in diesen Teil Wasserdampf eingeblasen wurde, um so herübergerissene flüssige Anteile verdampfen zu können. Gleichzeitig wurde die Kracktemperatur in der Kolonne von 516° auf 506° herabgesetzt, damit die Spaltung schonender erfolgen konnte, als beim ersten Mal.

Das Einblasen des Wasserdampfs war verfehlt. Der Dampf, der mit 120° in die Apparatur trat, kühlte die Petrolatumdämpfe, die eine Temperatur von etwa 420° hatten, zu stark ab, so daß ein Teil verflüssigt wurde und sich unten in der Kalotte ansammelte und hier nun wieder die gleichen störenden Erscheinungen verursachte, wie sie beim Beaumont-Petrolatum aufgetreten waren. Als die Einführung des Dampfes in die Kolonne unterbrochen wurde, stellte sich in einigen Stunden wieder ein normaler Zustand ein, und das Petrolatum ließ sich in gleicher Weise kracken wie vorher. Um Zeit zu ersparen wurde in der zweiten Periode auf längeres Kracken verzichtet, da nach dem Abstellen des Kolonnendampfes die Bedingungen die gleichen waren wie in der ersten Periode und neue Ergebnisse nicht mehr zu erwarten waren. Eine Bilanz über diese 2. Periode wurde nicht aufgenommen. Nach dem Öffnen der Kolonne zeigte sich eine starke Koksabscheidung in der Kalotte, die durch das Kracken des Petrolatums in flüssiger Phase bedingt war.

Es wurden 2 Polymerisationen mit den Olefinen aus dem verarbeiteten Petrolatum ausgeführt und zwar eine aus der ersten Periode.

auf Motorenöl (Pol.61) und die andere aus der zweiten Periode auf Heißdampfzylinderöl (Pol.62); Ergebnisse siehe Anlage 2.

Labor-Polymerisationen mit flüssigen Olefinen ohne Kohleturm-Olefine führten wohl zu etwas besseren Produkten wie unter Mitverwendung der letzteren. Doch war die Verbesserung nicht so bedeutend daß man bei der dringlichen Notwendigkeit Sweater Oil, Crude Scale Wax und High Slack Wax zu verarbeiten noch Zeit an eine Großpolymerisation wenden wollte. Sollte später doch noch der Wunsch nach einer solchen geäußert werden, so sind für diesen Fall 1000 kg Olefine zurückbehalten worden.

Baumert

Anlage I, II und III.

Verteiler:

Herrn Dir.Dr.Müller-Cunradi,
" " " Pier,
Ammoniaklabor. (4 Ex.),
Herrn Dr.Ringer (2 Ex.),
" " Langheinrich, Berlin,
D.A.P.G. (3 Ex.),
Deutsche Vakuum Öl A.G. (3 Ex.)

Anlage I.

Datum	Petrolatum Durchsatz	Petrolatum Umsatz	Temperatur Verdampfer	Temperatur Kolonne	Olefine fl. Produkte	Bromzahl
21/22.VII.	3634 kg	2778 kg	412°	516°	1048 kg	118
22/23.VII.	4944 kg		410°	514 - 518°	1047 kg	121
23/24.VII.	4516 kg	1329 kg	408 - 411°	516°	952 kg	119
24/25.VII.	5754 kg	1557 kg	411°	516°	1108 kg	125
25/26.VII.	5240 kg	1439 kg	405 - 409°	512 - 517°	974 kg	118
26/27.VII.	5515 kg	1497 kg	402 - 408°	511 - 516°	1017 kg	119
					6146 kg ^{x)}	
x) Abzug von 246 kg Wasser = 5900 kg Olefine.						

Gesamtmenge Petrolatum, gecrackt = 8600 kg

Flüssige Olefine = 5900 kg

Flüssige Olefine aus

Kohleturm = 364 kg

Gesamtolefine = 6264 kg

Ausbeute an " " = 72,8 %

Gas + Verlust = 27,2 %³

Kraftgasverbrauch = 21600 m³

Befund der Apparatur: Im Verdampfer kein Koka.

Im unteren Teil der Kolonne 52 kg kokshaltiges Produkt, hiervon
sind 35 % in Benzol löslich.

Anlage II.

Polymerisationen mit Olefinen aus Barisol Petrolatum in Op.23.

Part.	Olefine. kg	Vorlauf kg	AlCl ₃ %	Verarbei- tet auf	°C	Dauer Std.	Ausbeute kg	zur De- still.kg	Abdestil- lat %	Gelausbeute		Viscos. b.38°C	Viscos. b.99°C	Viscos. b.100°C	V.J.	Flamm- punkt °C	A.P. °C	Stock- punkt °C
61	1000	200	5	Mot.	60	16	970	949	27,7	686	50,1	45,4E°	3,66E°	-	108	228	128	-33
62	1000	200	6	Zyl.	60	16	1092	1092	51,5	530	38,6	-	-	8,5E°	-	321	-	-

Anlage III.

Petrolatum. Sandung v. 27.IV.38.

Dichte bei 20°	0,8900 (geschmolzen und wieder erstarrt)
" " 65°	0,8134
Ölgehalt	31,3 %
Schmelzpunkt	63,2 °C
Anilinpunkt	129/130°.

Fraktionierte Destillation bei 0,1 mm Hg.

Beginn 138,0°					
bis 190°	:	25 %;	scheinbares mittler.Mol.Gew.	378	
" 202°	:	50 %;	" " " "	396	
" 221°	:	75 %;	" " " "	458	
" 240°	:	97 %;	" " " "	458	
Rückstand		3 %.			-

3517-22

H. Ringer & Dr. H.

30/4.03

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

11. Juli 1938/Dr. Htm/Si

Akt: Paraffinschmieröl
zur Erledigung
beantwortet:

Kracken von Beaumont Petrolatum und Verarbeiten der Krack-
produkte in der Versuchsanlage Op. 23 im Juni 1938.

Das in der Versuchsanlage Op. 23 zur Verarbeitung kommende Petrolatum war von der Deutschen Vakuum Öl Aktiengesellschaft, Hamburg, geliefert worden und stammte von der Magnolia in Beaumont (USA). Bevor das Produkt in großem Maßstabe verarbeitet wurde, waren im Laboratorium Kleinversuche angestellt worden, die folgendes Bild ergaben: Die Krackung erfolgte leicht bei einer Temperatur, die etwas höher gewählt war als bei Weichparaffin, nämlich 525° gegenüber 515° ; der Gasanfall betrug 32%, das Verhältnis Umsatz zu Durchsatz 25-27%. Die Polymerisationen im Labor. führten bei einer Durchschnittsausbeute von 44,5% zu schweren Motorenölen mit Viskositäten von 3,1 bis 3,4 bei 99° und einem V.I. von 105 bis 110. Bei einem Versuch, bei dem die über 200° siedenden Anteile der Olefine polymerisiert waren, erhielt man mit 46,4% Ausbeute ein Öl mit einem V.I. von 115. Krackungen mit dem gleichen Petrolatum, die im Labor. bei niedrigerer Temperatur (495°) durchgeführt waren, ergaben bei einem Gasanfall von 31% und einem Umsatz von 21% Olefine, aus denen mit 49,2% Ausbeute ein schweres Motorenöl mit einem V.I. von 111 erhalten wurde.

Diese als letzte durchgeführten Versuche legten den Gedanken nahe, das Produkt auch in der großen Versuchsanlage Op. 23 möglichst schonend zu behandeln, d.h. bei möglichst niedrigen Temperaturen zu verdampfen und zu kracken (Großversuch 2. - 4.6.38, 7. - 11.6.38, siehe Anlage 1). Bald zeigte sich aber, daß die zuerst gewählten Temperaturen, 365° im Verdampfer und 470° in der Kolonne, zu niedrig waren. Das Produkt destillierte nicht vollständig vom Verdampfer in die Kolonne, sondern gelangte zum Teil flüssig in diese. Die Krackung erfolgte teilweise in gasförmiger, teilweise in flüssiger Phase, was aus der zu niedrigen Bromzahl der flüssigen Krackprodukte zu erkennen war. Die zu niedrige Bromzahl wird dadurch verursacht, daß beim Kracken in flüssi-

ger Phase die gesättigten Kohlenwasserstoffanteile, die beim Kracken in der Gasphase als Methan, Äthan und Propan anfallen, sich über die ganze homologe Reihe bis in die höchsten Zylinder gleichmäßig verteilen. Durch systematische Temperatur-Steigerung gelang es, die Bromzahl der flüssigen Krackprodukte zu erhöhen, ohne jedoch die Zahlen zu erreichen, die bei Paraffinkrackungen gemessen werden (vgl. hierzu Tabelle 1).

Tabelle 1

Datum	Temperatur Verdampfer	Temperatur Kolonne	Bromzahl der flüss. Olefine	Ölaus- beute %	V.I.
2./3.6.38	360 - 364°	470	78	22,7	70
3./4.6.38	370°	475	80	27,2	76
7./8.6.38	394°	502	95	30,1	89
8./9.6.38	396°	502	97	-	-
9./10.6.38	400°	515	101	33,9	102
10./11.6.38	406°	510	99	-	-

Es wurde infolgedessen nach einem Gesamtumsatz von ungefähr 8,5 t abgestellt und die Apparatur geöffnet. Der Verdampfer war frei von Koks, im Dom, im unteren Teil der Kolonne, sowie im Dephlegmator waren erhebliche Mengen Koks - insgesamt 300 kg - zu finden. Dieses war umso unerwarteter, als im Laboratorium, selbst bei Krackperioden von 4 Wochen Dauer, keine nennenswerten Koksabscheidungen aufgetreten waren. Allerdings wird im Labor. durch die andersartige Anordnung in der Apparatur ein Kracken in flüssiger Phase ganz oder doch größtenteils vermieden. Versuche, die Siedegrenzen des Petrolatums bei gewöhnlichem Druck zu bestimmen, ergaben, daß die Siedetemperatur bei diesem Produkt oberhalb der Kracktemperatur in flüssiger Phase liegt (siehe hierzu Tabelle 2).

Tabelle 2

Destillation von Petrolatum-Baumont im Kupferkolben.

Anilinpunkt des Ausgangsproduktes 133°

Einwage 2300 g

bei gewöhnlichem Druck

Temperatur Kolbeninhalt	Temperatur Übergang	Überdestillierte Menge in g	Anilinpunkt	Bromzahl
392°	167°	Beginn	-	
416°	324°	213 g	82	35 - 50
420°	331°	399 g	87	
425°	337°	388 g	90	
429°	332°	329 g	92	
430°	339°	337 g	89	
439°	312°	362 g	84	

In der mit fester Kohlensäure gekühlten Vorlage 57 g Olefine mit Bromzahl 125.

Destillationsrückstand 28 g.

Destillation von Baumont-Petrolatum im Kupferkolben.

Mit erhitztem Stickstoff destilliert. Anilinpunkt des Ausgangsproduktes 133°

Temperatur Kolben innen	Überdestillierte Menge	Anilinpunkt	Bromzahl	Einwage 420 g
bis 428°	142 g	108°	13	Bei 325° des 1. Tropfen
435°	57 g	101°	30	
445°	69 g	101°	29	
442°	62 g	100°	25	

Rückstand 10 g (schwarz, zähe)

Verlust durch

Ablassen mit Stickstoff 80g.

Weckardestillation von Baumont-Petrolatum.

Einwage 1000 g

Vacuum 5 - 6

mm

Beginn bei 230°

bis 350°

350 - 375°

375 - 460°

Rückstand

400 g

169 g

300 g

95 g

Anilinpunkt

122°

" 129°

" 129°

keine Bromzahlen

(Weichasphaltgehalt 24 %)

In der mit fester Kohlensäure gekühlten Vorlage

8 g Olefine, Bromzahl 40

Wird die Destillation in Gegenwart von inerten Gasen oder Wasserdampf vorgenommen oder als Wecker-Destillation im Vakuum mit Wasserdampf durchgeführt, so wird die Krackung in flüssiger Phase weitgehend zurückgedrängt. Als Kriterium für das Maß der Veränderung, die das Petrolatum in den einzelnen Versuchen erleidet, gilt das Absinken des Anilinpunktes. Je stärker dieser auftritt, umso stärker ist das Petrolatum in flüssiger Phase gekrackt.

Es bestand für weitere erfolgreiche Durchführung der Krackversuche mit Beaumont-Petrolatum in Op. 23 die Notwendigkeit, das Kracken in flüssiger Phase ganz oder doch weitgehend zurückzudrängen. Als einzig möglicher Weg hierzu erschien das Einblasen von inerten Gasen oder Wasserdampf in den Verdampfer, um so den Dampfdruck des Petrolatums herabzusetzen.^{x)} Es wurde Wasserdampf gewählt, von dem gewichtsmäßig 5-6%, berechnet auf zu verdampfendes Petrolatum, eingeblasen wurden. (Großversuch 23.-28. Juni, Anlage 1). Die Erwartungen, die an diese Abänderung des Verdampfens geknüpft waren, wurden zum Teil erfüllt. Die Bromzahl der flüssigen Olefine stieg, und als nach Krackung von 8,5 t Petrolatum die Apparatur abgestellt und geöffnet wurde, wurde im Dom, in dem unteren Teil der Kolonne, sowie im Dephlegmator nur die Hälfte an Koks gefunden wie beim ersten Mal. Für die nächste Krackperiode, die mit Barisol-Petrolatum von der Standard Oil Comp. of New Jersey durchgeführt werden soll, sind weitere Dampf-Einblasestellen am Verdampfer und auch in der Kolonne angebracht, so daß die Möglichkeit einer noch schonenderen Verdampfung und Krackung besteht.

Durch Kontroll-Polymerisationen wurde dauernd der Ablauf der Krackung kontrolliert. Aus Kolonne 4 u. 5 der Tabelle 1 ist ersichtlich, inwieweit ungenügend durchgeführte Krackungen den Wert der Polymerisationsprodukte herabsetzen. Durch zahlreiche Reihenversuche wurden dann die günstigsten Bedingungen festgelegt und entsprechende Polymerisationen mit den Olefinen, die durch Kracken in Gegenwart von Wasserdampf erhalten waren, durchgeführt (4 Großpolymerisationen in Op. 23, siehe Anlage 2). Die Ausbeuten liegen mit 48% und 45% bei schwerem Motorenöl und 40,9% bei Zylinderöl unter den aus Paraffin erhaltenen (52,5% Motorenöl, 49% Zylinderöl). Auch der V.I. der Motorenöle ist geringer, 103 bzw. 100 gegen 120. Über die Eignung der Motoren-

x) Verdampfen im Vakuum, was an sich das Produkt am meisten schont, kann in der bestehenden Apparatur nicht durchgeführt werden.

Öle müssen Probelaufe auf dem Prüfstand entscheiden.

Ein Großpolymerisationsversuch wurde auf Autoöl verarbeitet, wobei in einer Ausbeute von 59,6% ein Öl anfiel mit einer Viskosität von 21,5 E° bei 38°C, 2,28 E° bei 99°C entsprechend einem V.I. von 93.

Anlage I und II

Verteiler:

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi

" Dir. Dr. Pier

Ammoniaklabor. (4 Ex.)

Herrn Dr. Ringer (2 Ex.)

" Dr. Langheinrich, Berlin

D.A.P.G. (3 Ex.)

Deutsche Vakuum Öl A.G. (3 Ex.)

Anlage I

Krackperiode I

2.6. - 10.6.

Krackung ohne Wasserdampf

Datum	Petrolatum - Durchsatz	Petrolatum - Umsatz	Temp. Verdampfer	Temp. Kolonne	Olefine (flüss. Prod.)	Bromzahl
2./3.6.38	5100 kg	1145 kg	360-364°	470°	883 kg	70
3./4.6.38	6870 kg	-	370°	475°	535 kg	80
4./7.6.38	auf Kreislauf umgestellt	-	-	-	-	-
7./8.6.38	5440 kg	-	394°	502°	875 kg	95
8./9.6.38	6357 kg	1373 kg	396°	502°	1105 kg	97
9./10.6.38	5920 kg	1916 kg	400°	515°	1289 kg	101
10./11.6.38	6270 kg	1521 kg	406°	510°	1095 kg	99

Gesamtmenge Petrolatum gekrackt	8349 kg
Flüssige Olefine	5782 kg
" " aus Anfahrperiode	77 kg 6056 kg
" " " kohleturm	197 kg
Gesamtolefine	6056 kg
Ausbeute an Gesamtolefinen	72,5%
Gas + Verlust	27,5
Kraftgasverbrauch:	18 740 m ³

Befund der Apparatur: Im Verdampfer kaum Koksansatz.
 Im Dom, im unteren Teil der Kolonne und im Dephlegmator 300 kg voluminöser Koks.

Krackperiode II

22.6. - 28.6.

Krackung in Gegenwart von Wasserdampf

Datum	Petrolaturn-Durchsatz	Petrolaturn-Umsatz	Temp. Verdampfer	Temp. Kolonne	Olefine (flüss. Prod.)	Bromzahl
22./23.6.38	4065 kg	-	400°	512°	766 kg	105
23./24.6.38	5341 kg	1433 kg	414°	516°	1069 kg	116
24./25.6.38	5557 kg	1643 kg	412°	520°	1078 kg	116
25./26.6.38	5470 kg	1545 kg	412°	516°	1023 kg	114
26./27.6.38	5263 kg	1294 kg	413°	515°	916 kg	114
27./28.6.38	4928 kg	1434 kg	414°	516°	953 kg	114

Gesamtmenge Petrolatum gekrackt (Wägung)

8439 kg

Flüssige Olefine

5805 kg

" " aus Anfahrperiode

45 kg

" " Kohletürmen

374 kg

6224 kg

Gesamtolefine

6224 kg

Ausbeute an Gesamtolefinen

73,7 %

Gas + Verlust

26,26

Kraftgasverbrauch

20 200 m³

Befund der Apparatur:

Im Verdampfer kein Koksansatz.

Im Dom, im unteren Teil der Kolonne und im Beflegmator 170 kg dichter Koks.

Anlage II

Polymerisation in Op. 23 mit Olefinen aus Beaumont Petroleum.

[illegible]