

07326

10.

Schicks
41

Entparaffinierung des TTH - Abstreifers,
Menge und Qualität des daraus erhaltenen
Schmieröls, seine Raffination und sein
Verhalten im Betrieb.

Dr. Höhn.

Inhalts - Übersicht.

<u>Einleitung.</u>	Seite	1
<u>Hauptteil.</u>	"	1 - 14
I. Entparaffinierung verschiedener TTH-Abstreifer	"	1 - 3
1. Paraffinreinheit	"	2
2. Filterleistung	"	2
3. Paraffinausbeute	"	2
4. Vergleich zwischen Dichloräthan und Neosolvan als Entparaffinierungsmittel	"	2
II. Menge und Qualität der verschiedenen TTH - Schmieröle	"	3 - 6
1. Gewinnung von Schmieröl aus dem in Ludwigshafen von Dr. Werner mit Dichloräthan entparaffinierten TTH - Rückstand	"	3 - 4
2. Ausbeute an Schmieröl bei den Entparaffinierungsversuchen in Leuna	"	4
3. Kennzahlen der aus dem TTH - Abstreifer gewonnenen Dieselöle 2 und unraffinierten Schmieröle	"	4 - 6
III. Vergleich des TTH - Schmieröls mit anderen Ölen, seine Raffination und sein Verhalten im Betrieb.	"	6 - 12
1. Vergleich des unraffinierten TTH-Schmieröls mit verschiedenen handelsüblichen Schmierölproben	"	6 - 8
2. Raffination des TTH - Öls (Stabilisierung des TTH-Öls durch Luftbehandlung)	"	9 - 10
3. Antioxydationsmittel	"	10 - 11
4. Verhalten des TTH-Schmieröls im Betrieb	"	11 - 12
IV. Gewinnung und Eigenschaften der TTH- Dieselöle, sowie Kennzahlen eines TTH - Spindelöls	"	12 - 14
1. Untersuchung zweier Dieselöle	"	12 - 14
2. Untersuchung des TTH - Spindelöls	"	14
<u>Zusammenfassung.</u>	"	15

sch

Entparaffinierung des TTH - Abstreifers,
Menge und Qualität des daraus erhaltenen Schmieröls,
seine Raffination und sein Verhalten im Betrieb.

Die folgenden Versuche und Untersuchungen hatten den Zweck, zu prüfen:

1. Ob sich die Teere aus den verschiedenen Schwelereien (Offleben, Deuben und Böhlen) bei der Entparaffinierung verschieden verhalten,
2. Ob die Menge und die Qualität des aus den verschiedenen Teeren gewonnenen Schmieröls wesentliche Unterschiede zeigt,
3. Vergleich des unraffinierten TTH - Schmieröls mit verschiedenen handelsüblichen Proben, seine Raffination und sein Verhalten im Betrieb. Einfluss von Antioxydationsmitteln.
4. Ausbeute und Eigenschaften des TTH - Dieselöls, sowie Kennzahlen eines TTH - Spindelöls.

I. Entparaffinierung verschiedener TTH - Abstreifer.

Bei den in Leuna durchgeführten Entparaffinierungsversuchen wurde der Abstreifer von den unter 300° siedenden Anteilen befreit, der Rückstand mit dem jeweiligen Verdünnungsmittel gemischt und dann die Mischung soweit erwärmt, bis eine vollkommene Lösung des Paraffins eingetreten war (etwa $+40^{\circ}\text{C}$). Erst dann wurde die Lösung auf die gewünschte Entparaffinierungstemperatur gekühlt. Als Verdünnungsmittel diente in den meisten Fällen Dichloräthan, bei einem Versuch Neosolvan.

Die Entparaffinierung selbst wurde in zwei Stufen vorgenommen: die Hartentparaffinierung bei 0 bis $+5^{\circ}$ in einer Filterpresse, die Feichtentparaffinierung zur leichteren Verhinderung von Kalteverlusten in einen Kerzenfilter bei der tiefsten Temperatur (-10°), die in der Versuchskälteanlage No 802 erreicht werden konnte.

In der Tabelle 1 sind Durchschnittswerte aus einer größeren Anzahl von Entparaffinierungsversuchen zusammengestellt. Es lässt sich dazu folgendes sagen:

1. Paraffinreinheit:

Das Verdünnungsverhältnis von Rückstand zu Dichloräthan war innerhalb der gewählten Unterschiede von 1 : 3 bis 1 : 4 ohne sichtbaren Einfluss auf die Paraffinreinheit. Dagegen wirkt sich deutlich die Filtrationstemperatur aus. Bei Dichloräthan war es erst oberhalb +5° möglich, ein Hartparaffin mit über 90%iger Reinheit zu erhalten, während Neosolvan^{x)} schon bei 0° ein 95%iges Paraffin lieferte. Das Weichparaffin zeigte mit Dichloräthan als Verdünnungsmittel bei der ersten Filtration etwa 60%ige Reinheit, bei Neosolvan 77%ige.

2. Filterleistung:

Ein offenkundiger Unterschied zwischen Dichloräthan und Neosolvan hinsichtlich der Filtrationsgeschwindigkeit ist weder bei der Hart- und Weichentparaffinierung noch bei den verschiedenen TTH - Rückständen zu beobachten gewesen. Bei einem Versuch, das Baumwolltuch durch in die Filterpresse eingebaute Filtersteine (Braungelb P 100) zu ersetzen, wurde in der Hartentparaffinierungsstufe eine um etwa 200% höhere Filterleistung erzielt. Ob diese in Dauerbetrieb sich beibehalten lässt, müssten erst weitere Versuche ergeben.

3. Die Paraffinausbeute:

Die Paraffinausbeute betrug bei den in der Kammer 2 behandelten Teeren ziemlich gleichmäßig 18 - 20%, während bei dem Versuch " TTH - umgepumpt, Vork. 11 " eine um etwa 50% höhere Paraffinmenge im Abstreifer beobachtet wurde.

4. Vergleich zwischen Dichloräthan und Neosolvan als Entparaffinierungsmittel.

Einen Anreiz für die Verwendung von Neosolvan bieten die höheren Reinheitsgrade sowohl des Hart- wie des Weichparaffins (95% bzw. 77%), die bei keinem Dichloräthanversuch unter vergleichbaren Bedingungen erreicht wurden.

Gegen die Verwendung von Neosolvan spricht nicht nur sein höherer Preis (47.- $\text{M}/100 \text{ kg}$) gegenüber 27.- $\text{M}/100 \text{ kg}$ Dichloräthan, sondern auch sein stärkeres Haftvermögen im Öl (durch den intensiven Geruch feststellbar) und die Wahrscheinlichkeit von Verseifungsverlusten. Ausserdem besteht ein Vorteil bei Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Möglichkeit, die Weichentparaffinierungsstufe durch die Lavalseparatoren kontinuierlich zu gestalten. Die Qualität der dabei erhaltenen Öle soll im nächsten

Abschnitt besprochen werden.

Blatt 3

^{x)} Neosolvan besteht aus 70% Essigester und 30% Polysolvan. Letzteres ist ein Gemisch von Isobutyl - Isoamyl und Isohexylacetat.

II. Menge und Qualität der verschiedenen TTH - Schmieröle.

In folgenden sollen die Mengen und die üblichen Kennzahlen der bei den verschiedenen Entparaffinierungsversuchen erhaltenen Schmieröle aufgeführt werden.

1) Gewinnung von Schmieröl aus dem in Ludwigshafen von Dr. Werner mit Dichloräthan entparaffinierten TTH - Rückstand (Böhlener Teer, 300 atm).

Im Laufe des Jahres 1937 sind in Oppau von Dr. Werner für Leuna ca. 6 to TTH - Abstreiferrückstand mit Dichloräthan entparaffiniert worden. (s. Bericht von Dr. Werner vom 29.6.37.) Die uns zugesandten 3,5 to entparaffinierten Produktes wurden in der Vacuumdestillation Me 907 zerlegt in ein Dieselöl 2 und in einen Schmierölrückstand mit ca. 6 Englergraden bei 50°C, wobei die einzelnen Fraktionen nachstehends Durchschnittswerte zeigten. Das Spindelöl wurde zunächst als dem Dieselöl 2 zugehörig betrachtet.

Folgende Destillationsbedingungen wurden eingehalten:

Höchste Blasentemperatur: 17,6 KV
 Höchste Phlegmatemperatur: 13,7 "
 Destillationsdruck in mm Hg abs.: 27

	<u>Einfüllprodukt</u>	<u>Dieselöl II</u>	<u>Rückstand</u>
kg	3 550	127	2 387
spez. Gew./20°	0,904	0,877	0,914
Visc. Engler°/20°	-	2,2	-
Stockpunkt °C	-10°	-10°	-14°
Flammpunkt °C	-	71°	185°
<u>Siedeanalysen:</u>			
Vacuum mm Hg	10	10	10
Beginn °C	103°	89°	222°
- 180°	5,5	30,7	—
- 200°	15,3	73,0	—
- 225°	30,0	98,6	—
- 250°	52,7	—	27,0
- 275°	78,3	—	64,0
- 300°	90,0	—	85,0
- 325°	97,0	—	93,0
- 350°	—	—	93,0
Schluss °C	323°	223°	338°

Unter Berücksichtigung der Aufteilung der einzelnen Produkte (siehe Bericht Dr. Werner, 29.6.37., Seite 8) sind demnach aus 100 kg TTH - Abstreifer : 7,6 kg Dieselöl 2 + Spindelöl und 16,1 kg Schmieröl gewonnen worden, also die etwa erwartete Ausbeute.

2.) Ausbeute an Schmieröl bei den Entparaffinierungsversuchen in Leuna.

Bei den in No 802 durchgeführten Entparaffinierungsversuchen in etwas größerem Maßstab wurden nur etwa 10% Schmieröl mit 6 Englergraden bei 50°C erhalten (siehe Tabelle 1). Dass die Ausbeute unter den allgemein erwarteten 15% liegt, ist einmal auf die mangelnde Paraffinreinheit zurückzuführen - im Dichloräthan - Großversuch soll das Weichparaffin einer zweiten Reinigung unterworfen werden - und besonders auch darauf, dass gerade bei halbertechnischen Versuchen bei denen eine größere Anzahl von Verfahrenstufen zur Durchführung kommt, mit erhöhten Verlusten gerechnet werden muß.

Andererseits ergab ganz offensichtlich der Versuch Vork. 11 :

" TTH - umgepumpt " unter den Bedingungen, wie sie Anfang November 1937 dort vorlagen, eine höhere Schmierölausbeute verglichen mit den Worten von Kammer 2.

3.) Kennzahlen der aus dem TTH - Abstreifer gewonnenen Dieselöle 2 und unraffinierten Schmieröle.

Die in Oppau und Leuna entparaffinierten TTH - Rückstände wurden soweit von leichter siedenden Anteilen befreit, bis der Rückstand eine Viscosität von etwa 6 Englergraden / 50°C aufwies. Diese Viscosität wurde als Norm angesehen auf Grund einer Unterredung von Dr. Wille mit Direktor Dr. Pfaff, Dollbergen, der erklärte, daß für diese Schmierölsorte der Markt an aufnahmefähigsten sei.

In der Tabelle 2 und 3 sind die üblichen Kennzahlen der unter verschiedenen Bedingungen entparaffinierten Schmieröle und der zugehörigen Dieselöle 2 und Spindelöle zusammengestellt, wobei das Spindelöl im Dieselöl 2 belassen wurde.

Die einzelnen Dieselöle 2 (Tabelle 2) zeigen untereinander keine wesentlichen Unterschiede im spez. Gew., in der Viscosität und im Stockpunkt. Nur die Öle aus " TTH - umgepumpt " und die bei der Unkristallisation von Paraffin gewonnenen haben etwas höheren Conradscarrückstand und entsprechend auch einen etwas ungünstigeren Asphaltwert.

Ungleich interessanter sind die in der Tabelle 3 zusammengestellten Kennzahlen für die verschiedenen Schmieröle. Aus ihr ist wohl zu ersehen:

- a) Daß bei den mit Dichloräthan entparaffinierten Rückstandölen der TTH - Ka 2, gleichgültig, ob das Ausgangsprodukt aus der Schwelerei Böhlen, Deuben oder Offleben stammt, die Feste in ungefähr der gleichen Größenordnung liegen.
- b) Daß die bei einer nochmaligen Umkristallisation des Paraffins mit Dichloräthan gewonnenen Öle nicht etwa die mit besonders gutem VJ darstellen. - Dies wurde schon einmal beobachtet bei der Reinigung des Paraffins mittels Zentrifugen von Sep. Hobel, Hamburg, (siehe Besuchsbericht v. 20.2.37.) - vielmehr sind es gerade Öle mit höherem spez. Gewicht und mit besonders starker Neigung zur Schlamm- und Teerbildung, die bei dieser Umkristallisation isoliert wurden. Bezüglich des in einem Fall etwas besseren VJ vom Böhlener Teer, sowie der etwas schwankenden Schlammteste ist zu beachten, dass diese Untersuchung in den meisten Fällen nur an einer Schmierölprobe aus der betreffenden Teersorte ausgeführt wurde, wobei allerdings eine Wiederholung ev. zweifelhafter VJ-werte und Schlammteste immer zu den gleichen Ergebnissen führte.
- c) Eindeutig hat auf Grund der vorliegenden Untersuchungen die Entparaffinierung mit Propan das beste Schmieröl geliefert. (Auffallend niedriger Schlammtest, niedrigster Asphaltgehalt und Conradsonrückstand, geringe Säure-, Verseifungs- und Jodzahl.)
- d) Bei den mit Neosolvan entparaffinierten Ölen ist ein guter VJ beachtenswert, während die übrigen Teste im allgemeinen zwischen den Zahlenwerten der mit Propan und Dichloräthan entparaffinierten Öle liegen. Eine nochmalige Überprüfung der Annahme, die Entparaffinierung mit Neosolvan wirke verbessernd auf den VJ des gewonnenen Schmieröls, konnte leider in den daraufhin durchgeführten Laborversuchen nicht bestätigt werden.
- e) Das Schmieröl aus dem Versuch " TTH . unreguliert " weicht nur im spez. Gewicht, sondern vor allem im VJ und in der Schlamm- und Teerbildung sehr stark nach der ungünstigen Seite von den bisher beobachteten Mittelwerten der Schmieröle aus der TTH-Ka 2 ab.

f.) Das Schmieröl zeigt bei einzelnen Proben einen tieferen Stockpunkt an als das zugehörige Dieselöl 2. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass entweder bei ungenügender Entparaffinierung die den Stockpunkt verschlechternden Moleküle ins Dieselöl 2 gehen, oder aber dass sich im Rückstand gerade die Stoffe anreichern, die den Stockpunkt herabsetzen.

An dieser Stelle sei auf Versuche hingewiesen, den Stockpunkt des Schmieröls durch Zusatz von Parafflow zu ver-

	Stockpunkt	Viscosität in Englergraden		V.I.
		38°	99°	
TTH-Öl an Lu mit Dichlorstann entp.	- 13	11,47	1,66	49,7
0,5% Parafflowzusatz	- 13	11,6	1,65	47
1 % "	- 16	11,5	1,66	51
3% "	- 18	11,57	1,66	50

Ein Einfluss des Parafflowzusatzes auf den V.I. des Schmieröls war nicht zu beobachten.

Betr.: Schlammbildungszahl.

Um die Oxydationsbeständigkeit der einzelnen Öle zu untersuchen, wurde die sog. deutsche Schiedmethode angewandt (120°/70Std. O₂). Diese Methode ist ursprünglich ausgearbeitet für die Prüfung von Transformatorölen (siehe Folde, 7. Aufl. S. 269) und wurde für unsere Verhältnisse folgendermaßen abgeändert: Das für die Untersuchung filtrierte Öl wurde 70Std. bei 120° mit O₂ behandelt (2 Klassen/sec), der abgeschiedene Schlamm abfiltriert, mit Normalbenzin ölfrei waschen, getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde noch das Normalbenzin-Unlösliche bestimmt. Die Summe beider Ausfällungen wurde als Schlammtest angesehen.

III. Vergleich des TTH-Schmieröls mit anderen Ölen, seine Raffination und sein Verhalten im Betrieb.

1.) Vergleich des unraffinierten TTH-Schmieröls mit verschiedenen handelsüblichen Schmierölprouben.

Der weitere Teil der Untersuchung galt der Aufgabe, einen

blick zu erhalten, in welchen Punkten die aus dem TTH - Abstreifer gewonnenen Schmieröle von den handelsüblichen Sorten abweichen. Es wurde deshalb nicht nur das aus Nr 19 beziehbare Schmieröl, sondern auch eine Reihe von Schmierölproben, die in der Hauptsache von kleineren Verbrauchern aus Halle und Weissenfels stammten, der üblichen Schmieröluntersuchung unterworfen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 4 nach dem V.I. geordnet zusammengestellt. Als Vergleich sind die Werte des in Oppau mit Dichloräthan entparaffinierten, rohen TTH - Schmieröls eingetragen, da hier Mittelwerte aus 4 Versuchsversuchen vorliegen.

Betrachtet man zunächst den V.I., so gehören die TTH - Öle schon zu den qualitativ besseren Schmierölen. Dabei ist noch zu beachten, dass sicher bei 2 Proben (Schmieröl Huzenlaub u. Mass), wahrscheinlich noch bei einer dritten (Drogerie Hensch), der höhere V.I. gegenüber dem TTH - Öl durch Zugabe nicht mineralischer Öle (Rüböl, Olivenöl etc.) erreicht wurde. Darauf deuten die Verseifungszahlen dieser Proben hin. Andererseits sieht man auch aus der Tabelle, dass das mit Dichloräthan entparaffinierte TTH - Öl vor allem im Stockpunkt, im Gehalt an Asche und Hartasphalt sowie in der Schlammbildungsanzahl deutlich von den anderen Schmierölproben nach der ungünstigen Seite abweicht. Während der Stockpunkt noch den Anforderungen der Praxis genügen würde, ließ sich die Asche bei den untersuchten Öl nicht durch einfache Filtration beseitigen und der Gehalt an Hartasphalt sowie die Schlammbildung zeigen an, dass das rohe TTH - Schmieröl einer Raffination unterzogen werden muß. Darauf deutet auch die Tatsache hin, dass sämtliche unraffinierten TTH - Schmieröle, die bisher zur Untersuchung kamen, schon bei längeren Stehen im Tageslicht in verschlossenen Flaschen zu Absetzungen asphaltischen Charakters neigen. Die Analyse dieser Absetzungen ergab einen Gehalt an Hartasphalt von 8 - 17 %. Diese Absetzungen konnten auch durch bloße Raffination dieser Rohöle mit einigen Prozent Fullererde (3%) nicht verhindert werden. Als Grund hierfür ist nicht nur die geringe Oxydationsbeständigkeit der entparaffinierten Rohöle anzusehen, sondern auch ihr niedriges Lösungswertmögen für Asphalt infolge ihres durch die Herstellung bedingten paraffinischen Charakters.

Um dieses näher zu prüfen, wurden einige Löslichkeitsversuche von Asphalt in einem TTH - Öl und vergleichsweise in einem Maschinenöl ausgeführt. Vornehmlich bei der niedrigeren Temperatur führte die wiederholte Untersuchung des Gleichgewichtes zum Ergebnis einer geringeren Löslichkeit von Asphalt im TTH - Öl beim Vergleich mit dem Maschinenöl aus Nr 19.

Temp.	% Asphalt in	
	TTH-Schmier- öl	Maschinenöl ans Me 19
100°	0,6	0,9
200°	2,0	2,1

2.) Raffination des TTH - Öls.

Um das TTH - Rohöl von dem unerwünschten Teergeruch zu befreien, es oxydations - und lagerbeständig und damit verkaufsfähig zu machen, ist zweifellos eine Raffination notwendig. Diese kann mit selektiven Lösungsmitteln oder mit Schwefelsäure und Fullererde oder mit Fullererde allein vorgenommen werden. Selbstverständlich können auch Kombinationen dieser Raffinationsmethoden angewandt werden. Das Raffinationsverfahren richtet sich jeweils nach den Forderungen, die an das Fertigprodukt gestellt werden. Nach den bisherigen Erfahrungen wendet man selektive Lösungsmittel vor allem dann an, wenn der V.I. des Öls verbessert werden soll; in den übrigen Fällen begnügt man sich gewöhnlich mit einer Schwefelsäure - und / oder Fullererderaffination allein.

Bezüglich der Raffinationsmöglichkeiten für unser TTH-Öl sei auf die Aktennotiz von Dr. Becker v. 21.2.38 verwiesen. Hier werden allerdings nur Öle behandelt, die nicht mittels der Propanentparaffinierung gewonnen wurden. Bei allen diesen Ölen erscheint eine Raffination mit H_2SO_4 und Fullererde notwendig, da bei blosser Fullererderaffination nach einigen Monaten erneut asphaltartige Abscheidungen beobachtet wurden. Dagegen zeigte das mit Propanentparaffinierte und nur mit Fullererde raffinierte Öl bis jetzt noch keine weiteren Absetzungen, sodass für propanentparaffinierte TTH - Öle vielleicht schon eine einfache Nachbehandlung des Öls mit Bleicherde (ohne H_2SO_4) genügt. Bei der Entparaffinierung mit Propan werden eben durch diesen Kohlenwasserstoff gleichzeitig asphalt - und harzartige Stoffe ausgeschieden, deren Belastung im Öl dieses instabil machen würden. In diesem Zusammenhange sei auch auf den Berichtsbericht über die Besprechung mit den Kellogg Vertretern in Dortmund (12.3.38.) hingewiesen, wonach nötigenfalls die Schwefelsäureraffination in der Propanlösung vorgenommen werden kann und dadurch etwa 80% der ohne Propan nötigen H_2SO_4 erspart werden können.

Dass die Schwefelsäureraffination für das mit Propan entparaffinierte TTH - Öl jedenfalls nicht unbedingt nötig ist, geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor, in der die Kennzahlen eines unraffinierten und eines mit 3% Fullererde raffinierten TTH - Öls den Testen eines Maschinenöls aus Ms 19 gegenübergestellt sind.

	Propanentparaff. Schmieröl		Maschinenöl aus Ms 19
	unraff.	mit 3% Fullererde behandelt	
Dichtgewicht bei 20°	0,902	0,914	0,902
Viskosität in Engl. Gradien	10,7	10,2	8,38
	5,9	5,53	4,6
V.I.	1,63	1,6	1,54
	52,3	60,4	45
Stockpunkt °C	- 13	-14	- 24
Flammpunkt °C i.o.F.	202	-	178
H ₂ O - Gehalt %	0	0	0
Aschegehalt %	0,05	0,006	Sp.
Hartasphalt %	0,06	0,02	0
Conradsonrückstd. %	0,20	0,08	0,05
Säurezahl	0,22	0	0,028
Verseifungszahl	0,34	0,34	0,107
Jodzahl	7,9	7,1	8,0
Schlammbildg.) 120°C ng/100 g) 70Std O ₂	317	55	97

Die Kennzahlen des mit Fullererde raffinierten TTH - Öls entsprechen somit fast in jeder Hinsicht denen des Maschinenöls aus Ms 19. Die Jodzahl und die Schlammbildung weisen sogar darauf hin, dass es vielleicht noch oxydationsfester ist als dieses, was auch durch die nachfolgende Untersuchung bestätigt wurde.

Stabilisierung des TTH - Öls durch Luftbehandlung:

Es wurde auch erwogen, unser TTH - Öl durch Luftbehandlung bei erhöhter Temperatur oxydationsbeständig zu machen. Leider macht die Bildung asphaltartiger Stoffe nicht an einer bestimmten Stelle halt, sondern es bilden sich weiter unbeständige Produkte nach. Dies zeigen die nachstehenden Versuche, für die 3 typische Beispiele aus den bisher zur Untersuchung gelangten Ölen herausgegriffen wurden.

Sie wurden jeweils 48 Stunden lang einer oxydierenden Behandlung mit 115 l Luft/kg. und Stunde bei der Temperatur von 100° und 200°C unterworfen. Nach dieser Einwirkungszeit wurden der V.I., der Asphaltgehalt und der Schlammtest des Öls mit den Werten des Ausgangsöls verglichen.

48 stündige Behandlung verschiedener Schmieröle
mit 115 l Luft/ kg. u. Stunde.

		Vor der Behandlung	Nach der Behandlung	
			100°	200°
<u>TTH</u>	V.I.	2,2	- 20	Nicht aufgearbeitet.
<u>unge-</u>	%Asphalt	0,2	2,2	6,6
<u>blumt</u>	Schlammtest	Nicht aufgearbeitet	10 250	Nicht aufgearbeitet
<u>Maschi-</u>	V.I.	45	19,7	19,7
<u>nenöl</u>	%Asphalt	0	0,05	5,1
	Schlammtest	97	89	7360
<u>TTH-Öl</u>	V.I.	60,4	54	21
<u>PROPAN-</u>	%Asphalt	0,02	0,04	3,44
<u>entparaff.</u>	Schlammtest	55	98	3930
<u>3/4 Fuller-</u>				
<u>erde raff.</u>				

Wenn das Ergebnis der Versuche auch als negativ zu bezeichnen ist, so erkennt man wenigstens erneut, dass das propanentparaffinierte und mit Fullererde raffinierte TTH - Öl dem Maschinenöl aus Me 19 mindestens gleichwertig, auf Grund der hier untersuchten Tests sich sogar als oxydationsbeständiger erwies.

3.) Antioxydationsmittel.

Eine weitere Möglichkeit, Schmieröle oxydationsbeständig zu machen, ist durch die Anwendung von Antioxydationsmitteln gegeben. Als solche sind bekannt und finden nach der Literatur Verwendung ein- und mehrwertige Phenole und Amine der aromatischen Reihe. Die diesbezügliche Überprüfung hat für unser TTH - Öl bis jetzt folgende Ergebnisse gezeitigt: Die ursprüngliche Annahme, ein solcher Stabilisator könne evtl. nach vorausgegangener Destillation die Raffination des Öles ersetzen, erwies sich als falsch, indem die TTH-Öle — Es wurde für diese Versuche mit Dichloräthan entparaffiniertes Schmieröl benutzt — trotz dieser Zusätze nach einiger Zeit sich verfärbten und schließlich auch Ausscheidungen auftraten.

die zwei mit β -Naphthol und β -Naphthylamin versetzten Proben blieben durchsichtig. Nach 2 1/2 monatlichem Stehen wurde die Menge der Absatzprodukte in den verschiedenen Proben gewogen. Danach kann für die Art des Antioxydationsmittels etwa folgende Reihenfolge aufgestellt werden:

β -Naphthol, β -Naphthylamin, o.m.u.p.Kresol, α -Naphthylamin, Pyrogallol, Resorcin, Brenzcatechin und α -Naphthol. Da auch die Amerikaner weitgehendst mit diesen Hilfsmitteln arbeiten, wurden in einer zweiten Versuchsreihe dem Destillat eines propanentparaffinierten und mit 3% Fullererde raffinierten Öls verschiedene Mengen von den bis jetzt am besten bewährten Stabilisatoren zugesetzt, um die günstigste Konzentration hierfür feststellen zu können.

Bis jetzt läßt sich nur sagen, dass die mit Stabilisatoren versetzten Destillate, aber auch das unbehandelte Ausgangsprodukt noch fast den gleichen Grad der Helligkeit aufweisen wie vor 4 Monaten, dass also der Erfolg nicht dem Stabilisator, sondern dem bei der Entparaffinierung verwandten Lösungsmittel Propan zuzuschreiben ist.

4.) Verhalten des TTH - Schmieröls im Betrieb.

Über diesen wichtigsten Punkt kann noch nicht allzuviel gesagt werden, da bisher nicht die nötige Ölmenge zur Verfügung stand, um ausgedehntere Schmierversuche an Maschinen durchführen zu können. Immerhin wurden bis jetzt mit TTH - Öl geschmiert: Die Lager einer Zentrifugal-Pumpe, zwei Dampfkompressoren in Bez. 7- der eine Zusatzkompressor Nr. 3. läuft seit Anfang Oktober 1937, der andere seit Ende Januar 1938 mit diesem Öl - und zwei Schwedenschleudern in Me 884 seit Mitte Februar 38. Das Öl hat bis jetzt in keinem Fall eine Störung verursacht. Die Lager des Kompressors wurden Anfang März nach 5 monatlicher Laufzeit überprüft und als völlig einwandfrei befunden. Als ganz eindeutig sind allerdings die Versuche im Kompressorenbetrieb nicht anzusehen, da eine gewisse Menge Dampfzylinderöl ins Maschinöl wandert infolge nicht zu vermeidender Undichtigkeiten an der Stopfbüchse, sodass nach dem 5 monatlichen Betrieb etwa 20% des umlaufenden Öls aus Zylinderöl bestehen. Diese Vermischung mit dem Zylinderöl ist auch nach der Tabelle 5 zu ersehen, in der die Viskositätszahlen der Ölmuster zu verschiedenen Abständen einerseits angegeben wurden, zusammengetragen andererseits die Viskositätszahlen des Öls vor dem des Stockpunktes, der Viskosität, des Asphalgengehaltes, des Conradrückstandes, der Säure-Verseifungs- und Jodzahlen. Auch die Siedepunkte

zeigen das von Monat zu Monat Schwererwerden des Produktes an.

Eindeutiger sind die Schmierversuche, die an den Schwedenschleudern durchgeführt wurden. In der folgenden Tabelle sind die Alterungsteste des TTH - Öls verglichen mit den Alterungstesten eines Maschinenöls aus Me 19 nach 2060 Zentrifugenbetriebsstunden.

	TTH-Schmieröl (Zentrifuge 41 u. 42)	Schmieröl aus Me 19 (Zentri- fuge 43 u. 44)
spez. Gewicht/20°	0,907	0,920
Viscosität 38°	10,70	9,26
<u>in Englergraden</u> 50°	5,72	5,04
- 99°	1,63	1,57
V.I.	47,9	45,0
Stockpunkt °C	-13°	-10°
Flammpunkt °C	+155°	+170°
H ₂ O - Gehalt %	0	0
Aschegehalt %	0,002	0,008
Hartasphalt %	0,22	0,25
Conradsonrückstd. %	0,56	0,46
Säurezahl	0,528	0,802
Verseifungszahl	1,055	1,234
Jodzahl	6,8	7,6
Schlammbildung) 120°		
mg/100 Gr) 70Std. O ₂	1 019	1 330

Man sieht dara s, dass das TTH - Öl in jeder Hinsicht dem Maschinenöl des Handels gleichwertig ist, dass das TTH - Öl vielleicht sogar alterungsbeständiger ist, worauf die Säure - und Jodzahlen und die Schlammbildungswerte hinweisen.

IV. Gewinnung und Eigenschaften der TTH - Dieselöle, sowie Kennzahlen eines TTH - Spindelöls.

1.) Untersuchung zweier Dieselöle.

Da mit dem TTH - Verfahren nicht nur die Gewinnung von Schmierölen sondern auch die von Dieselölen verknüpft ist, sdi en der Vollständigkeit halber an dieser Stelle die bei einem Versuch erhaltenen Ausbeute - zahlen und Untersuchungsergebnisse von zwei verschiedenen abge schnittenen Dieselölen aufgeführt.

Zunächst wurde das sogenannte Dieselöl I hergestellt, inden das

aus dem THH - Abstreifer Y.O.R. der Entparaffinierung gewonnene Destillat in zwei Fraktionen zerlegt wurde, wobei in der Versuchsreihe A 200°, in einer anderen Versuchsreihe B 220° als Schnittemperatur gewählt wurde. Unter Berücksichtigung der gefundenen Ausbeuten sind demnach aus 100 kg THH - Abstreifer erhalten worden:

bei einer Schnittemperatur von:

	A 200°	B 220°
1.) Benzol	12	15,8
2.) Dieselöl I	43,7	40,0
3.) Dieselöl II + Spindelöl	7,0	7,6
4.) kg Gemisch aus 2) und 3) (Gesamtdieselöl)	51,3	47,6

Die Untersuchung der beiden Dieselölproben A und B ergab nachstehende Werte, wobei zum Vergleich die Verordnungen des HWA aufgeführt sind.

	HWA	Max. 200°	Dieselöl B
1. Octanzahl	> 45	4	60
2. Viscosit. Engl. Grad bei 20°	1,2 - 2,6	1,41	1,43
3. Stockpunkt	- 15° noch fließ.	-12	-11
4. Filtrierbarkeit bei - 10°C	Bei - 10°, 200 ccz nicht über 60 sec.	-	-
5. Flammpunkt AP.	> 55°	81°	91°
6. H ₂ O-Geh. Vol. %	< 0,5	0,0	0,0
7. Aschegehalt	< 0,05	0,0	0,007
8. Verkokbarkeit in mg/100 g Hart- asphalt	< 3,0 Ges. %	26 0,18	15 0,15
9. Heizwert kcal/kg	> 9650	O. 10 948 U. 10 232	10 961 10 249
10. spez. Gew./20°	-	0,857	0,858
11. Korrosion Zun.-i. mg/100 gr (Verhalten gegen Cu)	nicht über 1,0 mg	1,0	1,4
12. % C	-	86,45	86,47
13. % H ₂	-	13,26	13,18
14. Paraffingehalt	-	3,3	5,4
Anilinpunkt	-	61	62,5
Brechungsindex	-	1,4710	1,4720
Phenolgehalt	-	1,0	0,5

Nur hinsichtlich des Stockpunktes bleiben die TTH - Dieselöle hinter den Forderungen zurück. Eine kleine Verschiebung der Feste ist vielleicht noch durch die gesonderte Verwertung des Spindelöls zu erwarten. Neusre Untersuchungen haben ergeben, dass der Stockpunkt auch durch PVO nach der gewünschten Richtung hin verbessert werden kann.

2.) Untersuchung des TTH - Spindelöls.

Schließlich wurde noch von dem bei einem Versuch mit größeren Mengen erhaltenen Spindelöl die üblichen Kennzahlen vor und nach der Raffination bestimmt. Sie sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Man erkennt in diesem Falle deutlich den verbessernden Einfluß einer Säureraffination am Conradsontest, an den Säure-, Jod- und Schlammbildungs zahlen gegenüber einer bloßen Fullorerdebehandlung. Das Öl selbst würde nach seiner Viscosität einem mittlerem Spindelöl des Handels entsprechen.

Spindelöl aus Dest. Versuch 33.

	unraffiniert	raffiniert	
		mit 2% Fullorerde	mit 1,5% H ₂ SO ₄ 0,5% CaO u. 2,0% Fullorerde.
spec. Gew./20°	0,885	0,878	0,878
Viscosität +20° E.G.	4,6	4,2	4,5
Stockpunkt °C	-3	-6	-7
Flammpunkt °C	+ 183°	+ 185°	+ 189°
Aschegehalt %	0,023	0	0
Conradsontest. %	0,01	0,006	0,002
Säurezahl	0,154	0,140	0,034
Verseifungszahl	0,763	0,729	0,393
Jodzahl	8,1	6,5	5,3
Schlammbildung) 125° = /100 gr.) 70 Std. O ₂	648	100	39
Hartasphalt %	0	0	0
Wassergehalt %	0	0	0

Zusammenfassung.

- 1.) In der vorliegenden Untersuchung sind die Entparaffinierungsbedingungen für verschiedene TTH - Abstreifer untersucht worden. Wenn die Hart- und Weichentparaffinierung in 2 Stufen vorgenommen wird, ist die richtige Wahl der Filtrationstemperatur für die Hartentparaffinierung von Wichtigkeit, um ein Paraffin mit über 90%iger Reinheit zu erhalten. Bei Dichloräthan als Verdünnungsmittel muß diese etwa + 5° betragen, während für Neosolvan noch 0° genügen.
- 2.) Die Schmieröle aus den verschiedenen Teeren zeigen keine wesentlichen Unterschiede bei Verwendung des gleichen Lösungsmittels zur Entparaffinierung. Der einmal beobachtete höhere V.I. eines durch Neosolvan Entparaffinierung gewonnenen Schmieröls konnte bei einer Anzahl späterer Versuche nicht wieder gefunden werden. Dagegen werden durch die Entparaffinierung mit Propanoxydationsbeständigere Öle erhalten.
- 3.) Vergleicht man das TTH - Rohöl mit den handelsüblichen Maschinenölen, so erkennt man, dass nach dem V.I. die TTH - Öle zu den qualitativ besseren Schmierölen gehören und nur im Hartasphaltgehalt und in der Schlammbildungszahl noch Unterschiede bestehen. Letztere lassen sich leicht beseitigen durch eine Refination. Bei den mit Neosolvan oder Dichloräthan entparaffinierten Ölen ist eine Schwefelsäure - Fullererderaffination nötig, um ein gebrauchsfertiges Produkt zu erhalten, während für die propanentparaffinierten Öle anscheinend bloße Fullererderaffination genügt. Sicher aber kann, falls sich die bloße Fullererderaffination als ungenügend erwies, bei den propanentparaffinierten Öl mit einem weit geringeren Säureverbrauch gerechnet werden als bei den nach anderen Entparaffinierungsverfahren gewonnenen Ölen.
- 4.) Die Antioxydationsmittel können eine Refination nicht ersetzen. Ihr wirklicher Wert läßt sich erst durch Betriebsversuche ermitteln.
- 5.) Beim Schmieren verschiedener Maschinen mit TTH - Öl konnten bis jetzt keinerlei Schwierigkeiten beobachtet werden, in einem Versuch erwies sich das TTH - Öl als oxydationsbeständiger.
- 6.) Es wurde die Menge und die Qualität der aus dem TTH - Abstreifer gewonnenen Dieselöle und auch die Kennzahlen eines unraffinierten und raffinierten TTH - Spindelöls untersucht.

Dr. Schunck, Dr. Eckschwender, Dr. Wille, Dr. Becker, Dr. Schuberth, Dipl. Ing. Karl, Dr. Ufer, Dr. Egan, Hochdr. Vers. Lu., Akten Hydr., 5 Reserve.

Höhm

Tabelle 1.

Nr. des Entparaffinier - Versuches	54 u. 56	55	57	58	59	60	62	61/63
Herkunft des Teeres	Offleben Ka 2	Offleben Ka 2	Böhlen Ka 2	" T T K u m g e p u n k t "			Vork.ll.	Hart- u. Weich- paraffin aus d. Vers. 55-56
TTH Abstreifer Destillation								
% Destillat	55	55	54		49			-
% Rückstd. a. Entparaffinierung	45	45	46		51			-
Verdünnungsmittel	Dichlor- äthan	Neosolvum	Dichlor- äthan	Dichloräthan				Dichlor- äthan.
Hartentparaffinierung:								
Verdünnungsverhältnis: Öl : Verdünnungsmittel =	1 : 3	1 : 3	1 : 3,5		1 : 4			1 : 6
Filterleistung ohne Nachblasen bezogen auf Destill.-Rückstd. kg/ m ² h	6,9	10,4	16,7	10	14,3	17,6	40 ^{x)}	21
Filtertemperatur °C	0	0	0	0	0	+ 8	+ 5	+ 5
Aus 100 kg TTH - Abstreifer kg Hartparaffin abgeschieden :	16,2	14,4	14,7	17,8	17,8	13,8	14,5	61
Reinheitsgrad in %	88	95	87	88,8	87,2	94,1	91,7	94
Stockpunkt des Paraffins °C	+ 51	-	+ 50	+ 53	+ 53	54,5	54	+ 54
Weichentparaffinierung:								
Filterleistung ohne Nachblasen bezogen auf hartentp. Rückstd. kg/ m ² h	18,1	14,2	14,3	14,3	17,9	11,2	17,6	-
Filtertemperatur °C	- 9	- 10	- 10	- 10	- 11	- 11	- 11	- 10
Aus 100 kg TTH - Abstreifer kg. Weich- paraffin abgeschieden :	3,6	3,6	4,6	6,3	9,5	12	12,8	13,5
Reinheitsgrad in %	62,3	77	56	-	57,4	54	74	78
Stockpunkt des Paraffins °C	+ 35	-	+ 34	-	29	32	43	+ 42
Gesamtparaffin:								
Aus 100 kg TTH - Abstreifer kg. Gesamt- paraffin abgeschieden :	19,8	18,0	18,9	24,1	27,3	25,8	27,3	74,5
Reinheitsgrad in %	81,5	88,0	81,5	81,5	80,3	73	82,5	91,2
Stockpunkt °C	+ 48	+ 47	+ 49	50	50	48	-	+ 52
Entparaffinierter Rückstand:								
Aus 100 kg. TTH - Abstreifer erhalten: kg entparaffinierter Rückstand	25	27	27		24,8			23
Stockpunkt °C	- 6,5	- 8	- 8		- 7			- 6
Dieselöl II + Spindelöl	14,3	19	16,6		8,8			12
	10,7	8	10,4		16,0			10,8

Es wurden für diesen Versuch 2 Kamern
der Filterpresse statt mit Filtertuch
mit Filtersteinen ausgerüstet (Bram-
gelb P 100, und dabei obige Filter -
leistung erzielt.

T a b e l l e 2.

Untersuchung der aus verschiedenen TTH - Abstreifern gewonnenen Gemische von Dieselöl II und Spindelöl.

Bezeichnung des Öls	Böhlener Teer mit Dichloräthan entparaffiniert		Deubener Teer: entparaffiniert mit		Offlebener Teer in Leuna entparaffiniert mit		Abstreifer aus "TTH -umgepumpt" von November 51 in Leuna mit Dichloräthan entparaffiniert.	Öl gewonnen bei der Umkristallisation von TTH-Paraffinen mit Dichloräthan.
	in Oppau	1. Leuna.	Dichloräthan in Leuna	Propan in Ludwigsh.	Dichloräthan	Neosolvan		
spez. Gewicht	0,877	0,876	0,876	0,868	0,895	0,881	0,905	0,905
Viscosität /20° Engl.°	2,2	1,7	1,7	2,3	2,4	2,2	1,8	1,9
Stockpunkt °C	- 10	- 10	- 9	- 6	- 7	- 6	- 8	- 7
Asphalt %	0,01	0	Sp.	Sp.	0,02	0,02	0,03	0,1
Conradsonrückstand %	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,05	0,08
Siedeanalyse								
Vacuum mm Hg	10	10	10	10	10	10	10	10
Beginn	90°	86°	51°	76°	60°	42°	58°	72°
- 100°	-	-	5	-	3	4	8	4
- 125°	-	2,0	17	4	15	7	17	13
- 150°	3,4	11,0	40	10	18	12	32	27
- 175°	30,7	44,0	80	28	29	44	79	63
- 200°	73,0	76,0	95	64	60	65	92	87
- 225°	98,6	92,5	99,5	89	88	84	99,5	97
- 250°	-	98,5	-	98	99,5	94	-	100
Schluss °C	224°	244°	212°	248°	248°	257°: 99	220°	238°

Tabelle 5.

Kennzahlen des TTH - Öls aus dem Kompressorenbau Me 7 nach verschiedenen Betriebszeiten.

		TTH - Öl Vor dem Ein- bau	TTH - Öl 1 Monat i. Betrieb 4.11.1937	TTH - Öl 2 Monate i. Betrieb 6.12.1937	TTH - Öl 13.1.1938.
spez. Gew./20°		0,914	0,898	0,909	0,915
Viscosität in Engler- graden	38°	11,8	16,8	22,5	29,6
	50°	6,2	8,7	11,3	14,5
	99°	1,7	1,9	2,1	2,5
V.I.		47,3	69,3	71,7	77,9
Stockpunkt °C		- 14	- 12	- 12	- 10
Flammpunkt °C		185	193	195	190
Wasser %		0	0	Sp.	0,2
Aschegehalt %		0,03	0,06	0,1	0,06
Hartasphalt %		0,08	0,4	0,1	0,8
Conradsontest %		0,41	0,8	1,2	1,3
Säurezahl		0,09	0,404	0,46	1,01
Verseifungszahl		0,54	1,35	1,95	2,47
Jodzahl		8,3	8,3	9,4	10,2
Schlamm bildg. i. mg/100 g 70Std. 120°C, O ₂		1600	920	1271	774
<u>Siedeanalyse:</u>	Vacuum	10 mm	10 mm	10 mm	10 mm
	Beginn	222°	202°	214°	212°
	- 225°	-	-	-	-
	- 250°	27,0	24,0	20,0	23,5
	- 275°	64,0	59,0	50,0	44,0
	- 300°	85,0	73,0	64,0	56,0
	- 325°	93,0	80,0	72,0	62,0
	- 350°	98,0	87,0	80,0	72,0
	Schluß	338°	-	-	-