

Oberhausen-Holten, den 25. August 1939.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL-Öl/Teg.

Herrn Professor Martin
Doktor Hagemann
Direktor Alberts
Doktor Goethel

1939
000994

MH. ✓
1917-39

Versuche über die Aufbesserung synthetischer Öle
durch Schwefelsäure.

1. Einleitung.

Nachdem in früheren Jahren mehrfach von uns das Problem, ~~die synthetischen Öle in analogie zur Erdöltechnik mit Schwefel-~~
~~säure zu raffinieren, ohne günstige Ergebnisse bearbeitet wurde,~~
ist diese Frage in den letzten Monaten noch einmal aufgegriffen
worden. Veranlassung hierzu bot ein Hinweis des Herrn Dr. Hage-
mann, diese Refination bei tiefen Temperaturen durchzuführen.
Bei 0 bis -10°C angewandt, ~~übt bei deutschen Erdölen eine mild~~
~~polymerisierende Wirkung aus, anscheinend ohne unangenehm ver-~~
~~harrnend zu wirken und Ester zu bilden.~~

An sich bot die experimentelle Gestaltung der Versuche
keine Schwierigkeiten. Zwei Gesichtspunkte sind jedoch wesent-
lich:

Erstens erfordert die Neutralisation der gesäuerten Öle
auch in diesem tiefen Temperaturgebiet besondere Maßnahmen.
Man muß das Öl affinieren, um zu niedrigen, marktgerechten Werten
der NZ und VZ zu kommen, sogar mehrfach mit einem Gemisch von
fester Soda und Tonsöl bei $120 - 140^{\circ}\text{C}$ behandeln. Wie der
Sonderversuch 2623/5 zeigt, ist eine derartige Einwirkung an
sich nicht mit einer Schädigung der erreichten O_2 -Stabilität
verbunden. Auch Natronkalk erwies sich als brauchbar.

Zweitens ist bei dem geringen Kenntnis über den Schmier-
wert der Öle die Beurteilung des erreichten Effektes nicht
eindeutig. Da die durch die Synthese gewonnenen Polymerisate
einen hohen Reinheitsgrad haben, so bedeutet Refination weniger
~~die Entfernung von Verunreinigungen als die Veredelung der~~
Substanz. Zur Beurteilung diente in erster Linie der " O_2 -Test
 140° ", da ja die Widerstandsfähigkeit unserer Öle gegen Sauer-
stoff zu wünschen übrig läßt; ferner der Harzasphaltgehalt,

die Jodzahl, die Filmdruckfestigkeit.

Zusammenfassend möchten wir hier schon vorweg nehmen, dass trotz der Anwendung mannigfacher Bedingungen eine merkliche Verbesserung des Öles nach seinen Laboratoriumszahlen nicht erzielt wurde. Wir können uns also in der Auswertung der beigefügten Versuchsanlagen 1 - 7 kurz fassen.

2. Versuchs lt. Anlagen.

Als Ausgangsmaterial diente meist in Anlehnung an die derzeitigen Produkte der Schmierölanlage RB entweder normale obere Schicht oder ein 8er Rückstandsöl. Die Konzentration der verwandten Säure lag zwischen 80 und 95 Gew.-%.

Anl. 1: Hier werden verschiedene Mengen 95%ige Säure, 5 bis 100 %, bei -10°C 1/2 Std. lang auf obere Schicht zur Einwirkung gebracht. Trotz der tiefen Temperatur setzen Oxydation und Teerbildung, exotherme Vorgänge ein; auch entstehen Ester, erkenntlich an einer erhöhten Verseifungszahl. Werden diese sorgfältig zersetzt, so geht die zunächst beobachtete, aus früheren Versuchen bekannte Aufbesserung der Sauerstoffstabilität, wieder auf den niederen Ausgangswert zurück.

Anl. 2: Was in Anlage 1 bei einer oberen Schicht aus einer ~~Synthese des Laboratoriums mit älterem Benzin~~ beobachtet wurde, gilt in gleicher Weise für die obere Schicht der Anl. 2 die aus einem frischen Crackbenzin der Grossanlage hergestellt wurde: Bei niedriger VZ, also Zerstörung der Esteranteile, bleibt im "O₂-Test 140°" die Induktionszeit bei 10 bis 20 Min. Auch bei größtem Säureeinsatz 1 : 1 sinkt die Jodzahl nur sehr wenig d.h. von 96 auf 90,5.

Anl. 3: Auch 88%ige Säure löst, bei -3 bis -4°C 30 Min. lang zur Einwirkung gebracht, Erwärmung, Teer- und Esterbildung aus. Nach der Neutralisation ist das Öl in O₂-Stabilität und Jodzahl unverändert.

Anl. 4: Eine weitere Erniedrigung der Säurekonzentration auf 80 % führt im tiefen Temperaturgebiet zu einem Abklingen der Nebenreaktionen. Der SO₂-geruch verschwindet, der Säureteer beträgt nach 1 stündiger Einwirkung nur noch 1,5 %. Sonst bleibt das Öl unverändert.

Anl. 5: Die Reihen 1 - 4 betrafen obere Schicht. Ab Anlage 5 dient ein 8 - 10% Rückstandsöl als Ausgangsmaterial.- Im Versuch 2701 wird das mit n-Benzin verdünnte Öl bei -5°C alternativ mit 95, 88 und 80 %iger Säure 1/2 Std. raffiniert. Jodzahl, Harzasphalt, der vorher schon niedrig ist und O₂-Test haben praktisch unveränderte Werte.

Anl. 6: Nach der Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche unter 0° schien es geboten, unter Senkung der Säurekonzentration auf 90% und Abkürzung der Raffinationsdauer die Temperatur auf 20, 40, 60, 80° zu steigern. Auch dieser Weg brachte keinen Erfolg. - Die Reihe 2706, die mit denselben Temperaturen, aber einer 95 %igen Säure und längeren Zeiten - 12 bis 30 Min. arbeitete, mußte abgebrochen werden, da der Säureteer sich nicht mehr absetzte. Der Grund hierfür lag vermutlich in der Verwendung von Normalbenzin, in dem der Teer zum Teil löslich ist.

Anl. 7: bringt Versuche, in denen die Einwirkung einer 95 %igen Säure bei tiefer Temperatur selbst auf die Gefahr stärkerer Verluste hin bis auf die Dauer von 10 Std. verlängert wurde. Hierdurch wird zwar der O₂-Test nicht beeinflusst, aber es macht sich ein wenn auch geringfügiger Einfluß auf Viskosität und Jodzahl geltend. Letzterer sinkt von 67 auf etwa 46; erstere steigt mit der Dauer der Einwirkung, nach 10 Std. von 0,8 auf 9,3. Begründet ist dieser Anstieg durch eine Verminderung der niedrig-viskosen Anteile bzw. eine Vermehrung des Brightstocks. Die Siedeanalyse ergibt bei 3 mm

Hg (2730) :	Ausgangsöl		Raffinat	
	Gew. %	V ₅₀	Gew. %	V ₅₀
bis 220°	6,9 %	1,7°E	3,3 %	1,6°E
über 320°	40,2 %	32,8°E	46,- %	33,1°E

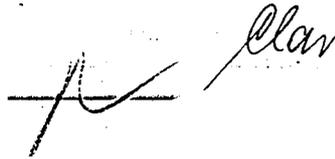
3. Zusammenfassung.

Die Fortführung der früheren Raffinationsversuche hat keine neuen, erfolgversprechenden Gesichtspunkte in die Beurteilung der Schwefelsäure für die Veredlung der synthetischen Öle gebracht. Auch bei Temperaturen unter 0°C drängen sich unerwünschte Nebenreaktionen wie Oxydation, Teer- und Esterbildung vor, dagegen bleibt der O₂-Test unverändert schlecht und die Verbesserungen der Jodzahl und Viskosität als Ausdruck

polymerisierender Vorgänge erfahren, sind zu geringfügig,
außerdem mit Verlusten verbunden. -

Das Verhalten der Schwefelsäure ist insofern von Interesse, als sich vielleicht auf diesem analytischen Wege - Bestimmung der Mischungswärme, Teerbildung und dergl. - die verschiedenen Typen unserer synthetischen unbehandelten und nachbehandelten Öle unterscheiden lassen.

Anlagen.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized initial 'K' followed by the name 'Blav'.

Raffination der getropfenen oberen Schicht mit verschiedenen Mengen conc. Schwefelsäure bei -10°C.

Ausgangsmaterial: Obere Schicht aus techn. Synthese HL nach Abdestillieren des Benzins. Säure 95 %ig, d = 1,84.

Raffination: Säure und Öl auf -10°C abkühlen, nach Vermischen 30 Min. kräftig rühren. Sofort Dunkelfärbung, SO₂-geruch. 16 Std. bei Zimmertemperatur stehen lassen. Vom Säureteer abgetrenntes Öl neutralisieren mit 4 % Tonsil + 3 % Soda 1 Std. lang bei 120°C. Dann Vak. Destillation, nachfolgende Tonsilbleiche.

Parallelversuche mit verschiedenen Säuremengen:

	2623			
	1	2	3	4
	100 % Säure	50 % Säure	10 % Säure	5 % Säure
beim Mischen stieg t um	9 ⁰ C	um 9 ⁰ C	um 9 ⁰ C	um 5 ⁰ C
Säureteer erhalten	14,9 %	14,8 %	6,9 %	4,3 %
Restöl n. Vak. Dest.	51, -	51,8 %	55,3 %	56,2 %
" V ₅₀	7,9 ⁰	8,1 ⁰	-	7,3 ⁰
" Flammpunkt	206 ⁰	199 ⁰	-	193 ⁰
" NZ	0,17	0,20	0,31	0,09
" VZ	0,24	0,38	0,36	0,47
O ₂ Test 140 ⁰	128' 19,6 ⁰	-	180' 15,2 ⁰	-
" Ind. Z.	30 Min.	-	150 Min.	-

Durch eine 2. alkalische Behandlung wurden NZ und VZ gesenkt:

NZ	-	0,01	0,10	0,02
VZ	-	0,09	0,21	0,08
O ₂ Test 140 ⁰	-	42' 19,6 ⁰	110' 19,5 ⁰	45' 19,5 ⁰
" Ind. Z.	-	10 Min.	10 Min.	10 Min.

Raffination der petropeten oberen Schicht mit verschiedenen Mengen conc. Schwefelsäure bei -10°C .

Ausgangsmaterial: Unbehandelte, entchlorte obere Schicht aus Mi-Syntheserversuchen (2077) mit Crackbenzin aus Schmierölanlage - Jodzahl 96. - Säure 95 %ig. $d = 1,84$.

Raffination: Säure und Öl auf -10°C abkühlen, nach Vermischen 30 Min. rühren. Vom Säureteer abgetrenntes Öl mit 2 % Fonsil bei 30° klären, filtrieren, dann mit 3 % Fonsil + 2 % Soda 1 Std. bei 140° neutralisieren und alsdann Vak.-Destillation. Nach der Destillation nochmals mit Soda und Fonsil behandeln.

2661

	1 100 % Säure	2 50 % Säure	3 10 % Säure	4 5 % Säure
beim Mischen steigt	um 9°C	um 8°C	um 8°C	um 6°C
Säureteer erhalten	15,4 %	12,9 %	8,8 %	5, - %
Rstdsöl nach Vak. Dest.	64,7 %	66,9 %	69,7 %	72,6 %
" V_{50}	$9,5^{\circ}$	$9,0^{\circ}$	$8,4^{\circ}$	$8,2^{\circ}$
" Flammpunkt	246°	245°	245°	246°
" HZ	0,01	0,03	0,01	0,00
" VZ	0,11	0,14	0,11	0,01
" Jodzahl	90,5	90,6	95,4	97,7
" C_2 Test 140°	$46' 19,7^{\circ}$	$41' 19,7^{\circ}$	$37' 20,3^{\circ}$	$44' 19,9^{\circ}$
" Ind.-Zeit	10 Min.	10 Min.	10 Min.	20 Min.

Raffination der kateperten oberen Schicht mit 88 %iger
Schwefelsäure bei tiefen Temperaturen.

Ausgangsmaterial: obere Schicht wie Anlage 2. Jodzahl 96.
Säure war 88 gew. %ig.

Raffination: Säure und Öl auf -3 bis -4°C abkühlen, nach Vermischen
30 Min. röhren. Vom Teer abgetrenntes Öl mit 1 % Fonsil + 1 % Soda
bei 30° klären, filtrieren, mit 3 % Fonsil + 2 % Soda 1 Std. bei
 140° neutralisieren, dann Vak.-Destillation.

	2688			
	1	2	3	4
	100 % Säure	50 % Säure	10 % Säure	5 % Säure
Mischungstemperatur	-4°	-4°	-3°	-3°
t stieg um	5°	5°	2°	2°
Säureteer erhalten	3 %	2,8 %	2,3 %	1,4 %
Rstdsöl nach Vak. Dest.	76,1 %	75,6 %	76,4 %	75,7 %
" V50	7,7 %	7,8 %	7,3 %	7,8 %
" Flammpunkt	235°	242°	241°	241°
" WZ	0,01	0,01	0,01	0,01
" VZ	0,06	0,04	0,03	0,03
" Jodzahl	94,2	90,-	92,3	93,2
" Filldruck	270	260	180	240
" C_2 Test 140°	38' 19,7 $^{\circ}$	40' 19,5 $^{\circ}$	38' 20,1 $^{\circ}$	47' 20,- $^{\circ}$
" Ind. Zeit	10 Min.	10 Min.	10 Min.	20 Min.

Raffination der getropften oberen Schicht mit 80 %iger Schwefelsäure bei -5°C .

Ausgangsmaterial: Obere Schicht wie Anl. 2 u. 3. Jodzahl 96. Säure war 80 %ig.

Raffination: Säure und Öl auf -5°C abkühlen, nach Vermischen 60 Min. rühren. Vom oer abgetrenntes Öl mit 1 % Tonail + 1 % Soda bei 80° klären, filtrieren, mit 2 % Tonail + 2 % Soda 1 Std. bei $140 - 150^{\circ}$ neutralisieren, alsdann Vak.-Destillation.

	269B	
	1 100 % Säure	2 50 % Säure
Mischungstemperatur	-5°C	-5°C
t stieg um	2°	1°
CO ₂ -geruch	nein	nein
Säureteer erhalten	1,4 %	0,3 %
Restölsöl nach Vak.-Dest.	77,2 %	77,8 %
" V ₅₀	7,9	7,95
" Flammpunkt	229°	233°
" HZ	0,01	0,01
" VZ	0,24	0,15
" Jodzahl	90	90
" Filldruckf.	-	-
" O ₂ Test 140°	36 Min. $19,8^{\circ}\text{C}$	42 Min. $19,9^{\circ}\text{C}$
" Ind. Zeit	10 Min.	10 Min.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

001001

Raffination des Betriebsöls, nach Verdünnung, mit Schwefelsäure
verschiedener Konzentration bei -5° .

Ausgangsmaterial: Gemisch techn. 11e NB, Jodzahl = 73. C_2 -Test =
53 Min. $19,8^{\circ}C$. Ind.-Zeit = 20 Min. $V_{50} = 10,1^{\circ}$. Flpkt. = $228^{\circ}/$
Barzasphalt = 1,88.

Raffination: Öl wurde durch Zugabe von 50 % Normalbenzin verdünnt.
Säure und verdünntes Öl auf etwa $-5^{\circ}C$ abkühlen, Gemisch 30 Min.
rühren. Abgetrenntes Öl mit 1 % Toncell + 1 % Soda 10 Min. lang bei
 80° klären, filtrieren; Filtrat mit 2 % Toncell + 2 % Soda 1 Sbd.
bei $140 - 150^{\circ}$ neutralisieren. Öl zur Entfernung des Benzins
Vakuum $150^{\circ}C$.

	2701		
	1	2	3
	95 %ige Säure	88 %ige Säure	80 %ige Säure
Menge Säure je 100 g Öl	100 g	100 g	100 g
Öl 150° Vak. V_{50}	11,5 ^o	9,9 ^o	9,9 ^o
" Flpkt.	227 ^o	221 ^o	225 ^o
" NZ	0,05	0,01	0,01
" VZ	0,21	0,04	0,08
" Jodzahl	61	65	66
" Barzasphalt	3,26	1,55	1,76
" C_2 -Test 140°	20 Min. $19,6^{\circ}C$	54 Min. $19,6^{\circ}$	56 Min. $20,-^{\circ}$
" Ind.-Zeit	0 Min.	10 Min.	20 Min.

Raffination von Betriebsöl, nach Verdünnung, mit 90 %iger
Schwefelsäure bei 20° bis 80°C.

Ausgangsgöl: Gemisch techn. Öle RB wie Ablage 5. $V_{50} = 10,1$;
Jodzahl = 73.

Raffination: Öl wurde durch Zugabe von 25 % Normalbenzin verdünnt.
Die Einwirkung der 90 %igen Säure erfolgte bei 20, 40, 60, oder
80°, und zwar umso kürzer, je höher die Temperatur eingestellt
war. Gesäuertes Öl mit 2 % Tonsil + 1 % Soda bei 80° klären,
filtrieren. Filtrat mit 3 % Tonsil + 2 % Soda 1 Std. bei 140°
neutralisieren. Benzin durch Aufheizen bis 150° im Vakuum entfernen.
Öl mit 1 % Tonsil bei 60° bleichen.

2717

	1 20°C	2 40°C	3 60°C	4 80°C
Menge Säure/100 g Öl	10 g	10 g	10 g	10 g
Dauer der Einwirkg.	2 Min.	1 1/2 Min.	1 Min.	1/2 Min.
Temperatur	20°	40°	60°	80°
Säureteer erhalten	ca. 1,9%	0,9%	0,8%	1,4%
SO ₂ -Geruch	keine	Schwach	stärker	stärker
Fertigöl V_{50}	9,9°	9,9°	10,1°	9,9°
" Flukt.	214°	216	220	213
" EZ	0,01	0,01	0,02	0,01
" VZ	0,21	0,18	0,16	0,16
" Jodzahl	78	77	79	78
" Almentest	190	-	-	190
" O ₂ -Test 140°	42 Min. 20,1°	45 Min. 19,9°	50 Min. 19,6°	48 Min. 20,1°
" Ind.-Zeit	10 Min.	10 Min.	20 Min.	20 Min.
" Barzasphalt	-	-	1,99	-

001003

Raffination mit conc. Schwefelsäure bei -5°C. Zeitdauer
variieren.

In dieser Reihe wurde versucht, auch bei längerer, verlust-
reicherer Einwirkung das Öl nachzupolymerisieren d.h. Jodzahl
oder Zähigkeit zu beeinflussen.

Ausgangsöl: Techn. Betriebsprodukt $V_{50} = 8,-$ Jodzahl = 67.

Raffination: Das unverdünnte Öl wurde mit 50 % seines Gewichtes
95 %iger Schwefelsäure bei -5°C ~~2~~ 2 bis 10 Std. gerührt.
Aufarbeitung wie üblich.

	2730		
	1	2	3
	2 Std.	5 Std.	10 Std.
Einwirkung der Säure	2 Std. -5°C	5 Std. -5°C	10 Std. -5°C
Säureteer erhalten	13,1 %	13,5 %	13,- %
Teer setzt sich ab	gut	besser	sehr gut
<u>Fertigöl</u>			
" V_{50}	8,9°	9,0°	9,5°
" Flpkt.	225°	226°	229°
" MB	0,04	0,04	0,03
" VZ	0,12	0,08	0,07
" Jodzahl	49	48	46
" O ₂ Test 140°	45 Min. 19,6°	32 Min. 19,5°	37 Min. 19,5°
" Ind.-Z.	10 Min.	10 Min.	10 Min.

Durchschrift