

hochdruckversuche
Nr. 558.

25. November 1944. No/Lo.

Hydrierung von Erdölparaffinen
für die Schmierölsynthese.

912

Zusammenfassung

Mit K 7046 W hydrierter Paraffingutach aus Neutral- und Rückstandölen wurde nach abdestillieren der leichteren Anteile aus Schmieröl über Kracken und Chlorieren aufgearbeitet. Es ergeben sich folgende Werte:

Ausgangsmaterial	Neutralöl	Paraffingutach Kracken	Lüts. Chlorieren	Petrole- um Öle Kracken
Hydrierung auf % Stickst.	50,5	24	40,5	47,5
Schmieröl über Spalte	3	2	3	4
Ausbeute (in %)				
Benzin	5,0	10,5	10,5	12,5
Masöl	24,5	44,5	30,5	39,0
Rückstände-Schmieröl	21,5	19,0	27,3	14,8
Sonstige Schmieröle (Vorläufe, Schlammöle)	ca. 12,0	ca. 7,0	18,4	ca. 7,5
Gase (Hydr., Kracken)	21,0	16,4	3,0	16,6
Krackrückstände	5,1	2,9	0,0	2,7
Schlamm & sonstige Ver- luste	10,9	3,7	4,3	6,0
<u>Produkteneigenschaften:</u>				
Reinheit: %	105	164	105	168
0% Res.	25	42	44	40
Masöl: Spez. Gew.	0,824	0,814	ca. 0,814	0,796
Siedebereich	192-340	190-340	1940-340	205-340
Stockpunkt	-3	0	-5	-3
Cetanzahl	68	55,5	ca. 65,5	83,5
<u>Rückstands-schmieröl:</u>				
Viskosität @ 99°	5,4	6,5	12,4	6,4
V. J.	110	110	1	108
Koketest	0,33	0,31	3,2	0,28
Plumpunkt	282	285	318	286
Stockpunkt	-31	-30	-3	-37

Durch Hydrierung von Paraffingatsch erhält man somit (vgl. Spalte 1) über Kracken des Paraffins 21,5 % Rückstandesschmieröl (schwere Komponente des Flugmotoröls) neben rund 30 % Benzin und Dieselöl und 17 % "andere" Öle. Daneben fallen 21 % Gase hauptsächlich aus der Krackung an. Eine sehr gute Hydrierung (vgl. Spalte 2) bringt hinsichtlich der Schmierölqualität nichts mehr und verschlechtert nur die Ausbeute. Paraffingatsch aus Destillat und Rückstandesöl (vgl. Spalte 2 und 4) verhalten sich ähnlich. Das schwere Flugmotoröl hat bis auf dem etwas hohen Kohlenstoff normalen gute Qualität, die Krackung verlief ohne Schwierigkeiten.

Über die Chlorierung (vgl. Spalte 3) erhält man 27,3 % Heizdampfzylinderöl neben 15,4 % Spindelöl und 30 % Benzin und Dieselöl. Das Heizdampfzylinderöl lässt sich ebenso gut wie aus normalen guten Paraffin herzustellen, die Ausbeute dürfte sich auf Kosten des Dieselöls erhöhen lassen. Die Qualität ist bis auf die etwas höhere Viskosität wie bei normalen Paraffin.

Das erzeugte Dieselöl ist insbesondere bei dem Rückstandesparaffin sehr gut (0,2% 83,5).

Die Hydrierückstände eignen sich somit nach Kleinverfahren für die Schmierherstellung. Zum erhaltlichen Nachschub der Brauchbarkeit der schweren Komponente des Flugmotoröls ist jedoch ein Noterlauf erforderlich.

Die hydrierten Rückstände entsprechen selbst bei starker Spaltung (ca. 50 %) nicht den Anforderungen der Paraffinoxydation. Durch Lösungsmittelbehandlung lässt sich die für die Oxydation seinen Daten nach brauchbares Paraffin mit 26 % Ausbeute aus Neutralgatsch gewinnen. Aus dem hydrierten Petrolatum (Rückstandesparaffin) abgetrenntes Paraffin dürfte für die Oxydation etwas weniger geeignet sein.

Versuchsergebnisse.

In einem 0,5 l. Ofen mit K. 7046 F. wurde Neutral-Paraffingatsch (Lützkendorff und Petrolatum) gelobenben (Deutsche Vakuum) bei 250 atm H₂-Druck 0,8 kg/l u. Stde. und 400-450°, also z.T. stark spätend hydriert. Die erhaltenen Produkte wurden auf ihre Eignung für die Schmierherstellung über Kracken und Chlorieren untersucht.

Die Untersuchungen des Lützkendorff-Paraffingatsches und der daraus erhaltenen Produkte enthält Anlage 1, die von Preben für Opiku (Dr. Baumister) Anlage 2. Demnach entspricht der Rückstand der Hydrierung, selbst bei Fegerkung von 50 %, nicht den Forderungen, die für die Oxydation gestellt werden, hängt sich aber doch den Forderungen, die an Paraffin für die Schmierherstellung gestellt werden. Bei nur 50 % Spaltung dürfte das aus dem Rückstand durch Lösungsmittel herauszubehaltene Paraffin auch für die Oxydation brauchbar sein.

Die Untersuchungen des Petrolatums und seiner Hydrierprodukte enthält Anlage 3 und 3a. Für die erhaltenen Produkte gilt das für den Lützkendorff-Neutral-Paraffingatsch Gesagte. Lediglich

das durch Lösungsmittel abgeschiedene Paraffin entspricht den Anforderungen der Paraffinoxidation (tiefer Schmelzpunkt) inappor. Man dürfte in der Konstitution des Rohproduktes liegen.

Nachdem ein Teil der Produkte für die Schmierölherstellung geeignet erschien, wurden größere Proben vorbereitet und dann auf Schmieröl verarbeitet. Die Eigenschaften dieser Proben und der zugehörigen Maschine und Messgeräte enthält Anlage 4. Die Ergebnisse der Oppauer Schmierölversuche sind in den Folien des Annonal-Laboratoriums an die Abt. Mineralie von 9. und 13.11.1942 (In 558 Nr. 87 300 und 87 505) enthalten und sind in folgender Tabelle wiedergegeben (vgl. auch Anlage 5).

Ausgangsmaterial	Neutralöl Kendorf	Neutralöl Gutach	Petrolatum (Gleichschmelz- paraffin)	Zur Vergleich gutes B.K. Paraffin
Probe Nr. Ofen/datum	528a 316/5.10.42	529a 316/6.9.10	566a 316/10.12.10	
<u>Hydrierabwende:</u>				
Verl. % Kohlenstoff	24,5	22,5	12,5	
Paraffin-Rückstand	60,5	44,0	47,5	
<u>Krackabwende auf Paraffin-Rückstand</u>				
Gas + nicht. Verl.	27,7	30,3	30	
Olefine	62,0	59,6	59,6	72
Krack-Rückstand	7,5	6,5	5,8	27,2
Verluste	2,8	3,4	4,6	
<u>Polysorptionsabwende auf Olefine</u>				
Rückstandöl von	50,6	57,0	54,5	77,0
0./100°	5,6	6,5	6,4	
V.J.	110	110	108	108
Kokspunkt	0,33	0,31	0,28	0,28
Flammpunkt	282°	285°	286°	286°
Stöckpunkt	-31°	-30°	-37°	
<u>Rückstandöl auf hydrierten Paraffin- rückstand</u>				
auf Ausgangsmat. der Hy- drierung	31,4	34,0	32,5	56
	21,5	19,0	14,8	

Die Krackung verlief gut, ohne Kokolaste, nur im Verdampfer war ein lackartiger Überzug entstanden. Die Crackrückstände waren fast flüssig und dürfen nicht zurückgeführt werden. Die Rückstände sind ziemlich hell. Aus dem Rohsaum könnte noch Heißeampfzylinderöl gewonnen werden. Ingesamt sind die Öle gut zu beurteilen, lediglich der Kokotest sollte etwas niedriger liegen. Die Gegenüberstellung des Paraffin kleinerer Ausbeute wird von Dr. Faunstein nicht als besonders störend empfunden.

Diese Probe hydrierter Paraffinrückstand aus Neutralölgatsch. Ähnlich Probe 529a (316 v. G. 10. destilliert auf 50° Rückstand) wurde von Dr. Christmann auf Heißeampfzylinderöl mit folgenden Ergebnissen verarbeitet:

Ausgangsmaterial	Hydrierter Rückstand	Zur Vergleich: Zeitzer Paraffin
Ausbeute Zylinderöl	56,2 %	50-55
Spez. Gewicht	0,923/20°	0,915/20°
Visk. 99°	12,8	10
Plammpunkt	318	318
Stockpunkt	-48	+5 bis -10°
Kokotest	3,02	3

x) Russordch 3 Mittelöl, 30,5 Zylinderöl (50°/20°),
1,2 % Paraffin.

Der hydrierte Rückstand ist demnach für die Herstellung von Heißeampfzylinderöl über Chlorierung gut geeignet, die Schmieröl-Ausbeute ist wie bei normalen Paraffin, das Öl ist etwas wasserstoffreicher und viskoser.

Bez. Donath
Bez. Schiffmann

Gemeinsam mit
Dr. Reits.

Paraffinanalyse Mikroskopie

916

100er 316

1942	Datum	Einfullprodukt	4.10.0	6.10.0	8.10.abo
Kontakt			8370		
Temperatur		P. 1522 v. A. 742	20,5	22	22
Druck			250		
Durchsatz		(3 Pass)	0,8		
Korn-Anfall Farbe		braun	fast weiß	fast weiß	fast weiß
Spez. Gew. b. 70° C A.F.		0,841/108,5	0,812/109,5	0,796/102,5	0,778/92
Schmelzpunkt		45,5	47	42	38,5
Visk. b. 99° C		1,55	1,87	1,87	1,17
Ghw. - Engler					
% -200°		85,90% O	0,6	3,0	13,0
25°		13,21% H	1,3	0,0	19,7
50°		0,45% O	2,2	10,5	27,4
75°		0,06% H	3,1	14,8	34,8
800°		0,40% H	4,0	18,9	42,5
- 20		1,8	5,0	21,4	60,1
- 800		2,2	6,0	36,0	69,8

Paraffinanalyse

Entparaffinierung mit Benzol-Butanon 1:1 bei -23°

A. Paraffin		52	48	60
Spez. Gew. b. 70° C		0,800	0,788	0,778
Ghw.		52,5	50	50
B. Paraffin		42,5	30	60
Spez. Gew. b. 20° C		0,810	0,810	0,810
Anflinpunkt		61	61	60,5
Visk. b. 20° C		87,4	8,5	1,46
80° C		0		
V. J. on		45		

	b. 19-20°		% ad- % ein-		% ad- % ein-		% ad- % ein-		% ad- % ein-	
	diert	zahn	diert	zahn	diert	zahn	diert	zahn	diert	zahn
% -200°	-	-	7,8	7,8	24,5	24,5	48,5	48,5		
25°	-	-	11,0	3,2	31,8	6,8	50,8	9,4		
50°	0,3	0,3	17,4	6,4	39,1	7,8	60,8	10,5		
75°	3,8	3,3	34,3	16,9	61,3	12,8	61,2	11,4		
800°	42,2	50,9	64,3	50,0	70,3	24,9	92,9	11,7		
20°	82,1	40,2	90,1	25,8	91,7	15,0	98,4	5,5		
RU.	100	52,8	100	9,9	100	6,8	100	1,0		
Spez. Gew.		AP	b. 70° C		b. 70° C		b. 70° C		b. 70° C	
1,701			0,823	1,702	0,815	1,711	0,792	1,730		
%			23		20	20	29	29		
25°			0,816	33,8	0,803	31,99	0,783	39		
50°			0,813	41	0,803	39,4	0,783	39		
75°			0,810	47,5	0,802	47,5	0,783	48		
800°			0,810	1104	0,802	54,0	0,791	1113		
20°			0,823	60,4	0,823	61,0		61		
RU.				1238						

Proben für Dr. Henschler

Ofen 316
Mit P 1522.

917

Die Anfallprodukte von 4.10. u. 11. C. 10. Abd wurden in Vakuum zerlegt in Vorlauf und Rückstand.

1/2 Vorlauf bis 210° Vak. (bis 20 cm Hg)	27	83
spez. Gew. b. 20° C	0,810	0,793
Anilinsunkt	73,5	74,5
Gew.-Engler:		
% = 175°	4,6	7,3
200	18,6	20,1
25	31,2	34,9
50	48,4	51,1
75	60,8	67,4
100	68,2	83,2
25	91,4	91,5
50	95,0	97,1
Viskosität b. 20° C	0,8	0,8
Stoßpunkt	1,20	1,24
0	-16	-18
1/2 Vakuumrückstand > 210°	72,8	46,0
Farbe	gelblich	gelblich
spez. Gew. b. 70° C	0,802	0,791
B. p.	47,2	48,5
Viskosität	113	110,5
Gew. f. 300° C	0	3,0
unparaffiniert mit Benzol- Butanon (1:3) (1:3)		
1/2 Paraffin	60,5	66,0
spez. Gew. b. 70° C	0,789	0,777
Sp.	52,5	110
1/2 Restöl	30	48
spez. Gew. b. 80° C	0,800	0,889
AP.	100,5	107
OB	7,1	3,5

Anforderungen für Schmelz-
synthese-Op.

Riederpunkt
340-500° (b. 760 mm).
d₂₀ nicht über 0,785 - 0,790.
AP nicht unter 110°

Reduktionstabelle (Dantrolen-Verfahren nach Kohnen) :

Ofen 31
1942

918

1942	Datum	Einfallprodukt	10.10. a II bo	11.10. bo + 12.10. 2
Kontakt-Temperatur, Durchsatz, Druck		F 1539 v. 20.9.42	8378 22,5 0,8 260	23,5 0,5
von Anfall: Farbe: opoz. Gew. b. 70°/AP. Schmelzpunkt Viskosit. b. 99° Gw. Engler:		blaugrün 0,839 / 128,5 58,6 2,2 ^{0B}	weiß 10,78 / 94 22,3 1,16 ^{0B}	weiß 0,754 / 90,7 23,5 ^{0B} 1,15 ^{0B}
-150°			3,7	4,4
-75 "		85,60% G	8,1	11,0
-200 "		13,76% H	13,5	17,7
-25 "		0,39% O	19,5	23,2
-50 "		0,017% H	24,4	28,7
-75 "		0,15% S	33,4	43,0
-300 "			48,8	51,8
-325 "		1	51,8	60,2
-50 "		4,4	62,0	71,4
Paraffinbrennstoff durch Entparaffinierung mit Benzol-Butanon: I. Stufe (1:1) (1:1) II. Stufe (1:1) -25°		0,832/70° 35,5 138 ^{a50°}		
(in Gesamtanfall) % Paraffin opoz. Gew. b. 70°/AP. Smp.		78,7 0,818 / 132,5 67,5	folgen der starken Spaltung hauptsächlich im R. > 325° 29 (bor.) 41,2	23 (bor.) 41,8
(in Gesamtanfall) % Kautschuk opoz. Gew. b. 80°/AP. Viskos. b. 88° 50° 99° VpJc.		21,8 0,890 / 107,5 22,1 10,12 29,80 80	19,0 (bor.) 0,832 / 104 20,0 2,80	17,8 (bor.) 0,818 / 104 2,49

Rien Bl. mit R. 1582.

914

Einfüllprodukt		10.10.1911	11.10.1911	12.10.1911
100%		Bf.	Bf.	
Erfolg in Verkauf		50,0 (Verl. 1,2%)	56,6 (Verl. 2,6%)	
davon				
Anfangspunkt		0,778	0,777	
Mittelpunkt		75,5	70,5	
Endspunkt		1,200	1,100	
Stoßpunkt		-22	-24	
Siedekurve:				
150°		6,2	4,3	
175°		16,8	16,7	
200°		29,8	30,5	
225°		42,4	46,0	
250°		58,6	62,7	
275°		75,1	70,4	
300°		90,5	92,9	
325°		97,2	97,3	
340°		98,7	98,6	
Mittelpunkt		48,81	40,8	
Farbe		blaugrün	gelb	
spez. Gew. 20°/15°		0,829 / 123,5	0,781 / 110	0,777 / 109
Spez.		65,6	58	34,7
Antimon-Farbf.				
(1:6) %		78,7	59,5	56,5
Roth %		21,3	40,5	43,5
Vakuumkurve bei 17-18 mmHg				
200°				
25°				
50°		0,5	0,5	
75°		1,7	1,2	
300°		8,0	6,3	0,002
25°		21,3	13,3	0,008
RU.		100	78,2	0,035
Spez.				
AP.				
200°				
25°				
50°				
75°		30,3		
300°		46,8	111,3	
25°		52,2	116,0	
RU.		58,0	132,5	
Spez.				
AP.				
200°				
25°				
50°				
75°				
300°				
25°				
RU.				

**Fractionation der nach oben (P. 1) erhaltenen
 geschmolzenen Proben mit Hydroxyl-Paraffinfraktionen und
 Untersuchung der Verlaufsprodukte.**

020

1942.	316	310	310
Ofen	5.10.42	3.10.42	10.10.42
Datum:	5.10.42	3.10.42	10.10.42
Randill. Nr.	R 1522	R 1522	R 1522
nach Op. an	24.10	24.10	29.10
Probe Nr. od. Bezeichnung	Qualität nie 520a	Qualität nie 520a	566a
-Zustand über	812° (16 mm)	812° (16 mm)	812° (16 mm)
% Anfall	an 70	46	47
Farbe	gelblich	gelblich	gelblich
Spez. Gewicht b. 20°	0,800	0,788	0,781
Bsp. 0	47,7	51,7	37,0
M 0	114	110,6	110,5
A - 350°	0	0	4,1
Verlauf % Anfall	50	85	53
% Gewinn -105°	5	11	13
Spez. Gewicht/20°	0,788	0,788	0,740
AP. X, In, II	60,3/60,6/68,0	60,3/60,6/64,0	64,2/66,0
ASTM, Bsp.	105	100	98
110°	0,8	0,8	8,5
20 "	14,5	32,2	17,0
30 "	20,0	39,0	28,5
40 "	44,0	54,9	52,8
50 "	61,8	70,0	75,8
60 "	76,5	82,7	87,0
70 "	88,0	91,0	93,7
80 "	94,7	97,8	95,8
105 "	98,1		
Fraction 110-140°	0,738	59,2	0,735
150-180°	0,732	68,7	0,728
% Paraffine	72,5	75,5	86,0
• Naphthene	10,0	10,5	12,5
• Aromaten	0,0	5,0	2,0
• Unges.	0,7	1,0	1,0
Öl. Hart.	39,0	30,0	30,0
% Mikrofl. bzw. Anzahl	725	44	40
open, Gewicht/20°	0,824	0,813	0,718
Anilinpunkt	76,8	76,5	70,8
Trübungspunkt °	+4	-3	-18
Stoßpunkt	-5	-9	-14
Viskos. b. 20°	1,84°R	1,30°R	1,27°R
Gehaltszahl	68	65,5	63,5
Gew. bei 104° Bod.	102 von Fraktion	100	205
1-200°	230,0	0,0	1,2
20°	11,0	18,0	42,0
50°	35,2	41,7	33,2
200°	74,7	79,1	97,2
25°	67,5	50,9	98,9
40°	94,0	96,0	

Datanzahlungen Dr. Baurist, Jara

Produkt No.	528a	529a	506a
Spez. Gewicht/70°	0,804	0,790	0,7805
Anilinpunkt	118	109,5	111
Schmelzpunkt	45,8	37,7	31,5
Erackzstufe			
% Erackrückstand	7,24 (0,860/70°)	6,20 (0,847/70°)	5,57 (0,809/70°)
% Verluste	2,56 (AP. 92,6°)	3,40 (AP. 69,0°)	4,63 (AP. 99,5°)
% Olefin	62,00	59,63	39,50
% GPs. + Verluste	27,70	30,50	30,00
Polymerisation			
% auf Olefin/100			
Schleim	20,8	21,0	21,0
Hohl	79,2	79,0	79,0
gewaschen	69,5	70,0	72,0
Nachverlust	9,7	9,0	9,0
Hohlstand	50,3	51,0	51,5
Verluste	18,9	17,0	17,5
8/99	5,4	5,5	6,41
V. J.	110	110	108
Flammpunkt	282	280	286
Stoßpunkt	-31	-30	-37
Anilinpunkt	150	137	141
Behradon Kokatlist	0,33	0,31	0,25

Aus dem Schleim sind 10-15 % Heilsandampfzylinderöl gewinnbar.