

3517

30/4.03

(B) Operation of Synthetic Lubes
at Rhénania / Harburg

Rhenania Öl / Erf. Lüttow

3517-23

30/4.05

21.9.42
Dr.Tr/Bt.

Aktennotiz

über eine Besprechung betr. Erfahrungsaustausch Rhenania
am 17.9.42 in Berlin

Anwesend die Herren: { Dr.Lüttgemeier
Prof.Dr.Zerbe
Dr.Stegemann (Rhenania)
Dr.Knudsen (Vacuum)
Dr.Hartmann (Norddeutsche Mineral-
ölwerke)
Dr.Baumeister (Oppau)
{ Dr.Ringer
Dr.Treuge (I.G.Berlin)

Zu Beginn wurde mit den Herren der Rhenania und Herrn Dr.Knudsen folgendes abgesprochen:

Die Rhenania liefert 1 Fass Zylinderölgatsch sowie 1 Fass Mischgatsch an Hochdruckversuche Ludwigshafen z.H.v.Herrn Dr.Peters zur weiteren Untersuchung.

Ebenso will Herr Dr.Knudsen dafür Sorge tragen, dass an die gleiche Stelle 1 Fass des in Bremen verarbeiteten Paraffins aus Nienhagener Rückstandsöl (Ölgehalt nach Butanon-Methode 8 - 10 %, Schmelzpunkt ungefähr 55 °) geliefert wird. Weiterhin soll auch das Werk Kolzin der Vacuum 1 Fass ihres Paraffins aus ostmärkischen Rückstandsölen zur Verfügung stellen.

Es sollen dann den Hochdruckversuchen Ludwigshafen auch Mineralölparaffine aus folgenden paraffinverarbeitenden Werken zugeleitet werden:

Rhenania - Harburg -
Misburg -
Lützkendorf -
Schulau -
Dollbergen -
Wilhelmsburg -
Salzbergen -
Emmerich -
Pechelbronn -
Pressburg -
Trzebinia -
Oderfurt -
Espenhein (Braunkohlenparaffin)

Waldshausen -
Wesel -
Ludwigshafen -

I. Krackung.

a) Oppau.

Dr. Baumeister gab zunächst ein Schema mit genauer Temperaturverteilung der Oppauer Arbeitsweise zur Paraffinkrackung (s. Anlage).

Die Strömungsgeschwindigkeiten sind folgende:

Verdampferaustritt:	6 m/sec.
Kolonne:	15 cm/sec.
Verweilzeit in der Kolonne:	30-35 Sek.
Der Umsatz liegt zwischen	20-25 %

Die gesamte Apparatur arbeitet drucklos.

b) Rhenania.

Dr. Stegemann gab eine Übersicht über das Krackverfahren der Rhenania. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Oppauer Fahrweise besteht darin, dass das Produkt unter 2-3 at. bei 440-450 ° verdampft wird und dann zunächst in einen grösseren, mit Prallblechen ausgestatteten Abscheider gelangt, in dem die unverdampfbaren Anteile abgetrennt werden. Danach tritt das dampfförmige Paraffin in einen Röhrenofen, der als Strahlungsofen mit Gasfeuerung arbeitet. Die Temperatur im Ofen beträgt 540-580 °, der Druck 1-2 at., die Verweilzeit etwa 5 Sek..

Während Oppau normalerweise ohne Zusatz von Wasserdampf arbeitet, werden bei der Rhenania zwischen 20 und 50 % Wasserdampf, bezogen auf Frischspeisung, im Verdampfer zugesetzt.

Aus dem Ofen gelangt das Krackprodukt nach Quenchen mit Wasser in einen zweiten Abscheider, in dem sich pechartige Substanzen absetzen, die verworfen werden. Dann tritt das Krackprodukt in den Dephlegmator, aus dem die dort abgeschiedenen Rückstände in die Krackung zurückgeführt werden.

c) Pölitze.

Dr. Hartmann berichtete kurz über die Pölitzer Arbeitsweise, die im allgemeinen die gleiche ist wie in Oppau. Unterschiede bestehen in der Gewinnung der leichteren Olefine aus dem Krackgas, die in Oppau durch Adsorption in Kohletürmen, in Pölitze dagegen

durch Extraktion in Rieseltürmen erfolgt.

Auch die Verweilzeit in der Kolonne ist etwas kürzer als in Oppau, nämlich ca. 22-30 Sek.

Die Möglichkeit des Quenchens hinter dem Ofen ist vorgesehen, jedoch noch nicht angewendet worden, da bisher noch keine Koks- oder Pechabscheidungen im Dephlegmator beobachtet wurden.

Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Fahrweisen in Pölitz und Harburg sind demnach folgende:

- 1) Druck: Oppau und Pölitz drucklos, Rhenania 1-2 at.i.d.Kolonne.
- 2) Verweilzeit und Temperatur: Rhenania kürzere Verweilzeit und höhere Temperaturen.

Bezüglich Punkt 1 besteht Einigung darüber, das in der Gasphase gekrackt werden muss. Es spielt dann nach Ansicht von Pölitz und Rhenania keine Rolle, ob ein geringer Druck angewendet wird oder nicht. Die eingehende Klärung des Druckeinflusses wird deshalb als nicht vordringlich angesehen, soll jedoch auf längere Sicht ebenfalls näher untersucht werden.

Bezüglich Punkt 2 sollen in nächster Zeit von Dr.Baumeister Versuche über den Einfluss der Verweilzeit und der Temperatur vorgenommen werden.

Von der Rhenania wird ferner der Einfluss des Wasserdampfes (z.B. auf die Koksbildung) mit ihrem Paraffin aus Spindelöl studiert werden.

Auch die Frage der Abhängigkeit von Umsatz und Vergasung, die noch nicht genügend beantwortet werden konnte, soll eingehender innerhalb der Grenze 15 und 30 % Umsatz untersucht werden.

Damit Rhenania in die Lage versetzt wird, das Pölitzer Produkt fahren zu können, wird Pölitz 500 kg bzw. 1 Kesselwagen ihres Produktes der Rhenania zur Verfügung stellen. Umgekehrt gibt die Rhenania eine ausreichende Menge ihres Mischgatsches an Herrn Dr.Baumeister.

II. Polymerisation.

a) Oppau.

Dr.Baumeister berichtete über die Herstellung von Bright-Stock- und Motoren-Öl.

Bei der Herstellung von Bright-Stock-Öl wird mit 4-6 % AlCl_3 etwa 16 Stunden bei 30 - 35 ° polymerisiert. Die Polymerisationszeit wird in manchen Fällen um 2 Stunden bei 60 ° erhöht. Der grösste Teil des Schlammes wird nach dem Absitzenlassen am Boden abgezogen, der Rest in der Schlamm Schleuder entfernt. Danach gelangt das Produkt in den Zersetzungskessel und wird mit Wasser bei 90 ° behandelt. Nach Abtrennung des Wassers und zweimaligem Nachwaschen in Lavalzentrifugen wird das Vorlauföl destillativ abgetrennt.

Bei der Herstellung von Motorenöl wird mit Verdünner gearbeitet.

b) Pölitze.

Pölitze erzielt im Betrieb wesentlich schlechtere Ausbeuten an Dicköl als im Laboratorium, was einerseits durch eine grössere Menge Vorlauföl, andererseits durch höhere Schlamm bildung gekennzeichnet ist. Die grosse Vorlauffraktion kann ihre Ursache entweder in einer schlechteren Durchmischung (Hoesch-Rührer) oder in einer stellenweisen Überhitzung (Rückbildung niedriger Polymerisate) haben.

Die Ausbeute an Rohpolymerisat beträgt in Pölitze ca. 85 %. Von hundert Teilen Rohpolymerisat werden 47 % abdestilliert.

c) Rhenania.

Rhenania erhält bei der Polymerisation eine Ausbeute an Rohpolymerisat von 88 - 93 %. Aus hundert Teilen Rohpolymerisat werden ca. 37 % abdestilliert. Oppau (Dr. Baumeister) fand bei den Rhenaniaölen ganz wesentlich niedrigere Vorlaufölmengen in der Grössenordnung von etwa 9 - 10 %.

Die Polymerisation der Rhenania-Olefine in Oppau mit 5 % AlCl_3 ergab folgende Ausbeuten und Eigenschaften:

Schlamm:	11 % (ohne AlCl_3)	
Rohpolymerisat:	88,6 %	
gewaschen:	80,6	
Dicköl:	70 % ($E_{99} = 7,5$)	
Vorlauf bis 170 °	= 6 %	} 9,5 %
" 170-225 °	= 3,5 %	

Conradson-Test: 0,48

Beim Arbeiten auf ein Dicköl von der Viskosität $E_{99} = 5,9$ beträgt der Vorlauf sogar nur 6 %, da die Fraktion 170 - 225 ° noch in das Dicköl hineinkommt. Der Conradson-Test dieses Öles ist 0,4.

Es ergaben sich aus dem Vergleich beider Verfahren folgende Fragen:

- 1) auf welche Weise kann die Schlammmenge reduziert werden?
- 2) Wie kann die Polymerisation verbessert werden? (bessere Durchmischung, gleichmässige Temperaturverteilung).

Zu der ersten Frage ist zu sagen, dass sich der Einfluss v. Verdünner im Laboratorium (~~Rhenania~~) bisher stets ungünstig auf die Ausbeute ausgewirkt hat.

Es wird vorgeschlagen, sowohl bei Rhenania wie in Pölitz Polymerisationsversuche mit einigen Prozenten (z.B. 2-3 %) Naphthalin auszuführen und die so erhaltenen Produkte, motorisch belegt, dem RLM zu bemustern.

Frage

Olefine + Crackgas

x 160°

Kühler

Dephlegmator

350°

470°

Heizgas
Ausgang

x 482°

Crackofen

x 494°

Heizgas
Leitung

Heizgas 615°
Eingang

x 502°

450°
Paraffin-
Eingang

Abscheider

450°

Heizgas

~ 460°

x 440°

x 420°

x 390°

Verdampfer

Paraffineingang
150°

3517-24

30/4.03

Aktennotiz

P1-Schmieröl Rhenania - 777
siehe Th.

über eine Besprechung am 15.9.42 in Oppau.

Anwesend: die Herren Prof.Dr.Zerbe
Dr.Hofmann

Rhenania

Dr.Wietzel
Dr.Böhme
Dr.Müller
Dr.Baumeister
4 weitere Herren

Oppau

Dr.Treuge

Berlin

Die Aussprache hatte den Zweck, die analytischen Bestimmungsverfahren, wie sie von der Rhenania und der I.G. angewendet werden, zu vergleichen und auf Grund der bisherigen Erfahrungen ein gemeinsames Versuchsprogramm aufzustellen.

I. Paraffin-Bestimmungsmethoden.

Während bei der I.G. auf Grund einer derzeitigen internen Abmachung im allgemeinen die Butanon-Methode zur Anwendung kommt, benutzt die Rhenania die Benzol-Aceton-Methode. Dabei geht die Rhenania so vor, daß die Entparaffinierung anhand des Brechungsindex verfolgt wird. Der Brechungsindex fällt zunächst und steigt dann plötzlich wieder an, was ein Beweis dafür ist, daß nicht paraffinische Bestandteile (aromatische und naphthenische Produkte) mitausgefällt werden. Auf diese Weise erreicht die Rhenania eine gewisse Trennung in "Reinparaffin" (n- und iso-) und Öl, d.h., aromatische und naphthenische Bestandteile. Über die Verteilung der n- und iso-Kohlenwasserstoffe im Reinparaffin kann die Rhenania zunächst noch keine Aussagen machen.

II.

Die Eignung eines Paraffins für die Schmierölsynthese wird in Oppau durch Bestimmung des Anilinpunktes und der Dichte in den Fraktionen geprüft (Dr.Baumeister). Durch Vergleich verschiedener Proben wurde schließlich von Oppau die Norm aufgestellt, daß der A.P. des Ausgangsmaterials nicht unter 117° und die Dichte bei 70° nicht über 0,785-0,790 liegen soll. Ein Vergleich des Rhenania-Paraffins mit einem TTH-Paraffin ergab folgende Werte:

I. Rhenania

II. TTH

Fraktion 0,6 mm	Menge %	A.P.	d ₇₀	Fraktion 0,6 mm	Menge %	A.P.	d ₇₀
90-175	17,3	99	0,792				
175-200	12,1	109	0,790	175-200	20	115	0,767
200-225	14,5	113	0,795	200-225	51,4	119	0,773
225-275	35,2	119	0,810	225-250		122	0,781
275-300	13,7	126	0,826				
über 300	7	130	0,845				

Der Anilinpunkt des gesamten Rhenania-Paraffins betrug 115,5, d_{20}^{20} 0,903. Im Vergleich zum TTH-Paraffin war also nach Ansicht von Oppau und unter Zugrundelegung der Bestimmung vom A.P. und Dichte in den Fraktionen das Rhenania-Paraffin für die Schmierölsynthese weniger geeignet.

III. Zusammensetzung des Paraffins.

Die Rhenania arbeitet nach der Waterman'schen Ringanalyse, wobei sie sich bewußt ist, daß den dabei erhaltenen Werten eine absolute Richtigkeit nicht zukommt, sondern daß es sich lediglich um Vergleichszahlen handelt. Eine Analyse des Mischgates, wie er in Harburg eingesetzt wird, ergab folgende prozentuale Verteilung des Kohlenstoffs:

Nach Waterman :	Aromaten	1,4%
	Napthene	10,7%
	Paraffin	87,9%

In Oppau wird der Grad der Verzweigung im Paraffin mit Hilfe der abgeänderten Schaarschmidt'schen Methode Dr. Leithe bestimmt. Dabei ist nach Mitteilung der Oppauer Herren besonders darauf zu achten, daß stets frisch destilliertes $SbCl_5$ zur Anwendung kommt, da bei längerem Stehen, besonders unter der Einwirkung des Lichts, eine Zersetzung in $SbCl_3$ und Chlor erfolgt.

Bezüglich der Olefinbestimmung im Paraffin gehen die Ansichten von Oppau und Rhenania ziemlich auseinander. Während in Oppau im allgemeinen nach der Höchster Methode (modifizierte(?) Kaufmann'sche Methode) gearbeitet wird, benutzt die Rhenania die Methode nach McIlhiney. Ein Vergleich der verschiedenen Methoden, der in Oppau durchgeführt wurde (s. Anlage) zeigt, daß die Methode nach Höchst, Klein, McIlhiney und die Bestimmung der Jodrhodanzahl gut übereinstimmende Werte ergab (mit den Olefinen der Rhenania und den Olefinen aus TTH-Paraffinen), während die nach Winkler und Hanus gewonnenen Ergebnisse zu hoch liegen. Nach Mitteilung der Rhenania liegt die von ihr bestimmte Jodzahl wesentlich niedriger als die von Oppau. [nach McIlh. (120 gegenüber 181). Erstaunlich ist der niedrige Wert der Hydrierjodzahl mit PtO_2 in Eisessig, da nach dieser Methode auch die Aromaten miterfaßt werden müssen. Eine Vergiftung des Katalysators durch geringe Schwefelspuren schien nicht eingetreten zu sein, da nachträglich zugesetztes Diisobutylen vollständig aufhydriert wurde. Es könnte jedoch sein, daß eine selektive Vergiftung des PtO_2 eingetreten war derart, daß der Katalysator nur noch die Olefine, nicht aber die Aromaten hydrieren konnte. Es müßte also nachträglich eine aromatische Verbindung der Hydrierflüssigkeit zugesetzt und festgestellt werden, ob diese noch hydriert wird.

Während Oppau (Dr. Baumeister) bei den Schmierölpolymerisaten stets noch Bromzahlen in der Größenordnung von etwa 18 feststellen konnte (Winkler-Methode), findet die Rhenania sowohl bei natürlichen wie auch bei synthetischen Ölen stets eine Bromzahl von 0 (McIlhiney).

IV.

Die Bestimmung der Paraffine im gekrackten Produkt kann mit Hilfe der Oppauer Handmethode erfolgen: Fraktionierte Destillation, im Destillat, Bestimmung der Jodzahl und des Molgewichts.

Von Dr. Böhme wurde eine Destillationsmethode entwickelt, bei der in einer etwa 2m hohen Kolonne von 30-40 theoretischen Böden, mit Fischer-Ringen (Silberdrahtringe) gefüllt, Paraffin im Bereich von C₁₀- C₂₂ auseinanderdestilliert werden konnte. Die einzelnen Paraffine wurden durch Erstarrungspunkt, Dichte und Brechungsindex gekennzeichnet. Für eine Bestimmung der Paraffine in den Krackolefinen dürfte diese Methode nicht geeignet sein, da sie zu lange Destillationszeit erfordert, wodurch eine Polymerisation der Olefine sehr wahrscheinlich wird. Es könnte jedoch eine etwa 40-50 cm lange Kolonne, ebenfalls mit Fischer-Ringen gefüllt, zur Anwendung kommen (Dr.Böhme).

Analytisches Programm.

1. Paraffinbestimmung.

Die bei I.G. und Rhenania angewendeten Methoden sollen ausgetauscht werden. In dem "Reinparaffin" nach der Entparaffinierungsmethode mit Benzol-Aceton soll die Struktur nach folgenden Methoden bestimmt werden:

- a) Schaarschmidt (I.G.)
- b) Gross und Grodde
- c) Destillationsmethode nach Böhme
in einer 40-50 cm langen Kolonne mit
Fischerringen.

~~Für diese Versuche werden von der Rhenania 50 kg rumänisches Reinparaffin zur Verfügung gestellt. Mit dem gleichen Produkt soll auch nochmals die Oppauer konventionelle Eignungsbestimmung der Paraffine zur Schmierölsynthese mit Hilfe von A.P. und Dichte nachgeprüft werden.~~

2. Versuche mit Spaltdestillat (1197) der Rhenania.

- a) Bestimmung der Jodzahl nach: McIlhiney
Kaufmann - Höchst
Hydrierjodzahl
- b) Bestimmung der Paraffine im gekrackten Produkt
durch Destillation (bis 150° ohne Vacuum, darüber
bis etwa 350° bei 10 mm im Stickstoffstrom),
ca. 20-30 Fraktionen abnehmen, Bestimmung des
Molgewichts und der Jodzahl in jeder Fraktion.
Die Molgewichtsbestimmung soll im Benzol nach
Beckmann ausgeführt werden, die Jodzahl nach
Kaufmann - Höchst.

3. Rhenania gibt Erfahrungen über die Ringanalyse nach Waterman.

Diese Versuche werden mit Original-Mischgatsch der Rhenania (1196) ausgeführt. Molekulargewichtsbestimmung nach Gefrierpunktsenkung in Naphthalin.

4. Mit dem Spaltdestillat der Rhenania (1197), Fraktion $C_{15}-C_{16}$, soll eine Bestimmung der Stellung der Doppelbindung ausgeführt werden. I.G. arbeitet nach der Ozonidmethode, Rhenania nach der Oxydationsmethode. Arbeitsweise wird ausgetauscht.

Die Bereitstellung des Ausgangsmaterials für obige Versuche erfolgt durch Austausch von Rohmaterial und Spaltdestillat der I.G. und Rhenania. Rhenania liefert an Dr. Baumeister auf Abruf einen Kesselwagen Gatsch und erhält ca. 1 to Pölitzer Ausgangsmaterial. Weiterhin soll die Rhenania ca. 50 ltr. Krackolefine für Polymerisationsversuche von Pölitz erhalten.

Eine neue Besprechung wird in ca. 8 Wochen in Oppau stattfinden.

Trunge

Dr. Heller 1. Feb. 6.10.42 ✓

" Hochdruckvers. ✓

J o d z a h l b e s t i m m u n g

(Analytisches Labor Oppau, Dr. Müller)

Probe 1 : Olefine der Rhenania Hamburg

Probe 2: Olefine aus T.T.H. Paraffin

	Probe 1		Probe 2	
Dichte bei 20°	0,7632		0,7504	
n.D.	1,4400		1,4325	
Mol.Gew. (G.Dioxan)	126		135	
Jodzahl (Winkler)	215		224	
(Höchst)	186		187	
(Klein)	183		182	
(Hanus)	194		193	
(Mc. Ilhiney) add.	181		184	
subst.	23		18	
J.Rh. Zahl	188		187	
H.J. " (PtO ₂)	207		203	
Siedeanalyse : ² Beginn	57°		57°	
bis 70°	2,0	bis 190° 44,0	bis 70°	A.S.T.M. 2,0
80	4,0	200 47,0	80	5,0
90	8,0	210 50,0	90	10,0
100	11,5	220 53,5	100	15,0
110	16,0	230 57,0	110	18,5
120	20,0	240 61,0	120	22,0
130	23,5	250 65,0	130	26,5
140	27,0	260 71,0	140	30,5
150	30,0	270 75,0	150	35,0
160	33,5	280 81,5	160	38,0
170	37,0	290 87,0	170	41,5
180	40,5	300 93,5	180	45,0
			190	49,0
			200	53,0
			210	57,5
			220	61,5
			230	66,0
			240	70,0
			250	75,0
			260	81,0
			270	85,0
			280	90,0
			290	93,5
			300	96,0