



RHENANIA-OSSAG

Mineralölwerke Aktiengesellschaft

ZEA-Bericht Nr. 5
Laboratorium ZEA-Whr

Autor: Professor Zerbe
nach Versuchen von H. Burmeister

Titel: Neutralisation und Raffination
von Synthese-Rohpolymerisaten.

Datum 18. Juni 1941.

(24)

3996-30/301 ual

Prof. S./A9.

04

Bericht

**die Neutralisation und Raffination von
Synthese - Kopolymerisaten.**

- 1. Die Synthese von Kopolymerisaten mit Hilfe von Zinnchlorid als Katalysator ist zu untersuchen.
- 2. Die Eigenschaften der Kopolymerisate sind zu untersuchen.
- 3. Die Neutralisation der Kopolymerisate ist zu untersuchen.
- 4. Die Raffination der Kopolymerisate ist zu untersuchen.
- 5. Die Eigenschaften der raffinierten Kopolymerisate sind zu untersuchen.

IRA-WR, den 10. Juni 1941.

Inhalt:

I. Teil: Neutralisation von Rohpolymerisaten.

- 1.) Es wurde untersucht, wie sich die in dem Synthesepolymerisaten durch die Neutralisationszahl zum Ausdruck kommende Chlormenge in organisch gebundenes und freies resp. an Aluminium gebundenes Chlor verteilt.
- 2.) Durch Neutralisation mit Kalk wird nur die freie Salzsäure gebunden. Das so neutralisierte Rohpolymerisat kann man ohne Korrosionsschädigungen in eisernen Behältern lagern; seine Raffinationsfähigkeit wird durch die Lagerung nicht beeinträchtigt.

II. Teil: Vorgänge bei der Raffination von Rohpolymerisaten.

Es ergab sich, dass:

- 1.) stets Wasserdampf vorhanden sein muss, um eine Entchlorung des Rohpolymerisats zu erzielen,
- 2.) ein Zusatz von Kalk von Vorteil ist, weil er die entbundene Salzsäure größtenteils bindet und somit korrosionsschützend auf die Apparatur wirkt,
- 3.) eine Temperatur von über 200°C erforderlich ist, weil nur bei dieser Temperatur die für die Entchlorung und Raffination erforderlichen Effekte erzielbar sind,
- 4.) dass auch die Erde erst oberhalb 200°C instand ist, eine Aufhellung der Gele zu bewirken.



I. Teil: Neutralisation von Rohpolymerisaten.

Um festzustellen, wie man das saure Rohpolymerisat vor der Raffination ohne Korrosionsschädigungen der Apparaturen lagern kann, haben wir zunächst untersucht, wie sich die in Rohpolymerisat durch die Neutralisationszahl zum Ausdruck kommende Acidität auf organisch gebundenes Chlor und freie bzw. an Aluminium gebundene Salzsäure verteilt.

Behandelt man ein Rohpolymerisat mit kaltem oder 80°C warmem Wasser durch 20-minütliches inniges Durchrühren, geht dessen Säurezahl von ursprünglich 2,0 auf 0,7 zurück (Versuch I der Anlage). Die Säurezahl des Wassers beträgt 1,1. Man entfernt demnach durch Behandeln mit Wasser nur einen Teil des Gesamtchlors, nämlich die in Öl vorhandene freie resp. noch an suspendiertes Aluminiumchlorid gebundene Salzsäure, das gebundene Chlor ist gegen Wasser unempfindlich.

Dieselben Vorgänge spielen sich bei der Behandlung von Rohpolymerisat mit trockenem Kalk (Versuch II) oder mit Kalkmilch (Versuch III) ab, die kalt und bei einer Temperatur von 80°C erfolgen kann, wobei nur die freie Salzsäure gebunden wird. Zur Entfernung des organisch gebundenen Chlors sind, wie wir nachstehend ausführen, Temperaturen über 200°C erforderlich.

Korrosionsversuche zeigten, dass nach Abküttigung des freien Chlors keine Schädigungen gegenüber Eisen auftreten. Nachdem ferner Raffinationsversuche bestätigten, dass auch die nach Neutralisation mit Kalk lange Zeit gelagerten Rohpolymerisate in ihrer nachträglichen Raffinationsfähigkeit nicht beeinträchtigt werden, wurde die Arbeitsweise in den Betrieb übernommen. Die mit trockenem Kalk neutralisierten Rohpolymerisate ließen sich auch nach wochenlangen Lagern in Tanks mit gutem Erfolg raffinieren.

II. Teil: Vorgänge bei der Raffination von Rohpolymerisaten:

Die Raffination von Rohpolymerisaten zu brauchbarem synthetischem Schmierölen bezweckt - neben dem eigentlichen Aufhellungs- und Raffinationsprozess - eine Entfernung des in dem Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenen organisch gebundenen Chlors. Die Raffination nimmt man so vor, dass man das Öl mit Erde und Kalk unter Zusatz von Wasserdampf bei 250°C behandelt. Im Betrieb hat sich nun gezeigt, dass bei obiger Behandlung in den Röhren des Trombleofens sich Verkrustungen zeigten, für die vom Betrieb in erster Linie der zugesetzte Wasserdampf verantwortlich gemacht wurde.

Um festzustellen, ob ein Dampfzusatz bei der Raffination überhaupt erforderlich ist und welche Rolle er dabei spielt, haben wir den Raffinationsprozess in seine einzelnen Phasen zerlegt und untersucht, wie die einzelnen bei der Raffination zugesetzten Stoffe, wie Kalk, Erde, Wasserdampf und Temperatur, den Raffinationsvorgang beeinflussen. Dabei ergab sich folgendes:

a) Temperatur:

Erhitzt man ein Rohpolymerisat ohne Wasserdampfzusatz im Stickstoffstrom auf Temperaturen von 250°C, wird, wie Versuch IV der Zusammenstellung der Anlage zeigt, nur ein Teil der gebundenen Salzsäure abgespalten. Das Öl bleibt jedoch immer noch chlorhaltig

b) Wasserdampf:

Nimmt man dagegen die Erhitzung bei Gegenwart von Wasserdampf (Versuch V) vor, wird praktisch die gesamte gebundene Chlormenge abgespalten und man erhält ein chlorfreies Reaktionsprodukt.

c) Bleicherde:

Behandelt man ein synthetisches Rohölgemisch im Stickstoffstrom bei 250°C mit normaler Bleicherde, die in der Regel noch 5% Wasser enthält, wird ein grosser Teil der Salzsäure abgespalten und es verbleibt ein chlorfreies Reaktionsprodukt (Versuch VI). Die abgespaltene Salzsäuremenge ist aber nur ungefähr halb so gross wie die Menge, die bei der Behandlung mit Wasserdampf abgespalten wird, d.h. ein Teil des Chlors wird von der Erde in irgendeiner

Form gebunden und kann durch nachträgliches Erhitzen der Erde mit Wasserdampf bei 250°C aus derselben wiedergewonnen werden (Versuch VII). Die Frage, ob es sich hierbei um absorbtiv an die Erde gebundene Salzsäure oder um chlorhaltige Oelanteile handelt, die dann bei der späteren Wasserdampfbehandlung unter Freigabe von Salzsäure aufgespalten werden, muss offen bleiben.

Ohne Zweifel spielt bei der Erdebehandlung bezüglich der Entchlorung der Wasserdampf die Hauptrolle, denn ein Versuch, das Öl mit vorher wasserfrei gemachten Bleicherde zu entchloren, verlief negativ, d.h. das Reaktionsprodukt blieb chlorhaltig und es wurde nur eine relativ geringe Menge von Salzsäure abgespalten (Versuch VIII).

g) Kalk:

Ähnlich wie bei der Erde liegen die Vorgänge auch beim Kalk, d.h. durch eine Behandlung mit trockenem Kalk in Stickstoffstrom bei 250°C bleibt das Reaktionsprodukt chlorhaltig. Es wurden nur ganz geringe Mengen Salzsäure abgespalten, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass ein Teil des HCl infolge Feuchtigkeit des Rohpolymerisats an Kalk gebunden wurde (Versuch IX). Nimmt man dagegen die Behandlung mit Kalk in Gegenwart von Wasserdampf vor, erzielt man ein chlorfreies Reaktionsprodukt (Versuch X). Die abgespaltene Menge an freier Salzsäure ist dabei nur gering, die Hauptmenge wird an den Kalk gebunden.

Zur Abrundung obiger Erkenntnisse haben wir versucht, ob man ein bei 250°C entchloriertes Rohpolymerisat durch normale Erdung bei den für Naturerdöle üblichen Temperaturen unter 100°C stabilisieren und aufhellen kann. Der Versuch verlief negativ, d.h. die Erde fasste nicht an, die Öle bleiben dunkel. Es sind also, um eine wirksame Erdebehandlung zu erzielen, Temperaturen von ungefähr 200°C notwendig.

Fasst man obige Erkenntnisse zusammen, so ergibt sich, dass

- a) stets Wasserdampf vorhanden sein muss, um eine Entchlorung des Rohpolymerisats zu erzielen,

- b) ein Zusatz von Kalk von Vorteil ist, weil er die entbundene Salzsäure grösstenteils bindet und somit korrosionsschützend auf die Apparatur wirkt.
- c) eine Temperatur von über 200°C erforderlich ist, weil nur bei dieser Temperatur die für die Entchlorung und Raffination erforderlichen Effekte erzielbar sind,
- d) dass auch die Erde erst oberhalb 200°C instande ist, eine Aufhellung der Öle zu bewirken,
- e) dass unsere Betriebs-Kontakt-Raffination alle obigen Ansprüche erfüllt.

E E A

1 Anlage

840

Anlage 1

I. Teil / Neutralisation (angewandt Rohpolymerisat N 2)

Versuch Nr.	Art der Behandlung des Rohpolymerisats	N 2 Ggg	
		Rückstands- Gls	Wassers
I	mit Wasser kalt und bei 80°C	0,7	1,1
II	mit trockenem Kalk kalt und bei 80°C	0,9	-
III	mit Kalkmilch kalt und bei 80°C	0,7	-

II. Teil / Vorgänge bei der Raffination:

(angewandt Rohpolymerisat N 2)

Vers. Nr.	Art der Behandlung des Rohpolymerisats	Neutralisationszahl Ggg			Beilstein Probe des Rückstands Gls	Bemerkungen
		Rückstands- Gls	Vor- laufs- +)	d. abgespal- tenen Salzs- säure NG++)		
IV	auf 250°C in Stickstoffstrom erhitzt	0,17	0,05	1408	positiv	
V	mit Wasserdampf, auf 250°C erhitzt	0	1,1	2640	negativ	
VI	mit feuchter +) Erde im Stickstoffstrom bei 250°C erhitzt	0	0,17	1010	negativ	+) Wasser- gehalt der Erde 5 %
VII	Erde von Versuch VI mit Wasserdampf bei 250°C behandelt	-	0,06	1235	-	
VIII	mit trockener Erde im Stickstoffstrom auf 250°C erhitzt	0,45	0,05	800	positiv	
IX	mit trockenem Kalk im Stickstoffstrom auf 250°C erhitzt	0,17	0,05	10	positiv	
X	mit Kalk und Wasserdampf auf 250°C erhitzt	0	0	204	negativ	

x) Verlauf bestehend aus Benzol und Gasöl.
 xx) in Länge aufgefangen und zurücktitriert.



RHENANIA-OSSAG

Mineralölwerke Aktiengesellschaft

ZEA-Bericht Nr. 5
Laboratorium ZEA-Whr

Autor: Professor Zerbe
nach Versuchen von H. Burmeister

Titel: Neutralisation und Raffination
von Synthese-Rohpolymerisaten.

Datum 18. Juni 1941.

(24)

3996-30/301 dal

7702.5./A3.

04

Bericht

über

**die Neutralisation und Raffination von
Synthase - Kopolymerisat.**

- 1) ~~Das Kopolymerisat~~ wird durch die Neutralisation und Raffination zu Kopolymerisat umgewandelt.
- 2) Das Kopolymerisat wird durch die Neutralisation und Raffination zu Kopolymerisat umgewandelt.
- 3) Das Kopolymerisat wird durch die Neutralisation und Raffination zu Kopolymerisat umgewandelt.
- 4) Das Kopolymerisat wird durch die Neutralisation und Raffination zu Kopolymerisat umgewandelt.

IRA-Nr, Gen 10, Juni 1941.

Inhalt

I. Teil: Neutralisation von Kohopolymerisaten

- 1.) Es wurde untersucht, wie sich die in dem Synthese-Polymerisaten durch die Neutralisationszahl zum Ausdruck kommende Sulfurmenge in organisch gebundenes und freies resp. an Aluminium gebundenes Sulfur verteilt.
- 2.) Durch Neutralisation mit Kalk wird nur die freie Salzsäure gebunden. Das so neutralisierte Kohopolymerisat kann nun ohne Korrosionsschädigungen in eisernen Behältern lagern; seine Raffinationsfähigkeit wird durch die Lagerung nicht beeinträchtigt.

II. Teil: Verfahren bei der Raffination von Kohopolymerisaten

Es ergab sich, dass:

- 1.) stets Wasserdampf vorhanden sein muss, um eine Entchlorung des Kohopolymerisats zu erzielen,
- 2.) ein Zusatz von Kalk von Vorteil ist, weil er die entbundene Salzsäure größtenteils bindet und somit korrosionsschützend auf die Apparatur wirkt,
- 3.) eine Temperatur von über 200°C erforderlich ist, weil nur bei dieser Temperatur die für die Entchlorung und Raffination erforderlichen Effekte erreichbar sind,
- 4.) dass auch die Erde erst oberhalb 200°C inerte ist, eine Anheftung der Sole zu bewirken.

835

I. Teil: Neutralisation von Rohpolymerisaten

Um festzustellen, wie man das saure Rohpolymerisat vor der Raffination ohne Korrosionsschädigungen der Apparaturen lagern kann, haben wir zunächst untersucht, wie sich die im Rohpolymerisat durch die Neutralisationszahl zum Ausdruck kommende Acidität auf organisch gebundenes Chlor und freie bzw. an Aluminium gebundene Salzsäure verteilt.

Behandelt man ein Rohpolymerisat mit kaltem oder 80°C warmem Wasser durch 20-minütliches inniges Durchrühren, geht dessen Säurezahl von ursprünglich 2,0 auf 0,7 zurück (Versuch I der Anlage). Die Säurezahl des Wassers beträgt 1,1. Man entfernt demnach durch Behandeln mit Wasser nur einen Teil des Gesamtchlors, nämlich die im Öl vorhandene freie resp. noch an suspendiertes Aluminiumchlorid gebundene Salzsäure; das gebundene Chlor ist gegen Wasser unempfindlich.

Dieselben Vorgänge spielen sich bei der Behandlung von Rohpolymerisat mit trockenem Kalk (Versuch II) oder mit Kalkmilch (Versuch III) ab, die kalt und bei einer Temperatur von 80°C erfolgen kann, wobei nur die freie Salzsäure gebunden wird. Zur Entfernung des organisch gebundenen Chlors sind, wie wir nachstehend ausführen, Temperaturen über 200°C erforderlich.

Korrosionsversuche zeigten, dass nach Abüttigung des freien Chlors keine Schädigungen gegenüber Eisen auftreten. Nachdem ferner Raffinationsversuche bestätigten, dass auch die nach Neutralisation mit Kalk lange Zeit gelagerten Rohpolymerisate in ihrer nachträglichen Raffinationsfähigkeit nicht beeinträchtigt werden, wurde die Arbeitsweise in den Betrieb übernommen. Die mit trockenem Kalk neutralisierten Rohpolymerisate liessen sich auch nach wochenlangen Lagern in Tanks mit gutem Erfolg raffinieren.

II. Teil: Vorgänge bei der Raffination von Rohpolymerisaten:

Die Raffination von Rohpolymerisaten zu brauchbaren synthetischen Schmierölen bezweckt - neben dem eigentlichen Aufhellungs- und Raffinationsprozess - eine Entfernung des in dem Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenen organisch gebundenen Chlors. Die Raffination nimmt man so vor, dass man das Öl mit Erde und Kalk unter Zusatz von Wasserdampf bei 250°C behandelt. Im Betrieb hat sich nun gezeigt, dass bei obiger Behandlung in den Röhren des Trumbleofens sich Verkrustungen zeigten, für die von Betrieb in erster Linie der zugesetzte Wasserdampf verantwortlich gemacht wurde.

Um festzustellen, ob ein Dampfzusatz bei der Raffination überhaupt erforderlich ist und welche Rolle er dabei spielt, haben wir den Raffinationsprozess in seine einzelnen Phasen zerlegt und untersucht, wie die einzelnen bei der Raffination zugesetzten Stoffe, wie Kalk, Erde, Wasserdampf und Temperatur, den Raffinationsvorgang beeinflussen. Dabei ergab sich folgendes:

a) Temperatur:

Erhitzt man ein Rohpolymerisat ohne Wasserdampfzusatz im Stickstoffstrom auf Temperaturen von 250°C, wird, wie Versuch IV der Zusammenstellung der Anlage zeigt, nur ein Teil der gebundenen Salzsäure abgespalten. Das Öl bleibt jedoch immer noch chlorhaltig

b) Wasserdampf:

Nimmt man dagegen die Erhitzung bei Gegenwart von Wasserdampf (Versuch V) vor, wird praktisch die gesamte gebundene Chlormenge abgespalten und man erhält ein chlorfreies Reaktionsprodukt.

c) Bleicherde:

Behandelt man ein synthetisches Rohölgemisch im Stickstoffstrom bei 250°C mit normaler Bleicherde, die in der Regel noch 5 % Wasser enthält, wird ein grosser Teil der Salzsäure abgespalten und es verbleibt ein chlorfreies Reaktionsprodukt (Versuch VI). Die abgespaltene Salzsäuremenge ist aber nur ungefähr halb so gross wie die Menge, die bei der Behandlung mit Wasserdampf abgespalten wird, d.h. ein Teil des Chlors wird von der Erde in irgendeiner

Form gebunden und kann durch nachträgliches Erhitzen der Erde mit Wasserdampf bei 250°C aus derselben wiedergewonnen werden (Versuch VII). Die Frage, ob es sich hierbei um absorbtiv an die Erde gebundene Salzsäure oder um chlorhaltige Gelanteile handelt, die dann bei der späteren Wasserdampfbehandlung unter Freigabe von Salzsäure aufgespalten werden, muss offen bleiben.

Ohne Zweifel spielt bei der Erdebehandlung bezüglich der Entchlorung der Wasserdampf die Hauptrolle, denn ein Versuch, das Gel mit vorher wasserfrei gemachten Bleicherde zu entchloren, verlief negativ, d.h. das Reaktionsprodukt blieb chlorhaltig und es wurde nur eine relativ geringe Menge von Salzsäure abgespalten (Versuch VIII).

4) Kalk:

Ähnlich wie bei der Erde liegen die Vorgänge auch beim Kalk, d.h. durch eine Behandlung mit trockenem Kalk im Stickstoffstrom bei 250°C bleibt das Reaktionsprodukt chlorhaltig. Es wurden nur ganz geringe Mengen Salzsäure abgespalten, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass ein Teil des HCl infolge Feuchtigkeit des Rohpolymerisats an Kalk gebunden wurde (Versuch IX). Nimmt man dagegen die Behandlung mit Kalk in Gegenwart von Wasserdampf vor, erzielt man ein chlorfreies Reaktionsprodukt (Versuch X). Die abgespaltene Menge an freier Salzsäure ist dabei nur gering, die Hauptmenge wird an den Kalk gebunden.

Zur Abrundung obiger Erkenntnisse haben wir versucht, ob man ein bei 250°C entchlortes Rohpolymerisat durch normale Erdung bei den für Naturerdöle üblichen Temperaturen unter 100°C stabilisieren und aufhellen kann. Der Versuch verlief negativ, d.h. die Erde fasste nicht an, die Öle bleiben dunkel. Es sind also, um eine wirksame Erdebehandlung zu erzielen, Temperaturen von ungefähr 200°C notwendig.

Fasst man obige Erkenntnisse zusammen, so ergibt sich, dass

- a) stets Wasserdampf vorhanden sein muss, um eine Entchlorung des Rohpolymerisats zu erzielen,

- b) ein Zusatz von Kalk von Vorteil ist, weil er die entbundene Salzsäure grösstenteils bindet und somit korrosionsschützend auf die Apparatur wirkt,
- c) eine Temperatur von über 200°C erforderlich ist, weil nur bei dieser Temperatur die für die Entchlorung und Raffination erforderlichen Effekte ersielbar sind,
- d) dass auch die Erde erst oberhalb 200°C imstande ist, eine Aufhellung der Oele zu bewirken,
- e) dass unsere Betriebs-Kontakt-Raffination alle obigen Ansprüche erfüllt.

Z E A

1 Anlage

840

Anlage 1

I. Teil / Neutralisation (angewandt Rohpolymerisat N1 2)

Versuch-Nr.	Art der Behandlung des Rohpolymerisats	RS des Rückstands-Oles	Wassers
I	mit Wasser kalt und bei 80°C	0,7	1,1
II	mit trockenem Kalk kalt und bei 80°C	0,9	-
III	mit Kalkmilch kalt und bei 80°C	0,7	-

II. Teil / Vorgänge bei der Raffination:

(angewandt Rohpolymerisat N1 2)

Vers.-Nr.	Art der Behandlung des Rohpolymerisats	Neutralisationszahl			Beilstein Probe des Rückstands-Oles	Bemerkungen
		RS	Verlauf +)	d. abgespaltenen Salzsäure N2+)		
IV	auf 250°C in Stickstoffstrom erhitzt	0,17	0,05	1408	positiv	
V	mit Wasserdampf auf 250°C erhitzt	0	1,1	2640	negativ	
VI	mit feuchter Erde in Stickstoffstrom bei 250°C erhitzt	0	0,17	1010	negativ	+) Wassergehalt der Erde 3 %
VII	Erde von Versuch VI mit Wasserdampf bei 250°C behandelt	-	0,06	1233	-	
VIII	mit trockener Erde in Stickstoffstrom auf 250°C erhitzt	0,45	0,05	800	positiv	
IX	mit trockenem Kalk in Stickstoffstrom auf 250°C erhitzt	0,17	0,05	10	positiv	
X	mit Kalk und Wasserdampf auf 250°C erhitzt	0	0	204	negativ	

x) Verlauf bestehend aus Benzol und Gasöl.
 xx) in Länge aufgefangen und zurücktitriert.