

BAG No. 3896

HANNOVER

16. HYDROGEN FLUORIDE
REFINING OF OILS

**Reichsinstitut für Kraftforschung
der Technischen Hochschule Hannover**

Hannover, den 13.12.1944.

BAG Target

3896 HANNOV. P

Kurzbericht

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

Kennwort: " Erdölraffination "

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

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

Die bei der Flußsäure-Raffination von Braunkohlenteerfraktionen anfallenden Raffinate zeigen ein Ansteigen der Cetanzahlen um acht Einheiten. Der Extrakt, der sich infolge seiner Dichte über 1,02 als Marineheizöl eignet, enthält sämtliche Stickstoff-Sauerstoff und Schwefelverbindungen. Infolge der bei der Raffination gleichzeitig stattfindenden Polymerisation und Alkylierung konnte ein brauchbares Schmieröl gewonnen werden (4° E 50° C). Die Ausbeuten betragen durchschnittlich bei Verwendung einer A.K.W. Dieselkraftfraktion als Ausgangsprodukt:

Dieselloil 40%

Schmieröl 25%

Heizöl 35% .

Es wurden weitere ^{Wt. Nr.} Versuche an einheitlichen Kohlenwasserstoffen durchgeführt, um die Selektivität der konz. Flußsäure zu beweisen. Paraffine, Isoparaffine und Naphthene befanden sich quantitativ im Raffinat, die Aromaten gingen zum geringen Teil, etwa 3-5% in den Extrakt in Lösung. Die Löslichkeit der Aromaten wird durch Zusatz anderer paraffinischer Lösungsmittel nicht beeinflusst. Die olefinischen Verbindungen ergaben ein Polymerisat, dessen niedrige Glieder sich im Raffinat befanden, von einem gewissen Polymerisationsgrad ab gehen die höher polymeren Produkte in den Extrakt. Die Alkylierungsprodukte der Aromaten gingen ebenfalls quantitativ in das Raffinat über.

Sachbearbeiter: Dipl.-Ing. G o t t s c h a l l

Heinrich

Die Raffination von Erdölen bzw. Braunkohlenteerfraktionen
mit Chlorisäure Flusssäure zur Erzeugung von Dieselkraft-
stoffen, Schmierölen und Heizölen für die Wehrmacht.

Kennwort: "Erdölraffination"

Wehrmachauftragsnummer: 56 4891-3376 (1950/14) IV/43

Sachbearbeiter: Dipl.-Chem. Gottschall.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch Verarbeitung von Erdöl- oder Teerfraktionen mit 96 - 100 Niger Flußsäure zündwillige Dieselkraftstoffe, Schmieröle, sowie tiefstockende Heizöle zu gewinnen.

In einem Arbeitsgang wird strukturändernde Umwandlung der polymerisations- und kondensationsfähigen Kohlenwasserstoffe und Selektivraffination bewirkt.

Bei der Durchführung des Verfahrens tritt Schichtbildung auf. Das Raffinat enthält die zündwilligen Paraffine, sowie die gebildeten Schmieröle. Im Extrakt befinden sich die Asphaltstoffe, Sauerstoff-Schwefel und Stickstoffverbindungen, sowie hochmolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Stoffe, die die Zündwilligkeit wesentlich herabsetzen.

Für die Durchführung der Versuche wurde eine Apparatur nach beiliegender Skizze angefertigt.

Die Teile dieser sind:

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

Der Kühlbadbehälter besteht aus dem mit Glaswolle gefülltem Isoliermantel (I). Er 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 Reaktionsflüssigkeit 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. Zur Erkennung der Grenzschicht wird der Unterschied der Leitfähigkeit zwischen Extrakt und Raffinat gemessen. Zu diesem Zwecke sind die Kammer zwei mittels Schwefel eingeschmolzene Platinelektroden (Pt) eingelassen. Oberhalb und unter der Kammer befinden sich die Metallschliffbahnen (H1 u. H2).

Durchführung der Versuche.

Durch Behandlung von Teerfraktionen z.B. Braunkohlendieselöl mit 96 - 100 %iger Flußsäure als selektives Lösungsmittel, wird das Reaktionsgut in ein Raffinat und Extrakt getrennt. Nach Entfernung der im Raffinat gering gelösten Flußsäure, wird dieses durch Unterdruckdestillation in eine Dieselöl und Schmierölfraktion zerlegt. Der von Flußsäure befreite Extrakt dient als tiefstockendes Heizöl. Die Dichte ist größer als 1.

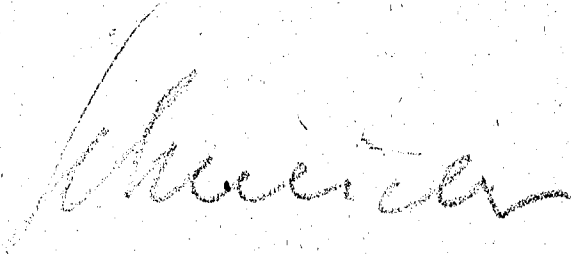
AKF Dieselkraftstoff wurde mit 96- 100 %iger Flußsäure zur Reaktion gebracht. Die Umsetzungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von $\pm 0^{\circ}$ C und verschiedener Reaktionsdauer vorgenommen. Das Verhältnis Dieselkraftstoff zu Flußsäure wurde 1 : 1 gewählt. Bei Reaktionszeiten von 30 bis 90 Minuten stieg die Ausbeute an Raffinat (Tab. 1) von 54 bis zu 59 % des Ausgangsöles an und hiermit die Ausbeute an Dieselöl (Tab. 2) von 31,5 bis 34 %, an Schmieröl von 17,5 bis 20 %. Die des Heizöles verringert sich von 45 - 42 %.

Die Polymerisation ist nach einer Behandlung durch Flußsäure in 90 Minuten beendet. Bei steigender Eigenviskosität der Schmieröle (Tab. 3.) fällt die Polhöhe. Die Jodzahl des Dieselloles beträgt durchschnittlich 26, die des Schmieröles 38 (Tab. 3 u. 4). Die Cetanzahlen (Aräometermethode nach Harder) erreichen nach 90 Minuten ihren Höchstwert (C.Z. = 55) und bleiben annähernd konstant (Tab. 4).

Um den Einfluß der Polymerisations- und Alkylierungsreaktion zu verfolgen, wurden Ansätze in verschiedenen Verhältnis Säure zu Ausgangsöl vorgenommen. Hierbei zeigte sich, daß bei einem Verhältnis Flußsäure zu Braunkohlendieselskraftstoff von 1 : 2, bei gleichbleibender Reaktions-temperatur und einer Einwirkungs-dauer von 45 Minuten größere Ausbeuten an Schmieröl erreicht wurden. (Tab. 6.)

Da die Art der Reaktionen für den Bau der Schmierölmoleküle entscheidend ist, wird die Abhängigkeit der Schmieröleigenschaften von der Reaktions-temperatur geprüft, sowie die physikalischen Daten ermittelt.

Hannover, den 1. März 1944



Tab. 1.)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionstemperatur + 0° C.
Verhältnis Flußsäure zu Dieselkraftstoff = 1 : 1

Tafel
HANNOVER
8896

	Ausbeute in Gew. %	
Reaktionsdauer in Minuten	30	60
	90	270
Extrakt	46	43,7
	41	45
Raffinat	54	56,3
	59	55

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionstemperatur + 0° C.
Verhältnis Flußsäure zu Dieselkraftstoff = 1 : 1

Tab. 2.)

	Ausbeute in Gew. %	
Reaktionsdauer in Minuten	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
Wach- u. Dest. Verlust	6,0	4,5
	4,0	3,0

Tab. 3.)

BAG Target

3886 HANNOVER

chemierliche Eigenschaften

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionstemperatur + 0° C
Verhältnis Flußsäure zu Dieselkraftstoff = 1 : 1

Wichte d ₂₀	Jodzahl	Stockpunkt	Aschegehalt Gew. %	Schwefelgehalt Gew. %	Conradson Gew. %	Visk. Pfl. Probe	Viskosität E ₂₀ C
Schmieröl bei 30 Min	37,4	+ 8,5	0,0	10,041	0,424	2,7	21,6
Reaktionsdauer							14,3
Schmieröl bei 60 Min	37,8	+ 7,0	0,001	10,055	0,278	2,7	24,0
Reaktionsdauer							14,6
Schmieröl bei 90 Min	37,9	+ 8,5	0,0	10,116	0,296	2,3	21,8
Reaktionsdauer							14,4
Schmieröl bei 270 Min	38,0	+ 8,0	0,0	10,117	0,250	2,12	16,0
Reaktionsdauer							13,7

Tab. 4.)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionstemperatur + 0° C
Verhältnis Flußsäure zu Dieselkraftstoff = 1 : 1

Dieseldiagnostische Eigenschaften

Wichte d ₂₀	Spektralanalyse	Cetanzahlen	Jodzahl	Stockpunkt	Schwefelgehalt Gew. %	Aschegehalt Gew. %	Conradson Gew. %
0,9087	287	43	83,0	7,5	11,22	0,135	0,018
0,859	279	62	28,2	4,0	10,0	0,003	0,0
0,856	284	64	25,9	4,0	10,0	0,0	0,0
0,854	287	65	25,6	5,0	10,0	0,0	0,0
0,850	282	65	24,1	7,0	10,0	0,0	0,0

Tab. 5.)

BAG Target
38cc HANNOVER

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionstemperatur + 0° C.
Reaktionsdauer 75 Minuten

	Ausbeute in Gew. %
Verhältnis Flußsäure zu Dieselöl	1:8 1:3 1:2
Extrakt	41,0 37,0 30,0
Raffinat	59,0 63,0 70,0

Tab. 6.)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure
Reaktionsdauer 75 Minuten
Reaktionstemperatur + 0° C.

	Ausbeute in Gew. %
Verhältnis Flug- säure zu Dieselöl	1:8 1:3 1:2
Heizöl	28,0 35,0 38,0
Dieselöl	49,0 38,0 33,0
Schmieröl	18,0 22,0 25,0
Wash- u. Dest. Verlust	5,0 5,0 4,0

100%