

27. April 1947. Pa/Me

Hochdruckversuche
Lu 558.

19

Hydrierende Verarbeitung von Extrahartwachsen der Fischer-Synthese über Kontakt 8376 bei 250 at.

3. Mitteilung über Paraffinraffination.

Zusammenfassung.

1. Extrahartwaxse der Fischer-Synthese, die 40 bis 60 % über 500° siedende, für die Oxydation und Schmierölsynthese unerwünschte Anteile enthalten, lassen sich durch hydrierende Spaltung über Kontakt 8376 bei 250 atü mit einer Ofenleistung von 0,5 kg/Liter Kat./Stde. und mit 85 bis 95 %iger Ausbeute in Produktüberführen, die in den erwünschten Siedebereich von 340 bis 500° G fallen und den Anforderungen für Oxydation und Schmierölsynthese entsprechen. Es ist dabei erforderlich unter Rückführung der im Ofenanfallprodukt noch enthaltenen über 500° siedenden Anteile zu fahren. Mit Katalysator 5058 sind die Ergebnisse ungünstiger.
2. Die Ofenleistung weist je nach der Art des Einspritzproduktes und der Aktivität des verwendeten Tonerde-Nickel-Wolfram-Kontaktes zwischen 21 und 22,5 mV Ofentemperatur ein ausgeprägtes Maximum auf. Bei tieferen Temperaturen sinkt die Leistung, weil die Anteile über 500° zu wenig gespalten werden, bei höheren Temperaturen vermindert eine zu starke Mittelölsbildung die Leistung.
Aus Versuchen mit ETZ-Paraffin ist zu schließen, dass sich die Leistungen bei Verarbeitung der Fischer-Paraffine durch Erhöhung des Durchsatzes noch wesentlich (etwa auf das Doppelte) steigern lassen dürften.
Die Vergasung beträgt im Bereich der optimalen Leistung weniger als 1 %.
3. Die Abtrennung der für die Rückführung bestimmten Anteile über 500° aus dem Ofenanfallprodukt kann erfolgen:
 - a) durch Vakuumdestillation,
 - b) durch Anordnung eines Heissabscheiders hinter dem Ofen. Dabei wird ein Heissabscheiderprodukt für die Rückführung erhalten, das noch bis zu 50 % unter 500° siedende Anteile enthält. Das im Hochdruck überdestillierende Produkt enthält nur wenige Prozent über 500° siedende Anteile und entspricht nach Abtrennung des Mittelöls bis 340° vollkommen den Anforderungen für Oxydation und Schmierölsynthese. (Die für den Heissabscheider erforderliche relativ hohe Temperatur

von 440-450° bewirkt eine zusätzliche Aufspaltung des Produktes.)

c) durch Anordnung einer Hochdruckdestillationskolonne hinter den Ofen, durch die im Vergleich zum Heissabscheider eine schärfere Trennung des Ofenfallproduktes in über und unter 500° siedende Anteile erreicht wird. (Überschneidung der Siedekurven nur etwa 10 %).

- 4. Es für die Schmierölsynthese durch Cracken und anschließende Polymerisation nach Angabe von Dr. Baumelster auch Fischer-Paraffine geeignet sind, die erhebliche Mengen über 500° siedende Anteile enthalten, kann in solchen Fällen auf die Rückführung der hochsiedenden Anteile verzichtet werden, wodurch die Ausbeute an brauchbarem Produkt um einige Prozente erhöht wird.
- 5. Bei der hydrierenden Raffination von Fischerparaffinen erfolgt eine quantitative Entfernung der geringen Mengen Sauerstoff, die bei der Schmierölsynthese zur Bildung saurer Öle führen können. Es ist deshalb auch bei Produkten mit günstigen Siedebereichen eine hydrierende Raffination empfehlenswert.
- 6. Die Ertraherwachsene können durch hydrierende Spaltung leicht in ausgezeichnete Ausgangsprodukte für die Paraffinoxidation von jedem geforderten Siedebereich übergeführt werden. In der Zwischenzeit die hydrierende Raffination vieler Paraffingatsche aus der Erdölverarbeitung zu brauchbaren Produkten für die Schmierölsynthese führt¹⁾, ist es zur Verknüpfung der Rohstoffbasis zweckmässig, die Syntheseparaffine ausschliesslich der Oxidation zuzuführen und die Schmierölsynthesen mit hydrierten Erdölparaffinen zu versorgen.

Mitbearbeitet von Dr. Nesté

gez. Peters
gez. Heilmann.

1) Vgl. 7. Mitteilung über Paraffinraffination.

Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden in 200 cm³ Öfen mit Abwärtsströmung bei 250 at durchgeführt.

<u>Bedingungen:</u>	Kontakt	3376 T Pillen
	Durchsatz	0,8 kg/Liter Kat./Stde.
	Wasserstoff	3 m ³ /kg Produkt
	Temperaturen	18,5 - 24 Millivolt.

Ein störungsfreier Betrieb war nur möglich, wenn alle Ein- und Ausgangsleitungen, die Einspritzpumpe mit Ansauggefäß, sowie Schauglas und Abscheider mit Mitteldruckdampf geheizt wurden. (Der hohe Schmelzpunkt bis ca. 96° der Extrahartwachs bewirkt bei Niederdruckdampf beheizten Apparaturen häufige Störungen durch Verstopfung.)

Untersuchung der Produkte.

Von den Ofenanfallprodukten wurden jeweils Proben von 500 g bei 5 mm Vakuum in folgende Fraktionen zerlegt:

<u>Vakuumfraktion</u>		<u>umgerechnet auf 760 mm</u>
bis 173	} bzw. bis 200	bis 340
173-200		340-370
200-250		370-430
250-275		430-458
275-300		458-487
300-313	} bzw. 300-325°	487-500
313-325		500-516
Rü. über 325.		Rü. über 516°

Von jeder Fraktion wurde das spezifische Gewicht bei 70° durch Spindeln bzw. mit dem Pyrometer bestimmt, ferner Anilinpunkt und Schmelzpunkt.

Aus der graphisch aufgetragenen Siedekurve wurde ausserdem die mittlere Siedetemperatur (50 % Punkt) der Fraktion 340-500° ermittelt. Die Eigenschaften der Fraktion 340-500° wurden aus den Daten der Einzelfraktionen unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse berechnet.

Ausgangsmaterialien:

Als Ausgangsmaterialien für die Hydrierversuche wurden folgende Syntheseparaffine verwandt:

- 1) Extrahartwachs der Gewerkschaft „Viktor“ in Rauxel, P 1546.
- 2) Extrahartparaffin von Schaffgotsch P 1553 vom 18.11.42,
- 3) das gleiche, jedoch vom 12.12.42,
- 4) das gleiche, jedoch vom 31.12.42.

Ausserdem wurden Versuche durchgeführt mit:

- 5) einen Vakuumrückstand über 460° aus Extrahartparaffin Schaffgotsch P 1553 vom 18.11.45. (Das Destillat bis 460° wurde von Dr. Baumeister auf die Eignung für die Schmierölherstellung untersucht und geeignet befunden. Vgl. Bericht Ammon-Labor vom 25.1.1943 (Hochdruck 89629)).
- 6) einen Heissabscheider-Sammelprodukt aus Versuchen mit Schaffgotschparaffin P 1553 vom 12.12. und 31.12.42.
- 7) einem Gemisch von P 1553 vom 31.12.42 und Heissabscheider-Sammelprodukt (Rückführung) 1:1.
- 8) P 1553 in Verdünnung 1:1 mit einer Leuchtölfraction 180-260 aus Bruchsaaler Gasöl P 1203.
- 9) Ein synthetisches Hartparaffin der Essener Steinkohlen A.G. in Bergkamen wurde nur analytisch untersucht, weil nur eine kleine Probe zur Verfügung stand.

In der Zahlentafel 1 sind die analytischen Daten der Ausgangsmaterialien zusammengestellt; und in Abb. 1 ist das Siedeverhalten der Einspritzprodukte graphisch dargestellt. Dabei ist in der Fraktion bis 370° (200° Vakuum) die 340° Grenze (175° im Vakuum) durch einen grünen Strich und in der Fraktion 487 bis 516° (300-325° im Vakuum) die 500° Grenze (313° bei 5 mm Vakuum) rot eingezeichnet.

Man erkennt, dass die Siedekurven und die übrigen analytischen Daten des synthetischen Hartparaffins der Essener Steinkohlen A.G., Bergkamen und des Extrahartwachses P 1546 der Gewerkschaft Viktor Raugel fast vollkommen übereinstimmen.

Die 3 Lieferungen Extrahartwachs P 1553 Schaffgotsch haben gegenüber den zwei erstgenannten Proben wesentlich weniger tiefersiedende Anteile und mehr Vakuumrückstand. Im übrigen zeigen diese drei Proben untereinander ganz beträchtliche Unterschiede im Siedeverhalten.

Bei allen Proben entsprechen die physikalischen Eigenschaften weitgehend denen der Normalparaffine gleicher Siedelage.

Der Zweck der hydrierenden Verarbeitung dieser Produkte kann demnach neben einer hydrierenden Raffination (Entfernung von Sauerstoff, Aufhydrierung von Ungesättigten und Entfärbung der Produkte) nur eine Spaltung der über 500° siedenden Anteile sein, bei der möglichst hohe Ausbeuten an Normalparaffinen im erwünschten Siedebereich 340-500° erhalten werden.

Versuchsergebnisse.

In der Zahlentafel 2 sind die wichtigsten Ergebnisse aller Versuche mit Kat. 8376 den Eigenschaften der Einspritzprodukte (Spalten 1 bis 8) gegenübergestellt.

Die Spalte 9 enthält die Hydriertemperatur und Spalte 10 die des Heissabscheiders. Die Eigenschaften der hydrierten Produkte sind in den Spalten 11 bis 18 wiedergegeben. Wenn der betreffende Versuch mit Heissabscheider ausgeführt worden ist, wur-

den Reissabschalen- und Abstreifer-Produkt getrennt untersucht; in diesen Fällen wurden in die Tabelle die aus diesen beiden Untersuchungen errechneten Werte des Gesamtanfalles eingesetzt.

Der Wert in Spalte 19: Gew. % über 340° im Anfall
Gew. % über 340° im Einfallprodukt.

gibt ein Mass für die Ausbeute für den Fall, dass die darin noch enthaltenen über 500° siedenden Anteile bei der Schmierölsynthese nicht stören, also bei der Hydrierung nicht zurückgeführt werden müssen. Der Prozentsatz dieser Ausbeute an Paraffin, das im Gebiet 340-500° siedet, ist in Spalte 20 angegeben.

Der Wert in Spalte 21:

Gew. % der Fraktion 340-500°

Gew. % Mittelölbildung + Gew. % Frakt. 340-500°

gibt die Ausbeute an Paraffin wieder, das im geforderten Siedebereich 340-500° liegt, wobei vorausgesetzt wird, dass die über 500° siedenden Anteile zurückgeführt werden.

Spalte 22 gibt die beim Fahren mit Rückführung über 500° erzielte Leistung in kg Fraktion 340-500°/je Liter Kontakt und Stunde wieder.

Nach Angaben von Dr. Baumeister lässt sich das Extrahartparaffin von Schaffgotsch im Gegensatz zu dem Extrahartwachs von Viktor Rauzel in der Kreckstufe der Schmierölsynthese schlecht verarbeiten.

Aus den Zahlen der Tabelle 2 geht hervor, dass bei der hydrierenden Verarbeitung solche charakteristischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Produkten nicht vorhanden sind. In Besonderen ist z.B. ein Unterschied in der Menge der hochsiedenden Anteile über 500° praktisch ohne Einfluss auf die Hydrierergebnisse.

Wohl erfordert das Extrahartparaffin Schaffgotsch zur Erzielung maximaler Leistung etwas höhere Arbeitstemperaturen, z.B. 22 mV gegenüber 21,5 bei dem Extrahartwachs von Viktor Rauzel, die hydrierten Produkte unterscheiden sich aber kaum. Die Ausbeute ist bei dem Schaffgotschprodukt einige Prozent niedriger, die Leistung nur unwesentlich kleiner.

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften wie spez. Gew., Anilinpunkt und Schmelzpunkt entsprechen bei sämtlichen Hydrierprodukten die Anteile von 340-500° den Anforderungen der Schmierölsynthese und der Paraffinoxidation.

In Schmelzpunkt-Dichte-Diagramm liegen die Punkte für alle Fraktionen zwischen 340 und 500° der vielen untersuchten Hydrierprodukte auf der Geraden, die den Normalparaffinen entspricht, bzw. am unteren Rande des "Oxydationsbandes". Abweichungen treten lediglich bei den höchst siedenden Fraktionen auf, die sowieso für die Oxydation ungeeignet sind. Abb. 2 zeigt als Beispiel Versuchsergebnisse mit P 1546 Extrahartwachs Viktor Rauzel.

Im Siedepunkt-Dichte-Diagramm (Abb. 3) und im Siedepunkt-Anilinpunkts-Diagramm ("Schmierölbänder") (Abb. 4) liegen die den ein-

zelnen Fraktionen der Hydrierprodukte entsprechenden Punkte in der Mehrzahl bei niedrigeren spezifischen Gewichten und in vielen Fällen bei höheren Anilinpunkten als der unteren bzw. oberen Grenze der "Schmierölbänder" entspricht. Diese Grenzen entsprechen, wie ein Vergleich mit Literaturwerten über spez. Gewichte rein isolierter Normal-Paraffine bekannter C-Zahl erwies, den Daten der Normalparaffine. Höhere Anilinpunkte und niedrigere Dichten sind theoretisch nicht möglich.

Dass bei unseren Produkten, die tatsächlich nur aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen, zu niedrige spez. Gewichte und zu hohe Anilinpunkte der Fraktionen gefunden werden, kann nicht auf Analysenfehler zurückgeführt werden, sonst müssten diese Fehler auch im Schmelzpunkt-Dichte-Diagramm in Erscheinung treten. Zur Deutung der gefundenen Abweichungen muss angenommen werden, dass bei der Destillation der Paraffingemische die Moleküle bestimmter C-Zahl bei höherer Temperatur überdestillieren, als dem Siedepunkt der isolierten Paraffine gleicher C-Zahl entspricht.

Einfluss der Reaktionstemperatur.

Die Spaltung tritt bei Verwendung des Kontaktes 8376 bei 20,5 Millivolt deutlich in Erscheinung. Es werden bei dieser Temperatur etwa 2 bis 3 % Mittelöl neu gebildet. Mit steigender Temperatur steigt die Spaltung in der Weise an, dass bei z.B. 22,5 mV 15 - 25 % Mittelöl entstehen. Bei noch höherer Temperatur tritt eine weitgehende Aufspaltung zu Mittelöl ein (Bei 24 mV fast 60 %). In der Abb. 5 sind diese Verhältnisse links oben für das Produkt 1546 von Viktor Banzel und links unten für P 1553 von Schaffgotsch graphisch dargestellt. Man ersieht daraus, dass die Spaltung bei P 1553 stärker von der Reaktionstemperatur beeinflusst wird als bei P 1546. In welcher Weise mit zunehmender Hydriertemperatur und Spaltung (bei Rückführung der über 500° siedenden Anteile) die Ausbeute an Produkt im Siedebereich 340-500° abnimmt, ist aus den beiden Kurven Abb. 5 rechts oben zu ersehen.

Die Leistung in kg Fraktion 340-500° je Liter Kontaktraum und Stunde zeigt bei steigender Spalttemperatur zunächst in Gebiet geringer Spaltung einen steilen Anstieg. Die voll ausgezogenen Leistungskurven (Abb. 5 rechts unten) durchlaufen bei 21,5 mV für P 1546 und bei 22,0 mV für P 1553 ein Maximum. Bei höheren Temperaturen fällt die Leistung infolge der starken Mittelölneubildung wieder steil ab.

Es ergibt sich daraus, dass bei einer Leistung von mehr als 0,5 (bei Durchsatz 0,8) bei beiden Produkten eine Ausbeute an Paraffin 340-500° von über 90 % zu erzielen ist, wobei 20 bis 30 % hochsiedende Anteile zurückgeführt werden müssen.

Betrachtet man statt der Leistung an Fraktion 340-500° nur den Anteil der Leistung, der zusätzlich zu der im Einspritzprodukt schon vorhandenen Menge an solchen Anteilen 340-500°, also die Neuleistung (gestrichelte Kurven in Abb. 5 rechts unten, die in 10-facher Überhöhung gezeichnet sind), so erscheinen die oben erwähnten Maxima bei den gleichen Temperaturen, aber viel ausgeprägter. Man

erkennt ausserdem, dass bei extrem hohen Hydriertemperaturen die Neuleistungen schliesslich negative Werte annehmen, was durch die zunehmende Aufspaltung der Anteile im erwünschten Siedebereich bedingt ist.

Bei dem Schaffgotsch-Produkt P 1555 ist das Neuleistungsniveau bedeutend höher als bei dem Produkt P 1546 von Viktor Haerol, entsprechend dem grösseren Gehalt an hochsiedenden Anteilen in P 1555.

Für die technische Verarbeitung folgt aus diesen Versuchen, dass zur Erzielung maximaler Ausbeuten und Leistungen ein für jedes Produkt verschiedenes, sehr enges Temperaturgebiet eingehalten werden muss.

Welche Veränderungen die Vakuumstiedekurven eines Produktes (P 1546 Viktor Haerol) bei steigender Hydriertemperatur erleiden, ist aus Abb. 5 links zu ersehen. Aus derartigen Diagrammen wurde wie in Abb. 6 durch gestrichelte Linien dargestellt ist, jeweils der mittlere Siedepunkt (50 % Punkt) der Vakuumfraktion 173-313^o entsprechend der Fraktion 340-500^o bei 760 mm graphisch ermittelt. Im rechten Teil der Abb. 5 sind diese mittleren Siedepunkte gegen die Hydriertemperatur aufgetragen. Die Darstellung zeigt, dass in der Fraktion 340-500^o des Ausgangsproduktes der 50 % Punkt 35^o oberhalb des arithmetischen Mittels der Siedegrenzen liegt und dass mit steigender Hydriertemperatur der 50 % Punkt zunächst langsam und dann steil abfällt. Bei einer Hydriertemperatur von 24 Millivolts liegt der 50 % Punkt bereits 35^o unterhalb des arithmetischen Mittels der Siedegrenzen.

Versuche mit Mittelölverdünnung

Um die Mittelölbildung bei der Spaltung möglichst herabzusetzen, wurden einige Versuche durchgeführt, bei denen das Hartparaffin in Mischung 1:1 mit einer Leichtölfraction 180-260^o aus Eruchaler Gasöl P 1205 zur Anwendung kam. Die nachträgliche Abtrennung des Verdünnungsmittels sollte durch die Siedelücke von 120^o zwischen dem Siedebeginn des Extraktwachses und dem Siedepunkt des Leichtöls erleichtert werden. Nach Durchführung der Hydrierversuche wurden 50 % des Anfallproduktes abdestilliert und verworfen. Der höhersiedende Rest wurde ebenso untersucht wie bei den Versuchen ohne Verdünnung.

In der Tabelle 2 sind die Versuche mit Mittelölverdünnung in den Absätzen 5 und 6 verzeichnet. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit dem unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Verdünnung ausgeführten Versuch bei 21,5 mV in Absatz 3 zeigt, dass die Spaltung durch Mittelölverdünnung praktisch nicht beeinflusst wird. Bei den physikalischen Eigenschaften der Hydrierprodukte wurde nur beim Schmelzpunkt ein Unterschied von wenigen Graden beobachtet.

Das Fahren mit Mittelölverdünnung bringt demnach, abgesehen von einer geringen Verbesserung der Neuleistung an Produkt im Siedebereich 340-500^o C keinen Vorteil.

Versuche mit Vakuumrückstand aus Extrahartparaffin
Schaffgotsch.

Die in der letzten Spalte (23) der Zahlentafel 2 angegebenen Neuleistungen, d.h. kg Fraktion 340-500°, die je Liter Kontakt-
raum und Stunde zu den bereits in Einspritzprodukt vorhandenen An-
teilen dieses Siedebereiches, bei der hydrierenden Raffination
neu hinzukommen, sind sehr niedrig. Das liegt daran, dass gleich-
zeitig mit der Spaltung der hochsiedenden Anteile über 500° zu An-
teilen im Siedebereich 340-500°, die dort schon vorhandenen Anteil-
e z.T. zu Mittelöl bis 340° gespalten werden.

Es müsste deshalb von Vorteil sein, vor der hydrierenden
Raffination, die bis 500° siedenden Anteile möglichst weitgehend
abzutrennen und da sie in ihren Eigenschaften bereits den An-
forderungen der Oxidation und der Schmierölsynthese entsprechen -
direkt diesen Prozessen zuzuführen, während der Rückstand allein
hydrierend gespalten wird.

Der verarbeitete Vakuumrückstand über 450° aus P 1553 vom
18.11.42, der bei Dr. Gosling aus einer 100 kg-Probe hergestellt
worden ist, enthielt noch 41 % bis 500° siedende Anteile, also so-
gar noch etwas mehr als die P 1553-Probe vom 12.12.43 mit 36 %.

Vergleicht man die Neuleistung, die mit diesen beiden Proben
mit 40 bzw. 36 % bis 500° siedenden Anteilen erzielt wurde, mit
den Neuleistungen bei Verwendung von Produkten mit 56 und 51 %
der gleichen Fraktion (P 1546 u. P 1553 vom 18.11.42), so ist in
der Neuleistung deutlich der Vorteil festzustellen, der durch Ver-
wendung von Einspritzprodukten mit möglichst viel hochsiedenden
Anteilen gegeben ist. Es ist danach empfehlenswert, aus den syn-
thetischen Hartparaffinen möglichst alle bis 500° siedenden Anteil-
e vor der hydrierenden Verarbeitung abzutrennen.

Versuche mit Heissabscheider.

Um bei der Abtrennung der über 500° siedenden Anteile aus
dem Anfallprodukt, die zurückgeführt werden sollen, die Vakuum-
destillation zu vermeiden, wurde versucht, die Trennung durch
einen Heissabscheider zu erzielen, der hinter dem Ofen angeordnet
war. Die Zahlentafel 3 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Für je-
den Versuch sind in der Tabelle jeweils für das am Heissabschei-
der (H.A.) und für das am Abstreifer, der bei der verwendeten Appa-
ratur ein Schauglas (S.G.) war, entspannte Produkt der stündliche
Anfall in Gram, die Siedekurve, und die physikalischen Eigen-
schaften angegeben. Neben dem Schauglasprodukt sind die Ausbeuten
und Leistungen in der gleichen Art angegeben, wie in Tabelle 5.
(Die Spalten in dieser Tabelle 3 tragen entsprechende Bezifferung
wie in Tabelle 2). Die in Spalte 19 angegebene Ausbeute:

- % > 340 im Anfall
- % > 340 in Einspritzprodukt

gilt unter der Annahme, dass das Schauglasprodukt nach Abtrennung

des Mittelöls für die Weiterverwendung für die Schmierölsynthese geeignet ist, ohne vorher die noch darin enthaltenen 2 bis 11 % über 500° siedenden Anteile abzutrennen, und weiter liegt hierbei die Annahme zugrunde, dass das Heissabscheiderprodukt als Rückführprodukt benützt wird.

Bei jedem Versuch (Absatz der Tabelle) sind jeweils in der dritten Zeile, die aus Heissabscheider- und Schauglas-Produkt errechneten Werte für das Gesamtprodukt angeführt. Aus den Zahlen der Spalte 21 bzw. Spalte 19 ist ersichtlich, dass die Ausbeute, die sich aus dem Gesamtprodukt, unter der Annahme einer vollständigen Rückführung der über 500° siedenden Anteile, errechnet, bei allen Versuchen einige Prozente höher liegt und zwar 3 bis 15 %, als die in der jeweils zweiten Zeile angegebene Ausbeute bei Rückführung der Heissabscheiderprodukte, die noch bis zu 50 % unter 500° siedende Anteile enthalten.

In Absatz 3 der Tabelle ist ein solcher Versuch angeführt, bei dem das Heissabscheiderprodukt im Anfallverhältnis 1 : 1 zurückgeführt worden ist. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausbeuten etwas besser sind als beim Fahren im geraden Durchgang.

Abb. 7 zeigt die Vakuum siedekurven des Schaffgotscher Nr. 3 Hartparaffins P 1553 vom 31.12.42 (grüne Kurve), Ferner des daraus hergestellten Abstreiferproduktes (blau), das erhalten wurde, wenn das Heissabscheiderprodukt (rot) in Mischung mit P 1553 verarbeitet wurde. Man sieht, dass das Heissabscheiderprodukt, abgesehen von einem geringen Mittelölvorlauf und einem um 10 % grösseren Vakuumrückstand in der Siedekurve, fast mit dem Ausgangsmaterial P 1553 übereinstimmt und sich dementsprechend bei der hydrierenden Spaltung genau so verhält.

Der Versuch 2, bei dem das Rückführprodukt (Heissabscheider-Sammelprodukt) für sich verarbeitet worden ist, bestätigt die Feststellung, dass durch Rückführung des Heissabscheiderproduktes die Ausbeuten günstig beeinflusst werden.

Die Versuche zeigen also, dass durch Verwendung eines Heissabscheiders die Vakuumaufarbeitung des Anfallproduktes vermieden werden kann. Die beim Heissabscheider gegenüber der Vakuumdestillation wesentlich schlechtere Trennwirkung bedingt einen Ausbeuteverlust, der dadurch verursacht wird, dass relativ viel Produkt noch einmal durch den Ofen geschickt wird, das bereits im erwünschten Siedebereich 340-500° liegt.

Um diese Ausbeuteverluste zu verringern, wurden deshalb Versuche mit einer Hochdruckkolonne in Angriff genommen, die gezeigt haben, dass damit wesentlich schärfere Trennungen zu erzielen sind. Über diese Versuche wird gesondert berichtet.

Da bei dem von uns angewandten Heissabscheider erhebliche Verweilzeiten des Produktes nicht zu vermeiden waren und die Temperaturen relativ hoch (23 - 24 mV) gewählt werden mussten, um ausreichende Trennung zu erzielen, trat eine zusätzliche Spaltung des Produktes ein. Bei Versuch Nr. 7 (der Tabelle 3) wurde der Heissabscheider nur st. warm gehalten (3,5 mV = 105° C), dass das Anfallprodukt flüssig blieb, und nichts überdestillierte. Versuche Nr. 6 ist unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Heissabscheidertemperatur von 24 mV durchgeführt. Aus den beiden Zahlenreihen

ist die zusätzliche Spaltung im Heissabscheider direkt abzulesen. Die Mittelanteile betragen bei der Heissabscheidertemperatur von 24 mV 9 % gegenüber 3 % bei 3,5 mV. Die entsprechenden Zahlen für die Fraktion 340-500° sind 60 % und 45 % und für den Rückstand über 500° 31 und 52 %. Die Eigenschaften der Produkte zeigen im gleichen Siedebereich nur geringe Unterschiede. Der niedrigere Schmelzpunkt des 24 mV Heissabscheider-Produktes hängt damit zusammen, dass die zusätzliche Spaltung auch eine Erniedrigung des 50 % Punktes der Fraktion 340-500° um 20° bewirkt.

Vergleichsversuche mit den Kontakten 8376 und 5058.

Kontakt 5058 spaltet schon bei wesentlich tieferer Temperatur, z.B. bei 18,5 mV ebenso stark wie der Kontakt 8376 bei 21 mV. Die Spaltung verläuft aber bei 5058 weniger in dem erwünschten Sinn einer starken Vermehrung der zwischen 340 und 500° siedenden Anteile, als im Sinne einer unerwünschten Spaltung dieser Anteile zu niedrigsiedenden Bestandteilen. Der charakteristische Unterschied im Siedeverhalten der Anfallprodukte bei Kat. 8376 und 5058 ist aus Abb. 8 zu ersehen.

In Abbildung 9 sind gegen die Reaktionstemperatur als Abszisse sowohl für 5058 wie für 8376 jeweils die Ausbeuten an Fraktion 340-500° bezogen auf Mittelölnbildung plus Fraktion 340-500° sowie die im Hydrieranfall noch vorhandenen über 500° siedenden Anteile aufgetragen. Man sieht, dass für gleiche Ausbeute, z.B. 90 % an Fraktion 340-500° bei Verwendung von Kontakt 5058 noch ein nicht gespaltener Rückstand über 500° von 38,5 % vorhanden ist, während mit dem Kontakt 8376 nur 28,3 % nicht gespalten sind. Bei der gleichen Menge Rückstand gibt der Kontakt 5058 nur eine Ausbeute von 75 %.

In der Zahlentafel 4 sind die Versuchsergebnisse mit den beiden Kontakten auszugsweise angeführt.

Zahlentafel 1.

Analytische Daten der verarbeiteten Hartparaffine aus der Fischer-Synthese.

Bezeichnung	Synth.Hartparaffin der Essener Stein- kohlen A.G. Werk Bergkamen		P 1546 Extrahartwachs Gewerk- schaft "Viktor" Rauzel		P 1553 v.18.11.42 Extrahartparaffin Schaffgotsch Odental		P 1553 v.12.12.42 Extrahartparaffin Schaffgotsch		P 1553 v. 31.12.42 Extrahartparaffin Schaffgotsch		Weissabscheider- sammelprodukt aus P 1553 v.12.12.42 31.12.42.													
	Farbe	Spez.Gew./70°	Anilinpunkt	Schmelzpunkt	Siedebeginn	Farbe	Spez.Gew./70°	Anilinpunkt	Schmelzpunkt	Siedebeginn	Farbe	Spez.Gew./70°	Anilinpunkt	Schmelzpunkt	Siedebeginn	Farbe	Spez.Gew./70°	Anilinpunkt	Schmelzpunkt	Siedebeginn				
	hellgelb	0,768		96°	110°	dunkelbraun	0,773	122	96°	160°	schwarzbraun				dunkelbraun	0,785	79°	132°			grau	0,784	90°	84°
	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ	% Fr.	% Σ
-370° +Verlust	7,2	7,2	4,3	4,3	-	-	0,1	0,1	10,4	10,4														
370-430°	11,9	18,9	15,4	19,7	1,7	1,7	3,8	5,8	16,6	16,7	9,6	20,0												
430-458°	15,0	33,9	16,0	35,7	27,0	28,7	7,5	13,3	17,5	34,2	4,0	24,0												
458-487°	23,5	57,4	18,8	54,5	21,9	50,6	12,7	26,0	13,6	49,8	15,6	42,6												
487-516°	12,6	70,0	16,0	71,1	9,9	60,5	18,4	44,4	13,5	63,3	15,1	57,7												
NH. > 516	30,0	100	28,9	100	39,5	100	55,6	100	36,7	100	42,3	100												
	Spez. Gew./70°	AP.	Smp.	Spez. Gew./70°	AP.	Smp.	Spez. Gew./70°	AP.	Smp.	Spez. Gew./70°	AP.	Smp.	Spez. Gew./70°	AP.	Smp.	Spez. Gew./70°	AP.	Smp.	Spez. Gew./70°	AP.	Smp.	Spez. Gew./70°	AP.	Smp.
-370°	0,754	101	28	0,755	102	33	-	-	-	-	-	-	0,750	92	18									
370-430°	0,772	114	44,5	0,765	112	43	-	-	51,2	0,755	113	48	0,772	122	55	0,772	111	44						
430-458°	0,780	125	57	0,770	119	54	0,774	118	59,6	0,768	119	55	0,777	127	66	0,782	122	59						
458-487°	0,780	127	64,4	0,790	124	58	0,776	125	68,7	0,774	122	63	0,781	133	73	0,782	125	66						
487-516°	0,787	132	72,6	0,810	129	65	0,779	132	76	0,778	128	68	0,832	142	76	0,785	130	70						
NH. > 516°	-	-	100	-	-	-	-	-	102	0,787	-	96	0,847	-	38	0,803	143	94,5						

Zahlenfeld 2.

Verarbeitung von Extrahartparaffinen der Fischer-Synthese über Kat. 8376 bei 250 atü.

Kat. No.	Beschreibung	Einspritzprodukt					Hydr. Hochtemp. abschn.		Farbe	Hydriertes Produkt					Siedepunkt	davon in AP. >540° in AB.	davon in AP. >540° in AB.	Leistung 340-500°	Neuleistung			
		% bis 340°	% bis 500°	in d. Frakt. 340-500° Sp. Gew. b. 70°	AP.	Sp.	in mV	temp. in mV		340°	500°	>500°	in d. Frakt. 340-500° Sp. Gew. AP.	Sp.						in d. Frakt. 340-500°	Sp. Gew. AP.	Sp.
1	Synth. Hartparaffin d. Essener Steinkohlen A.G. Bergkamen	3	53,2	45,8	0,772	121	59,8															
2	1546 Extrahartwachs "Viktor" Kauzel	2	61	37	0,760	119	59	20,5	ohne	farblos	7	64	29	0,771	125	60	453	95	69	95	0,51	0,024
								21,5	ohne	grau	7	68,5	24,5	0,772	122	55	446	95	75,8	95,2	0,55	0,06
								22,5	ohne	farblos	15	66	19	0,763	119	53,2	424	86,8	77,7	85,5	0,55	0,04
								23,5	ohne	"	28	63	9	0,762	115	43,8	410	73,8	87,7	71	0,50	0,016
							24,0	ohne	"	30	40,6	1,4	0,747	111	38,2	384	42,8	66,6	42	0,35	0,16	
3	1553 v. Extrahartparaffin 18.11. v. Schaffgotsch	0	56	44	0,775	122	64,5	20,5	ohne	grau	27	56,1	41,2	0,765	118	58,8	457	97,3	57,7	95,5	0,45	0,0
								21,5	ohne	weiss	0	65	26	0,769	117,5	55,1	434	91	71,3	68	0,52	0,072
								22,5	ohne	grau	25	65	10	0,756	114,5	44	409	75	66,5	72,3	0,52	0,072
4	1553 v. Extrahartparaffin 12.12. von Schaffgotsch	0	36	64	0,770	121	60,5	20,5	23,0	weiss	13	58,1	22,8	0,765	113	45	423	81	71,8	75,5	0,47	0,16
5	1553 v. Extrahartparaffin 18.11. von Schaffgotsch verdünnt mit M. 01 P 1205 1:1	0	56	44	0,775	122	64,5	21,5	ohne	weiss	10	68	22	0,766	117	48,6	437	90	75,5	87,2	0,54	0,096
6	1553 v. Extrahartparaffin 12.12. von Schaffgotsch verdünnt mit M. 01 P 1205 1:1	0	36	64	0,770	121	60,5	21,5	ohne	weiss	5	68,8	26,2	0,768	118	45	437	95	72,5	93	0,55	0,26
7	1553 v. Extrahartparaffin 12.10. von Schaffgotsch u. 31 (5:11)	0	50	50	0,777	124,5	64,1	19,5	23,5	goldlich-grau	17	54,0	29	0,7715	117	52,1	437	83	65	76	0,43	0,022
8	1553 v. Extrahartparaffin 31.12. v. Schaffgotsch + Weisabscheidersammelprodukt 1:1	0,5	49,8	46,7	0,779	122,5	61,5	18,5	23,5	grau	15,7	60,3	24,7	0,776	117,5	49,2	430	88	68,5	84	0,48	0,084
								19,5	23,5	grau	10,5	60,4	29,1	0,773	117,5	52,1	432	92,7	67,5	89,6	0,48	0,085
9	Weisabscheidersammelprodukt aus Extrahartparaffin v. Schaffgotsch	7,0	43,1	49,9	0,777	119	57,2	19,5	23,5	weiss	10,5	58	31,5	0,777	119	51,1	435	96	64,8	94,5	0,46	0,119
10	1553 v. Vakuumrückstand 18.11. 460 aus Extrahartparaffin von Schaffgotsch	0	41	59	0,763	122	63	20,5	23,0	weiss	22,8	52,8	21,5	0,763	112	56,8	430	77,3	68,2	10,0	0,42	0,094
								20,5	24	grau	15,8	57,9	26,3	0,772	116	52,8	451	84,2	68,8	18,8	0,46	0,135
								18,5	24	grau	9	59,6	31,2	0,774	121	57,4	455	91	65,8	87	0,48	0,15
								18,5	3,5	grau	3,3	48,3	52,4		121	61,5	475	96,7	30,0	91,5	0,39	0,058

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23

Zahlentafel 3.

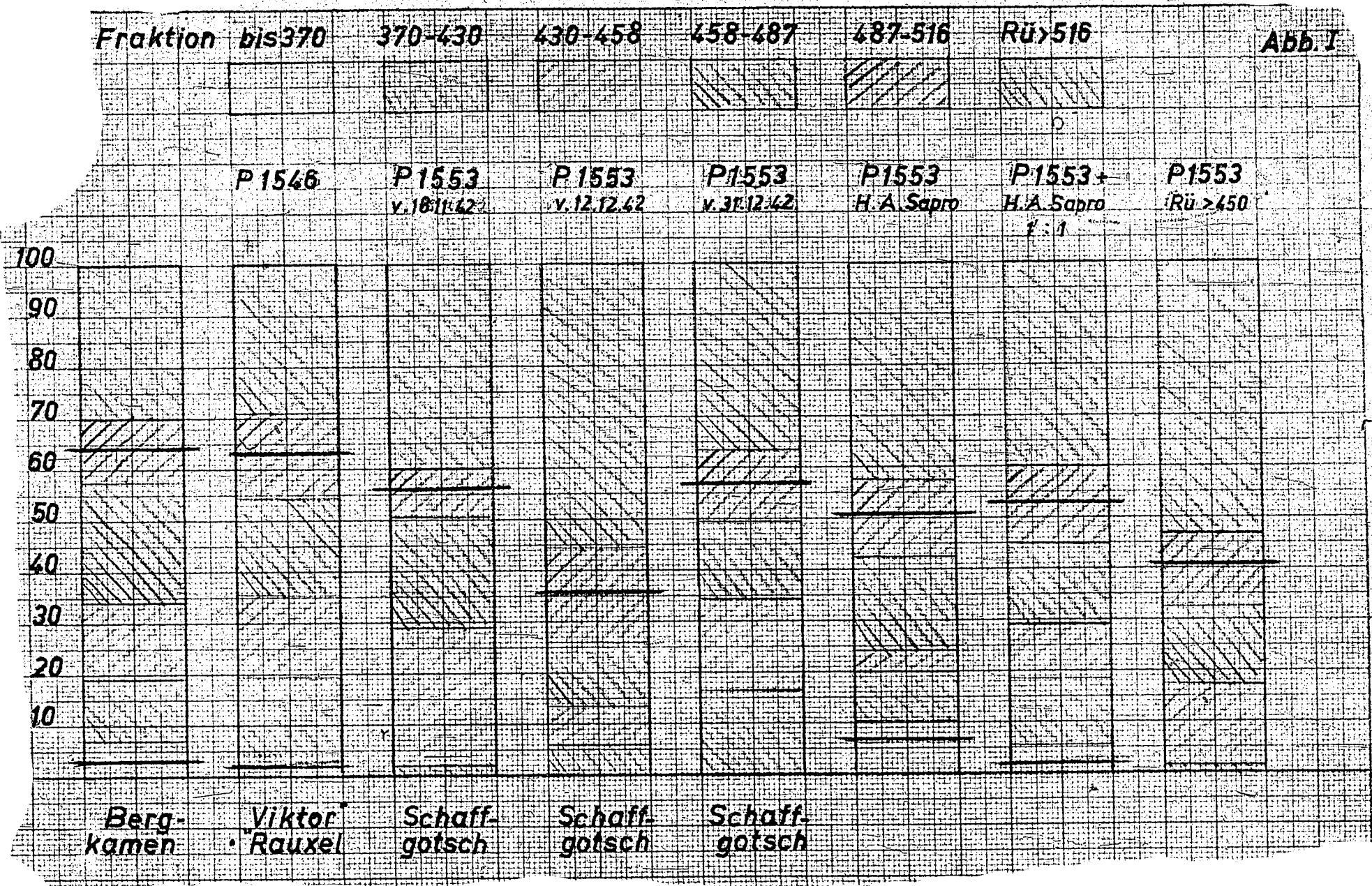
Versuche mit HeiBabscheider.

Ab- satz	Bezeichnung	Dinapritprodukt			Hydrier- temp. in HV	HeiB- abschei- dertemp.	Stun- den- fall	Hydriertes Produkt					Mittle- rer Sie- depunkt	>340 in AP >340 in KP	davon 340-500 in AP	Fr. 540-570 in AP	Leistung kg 340- 500 in L/ Stun.	Feu- lei- stung		
		% bis 340°	% 340° -500°	% über 500°				% bis 340°	% 340° -500°	% über 500°	Sp. Gew.	AP.							Smp.	
1	P 1553 v. 12.12.42 u. 31.12.42 (5:11)	0	50	50	19,5	23,5	HA	ca. 76	7	43,1	49,9	777	119	57,2	442					
								ca. 70	27	68	8	766	115	47	430	73	69	70,7	0,32	0,12
								Gesamt	17	54,0	29	771,5	117	52,1	436	83	65	76	0,43	0,052
2	HeiBabscheider aus Holzprodukt aus P 1553 v. 12. u. 31. 12.42	7,0	43,1	49,9	19,5	23,5	HA	72	2	46	52	782	124	58,8	476					
								73	19	70	11	772	114	43,5	425	87	86,4	85,5	0,56	0,215
								Gesamt	10,5	58	5	777	119	51,1	450	96	64,8	14,5	0,48	0,119
3	P 1553 v. 1.12.42 + HeiBabscheider- einzelprodukt 1:1	3,5	49,8	46,7	19,5	23,5	HA	76	1	49	50	782	123	60,3	464					
								70	20	71,0	8,2	764	112	44	420	83	9,6	4,4	0,7	0,075
								Gesamt	10,5	60	29,1	773	117,5	52	432	92,7	37,5	8,6	0,8	0,08
4	Vakuumrückstand über 460° aus P 1553 v. 18.11.42	0	43	59	20,5	23,0	HA	65	2	46,5	51,5	775	122	59	470					
								78	40	58	2	760	104	31	390	60	96,7	59,2	0,46	0,135
								Gesamt	22,7	52,7	24,5	765	112	56	430	77,3	68,2	70,0	0,42	0,094
5					20,5	24,0	HA	62	3	41,5	55,5	780	122	60,3	472					
								69	25	69,5	5,5	767	112	47,4	430	75	92,8	73,5	0,55	0,228
								Gesamt	15,8	57,9	26,3	772	116	52,8	452	84,2	68,8	73,6	0,46	0,155
6					18,5	24,0	HA	60	1	32	67	780	123	62,5	476					
								80	15	80,8	4,2	770	119	53,5	436	85	95,3	84,5	0,64	0,313
								Gesamt	9	59,8	51,2	774	121	57,6	446	91	65,8	87	0,48	0,15
7					18,5	3,5	Gesamt		3,3	48,3	52,4	790,9	121	61,3	475	96,7	50,0	91,5	0,39	0,058
8	2	3	4	5	9	10	24	25	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23

Zahlentafel 4.

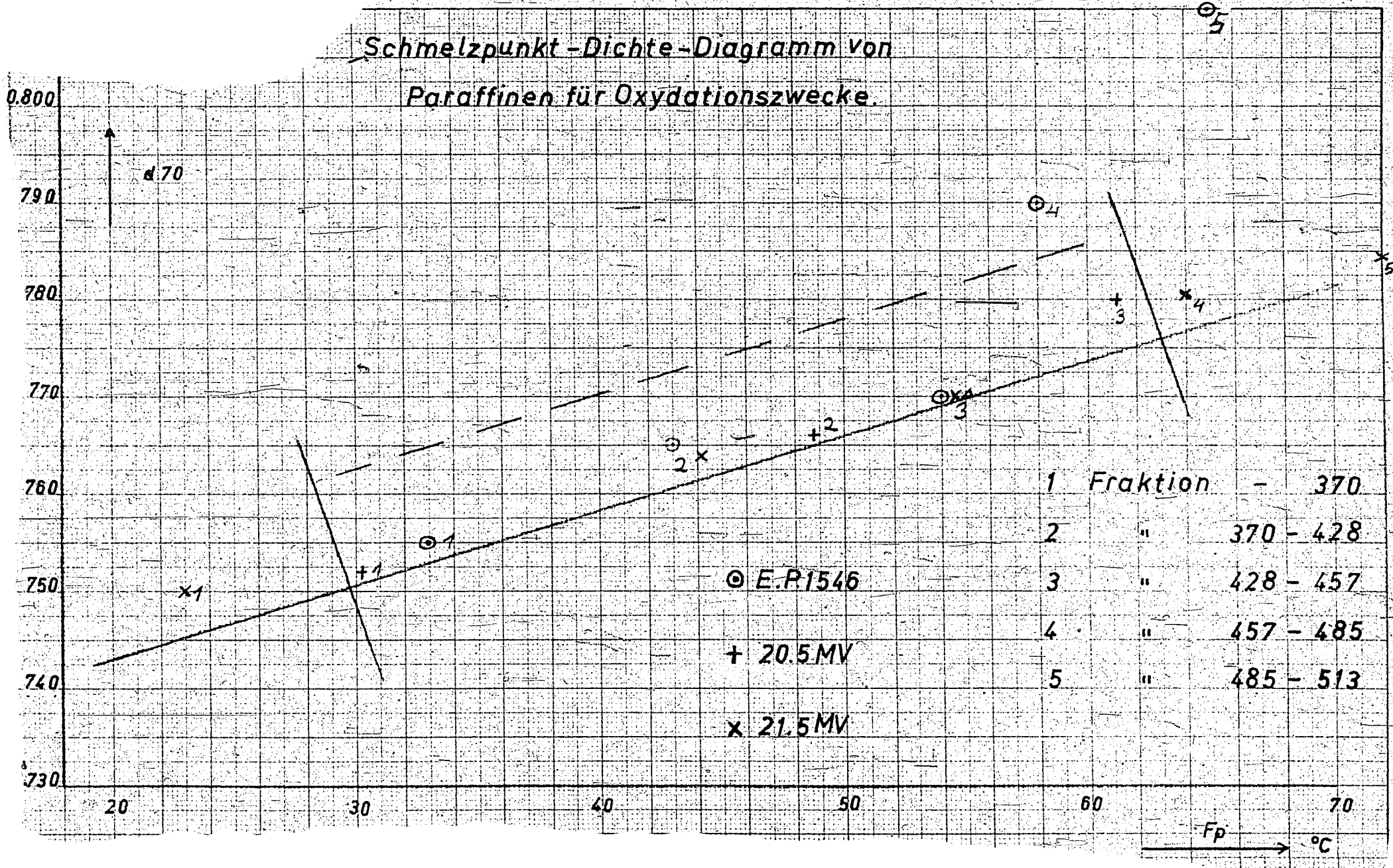
Verarbeitung von Extraktmasse der Fischer-Synthese unter Kat. 8038 und 8376.

Nr.	Kon- takt	Temp.	Farbe	bis 340° 340° 500°			Fraktion 340-500°			Mittle- re Sie- betemp.	340 in AP 340 in EP	Gehalt 340-500°	Sp. Gew. neu + Fr	Lei- stung	Kon- leistung
				340°	340°	500°	Sp. Gew.	AP	Sp.						
1	Kinspritz- produkt		schwarz- braun	0	56	44	773	122	64,3						
2	8376	20,5	grün	2,5	49,5	487	765	116	56,8	455	97,5	50,7	95	0,39	-0,052
		21,5	weiß	9	69	26	769	117,8	55,1	434	91	71,4	88	0,52	0,072
		22,5	grün- weiß	25	65	10	763	114,5	44	438	73	86,7	65	0,52	0,012
3	8038	18,5	grün	35,5	34,5	32	773	121	46,5	460	66,3	63	50,2	0,43	-0,032
		19,5	grün- weiß	55	31	14	763	113	42,5	437	49	69	36	0,25	-0,20



P1546 "Viktor" Rauxel

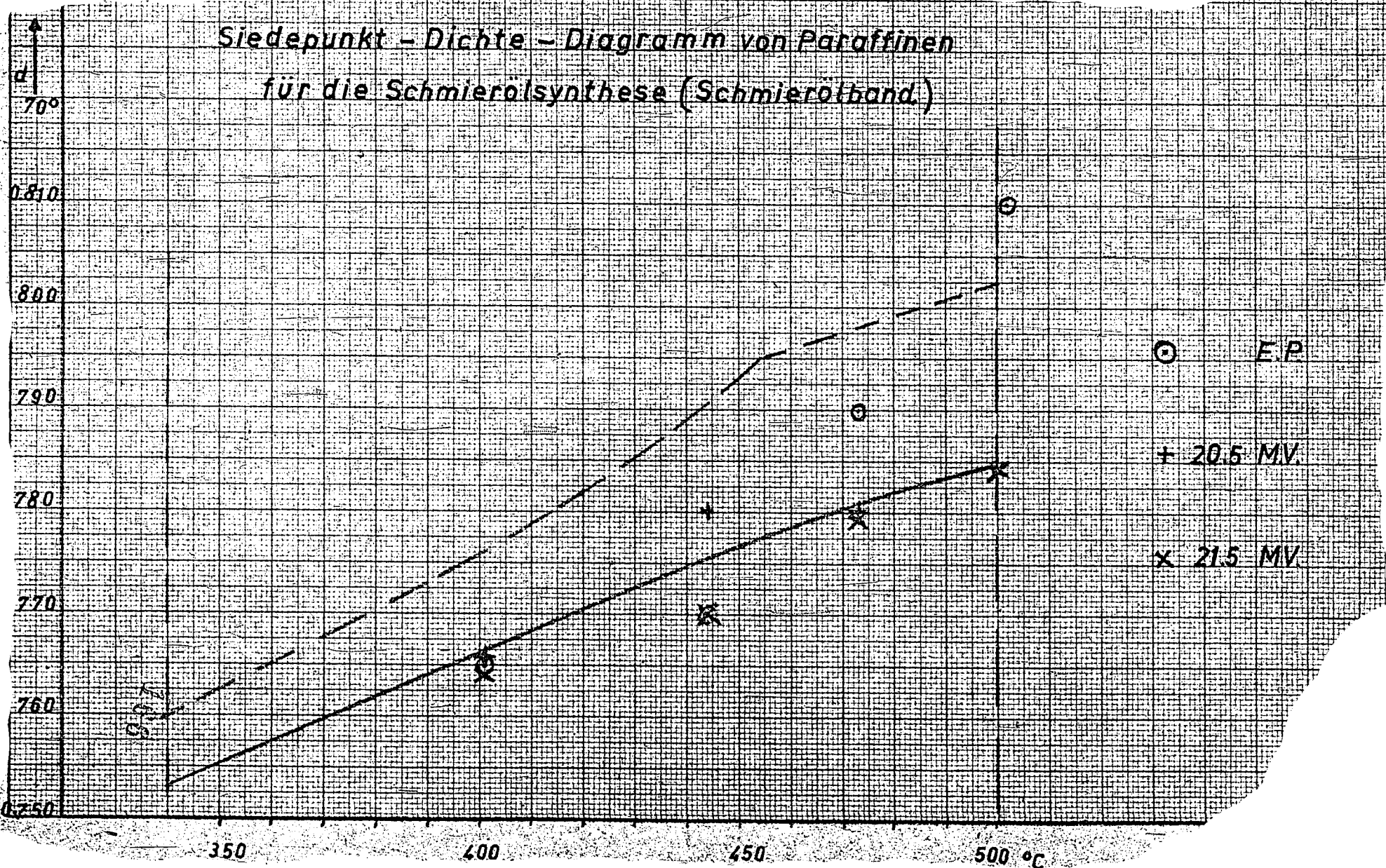
Schmelzpunkt - Dichte - Diagramm von Paraffinen für Oxydationszwecke.



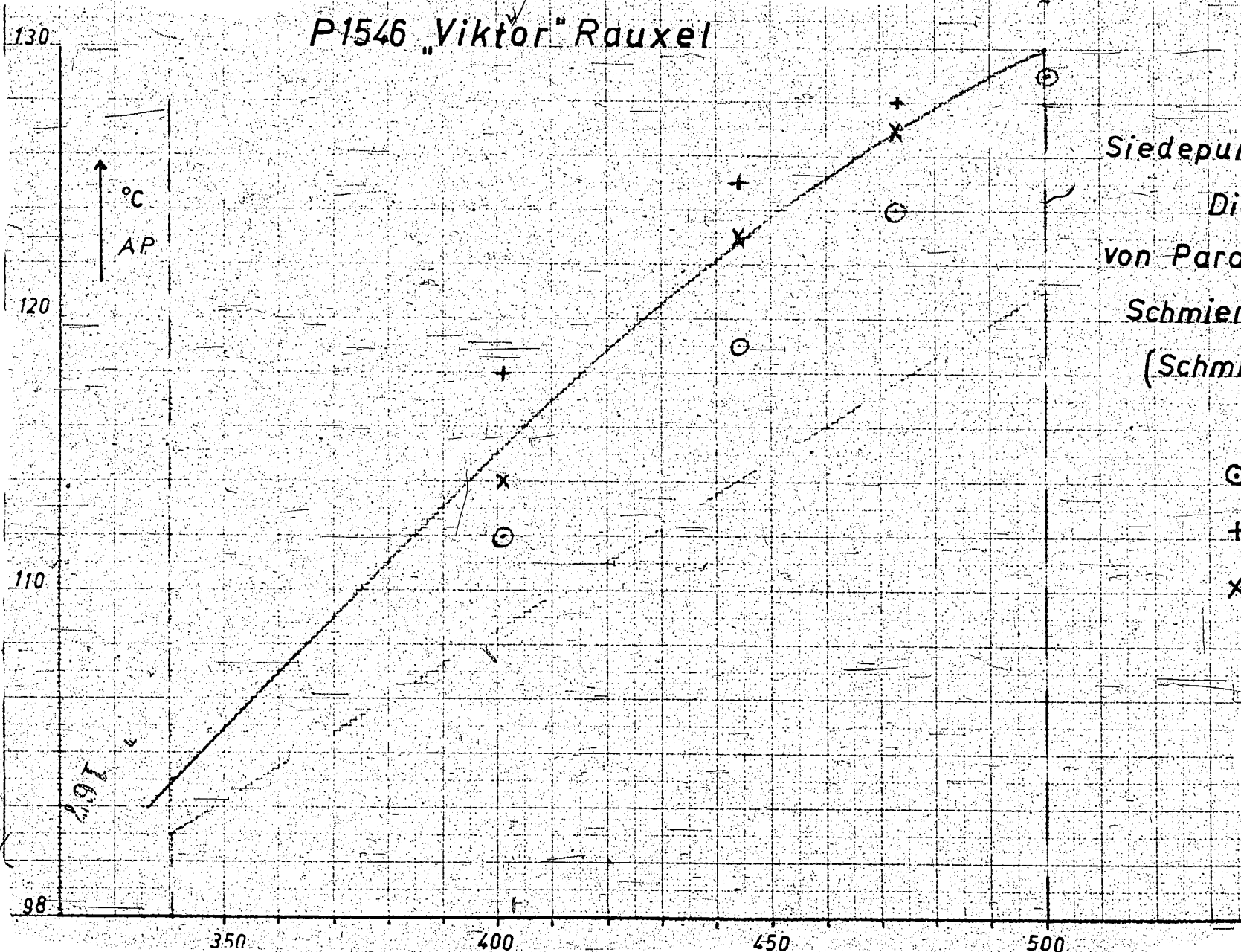
P1546 Viktor Rauxel

Abb. 3

Siedepunkt - Dichte - Diagramm von Paraffinen
für die Schmierölsynthese (Schmierrotband)



P1546 „Viktor“ Rauxel



Siedepunkt-Anilinpunkt-Diagramm von Paraffinen für die Schmierölsynthese (Schmierölband)

- Einspritzprodukt
- + 20.5 MV
- x 21.5 MV

107

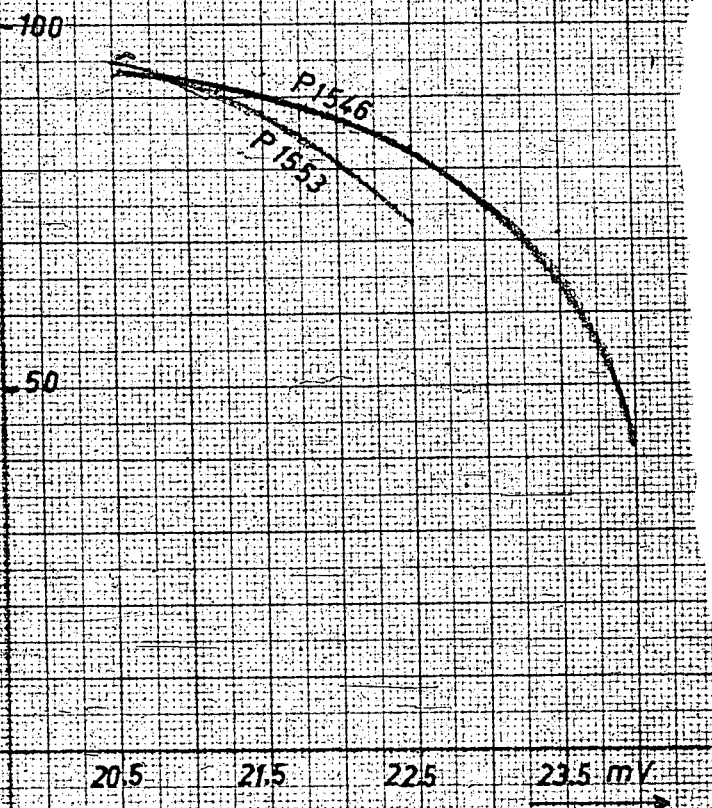
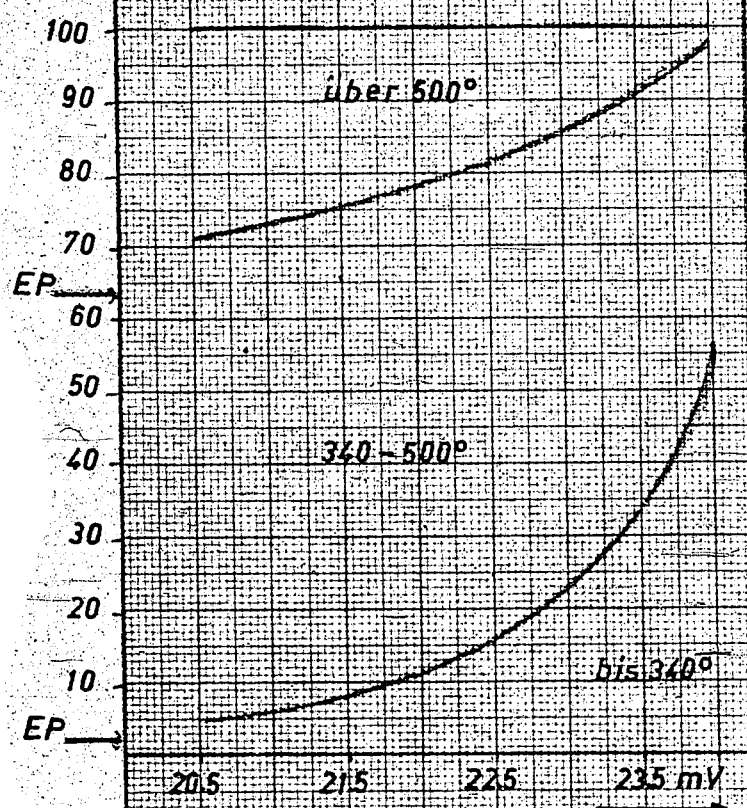
Veränderung des Siedeverhaltens

Ausbeute:

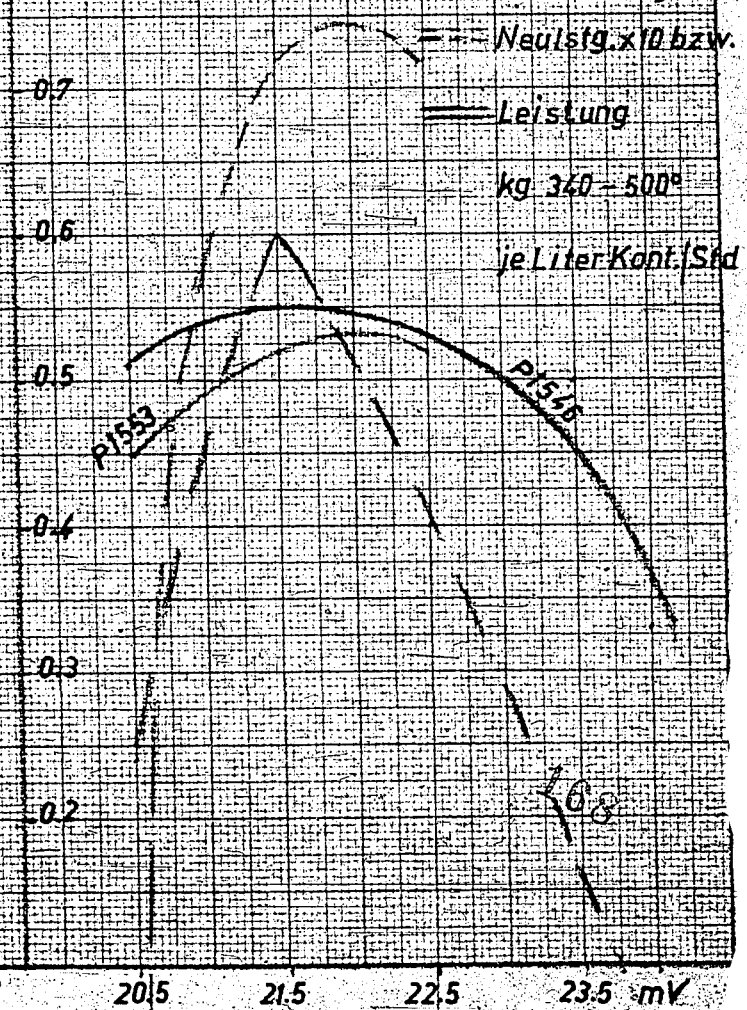
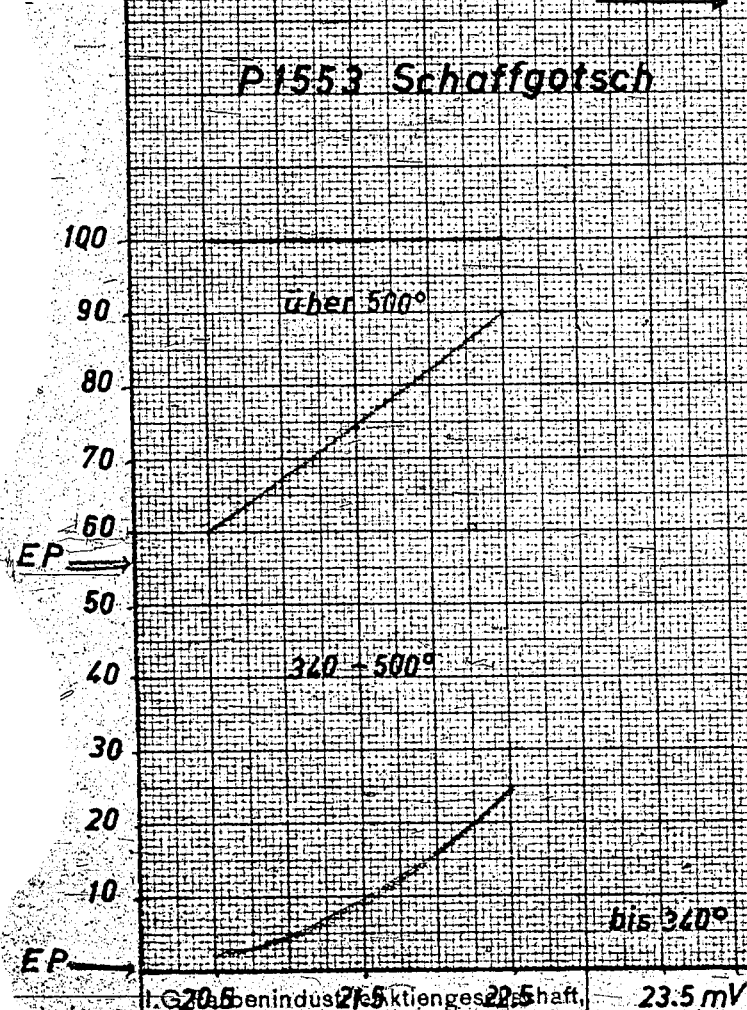
% Fraktion 340-500°
Mittelöl neu + Frakt. 340-500°

Destillation Gew. %

P1546 „Viktor“ Rauxel



P1553 Schaffgotsch



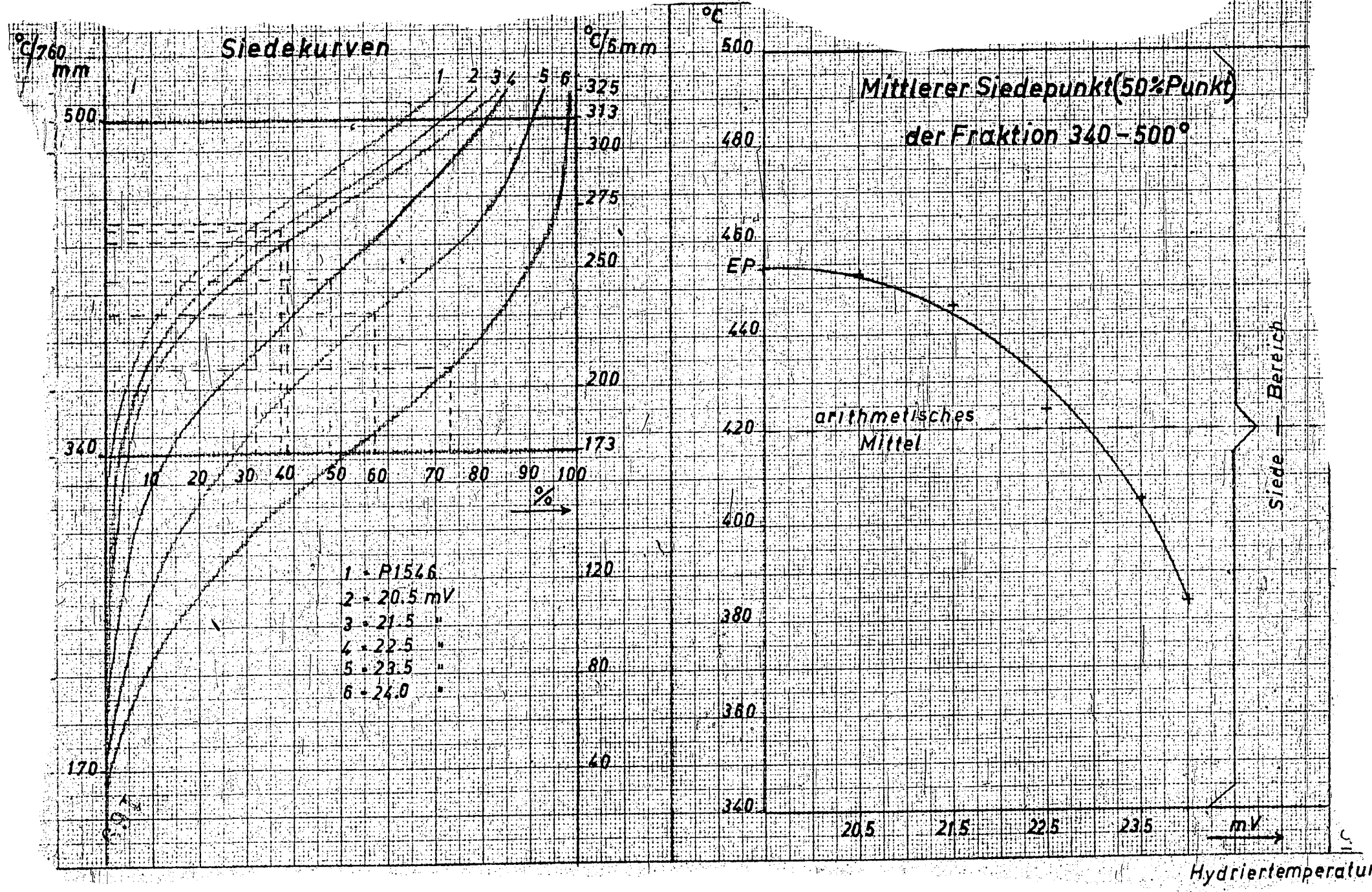
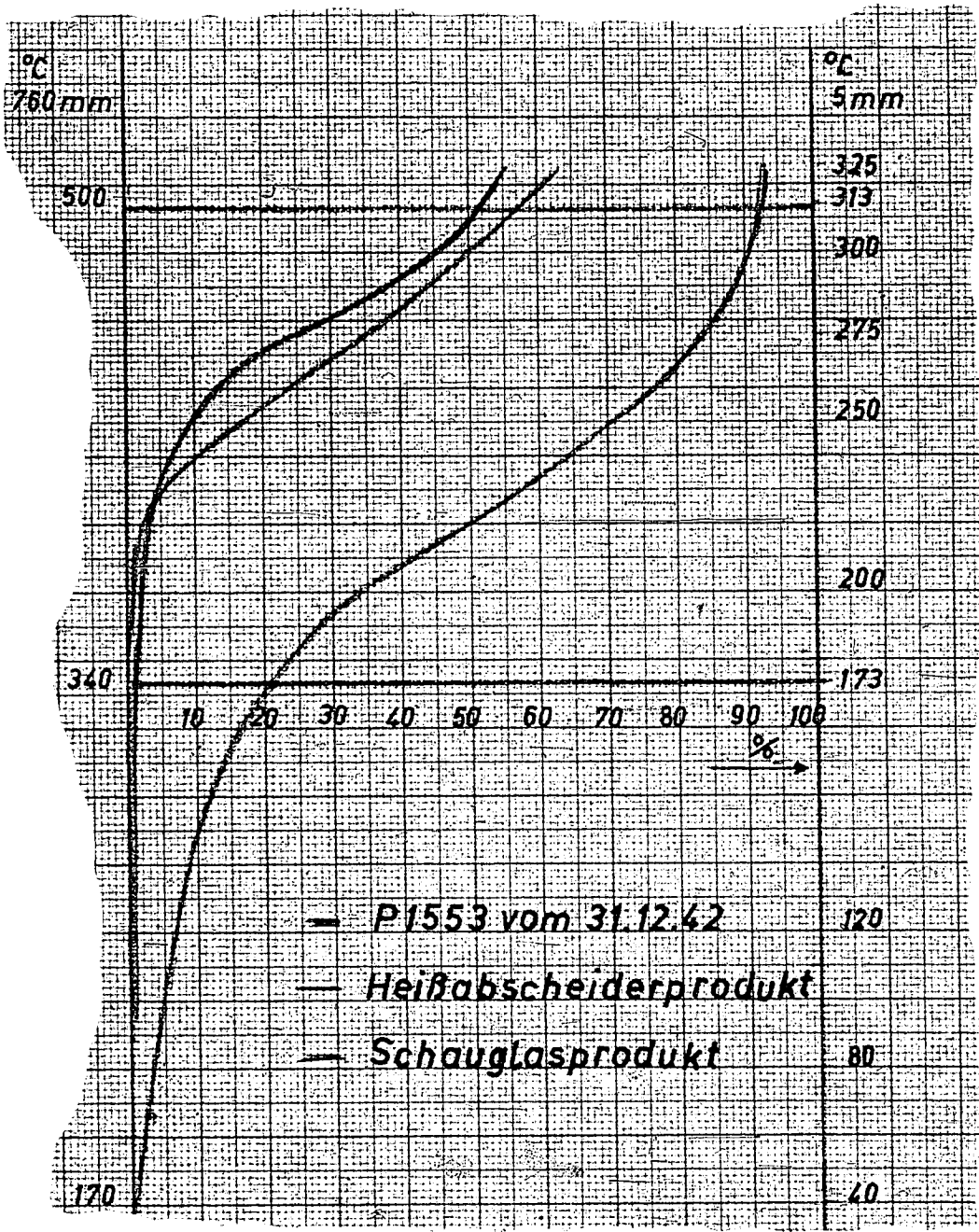
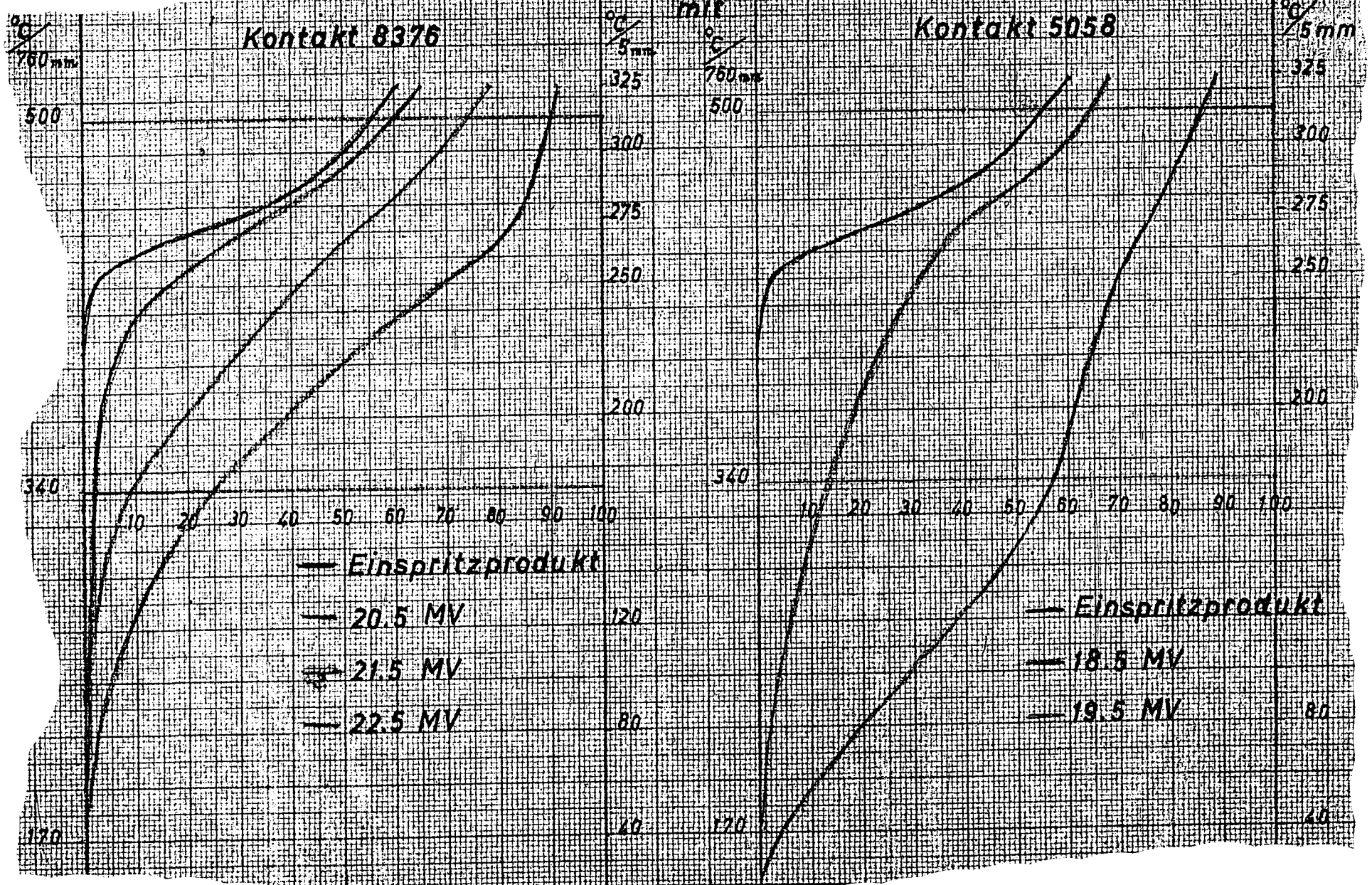


Abb. 7



Siedekurven der Hydrierprodukte
aus Schaffgötsch Extrahierparaffin P1553

Abb. 8



8376 Ausbeute in Gew.% 340 bis 500°
5058
8376 Rückstand über 500°
5058

