

Abschrift
8.6.45 GÜ.

Mr. Horace M. Weir
z.Zt. Leipzig-Gohlis
Poetenweg 20

ZA.455 33/P8.

Altenburg/Thür.,
14.Mai-1945

Sehr geehrter Herr Weir!

Ihrem Wunsche entsprechend geben wir Ihnen nachstehend eine kurze Zusammenfassung der Ausführungen, die wir am Sonnabend, dem 12.d.M., vor der von Ihnen geführten Kommission gemacht haben.

Es handelt sich dabei

- 1.) um neue Erkenntnisse, die weitere Einblicke in die Zusammenhänge der Raffination mit selektiven Lösungsmitteln sowie die Natur und Zusammensetzung der behandelten Öle gestatten,
- 2.) um eine neue Methode zur Bestimmung des Paraffin- und Ölgehaltes von Gutschproben auf optischem Wege,
- 2.) um die Zerlegung von Braunkohlenteerdestillation nach unserem Verfahren in der Anlage Espenhain, worüber wir Ihnen einen Sonderdruck über einen Vortrag überreicht haben, den der Linksunterzeichnete im Jahre 1942 vor einem Sonderausschuss des Braunkohlenindustrievereins in Halle gehalten hat,
- 3.) um die Überreichung und Erläuterung von Fluss-Schemen und Zeichnungen über die Teerzerlegung, Mineralöl-Entparaffinieren und das Benzollfilter, und
- 3.) um kurze Angaben über die Erniedrigung des Stockpunktes von Dieselölen durch Behandlung mit Katalysatoren.

Die nachfolgende Zusammenfassung bezieht sich auf die vorstehende Gliederung.

Zu 1) Aufdeckung neuer Gesetzmäßigkeiten bei der Extraktion von Mineralölen von selektiven Lösungsmitteln.

Die Eintragung und Auswertung der Ergebnisse der Extraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln in Dreieckskoordinaten in Isothermen nach der Methode von Hunter und Nash ist bekannt.

Diese Art der Darstellung gibt für die jeweilige Extraktionstemperatur an

- a) die Zusammensetzung der jeweiligen Extrakt- und Raffinatlösungen (Lösungsmittelgehalt) bei einem bestimmten Ausgangsdestillat,
- b) die Dichte von zusammengehörigen Raffinaten und Extrakten,
- c) die Menge von Raffinat- und Extraktlösungen und die Ausbeute an beiden,
- d) das bei einer Mehrstufenextraktion erhaltbare beste Raffinat (d.h. mit niedrigster Dichte) und den besten Extrakt (d.h. mit höchstmöglicher Dichte) und die entsprechenden Ausbeuten,
- e) die Menge Lösungsmittel, die für eine solche Mehrstufenextraktion erforderlich ist und
- f) die Anzahl Stufen, in der die Extraktion durchgeführt werden muss, sei es isotherm, sei es in mehreren Temperaturstufen.

Diese Auswertung in Dreieckskoordinaten sagt jedoch nichts aus über die Zusammensetzung eines Öles in Bezug auf seine Raffinierbarkeit und gibt weder direkte Vergleichsmöglichkeit verschiedener Ausgangsöle im Bezug auf Paraffinizität noch eine direkte Vergleichsmöglichkeit verschiedener Lösungsmittel und den dabei erhaltbaren Ergebnissen, noch einen Aufschluss über die Anwendung eines Temperaturgradienten.

Eine wertvolle Ergänzung zu der Dreieckskoordinatendarstellung geben die von uns aufgefundenen Beziehungen, die alle obigen Fragen beantworten, nur über die erforderliche Lösungsmittelmenge und den Lösungsmittelgehalt der einzelnen Raffinat- und Extraktlösungen nichts aussagen.

Diese Erkenntnisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass

- 1.) die jeweiligen Dichten oder VGC von Raffinat und Extrakt in jeder Stufe als Ordinate und Abzisse bzw. umgekehrt, in ein Koordinatensystem aufgetragen, eine gerade Linie ergeben,
- 2.) dass jedes Ausgangsöl entsprechend seiner Zusammensetzung bezüglich Paraffinen, Naphtenen, Aromaten und Olefinen einen anderen Neigungswinkel dieser Geraden aufweist und dadurch ein Aufschluss über die Paraffinizität eines Öls gegeben ist,
- 3.) dass die bei verschiedener Temperatur mit ein und demselben Lösungsmittel ausgeführten Extraktionen Gerade geben, die sich in ein und demselben Punkte schneiden,
- 4.) dass die mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführten Extraktionen Geraden geben, die sich ebenfalls in diesem Punkt schneiden,
- 5.) dass sich infolge dieser übersichtlichen und einfachen Darstellungsmethode die verschiedenen Lösungsmittel unmittelbar miteinander vergleichen lassen,
- 6.) dass sich der Effekt der Anwendung eines Temperaturgradienten sofort erkennen und beurteilen lässt,
- 7.) dass dieser gemeinsame Schnittpunkt, in dem sich alle Extrakt...

gerade schneiden, die Möglichkeit gibt, festzustellen, welches beste Raffinat, (d.h. mit höchstmöglichem Index z.B.) in dem betreffenden Öl enthalten ist und

- 8.) dass sich diese Geraden derart auswerten lassen, dass man auf diesem Wege einen Einblick in die Zusammensetzung des betreffenden Öles erhält, wie er weder durch fraktionierte Destillation noch durch fraktionierte Extraktion noch durch analytische Feststellungen zu erhalten ist.

Diese Erkenntnis, dass die in jeder Extraktionsstufe zusammengehörigen Raffinat- und Extraktfraktionen (oder anderer additiver Eigenschaften) als Abszisse und Ordinaten aufgetragen, gerade Linien geben, hat uns veranlasst, frühere Versuchsergebnisse, die aus ganz anderen Anlässen erhalten waren, in dieser Richtung auszuwerten und dann aber vor allen Dingen durch systematische neue Versuche zu erhärten und zu ergänzen. Diese Arbeiten haben sich über die ganze Zeit von 1939 bis heute erstreckt.

So ordnen sich die schon 1936 an der 65 Tagedestillationsanlage in Courchelettes in ganz anderen Zusammenhängen und mit verschiedener Fragestellung mit einem iraköldurchgeführten Versuch und die dabei erhaltenen Ergebnisse in diese Erkenntnisse ein.

Bis heute liegen ausführliche mit verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen von uns durchgeführte Versuche vor mit

einem Zistersdorfer (Oesterreich) Schmierölestillat
einem paraffinischen Schmelze eines persischen Öles und
dem oben genannten Iraköl.

Es kann sich in dieser Zusammenfassung nicht darum handeln, Einzelzahlen wiederzugeben, sondern nur darum handeln, das Grundlegende der Zusammenhänge zu zeigen.

Auf den beiliegenden Kurvenblättern sind in einem Koordinatensystem die Ergebnisse mit zwei Schmierölestillaten aus verschiedenen Ausgangsölen eingetragen, und zwar einem ausgesprochenen paraffinischen Öl und einem gemischtbasischen Ausgangsöl. Je paraffinischer ein Öl ist, umso steiler sind die einzelnen Extraktionsgeraden, und dieser Winkel, d.h. der tg gibt ein Vergleichsmass für die Paraffinazität eines gegebenen Öles, das sich bei Durchführung solcher Versuche mit ein und demselben Lösungsmittel unter gleichen Arbeitsbedingungen bei verschiedenen Ölen zahlenmässig ausdrücken liess.

Der ausgezogene Teil der einzelnen Extraktionslinien gibt die bei der betreffenden Arbeitstemperatur mit den einzelnen Lösungsmitteln experimentell in den verschiedenen Stufen erreichten Werte wieder. Die Tatsache, dass sich alle Extraktionslinien in demselben Punkt schneiden, zeigt, dass dieser Punkt das beste in diesem Ölestillat enthaltene Raffinat darstellt.

Man sieht, dass dieser Punkt bei dem paraffinischen Öl mit keinem Lösungsmittel experimentell erreicht werden kann.

Bei dem weniger paraffinischen Öl kommt man dagegen experimentell recht nahe an diesen ausgezeichneten Punkt heran, ohne ihn jedoch zu erreichen.

Die sich bei dem paraffinischen Öl über das ganze Strahlengebiet erstreckenden gestrichelten Linien stellen die Ergebnisse bei Anwendung von Temperaturgradienten mit SO_2 allein dar.

Man sieht, dass mit Temperaturgradient unter entsprechenden Arbeitsbedingungen mehr erreicht werden kann, als mit jeder isothermen Extraktion, gleichgültig, welches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch angewandt werden kann.

In unseren mündlichen Ausführungen haben wir weiter an Hand von Kurvenbildern gezeigt, wie man aus jeder Extraktionslinie mit dem Schnittpunkt S als Endpunkt die Zusammensetzung eines Öles ermitteln kann. Eine solche Linie wird, beginnend mit dem Punkt 1, in gleiche Strecken, d.h. Differentiale, geteilt. Für jeden dieser Punkte lässt sich die prozentuale Verteilung Raffinat-Extrakt ermitteln. Zugrunde liegt die Annahme, dass das Raffinat und der Extrakt von Punkt 1 z.B. entstanden sind durch Zerlegung des Raffinates von Punkt 2, und ebenso sind das Raffinat und Extrakt von Punkt 2 entstanden aus dem Raffinat aus Punkt 3 usw. Da die ganze Reihe von Punkt n (höchste Extrakt-dichte) angefangen entstanden ist aus diesem ersten zu diesem Extrakt gehörigen Raffinat, so lässt sich dann für jeden Punkt Extrakt und Raffinat in % des Ausgangsöles ausdrücken, und da alle Raffinate bis zum Punkt S immer weiter zerlegt werden, so ergibt sich die Zusammensetzung des Ausgangsöles aus der Summe der Extrakte der einzelnen Differentiale und deren prozentualer Anteil an demselben. Kennt man nun ausserdem für das betreffende Öl die Beziehung von z.B. Dichte und V.I., so lässt sich angeben, wieviel % von jedem V.I. dem betreffenden Öle enthalten sind, und daraus lässt sich weiter angeben, welcher V.I. jedem beliebigen Prozentsatz an Raffinat zukommt.

Auf dem beiliegenden Kurvenblatt 2 ist eine solche Ölzusammensetzung als Treppenlinie dargestellt; die kontinuierliche Kurve stellt die Beziehung V.I. zu Ausbeute dar, die ihrerseits aus den Beziehungen Dichte zu Ausbeute gewonnen wurde.

Zur praktischen Durchführung ist folgendes anzugeben:

Für ein Ausgangsöl, das ausgewertet werden soll, genügt es, je 2 Punkte aus zwei kontinuierlichen im Gegenstrom durchgeführten Extraktionen von z.B. mit demselben Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen oder mit 2 verschiedenen Lösungsmitteln bei irgendwelcher geeigneten Temperatur experimentell festzustellen. Daraus ergibt sich der gemeinsame Schnittpunkt S. Damit ist man in der Lage, die Zusammensetzung des Öles zu berechnen, falls man ausser Dichte oder VGC (je nachdem, welchen Wert man der Darstellung zugrunde gelegt hat) noch eine Auswertung bezüglich V.I. haben will, so ist für das betreffende Öl noch die Beziehung Dichte oder VGC zu V.I. erforderlich.

Anhand der bei den mündlichen Ausführungen vorgelegten Kurvenblätter ist noch auf andere Zusammenhänge und Schlussfolgerungen hingewiesen worden. Es ist nicht möglich, auch in einem längeren Brief alle Ausführungen wiederzugeben, die in einem zweistündigen Vortrag dargelegt worden sind. Wir hoffen jedoch, mit der vorliegenden Darstellung die gefundenen Zusammenhänge und ihre wichtigsten Auswertungsmöglichkeiten klargemacht zu haben.

Zu 2) Die Bestimmung von Paraffin und Öl in Paraffinproben auf optischem Wege.

Die Methode beruht auf folgendem Prinzip:

Paraffin ist doppelbrechend, wenn es kristallisiert vorliegt, Öl hingegen nicht. Lässt man einen Gatsch in genau festgelegter Dicke, z.B. 0,100 mm, erstarren, so ist die mittlere Doppelbrechung dieser Schicht dem Paraffingehalt proportional. Dem Effekt überlagert sich lediglich die Lichtschwächung durch Trübung des Präparates. Während aber die Doppelbrechung, selbstverständlich nur bei ganz geringen Schichtdicken als gut reproduzierbar angesehen werden kann, ist dies die Trübung nicht. Zur Bestimmung sind also zwei Messungen nötig:

- 1.) Lichtdurchlässigkeit zwischen gekreuzten Nicols zur Erfassung der Doppelbrechung
- 2.) Lichtdurchlässigkeit zwischen parallelen Nicols zur Erfassung der Trübung.

Der Quotient aus 1) und 2) ist nun für einen festliegenden Paraffingehalt konstant und kann daher als Masstab dienen.

Apparatur : - Von einer Niedervolt-Punktlampe 6 V, 5 Amp., geht ein Lichtstrahl durch einen Kollektor parallel gerichtet durch ein Rotfilter (langwelliges Licht hat die beste Durchdringungsfähigkeit) eine Wasserküvette (um Wärmestrahlen zu absorbieren) ein Nicolprisma und erzeugt durch eine Blende begrenzt auf einer feinmattierten Glasscheibe einen hell leuchtenden Punkt von ca. 4 mm Durchmesser. Das Licht durchstrahlt weiter das Paraffinpräparat, geht durch ein zweites Nicol und trifft auf ein Photoelement (Sperrschichtzelle). Das Photoelement gibt proportional der Belichtung Strom an ein Spiegelgalvanometer mit 100-teiliger Skala ab.

Präparat: Als Unterlage für den zu untersuchenden Gatsch dient eine Blütkenzählkammer mit 0,100 mm Tiefe. Man erwärmt die Kammer, bringt einen Tropfen des zu untersuchenden Materials geschmolzen auf, bedeckt mit einem Glas (Objektträger, zweckmässig mit 2 Stahlklammern festklemmen) und lässt erstarren. Dann temperiert man ca. 5 Minuten in Wasser von 20° und legt die Kammer nach abtupfen des Wasser mittels Filterpapier in den Strahlengang der Apparatur. Es wird der Skalenausschlag zwischen parallelen Nicols, dann zwischen gekreuzten gemessen. Die Lichtquelle muss so sein, dass das Spiegelgalvanometer zwischen parallelen Nicols auf 70 - 90 einer hundertteiligen Skala zeigt. Im Bereich 20 - 60% Paraffingehalt ist dann der Quotient Skalenteile zwischen gekreuzten Nicols durch Skalenteile parallelen Nicols dem Paraffingehalt proportional. Höher paraffinische Gatsche verdünnt man mit Öl oder wendet Kammern mit 0,050 mm Tiefe an. Bei niedrigem Paraffingehalt wählt man eine Tiefe von 0,2 oder 0,5 mm und stellt die Eichkurve statt bei 20° nach Temperieren in Eiswasser von 0° auf. Es empfiehlt sich, für jede Paraffinsorte eine Eichkurve durch Einwägen von 10%, 20%, 30% usw. bis 80% Paraffin in tiefstockendes Öl und messen der Quotienten aufzustellen.

Zu 2) Braunkohlentanzzerlegung.

Anhand des überreichten Sonderdruckes ist nochmals auf das Verfahrensschema eingegangen worden. Weiter ist über experimentelle Arbeiten

berichtet worden zur Zerlegung von Braunkohlenteerhart- und -weichparaffin sowie der Dieselölfractionen 1 und 2 in Einzelkomponenten durch fraktionierte Kristallisation.

An entsprechenden Ergebnissen an Mineralölparaffinen ist auf den Unterschied beider hingewiesen worden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Braunkohlenhartparaffin ausschliesslich aus geradkettigen Paraffinen und das zugehörige Weichparaffin aus Isoparaffinen, und zwar ein und derselben homologen Reihe besteht. Mineralölparaffine bestehen dagegen durchweg aus geradkettigen Paraffinen und je etwa einem Dutzend Isoparaffinen gleichen Molekulargewichts.

Der Einfluss der krackenden Destillation von Braunkohlenteer auf die Überführung von Isoparaffinen in geradkettige Paraffine wurde anhand von Kurven gezeigt, welche sich auf Rohteer sowie auf 1mal, 2mal, und 3mal destillierten Teer bezogen. Eine zweimalige Destillation ist immer notwendig, um weisses Hartparaffin erzeugen zu können.

Zu 5) Erniedrigung des Stockpunktes von Dieselölen auf katalytischem Wege.

Über diese Arbeitsweise, welche im Anschluss an unsere Vorkriegszusammenarbeit mit der AIOC von uns in der ersten Zeit dieses Krieges ausgearbeitet wurde, haben wir kurz aus dem Gedächtnis berichtet. Die Akten und Versuchsprotokolle hierüber sind leider in Berlin geblieben, und es muss abgewartet werden, ob sie dort wieder auffindbar sind.

Die Versuche wurden ausgeführt mit Dieselölfractionen von +5 bis +7°C Stockpunkt. Die Paraffingehalte lagen zwischen 3 und 9%. Die Stockpunkterniedrigung geschah durch Überleiten des flüssigen Öles über Katalysatoren, von denen u.a. sich alkalisches Aluminiumoxyd, alkalische Bauxite, Natronkalk sowie Gemische von Natronkalk und Bauxit bei diesen Dieselölprouben besonders gut bewährten. Das Überleiten geschah bei 400 bis 420°C (nicht über 420°C) bei 30-50 atm. Gasbildung trat nicht ein. Die an die katalytische Behandlung anschliessende Zerlegung des Dieselöles in Benzin, Dieselöl und Rückstand (flüssig) ergab im Mittel etwa

10% Benzin (niedrige Oktanzahl etwa 40-45)

85% Dieselöl (mit etwa 60-65 Octanzahl)

3-5% Rückstand (flüssig mit stockpunktsenkenden Eigenschaften).

Das Dieselöl hatte nach der Behandlung Stockpunkt von etwa 10 bis -20°C.

Über die zu dieser Reaktion erforderliche Menge Katalysator und die verweilzeit können wir aus dem Gedächtnis keine zahlenangaben mehr machen. Aber wir können soviel sagen, dass sie wirtschaftlich durchaus tragbar waren. Auch über Lebensdauer können wir keine Zahlenwerte angeben. Wir erinnern uns, dass zu Beginn der Reaktion ein geringes Absinken der Wirksamkeit eintrat, um dann lange Zeit konstant zu bleiben. Auch diese Lebensdauer lag durchaus im Bereich guter Wirtschaftlichkeit. Eine Regeneration der Katalysatoren, wenn sie auch, soviel wir uns erinnern, nicht immer bis zur anfänglichen Wirksamkeit erfolgte, liess sich leicht durchführen durch Ausglühen bei mässiger Temperatur in

eigenem durchstreichenden Luftstrom.

Über die eingangs als Gliederung angegebenen Punkte 1, 3 u. 5 hat der Linksunterzeichnete Prof. Dr. Ing. Ernst TERRES berichtet. Über Punkt 2 hat Dr. Karl FISCHER und zu Punkt 4 Dipl.-Ing. Alfred HOPPE Bericht erstattet.

Edeleanu-Gesellschaft m. b. H.

gez. TERRES gez. ppa. HOPPE

6 Anlagen