

3446 - 30/5.01 - 65

Misc Lubricating Oil Papers

~~001153~~

I

2. Dezember 1941

41/12/1

Herrn Dr. H a g e m a n n .

~~00000~~
 000002

Betrifft: Flugmotorenöl-Herstellung.

In Ergänzung meines Berichtes über die Materialbeschaffung für die Flugmotorenöl-Herstellung teile ich im nachfolgenden die nähere Aufrechnung der 17 000 t Einsatzmaterial in die Dubbs-Anlage mit:

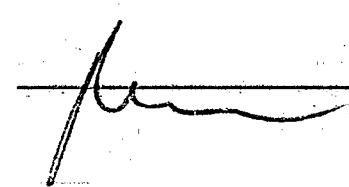
Nach den Untersuchungen der Spaltung in der Dubbs-Anlage vom 8.3.41 und 1.6.41 sowie nach der mit Bericht vom 27.11.41 beigefügten Kurve der Viskositätspolhöhen ist beim Einsatz von 17 000 t über 260°C siedendem Material folgende Tabelle für die Ausbeuten maßgebend:

	to Olefine	to Paraffin	Summe Olef. + Paraff.	t Öl	Pol- höhe	Polhöhe mal Menge
C ₁	-	190	-	-	-	-
C ₂	760	560	1 320	-	-	-
C ₃	1 160	370	1 520	-	-	-
C ₄	710	170	880	-	-	-
C ₅	940	170	1 110	705	2,10	1 480
C ₆	1 260	130	1 390	945	2,00	1 890
C ₇	1 140	130	1 270	845	1,85	1 560
C ₈	970	130	1 100	730	1,72	1 250
C ₉	800	85	885	600	1,62	972
C ₁₀	830	100	930	620	1,58	950
C ₁₁	660	100	760	510	1,48	750
C ₁₂	820	120	940	620	1,46	900
C ₁₃	750	100	850	570	1,44	820
>C ₁₃	<u>2 100</u>	<u>1 420</u>	<u>3 520</u>	<u>1 570</u>	<u>2,38</u>	<u>2 160</u>
	12 900	3 775	16 675	7 715	-	12 730

Die Ölausbeute ist mit 75 % der in den Einzelfraktionen vorhandenen Olefine eingesetzt. Diese Bewertung ergibt sich, wenn man mit 6 % Verlust an Olefinen durch Kontaktöl-

~~081111~~
000003

bildung und durch Gleichungsverlust des Öles rechnet und mit 80 % Umwandlung der Olefine in Öl. Bei dem sehr sorgfältig durchgeführten Garantievorsuch zur Herstellung von Schmieröl II im Japanvertrag wurden 41 % Öl erhalten, wenn die Olefine, ausschließlich der C₂ bis C₅-Olefine, polymerisiert wurden, wobei die 41 % auf den Spalteinsatz gerechnet sind. Das würde bei 17 000 t 6 980 t Öl bedeuten, die aus 9 430 t Olefinen herzustellen wären. Mithin ergibt sich eine Ausbeute von 74 %. Der Ölbetrieb rechnet mit ca. 76 %. Ich habe daher für die vorliegende Ermittlung 75 % zugrunde gelegt. Hieraus ergeben sich dann die Daten der vorstehenden Tabelle. Für die Aufteilung kann man einfachheitshalber so verfahren, daß man die C₅ bis C₈-Fraktionen sowie die C₁₃- und über C₁₃ siedenden Fraktionen zusammen zum Autoöl verarbeitet. Man erhält aus den obigen Zahlen 5 965 t Autoöl mit einer Polhöhe von 1,70. Die C₉ bis C₁₂-Fraktion kann zu 2 350 t Flugöl mit einer Polhöhe von 1,52 verarbeitet werden. Nach der bisher vorliegenden Planung würden sich also ca. 12 400 t Flugöl und 12 400 t Autoöl ergeben. Das Flugöl hätte hierbei eine Polhöhe von ca. 1,54, das Autoöl eine Polhöhe von 1,76.



Durchschrift

den 21. November 1941

B

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Abt. H1 - Tr/Rtz

49/11/6

Herrn Professor M a r t i n.

Betr.: Vorbehandlung der Primärprodukte für die Schmieröl-Synthese

Ein für die Vorbehandlung der Primärprodukte geeignetes Verfahren muss 2 Bedingungen erfüllen.

1) Die OH-Zahl muss auf einen Wert um etwa 1 gelegen heruntergedrückt werden. Normalweise liegen die OH-Zahlen der ~~maxx~~ 60 - 200° Fraktion der Kreislaufbenzine bei 25, mit anderen Worten, es muß eine etwa 95 + 98 %ige Entfernung der Alkohole stattfinden.

2) Der Eingriff, durch den es zu dieser Entfernung kommt, muss so erfolgen, dass die Struktur der Doppelbindungen möglichst nicht verschoben wird, damit die Polhöhen der erzeugten Schmieröle gut bleiben.

Es wurden im ganzen 5 Verfahren entwickelt, mit denen es gelingt, Benzine so vorzubehandeln, dass es den oben genannten Bedingungen genügt. Nicht gerechnet ist dabei die laboratoriumsmässig mit guten Erfolg verwendete Vorbehandlung der Benzine mit metallischem Natrium bei 110-120°. Bei den 5 genannten Methoden handelt es sich um 3 Heiss- und 2 Kaltmethoden. Die Heissmethoden bestehen

1) in Überleiten der dampfförmigen Benzine über Tonerde bei ca 250°,

2) im Durchleiten durch eine ca. 80% Phosphorsäure bei ca. 140° und

3) im Durchleiten durch eine 80%ige Zinkchloridlösung bei Temperaturen von ca. 150°

Die Kaltmethoden bestehen in der Extraktion mit

1) Zinkchloridlösung und

2) Phosphorsäure

Es sind auch noch einige andere Extraktionsmittel verwendet worden wie auch eine Reihe fester Substanzen z.B. Zinkchlorid Calciumchlorid. Die sind aber immer technische Mängel beobachtet

Durchschrift

001113
○○○○○

Rührchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtcn

worden, sodass sie nicht diskutiert zu werden brauchen. Zu den 5 genannten Methoden ist folgendes zu sagen :

1) Tonerde - Methode

Die Tonerde - Methode wäre günstig, weil die bei der R.B. vorhandene Heissraffination dafür verwendet werden könnte. Nach Diskussion mit Herrn Direktor Alberts wäre es zweckmässig statt des zur Heissraffination gehörenden Ofens eine Dampfvorwärmung der Produkte zu nehmen. Da man 100 Atem-Dampf gebrauchen würde bei einer Temperatur von $250 - 260^{\circ}$, müsste ein Kompressor aufgestellt werden. Die gesamte Verdampfungswärme könnte durch normalen Dampf geleistet werden, die Überhitzungswärme durch Hochdruckdampf. So würde sich die technische Einrichtung beschränken auf die beiden Rohrbündel und die Dampfkompstationsstation. Ungünstig ist bei dem Verfahren, dass man von einem Kontakt abhängt, dass der Kontakt, falls er unvorsichtig gefahren wird, dann neigt, zu isomerisieren und dass bei verhältnissmäßig kleinen Abweichungen von der richtigen Formgebung immer wieder schlechte Polhöhen auftreten, sodass es erst in den allerletzten Tagen gelungen scheint, auf diese Weise wirklich eine Benzin herzustellen, das eine so niedrige OH-Zahl hat, dass im Dauerbetrieb keine Verdickungen des Kontaktöles mehr eintreten, und dass trotzdem noch eine gute Polhöhe aufweist.

2) Phosphorsäure-Heiss-Verfahren.

Das Verfahren besteht darin, unter einem gewissen Unterdruck, der aufrecht erhalten werden muss, um eine Verdampfung des Benzins zu erreichen, dieses durch 80%ige Phosphorsäure bei 140° durchzuleiten. Da die Phosphorsäure in flüssiger Phase vorliegt, hat man keinerlei Schwierigkeiten mit Wechseln der Kontaktwirkung. Man muss lediglich darauf achten, durch richtig gesteuerte Wasserzugabe die Konzentration der Schwefelsäure konstant zu halten. Die Erreichung der notwendigen OH-Zahl von 1 gelingt ohne weiteres. Isomerisierungen treten bei richtiger Fahrweise nicht auf. Bei längerem Fahren treten in der Phosphorsäure Kohlenstoffabscheidung und Harzbildung auf, die sich allerdings bei längerem Laborbetrieb durch Filtration der Phosphorsäure durch PC-Fasertücher glatt entfernen lassen. Bei diesem Verfahren wäre also im wesentlichen das Korrosionsproblem dasjenige, was zu beachten wäre. Bei unvorsichtigem Fahren würde auch hier eine Verschiebung der Polhöhe beobachtet.

Durchschrift

-3-

001114
000006

Die Belastbarkeit der Apparatur ist ausreichend. Man kann rechnen, dass man 1 l Kontaktraum mit 0,4 l Benzin belasten kann. Eine Erschöpfung der Phosphorsäure wurde nicht festgestellt. In den vorliegenden Laborversuchen wurde jeweils nach 50 l Benzin je 1 Phosphorsäure die Phosphorsäure gewechselt.

3) Zinkchlorid-Heissverfahren.

Das Verfahren lehnt sich sehr an den Lachmann-Prozess an, der bekanntlich im grossen angewendet wird und den ich kurz in meinem Rumänienbericht beschrieben habe. Er wird bei der Columbia mit bestem Erfolg durchgeführt. Wir leiteten bei 150° durch 85%ige Zinkchloridlösung, die schwach angesäuert war, pro Liter Zinkchloridlösung 1 Liter flüssiges Benzin je Std, als Benzindampf, sodass eine vorzügliche Belastbarkeit, die fast 2 1/2 mal so hoch liegt wie bei Phosphorsäure, sich ergibt. Bei diesen hohen Belastungen wurden Polhöhen von 1.66 erhalten, die also durchaus identisch waren mit denen, die bei Natriumbehandlung erreicht werden konnten. Auch die Zinkchloridlösung wird schwarz und es scheidet sich auf der Lösung ein Polymerisat in mehr oder weniger grossen Mengen ab. Man muss auch hier für Konstandhaltung der Konzentration sorgen. Ferner bekommt man eine gewisse Salzsäureabspaltung, sodass auch hier auf das Korrosionsprobleme zu achten ist. Keinesfalls sind die Fragen unüberwindlich, wie es die Lachmantürme auf den Raffinerien beweisen. Die OH-Zahl wurde bei den oben genannten Belastungen auf 0.6 gedrückt. Es steht noch nicht entgültig fest, ob nicht doch eine kleine Verschlechterung der Polhöhe zu beobachten ist, wenn man die OH-Zahl soweit senkt, wie es notwendig ist, um eine dauernd hochaktive Aluminiumoxydschicht aufrecht zu erhalten.

4) Kaltverfahren mit Phosphorsäure.

Es wurden eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um durch Kaltextraktion mit hochkonzentrierter 80%iger Phosphorsäure die Alkohole zu entfernen. Die Versuche haben aber hier noch kein ganz abschliessendes Bild ergeben, sodass man sie am besten vorläufig aus dieser Diskussion heraus lässt.

5) Extraktion mit wässriger Zinkchloridlösung.

Eingehend wurden die Extraktion mit wässriger Zinkchloridlösung studiert.

~~CONFIDENTIAL~~
○○○○○

Hier wurden optimale Konzentrationen, Berührungszeiten und Reaktionstemperaturen festgelegt. Es stellte sich heraus, daß man mit einer 80 %igen Lösung bei nur 5 Min. Extraktionsdauer bei Zimmertemperatur die besten Resultate bekommt, wobei ein Mengenverhältnis von 1:1 Gewichtsteilen angewendet wurde. Eine kontinuierliche technische Apparatur ist in Vorbereitung. Wir denken uns den Vorgang so, daß Benzin und Zinkchlorid gemeinsam in ein Rührgefäß eingefüllt, in dem es etwa 3 Min. Aufenthaltsdauer hat. Von dort wird die Mischung in ein zweites g.F. in ein 3. Rührgefäß abfließen. Sodann wird die Mischung in Absetztürme gehen. Die Rührgefäße, die für den gesamten Betrieb der R.B. gebraucht würden, wären nur wenige 1 to 1' groß, die Absetztürme würden in der Größenordnung von ca. 15 m³ liegen. bei dem Verfahren werden die Alkohole in Form einer sowohl in der Zinkchloridlösung wie im Benzin unlöslichen Anlagerungsverbindung abgeschieden, die im spez. Gewicht zwischen den beiden Waschkomponenten liegt, und sich in den Absetztürmen entsprechend zwischen ihnen ausscheidet. Diese Schicht muß besonders aufgearbeitet werden. Es gelingt, ohne weiteres auf eine OH-Zahl von 0,6 zu kommen. Das Verfahren scheint technisch äußerst einfach zu sein. So daß wir es auch hinsichtlich der ganzen Einfachheit der Anlage z.Zt. empfehlen und daher auch technisch durcharbeiten.

Abschließend ist noch zu sagen, daß bei sämtlichen genannten 5 Verfahren noch eine Neutralisierung der Benzine vor dem Einsatz in die Synthese erfolgen muß durch Behandlung der Benzine in der Dampfphase mit Natronkalk. Alle anderen Vorbehandlungen haben jedenfalls ungenügende Resultate ergeben. Vielleicht ist es aber möglich, diese Vorbehandlungen an irgendeiner Stelle im Betriebe vorher vorzunehmen. Es wäre besonders empfehlenswert bei Anwendung des Zinkchlorid-Kaltverfahrens, da man sich dann die bei diesem Verfahren an sich nicht notwendige Verdampfung der Benzine ganz sparen könnte.

Durchschrift

7. November 1941.

41/11/3

Herrn Dr. P e t r i .

555008

Betrifft: Selektive Herausnahme verzweigter bzw. mittelständiger Olefine aus Gemischen mit endständigen Olefinen.

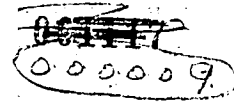
Nach Untersuchungen von Dr. Koch, Mülheim, sowie nach früheren Arbeiten von Sullivan und Mitarbeitern sind die Polhöhen der Öle bekannt, die mit aus Einzelolefinen hergestellt. Einheitlich ergeben diese Untersuchungen, daß die endständigen Olefine mit unverzweigter Kette die besten Polhöhenresultate ergeben. Dabei verbessert sich die Polhöhe mit steigender Kettenlänge.

Der Absolutvergleich der sichersten Zahlen (Arbeit von Koch) zeigt, daß beispielweise aus dem C₇ ein Öl mit einer Polhöhe von 1,58 herstellbar ist, während C₇-Fraktionen, sei es aus Crackbenzin, sei es aus Kreislaufbenzin und selbstverständlich auch aus AK-Benzin wesentlich schlechtere Polhöhen, nämlich ca. 1,8, ergeben.

Im Zuge der Entwicklung wird auf die Qualitätsverbesserung der Öle hauptsächlich hinsichtlich Polhöhe immer mehr und mehr Wert gelegt.

Die schlechteren Resultate aus den oben genannten Fraktionen sind dadurch zu erklären, daß neben den endständigen Olefinen mittelständige Olefine und Olefine mit verzweigter Kette vorhanden sind. Zur Verbesserung der Polhöhe erscheint es wünschenswert, diese störenden Olefine zu beseitigen. Es wurden in der gestrigen Besprechung, an der Herr Dr. Kolling, Herr Dr. Rottig und Herr Geiser noch teilnahmen, eine Reihe von Vorschlägen diskutiert, wie man vorgehen könnte. Infrage kommen selektive Hydrierung, selektive Polymerisation, beispielsweise mit Phosphorsäurekontakten, Phosphorsäure, Schwefelsäure verschiedener Konzentration, Zinkchlorid, Eisenchlorid, weiterhin selektive Adsorption. Man könnte auch daran denken, selektive Chlorierung durch Anlagerung von Salzsäure durchzuführen. Hier ist es

Durchschrift



bekannt, daß beispielsweise iso-Butylen schon bei sehr tiefen Temperaturen Salzsäure anlagert, während n-Butylen das nicht tut. Dieses Verfahren wird als Bestimmungsmethode für iso-Butylen im Labor Schmitz durchgeführt.

Es wird bei diesen Arbeiten zweckmäßig sein, von definierten Einzelfractionen auszugehen, die Einwirkung der verschiedenen Behandlungsmethoden zu studieren, dadurch, daß man die Polhöhen der aus den behandelten Fractionen gebildeten Öle untersucht.

Ddr. Kg.
Rg.
Cl.

Reubenzin-Mitongesellschaft
Chemischen-Werke

BL II V/Sohe

E 41/10/2

3. Oktober 1941

V 23
Kette K

Herrn Dr. G o e t h e l l

7.10.41

~~001118~~
0020016

Betrifft: Indiana-Test von Schmierölen.

Auf Grund einer Anfrage von Herrn Clar nach Indiana-Testen von Betriebsölen wurden, da solche Daten nicht vorlagen, eine Reihe von Ölen in üblicher Weise während 200 Stunden mit Luft behandelt und der Asphaltgehalt bestimmt. Es handelt sich darum, nachzuprüfen, ob Schmieröle die dem Schmieröl I des Japanvertrages mit VPH 1,67 - 1,74 entsprechen, Indiana-Teste von 5 mg/10 g oder 0,05 % aufweisen. Da Betriebsöle mit den verlangten Viskositätsdaten nicht vorlagen, wurden außer zwei Betriebsölen mit VPH 1,77 und 1,85 zwei Schmierölproben mit 1,73 aus dem Hauptlabor angesetzt, von denen eine Probe inhibiert war. Die Ergebnisse dieser ersten Serie Indiana-Teste sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Es zeigt sich, daß in allen Fällen die gewünschten 5 mg weit überschritten werden, und dass sogar das Öl mit der niedrigsten VPH den höchsten Asphaltgehalt aufweist. Da diese Untersuchungen im Widerspruch standen mit anderen Ergebnissen des Hauptlabors nach denen mit Erniedrigung der VPH auch eine Erniedrigung des Asphaltgehaltes im Indiana-Test verbunden ist, wurde noch eine zweite Serie Indiana-Teste angesetzt, zu der nach Rücksprache mit Herrn Dr. Goethel das Betriebsöl heran gezogen wurde, das aus einem Benzin hergestellt worden war, bei dem der Spalteinsatz die von 230- bis 330° siedenden Fraktion des Primärproduktes gewesen ist. Die Polhöhe dieses Öles betrug 1,71 und 1,74. Das Betriebsöl wurde in 3 Parallelproben angesetzt, von denen die erste alle 48 Stunden auf ihren Asphaltgehalt geprüft wurde. Die zweite bei 100, 150 und 200 Stunden und die dritte nur bei 200 Stunden. Zum Vergleich wurde nochmals das Öl aus dem Hauptlabor angesetzt und ein früheres Betriebsöl mit der Kartenummer 3209, dessen Polhöhe 1,88 betrug. Die Ergebnisse der Indiana-Teste sind in Tabelle 2 zusammengestellt, aus denen nun ziemlich klar hervorgeht, dass tatsächlich mit fallender Polhöhe

Recom
ell
evb. hsp
K.

eine Verbesserung des Hartasphaltgehaltes eintritt, die aber anscheinend durch sekundäre Einflüsse bzw. lange Lagerung des Öles verdeckt sein kann. Es würde aber auch in diesem Falle mit dem frisch hergestellten Öl, dessen Polhöhe 1,71 beträgt, die Garantiebedingungen des Japanvertrages nicht eingehalten. Extrapoliert man ganz roh, so könnte man sagen, dass bei einer VPH von 1,60 bis höchstens 1,65 die gewünschten Bedingungen eingehalten würden.

Verein

D^r. H. Prof. Dr. Martin
H. Dir. Dr. Hagemann
H. Dir. Alberts
H. Dr. Tramm
H. Clay

001120
 000012

Tabelle 1a

Schmieröl 1a

	D ₂₀	V ₅₀	VPH	NZ	VZ	C-Test	Bi. unlös.	Bo. unlös.	Hart- spheit
Frischöl	0,858	10,92	1,74	-	-	0,094	-	-	-
Nach 150 Std.	0,894	36,0		4,70	17,8		0,298	0,106	0,192
Nach 200 Std.	0,902	50,8		7,64	23,4	2,281	0,349	0,139	0,210

Schmieröl 1b

	D ₂₀	V ₅₀	VPH	NZ	VZ	C-Test	Bi. unlös.	Bo. unlös.	Hart- spheit
Frischöl	0,857	10,92	1,74	-	-	0,107	-	-	-
Nach 150 Std.	0,893	37,3		4,60	21,1		0,310	0,120	0,190
Nach 200 Std.	0,902	52,6		8,00	24,3	2,128	0,359	0,154	0,205

Rubberbenzin-Ärztengesellschaft
Frankfurt a. M.

Tabelle 1b

~~001121~~
 000013

Schmieröl Kartei Nr. 3206

	D ₂₀	V ₅₀	VPH	NZ	VZ	C-Test	Bi. unlös.	Bo. unlös.	Hart- sp. n. a. i.
Frischöl	0,854	8,35	1,85	0,04	0,12	0,062	-	-	-
Nach 24 Std.	0,868	10,78		0,94	3,62				
Nach 48 Std.	0,877	14,11		2,04	9,30	0,339	0,108	0,1017	0,091
Nach 72 Std.	0,887	18,34		2,95	11,6				0,083
Nach 96 Std.	0,892	23,82		3,88	15,6	0,917	0,147	0,0230	0,124
Nach 120 Std.	0,898	29,85		4,93	17,7				
Nach 144 Std.	0,905	37,9		5,75	19,4	1,611	0,180	0,029	0,150
Nach 168 Std.	0,913	50,3		7,30	24,5				
Nach 192 Std.									
Nach 200 Std.	0,918	71,9		9,46	35,0	2,581	0,226	0,062	0,164

L. v. G. / 10 g

~~001422~~
 000014

Rückstandsöl der Vakuumdestillation.

	D ₂₀	V ₅₀	VPH	NZ	VZ	C-Test	Bl. unlösl.	Bo. unlösl.	Hart- asphalt
Nr. 1, 2, 3 Rückstandsöl der Vak.-Dest. 20.9.									
Dr. Goethel	0,851	10,12	1,71	0,03	0,06	0,047			
Nr. 1. nach 24/h	0,865	13,45		1,80	5,41				
Nr. 1. nach 48/h	0,871	17,15		3,45	9,91	0,365	0,048	0,026	0,022
Nr. 1. nach 72/h	0,881	20,93		4,59	13,00				
Nr. 1. nach 96/h	0,887	24,90		5,37	15,52	0,615	0,125	0,049	0,076
Nr. 1. nach 120 h	0,889	29,50		5,94	19,80				
Nr. 1. nach 144 h	0,893	35,20		6,15	20,50	1,278	0,223	0,118	0,105
Nr. 1. nach 168 h	0,904	41,3		6,79	24,8				
Nr. 1. nach 200 h	0,904	54,2		7,33	25,0	1,848	0,299	0,179	0,120
Nr. 2. nach 100 h	0,887	25,92		5,35	16,46	0,695	0,154	0,065	0,089
Nr. 2. nach 150 h	0,897	39,2		6,90	22,1	1,427	0,271	0,157	0,114
Nr. 2. nach 200 h	0,906	59,0		8,02	27,05	1,951	0,327	0,203	0,124
Nr. 3. nach 200 h	0,907	59,1		9,15	27,30	2,225	0,298	0,179	0,119

Tabelle 2b

001128
 000015

	D ₂₀	V ₅₀	VPH	NZ	VZ	C-Test	Bl. unlösl.	Bo. unlösl.	Hart- a B P H a B
Nr. 4 Öl aus der Glasappa- ratur Dr. Goe- thel	0,852	11,32	1,74	0,02	0,11	0,034			
Nr. 4 nach 200 Std.	0,905	62,6		8,65	23,11	1,994	0,350	0,227	0,123
Öl 1a/1b aus dem Hauptla- bor	0,857 0,858	10,92	1,73	0,03	0,18	0,100			
Nach 150 Std	0,891	32,5		5,08	16,2	1,396	0,300	0,115	0,185
Nach 200 Std	0,898	45,4		8,26	22,62	2,002	0,372	0,162	0,210
Karteiöl 3209 vom 15.9.41	0,856	9,56	1,88	0,04	0,11	0,055			
Nach 100 Std	0,890	29,9		4,44	15,53	0,887	0,210	0,040	0,170
Nach 150 Std	0,900	36,2		5,28	19,30	1,454	0,287	0,094	0,193
Nach 200 Std	0,911	57,0		8,31	27,55	2,224	0,369	0,127	0,242

Silvan