

**Nur zum Dienstgebrauch im Ge-
schäftsbereich des Empfängers**

F. 44

Deutsche Kraftfahrtforschung

im Auftrage des

Reichs-Verkehrsministeriums

TECHNISCHER FORSCHUNGSBERICHT

Zwischenbericht Nr. 120/1944

Über die Gewinnung von Schmierölen aus Braunkohlenteer
(K 21.3637, Fo IV IBM Bln. 15 v. 10. 4. 42)

Bericht aus dem
Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung
an der Technischen Hochschule Berlin

Prof. Dr. habil. R. Heinze

Deutsche Kraftfahrtforschung

im Auftrage des

Reichs-Verkehrsministeriums

TECHNISCHER FORSCHUNGSBERICHT

Zwischenbericht Nr. 120 / 1944

Über die Gewinnung von Schmierölen aus Braunkohlenteer
(K 21.3637, Fo IV IBM Bln. 15 v. 10. 4. 42)

Bericht aus dem
Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung
an der Technischen Hochschule Berlin

Prof. Dr. habil. R. Heinze

Zur Beachtung!

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstgebrauch des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb des Dienstgebrauchs nur an Persönlichkeiten ausgehändigt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für ihre Arbeiten zu schöpfen vermögen. Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise) sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstgebrauchs des Empfängers ist ausgeschlossen. Der Bericht ist unter Verschuß zu halten.

1

Die Gewinnung ausreichender Mengen guter Schmieröle stellt eine der Hauptaufgaben der deutschen Kriegswirtschaft dar. Da ausreichende Mengen Schmieröl aus Erdöl nicht zur Verfügung stehen, ist es notwendig, andere Rohstoffe z.B. Braunkohlenschwefteer zur Schmierölerzeugung heranzuziehen.

Im folgenden wurde versucht, mit Hilfe von konz. Schwefelsäure als Katalysator die in Braunkohlenteerölen (Dieselkraftstoff-Fraktion) enthaltenen, aromatischen Bestandteile an die ebenfalls hierin befindlichen Olefine sowie die aus Braunkohlenhartparaffin gewonnenen Olefine zu kondensieren. Dadurch werden die nicht zündwilligen Aromaten zu höhermolekularen, viskosen Schmierölkohlenwasserstoffen umgesetzt und paraffinische und naphthenische Inhaltsstoffe in der Dieselkraftstoff-Fraktion angereichert.

Um einen Überblick über die Ausbeuten und über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der gewinnbaren Erzeugnisse zu bekommen, wurden einheitliche Siedegrenzen der Ausgangsstoffe gewählt. Aus einem handelsüblichen Dieselkraftstoff sowie aus den in oben dargestellter Weise gewonnenen Olefinprodukten wurde jeweils eine zwischen 60 bis 220°C bei 12 Torr übergehende Fraktion geschnitten und zur Vermeidung von Paraffinausscheidungen während der Umsetzung bei 0° entparaffiniert. Die beiden Fraktionen wurden jeweils für sich und im Verhältnis Dieselkraftstoff zu Olefin wie 2 : 1 mit konz. Schwefelsäure kondensiert. Die Additionsreaktion wurde in einem dreifach tubulierten Kolben (3 Ltr.) vorgenommen. Die Tuben dienten der Einführung eines eingeschlifften Rührers, eines Thermometers und eines Tropftrichters. Das umzusetzende Kohlenwasserstoffgemisch wurde der im Kolben vorgelegten Säure aus dem Tropftrichter langsam zugeführt. Der Kolben selbst wurde durch ein Kältebad (Alkohol + Kohlendioxidschnee) auf die jeweilig vorgesehene Reaktionstemperatur gebracht.

Umsetzungen mit 92 %iger Schwefelsäure.

Die Umsetzung des Braunkohlendieselkraftstoffes mit den aus Braunkohlenhartparaffin gewonnenen Olefinen, die durch Chlorierung von Paraffin und Abspaltung der Salzsäure durch Destillation gewonnen wurden, wurde in der Weise vorgenommen, dass die im Verhältnis 2 : 1 gemischten Ausgangsstoffe unter ständigem Rühren in 92 %ige Schwefelsäure eingetragen wurden. Das Mischungsverhältnis Kohlenwasserstoffgemisch : Schwefelsäure war 1 : 2. Die Reaktionstemperatur betrug 0°C, die Reaktionsdauer 300 Minuten.

278 g ungesättigte Kohlenwasserstoffe (d_4^{20} 0,8250) wurden mit 589 g Braunkohlendieselkraftstoff-Fraktion (d_4^{20} 0,8900) in Gegenwart von 1734 g 92 %iger Schwefelsäure zur Reaktion gebracht. Nach der Umsetzung wurde das Reaktionserzeugnis im Scheidetrichter vom schweren Säureteer getrennt 620 g = 71,5 Gew. % des Ausgangskohlenwasserstoffgemisches wurden als säurehaltiges Rohkondensat zurückgewonnen. Der Rest von 247 g = 28,5 Gew. % verblieb in der Schwefelsäure als Säureteer und wurde verworfen. Zur Aufarbeitung des Rohkondensates wurde über pulverisiertem Kalziumoxyd im Vakuum destilliert, so dass die beim Kondensationsvorgang gebildeten Sulfonsäuren als Kalziumsalze im Rückstand blieben und das übergehende Destillat praktisch säurefrei war. Dieses wurde in eine bei 12 Torr bis

200°C übergehende Dieselkraftstoff-fraktion und eine bei 12 Torr 220°C siedende Schmierölfraction getrennt. Das Ende der Destillation wurde durch den am Thermometer leicht erkennbaren Krackpunkt bestimmt. Als Rückstand hinterblieb im Destillationskolben ein schwarzes, sprödes Pech, das im wesentlichen aus den beim Destillieren gebildeten, sulfosauren Kalziumsalzen bestand. Aus der eingesetzten Kohlenwasserstoffmenge wurden also gewonnen:

Zahlentafel 1.

	<u>g</u>	<u>Gew.%</u>
Diesekraftstoff	331,0	38,2
Schmieröl	190,0	21,9
Verlust		
durch Säureteerbildung	247,0	28,5
als Dest.Rückstand	99,0	11,4
	<u>867,0</u>	<u>100,0</u>

Diesekraftstoffeigenschaften

Wichte bei 20°C	0,8239
Siedekennziffer	258,09
Conradsonwert, Gew.%	0,04
Schwefelgehalt, Gew.%	0,15
Stockpunkt, °C	18,0
Asche, Gew.%	0,000
Jodzahl (de Wijs)	19,0
Cetanzahl, HWA-Motor	55,0
Aräometermethode	60,0

Schmieröleigenschaften.

Wichte bei 20°C	0,9057
visk. in E° bei 40°C	2,64
bei 80°C	1,44
in cst bei 40°C	18,00
bei 80°C	5,62
Viskositätspolhöhe	1,70
Conradson-wert, Gew.%	0,03
Schwefelgehalt, Gew.%	0,54
Stockpunkt, °C	1,0
Asche, Gew.%	0,002
Jodzahl (de Wijs)	30,8

Zum Vergleich der Ausbeuten sowie der physikalischen und chemischen Daten wurden die Ausgangsdieselmotorkraftstoff- und die Ausgangs-Olefin-fraktion mit 92 %iger Schwefelsäure je für sich unter den oben genannten Bedingungen umgesetzt.

Umsetzung der Olefine mit 92 %iger Schwefelsäure.

817 g Olefine aus Braunkohlenchlorparaffin wurden in beschriebener Weise mit 1634 g 92 %iger Schwefelsäure umgesetzt. Die Ausbeute aus der eingesetzten Kohlenwasserstoffmenge betrug nach

Zahlentafel 2

	<u>g</u>	<u>Gew. %</u>
Dieselmotorkraftstoff	380,0	46,4
Schmieröl	125,0	15,3
Verlust		
durch Säureteerbildung	217,0	26,6
als Dest.Rückstand	95,0	11,7
	<u>817,0</u>	<u>100,0</u>

Dieselmotorkraftstoffeigenschaften

Wichte bei 20°C	0,7986
Siedekennziffer	248,2
Conradson-wert, Gew. %	0,01
Schwefelgehalt, Gew. %	0,20
Stockpunkt, °C	25,0
Asche, Gew. %	0,000
Jodzahl (de Wijs)	21,3
Cetanzahl, HWA-Motor	64,5
Aräometermethode	68,5

Schmieröleigenschaften

wichte bei 20°C	0,8889
Viskosität in E° bei 40°C	3,24
bei 80°C	1,54
in cst bei 40°C	23,40
bei 80°C	6,70
Viskositätspolhöhe	1,75
Conradson-wert, Gew. %	0,10
Schwefelgehalt, Gew. %	0,13
Stockpunkt °C	- 2,5
Asche, Gew. %	0,010
Jodzahl (de Wijs)	38,9

Umsetzung der Braunkohlendieselkraftstoff-Fraktion mit 92 %iger Schwefelsäure.

892 g Braunkohlendieselkraftstoff-Fraktion wurden in gleicher Weise mit 1784 g 92 %iger Schwefelsäure umgesetzt. Bei der Überdruckdestillation ergaben sich folgende Ausbeuten an Endstoffen:

Zahlentafel 3

	g	Gew. %
Dieselmkraftstoff	347,5	38,9
Schmieröl	160,0	17,9
Verlust durch Säureteerbildung	282,0	31,7
als Dest. Rückstand	102,5	11,5
	<u>892,0</u>	<u>100,0</u>

Dieselmkraftstoffeigenschaften

Wichte bei 20°C	0,8505
Siedekennziffer	273,4
Conradson-Wert, Gew. %	0,00
Schwefelgehalt, Gew. %	0,18
Stockpunkt, °C	11,5
Asche, Gew. %	0,00
Jodzahl (de Wijs)	20,6
Cetanzahl, HWA-Motor	49,5
Ärthometermethode	54,2

Schmieröleigenschaften

Wichte bei 20°C	0,9130
Viskosität in E° bei 40°C	2,76
bei 80°C	1,45
in cSt bei 40°C	19,05
bei 80°C	5,68
Viskositätspolhöhe	1,82
Conradson-Wert, Gew. %	0,03
Schwefelgehalt, Gew. %	0,81
Stockpunkt, °C	+2,5
Asche, Gew. %	0,008
Jodzahl (de Wijs)	34,3

In den Abbildungen 1, 2 und 3 wurden die gemessenen physikalischen und chemischen Daten der gewonnenen Dieselmkraftstoffe und Schmieröle in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der

Ausgangskomponenten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass neben der Polymerisation der ungesättigten Verbindungen in der Ausgangsdieselmkraftstoff-Fraktion und der Ausgangsolefin-Fraktion nur ein schwacher Alkylierungseffekt eingetreten ist, vielmehr findet im wesentlichen eine Umsetzung innerhalb der Einzelkomponenten statt.

K o c h und H i l b e r a t h ¹⁾ wiesen in ihrer Arbeit nach, dass sich bei einer Polymerisation von Gemischen einheitlicher, ungesättigter Kohlenwasserstoffe die Viskositätseigenschaften der gewonnenen Schmieröle additiv aus den bei den einheitlichen Olefinen beobachteten Daten ergeben. Die aufgefundenen Abhängigkeiten lassen klar erkennen, dass auch hier ein fast additives Verhalten der Ausbeuten, Wichten, Viskositäten, Polhöhen, Jodzahlen und Cetanzahlen vorherrscht.

Der Anteil derjenigen Ausgangsstoffe, die in Schmierölkohlenwasserstoffe übergehen, beträgt im Durchschnitt 20 % des Gesamtgemisches. Gleichzeitig wird die Dieselmkraftstoff-Fraktion wesentlich verbessert; beispielsweise steigt die Cetanzahl der Ausgangsdieselmkraftstoff-Fraktion von 35,0 auf 50,0 an. Das ist zugleich ein Beweis dafür, dass ein Teil der Aromaten durch Olefine in hochmolekularen Verbindungen alkyliert wurde. Bemerkenswert ist, dass bei der Polymerisation der Olefine für sich die Cetanzahl der Ausgangsolefinfraktion von 52,0 auf 64,0 anstieg. Es kann daraus mit Sicherheit geschlossen werden, dass unter der Einwirkung von Schwefelsäure keine Ringbildung, sondern nur eine Polymerisation der Olefine eintrat. In der Dieselmkraftstofffraktion fand eine Anreicherung der im Ausgangsstoff noch vorhandenen zündwilligeren Paraffinkohlenwasserstoffe statt.

Aus den bisherigen Versuchen folgt, dass die katalytische Umsetzung von Braunkohlendieselmkraftstoff mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Chlorparaffin einen gegenüber dem Ausgangskraftstoff verbesserten Dieselmkraftstoff und ein brauchbares Motorenöl ergibt.

Der Einfluss der hochkonzentrierten Schwefelsäure ist derart zu deuten, dass eine Alkylierung der aromatischen Inhaltsstoffe durch die ungesättigten Körper erfolgt; die Polymerisation der Olefine für sich tritt demgegenüber zurück. Der Beweis hierfür liegt in den niederen Wichten, die den paraffinischen Charakter des einzelnen Schmierölmoleküls klar zutage treten lassen. Auch die Abnahme der Dieselmkraftstoffwichten mit steigendem Olefingehalt lässt erkennen, dass die schwereren Aromaten mit den ungesättigten Körpern reagierten; denn gleichzeitig ist eine Zunahme der Schmierölwichten zu verzeichnen. Der Verlust durch Säureteerbildung ist ausserordentlich hoch; er beträgt bis zu 40 % des Ausgangskohlenwasserstoffgemisches.

Mischpolymerisationen von Braunkohlendieselmkraftstoff.

Unter Umgehung des bereits für andere Zwecke eingesetzten Braunkohlenparaffins wurden eingehende Versuche in der Richtung angestellt, brauchbare Schmieröle allein aus den ungesättigten und aromatischen Inhaltsstoffen der Braunkohlendieselmkraftstoffe unter Verwendung von Schwefelsäure als Reaktionsbeschleuniger zu gewinnen.

1) Brennstoffchemie 23. 67. (1942)

Als Ausgangsstoff wurde ein handelsüblicher Dieselkraftstoff mit folgenden analytischen Daten verwendet:

Zahlentafel 4

Wichte bei 20°C	0,8962
Siedekennziffer	277,8
Conradson-Wert, Gew.%	0,12
Schwefelgehalt, Gew.%	1,24
Stockpunkt, °C	- 7,0
Asche, Gew.%	0,04
Jodzahl (de Wijs)	53,2
Cetanzahl, HWA-Motor	34,5
Aräometermethode	39,6

Um den Umsetzungsgrad und die erzielten Eigenschaftverbesserungen erfassen zu können, wurde der Ausgangsdieselkraftstoff selbst sowie alle sich von ihm ableitenden Umsetzungsprodukte durch Unterdruckdestillation in eine bis 220°C bei 12 Torr übergehende Dieselkraftstofffraktion und in eine über 220°C siedende Schmierölfraktion getrennt. Die Krackgrenze und damit die Ausbeute an Schmieröl wurden bei diesen Versuchen dadurch heraufgesetzt, dass nach Erreichung einer Siedetemperatur von 250°C der Druck bis auf 5 Torr vermindert wurde.

Aus dem nicht umgesetzten Ausgangsdieselkraftstoff wurden folgende Destillationsprodukte gewonnen:

Zahlentafel 5

Dieselkraftstoff	91,3 Gew.%
Schmieröl	7,6 "
Dest.Rückstand	1,1 "
	<hr/>
	100,0 Gew.%

Dieselkraftstoffeigenschaften

Wichte bei 20°C	0,8913
Siedekennziffer	275,0
Conradson-Wert, Gew.%	0,10
Schwefelgehalt, Gew.%	1,16
Stockpunkt, °C	-10,0
Asche, Gew. %	0,005
Jodzahl (de Wijs)	77,4
Cetanzahl, HWA-Motor	34,0
Aräometermethode	39,0

Schmieröleigenschaften

Wichte bei 20°C	0,9334
Viskosität in E° bei 40°C	2,53
bei 80°C	1,36
in cSt bei 40°C	16,95
bei 80°C	4,65
Viskositätspolhöhe	3,18
Conradsonwert, Gew.%	0,11
Schwefelgehalt, Gew.%	1,04
Stockpunkt, °C	+ 17,0
Asche, Gew.%	0,003
Jodzahl (de Wijs)	52,5

In einer Anzahl von Versuchsreihen wurde das Alkylierungs- und Polymerisationsvermögen der Schwefelsäure am Beispiel des vorbeschriebenen Dieselkraftstoffes untersucht. Geprüft wurden der Einfluss des Verhältnisses Säure zu Braunkohlendieselkraftstoff, der Reaktionsdauer, der Säurestärke und der Temperatur auf die Ausbeute und die Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

Umsetzungen in Abhängigkeit vom Verhältnis Säure zu Ausgangsöl.

Zunächst wurden in der im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Weise Umsetzungen des Ausgangsbraunkohlendieselkraftstoffes mit 96 %iger Schwefelsäure in wechselndem Mengenverhältnis angesetzt; es wurden die Verhältnisse Säure zu Ausgangsöl wie 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1 und 2 : 1 gewählt. Die Reaktionstemperatur wurde durch ein Kältebad konstant auf 0°C gehalten. Die Reaktionsdauer betrug bei allen Versuchen einheitlich 300 Minuten.

Für die einzelnen Mischungsverhältnisse wurden die in den nachstehenden Werten zum Ausdruck kommenden Ergebnisse erzielt:

Zahlentafel 6

Ausbeuten in Gew.% für das Verhältnis
Säure : Ausgangsöl =

	1:4	1:2	1:1	2:1
Dieselmkraftstoff	59,1	52,9	38,1	27,8
Schmieröl	12,8	14,4	14,5	13,2
Verlust durch Säureteerbildung	16,5	24,0	37,0	53,0
als Dest.Rückstd.	11,6	8,7	10,4	6,0
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Dieselmkraftstoffeigenschaften

Verhältnis säure : Ausgangsöl =

	1:4	1:2	1:1	2:1
Wichte bei 20°C	0,8733	0,8646	0,8493	0,8286
Siedekennziffer	278,9	276,3	281,5	280,2
Conradson-Wert Gew. %	0,02	0,01	0,03	0,02
Schwefelgehalt Gew. %	0,65	0,48	0,58	0,28
Stockpunkt, °C	- 11,0	-10,5	8,0	- 5,5
Asche, Gew. %	0,0	0,0	0,0	0,0
Jodzahl (de Wijs)	41,7	33,5	21,4	10,6
Cetanzahl, HWA-Motor	41,0	46,0	51,0	60,0
Ärömetermethode	47,2	49,18	57,0	65,3

Schmieröleigenschaften

Verhältnis säure zu Ausgangsöl =

	1:4	1:2	1:1	2:1
Wichte bei 20°C	0,9472	0,9365	0,9252	0,9097
visk. E° bei 40°C	5,66	5,62	6,56	5,11
bei 80°C	1,74	1,74	1,86	1,73
in cst bei 40°C	42,52	42,17	49,49	38,25
bei 80°C	8,96	9,02	10,28	8,84
visk. Polhöhe	3,12	2,83	2,65	2,35
Conradson-Wert Gew. %	0,20	0,15	0,10	0,10
Schwefelgehalt Gew. %	1,64	1,25	0,88	0,53
Stockpunkt, °C	+ 15,5	+ 11,0	+ 11,0	+ 12,0
Asche, Gew. %	0,008	0,034	0,023	0,013
Jodzahl (de Wijs)	48,7	40,0	29,5	19,0

Abbildung 4 gibt die Abhängigkeit der Ausbeuten an Dieselmkraftstoff und Schmieröl sowie der Verluste an Säureteer und an Destillationsrückstand von der angewandten Säuremenge wieder.

Mit steigendem Säuregehalt nimmt die Gesamtausbeute an Rohkondensat, bezogen auf die eingesetzte Ausgangsdieselmkraftstoffmenge, annähernd proportional ab. Die Schmierölausbeute weist bei einem Säureverhältnis von 1:1 ein Maximum von 14,5 % auf. Bei einem höheren Verhältnis fällt sie deshalb wieder ab, weil die aromatischen Kondensationsprodukte mit ungenügender Kettenlänge durch den hohen Überschuss an Schwefelsäure als Sulfosäuren in den Säureteer übergehen. Auch die an der Additionsreaktion nicht

teilnehmenden aromatischen und olefinischen Bestandteile der Dieselkraftstofffraktion werden sulfuriert und herausgelöst. Dementprechend fallen die Wichten sowohl der Schmieröle als auch der Dieselkraftstoffe mit steigendem Säureverhältnis, d.h. der Gehalt der Fraktionen an Paraffinen nimmt zu (Abb.5). Für die Dieselkraftstofffraktion folgt daraus eine ausserordentliche Cetanzahlsteigerung, z.B. von 34,5 bis auf 60,0 bei Anwendung des Säureverhältnisses von 2 : 1 (Abb. 6).

Mit steigendem Verhältnis Säure zu Ausgangsöl verbesserte sich das Viskosität-Temperatur-Verhalten. Die Polhöhe nahm von 3,2 bei der Schmierfraktion des nicht umgesetzten Ausgangsöles auf 2,35 beim Säureverhältnis 2 : 1 ab. Offenbar waren hier höhermolekulare Olefine mit Aromaten in Reaktion getreten, die die erstrebte Kettenverlängerung mit ihrer hohen C-Atomsahl bewirkten. Demzufolge sank die Jodzahl, wie aus Abb.6 zu ersehen ist, beträchtlich.

Die Stockpunkte der Schmieröle sind von den angewandten Säure-Öl-Verhältnissen unabhängig, während die der Dieselkraftstoffe mit steigendem Säureverhältnis von $-11,0^{\circ}\text{C}$ auf $-5,5^{\circ}\text{C}$ steigen. Dieses Verhalten erklärt die Anreicherung der Paraffine mit mittlerer Kettenlänge und gutem Zündverhalten im Motor.

Mit der Schwefelsäurebehandlung tritt mit steigendem Säure-Öl-Verhältnis eine für die Korrosionseigenschaften günstige Abnahme des Schwefelgehaltes auf.

Umsetzungen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Für den Ablauf der Polymerisations- und Alkylierungsreaktionen unter dem Einfluss von Schwefelsäure war es interessant, die Änderung der Ausbeute und der physikalischen Konstanten mit der Einwirkungsdauer zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurde das als günstig erkannte Verhältnis Säure : Ausgangsöl = 1 : 1 gewählt. Die Reaktionstemperatur blieb 0°C .

Die bei einer Reaktionsdauer von 60, 150 und 300 Minuten erhaltenen Daten bei konstantem Säureverhältnis waren folgende:

Zahlentafel 7

Ausbeuten in Gew.% bei verschiedener Reaktionsdauer:

	60 Min.	150 Min.	300 Min.
Dieselmkraftstoff	48,1	45,7	38,1
Schmieröl	14,7	15,8	14,5
Verlust durch Säureteerbildung	30,7	33,5	37,0
als Dest.Rückstand	6,5	5,0	10,4
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Dieselmkraftstoffeigenschaften

Reaktionsdauer in Minuten

	60	150	300
Wichte bei 20°C	0,8562	0,8533	0,8493
Siedekennziffer	278,9	278,1	281,5
Conradson-Wert, Gew.%	0,01	0,01	0,03
Schwefelgehalt, Gew.%	0,78	0,53	0,58
Stockpunkt, °C	- 6,0	- 9,0	- 8,0
Asche, Gew.%	0,000	0,000	0,000
Jodzahl (de Wijs)	25,1	24,0	21,4
Cetanzahl HWA-Motor	49,0	49,0	51,0
Aräometermethode	53,9	54,7	57,0

Schmieröleigenschaften

Reaktionsdauer in Minuten

	60	150	300
Wichte bei 20°C	0,9231	0,9255	0,9252
visk. in E° bei 40°C	4,85	6,00	6,56
visk. in E° bei 80°C	1,68	1,79	1,86
in cSt bei 40°C	36,24	45,20	49,49
in cSt bei 80°C	8,35	9,59	10,28
Viskositätspolhöhe	2,78	2,80	2,65
Conradson-Wert, Gew.%	0,25	0,12	0,10
Schwefelgehalt, Gew.%	0,99	0,89	0,88
Stockpunkt, °C	+ 12,5	+ 13,0	+ 11,0
Asche, Gew.%	0,130	0,003	0,023
Jodzahl (de Wijs)	29,9	29,8	29,5

Aus Abbildung 7 ist ersichtlich, dass nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten die Hauptumsetzung der Olefine und Aromaten mit 96 %iger Schwefelsäure beendet ist. Dementsprechend ändern sich die Ausbeuten durch Verlängerung der Reaktionsdauer nur wenig. Die Dieselmkraftstoffausbeute nimmt weiterhin schwach linear ab, weil nicht polymerisierte, aromatische Teerinhaltstoffe von der überschüssigen Schwefelsäure sulfuriert werden und in den Säureteer übergehen.

Die Darstellung der Wichten in Abbildung 8 lässt den Alkylierungsvorgang in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer erkennen. Nach Umsatz der spezifisch schweren Aromaten des Ausgangsöles hat die Wichte der Dieselmkraftstofffraktion erheblich abgenommen, während die Wichten der Schmieröle

annähernd gleich bleiben. Dieser Vorgang steht in Einklang mit der Abnahme der Jodzahlen (Abbildung 9). Innerhalb der ersten 60 Minuten fällt die Jodzahl der Ausgangsdieselmotorkraftstofffraktion von 77,4 auf 25,1. Nach Ablauf dieser Reaktionszeit ist kaum noch eine Änderung der Jodzahlen zu erkennen.

Mit zunehmender Reaktionsdauer wird das Viskosität-Temperatur-Verhalten bei steigender Eigenviskosität verbessert. Diese Erscheinung entspricht dem schon mitgeteilten Befund, dass die Polhöhe einheitlicher, alkylierter Aromaten mit steigender Seitenkettenlänge abfällt.

Eine zusätzliche Prüfung der Verwendbarkeit der gewonnenen Öle als Motoröle ergab die völlige Säure- und Esterfreiheit. Ein ebenso gutes Ergebnis brachte die Korrosionsprüfung. Nach 24-stündiger Einwirkung bei 100°C auf einen Kupferstreifen wurde eine Gewichtsabnahme von 1,8 mg/16 cm², auf einen Zinkstreifen eine solche von nur 0,6 mg/16 cm² Oberfläche festgestellt.

Umsetzungen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Die Addition von Olefinen an aromatischen Kohlenwasserstoffen hängt nicht nur von der Art und Menge des Katalysators, sondern auch von der Temperatur ab. So sind Alkylierungsreaktionen wesentlich durch tiefe Temperaturen begünstigt. Sie finden im allgemeinen im Temperaturgebiet um 0°C statt. Höhere Temperaturen führen zur Polymerisation der Olefine für sich.

Da die Art der Reaktion für den Bau des Schmierölmoleküls entscheidend ist, erschien es im Rahmen dieser Arbeit notwendig, auch die Abhängigkeit der Schmieröleigenschaften von der Reaktionstemperatur zu prüfen.

So wurde der Ausgangs-Braunkohlendieselmotorkraftstoff (Zahlentafel 8) mit 96 %iger Schwefelsäure als Katalysator im Verhältnis 1 : 1 bei einer einheitlichen Reaktionsdauer von 150 Minuten bei - 10, ± 0, + 10 und + 20°C umgesetzt. Die erhaltenen Ausbeuten an Dieselmotorkraftstoff und Schmieröl, bezogen auf das Ausgangsöl, waren folgende:

Zahlentafel 8

Ausbeuten in Gew.% bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

	- 10°	± 0°	+ 10°	+ 20°
Dieselmotorkraftstoff	53,4	45,7	45,0	43,2
Schmieröl	13,0	15,8	13,7	13,8
Verlust				
durch Säureteerbildung	28,6	33,5	35,3	37,2
als Dest Rückstand	5,0	5,0	6,0	5,8
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

selkraftstoffeigenschaften

Reaktionstemperatur in °C

	- 10°	± 0°	+ 10°	+ 20°
Wichte bei 20°C	0,8623	0,8533	0,8519	0,8479
Siedekennziffer	276,5	278,1	278,0	280,3
Conradson-Wert, Gew.%	0,00	0,01	0,02	0,01
Schwefelgehalt, Gew.%	0,56	0,53	0,50	0,44
Stockpunkt, °C	- 7,0	- 9,0	- 8,0	- 6,0
Asche, Gew.%	0,000	0,000	0,000	0,000
Jodzahl (de Wijs)	26,6	24,0	20,4	18,2
Cetanzahl, HWA-Motor	45,5	49,0	51,5	53,0
Aräometermethode	50,8	54,7	55,1	57,3

Schmieröleigenschaften

Reaktionstemperatur in °C

	- 10°	± 0°	+ 10°	+ 20°
Wichte bei 20°C	0,9299	0,9255	0,9223	0,9187
Visk. in E° bei 40°C	6,12	6,00	5,69	5,30
bei 80°C	1,81	1,79	1,78	1,76
in cst bei 40°C	46,10	45,2	42,8	39,73
bei 80°C	9,80	9,59	9,42	9,18
Visk. Polhöhe	2,76	2,80	2,73	2,38
Conradsonwert, Gew.%	0,15	0,12	0,10	0,20
Schwefelgehalt, Gew.%	0,89	0,89	0,90	0,92
Stockpunkt, °C	+ 13,0	+ 13,0	+ 13,0	+ 12,0
Asche, Gew.%	0,008	0,003	0,009	0,003
Jodzahl (de Wijs)	29,7	29,8	30,0	30,7

Die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Reaktionstemperatur lässt ein schwaches Maximum bei 0°C erkennen (Abbildung 10). Oberhalb dieser Temperatur tritt z.T. Sulfurierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, unterhalb von 0°C eine gewisse Reaktionsträgheit auf, so dass sich ein Teil der ungesättigten Inhaltsstoffe innerhalb der angewandten Reaktionsdauer noch nicht umsetzte.

Die Abnahme der Wichten (Abbildung 11) lässt auf zunehmende Sulfurierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit steigender Temperatur schließen; dementsprechend verstärkt sich der paraffinische Charakter der Reaktionsprodukte. In diesem Sinne liegt z.B. das sich mit der Temperatur verbessernde Viskosität-Temperatur-Verhalten des Schmieröles einerseits

und die wachsende Zündwilligkeit des Dieselkraftstoffes andererseits (Abbildung 12). Da der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die übrigen analytischen Daten z.B. auf den Aschegehalt, den Stockpunkt und den Conradson-Wert gering ist, muss als günstigste Temperatur die auch technisch am einfachsten einzustellende Temperatur von 20° angesehen werden.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Lösung der Aufgabe, für alle praktischen Zwecke brauchbare Schmieröle unter gleichzeitiger Gewinnung verbesserter Dieselkraftstoffe aus Braunkohlenschwelterdestillaten zu gewinnen. - Grundgedanke der Teerölumsetzung zu Schmieröl ist, die aromatischen Inhaltsstoffe der Teerdestillate mit langkettigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Einwirkung von Schwefelsäure in Reaktion zu bringen. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden durch Chlorierung von Braunkohlenparaffin und anschließende Abspaltung von Salzsäuregas in der Hitze hergestellt. Bei der Umsetzung mit konz. Schwefelsäure addierte sich ein erheblicher Teil der Ole fine an die Aromaten zu hochviskosen Kohlenwasserstoffen mit günstigem Viskosität-Temperaturverhalten.

Im Hinblick darauf, dass das Braunkohlen-Hartparaffin bereits anderen, ebenso wichtigen Verwendungszwecken zugeführt wird, wurde im zweiten Teil der Arbeit versucht, Braunkohlenteeröl (die Dieselkraftstoff-Fraktion) allein mit Schwefelsäure umzusetzen. Es gelang auf diese Weise, einen Teil der Ölinhaltsstoffe zu schmierölartigen Kohlenwasserstoffen zu polymerisieren bzw. zu alkylieren. Durch anschließende fraktionierte Destillation wurde das Reaktionsprodukt in derselben Weise wie bei der unter Zusatz ungesättigter Kohlenwasserstoffe durchgeführten Reaktion in einen wesentlich verbesserten Dieselkraftstoff und ein viskoses Schmieröl zerlegt. Durch systematische Untersuchungen, die in Abhängigkeit vom Verhältnis Säure : Öl von der Reaktionsdauer und der Reaktionstemperatur angesetzt wurden, wurden die günstigen Umsetzungsverhältnisse zur Erzeugung hoher Ausbeuten an guten Dieselkraftstoffen und Schmierölen ermittelt. Die Schwefelsäure ist als echtes Alkylierungsmittel anzusprechen, dessen Wirkung umso mehr zum Ausdruck kommt, je grösser das Verhältnis Säure : Öl und je länger die Reaktionszeit gewählt wird. Als Massstab der eingetretenen Alkylierung kann dabei die Steilheit der doppelt logarithmisch aufgetragenen Viskosität-Temperatur-Geraden (Polhöhe) gelten. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Ausbeuten und Eigenschaften der Reaktions-erzeugnisse ist ziemlich gering, so dass man technisch am günstigsten bei Raumtemperatur arbeitet. Eine Beschränkung des Anwendungsbereiches der Öle ergibt sich durch den um 0°C liegenden, hohen Stockpunkt. Will man die Öle auch bei niedrigeren Temperaturen, z.B. als Motoröle, verwenden, so ist es notwendig, entweder von stark entparaffinierten Teerölen auszugehen oder die Endprodukte einer weitgehenden Entparaffinierung zu unterziehen.

Der in dieser Arbeit neu vorgeschlagene Weg zur Umsetzung von Braunkohlenteerölen mit Schwefelsäure kann somit als Grundlage für die technische Herstellung und verbesserter Dieselkraftstoffe und brauchbarer Schmieröle dienen.

Kondensationsmittel: 92% ige H_2SO_4

Temperatur: $0\text{ }^\circ\text{C}$

Verhältnis Säure:Ausgangsol = 2:1

Reaktionsdauer: 300 min

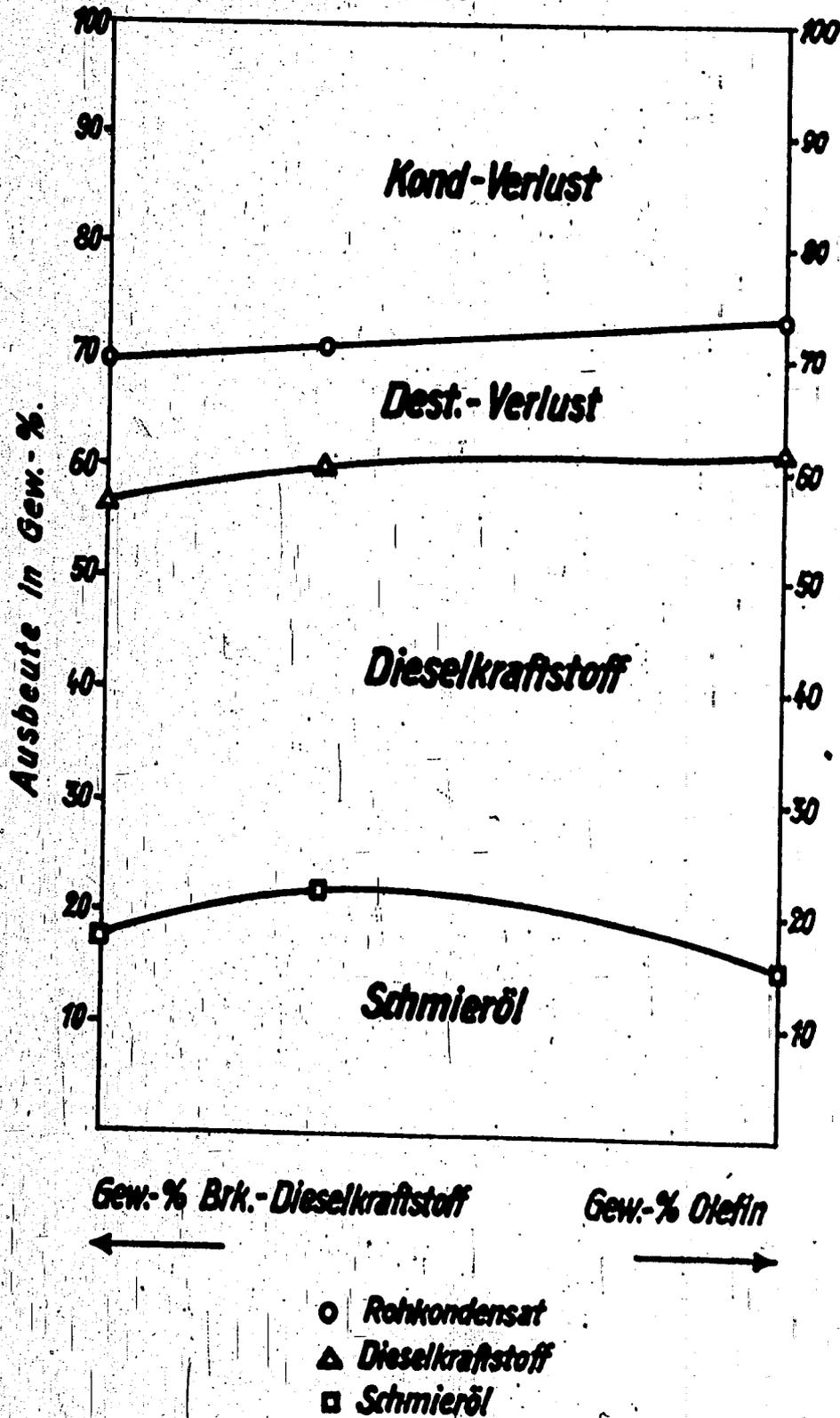
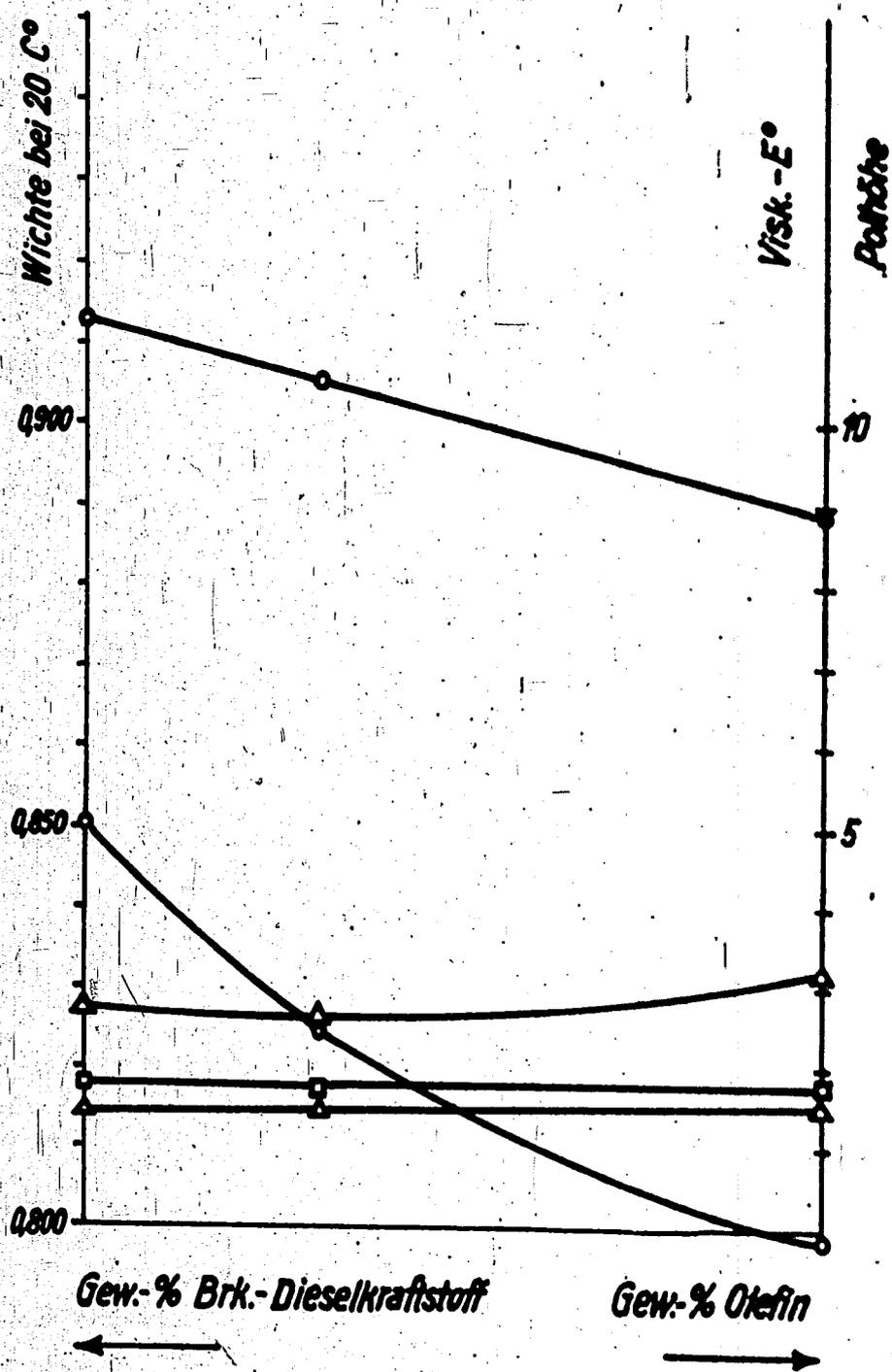


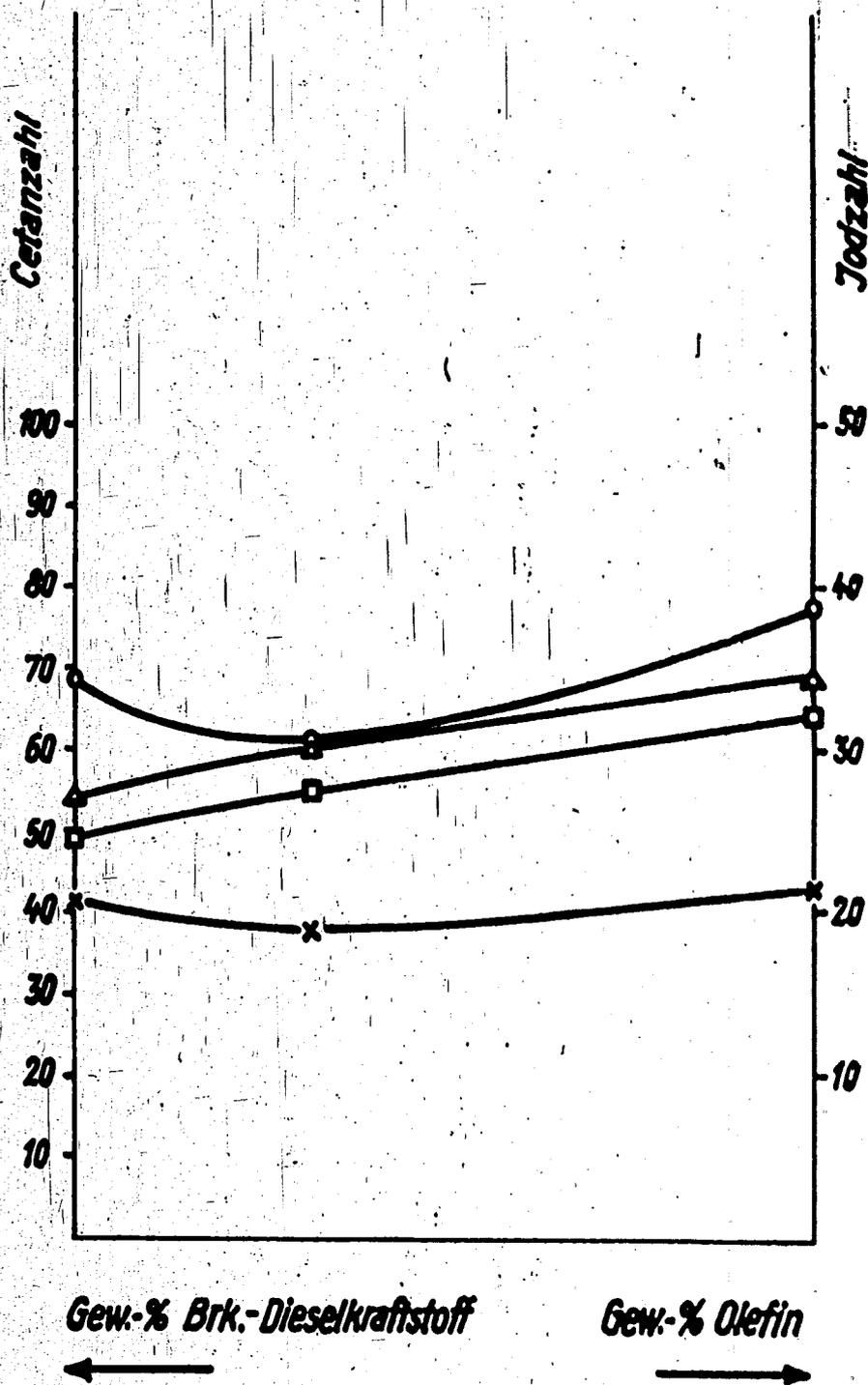
Abbildung 1

Kondensationsmittel: 92%ige H_2SO_4
 Temperatur: $0\text{ }^\circ\text{C}$
 Verhältnis Säure:Ausgangsl 2:1
 Reaktionsdauer: 300 min



- Wichte
 - △ Viskosität in E° bei 40 u. 80°C
 - Viskositätspolhöhe
- Abbildung 2

Kondensationsmittel 92%ige H_2SO_4
 Temperatur: $0\text{ }^\circ\text{C}$
 Verhältnis Säure: Ausgangsöl = 2:1
 Reaktionsdauer: 300 min



- x Jodzahl des Dieselkraftstoffes
- o Jodzahl des Schmieröles
- Cetanzahl, H.W.A.-Motor
- △ Cetanzahl, Aräometermethode

Abbildung 3

Kondensationsmittel: 96 %ige H_2SO_4
 Temperatur: $0^\circ C$
 Reaktionsdauer: 300 min

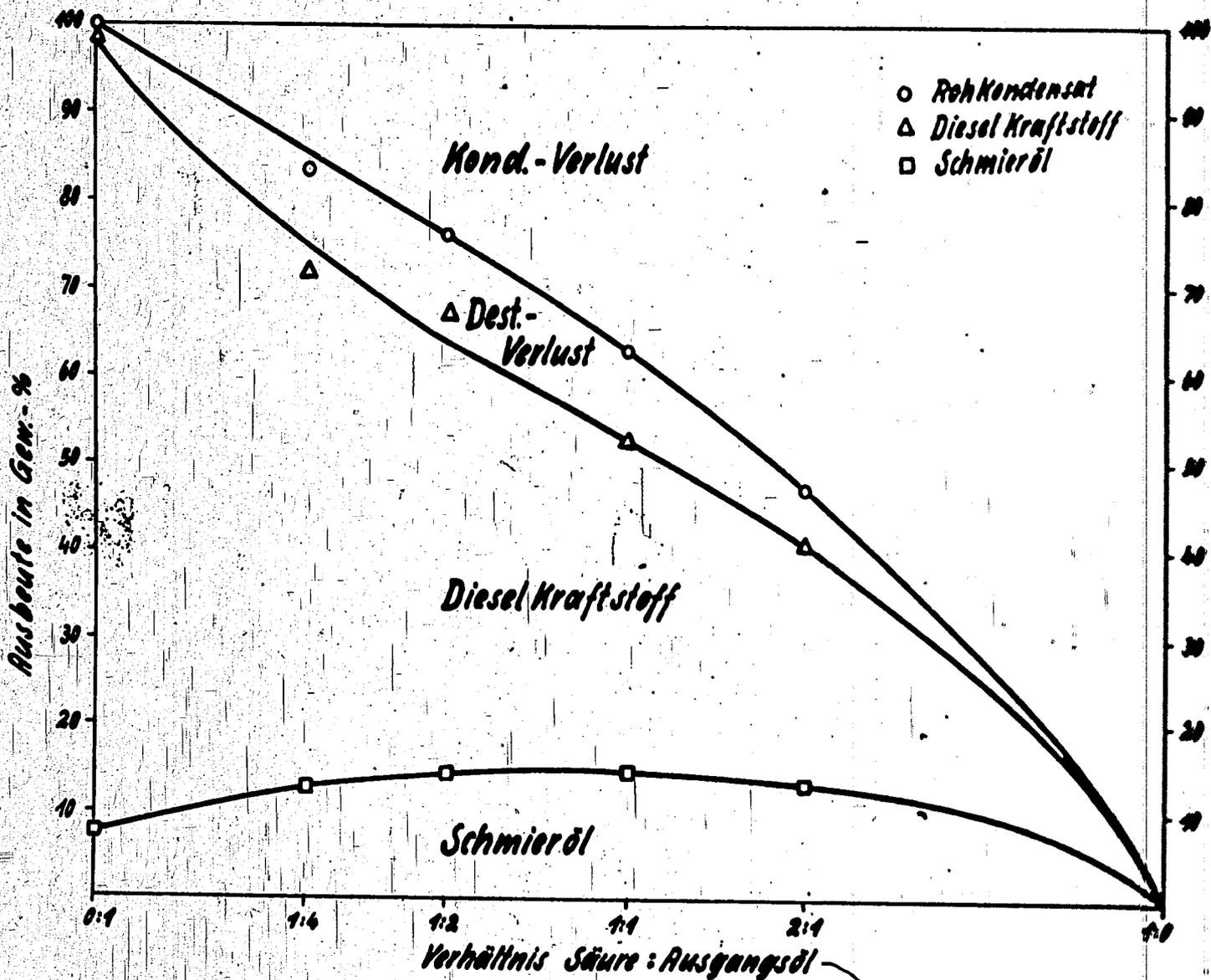


Abbildung 4

Kondensationsmittel: 96% ige H_2SO_4
 Temperatur: $0\text{ }^\circ\text{C}$
 Reaktionsdauer: 300 min

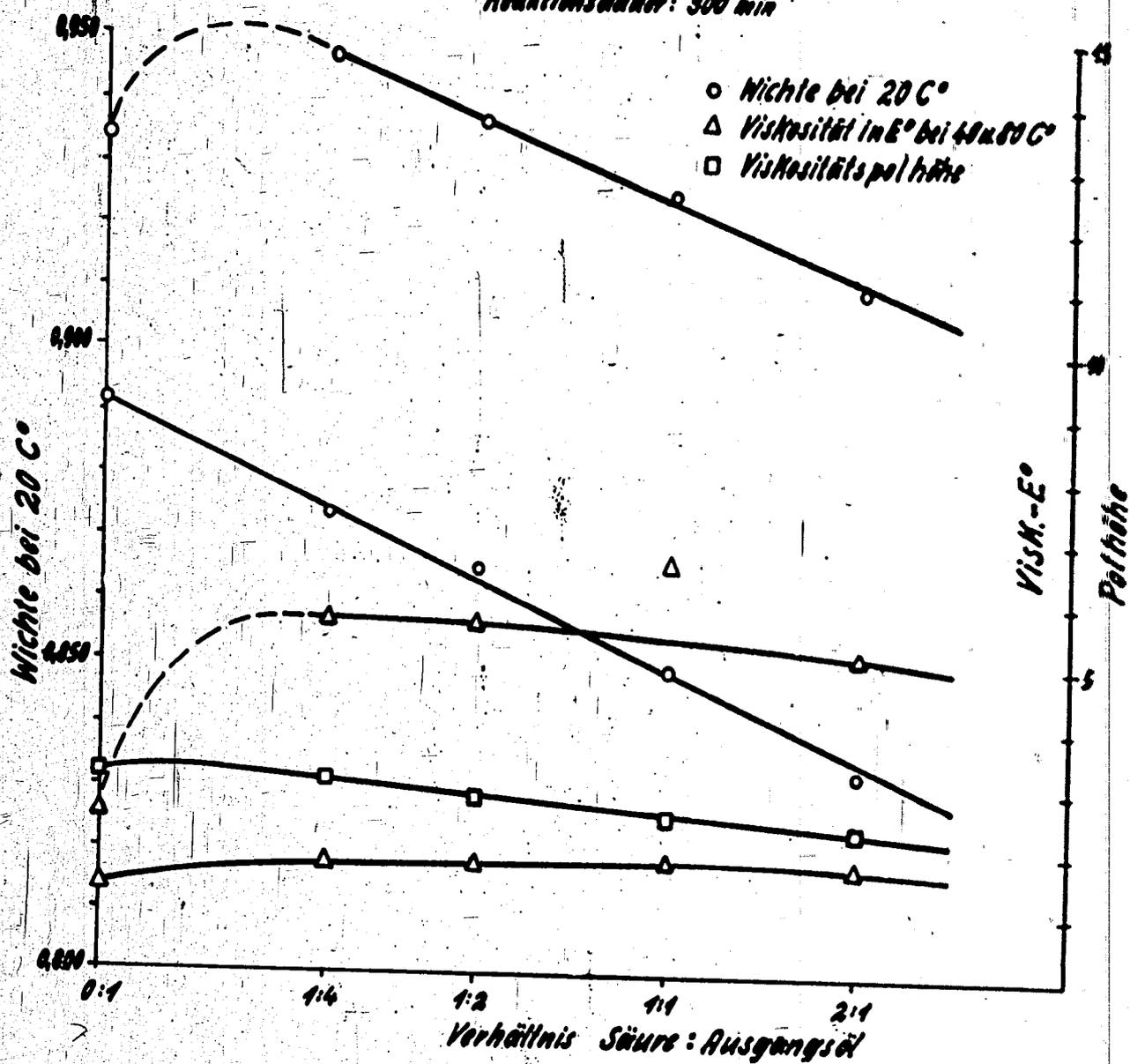


Abbildung 5

Kondensationsmittel: 96%ige H_2SO_4
 Temperatur: $0\text{ }^{\circ}\text{C}$
 Reaktionsdauer: 300 min

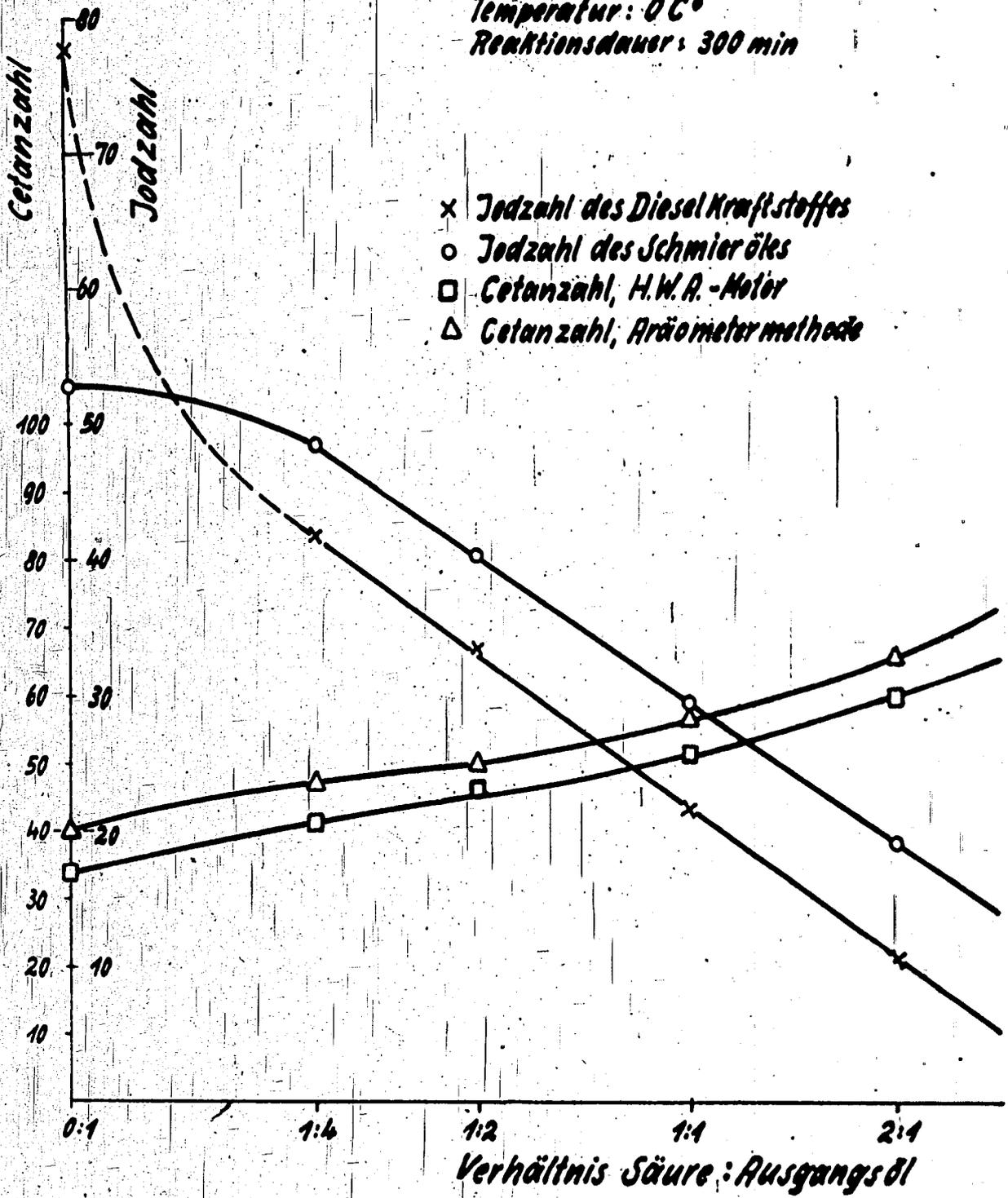


Abbildung 6

Kondensationsmittel: 96%ige H_2SO_4
 Verhältnis Säure: Ausgangsöl=1:1
 Temperatur: 0 °C

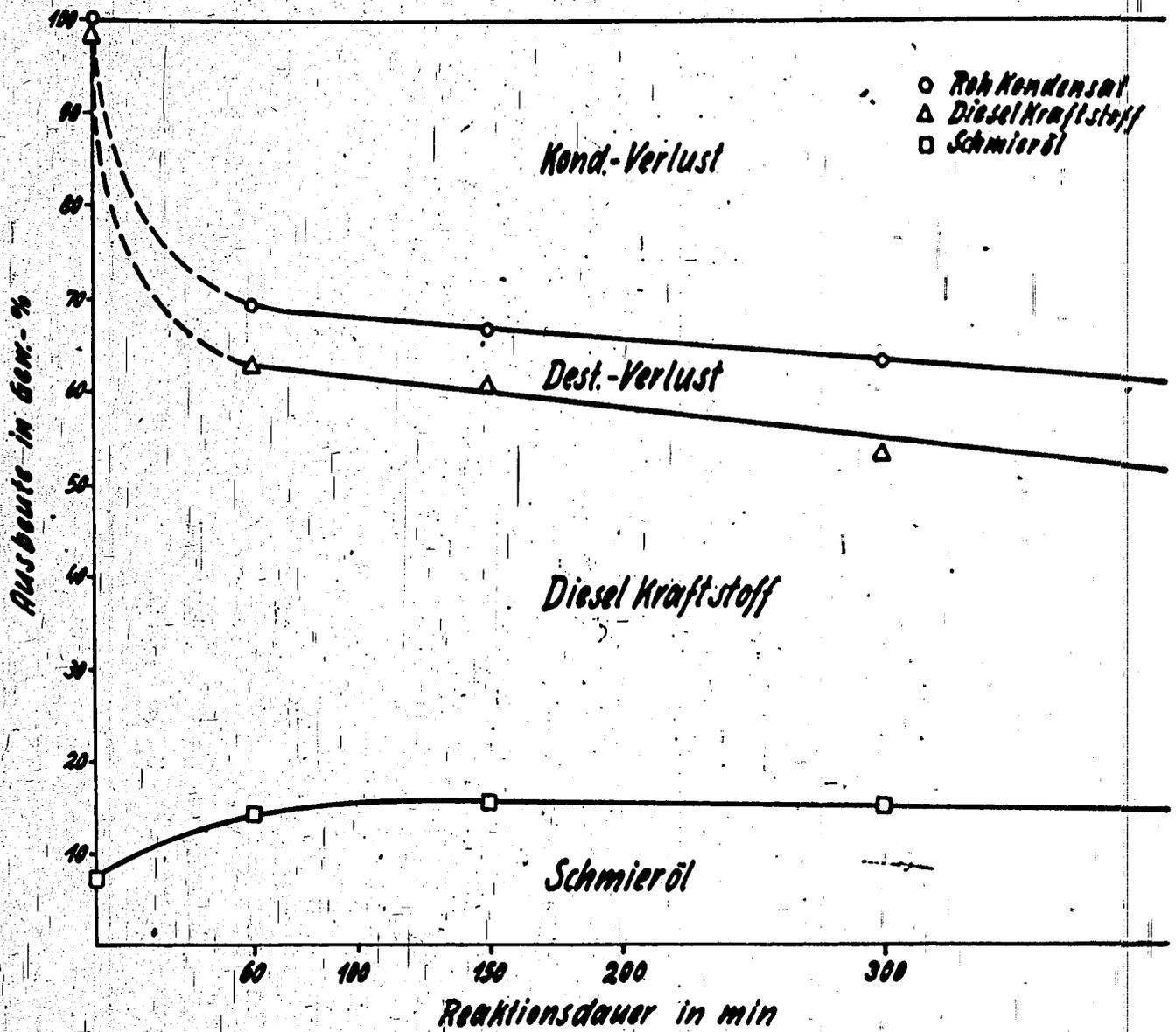


Abbildung 7

Kondensationsmittel: 96%ige H_2SO_4
 Verhältnis Säure : Ausgangsöl = 1:1
 Temperatur: $0\text{ }^\circ\text{C}$

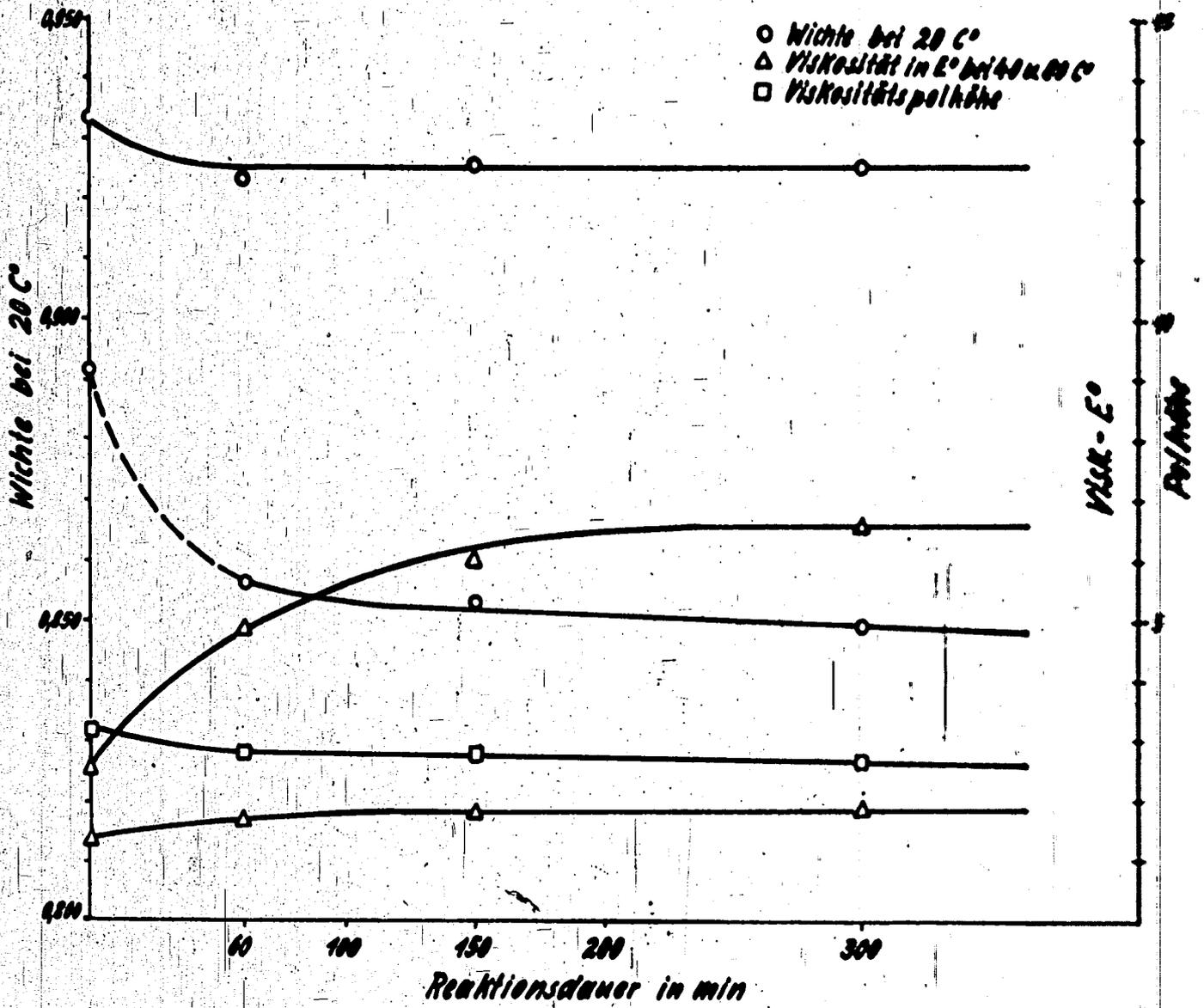


Abbildung 8

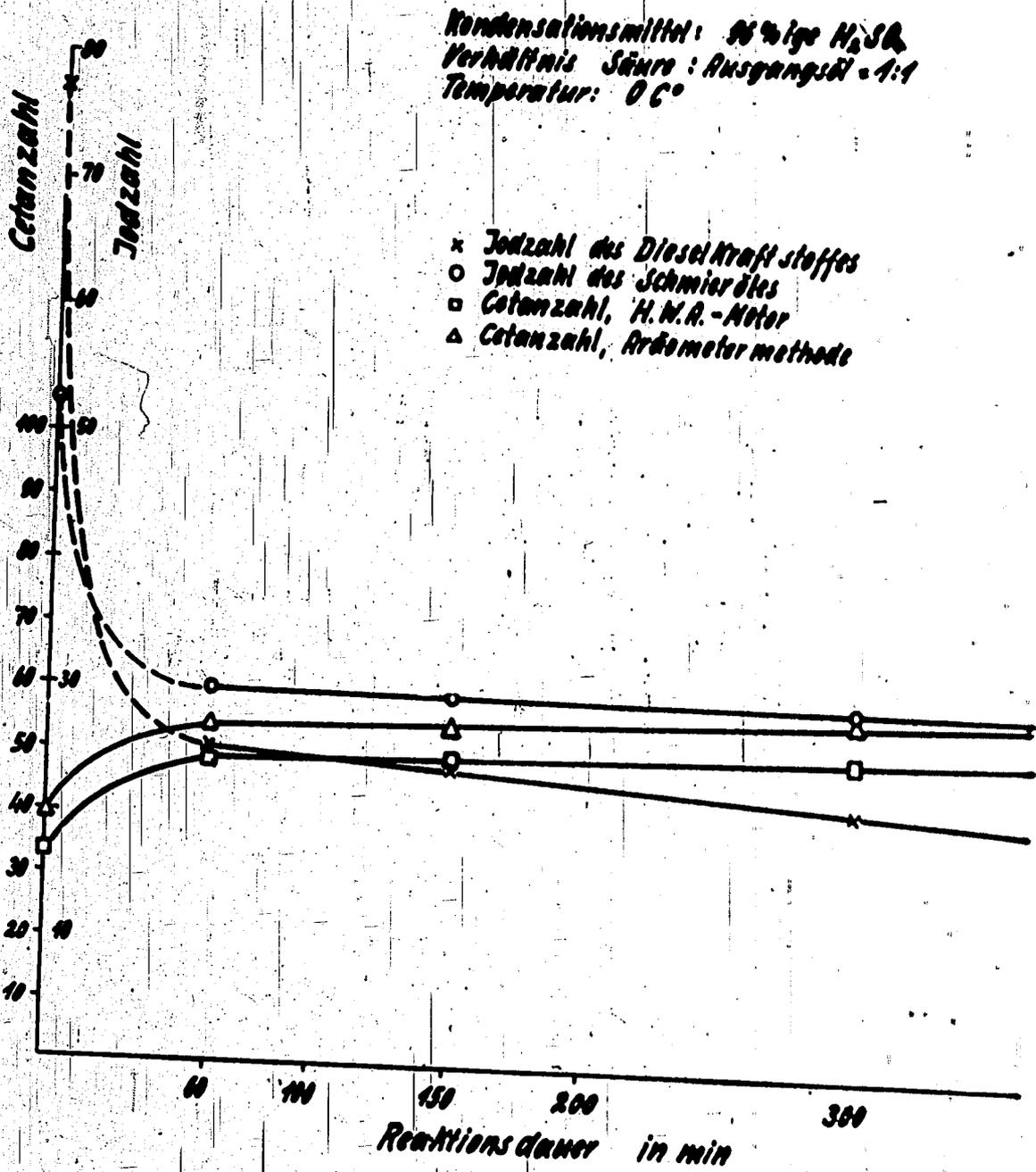


Abbildung 9

Kondensationsmittel: 96% ige H_2SO_4
 Verhältnis Säure: Ausgangsöl: 1:1
 Reaktionsdauer: 150 min

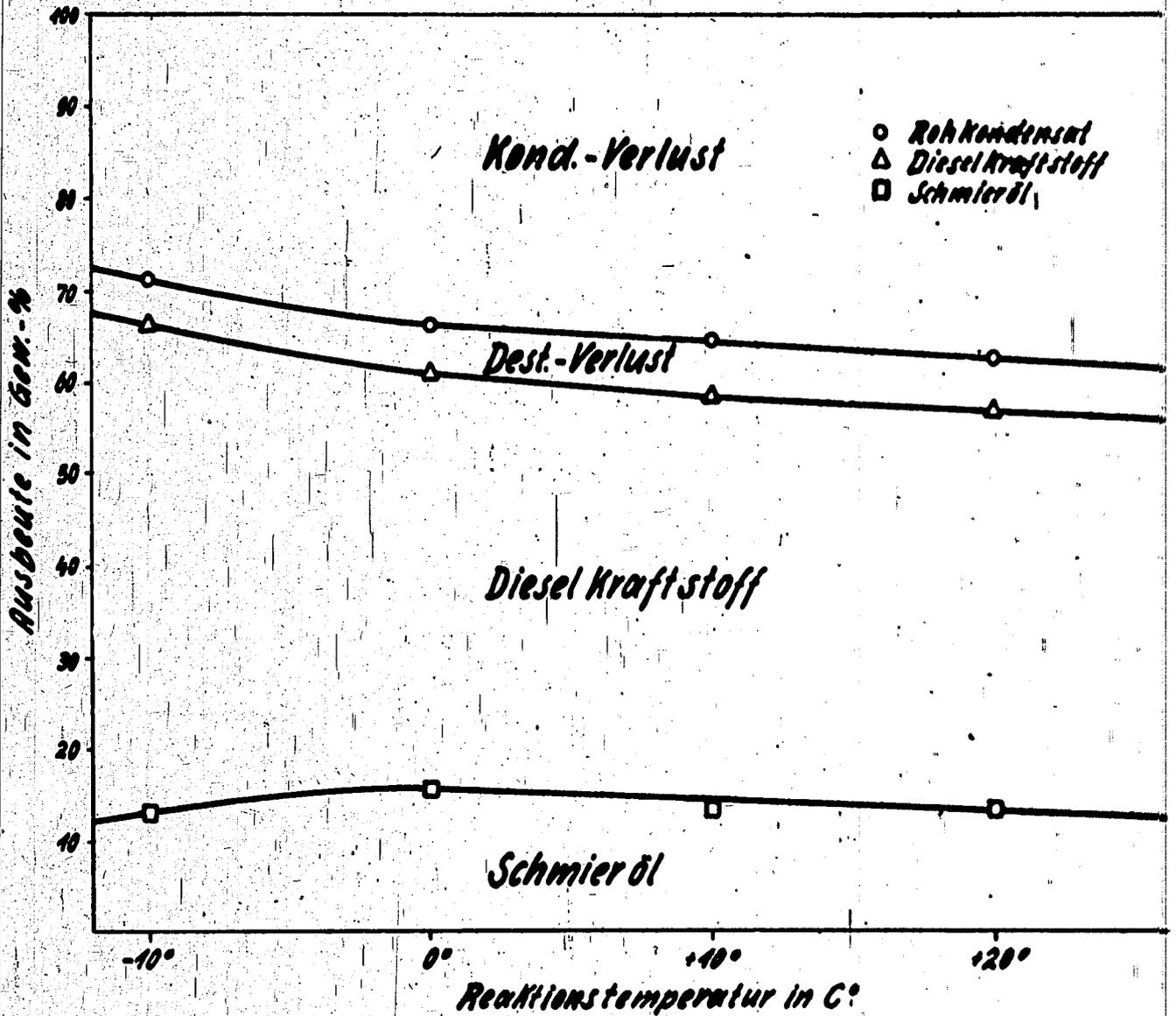


Abbildung 10

6156

Kondensationsmittel: 96% ige H_2SO_4
 Verhältnis Säure: Ausgangsöl 4:1
 Reaktionsdauer: 150 min

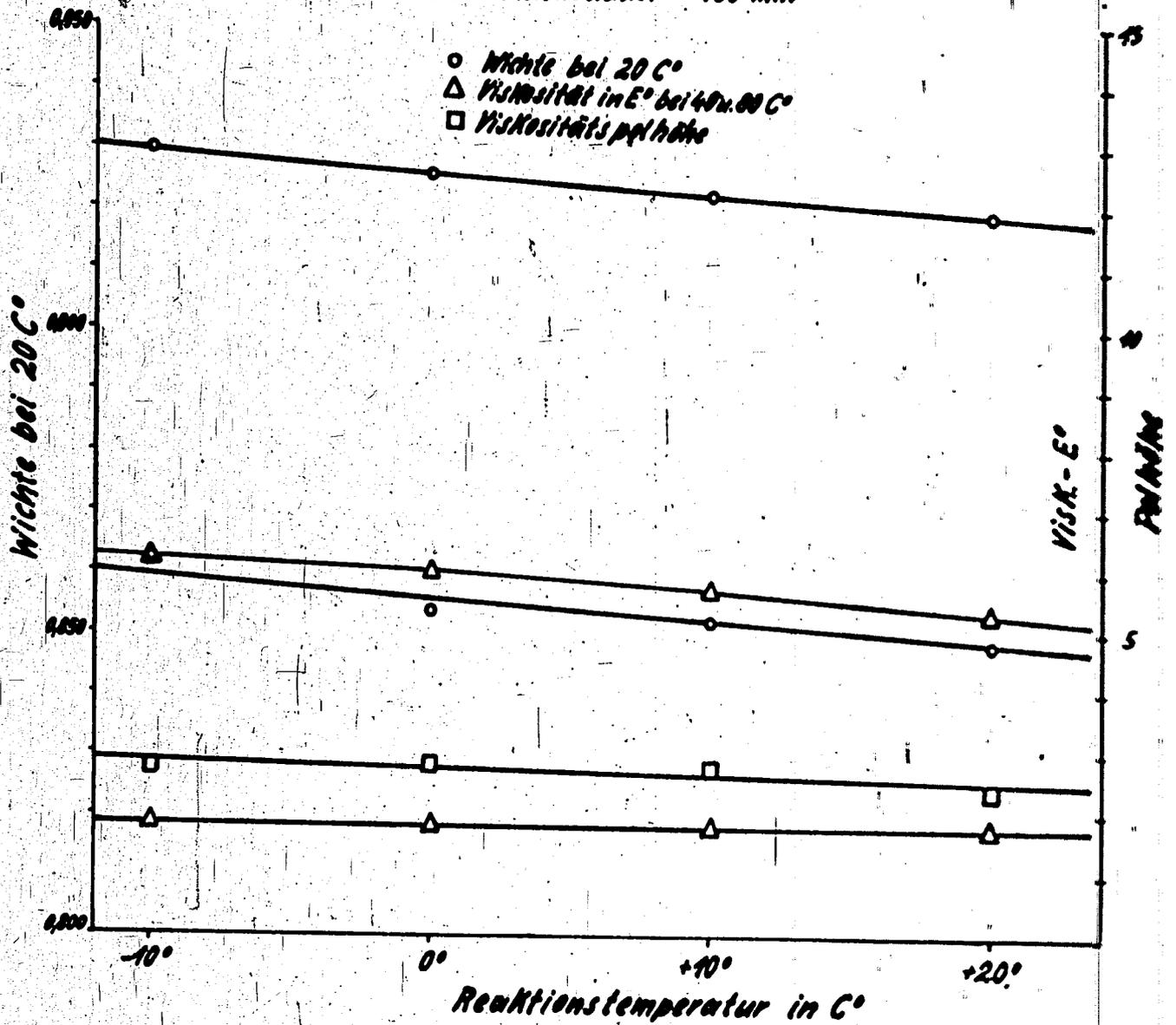


Abbildung 11

Kondensationsmittel: 96%ige H_2SO_4
 Verhältnis Säure : Ausgangsöl 1:1
 Reaktionsdauer: 150 min

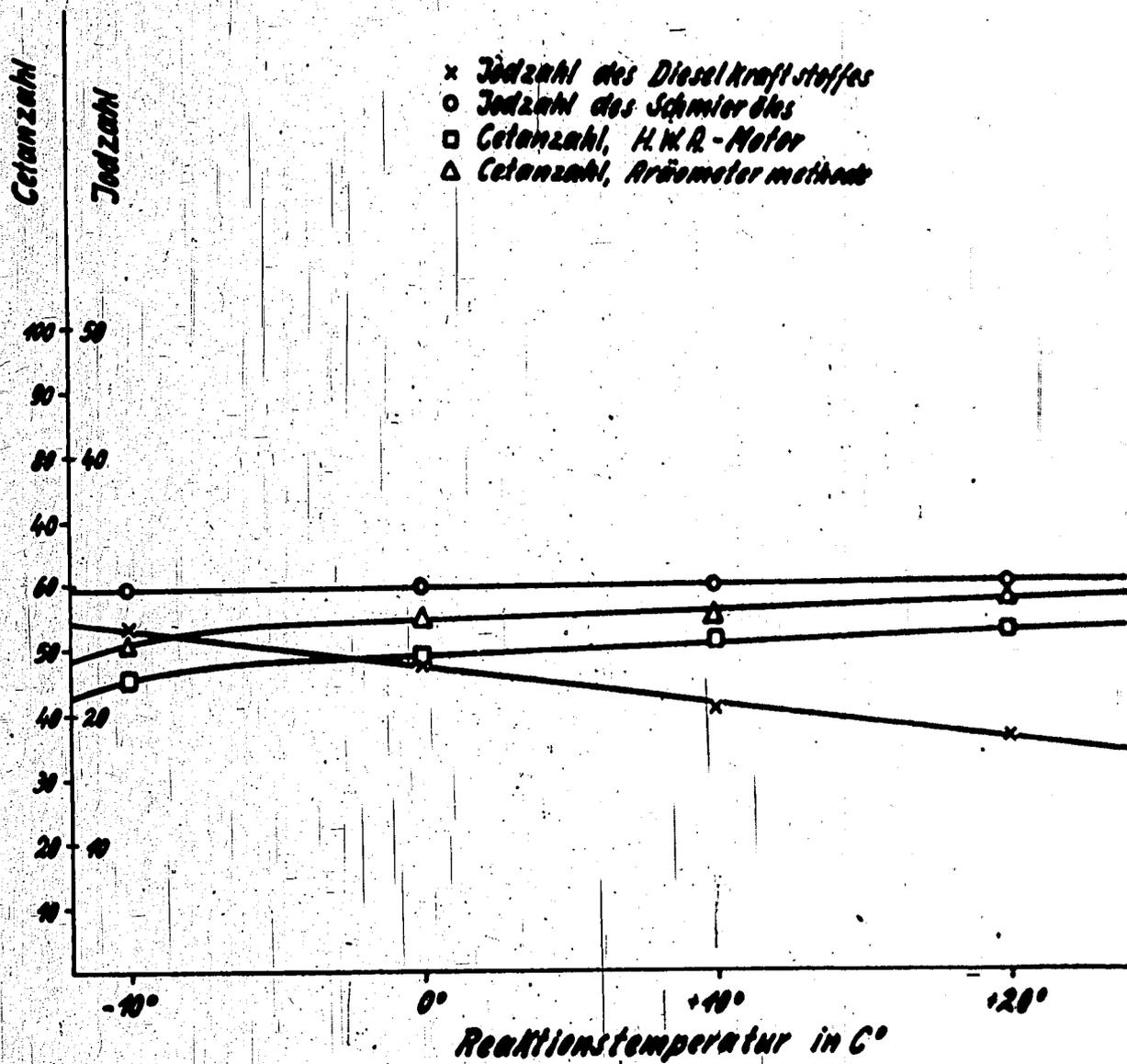


Abbildung 12

Herstellung: VDI-Verlag GmbH, Berlin NW 7

6159