

344 - 30/501-58

Pöhlert & Altonengesellschaft
Christiansen-Feldern

000717

Schmieroelanlage Coe/Kat.

28. Oktober 1941

Extraktion der Kontaktoel-Kohlenwasserstoffe und
Umwandlung in brauchbares Schmieroel.

Das sog. Kontaktoel, die als eigentlicher Polymerisationskontakt wirkende Doppelverbindung von $AlCl_3$ und olefinischen Kohlenwasserstoffen, wächst bei der Umsetzung mit Spaltbenzin ⁱⁿ dem Temperaturgebiet der günstigsten Polymerisations-Bedingungen mengenmäßig an. Bei der Herstellung von 1.000 t Schmieroel werden etwa 40 bis 50 t olefinische-KW-stoffe in überreichlichem Kontaktoel gebunden, das im Durchschnitt aus 30 bis 35 % anorganische Bestandteile des Al und des Cl besteht. Das bei der Synthese im Kreislauf erschöpfend verwandte Kontaktoel muss einer Umarbeitung zugeführt werden. Die Frage nach der günstigsten und wirtschaftlichsten Verwendung ist noch nicht entschieden.

Die mehr oder weniger schleimflüssige Masse des Kontaktoeles spaltet ^{bei} ~~während~~ der Polymerisation, besonders aber in Gegenwart von Feuchtigkeit, HCl ab, sodass das Mol-Verhältnis Al zu Cl mit der Lebensdauer des Kontaktes bis auf 1 zu 2 absinkt. Das wesentlichste Merkmal des Kontaktoeles ist die starke Neigung zur Verharzung, die gleichzeitig mit Aufheben der Aktivität bis zur Bildung einer klebrigen, nicht mehr fließbaren Masse fortschreitet. Eine Trennung der organischen vom anorganischen Anteil lässt sich durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln nicht durchführen, wie die Versuche und der Bericht von Herrn Clar vom 22.4.40 zeigen. Ausserdem sind die mit den Lösungsmitteln Benzol, Tetralin, Chloroform, Chlorex, Aether, gesättigtes Fischer-Benzin, kalt und bei 80°C, Dioxan gewonnenen Anteile durch Asphaltstoffe stark verunreinigt. Die Abtrennung des $AlCl_3$ durch Zersetzen und Lösen in wässriger Phase mitatronlange, Schwefelsäure und Wasser ist ein umständliches, seitranbendes und wegen der Emulsionsbildung schwierig zu

- 2 -

beherrschendes Verfahren zur Gewinnung der KW-Stoffe.
(vergl. Versuche im Hauptlabor, Bericht von Herrn Becker vom 10.2.41, Bericht von Herrn Clar vom 22.4.40.) Zur Charakterisierung der auf diese Weise erhaltenen KW-Stoffe sind folgende Daten angeführt:

I		II	
(Untersuchung vom 10.4.39)		(Untersuchung vom 19.4.41)	
D ₂₀	0,898	D ₂₀	0,879
S.E.	130°C	bis 150°C	1,0 %
Destillat		180°C	3,0 %
bis 345°C	12,7 %	250°C	9,0 %
345-370°C	6,2 %	300°C	12,5 %
über 370°C	80,5 %	345°C	16,0 %
K.Z.	7,3	über 370°C	75,0 %
		N.Z.	7 - 9

nach der Behandlung mit
1 % Tonsil und 1 % Zink-
oxyd bei 180°C über 3 Std.

Analyse des Oelkörpers:

D ₂₀	0,877	0,889
V ₅₀	9,57°E	25,2°E
V.P.H.	2,10	2,05
K.Z.	0,29	1,5
V.Z.	1,80	2,4
Jodzahl	134,1	120
Conradsontest	2,18	2,0
Stockpunkt	-6°C	-25°C
Hartasphalt	0,13 %	-
Harz/Asphalt	22,73	-
Asche	0,59	0,9 (fast nur Al ₂ O ₃)

Wegen der hohen Verharzungseignung und des ungesättigten Charakters lassen sich die hochsiedenden KW-Stoffe nicht als Schmieröl verwenden. Sämtliche, bisher zur Raffination vorgeschlagene Maßnahmen erbringen keine befriedigende Lösung. Die besten Ergebnisse werden mit einer Hydrierung und mit einer nachgeschalteten Einwirkung von AlCl₃ erzielt; beide Wege sind aber kostspielig und umständlich (vergl. Berichte von Herrn Clar vom 22.4.40 und 21.7.39).

Für eine Aufarbeitung des Kontaktoles und für eine Gewinnung der KW-stoffe günstiger und geeigneter als die Zersetzung von $AlCl_3$ in Kontaktoel ist m.E. die Extraktion der KW-stoffe, die durch einen Prozess erzielt wird, bei dem das Kontaktole wiederum als Polymerisations-Katalysator wirkt. Neben der Abtrennung der KW-stoffe entstehen dabei nach den von mir im Bericht vom 17.7.40 ausgeführten Versuchs schläge brauchbare Schmieroel mit gutem Verkaufswert und mit einer Ausbeute bis zu 50 Gew.%. Als Ausgangsstoffe sind für solche Prozesse anzusehen:

- 1) KK-Benzin,
- 2) KK-Gasol oder Spalt-Gasol,
- 3) ~~Äthylen-Gas,~~
- 4) Raffinations-Rückstand der Gray-Anlage.

Eine derartige Aufarbeitung hat aber eine ganze Reihe Bedingungen zur Voraussetzung, die nicht ohne weiteres gegeben sind. Ein ein Rohrkessel mit einem Arbeitsdruck bis zu 20 atü ist notwendig. Technisch viel einfacher ist aber die direkte Extraktion der KW-stoffe aus dem Kontaktoel bei einer Temperatur, bei der gleichzeitig die ungesättigten hochsiedenden Körper abgesättigt und in brauchbares Schmieroel verwandelt werden. Im Temperaturgebiet der beginnenden Sublimation begünstigt das $AlCl_3$ Spaltreaktionen unter Bildung gesättigter KW-stoffe. Bei der Nachbehandlung der RB-Oele hat man unter erneuter Zugabe von $AlCl_3$ diese Eigenschaften ausgenutzt. Bei der vorgeschlagenen Extraktion der KW-stoffe aus dem Kontaktoel benutzt man sofort zur Nachbehandlung den vorhandenen $AlCl_3$ -Gehalt.

Beschreibung der Versuche:

In der Beiliegenden Tabelle sind die wichtigsten Daten der bisher durchgeführten Versuche zusammengestellt.

In einem 500 Liter fassenden Rührgefäß (Versuchs-Synthesekessel aus dem Hauptlabor) wurden im Mai ds.Js. einige Versuche mit gleichartigem Kontaktoel und hochsiedenden Schwerbenzin (Vorlauf aus der Vakuum-Destillation, siehe Analyse) im Vol.-Verhältnis 1 zu 1 bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die anfänglich gewünschten Temperaturen von 180°C war nicht ohne weiteres zu erreichen, aber bereits die Temperatur von 165°C erbrachte, wie die Versuche zeigen, einen ausreichenden Erfolg. Der Versuch K₅ zeigt die höchste Aufarbeitung unter schonendster Extraktion der Schmieroel-Anteile. Mit längerer Einwirkungsdauer bei 165°C, wie Versuch K₃, oder mit Einstellung höherer Temperatur fällt sowohl die Schmieroelausbeute, als auch die Extraktionsmenge ab. Mit fortschreitender Spaltreaktion wird die Jodzahl des Schmieroeles verbessert.

	K ₁	K ₂	K ₃	K ₅
Schmieroel-Ausbeute	40,5 %	52 %	61 %	78,5 %
Jodzahl	19	25	28	55
Conradsontest	0,22	0,18	0,20	0,11

Wie bei der Nachbehandlung der Oele steigt mit erhöhter Einwirkungsdauer der Conradsontest, der bei stark nachbehandelten Oelen bis auf 0,6 anwachsen kann (vergl. Oele September-Oktober 1939). Das Aussehen dieser Oele ist das gleiche wie bei den üblichen RB-Oelen, mit Ausnahme einer kleinen Fluoreszenz, die durch die Nachbehandlung hervorgerufen wurde. Die auf diese Weise hergestellten Schmieroele sind den Nachbehandlungsoelen gleichzusetzen und deshalb ohne weiteres als Motorenoele zu verwenden.

Im Juli ds.Js. wurden in der Synthese 4 mehrere derartige Umsetzungen des Kontaktoeles mit Schwerbenzin durchgeführt, von denen zwei, K₁₀ und K₁₁, ausgewertet sind.

Im Gegensatz zu den Versuchen K₁ bis K₅ wurde Schwerbenzin

- 5 -

aus der Vorlage 11, das der A-Destillation entstammt, verwendet. Infolge des erhöhten Dampfdruckes konnte die Temperatur nur auf 150° gehalten werden. Deshalb wurde die Einwirkungsdauer auf 12 bis 13 Stunden gesetzt. Im wesentlichen stimmen die Ergebnisse dieser Versuche mit denen von K_1 bis K_5 überein. Die Mengemessung der oberen Schicht in der Grossanlage war nicht vollkommen einwandfrei, wie es sich aus dem Versuch K_{11} ergibt. Die erreichten Jodzahlen von 59 und 64 zeigen aber die Umwandlung der in Kontaktoel enthaltenen Schmieroelkörper (vergl. Analysen 5.2).

Zu bemerken ist, dass die Extraktionsausbeute auf einen K-Stoffgehalt von 70 % des eingesetzten Kontaktoeles bezogen ist, bei den Versuchen K_1 bis K_5 sind es 126 kg, bei den Versuchen in Synthese 4 6.860 kg. Der K-Stoffgehalt von 70 % ist aus Erfahrung der durchschnittliche Wert.

In der Zusammenstellung ist zum Vergleich ein Versuch von Herrn Böcker angeführt, bei dem in Glasgefäß Kontaktoel ohne Rührung 4 Stunden auf 220° bei Abwesenheit eines Extraktionsproduktes erhitzt wurde.

Der Versuch zeigt eine gute Aufarbeitung der K-Stoffe, aber die Schmieroelausbeute fällt infolge erhöhter Spalteinwirkung stark ab. Die zugesetzte Schwerbenzin-Fraktion ist sicher bei der nachfolgenden Entchlorung und Destillation als Fallast zu betrachten, aber durch ihre Anwesenheit wird der Spalteffekt eingeschränkt und damit die Menge der hochsiedenden K-Stoffe weitgehend erhalten.

In letzten Geschäftsjahr fielen bei einer Schmieroelproduktion von 3.265 t etwa 360 t überschüssige Kohlenwasserstoffe an. Wenn 70 % der Kontaktoel-K-Stoffe als Schmieroel gewonnen, wie es die Versuche zeigen, so hätte man im vorigen Geschäftsjahr 250 t Oelentsprechend 3 . mehr erhalten.

- 6 -

Der nach dem Prozess übrig bleibende Kontakt-Asphalt enthält mindestens noch 20 % Kohlenwasserstoffe. Bei 80°C ist dieses Produkt zähflüssig, sodass es aus den Apparaten und Leitungen fließt. An der Luft wird dieses Produkt nach wenigen Stunden brüchelig und zerfällt. Es lässt sich mit gebrauchter Elektroerde zusammen ohne Bedenken vergraben. Erinnert sei hierbei an die Gewinnung von Al_2O_3 durch Abschmelzen bei niedriger Temperatur bis 500°C. Die entstehende Asche stellt ein sehr brauchbares Elektromedium dar. Bei dieser restlosen Verwitterung des Kontakt-Asphaltes wird eben gleichzeitig die Abstrahlung der gebrauchten Elektroerde mit vornehmen. Interessant ist die von Herrn Dr. Veide durchgeführte Untersuchung vom 15.7.39 des Kontakt-Asphaltes.

Wasserlöslich	30,0 %
Normal-Benzinlöslich	66,4 %
Normal-Benzinunlöslich, brennbar	7,6 %
Normal-Benzinunlöslich, Schlückrückstand	1,8 %

Wasserlösliche Anteile bestehen vermutlich in wesentlichen aus $AlCl_3$, während der Schlückrückstand Aluminium- und Eisenoxid darstellt. Unbrennbare Bestandteile waren insgesamt 68,2 % vorhanden. Man kann daran denken, den Kontakt-Asphalt wegen seines hohen $AlCl_3$ -Gehaltes weiterhin zu verwenden. Wahrscheinlich eignet sich dieser Kontakt zur Refinement von Spaltrückstand, der in ein saures, asphalt-freies Paraffin verwandelt wird (vergl. Bericht vom 9.5.40).

000723

Schmieröleinlage/Mat. Zusammenstellung der Kontaktoel-Verarbeitungsversuche 27.10.41

Versuchnummer	K 1	K 2	K 3	K 5	K 10	K 11	Vergleichsversuch
Datum	8. Mai	10. Mai	12. Mai	17. Mai	in Synthese 4		(Herr Becker von 21.10.41) in Glasgefäß
Einsatzmenge	200 ltr Schwabenin 1,0, 5=0,775 = 155 kg	150 kg Kontaktoel und getrockneten Schwabenin 1,0, 5=0,775 = 155 kg			10,4 ltr Kontaktoel 9000kg 10m Schwabenin 7600kg 12m Schwabenin 17400kg		
Temperaturbedingungen	10 h b. 165°C 3 h b. 175°C 3 h b. 190°C bis 1,5 atü, dann entspannt	6 h b. 165°C 3 h b. 165°C entspannt	24 h b. 165°C unter 100m HCl-Dämpfe	355 kg 6 h b. 165°C 1 h b. 185°C oberer Druck	12 h 150° 4,0 atü 3 h Heizen 6 h kühlen bei 35° 0,5 atü	13 h 140° 3,8 atü 3 h Heizen 5 h kühlen	4 h bei 220° ohne Mührung
Destillat	57 ltr 40 kg 20 kg	20 kg	unter 100m HCl-Dämpfe	0,5 kg 0,5 kg HCl-Dämpfe	war nicht-gesund zu bestimmen HCl-Dämpfe	nicht bestimmt HCl-Dämpfe	
flüssiges Produkt (obere Schicht)	212 kg 20=0,773	235 kg 20=0,790	252 kg 20=0,796	260 kg 20=0,804	15,6m³, 0,0=0,800 12,500 kg	17,0m³, 0,2=0,789 13,400 kg (+)	
Zusammensetzung	17,2 % 57,0 % 2,0 % 24,0 %	13,5% (3,0% Rest- 55 % 3,2 % 28,0 %	6,2 % 59 % 4,0 % 30,5 %	12,0% (schmelz- stoffsgehalt) 19 kg 53 kg	3,7 % 56 % 2,2 % 37,2 %	3,1 % 56 % 3,7 % 36,2 %	14,6 % bezogen auf Kontaktoel- einsatz
Asphaltanteil	80 kg (sehr stark flüssig) 21% Rest- stoffgehalt	68 kg (schmelz- stoffsgehalt)	72 kg flüssig 70% Rest- stoffgehalt	12,6 kg 57 kg	3,3m³ Asphalt (1,19) 3900 kg und ca. 1900 kg Rest- stoffgehalt	4,5 m³ Asphalt (1,10) 4950 kg Asphalt 40,0% Reststoffgehalt 1980 kg Rest 2570 kg feste Anteile	47,8 % Asphalt fest
Destillat + Schicht Schwabenzeinsatz	252 kg 155 kg	255 kg 155 kg	252 kg 155 kg	260 kg 155 kg	12500 kg 7600 kg	13400 kg (+) 9100 kg	
Extraktmenge auf Kontaktoel	97 kg 77 %	100 kg 79 %	97 kg 77 %	105 kg 86 %	4900 kg 71,5 %	4300 kg 63 %	74,5 %
Schmieröleinlage auf Kontaktoel	51 kg 40,5 %	66 kg 52 %	77 kg 61 %	99 kg 78,5 %	4860 kg 71 %	4850 kg 70,6 %	32,1 %
Schmieröl L20	0,870 6,40 1,94	0,868 9,05 1,92	0,878 10,5 1,86	0,878 12,5 1,95	0,866 11,8 1,78	0,862 14,1 1,82	0,862 7,8 1,92
Jodsahl	19 0,03	25 0,04	28 0,04	55 0,03	59 0,04	64 0,04	12 0,02 (gebildet)
Courantsonstent	0,11 0,22	0,11 0,18	0,15 0,28	0,14 0,11	0,09 0,28	0,05 0,15	0,16
Stockpunkt	-43°C	-35°C	-32°C	-35°C	-40°C	-35°C	-37°C

Monat	ALCl ₃ Menge pro Charge in kg	ALCl ₃ Menge auf Spaltbenzin in kg	ALCl ₃ Menge pro t Oel	ALCl ₃ Kosten pro t Oel in M	Kontakt-oelüberschuss in t	Kontakt-oel abgabe in t	Kontakt-oel auf 1 t Spaltbenzin bezogen	Kontakt-oelverluste auf Spaltbenzin bezogen	Olefin-Gehalt Spaltbenzin im Durchschnitt	V ₅₀ °E	V.P.H.	Oel aus obere Schicht %	Spaltbenzin-Einsatz Synthese	Oel aus Spalteinsatz Wirkungsgrad	Verhältnis Gasoel zu Kaltpressoel Spalteinsatz
1939															
Jan.	230	14,5	37	23,0	-	-	-	-	-	12,7	1,75	62,1	-	-	-
Febr.	173	6,4	28	17,3	28	5,1	80	5,1	-	9,5	1,83	56,5	301	-	-
März	165	11,0	23,5	14,6	28	-	-	-	-	9,0	1,73	61,3	800	43,1	-
April	287	14,6	40,0	24,8	30	5,4	94	5,4	-	9,3	1,70	64,4	628	45,5	-
1940															
Jan.	275	19,8	40,0	24,8	51	-	-	-	74,5	19,5	1,78	62,9	860	39,8	-
Febr.	192	8,3	29,0	18,0	-	-	-	-	73,6	9,5	1,74	61,1	524	37,0	-
März	230	20,7	29,0	18,0	50	5,1	73	5,1	71,7	9,8	1,80	64,4	1221	42,5	-
April	150	18,4	24,5	15,2	78	-	-	-	75,2	9,3	1,80	65,3	1373	38,2	-
Juli	158	7,8	22,0	13,6	33	1,6	24	1,6	-	9,7	1,74	65,0	635	42,0	-
August	145	16,7	20,0	12,4	11	-	-	-	73,9	8,3	1,72	66,3	1436	42,9	40:60
Sept.	151	14,8	22,0	13,6	56	2,5	47	2,5	71,8	6,77	1,75	64,1	1197	38,6	81:19
Okt.	187	20,8	27,0	16,7	56	-	-	-	71,6	7,9	1,78	63,1	1364	40,0	57:43
Nov.	185	19,1	28,0	17,3	69	3,2	59	3,2	72,3	7,2	1,78	62,5	1276	37,0	82:18
Dez.	200	25,5	34,5	21,4	15	-	-	-	72,2	7,9	1,80	64,2	1364	37,8	97:3:2,1
1941															
Jan.	200	26,2	29,5	18,3	42	2,5	48	2,5	72,0	7,8	1,83	61,4	1593	39,7	85,7:14,3
Febr.	200	25,2	29,0	18,0	42	2,0	48	2,0	73,3	9,0	1,80	64,6	1521	39,7	94,7:5,3
März	195	24,4	28,0	17,3	33	2,2	38,5	2,2	73,1	8,5	1,84	63,6	1523	39,5	78,8:21,2
April	158	19,6	21,5	13,3	26	1,7	29,0	1,7	72,5	7,5	1,84	63,0	1557	40,2	91:9
Mai	173	21,7	27,5	17,0	27	1,5	34	1,5	73,5	7,5	1,78	61,8	1446	37,6	85,5:14,5
Juli	187	19,3	22,0	13,6	63	3,0	72	3,0	72,4 +)	6,5	1,82	59,5	1668	33,8	65,6:14,4
Aug.	200	23,0	26,0	16,1	43	3,0	49	3,0	72,5 +)	10,0	1,78	64,8	1463	37,7	52,7:3,7:43,6 (Kogasin)
Sept.									+)						

+)

stabilisiert

000725

copy

copy

copy

copy

copy