

SUMMARY REPORT

Research Problem: Refining of Petroleum-, or lignite for fractions by means of liquid Hydrofluoric acid, to produce Diesel-fuel, lubricants and fuel oils for the Armed forces:

For the production of lubricants from low-temperature carbonization lignite tar the following processes are known.

1. Treatment of lignite by selective solvents.
2. Cracking of paraffines from tar oil and reformation to lubricants by catalysts.
3. Catalytic polymerization of the olefinic Hydrocarbons with Aromatic compounds containing short substitution side chains.

Refining of lignite tar by selective solvents

A literature study.

~~Reaction~~
Catalytic^{reaction} between unsaturated olefinic Hydrocarbons and lignite tars to form lubricants:

A literature study.

Polymerization and condensation Reactions with concentrated Hydrofluoric acid.

When Olefines are allowed to act upon benzene in presence of Hydrofluoric acid, an alkylated benzene is formed for instance Benzene plus Propylene in presence of HF will form Mono-iso-Propylbenzene. Small quantities of HF suffice to facilitate the alkylation. Various other reactions are described. The reaction mechanism is briefly indicated.

~~Solubility~~^{Solubility} of Hydrocarbons in HF.

Most hydrocarbons dissolve well in HF. The products^{to} of reactions (alkylations) are either very soluble in HF or almost not at all. A literature discussion follows on the subject.

Requirements for the selective solvents:

A list of the requirements which the solvents have to meet to be useful as selective solvents.

Conclusions and planning of the work.

So far two separate operations had to be carried out when lubricants were made from lignite tar.

1. Selective Solvent action
2. Polymerization in presence of HF.

The new idea consists in carrying out both operations simultaneously.

Selective treatment of Diesel fuels with 96-100% HF

Apparatus description. Sketch.

Reactions carried out at constant temperature, fixed composition of reacting mixture, but varying reaction time.

Analytical data are presented, properties of substances, etc.

Reactions at constant temperature, fixed reaction time but varying composition of mixture.

Data and graphs are presented.

Reactions at varying temperature, constant composition and fixed reaction time.

Data presented.

Conclusion:

A process is suggested wherein one step lubricants are refined as well as changed chemically to yield more desirable components from the ^{view} ~~best~~ point of lubrication. The following conditions have been believed to be most favorable:

$$\text{Ratio of } \frac{\text{HF}}{\text{Tar fraction}} = \frac{1}{2}$$

Reaction temperature : 20°C

Time of Reactions: 30-60 min.

The HF is slowly added to the Diesel oil.

The HF is recovered and used over; the process is carried out at atmospheric pressure.

Hannover, den 7. Juli 1944.

Zusammenfassender Bericht

zum Forschungsauftrag: "Die Raffination von Erdölen bzw. Braunkohlenteerfraktionen mit flüssigem Fluorwasserstoff zur Erzeugung von Dieselkraftstoffen, Schmierölen und Heizölen für die Wehrmacht".

Kennwort: "Erdölraffination"

Wehrmeltauftrags-Nr.: SS 4891-0376 (1950/14)IV/43

Tagebuch-Nr.: RF 1167/43g vom 4.12.1943

Infolge des immer größer werdenden Bedarfs an Kraft- und Schmierstoffen ist es notwendig, alle zur Verfügung stehenden Quellen auszunützen. In weitgehendem Maße wird aus diesem Grunde die Braunkohle zur Streckung der Kraftstoff- und Schmieröldecke herangezogen. Die daraus erhaltenen Produkte wie z.B. das Braunkohlenschwelbenzin und der Braunkohlendieselmkraftstoff, denen sich der Verbraucher früher mit besonders starken Vorurteilen entgegengesetzte, haben sich heute allgemein durchgesetzt.

Schon während des ersten Weltkrieges wurde für die Herstellung von Schmierölen ein aus der Braunkohle gewonnenes Produkt, nämlich das Montanwachs, das man in einer Mischung von Maschinenölestillat und Spindelöl als Schmiermittel für Automotoren benützte, verwendet.

Für die Herstellung von Schmierölen aus Braunkohlenschwelteer sind heute folgende Verfahren bekannt, die vom Schwelteer selbst oder von denen aus ihm gewonnenen Paraffin ausgehen.

- 1.) Behandlung der Braunkohlenteere mit selektiven Lösungsmitteln
- 2.) Spaltung der aus den Teerölen gewonnenen Paraffine und Umsetzung mit Hilfe von Katalysatoren zu schmierölartigen Körpern
- 3.) Mischpolymerisation der aus Braunkohlenparaffinen erhaltenen ungesättigten olefinischen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Katalysatoren an die kurzkettig substituierten Aromaten der Teeröle.

Raffination von Braunkohlenteerölen

Durch Raffination von Braunkohlenteerölen mittels Lösungsmitteln konnten brauchbare Schmieröle und gute Dieselmotorkraftstoffe hergestellt werden.

Selektiv wirkende Lösungsmittel wie flüssiges Schwefeldioxyd, Methanol, Athanol, Furfurol, Anilin und Phenol¹⁾ lösen nur bestimmte Stoffklassen aus Mineralölen oder verwandten Produkten. Die erhaltenen Raffinate enthalten hauptsächlich die paraffinischen Kohlenwasserstoffe, im Extrakt befinden sich teilweise oder ganz die aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sowie die Sauerstoff-Stickstoff- und Schwefelverbindungen. Durch selektive Lösungsmittel werden in viel stärkerem Maße als z.B. durch die Säure-Lauge Raffination gerade die Anteile der Teere entfernt, die eine geringere Eignung der daraus gewonnenen Diesel- und Schmieröle für die motorische Verwendung bedingen.

Bereits im Jahre 1935 schützt die Deutsche Erdöl-A.-G.^{2,3)} ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Schmierölen aus Selektivraffinaten von Schwelteeren.

Dieses Verfahren und die Arbeiten des Instituts für Braunkohlen- und Mineralölforschung Berlin⁴⁾ haben bewiesen, daß durch Lösungsmittelraffination aus Braunkohlenteerdestillaten gute Dieselmotorkraftstoffe erhalten werden können.

M.Pier und F.Christmann⁵⁾ verwenden ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die sie durch mehrmaligen Spalten von Braunkohlenparaffingatsch bei erhöhter Temperatur erhielten, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von hochwertigen Schmierölen. Die Spaltprodukte werden mit flüssigem Schwefeldioxyd behandelt und mit Aluminiumchlorid polymerisiert. Es wurden Schmieröle erhalten, deren Viskositäts-Temperatur-Kurve besser ist als die eines pensylvanischen Schmieröles.

M.Marder und G.Mertz⁶⁾ berichten über Schmieröle, die mit Hilfe von Säure- und Lösungsmittel-Raffination von Braunkohlenschwelteeren, sowie Aluminiumchloridkondensation entstanden. Es wurden Braunkohlenschmieröle, die als Lagerschmieröle geeignet sind, in einer Ausbeute von 8 - 9 % des Teers erhalten. Durch die Aluminiumchloridumsetzung wurde eine Steigerung der Viskosität erzielt, nicht aber ergab sich bei steigender Menge des Katalysators eine Verbesserung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

Katalytische Umsetzung von ungesättigten olefinischen Kohlenwasserstoffen und Braunkohlenteerölen zu Schmierölen.

Für die Umsetzungen der olefinischen Kohlenwasserstoffe sowohl für sich als auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen finden die verschiedensten Prozesse u. Katalysatoren Verwendung.

Die Badische Anilin und Sodafabrik⁷⁾ erhielt aus entparaffinierten Destillationsprodukten von Braunkohlenteeren bei erhöhter Temperatur durch Druckpolymerisation Schmieröle.

Die I.G. Farbenindustrie A.-G.⁸⁾ gewinnt aus chlorierten Paraffinen (Braunkohlenparaffinen) in Gegenwart von cyclischen Kohlenwasserstoffen oder Olefinen, Schmieröle mit guten Eigenschaften. Als Polymerisationsmittel werden Katalysatoren wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Borfluorid, Phosphoroxychlorid, aktiviertes Aluminium, Zinkstaub, Phosphor-pentoxid, Molybdänoxid und Chromoxid verwendet. W. Pungs und H. Hartmann⁹⁾ erhielten durch Behandlung von Braunkohlenteerölen mit Komplexsäuren die ausser einem Metall- oder Nichtmetallhalogenid noch aus einer organischen Säure bestehen, hochmolekulare Schmieröle.

M. Marder und H. Feichtinger¹⁰⁾ berichten über die Umsetzung von Braunkohlenschwefel mit Olefinen in Gegenwart von Schwefelsäure. Sie verfolgten dabei das Ziel, die kurz-kettig substituierten Aromaten des Braunkohlenschwefels durch Mischpolymerisation in Gegenwart von Schwefelsäure mit Olefinen zu aromatischen schmierölarartigen Körpern mit langer Seitenkette umzusetzen. Die katalytische Umsetzung von Braunkohlendieselmotorkraftstoff mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen ergab als Reaktionsprodukt einen gegenüber dem Ausgangsstoff erheblich verbesserten Dieselmotorkraftstoff und ein gut brauchbares Motorenöl. Jedoch waren durch Säureteerbildung die Ausbeuten niedrig.

Neben den gebräuchlichen Katalysatoren wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Bortrifluorid usw. findet auch die gasförmige oder flüssige Fluorwasserstoffsäure (im Weiteren HF) Verwendung. In den letzten Jahren wurde besonders in Amerika der konzentrierten HF für organisch chemische Umsetzungen in immer steigendem Maße größere Bedeutung zuerkannt. So schreibt H. Simons: "In Zukunft wird die Fluorwasserstoffsäure eine unserer meist gebrauchten industriellen Chemikalien sein."

Durch Polymerisation von Olefinen mit HF in Gegenwart von Lösungsmitteln, die einen niedrigeren Siedepunkt als die Olefine selbst besitzen¹¹⁾ und ebenso durch Behandlung mit wasserfreien HF, Metallhalogeniden und Säuren¹²⁾ werden gute Schmieröle erhalten.

H. Feichtinger¹³⁾ setzte ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die aus chlorierten Braunkohlenparaffinen und anschließender Abspaltung von Salzsäuregas in der Hitze hergestellt wurden, mit Braunkohlendieselmotortreibstoff und ebenso Braunkohlendieselmotortreibstoff für sich mit konzentrierter HF um. Es wurde ein Dieselmotortreibstoff mit wesentlich verbesserten Zündeigenschaften und ein gut brauchbares Schmieröl gewonnen.

Erwähnt seien noch die Verfahren zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen mittels Flußsäure. F. Hofmann und W. Stegmann¹⁴⁾ reinigten mit HF Benzol. Sie fanden, daß gasförmige oder flüssige Fluorwasserstoffsäure auf die stark ungesättigten Verunreinigungen des Benzols polymerisierend einwirkt. Durch Zugabe von Metallhalogeniden kann die Polymerisation verstärkt werden. Weiter polymerisierten die oben genannten Forscher die ungesättigten Verbindungen der Teeröle mit HF und erhielten so ein beständiges Öl.

Polymerisations- und Kondensationsreaktionen mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure.

Die stark dehydratisierende Wirkung des Fluorwasserstoffs läßt ihn der Schwefelsäure ähnlich erscheinen. Gegenüber Schwefelsäure, die dazu neigt, aromatische Verbindungen zu sulfonieren oder auch zu oxydieren werden bei Umsetzungen mit HF nur unter bestimmten Reaktionsbedingungen z. B. bei Anwendung von Überdruck bei erhöhter Temperatur fluorhaltige Produkte erhalten, eine Oxydation ist ausgeschlossen.

Bei Verwendung von HF anstelle von Aluminiumchlorid, Bortrifluorid und anderen Halogeniden werden meistens ähnliche Produkte erhalten. Aromatische Ringe werden nicht miteinander gekuppelt, auch erfolgt im allgemeinen keine Isomerisierung aliphatischer Seitenketten.

Verbindungen mit ungesättigter Mehrfachbindung werden, falls diese nicht unter Anlagerung von Flußsäure in gesättigte

Fluorverbindungen übergehen, polymerisiert¹⁵⁾. W. Klatt¹⁶⁾ berichtet, daß Verbindungen die in unmittelbarer Nähe der ungesättigten Bindung ein Sauerstoffatom enthalten, mit HF Oxoniumverbindungen bilden und nicht polymerisiert werden.

J.H. Simons und S. Archer¹⁷⁾ verwendeten für die Alkylierung von einheitlichen Kohlenwasserstoffen 100%ige HF. Im Gegensatz zu mit Schwefelsäure umgesetzten Verbindungen wurden Ausbeuten bis zu 90% des Ausgangskohlenwasserstoffgemisches erhalten. Hierbei hatten kleine Wassergehalte der hochkonzentrierten HF auf die Alkylierung keinen Einfluß.

Die Alkylierung aromatischer Verbindungen erfolgt in mannigfacher Weise¹⁸⁾

- 1.) $R-H + R'-X = R-R' + H-X$
 - 2.) $R-H + R'-\underset{\text{R}}{\text{C}}\text{H}=\underset{\text{R}'}{\text{C}}\text{H}-R'' = R-\underset{\text{R}}{\text{C}}\text{H}-\underset{\text{R}'}{\text{C}}\text{H}-R''$
 - 3.) $R-H + R'-OH = R-R' + H_2O$
 - 4.) $R-H + R'-COOR'' = R-R' + R''COOH$
 - 5.) $R-H + R'-OR'' = R-R' + R''OH$
- $$R-H + R'-OH = R-R' + H_2O$$

Obwohl Olefine durch HF polymerisiert werden, tritt bei langsamer Zugabe der Olefine zu den Aromaten in Gegenwart von HF Alkylierung ein. Es werden bei Kondensation von Olefinen an aromatische Verbindungen polyalkylierte Verbindungen erhalten¹⁹⁾.

Durch Einwirkung der verschiedenen Olefine in Gegenwart von Flußsäure auf Benzol entstehen die entsprechenden Alkylbenzole. Nebenreaktionen wie Anlagerung von HF an Olefine sowie Polymerisation erfolgen nicht oder nur in geringem Umfange, so gibt Benzol mit Propylen, Mono-iso-Propylbenzol, mit Isobuten, Mono-t-butylbenzol und Di-t-butylbenzol, mit Penten ein Gemisch von α u β Phenylpentan, mit Trimethyläthylen, Mono-t-amylbenzol und Di-ti-amylbenzol. Durch Kondensation von Benzol mit Cyclohexen wurde Cyclohexylbenzol erhalten. Die Reaktionen vollziehen sich in den zu alkylierenden Stoff und finden schon bei geringen Mengen HF statt²⁰⁾. Phenol ergibt in viel HF mit Di-i-butylen, p-t-butylphenol, mit 70% HF, p-t-octylphenol. Ebenso erhält man bei der Umsetzung von Phenol mit Tri-i-butylen in einer großen Menge HF t-butylphenol in einer kleinen Menge HF wurde Dodecylphenol isoliert²¹⁾. Cyclopropan ergibt bei der Kondensation mit Benzol n-Propylbenzol in guter Ausbeute²²⁾.

K. Wiechert²³⁾ formuliert den Alkylierungsmechanismus derart, daß HF ein Proton abgibt und ein positives organisches Ion auftritt.



Es lagern sich die komplexen Kationen an den Benzolkern unter Aufhebung einer Doppelbindung an und spalten dann das Proton (und Wasser) wieder ab.

Lösungsvermögen einheitlicher Kohlenwasserstoffe in Fluorwasserstoffsäure.

Fluorwasserstoffsäure ist für eine große Zahl organischer Verbindungen ein sehr gutes Lösungsmittel und gestattet die Durchführung von Reaktionen in homogener Phase. Die Verbindungen lösen sich entweder sehr gut oder sehr schlecht. Eine mittlere Löslichkeit wie sie bei anderen Lösungsmitteln auftritt, gibt es nicht. Zu den in der HF schwer bis unlöslichen Körpern zählen alle Kohlenwasserstoffe sowohl mit kettenförmiger als auch mit ringförmiger Anordnung. Im allgemeinen lösen sich Verbindungen die Sauerstoff und Schwefel in gebundener Form enthalten wahrscheinlich zu Oxonium- bzw. Sulfoniumverbindungen²⁴⁾.

I. H. Simons²⁵⁾ untersuchte die Löslichkeit von HF in Benzol und Oktan. Benzol und Oktan wurden mit einem Gemisch von HF und Stickstoff in verschiedenen Prozentgehalt HF gesättigt und Dampfdruckkurven aufgenommen. Bei niedrigen Konzentrationen traten negative, bei hohen Konzentrationen positive Abweichungen von Raoult'schen Gesetz auf.

W. Klatt²⁶⁾ stellte fest, daß sich gesättigte Verbindungen in HF überhaupt nicht lösen, während sich Körper mit ungesättigter Bindung nur bedingt lösen, das Gleiche gilt für Aromaten, die sich bei 15°C nur bis zu 3% lösen. Durch Zugabe von Metallsalzen, z. B. Quecksilbercyanid und -acid, Silberacid und -fluorid, läßt sich eine Löslichkeitserhöhung erreichen, die im molaren Verhältnis zum gelösten Stoff steht.

Eine Reihe von Untersuchungen über die Löslichkeit organischer Verbindungen in HF wurde von K. Fredenhagen durchgeführt. Leicht löslich in HF sind die aliphatischen Alkohole, Phenole, Ketone, Äther, ein- und mehrbasischen Säuren der

aliphatischen und cyclischen Reihe, stickstoffhaltige Verbindungen, Säurefluoride, Glycerinester der Fettsäuren, Eiweißstoffe und Schwefelverbindungen. Unlöslich sind die aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffe sowie die Alkylhalogenide.²⁴⁾ Enthält die Stammverbindung ein aktives Zentrum so wird durch Einführung eines negativen Substituenten die Löslichkeit herabgesetzt (Phenol gut, Nitrophenol schlecht löslich, Benzoesäure gut, Brom-Benzoesäure schwer löslich). Enthält die Stammverbindung kein aktives Zentrum, so wird wenn der negative Substituent ein solches besitzt, eine Löslichkeitserhöhung erreicht (Benzol schlecht, Nitrobenzol gut löslich)¹⁶⁾. Ist in beiden kein aktives Zentrum vorhanden, so tritt Herabsetzung der Löslichkeit ein (Benzol schlecht, Brombenzol unlöslich)²⁷⁾.

Anforderungen an die selektiven Lösungsmittel.

Wie bekannt, werden bei der Diesel- und Schmierölraffination an selektive Lösungsmittel folgende Anforderungen gestellt.

- 1.) Hohes Lösungsvermögen und Erzielung von guter Trennschärfe mit geringen Lösungsmittelmengen.
- 2.) Geringe Lösungsfähigkeit für die Raffinatanteile, damit eine maximale Ausbeute an wertvollem Raffinat erhalten wird.
- 3.) Niedriger Siedepunkt, um Raffinatverluste beim Abdestillieren des Lösungsmittels zu vermeiden.
- 4.) Günstige Behandlungs-Temperatur und Druck
- 5.) Schnelle Trennung der sich bildenden heterogenen Phasen.
- 6.) Niedrige Molekular- und Verdampfungswärme
- 7.) Ausschaltung von Emulsionsbildung.
- 8.) Verwendbarkeit für die verschiedensten Ausgangsstoffe
- 9.) Keine chemische Reaktionen mit den zu raffinierenden Stoffen.
- 10.) Keine Korrosionen
- 11.) Keine gesundheitlichen Schäden.
- 12.) Niedriger Preis.

Es gibt wohl kaum ein Lösungsmittel, das alle gestellten Anforderungen gut erfüllt, vielmehr wird sich die Wahl des Lösungsmittels nach dem besonderen Verwendungszweck richten. In Zahlentafel 1 sind die wichtigsten physikalischen Daten einiger Lösungsmittel angegeben.

Die unter Punkt 1 - 10 aufgeführten Anforderungen werden von der HF ausreichend erfüllt.

Unsere bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß die konzentrierte HF als Katalysator und selektives Lösungsmittel gleich gut für die verschiedensten Ausgangsstoffe verwendet werden kann. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten werden wir zu einem späteren Zeitpunkt berichten. Zur Korrosionsneigung wäre zu erwähnen, daß hochkonzentrierte HF auf Eisen nicht korrodierend wirkt und sich somit ähnlich wie flüssiges Schwefeldioxyd verhält. Nach Verdampfen der HF aus Extrakt und Raffinat müßte diese durch Behandlung mit Thionylchlorid wasserfrei gehalten werden. Bei Beachtung der Vorsichtsmaßnahmen wie sie beim Edeleanungsverfahren gegeben sind, dürften kaum größere gesundheitliche Schäden entstehen. Flüssiges Schwefeldioxyd und HF entwickelt gesundheitsschädliche Dämpfe. Bei längerer Einwirkung ätzen sowohl die Dämpfe als auch im größeren Maße die Lösung die Haut und verursachen schmerzhafte Wunden. Ein Nachteil liegt in der kalklösenden Wirkung, die HF im menschlichen Organismus bewirkt. Auch die Forderung, daß das Lösungsmittel mit den zu behandelnden Produkten keine Reaktionen eingeht, wird von der HF weitgehend erfüllt.

Gegenüber einigen anderen Kondensationsmitteln²⁸⁾ ergeben sich bei Verwendung von HF folgende technische Vorteile: Es liegt das Reaktionsgemisch vom HF und Braunkohlendieselskraftstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur in flüssiger Phase vor. Ein Verdünnen des Reaktionsgemisches wie bei der Schwefelsäureraffination ist nicht notwendig, da die HF aus den erhaltenen Reaktionsprodukten leicht abgedampft werden kann. Um über den Preis der HF Betrachtungen anzustellen, müssen amerikanische Verhältnisse herangezogen werden. So kommt das Molgewicht HF billiger als das des Aluminiumchlorids und Bortrifluorids. Schwefelsäure ist wohl billiger, dennoch ist auch dieses Kondensationsmittel der HF unterlegen, da die HF zu einem hohen Prozentsatz durch Abdampfen wieder gewonnen werden kann¹⁸⁾ und keine Bildung von Säureteer auftritt.

Zahlentafel: 1

Physikalisch-chemische Eigenschaften selektiver Lösungsmittel.

Name	Molekular- gewicht	Dichte	Fp in °C	Kp in °C	S _K in °C	PKr in Atm	Molwärme bei S _K in °C in cal .mol ⁻¹	Verdampfungs- enthalpie bei S _K in kcal .mol ⁻¹	to Torr	D a m p f d r u c k 100 Torr 760 Torr Atm.				
											in °C	in °C	in °C	in °C
Methanol	32,04	0,7923 ²⁰	-97,1	64,7	240	99	18,44	20	9,19	-15,7	20,9	64,7	112	
Ethanol	46,07	0,7892 ²⁰	-114	78,3	243	63	20,0	25,66	20	10,33	-2,7	34,9	78,3	126
Phenol	94,11	1,0545 ⁴⁵	41	181,4	419	60	22,6	31,8	183	11,50	-12,5	26,4	80,3	144
-o		1,0482 ²⁰	31	191	422	-	0,020	53,9			77,6	127,4	190,1	-
-m Kresol	108,13	1,034 ²⁰	10,9	202	432	45	0,020	51,8	201	10,9	87,8	138,0	200,5	-
-p		1,0347 ²⁰	33,8	202	426	-	0,020	52,6			88,6	138,4	201,6	-
Anilin	93,12	1,0217 ²¹	-6,2	184,4	425	52	25	45,6	184	9,71	69,2	119,4	183,9	-
Furfurol	96,08	1,1594 ²⁰	-36	161,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aceton	58,08	0,7960 ¹⁵	-95	56,3	235	47	17,20	29,9	27,5	7,713	-32	7,3	56,13	109
Benzol	78,11	0,8786 ²⁰	5,49	80,12	288	48	18	31,8	20	8,078	-12,5	26,4	80,3	144
Nitrobenzol	123,11	1,2229 ⁰	5,7	210,9	-	-	30	44,1	209	11,67	85,4	139	208,3	-
Propan	44,09	2,0037 ⁺	-189	-42,6	97	42	0	16,12	-30	4,32	-115	-83	-44,5	0
Flüssiges Schwefeldi- oxyd	64,06	1,46 ⁻¹⁰	-75,5	-10,0	157	88	25	9,52	-10	5,96	-75	-47,7	-10	-
Flußsäure + 1g/Nm ³	20,01	0,987	-85	19,5	230	-	18	6,67	19,5	6,15	-66	-29	19,5	-

Schlußfolgerung und Grundgedanke zur vor-
liegenden Arbeit.

Um aus Braunkohlenteerprodukten gute Dieselkraftstoffe und Schmieröle zu erhalten, wurden diese bisher einer katalytischen Kondensation und Selektivbehandlung unterzogen. Diese Behandlung, deren Durchführung auf zwei voneinander getrennten Arbeitswegen stattfindet, ist mit einem größeren Aufwand an Zeit und Unkosten verbunden. Wir wählten erstmalig den Weg, in Analogie der Lösungsmittelraffination ^{gleichzeitig} die konzentrierte HF als Katalysator und selektives Lösungsmittel für die Umsetzungen von Braunkohlenteerdestillaten zu verwenden.

Die Neuheit gegenüber anderen Lösungsmittelverfahren beruht darin, daß in einem Arbeitsgang eine s t r u k t u r -
ä n d e r n d e U m w a n d l u n g eines Teiles der Inhaltsstoffe und eine S e l e k t i v r a f f i n a t i o n bewirkt wird.

Wir verfolgten das Ziel, durch Verarbeitung von Teerfraktionen mit 96 - 100%iger HF verbesserte Dieselkraftstoffe und eine Erhöhung der Schmierölausbeuten zu erzielen, sowie tiefstockende Heizöle zu gewinnen.

Durch konzentrierte HF wird auf mitteldiedende Teerfraktionen, die polymerisations- und kondensationsfähige Kohlenwasserstoffe enthalten, eine physikalisch und chemisch strukturändernde Wirkung erzielt. Die vorhandenen olefinischen und aromatischen Inhaltsstoffe von verhältnismäßig schlechter Zündwilligkeit werden zu hochmolekularen, schmierölartigen Körpern umgesetzt. Im Extrakt befinden sich die Asphaltstoffe, Sauerstoff- Schwefel- und Stickstoffverbindungen, sowie hochmolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Stoffe, die die Zündwilligkeit wesentlich herabsetzen.

Selektivbehandlung von Dieselkraftstoffen
mit 96 - 100%iger Fluorwasserstoffsäure.

Bei der Lösungsmittel-Extraktion wird der Zweck verfolgt, ein Flüssigkeitsgemisch in ein Raffinat und einen Extrakt zu zerlegen. Für die Durchführung der Versuche wurde das einfache Extraktionsverfahren gewählt. Es wird das zu raffinierende Ölgemisch in innige Berührung mit dem Extraktionsmittel (Fluorwasserstoffsäure)

gebracht. Nach Entmischung der Emulsion und Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden sich bildenden flüssigen Phasen, wird die Extraktschicht von der Raffinatschicht in einen Scheidetrichter aus Metall getrennt. Die Wanderung der Trennschicht wird durch Messung der Unterschiede der Leitfähigkeit in beiden Schichten verfolgt.

Für die Durchführung der Versuche wurde eine Apparatur nach Abb.1 angefertigt.

Sie besteht aus folgenden Teilen:

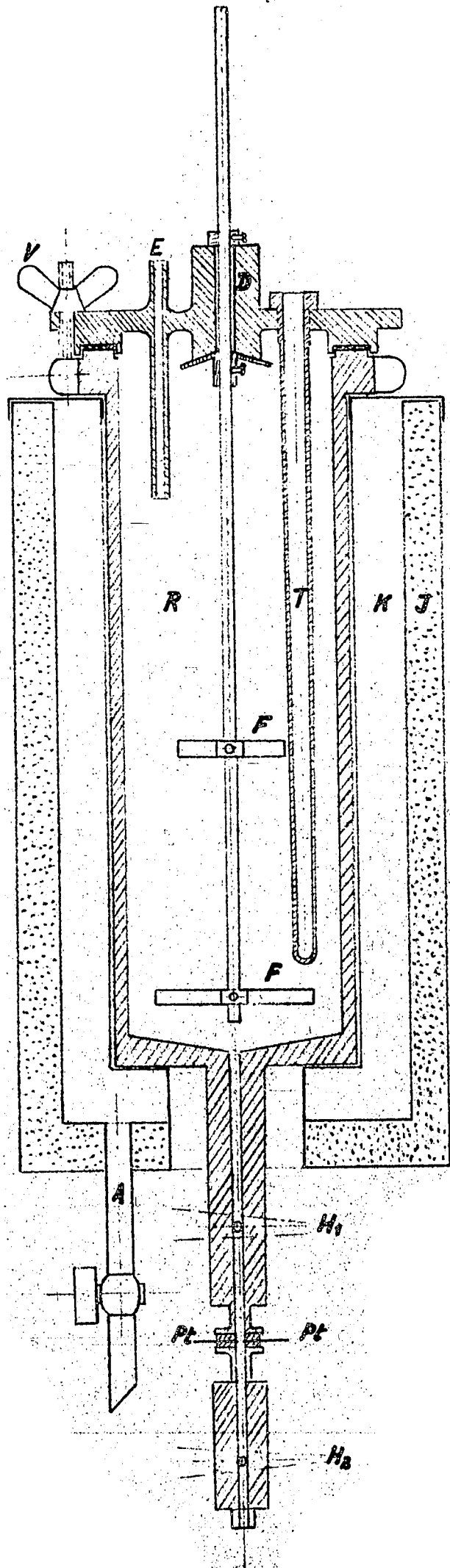
- 1) Kühlbadbehälter
- 2) Reaktionsgefäß mit Rührer
- 3) Elektromotor
- 4) Stativ

Der Kühlbadbehälter mit einem mit Glaswolle gefüllten Isoliermantel (J) dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit (K) und zur Lagerung des Reaktionsgefäßes (R). Am Boden ist ein mit einem Hahn versehener Stutzen (A) zum Ablassen der Kühlflüssigkeit angebracht. Der innere Stahlbehälter wird mittels des Deckels (D) der durch einen Bleiring (Pb) abgedichtet ist, durch vier schraubbare Kippverschlüsse (V) verschlossen. Durch eine Bleidichtung ist durch den Deckel der Flügelrührer (F) geführt. Zur Aufnahme des Thermometers dient der Thermometerstutzen (T). Durch das Einlaßrohr (E) werden die Reaktionspartner zugegeben. Zum Ablassen von Extrakt und Raffinat ist am Boden des Gefäßes ein Stahlrohr in dem sich eine Kammer befindet, angebracht. Für die Messung der Leitfähigkeit zwecks Beobachtung der Wanderung der Trennschicht sind in der Kammer zwei mittels Schwefel eingeschmolzene Platinelektroden (Pt) eingelassen. Oberhalb und unterhalb der Kammer befinden sich die Metallschliffhähne (H_1 u. H_2).

Nach der Polymerisation werden durch selektive Raffination der HF die paraffinischen und kondensierten Stoffe vom Ausgangskohlenwasserstoffgemisch getrennt und befinden sich im Raffinat. Im Extrakt sind die gesamten Asphaltstoffe, Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen, sowie hochmolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Im Raffinat sind annähernd 5 Gew.% und im Extrakt 95 Gew.% der angewandten Menge HF enthalten. Diese wird bei 100°C abgedampft. Das Raffinat enthält die Diesel- und Schmierölfraktion. Der Extrakt

Abb. 1)

Kondensationsgefäß mit
Kühlbadbehälter



eignet sich als tiefstockendes Heizöl.

Alle Versuche wurden mit der gleichen Menge AKW Dieselkraftstoff durchgeführt. Für jeden angesetzten Versuch wurden 800 g Dieselkraftstoff verwendet. Die analytischen Daten des Ausgangsdieselmkraftstoffes sind in Zahlentafel 2 zusammengestellt.

Um den Grad der Umsetzung mit Fluorwasserstoffsäure und die erzielten Eigenschaftsverbesserungen erfassen zu können, wurde der Ausgangsdieselmkraftstoff sowie alle aus diesen gewonnenen Umsetzungsprodukte durch Unterdruckdestillation in eine bei 12 Torr bis 220°C (380°C bei 760 mm) siedende Dieselfraktion und in eine über 220°C zur Vermeidung der Krackung bei tiefst erreichbaren Unterdruck bis zur Krackgrenze siedende Schmierölfraktion getrennt.

Die Ausbeuten und analytischen Daten der Dieselöl- und Schmierölfraktion wurden ermittelt und in Zahlentafel 2 zusammengestellt.

In einer Reihe von Versuchen wurde das Alkylierungs- und Polymerisationsvermögen der HF an einem handelsüblichen Dieselkraftstoff der Anhaltischen Kohlenwerke untersucht. Geprüft wurde der Einfluß der Reaktionsdauer, des Umsatzverhältnisses HF zu Braunkohlendieselmkraftstoff, der Reaktions- temperatur unter Beachtung der Auslauftemperatur auf die Ausbeuten und Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

Reaktionen bei konstanten Mischungsverhältnis, konstanter Temperatur und wechselnder Reaktionsdauer.

Der Ausgangsdieselmkraftstoff wurde bei konstantem Mischungsverhältnis, konstanter Temperatur und wechselnder Reaktionsdauer mit 96 - 100%iger HF zur Reaktion gebracht. Die Umsetzungen wurden in der vorhin beschriebenen Apparatur vorgenommen.

Der Stahlbehälter wurde mit 800 g Dieselkraftstoff beschickt und auf -2°C abgekühlt. Hierauf wurden langsam 800 g unter Versuchstemperatur abgekühlte Flußsäure, die aus einer Stahl- druckflasche entnommen und in einer 1 Ltr. Stahlflasche zur Wägung gebracht wurde unter ständigem Rühren zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde an dem im Thermometerstutzen

Zahlentafel: 2

Analytische Daten des AKW Dieselöles.

Spez.Gewicht bei 20° C	0,9087
Siedekennziffer	293
Cetenzahl (Aräometermethode n.Marder)	45
Jodzahl	83,0
Stockpunkt °C	- 7,5
Schwefelgehalt, Gew.%	1,22
Aschegehalt, Gew.%	0,14
Conradson-Wert, Gew.%	0,15

Ausbeute und analytischen Daten des in eine Dieselölfraction und in eine Schmierölfraction zerlegten Ausgangsdieselkraftstoffes.

<u>A u s b e u t e :</u>	640 g Dieselöl	80 %
	145 g Schmieröl	18 %
	15 g Dest.Verlust..	2 %
	<u>n.Rückstand</u>	

Dieselkraftstoffeigenschaften:

Spez.Gewicht bei 20° C	0,900
Siedekennziffer	280
Cetenzahl (Aräometermethode n.Marder)	45
Jodzahl	92,8
Stockpunkt °C	- 14
Schwefelgehalt, Gew.%	0,59
Aschegehalt, Gew.%	0,0
Conradson-Wert, Gew.%	0,16

Schmieröleigenschaften:

Spez.Gewicht bei 20° C	0,9449
Jodzahl	73,0
Stockpunkt °C	+ 13
Schwefelgehalt, Gew.%	0,93
Aschegehalt, Gew.%	0,01
Conradson-Wert, Gew.%	0,20
Viskosität in °E bei 20° C	6,6
bei 50° C	2,3
in cSt bei 20° C	50,7
bei 50° C	14,4
Viskositätspolhöhe	1,79

eingesetzten Thermometer beobachtet. Während der ersten 10 Minuten trat eine Temperaturschwankung von $\pm 2^{\circ}\text{C}$ auf. Nach Konstanthalten der Reaktionstemperatur auf $\pm 0^{\circ}\text{C}$ für die jeweiligen Umsetzungen bei 30, 60, 90 und 270 Min. wurde nach beendeter Reaktion das Rührwerk abgestellt. Nach wenigen Minuten trat Entmischung zwischen den beiden flüssigen Phasen ein. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Gleichgewichtseinstellung wurde die Trennung vom Extrakt und Raffinat bei sämtlichen Versuchen bei einer einheitlichen Temperatur von $+ 10^{\circ}\text{C}$ und nach einer Absitzzeit von 15 Min. vorgenommen. Extrakt und Raffinat wurden in einer Verdampfungsapparatur von der Flußsäure befreit. Nach Abdampfen der HF wurde zur Entfernung der im Raffinat und Extrakt noch vorhandenen sauren Bestandteile, mehrmals mit warmer Lauge und Kochsalzlösung gewaschen. Raffinat und Extrakt wurden über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und gewogen.

Das Raffinat wurde in eine bei 12 Torr bis 220°C siedende Dieselölfraktion und darüber bis zur Krackgrenze siedende Schmierölfraktion getrennt., die Schmieröldestillation wurde unterhalb 4 Torr durchgeführt. Zur Beseitigung evtl. vorhandener Spuren HF wurde das Reaktionsgut über gepulverten und vorher geglühtem Kalziumoxyd destilliert. Beide Fraktionen enthielten keine Fluorwasserstoffverbindungen.

Die Ausbeuten und analytischen Daten sind in den Zahlentafeln 3 bis 5 zusammengestellt.

In Abb. 2 bis 5 wurden die Ausbeuten an Extrakt und Raffinat, bzw. Heizöl, Dieselöl und Schmieröl, sowie die analytischen Daten in Abhängigkeit der Reaktionsdauer aufgetragen. Bei Reaktionszeiten von 30 bis 90 Minuten stieg die Ausbeute an Raffinat (Abb.2) von 64 bis 59 Gew.% des Ausgangsöles an und hiermit die Ausbeute an Dieselöl (Abb.3) von 31,5 bis 34 Gew.%, an Schmieröl von 17,5 bis 20 Gew.% des Ausgangskohlenwasserstoffgemisches an. Die des Heizöles verringerte sich von 45 auf 42 Gew.%. Nach einer Reaktionszeit von 75 Minuten ist die Hauptumsetzung der Olefine und Aromaten mit 96 - 100%iger HF praktisch beendet. Dementsprechend ändern sich die Ausbeuten durch Verlängerung der Reaktionszeit nur wenig. Infolge der Kondensation der Olefine an die Aromaten nehmen die Wichten (Abb.4) der Dieselöl- und Schmierölfraktion wenig ab, die Olefine setzen sich zu höher molekularen Olefinen

und mit den Aromaten zu alkylierten Verbindungen um. Bei steigender Eigenviskosität der Schmieröle (Abb.4) fällt mit zunehmender Reaktionsdauer die Polhöhe. Dies steht im Einklang mit den von A.W. Schmidt und Mitarbeitern festgelegten Untersuchungen über einheitliche alkylierte aromatische Körper, wonach bei Alkylbenzolen²⁹⁾ Wichte und Brechungsindex mit steigender C-Atomzahl in der Seitenkette abnimmt, während die Eigenviskosität langsam ansteigt. Enthalten die Moleküle mehr als 10 C-Atome, so werden die Eigenschaften der paraffinischen Seitenkette mehr und mehr für die Eigenschaften der Moleküle maßgebend²⁹⁾.

Die Jodzahl des Dieselöles beträgt im Mittel 26, die des Schmieröles 37 (Abb.5). Die Cetenzahlen, bestimmt nach Aräometermethode nach Nardor erreichen nach 75 Minuten Reaktionszeit ihren Höchstwert (Abb.5) und bleiben annähernd konstant. Der Stockpunkt des Dieselkraftstoffes ist im Durchschnitt annähernd gleich dem des Ausgangsdieselöles. Der des Schmieröles beträgt + 8°C. Der Schwefelgehalt, der beim Dieselkraftstoff 0,0 Gew.% und beim Schmieröl 0,5 Gew.% beträgt, wird durch die selektive Raffination ganz wesentlich verbessert. Auch der Conradson-Test, der ein angenähertes Maß der Verkokungsneigung von Dieselölen und Schmierölen darstellt, hat beim Dieselkraftstoff den Wert, 0,0 Gew.%, beim Schmieröl im Mittel 0,25 Gew.% (Zahlentafel 4 und 5).

Reaktionen bei konstanter Temperatur und Reaktionsdauer mit wechselnden Mischungsverhältnissen.

Um den Einfluß der Polymerisations- und Kondensationsreaktionen zu verfolgen, wurden Ansätze in verschiedenen Verhältnissen Flußsäure zu Ausgangsöl vorgenommen. Konzentrierte HF wurde mit Braunkohlendieselkraftstoff in wechselnden Mengenverhältnissen umgesetzt. Es wurden Verhältnisse HF zu Ausgangsöl von 1:2, 1:3 und 1:8 gewählt. Die Reaktionstemperatur wurde durch das Kühlbad dauernd auf + 0°C gehalten. Die Reaktionsdauer betrug bei allen Versuchen 75 Minuten. Die

Zahlentafel: 3

Reaktionsdauer in Minuten	Ausbeute in Gew. %.			
	30	60	90	270
Extrakt	46,0	43,7	41,2	45,0
Raffinat	54,0	56,3	58,8	55,0

Reaktionsdauer in Minuten	Ausbeute in Gew. %.			
	30	60	90	270
Heizöl	45,0	43,0	42,0	44,0
Dieselöl	31,5	33,0	34,0	30,0
Schmieröl	17,5	19,5	20,0	23,0
Wasch - und Dest.Verlust	6,0	4,5	4,0	3,0

Zahlentafel: 4

Dieseldkraftstoff - Eigenschaften.

	Wichte: D ₂₀ 4	Siede- kenn- ziffer	Ceten- zahl ⁺)	Stock- punkt °C	Jod- zahl	Schwefel- gehalt Gew. %	Asche- gehalt Gew. %	Conrad- sonwert Gew. %
Dieseldöl bei 30 Min. Reaktionsdauer:	0,859	294	66	- 4	28,2	0,0	0,0	0,0
Dieseldöl bei 60 Min. Reaktionsdauer:	0,856	294	67	- 4	25,9	0,0	0,0	0,0
Dieseldöl bei 90 Min. Reaktionsdauer:	0,854	293	69	- 5	25,6	0,0	0,0	0,0
Dieseldöl bei 270 Min. Reaktionsdauer:	0,850	287	69	- 7	24,1	0,0	0,0	0,0

+) bestimmt nach Aräometermethode n. Mardar.

Zahlentafel:Schmieröl - Eigenschaften.

	Wichte: D ₂₀ 4	Jod- zahl	Stock- punkt °C.	Asche- gehalt Gew.-%.	Schwefel- gehalt Gew.-%.	Conrad- sonwert Gew.-%	V i s k o s i t ä t				Pol- höhe
							°E.		cSt.		
							20°C	50°C	20°C	50°C	
Schmieröl bei 30 Min. Reaktionsdauer:	0,9204	40,1	+ 8,5	0,0	0,61	0,42	21,6	4,3	176	32,1	2,7
Schmieröl bei 60 Min. Reaktionsdauer:	0,9185	37,8	+ 7	0,0	0,55	0,28	24,0	4,6	181	34,5	2,4
Schmieröl bei 90 Min. Reaktionsdauer:	0,9162	37,3	+ 8,5	0,0	0,51	0,29	21,8	4,4	156	30,8	2,3
Schmieröl bei 270 Min Reaktionsdauer:	0,9126	37,0	+ 8	0,0	0,51	0,25	16,0	3,7	123	26,7	2,1

Abb.2

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionstemperatur: $\pm 0^{\circ}$ C.
Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu
Flußsäure 1 : 1 .

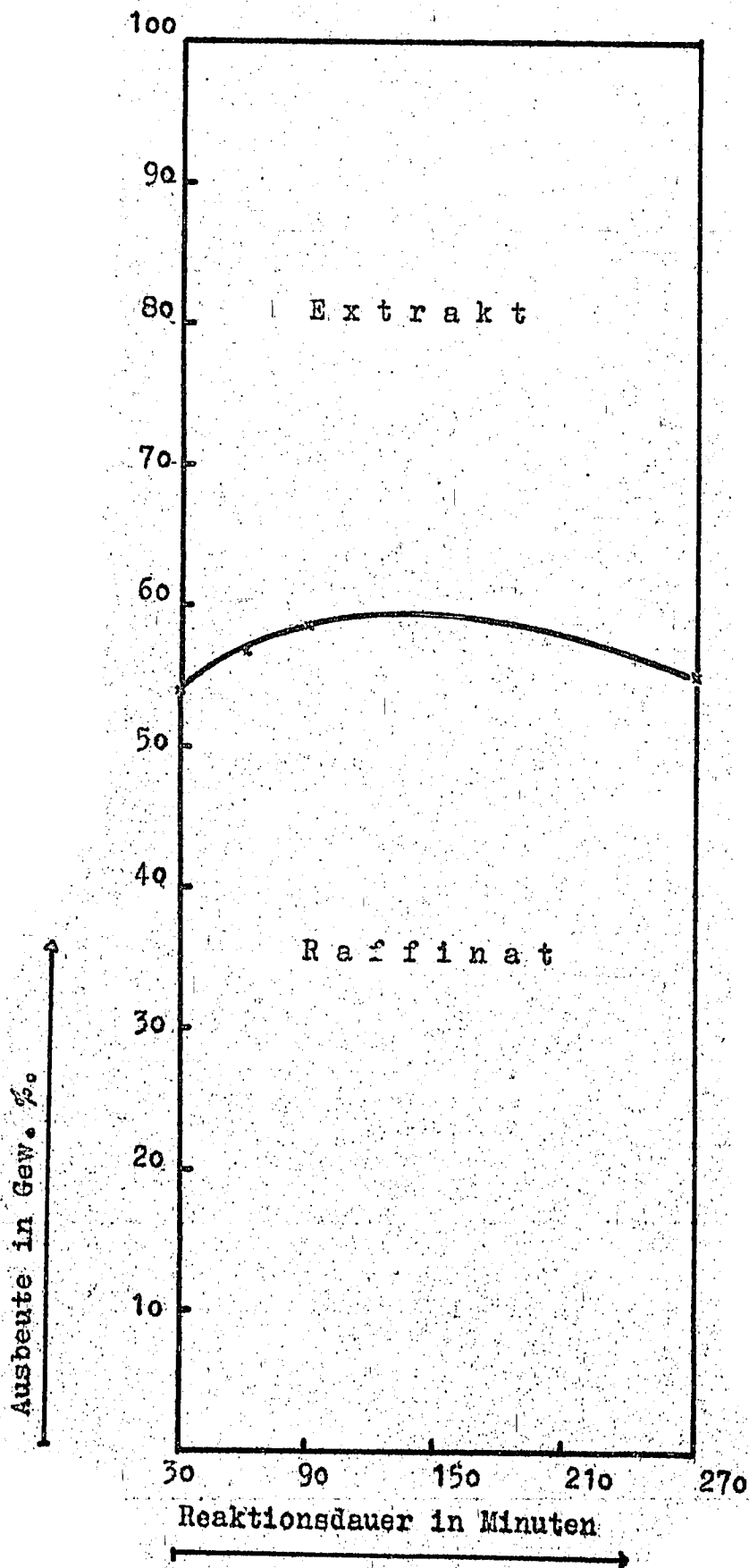


Abb. 3)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionstemperatur: $\pm 0^{\circ}$ C.
Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu
Flußsäure 1 : 1 .

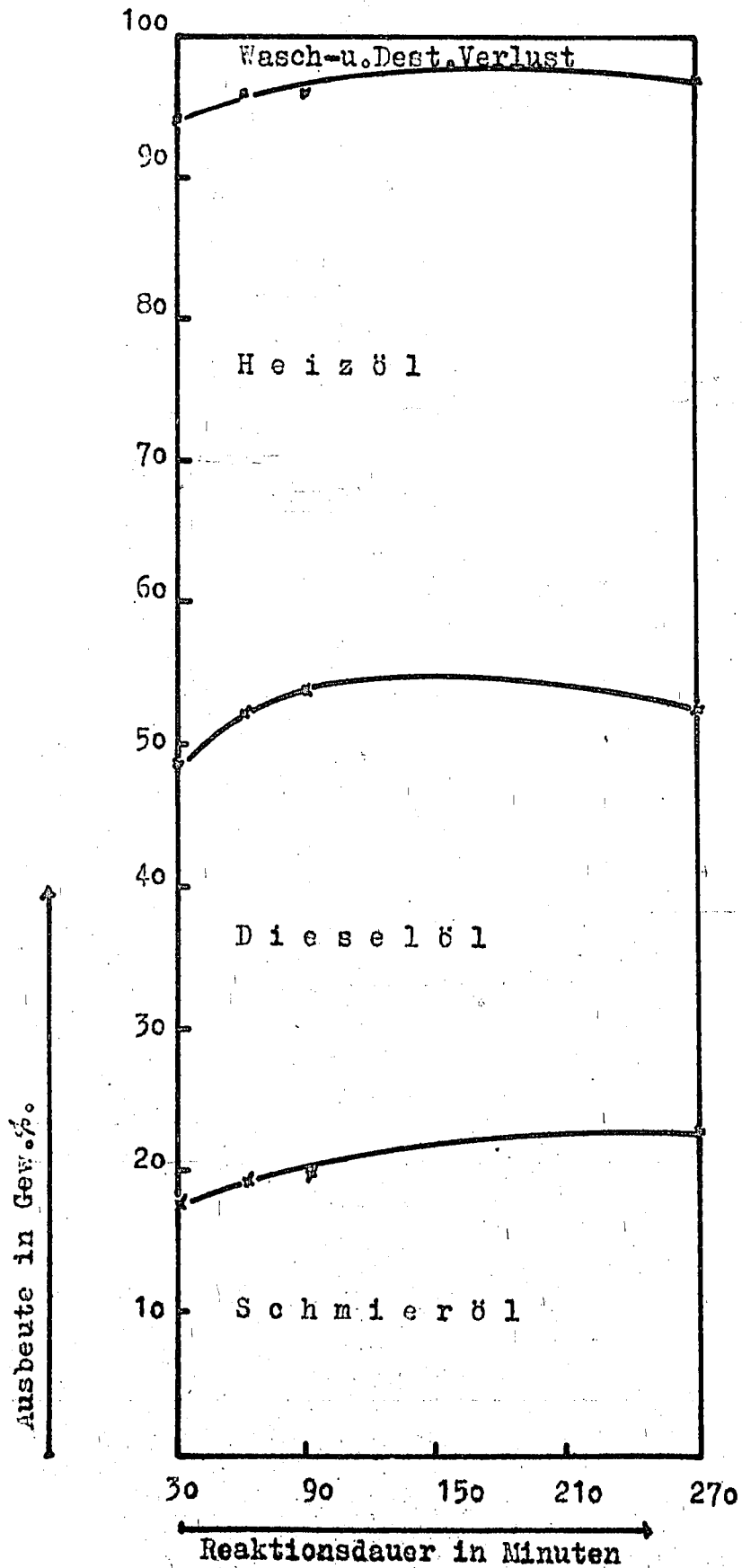


Abb. 4)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
 Reaktionstemperatur : $\pm 0^{\circ}$ C.
 Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu
 Flußsäure 1 : 1 .

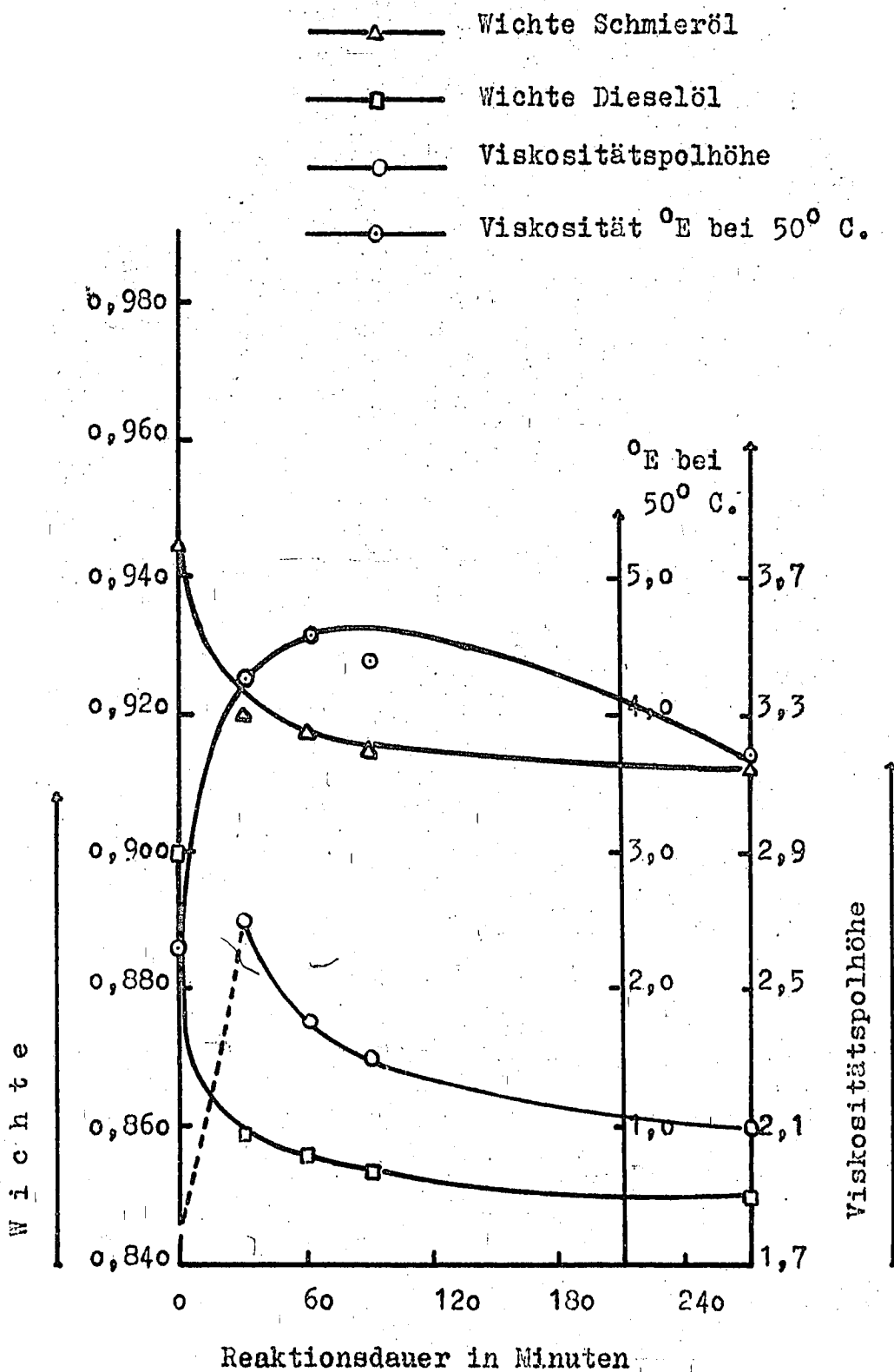


Abb. 5)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionstemperatur : $\pm 0^{\circ}$ C.
Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu
Flußsäure 1 : 1 .

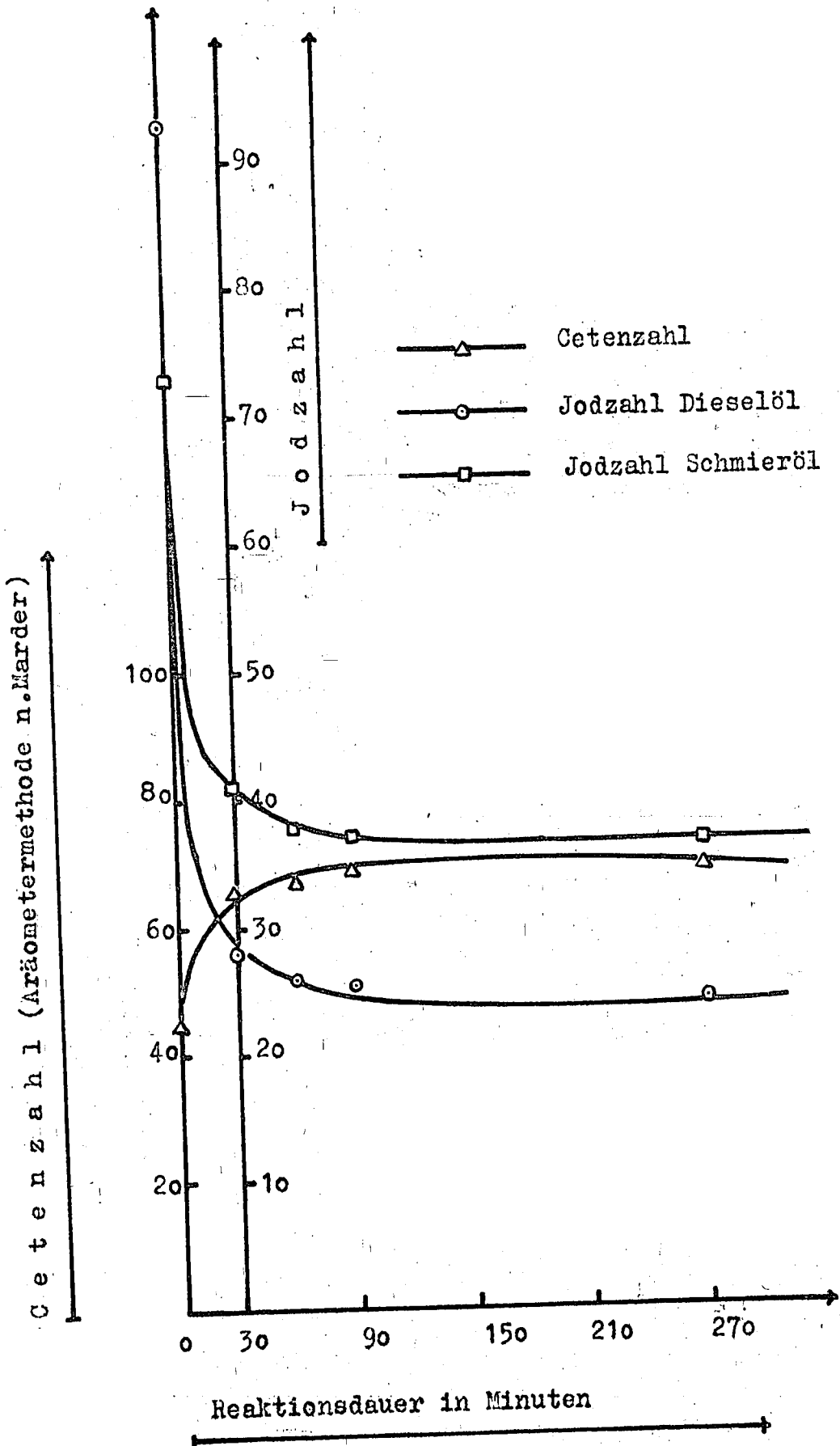


Abb. 6)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure

Reaktionstemperatur : $\pm 0^{\circ}$ C.

Reaktionsdauer : 75 Minuten.

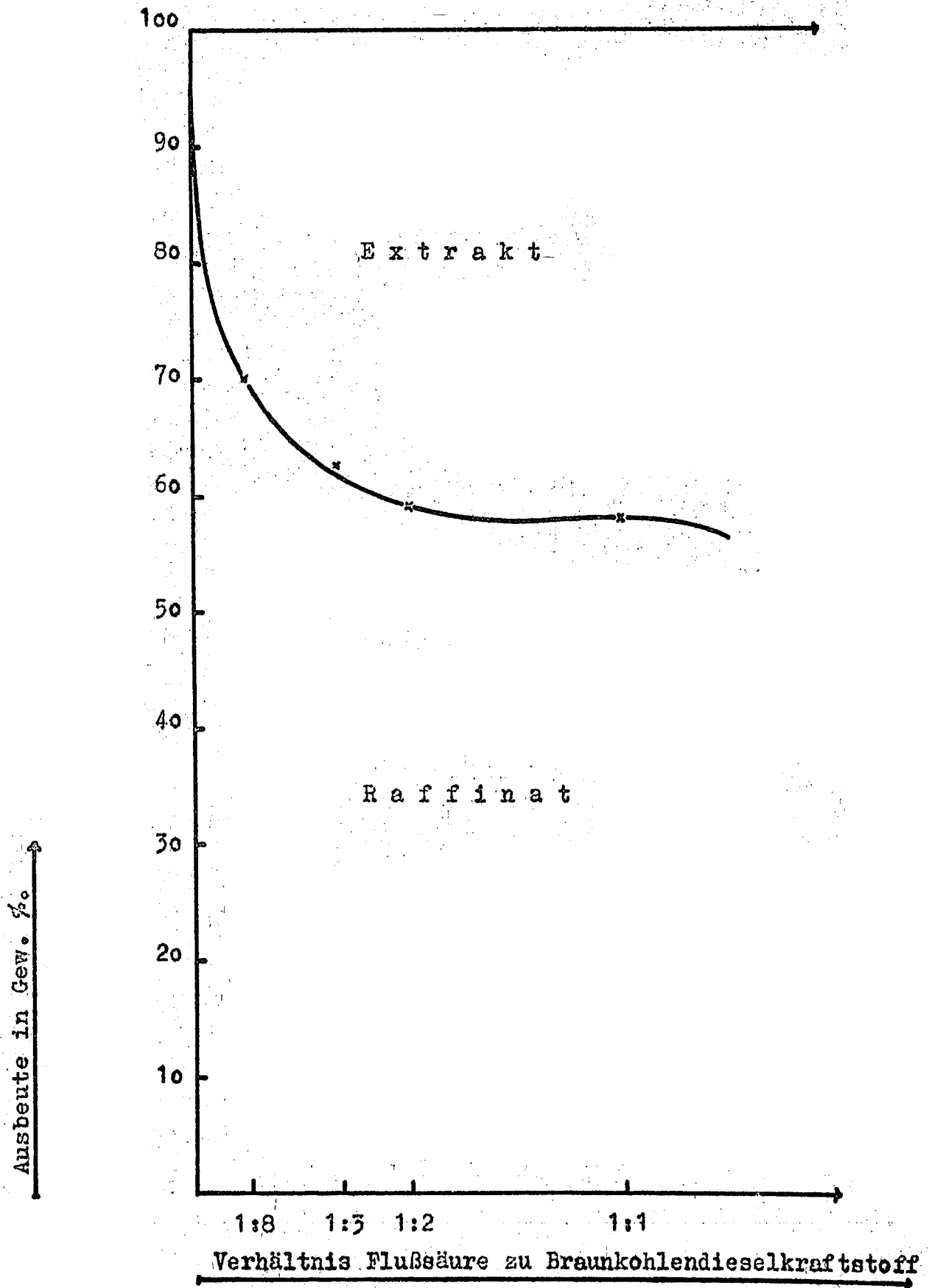


Abb. 7)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionstemperatur: $\pm 0^{\circ}$ C.
Reaktionsdauer: 75 Minuten.

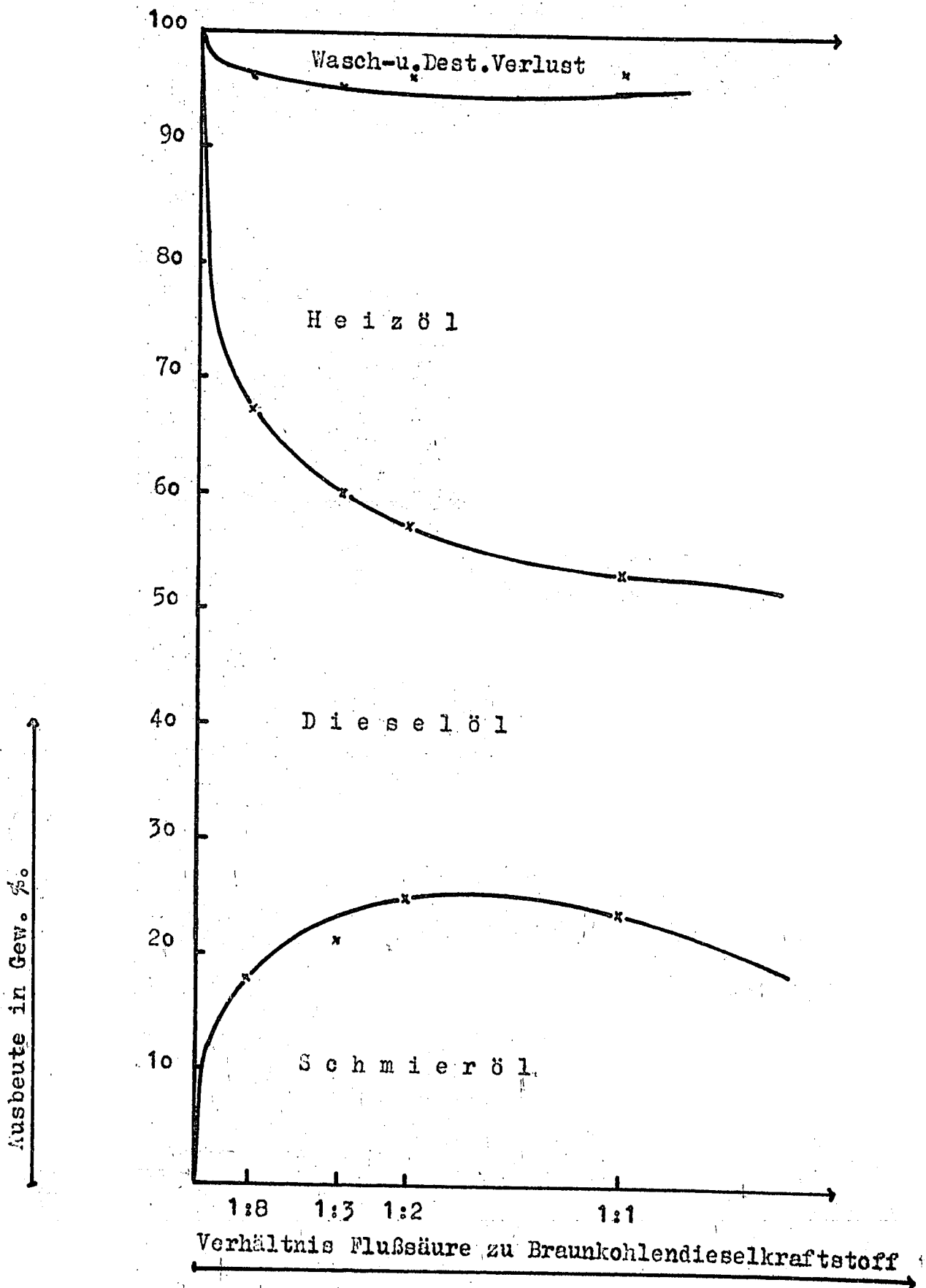


Abb. 8)

Kondensationsmittel 96 - 100-%ige Flußsäure
 Reaktionstemperatur : $\pm 0^{\circ}$ C.
 Reaktionsdauer: 75 Minuten.

