

BAG 3041
TARGET #30/4.02-42
LUBE OIL

420001245

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

240

420001246

Gewinnung von Schmieröl
aus Hydrierungsprodukten durch
Fraktionierung und Polymer-
fraktionierung der Spaltprodukte.

Erzähl. 27.3.1940

LUBE OIL

30/4.02

Gewinnung von Schmieröl aus Hydrierungsprodukten
durch Druckwärmespaltung und Polymerisation der Spaltprodukte.

Zweck der Arbeit war, aus geeigneten und verfügbaren Hydrierungsprodukten hochwertige Schmieröle herzustellen; die Preisfrage gab Anreiz, die Versuche hauptsächlich auf Kraftfahrzeugmotorenöle abzustellen.

Arbeitsweise: Die meist gesättigten oder nur wenig olefinischen Ausgangsprodukte wurden einer dehydrierenden Behandlung und die Reaktionsprodukte daraus einer Polymerisation mit Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Mitteln unterworfen.

I. Gewinnung der Olefine.

a) Durch Chlorierung und Dechlorierung:

Chlorierung und Dechlorierung zum Zwecke der Olefinherstellung wurden sowohl zweistufig als auch einstufig (Chlorsubstitution und Abspaltung von Chlorwasserstoff in einem Arbeitsgang) versucht. Diese Arbeitsweise führte bei Kohlenwasserstoffen des Benzin- und Mittelölbereiches insofern nicht zum Ziel, als die olefinischen Reaktionsprodukte nur in wenig befriedigender Ausbeute und mit einem Restchlorgehalt von etwa 1.5 - 7 Gew.-% anfielen. Da die Polymerisation solcher Produkte auch nur in mäßiger Ausbeute zu Schmierölen minderer Qualität führte, wurde diese Arbeitsweise bald zu Gunsten einer thermischen Druckkrackung verlassen.

b) Thermische Spaltung unter Druck:

Entgegen der in Oppau gepflegten drucklosen Krackung wandten wir mit Erfolg die Krackung unter Druck an. Wie aus den später mitgeteilten Ergebnissen hervorgeht, konnten durch diese Arbeitsweise vorzugsweise mit gemischtbasischem (paraffinisch-naphtenischem) Ausgangsmaterial Vorteile erzielt werden, die in solchen Fällen der Krackung unter Druck der drucklosen Spaltung gegenüber den Vorzug geben müssen.

Apparatives: Abbildung 1

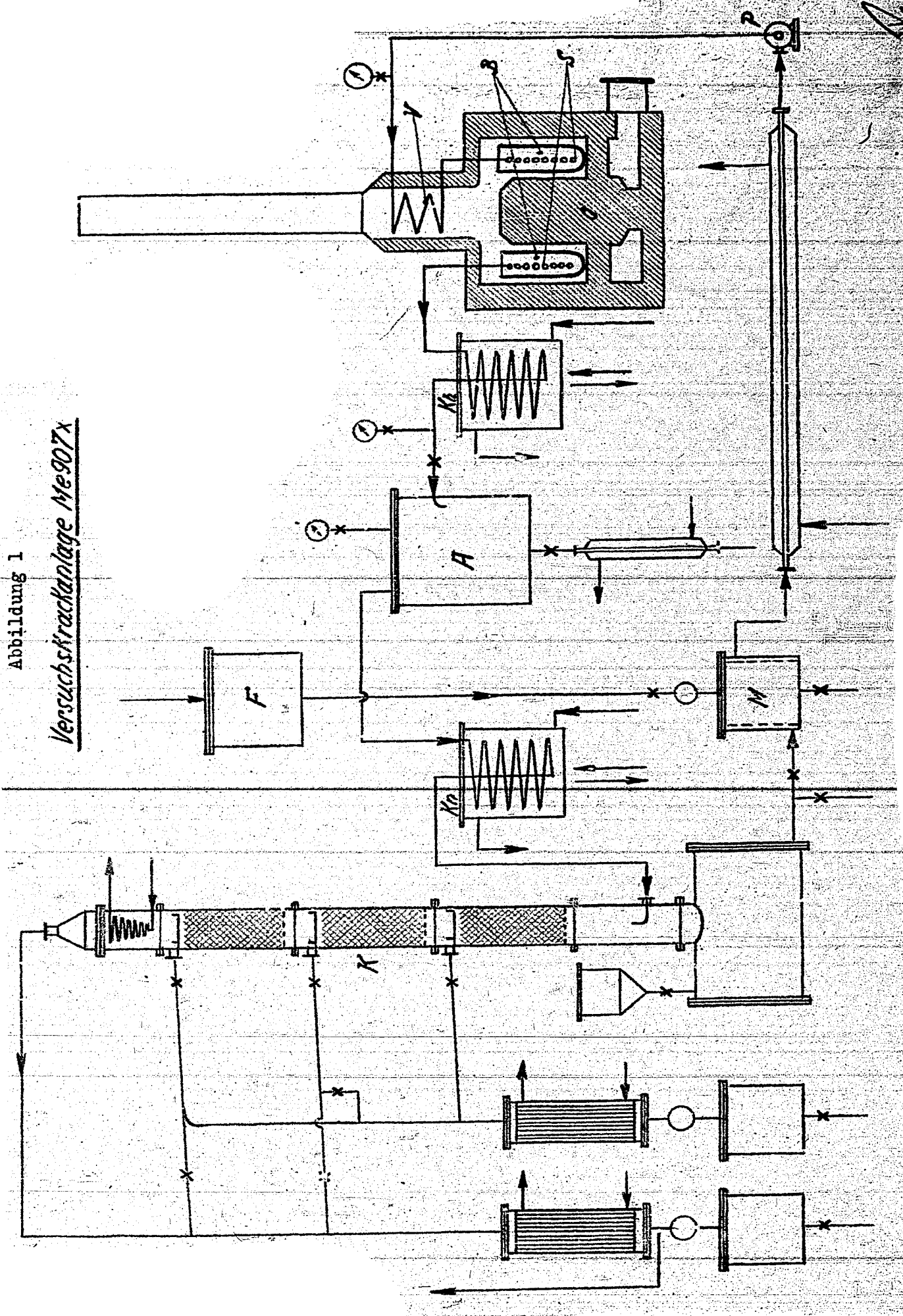
Handwritten mark

3257

ku

27.11.39 kg

Abbildung 1
Versuchsstrickanlage Me907x



In der etwa nach dem Carburolprinzip arbeitenden Versuchsanlage werden die flüssigen bzw. im Falle des Festparaffins geschmolzenen Ausgangsstoffe mit hoher Geschwindigkeit (0.8 - 2.5 m/sec. bezogen auf kaltes Öl) durch eine auf Spalttemperatur erhitzte 6 mm Hochdruckrohrschlange aus V 17f-Material (S) (Länge 18-35 m) gedrückt und nach teilweiser Kühlung (Hochdruckkühler K_h , Niederdruckkühler K_n) in eine Kolonne (K) entspannt, so dass der verbleibende Wärmeeintrag der Spaltprodukte für die jeweils gewünschte Fraktionierung ausreicht. Die Spaltgase und die olefinischen Spaltprodukte des Benzinsiedebereiches werden am Kopf, Spaltöle des Mittelölsiedebereiches, falls auf solche hingearbeitet wird an tieferen Ausgängen der Kolonne entnommen, während die wenig gespaltenen höhersiedenden Anteile als Kolonnensumpf durch ein Pumpenaggregat P (2 sechsstufige Boschpumpen) erneut der Krackung zugeführt werden. Die Heizung der Krackschlange erfolgt im Ofen (O) über ein Bleibad (B). Diese Art der Heizung bewährt sich vielfach, da trotz Druck- und Heizwertschwankungen des Heizgases die Spalttemperatur konstant gehalten werden kann, bei gleichzeitiger Vermeidung schädlicher Überhitzungen. Zur besseren Ausnutzung der Wärme der abziehenden Verbrennungsgase ist im Kaminteil des Ofens der Krackschlange eine 16 m lange Vorheizerschlange V vorgeschaltet.

Für Dauerversuche werden die Spaltprodukte vor Eintritt in die Kolonne in einen isolierten Zwischenbehälter A entspannt, dessen Temperatur durch die hochdruckseitige Kühlung so eingestellt wird, dass in ihm die höchst siedenden wasserstoffarmen Teeranteile kondensiert und über einen Kühler flüssig entnommen werden können. Das Frischprodukt wird aus einem Vorratsbehälter F über ein heizbares Mischgefäß M (mit Filter) mit dem aus der Kolonne zulaufenden Kreislauföl zusammengeführt. Soweit nötig sind für die Versuche mit Fettparaffin die produktführenden Leitungen und Behälter mit dampfbeheizten Mänteln versehen.

In der Anlage konnten stündlich bis zu 30 kg Produkt bei etwa 300 kg max. Fassungsvermögen verarbeitet werden. Arbeitsdruck etwa 5 - 100 at, vor der Spaltschlange gemessen. Druckabfall in der Spaltschlange je nach Schlangenlänge, Druck, Durchsatz, Temperatur etwa 3 - 40 at.

Ergebnisse:

Auch die Krackung unter Druck gibt je nach den Arbeitsbedingungen mehr oder weniger olefinische Spaltprodukte (Tabellen 1-5). Der Olefingehalt nimmt jedoch mit fortschreitender Drucksteigerung und Verweilzeit sowohl bei den gasförmigen als auch bei den flüssigen Spaltprodukten ab. Dieser Nachteil des verminderten Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird jedoch mehr oder weniger aufgehoben durch den Vorteil erhöhter Ausbeute an Spaltdestillat bei gleichzeitig geringerem Gasverlust. Ein weiterer Vorteil mag darin liegen, dass - wenigstens bei hochsiedenden Produkten - die Spaltung weitgehend in flüssiger Phase erreicht werden kann, die bei besserer Wärmeübertragung durch die Rohrwand geringere Überhitzungsgefahr und damit ausser anderen Vorteilen geringere Kokungsneigung mit sich bringt. Die besonders bei der Verarbeitung von flüssigem Ausgangsmaterial gegenüber der drucklosen Krackung aufgefundenen Vorteile, die sich auf die Qualität der Schmieröle auswirken, werden später aufgezeigt werden.

Apparativ gesehen ermöglicht die Druckwärmespaltung die günstigsten Krackbedingungen für ein gegebenes Ausgangsmaterial durch Änderung von Temperatur, Durchsatz und Druck, einzeln oder gleichzeitig, rasch und zuverlässig einzustellen.

Wie schon erwähnt, wurden in gewissen Fällen die Spaltdestillate in mehreren Fraktionen abgenommen. ¹⁾ Die später aufzuführenden Ergebnisse der getrennten Verarbeitung solcher Krackproduktanteile auf Schmieröl zeigen manche Vorteile. Eine obere Grenze ist jedoch durch den Stockpunkt gegeben; man wird zweckmässig nicht über 330° Siedeendpunkt gehen.

1) Siehe auch Bericht Dr. Bähr/Kolb: "Dieselöl aus T.T.H. - Rückstand über 300° siedend und Anteilen desselben durch Krackung" v.24.10.1938.

Beispiele aus den Krackversuchen:

1.) Einfluss der Temperatur auf die Krackung.

Tabelle 1.

Ausgangsmaterial: Rückstand 6434; Krackung kontinuierlich.

Krackbedingungen				Reaktionsprodukte								
Temp. °C	Druck at	Durchs. l/h	Umsatz/ Durchgang %	Spaltdestillat			d ₂₀ ^o	Krackgas		Teer % vom Umsatz		
				% vom Umsatz	Jodzahl (Hanus)	Siedebereich Beg. 50% Ende		% v. Ums.	Vol% Olef.			
500	40/30	155	1.2	61.8	138	40 128 192	0.733	29.2	37.5	9.0		
520	40/30	155	4.5	74.2	153	38 145 194	0.745	23.7	39.2	6.1		
538	40/30	155	5.2	66.2	169	40 137 187	0.744	32.6	39.8	1.2		
550	40/30	155	11.2	74.8	162	44 153 202	0.756	24.8	40.0	0.4		

Tabelle 2.

Ausgangsmaterial: T.T.H.-Rückstand über 300°;
Krackung kontinuierlich.

2.) Einfluss des Druckes auf die Krackung.

Tabelle 3.

Tabelle 4.

Vergleich der Krackung unter Druck mit der drucklosen Krackung.
Verschiedene Ausgangsprodukte.

Aus den obigen Tabellen geht im wesentlichen hervor, dass

- 2.) der Gasverlust mit steigender Kracktemperatur bei gleichem Druck wächst; gleichzeitig steigt der Olefingehalt in den Spaltprodukten;
- 2.) mit steigendem Arbeitsdruck der Gasverlust und der Olefingehalt der Spaltprodukte sinkt;
- 3.) der höhere Olefingehalt der Spaltprodukte bei druckloser Krackung mehr oder weniger aufgewogen wird durch höhere Ausbeuten an flüssigen Spaltprodukten bei günstigerer Produktverteilung im Falle der Druckkrackung.

Tabelle 5.

Krackung unter Druck mit verschiedenen Ausgangsprodukten.

Tabelle 2.

Ausgangsmaterial: T.T.H.-Rückstand über 300°; Krackung kontinuierlich.

Krackbedingungen		Reaktionsprodukte														
Temp. °C	Druck at	Durchs. l/h	Durchs. Umsatz/ Durchg.%	Krackmittelöl		Krackbenzin		Siedebereich Beg. 50% Ende	Jodzahl (Hanus)	Siedebereich Beg. 50% Ende	Teer % vom Ums.	Krackgas % vom Ums.	Vol.% Olefine			
				% vom Ums.	Jodzahl (Hanus)	% vom Umsatz	Jodzahl (Hanus)									
485	50	175/225	6.2	53.8	85	196	271	330	14.2	164.5	55	120	185	26.3	5.7	3.0
500	50	225	6.6	63.1	89	195	266	324	20.7	155	46	117	183	7.0	9.3	30.5
510	50	225	7.5	55.7	78	198	256	326	23.5	157	44	119	180	10.8	10.	17.0

Tabelle 3.

Ausgangsmaterial: T.F.H.-Rückstand über 300°; Krackung kontinuierlich
 T.F.H.-Rückstand über 300° entparaffiniert (x)

Krackbedingungen		Reaktionsprodukte			Krackbenzin		Teer		Krackgas		
Druck at	Temp. °C	Durchs. l/h	Umsatz/ Durchg.%	Krackmittelöl % vom Ums.	Siedebereich Deg. 50% Ende	% vom Ums.	Jodzahl (Hanus)	Siedebereich Deg. 50% Ende	% vom Ums.	% vom Ums.	Vol.% Olefine
30	495	225	9.7	54.2	198 254 310	26.0	162	53 121 186	6.0	14.0	34.0
50	495	225	6.6	55.3	195 257 313	26.3	150	40 113 177	6.7	11.5	30.5
80	495	200/225	7.7	57.7	195 265 333	23.5	156	45 122 181	3.7	10.6	24.5
50	475	220	7.7	60.3	220 256 318	22.0	160	51 123 189	7.9	10.0	21.5
80	475	200	10.2	65.3	192 258 322	19.5	134.5	56 130 184	5.9	9.3	18.2

Tabelle 4.

Vergleich der Krackung unter Druck mit der drucklosen Krackung.
 Verschiedene Ausgangsprodukte.

Ausgangs- produkt	Druck atü	Temp. °C	Umsatz Gew%	Reaktionsprodukte		Krackbenzin		Krackgas							
				Krackmittelöl % vom Ums.	Krackmittelöl Siedebereich Beg. 50% 95%	% vom Ums.	Jodzahl (Hanus)	% vom Ums.	Vol.% Olefine						
TTH.-Rückstand über 300°	0	-	57.7	23.2	104	198	254	321	34	103	181	48.4	-		
	50	520	55.5	64.1	80	180	260	326	48	124	198	11.7	26.0		
TTH.-weich- paraffin-	0	510	62	-	-	-	-	-	Gesamtkrackdestillat		35.5	oa	55		
	26/12	505/510	60	-	-	-	-	-	64.5	200	45	190	312	17.7	37.5
TTH.-weich- u. Hartparaffin	0	500/510	60	-	-	-	-	-	82.3	127	62	205	310	44.2	ca 56
	16/5	560/570	49.3	-	-	-	-	-	55.8	255	42	126	234	25.6	ca 42

Tabelle 5.

Druck mit verschiedenen Ausgangsprodukten.

Ausgangsmaterial	Bezeichnung	Nachbehand- lung	Krackung		Krackung unter Druck	Fraktion	Reaktionsprodukte			Krackgas Gew. % v. Umsatz	Vol. % Olefine	Teer Gew. % v. Umsatz		
			Temp. °C	Druck at			Umsatz Gew. %	Krackdestillat	Siedebereich Beg. 50% Ende				Gew. % v. Umsatz	
Hartparaffin	Riebeck	-	500	30	75.8	gesamt	82.7	171	34	123	245	17.3	39.6	-
Kogasin II		-	515	30	85.5	"	71.0	185	38	130	224	29.0	40.8	-
Rückst. 5058 (50-420°)		-	ca 500	30/5	36.4	"	77.2	170	35	134	230	22.8	42.2	-

Tabelle 5.

Krackung unter Druck mit verschiedenen Ausgangsprodukten.

Ausgangsmaterial		Krackung			Reaktionsprodukte								
Bezeichnung	Nachbehandlung	Temp. °C	Druck at	Umsatz Gew. %	Fraktion	Krackdestillat Gew. % v. Umsatz	Jodzahl (Hanus)	Siedebereich Beg. 50% Ende			Krackgas Gew. % v. Umsatz	Vol. % Olefine	Teer Gew. % v. Umsatz
Hartparaffin Riebeck	-	500	30	75.8	gesamt	82.7	171	34	123	245	17.3	39.6	-
Kogasin II	-	515	30	85.5	"	71.0	185	38	130	224	29.0	40.8	-
Rückst. 5058 (d = 0.60)	-	530	30	65.8	"	75.2	170	46	161	219	24.8	40.2	-
" (d = 0.82)	getopft (Fraktion 220/260°)	525	30	57.8	"	74.4	173	28	132	206	25.6	38.8	-
" (d = 0.84)	-	550	30	76.8	"	69.4	170	33	133	212	30.6	21.2	-
Rückst. 6434 (d = 0.807)	-	520	40/30	50.0	"	74.2	153	38	145	194	23.7	39.2	2.1
"	-	560	20	80.7	"	69.5	190	31	142	214	30.5	40.5	-
(d = 0.815)	getopft (Fraktion über 240°)	560	30	ca 75	"	70.5	208	34	137	233	29.5	44.8	-
Benzin aus Vorhydr.	getopft (über 70°)	630	30	63.0	"	52.0	138	31	75	180	48.0	42.3	-
TTH-Dieselöl I	-	520	20	41.8	"	64.4	188	35	125	230	35.6	32.2	-
"	-	520	30	80.0	"	74.8	138	56	175	270	25.2	30.8	-
" II entparaffin.	-	540	30	ca 65	"	73.9	179	30	132	267	26.1	29.2	-
"	-	590	15	53.7	"	64.7	205	29	132	265	35.3	40.2	-
TTH-Produkt über 300°	-	505	50	39.1	"	84.7	165	35	128	205	15.3	29.4	-
"	-	495	30	-	(Mittelöl (Benzin	55.3 26.3	79 150	195 40	257 113	313 177	11.5	30.5	6.7
TTH-Produkt über 300°	entparaff.	520	50	-	(Mittelöl (Benzin	60.3 22.8	92 168	220 51	256 123	318 189	10.0	21.5	7.9
TTH-Weichparaffin (ca 87% Paraffin)	-	505	30	82.9	gesamt	80.8	162	36	144	264	19.2	36.8	-
"	-	485/495	35/20	-	(Mittelöl (Benzin	48.4 30.0	95 168	145 47	250 136	320 250	12.1	38.5	9.5
TTH-Weich und Hartparaffin	-	560/570	16/5	-	gesamt	73.4	200	38	157	234	25.4	ca 42	1.2
Heißabstreifer	-	510	40/35	-	"	32.2	131	50	142	190	18.0	13.2	49.8
Kondensatöl Ruhlend (50-420°)	-	510	30/22	-	"	86.5	125	44	177	237	13.5	47.8	-
TTH-Hartparaffin	-	ca 500	30/5	36.4	"	77.2	170	35	134	238	22.8	42.2	-

II.) Polymerisation der olefinischen Produkte zu Schmieröl.

Die Polymerisation der olefinischen Krackdestillate wurde im allgemeinen mit Aluminiumchlorid (3-10 Gew.% vom Krackprodukt) durchgeführt. Ausnahmsweise wurden auch Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borfluorid herangezogen, doch zeigte sich, dass Aluminiumchlorid für den beabsichtigten Zweck alle anderen Polymerisationsmittel weit übertraf. Der in Ludwigshafen gepflegte Zusatz von gesättigten Kohlenwasserstoffölen als Verdünnungsmittel (meist in Form von Vorläufen aus der Schmieröldestillation) bewährte sich bestens; es konnten - anscheinend durch Unterdrückung der Depolymerisation - bessere Schmierölausbeuten erzielt werden. Die Arbeitstemperaturen der Polymerisation lagen im allgemeinen zwischen 90 und 180°, meist bei 120°C. Temperaturen über 120° wurden gewöhnlich nur bei den Ausgangsstoffen angewendet, die zur Bildung zäher Schmieröle neigten.

Mit wenigen Ausnahmen wurden die Polymerisationen im Laboratoriumsmaßstabe durchgeführt.

Arbeitsweise der Polymerisation und Aufarbeitung:

In das mit Verdünnungsmittel (meist 40 Vol.% v. Krackprodukt) versetzte Krackdestillat wurden unter kräftigem Rühren, zunächst ohne äussere Wärmezufuhr, Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen im Verlaufe einer Stunde eingetragen. Gegen Ende der Zugabe des Polymerisationsmittels wurde durch Aussenheizung die Temperatur allmählich auf die gewünschte Höhe gebracht und unter weiteren Rühren solange bei dieser belassen, bis eine Probe der öligen Oberschicht eine Jodzahl unter 20 zeigte.

Zur Aufarbeitung auf Schmieröl wurde nur die hellgefärbte Oberschicht des Polymerisationsgutes herangezogen; die schwarzbraune zähe Unterschicht, die ausser dem Kondensationsmittel noch mehr oder weniger hochungesättigte Ölanteile enthält, blieb - soweit sie nicht zu weiteren Polymerisationen verwendet wurde - ausser acht. Die von Aluminiumchlorid und Salzsäure durch Waschen mit Wasser und Lauge befreite Oberschicht wurde der Destillation im Vakuum (0.5 - 2 mm) soweit unterworfen, dass der Destillationsrückstand eine Zähigkeit von etwa 10 Englergraden bei 50° aufwies. Da manche Schmieröle, vorzugsweise solche minderer Qualität, bei 10°E (50°) den Flammpunktsanforderungen (über 185°C) nicht genügten, wurde in diesen Fällen auf zähere Öle hingearbeitet. Dieser bei den genannten Drucken etwa

über 120 - 160° verbleibende Rückstand wurde als Schmieröl angesehen und nach etwa einstündiger Behandlung mit 2 - 5% Bleicherde der Untersuchung zugeführt. Das aus gesättigtem Benzin, Mittelöl und Spindelöl bestehende Destillat diente als Verdünnungsmittel für weitere Polymerisationsversuche.

Je nach Ausgangsprodukt, Olefingehalt und Siedebereich des Krackproduktes und den Polymerisationsbedingungen schwankte die Schmierölausbeute beträchtlich. (Tabellen 6 - 11). Im allgemeinen ergaben Festparaffine mehr Schmieröl als Mittelöle, diese wiederum mehr als Benzine; denn der zum Erreichen eines genügend hohen Olefingehaltes im Spaltdestillat notwendige Wärmeverbrauch und der damit verbundene Gasverlust ist vorzugsweise bei Benzinen höher. Dazu kommt noch die Siedepunktüberschneidung von Ausgangsmaterial und Spaltprodukt. Die in Luftwighafen aus Spaltprodukten der drucklosen Krackung erzielten Ausbeuten an Schmieröl wurden wenigstens beim Festparaffin nicht erreicht. Wahrscheinlich hätten die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ölausbeuten durch Wahl geeigneterer Versuchsbedingungen noch verbessert werden können; abgesehen von den in den Tabellen 7 - 10 festgelegten Versuchsreihen wurde jedoch von ausgiebigen Untersuchungen in dieser Richtung abgesehen.

Im ganzen gesehen, führte die Polymerisation von unter Druck gewonnenen Krackprodukten aus Festparaffinen zu Schmierölen gleicher, oft auch überlegener Qualität. Wie aus Tabelle 11 hervorgeht, ist bei Verarbeitung gemischtbasischer Leunaprodukte (z.B. TTH-Produkt) die Druckspaltung der drucklosen Krackung augenfällig überlegen. Diese führt, wenigstens bei Spaltprodukten des Benzinsiedebereiches, zu zähen harzigen Ölen, jene zu Ölen der gewünschten Viskosität bei erhöhter Qualität. Auf das Ausgangsmaterial bezogen sind bei gleichen Polymerisationsbedingungen die Schmierölausbeuten ungefähr gleich, da der verringerte Olefingehalt der Spaltdestillate der Druckkrackung durch erhöhte Flüssigausbeute ausgeglichen wird.

Aus den Tabellen 7 - 10 ist zu ersehen, dass die Wahl der Polymerisationsbedingungen die Ölausbeute und zum Teil auch die Ölqualität massgeblich beeinflussen.

Tabelle 6.

Polymerisation von Spaltdestillaten der Druckkrackung zu Schmieröl.

Versuche mit verschiedenen Ausgangsprodukten.

Ausgangsprodukt	Spaltdestillat		Krackgas		Polymerisation		Schmieröl		Analyse									
	Gew.-% Umsatz	Jodzahl (Hanus) Beg. 50% Ende	Gew.-% v. Umsatz Gesamt C ₃ O ₄ Olef.	Temp. °C	Zusätze Al Cl ₃ Verd. Mittel	Gew.-% v. Spaltdest. (umgesetzt)	Viskos. OE(500)	Stockpunkt °C	Hartpunkt °C	Verkokung %	spez. Gew. (20°)							
1. Hartparaffin Riebeck	82.7	171	34	123	245	17.3	-	120	8	40	43.0	10.2	+ 115	- 18	202	0.0	0.13	-
2. TTH.-Hartparaffin	77.2	170	35	134	238	22.8	8.2	120	10	40	36.8	9.8	+ 100	- 27	196	0.0	0.12	0.865
3. TTH.-Dieselöl I	67.5	168	30	154	265	32.5	13.2	120	10	0	28.5	8.9	+ 33.5	- 32	182	0.0	0.14	0.898
4. " " II	67.5	160	30	154	265	32.5	13.2	120	10	0	25.5	14.5	+ 4.5	- 30	192	0.0	0.21	0.904
5. " " extraparaffiniert	64.7	205	29	132	265	35.3	12.8	120	5	40	48.3	25.0	+ 10.5	- 23	192	0.0	0.14	0.913
6. " " " " "	64.7	205	29	132	265	35.3	12.8	120	10	0	43.1	20.0	- 1	- 26	190	0.0	0.18	0.913
7. Rückstand 5050 d = 0.90	75.2	170	46	161	219	24.8	9.4	120	10	0	30.0	22.6	+ 9	- 18	197	0.0	0.35	0.906
8. " " d = 0.84	69.4	170	33	133	212	30.6	9.3	150	5	0	26.5	18.4	- 14.5	- 30	182	0.0	0.27	0.917
9. Rückstand 6434 AP = 69.7°; d = 0.80	73.4	169	40	128	190	26.6	-	120	5	40	36.2	20.6	+ 12.5	- 25	194	0.0	0.25	0.894
10. AP = 70.8°; d = 0.81	74.3	162	33	135	212	25.7	-	120	5	40	35.5	17.2	+ 57	- 20	188	0.0	0.16	0.890
11. AP = 71.8°; d = 0.807	66.6	169	37	134	224	33.4	-	135	5	40	39.3	23.4	+ 33	- 25	196	0.0	0.36	0.905
12. über 240°; AP = 74.0	70.5	208	34	137	233	29.5	-	150	5	40	48.0	10.4	+ 75.5	- 39	196	0.0	0.24	0.883
13. Benzin aus Vorhydr.	52.0	139	31	75	180	48.0	-	90	5	40	17.8	9.3	? ea	+ 20	196	-	-	0.942
14. TTH.-Rückst. über 300° 40% Paraffin 36%	84.7	165	35	128	205	15.3	-	120	5	40	36.6	9.5	+ 79	- 30	207	0.0	0.09	0.868
15. " " " " "	56.7	77	195	260	326	9.9	-	90/150	8	40	24.5	10.0	+ 79	- 32	228	0.0	0.58	0.902
16. " " " " "	22.3	153	48	124	190	9.3	-	110	8	0	32.6	9.2	+ 77	- 40	199	0.0	0.05	0.870
17. TTH.-Rückst. über 300° extraparaffiniert	65.3	179	192	258	322	9.3	-	110	8	0	26.5	11.4	+ 20	- 33	208	0.0	0.12	0.887
18. TTH.-Weichparaffin v. 22.6.38	84.8	133	47	196	308	12.7	-	120	5	40	43.3	11.5	+ 112.5	- 23	216	0.0	0.33	0.865
19. " " " " "	"	"	"	"	"	"	-	120	240	40	45.2	11.1	+ 102	- 41	232	0.0	0.51	0.873
20. TTH.-Weich- u. Hartparaffingemisch	73.4	200	38	157	234	25.4	-	90/150	8	40	49.5	12.7	+ 100	- 42	196	0.0	0.76	0.877
21. " " " " "	80.0	150	43	145	218	20.0	-	90/150	8	40	45.2	10.4	+ 101	- 46	195	0.0	0.16	0.869
22. Kondensatöl Rumland	66.5	124	40	175	237	13.5	-	120	5	40	33.0	12.5	+ 102	- 44	219	0.0	0.19	0.858

Table 7.

Polymerisation von Spaltdestillaten der Dreckschmelze zu Schmieröl. Einfluss der Polymerisationstemperatur.

Ausgangsprüfung	Spaltdestillat		Polymerisation		Schmieröl		Analyse				Verkohung (20°)		
	Gew. % v. Ums. (Harns)	Jodzahl Siebereich Reg. 50% Ende	Temp. °C	Zusätze AICl ₃ Verd. Mittel	Gew. % Spalt- dest. Prod.	Viskos. OE(50°)	V J Stock- punkt °C	Hart- punkt °C	Flam- punkt °C	Verkohung %			
Hartparaffin	30.0	146	90	10	54.5	16.0	22.6	+112	-	0.0	< 0.1	-	
Riebeck	"	"	120	10	57.3	17.7	14.9	+109	-42	204	0.0	< 0.1	-
"	"	"	150	10	51.0	15.8	11.5	+113.5	-41	201	0.0	< 0.1	-
Rückstand 6434 AP=70.8; d=0.81	74.3	132	120	5	35.5	26.4	17.2	+ 57	-28	186	0.0	0.16	0.890
"	"	"	135	5	34.6	25.9	14.4	+ 52	-30	188	0.0	0.19	0.890
"	"	"	150	5	31.5	23.4	10.4	+ 54	-32	195	0.0	0.23	0.887
Hartparaffin	25.2	266	90/110	10	53.5	13.5	24.8	+101.5	-	-	-	-	-
Riebeck	"	"	120	10	51.5	13.0	10.5	+ 87	-37	196	0.0	< 0.1	-
THH.-Hart- und Weichparaffin- gemischt	75.6	156	60 (150)	8	43.3	32.7	12.3	+104	-42	208	0.0	0.37	0.873
"	"	"	90 (150)	8	44.3	33.5	14.4	+105	-38	215	0.0	0.48	0.875
"	"	"	150	8	33.7	25.5	9.9	+102	-37	236	0.0	0.20	0.864

420001258

Polymerisation von Spaltdestillaten der Druckcrackung zu Schmieröl. Einfluss von Verdünnungsmitteln auf Viskositätsausbeute.

Ausgangsprüfung	Spaltdestillat		Siedebereich		Polymerisation		Schmieröl		Analyse		Stock-Flamm-Hart-Verk. punkt OC	Flamm-Hart-Verk. %	Spez. Gew.			
	Gew. %	Jodzähl	Bev. 50 %	Ende	Temp. OC	Zusätze AlCl ₃	Gew. %	Verd. Mittel	Ausbeuten (Gew. %)	Viskos. VJ				Stockpunkt OC	Flamm-Hart-Verk. %	Spez. Gew.
Rückstand 6434	74.3	182	53	135	212	5	-	33.6	25.0	11.1	+ 55	- 23	203	0.0	0.16	0.889
"	"	"	"	"	"	5	40	35.5	26.4	17.2	+56.5	- 28	189	0.0	0.16	0.890
THF-Veich-u. Hartparaffin-Gemisch	84.8	133	47	196	308	5	-	40.3	34.2	11.9	+112	- 55	229	0.0	0.34	0.850
"	"	"	"	"	"	5	40	43.3	36.7	11.5	+112.5	- 23	216	0.0	0.33	0.864
"	"	"	"	"	"	5	80	47.5	40.3	9.7	+111.5	- 30	208	0.0	0.46	0.877
THF-Veich-u. Hartparaffin-Gemisch	75.6	156	46	164	269	5	-	40.3	30.5	11.5	+97.5	- 42	220	0.0	0.20	0.87
"	"	"	"	"	"	5	40	41.7	31.5	9.6	+102	- 44	213	0.0	0.23	0.872
"	49.1	133	Fraktion über 130°			5	-	36.8	16.1	9.7	+107	- 46	222	0.0	0.26	0.87
"	"	"	"	"	"	5	40	43.3	21.3	11.1	+107	- 47	237	0.0	0.39	0.87

420001259

Tabelle 10.

Polymerisation von Spaltdestillaten der Druckreckung zu Schmieröl. Einfluss von Zusätzen zum Aluminiumchlorid.

Ausgangsprodukt	Spaltdestillat		Polymerisation		Schmieröl Ausbeuten		Analyse				Verkokung %	spez. Gew. (20°)			
	Gew. % v. Umsatz	Jodzahl (Hanus)	Siedebereich Beg. 50% Ende	Temp. °C	Zusätze Al Cl ₃	Gew. % Verd. Mittel	Gew. % Spaltdestillat	Ausg. Prod. stillat	umgesetzt	V J			Stockpunkt °C	Flammpunkt °C	Hartasphalt %
Rückstand 6434 AP=71.8; α=0.907	66.6	189	37 134 224	135	3	40	43.2	28.8		26.1 + 34.5	- 23	206	0.0	-	0.905
"	"	"	"	135	5	40	39.3	26.2		23.5 + 33	- 25	196	0.0	0.36	0.905
"	"	"	"	135	4 1/2 + 1/2 Zn Cl ₂	40	36.5	24.3		25.0 + 36	- 24	198	0.0	0.33	0.903
"	"	"	"	135	5 + 1 Zn staub	40	42.5	28.4		24.9 + 26.5	-	201	0.0	-	0.906
"	"	"	"	135	5 + 1 Al aktiviert	40	41.0	27.3		20.2 + 26	-	195	0.0	0.3	0.902
Hartparaffin Riebeck	30.8	146	Fraktion 100-200	120	10	40	57.3	17.7		15.0 + 109	- 42	204	0.0	0.10	-
"	"	"	"	120	10 + 5 Al aktiviert	40	61.4	19.0		15.7 + 105.5	- 39	209	0.0	0.2	-
TMH.-Weich- und Hartparaffin- Gemisch	75.6	156	48 164 269	120	5	40	38.3	29.0		9.7 + 107	- 46	222	0.0	0.26	0.873
"	"	"	"	120	5 + 0.5 P ₂ O ₅	40	42.5	32.1		10.0 + 101.5	- 45	214	0.0	0.29	0.871
"	"	"	"	120	5 + 0.5 CaO	40	41.5	31.4		11.7 + 97.5	- 46	225	0.0	0.30	0.873
"	"	"	"	120	5 + 0.5 HPO ₃	40	40.3	30.5		12.9 + 86	- 4	225	0.0	0.27	0.874
"	"	"	"	120	5 + 2 Silicagel	40	43.0	32.5		10.0 + 97	- 37	207	0.0	0.29	0.873
TMH.-Dieselöl I	62.5	172	32 138 255	120	7	0	27.0	16.9		12.9 + 14	-	-	-	-	0.907
"	"	"	"	120	7 + 1 P ₂ O ₅ Cl ₄	0	27.0	16.9		16.8 + 11	-	-	-	-	0.916
"	"	"	"	120	7 + 1 Zn staub	0	25.5	16.0		29.1 + 12	-	-	-	-	-
"	"	"	"	120	7 + 1 Fe Cl ₃	0	27.5	17.2		17.2 + 7	- 25	188	0.0	0.34	0.915
"	"	"	"	120	7 + 1 Zn Cl ₂	0	30.1	18.8		15.2 + 13	-	-	-	-	0.913
"	"	"	"	120	8 + 0.1 Fe Cl ₂	0	28.0	17.5		11.3 + 17	- 30	179	0.0	0.15	0.904

Tabelle 11.

Polymerisation von Spaltdestillaten der drucklosen und der Druckcrackung zu Schmieröl

Ausgangsprodukt	Crackung		Krackdestillat Gew. % v. Umsatz	Polymeris.		Schmieröl		Gew. % v. Ausg. Pr. (umgesetzt)	Analyse Viskos. OE(50°)	V J	Stock- punkt °C	Flamm- punkt °C	Verkokung %
	Druck atü	Temp. °C		Gew. % Al Cl ₃	Ausbeuten Gew. % v. Krackdest.								
TTH.-Produkt über 300	0	90/150	Mittelöl 23.2	8	35.6	23.6	10.5	57.5	- 42	218	0.77		
	~50	90/150	Benzin 28.4	8	54.0	26.7	57.6	55.5	- 19	202	0.76		
TTH.-Weichparaf- fin	0	120	Mittelöl 64.1	5	63.1	40.7	9.9	102.5	- 9	201	0.43		
	26/19	120	Benzin 24.2	5	46.0	37.9	10.5	112	- 30	215	0.30		
TTH.-Weich- und Hartparaffin	0	90/150	gesamt 64.5	8	65.2	35.9	14.5	99.5	- 40	205	0.21		
	16/5	90/150	" 82.3	8	55.1	41.0	15.0	101	- 43	220	0.31		

Nähere Einzelheiten über die Krackdestillate siehe Tabelle 4 !

420001262

Tabelle 12.

Polymerisation von Spaltdestillaten der Druckcrackung zu Schmieröl. Einfluss von Spaltdestillat-Siedebereich auf Schmierölqualität.

Ausgangsprodukt	Spaltdestillat		Siedebereich		Polymerisation		Schmieröl		Analyse		Stockpunkt °C	Flammpunkt °C	Hart-asph. %	Verkokung %	spez. Gew. (20°)
	Gew. % v. Umsatz	v. Jodzähl (Hanus)	Beg. 50% Ende	Temp. °C	Zusätze Gew. % AlCl ₃ Verdün. Mittel	Anarbeiten Spalt. dest.	Gew. % vom Ausg. Prod. (umgesetzt)	Viskos. oE (50°)	V J						
Hartparaffin Riebeck	25.2	266	Fraktion unter 100°	120	40	51.5	13.0	18.5	+ 87	- 37	196	0.0	unter 0.1	-	
"	30.8	146	Fraktion 100-200°	120	40	57.3	17.7	15.0	+109	- 42	204	0.0	" 0.1	-	
H.-Weichparaffin v. 22.6.38	82.8	134	Gesamtprodukt 52 184 297	120	40	45.6	38.0	10.5	+116	- 42	220	0.0	0.65	0.864	
"	8.7	235	Fraktion unter 80°	120	40	44.3	3.9	15.9	+ 98	- 34	195	0.0	0.03	0.856	
"	20.6	182	Fraktion unter 130°	120	40	49.0	10.1	11.0	+104	- 34	206	0.0	0.08	0.859	
"	31.9	175	Fraktion unter 180°	120	40	46.2	14.8	14.3	+107.5	- 43	221	0.0	0.17	0.863	
"	67.7	110	Fraktion über 80°	120	40	48.0	32.5	9.6	+118	- 26	200	0.0	0.69	0.865	
"	60.5	105	Fraktion über 130°	120	40	48.5	29.4	9.5	+121	- 25	200	0.0	0.61	0.862	
"	49.8	95	Fraktion über 180°	120	40	47.5	23.7	10.2	+122	- 18	205	0.0	0.92	0.869	
"	50.0	148	Fraktion 80-270	120	-	39.8	19.9	12.6	+117	- 44	217	0.0	0.19	0.862	
"	45.4	120	Fraktion 130-270	120	-	38.5	17.5	10.3	+122.5	- 37	212	0.0	0.31	0.858	
"	43.0	108	Fraktion 180-280	120	-	35.5	15.3	10.0	+124	- 28	225	0.0	0.37	0.859	
TH.-Produkt über 300°	64.1	152	Krackmittelöl 180 260 326	90/150	8	24.1		10.0	+ 80	- 32	228	0.0	0.58	-	
	24.2	80	Krackbenzin 46 124 190	90/150	8	33.3	28.7	9.5	+ 77	- 42	212	0.0	0.15	-	

Im allgemeinen ergab sich:

- 1) Polymerisationstemperaturen über ca 120° verringern die Ölausbeute merklich und setzen die Zähigkeit der Öle herab. Sie sind jedoch dort am Platze, wo sonst Öle hoher Zähigkeit anfallen und hoher Flammpunkt erwünscht ist. (Tabelle 7).
- 2) Zusatz von Verdünnungsmitteln in Form gesättigter Kohlenwasserstofföle ist in jedem Falle vorteilhaft; die Ausbeute wird erhöht ohne sichtbare Beeinflussung der Ölqualität. (Tabelle 8).
- 3) Die Ölausbeute wächst mit abnehmender Menge des Kondensationsmittels (bis zu 3% Al Cl₃ herab untersucht). (Tabelle 9)
- 4) Gewisse Zusätze zum Kondensationsmittel erhöhen die Ausbeute an Schmieröl merklich; besonders wirkungsvoll sind Zusätze von metallischem Aluminium (Staub oder Gries, vorzugsweise aktiviert), Kieselgel und unter Umständen auch Zinkstaub oder Zinkchlorid; auch Phosphor-pentoxyd war in einem Falle vorteilhaft. Die Ausbeutesteigerung wird jedoch oft durch eine Verminderung des Viskositätsindex erkauft. (Tabelle 10)

Während durch die Wahl der Polymerisationsbedingungen hauptsächlich die Schmierölausbeuten beeinflusst werden können, äussert sich der Siedebereich der angeänderten Krackdestillate in der Richtung eines Einflusses auf die Schmierölqualität. Träger der höchsten Qualität sind - wenn als Maßstab der Viskositätsindex zugrunde gelegt wird - die höher siedenden Krackproduktfraktionen. Wie die Ergebnisse der Tabelle 12 zeigen, können die bei Polymerisation von Krackdestillaten verschiedenen Siedebereiches erhaltenen Schmieröle V J - Unterschiede bis über 25 V J Einheiten aufweisen.

Versuche, die im Gange der Schmierölgewinnung anfallenden Nebenprodukte wirtschaftlich als solche zu benützen oder weiterzuverarbeiten führten zu folgenden Ergebnissen:

- 1) Mitpolymerisieren der olefinhaltigen Spaltgase:
Beim Zuleiten der je nach Versuchsbedingung etwa 20 - 45 Vol.% Olefine

enthaltenen Spaltgase während des drucklosen Polymerisationsprozesses werden Propylen und die Butylene (etwa 15 - 30 Vol.-% v. Krackgas) fast vollständig, Äthylen kaum aufgenommen. Bei unwesentlich beeinflusster Schmierölausbeute werden meist zähere Öle von vermindertem Viskositätsindex erhalten. (Tabelle 6)

2) Weiterverarbeiten der Krackrückstandsöle.

Die diskontinuierliche Spaltung eines beliebigen Ausgangsmaterials führt mit fortschreitender Krackung allmählich zu einem Kreislaufprodukt, dessen Kennzahlen (z. B. Jodzahl, spez. Gewicht, Anilinpunkt, Wasserstoffgehalt) sich mehr und mehr von denen des Frischproduktes entfernen. Für sich, durch eine weitere Krackung auf Schmieröl verarbeitet, liefert es Öle minderer Qualität. (Tabelle 13) Man wird bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen daher durch dauernde Entnahme von Kreislauföl dessen Spiegel nicht über ein gewisses Mass steigen lassen. Das wasserstoffarme und teilweise cyclisierte Produkt muss zur Hydrierung zurück, wenn man nicht eine Weiterkrackung auf klopfestes Benzin vorzieht. Durch diskontinuierliche Krackung von Rückstand 6434 konnten Spaltbenzine erhalten werden, die trotz praktisch gleichen Siedebereiches und Olefinhaltes in der Maßgabe des fortschreitenden Versuches steigende Klopfwerte (68 - 72) aufwiesen.

3) Wiederkrackung der Schmierölvorläufe. (Tabelle 13)

~~Die bei der Polymerisation neben Schmieröl anfallenden Benzine, Mittelöle und Spindelöle können wieder gekrackt werden. Die daraus gewonnenen Schmieröle haben verminderte Qualität. Es ist daher nicht ratsam, grössere Mengen solcher Vorläufe etwa gemeinsam mit Ausgangsprodukt gekrackt auf Schmieröl zu verarbeiten. Vorteilhaft können die über etwa 200° siedenden Anteile als Qualitäts-Dieselöl verwendet werden, da solche Öle aus Paraffinen stammend hervorragende Zündwilligkeit und tiefen Stockpunkt (bis -70° und tiefer) aufweisen. (Siehe Bericht Dr. Bähr/Kolb v. 24.10.38 l.c.)~~

4) Verarbeitung der Ölanteile des Aluminiumchloridschlammes.

Der unzersetzte Aluminiumchloridschlamm kann für sich allein oder mit frischem Aluminiumchlorid vermischt erneut als Kondensationsmittel benutzt werden. In gewissen Fällen (Versuch 17, Tabelle 6) wird jedoch die Güte des Schmieröles beeinträchtigt.

T a b e l l e 13.

Polymerisation von Crackdestillaten aus Crackrückstandsölen zu Schmieröl.
 Polymerisation von Crackdestillaten aus Schmierölvorläufen zu Schmieröl.

Ausgangsprodukt	Spaltdestillat		Polymerisation		Schmieröl		Analyse			Verkokung %	spez. Gew. (20°)		
	Gew. % v. Umsatz	Jodzähl (Hanus)	Siedebereich Beg. 50% Ende	Temp. OC	Gew. % AlCl ₃	Ausbeute Crackdest.	Gew % vom Ausgangsprod. (unges.)	Viskos. OE (50°)	V J			Stockpunkt OC	Flammpunkt OC
Rückstand 5058 d=0.80 original	75.2	170	46 161 219	120	10	30.0	22.6	26.7	+ 9	- 18	197	0.35	0.906
» Crackrückst. Öl 14.8 Gew% v. Orig.	67.5	170	32 125 210	120	10	27.2	18.4	44.6	-107	- 13	183	0.21	-
» Schmierölvorläufe über 180°	66.9	182	37 144 203	120	5	31.5	21.1	48.2	- 31	- 15	200	-	0.905
» Schmierölvorläufe unter 180°	50.5	150	31 80 134	90	5	20.8	10.5	58.7	- 40	-	169	-	0.911
Hartparaffin Riebeck origin.	82.7	171	34 123 245	120	8	51.9	43.0	0.2	+115	- 18	202	0.13	-
» Crackrückstände 18 Gew% v. origin.	77.8	180	34 150 252	120	10	33.5	26.1	7.9	+89	-	209	-	0.873
» Schmierölvorlauf unter 180°	46.7	150	32 84 143	90	5	27.5	12.9	34.9	+35	-	190	-	0.892

420001266

Die durch Zersetzen des Aluminiumchloridschlammes mit Wasser erhältlichen olefinischen Öle haben mehr oder weniger die Eigenschaften trocknender Öle; ihrer Verwendung als solche, für sich oder in Mischungen mit anderen, stünde ihre meist dunkle Farbe im Wege. Durch Hydrieren kann neben Benzin und Mittelöl wieder ein brauchbares Schmieröl gewonnen werden. Je nach den Hydrierbedingungen konnten aus den Aluminiumchloridschlammern der nachgenannten Ausgangsprodukte erhalten werden:

aus Hartparaffin Riebeck:	ca 50%	Schmieröl	(V J = 85-100, Jodzahl 2-8)
Rückstand 5058:	ca 60-70%	"	(" = 5 - 45, " 10-45)
Rückstand 6434:	ca 25%	"	(" = 50 -80, " 0-10) 2)

Diese Schmieröle entsprechen in ihren Eigenschaften im wesentlichen den aus der Oberschicht des Polymerisates gewonnenen Ölen, sind ihnen unter Umständen sogar überlegen.

- 5) Verarbeitung von Schmierölvorläufen durch Chlorieren und Kondensieren der Chloride mit Krackdestillaten unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid und aktiviertem Aluminium:

Es entstehen schön fluoreszierende Schmieröle in hoher Ausbeute. Ihr Viskositätsindex ist jedoch gegenüber den aus Krackdestillat allein gewonnenen Ölen stark erniedrigt; ausserdem gelingt es nicht, sie vollkommen frei von Chlor zu erhalten.

III. Versuche zur Verbesserung der Schmieröle.

Versuche in dieser Richtung können beim Ausgangsmaterial, bei den Zwischenprodukten und beim Endprodukt angesetzt werden.

Soweit die Versuchsbedingungen der Polymerisation von Spaltprodukten und deren Fraktionen die Ölqualität beeinflussen, finden sich die Ergebnisse in den Tabellen 7 - 12. Von ausgiebigen Untersuchungen zur Verbesserung der fertigen Schmieröle - etwa durch Extraktion - wurde ebenfalls abgesehen.

- 2) bei höherer Schmieröl-Jodzahl steigt die Schmieröl-ausbeute bis etwa 50%, der V J sinkt auf etwa 30)

Tastversuche mit Ölen minderer Qualität (= schlechter V J) erbrachten keine hervorstechenden Ergebnisse, die zu einer intensiveren Bearbeitung ermuntert hätten. Anscheinend besteht das synthetisch gewonnene Schmieröl aus praktisch einheitlich gebauten Molekülen, die sich - im Gegensatz zu Schmierölen aus Erdöl nicht mehr durch auswählende Maßnahmen in Anteile mit verschiedenen Eigenschaften zerlegen lassen.

Bei der Heranziehung gemischtbasischer Ausgangsprodukte musste daher die Zerlegung des Ausgangsmaterials mehr Erfolg versprechen.

1.) Extraktion:

Es ist bekannt und auch im Gange dieser Untersuchungen augenfällig bestätigt worden, dass die paraffinische Basis des Ausgangsmaterials die notwendigste Voraussetzung für Qualitätsöle ist. 3)

Die im Verlaufe dieser Arbeit vorzugsweise untersuchten Hydrierungsprodukte erfüllen diese Forderung nur zum Teil; soweit sie zu Ölen minderer Qualität führen, kann vorwiegend ihr hoher Naphthengehalt dafür verantwortlich gemacht werden.

Extraktionsversuche mit Lösungsmitteln wie Methanol, SO₂ haltiges Methanol, Furfurol, Benzylalkohol, Chlorex ($\beta\beta'$ Dichlordiäthyläther), Glykolmonoacetat usw. zeigten, dass es verhältnismässig leicht gelingt, Phenole, Aromaten und Cycloolefine, nicht, oder nur sehr mangelhaft aber Naphthene von Paraffinen zu scheiden. Auch die in Stufen durchgeführte Extraktion erbrachte bei der Behandlung rein naphthenisch-paraffinischer Kohlenwasserstoffgemische Selektivitätseffekte, die sich nur in wenigen Celsiusgraden im Anilinpunkt ausdrückten, soweit die gleichzeitig eintretende Verschiebung im Siedebereich zwischen "Raffinat" und "Extrakt"-anteil überhaupt nicht schon diesen geringen Effekt in Frage stellte. Es scheinen in den der Extraktion an sich geneigteren Ölen höheren Siedebereiches Naphthene mit längeren aliphatischen Seitenketten vorzuliegen, die sich auswählenden Lösungsmitteln gegenüber "paraffinischer" verhalten.

3) Berichte des Ammonlabors Oppau.
Nach neueren Erkenntnissen äussern sich auch konstitutive Einflüsse im Paraffin- bzw. Olefinmolekül in mehr oder weniger grossem Masse.

Deshalb lassen sich die Leuma Gasphasemittelöle schlecht, die weitgehend aromatischen A-Mittelöle dagegen gut in paraffinische und nichtparaffinische Anteile zerlegen.

2.) "Selektive" Krackung:

Es ist an sich bekannt, dass Paraffine leichter gespalten werden als Naphthene und diese wieder leichter als Aromaten. 4)

Unseres Wissens nach ist jedoch noch nicht versucht worden, durch schonendes Kracken bei möglichst niedriger Temperatur aus einem gemischt-basischen Kohlenwasserstofföl vorzugsweise die paraffinischen Anteile zu spalten, um aus diesen Spaltprodukten Schmieröle besserer Qualität herzustellen als durch schärfere Krackung erhalten werden können.

Wie aus den später zu schildernden Versuchen hervorgeht, gelingt es bei Verwendung eines Bleibades als wärmeübertragendes Medium bei hohen Durchsätzen und niedrigen Temperaturen solche Selektivitätseffekte in gewissem Umfange aufzufinden.

Als Modellkörper diente Rückstand 6434 und Heißabstreifer mit etwa 10 - 15% Paraffinkohlenwasserstoffen.

Versuch 1:

120 kg Rückstand 6434 wurden bei 520°, 40 at und 155 l Durchsatz/Std. diskontinuierlich (ohne Zufuhr von weiterem Frischprodukt) gekrackt unter Rückführung der nicht oder ungenügend gespaltenen Ölanteile. Die Krackdestillate wurden stufenweise abgenommen, einzeln untersucht und der Polymerisation zugeführt. (Tabelle 14)

Versuch 2:

Je 60 kg Rückstand 6434 wurden bei 40 at u. 155 l Durchsatz/Std. in getrennten Versuchen kontinuierlich (unter jeweiligem Ersatz des umgesetzten Produktes) bei wechselnden Temperaturbedingungen gekrackt unter Rückführung der nicht oder ungenügend gespaltenen Ölanteile. Die Krackdestillate wurden stufenweise abgenommen, einzeln untersucht und der Polymerisation zugeführt. (Tabelle 15)

-12-

4) Trusty, Nat. Petr. News 27, No. 45, 34/38; Refiner 11, Nr. 9, 474)

Versuch 3:

140 kg HeiBabstreifer wurden bei 510°, 40 at und 210 l Durchsatz/Std. diskontinuierlich (ohne Zufuhr von Frischprodukt während des Versuches) gekrackt unter Rückführung der nicht oder ungenügend gespaltenen Öanteile. Die Krackdestillate wurden stufenweise abgenommen, einzeln untersucht und der Polymerisation zugeführt. (Tabelle 16)

Aus Tabellen 14, 15 und 16 kann gefolgert werden:

- 1.) die diskontinuierliche Krackung der genannten gemischtbasischen Ausgangsprodukte liefert, trotz gleichbleibender Versuchsbedingungen, Krackdestillate, die der Polymerisation mit Aluminiumchlorid unterworfen, Schmieröle von fallender Qualitätstendenz in der Maßgabe des fortschreitenden Krackversuches ergeben.
- 2.) Der "auswählende" Einfluss schonender Spalttemperaturen ergibt sich aus den kontinuierlichen Versuchen insofern, als die Krackung bei niedrigerer Temperatur bessere, bei höherer Temperatur schlechtere Schmieröle liefert.
- 3.) Die Schmierölausbeute bleibt meist - auf Frischproduktumsatz bezogen - annähernd konstant, gleich ob unter milden oder schärferen Bedingungen gespalten wird.
- 4.) Mit fortschreitender Krackung bzw. Erhöhung der Kracktemperatur äussert sich die abfallende Qualität des Schmieröles durch fallenden V J und Flammpunkt und häufig durch steigenden Verkokungstest und Stockpunkt.

Man könnte sich die Verarbeitung gemischtbasischer Ausgangsstoffe, die unter hohem Umsatz gespalten nur Öle von schlechterem oder mässigem Viskositätsindex ergeben, so vorstellen, dass die Spaltung bei geringerem Gesamtumsatz und geringstem Umsatz je Durchgang durchgeführt wird. Die verbleibenden Restöle von niedrigerem Paraffinspiegel gegenüber dem Ausgangsprodukt können der Verarbeitung auf klopfeste Benzine, sei es durch weitere Krackung oder durch Hydrierung zugeführt werden.

Tabelle 14.

Diskontinuierliche Krackung von Rückstand 6434 bei 520° u. 40 at und Polymerisation der Spaltdestillate zu Schmieröl.

-Krackung	Temp. Druck °C at	Krackdestillat			Jodzähl (Hanus)	Siedebereich Beg. 50% Ende	d ₂₀	A.P. °C	Krackgas		Schmieröl		Visk. 500	V J	Stock-Fl. p. OC p.	Verko- kung %		
		No. An- fall kg	% vom Ums.	Vol. % Olefine					Ausbeute Spalt- dest.	Gew. % v. Ausg. Pr. (umgesetzt)								
520	40/38	7.7	7.6	82.5	75	46	144	186	0.757	43.4	17.5	12	9.9	10.2	+78	-38	227	0.005
520	"	14.1	5.95	77.2	121	40	150	184	0.748	42.2	22.8	22.5	17.4	10.8	+71.5	-36	206	0.03
520	"	21.7	6.6	76.5	145	40	149	200	0.748	39.5	23.5	27	20.7	13.4	+67	-32	201	0.08
520	"	27.5	5.15	75.7	156	38	142	194	0.743	37.5	24.3	25	19.0	9.3	+62	-35	198	0.11
520	"	33.7	5.5	74.7	162	38	142	195	0.744	36.4	25.3	30.5	22.8	11.7	+64	-34	195	0.08
520	"	42.7	7.9	73.5	165	38	148	190	0.747	36.0	26.5	31	22.8	13.7	+62	-33	185	0.09
520	"	50.0	6.5	75.5	171	38	134	190	0.739	34.2	24.5	40	30.2	10.6	+58	-32	185	0.18

420001271

Tabelle 15.

Krackung von Rückstand 6434 bei 40 at bei steigenden Temperaturen unter jeweiligem Ersatz des umgesetzten Produktes durch Frischprodukt und Polymerisation der Spaltdestillate zu Schmieröl.

Krackung Temp. Druck OC	Krackung No.	Krackdestillat Anf. kg	% von Ums.	Jodzahl (Hanus)	Siedebereich Beg. 50% Ende	d_{20}°	A.P. OC	Krackgas % vom Ums.	Olefine	Schmieröl Spaltdest.	Ausbeute v. Spaltdest. (umges.)	Viskos. 50°	V J	Stockpunkt OC	Flammpunkt OC	Verkokung %			
500	40	1	2.75	ca. 82.5	130.5	42	122	190	0.735	41.5	ca. 17.5	-	28.5	ca. 23.6	9.5	+64	-31	195	Spur
500	"	2	1.82	"	81.5	147	40	120	183	0.728	39.8	"	31.5	25.7	8.5	+62.5	-34	185	0.16
500	"	3	2.0	81.6	137	40	133	194	0.734	41.2	18.4	37.6	-	-	-	-	-	-	-
538	40	1	7.9	ca. 73	181	38	111	168	0.730	31.8	ca. 27	36.7	26.8	9.8	+60.5	-35	183	0.07	
538	"	2	11.8	71.2	173	44	137	186	0.744	33.2	28.8	34.0	24.2	10.0	+59.5	-34	182	0.12	
538	"	3	9.6	71.1	163.5	38	136	180	0.744	31.6	28.9	34.4	24.5	11.1	+56	-31	188	0.12	
540	"	4	10.1	71.3	171	40	140	190	0.744	31.8	28.7	39.8	26.0	10.0	+53.5	-30	182	0.12	
550	40	1	42.9	74.9	160	47	150	197	0.758	32.4	25.1	32.5	24.4	9.7	+46	-34	183	-	
550	"	2	6.1	77.2	162	42	153	203	0.755	33.5	22.8	33.6	25.2	12.7	+49	-36	188	0.09	
545	"	3	11.7	75.9	160.5	42	155	207	0.757	33.8	24.1	30.6	23.3	10.9	+41	-31	183	0.10	

420001272

T a b e l l e 16.

Diskontinuierliche Krackung von Heißabstreifer bei 510° u. 40 at und Polymerisation der Spaltdestillate zu Schmieröl.

Krackung	Temp. °C	Druck at	Umsatz Gew. %	No. Anfall kg	Krackdestillat x) % vom Ums.	Jodzahl (Hanus) Beg. 50% Ende	Siedebereich d200	Krackgas % vom Ums. Olefine	Schmieröl Ausbeute Spalt-dest. (umgesetzt)	Viskos. V J 50°	Stockpunkt °C	Flammpunkt °C	Verkohlung %					
508	40	"	8.2	1	3.00	26.1	133	41	106	180	0.745	13.4	22.0	5.7	12.5 + 31	- 34	195	0.11
512	"	"	11.7	2	2.58	38.8	133.5	58	142	191	0.774	18.7	18.0	7.0	10.6 - 10	- 26	187	0.30
510	"	"	16.5	3	2.36	36.6	119.5	49	138	192	0.771	21.6	18.5	6.8	12.4 - 13	- 20	194	-
510	"	"	21.1	4	2.48	33.3	121	50	143	186	0.768	18.6	23.0	7.7	11.9 - 15	- 23	187	0.37
508	"	"	28.2	5	2.38	32.6	121	53	150	191	0.773	17.4	20.5	6.7	10.3 - 28	- 22	192	-

x) Die während des Versuches entnommene Feermenge in % v. Umsatz ergibt sich aus der Summe Krackdestillat + Krackgas (% v. Umsatz) ergänzt auf 100.

420001273

Z u s a m m e n f a s s u n g:

- 1.) Es wurde gezeigt, dass die Druckwärmespaltung von Hydrierungsprodukten mit Erfolg zur Gewinnung olefinischer Spaltdestillate herangezogen werden kann.
- 2.) Diese Spaltdestillate geben, der Polymerisation mit Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Stoffen unterworfen, brauchbare und normengerechte Auto-Schmieröle.
- 3.) In ihren Eigenschaften sind sie den aus Spaltdestillaten der drucklosen Krackung gewonnen^{en}/in jedem Falle gleichwertig. Bei gemischtbasischem Ausgangsmaterial sind sie jedoch den aus der drucklosen Krackung stammenden Ölen überlegen.
- 4.) Die entsprechend dem geringeren Olefingehalt verminderte Schmieröl- ausbeute (auf Spaltdestillat bezogen) wird ausgeglichen durch höhere Spaltdestillatausbeute bei der Druckkrackung gegenüber der drucklosen.
- 5.) Die hydrierende Nachbehandlung der aus dem Aluminiumchloridschlamm der Polymerisation stammenden stark ungesättigten Öle führt zu Schmierölen von gleicher, zuweilen überlegener Qualität, wie sie im Gange des Prozesses anfallen.
- 6.) Versuche, nur die paraffinischen "Raffinate" aus der Extraktion von paraffinisch-naphthenischen Ölen der Krackung und Schmierölgewinnung zuzuführen, scheiterten an der mangelhaften Zerlegbarkeit solcher Öle.
- 7.) Dagegen können aus diesen Ölen durch "selektive" Spaltung in gewissem Umfange vorwiegend paraffinische Anteile verkrackt werden.
- 8.) Diese Spaltdestillate geben der Polymerisation unterworfen bessere Schmieröle als die unter schärferen und daher wenig selektiven Bedingungen gewonnenen.

Die Arbeit wurde im Juni 1937 begonnen und im Oktober 1938 beendet.

gez. B ä h r.



420001275

- 14

Ø an: Direktion

Dr. Schunck

Dr. Bähr

Dr. Herold

A.W.P.

Berichtesammlung (3 x)

Dr. Kolb

Reserve (2 x)

Dr. H. H. H.

420001276

Empfangsbescheinigung

über den Bericht:

Nr. 568	vom 27.1.40.	Gruppe
Verfasser: Kolb	Betr. Betrieb	

Betreff: Gewinnung von Schmieröl aus Hydrierungsprodukten durch Druckwärmespaltung und Polymerisation der Spaltprodukte.

Bericht wieder zurückhalten Referats-Büro:	Vorstehenden Bericht zum vorläufigen Gebrauch erhalten:
---	---

zurück an Statist. Büro Me 870