

Die Entschwefelung von Gasölen

Von Dr.-Ing. K. W. SCHNEIDER und Dr. rer. nat. H. FEICHTINGER

Reichsinstitut für Erdölforschung Hannover

Zur Entschwefelung von Gasölen wurde ein Selektivraffinationsverfahren entwickelt, welches mit 98 prozentiger Flußsäure als Lösungsmittel arbeitet. Die entschwefelnde Wirkung von Flußsäure, Schwefelsäure und Kalilauge mit Kaliumisobutyrat-Zusatz gegenüber Gasölen wird verglichen. Die bei 760 Torr bis 320°C siedenden Inhaltsstoffe der untersuchten Mineralölfraktionen konnten mit Flußsäure weitgehend entschwefelt werden.

Bei der Herstellung von Treib- und Schmierstoffen aus Rohölen darf sowohl bei dem Ausgangsmaterial als auch bei den entstehenden Fertigprodukten ein gewisser Prozentsatz¹⁾ an schwefel-haltigen Verbindungen vorhanden sein, ohne daß bei der Fabrikation oder während des Verbrauches besondere Schwierigkeiten auftreten. Es ist dagegen für einige moderne katalytische Prozesse, bei denen bestimmte höhersiedende Erdölbestandteile (etwa 8–20 C-Atome in der Kohlenwasserstoff-Moleköl) zu hochwertigen Spezialprodukten verarbeitet werden, notwendig, den Schwefel im Ausgangsmaterial möglichst vollständig zu entfernen, um eine Vergiftung des Katalysators zu vermeiden. Bei der gegenwärtigen Entwicklungstendenz der Erdölindustrie, das Rohöl in steigendem Maße als Edelprodukt zur Herstellung wertvoller Erzeugnisse zu verwenden, dürfte daher der Entschwefelung von Gasölen auch in naher Zukunft immer mehr Bedeutung zukommen.

Die Schwefel-Verbindungen im Erdöl

Die grundlegenden Arbeiten über die Schwefel-Verbindungen im Erdöl wurden von Mabery²⁾ ausgeführt. In Rohölen oder thermisch schonend behandelten Ölen konnten nachgewiesen werden:

elementarer Schwefel,
Schwefelwasserstoff,
Merkaptane³⁾,
aliphatische Sulfide und
Thiophane⁴⁾.

Thiophen-Verbindungen wurden nur in geringen Spuren gefunden⁵⁾. Sie entstehen erst, wenn das Öl einer höheren Temperatur ausgesetzt wird und sind unter dieser Bedingung besonders stabil⁶⁾, während sich alle anderen Arten von Schwefel-Verbindungen bei thermischer Behandlung unter Abscheidung von elementarem Schwefel oder Schwefelwasserstoff zersetzen. Disulfide konnten in Erdölen bisher nicht nachgewiesen werden. Sie entstehen mitunter bei der Raffination der Öle durch Oxydation.

Die Vielzahl der im Erdöl oder dessen Fraktionen vorhandenen Arten von Schwefel-Verbindungen und deren unterschiedliche chemische Reaktionsfähigkeit erschweren die Entschwefelung von Ölen erheblich. Bei der Lösung des vorliegenden Problems wirkt sich ebenfalls die Verschiedenheit der Schwefel-Inhaltsstoffe in thermisch gering belasteten „straight-run“-Destillaten und temperaturmäßig stark beanspruchten Crackprodukten aus.

Methoden zur Entschwefelung

Eine umfassende Darstellung der Methoden zur Entschwefelung von Mineralölen gibt Schmelting⁷⁾. Er wählt folgende Einteilung:

A. Physikalische Verfahren

1. durch selektive Lösung
2. durch Adsorptivstoffe

B. Chemische Verfahren

1. durch Fällung oder Bindung
 - a) mit Alkalien oder Alkalimetallen
 - b) mit Erdalkalien (Brucit)
- c) mit Schwermetallen oder deren Salzen außer Blei- und Kupfersalzen
- d) mit Bleisalzen oder Blei

¹⁾ Richtlinien f. Einkauf u. Prüfung v. Schmierstoffen, 1939, 8. Aufl. Deutscher Normenausschuß.

²⁾ Ch. F. Mabery u. A. W. Smith, Amer. Chem. J. 27, 233 [1891].

³⁾ Birch u. Norris, J. Chem. Soc. Lond. 127, 848, 1934 [1925].

⁴⁾ v. Braun u. Trümpler, Chem. Berichte 43, 545 [1910].

v. Braun, Chem. Berichte 43, 3220 [1910].

Thierry, J. Chem. Soc. Lond. 127, 2756 [1925].

Novak, Petroleum 29, Nr. 2 [1933].

Teutsch, Petroleum 30, Nr. 20, 1 [1934].

⁵⁾ Charitskoff, Chem. Zbl. S. 920 [1899 II].

Edeleanu u. Filitti, Monit. Petr. România, S. 32 [1907].

⁶⁾ Faragher, Morell u. Cornew, Industr. Engng. Chem. 20, 527 [1928].

⁷⁾ F. Schmelting, Braunkohlenarchiv, S. 15/34 [1936].

- e) mit Kupfersalzen oder Kupfer
3. durch Reduktion
 - a) mit Wasserstoff
 - b) mit sonstigen Reduktionsstoffen
2. durch Oxydation
 - a) mit Luft oder Ozon
 - b) mit aktivem Sauerstoff
 - c) mit sonstigen Oxydationsstoffen
1. durch Kondensation
 - a) mit Schwefelsäure
 - b) mit Metallchloriden
 - c) mit Aldehyden
 - d) mit sonstigen Kondensationsmitteln

Der Chemismus und die physikochemischen Grundlagen der technisch wichtig gewordenen Prozesse (Laugenwäsche, Plumbit-Hypochlorit-Schwefelsäurebehandlung, Zinkchloridprozeß (Lachmann) werden eingehend von Birch⁸⁾ behandelt. Zu den einzelnen Gruppen von Verfahren kann wie folgt Stellung genommen werden:

Ein Lösungsmittel, das alle Arten von Schwefel-Verbindungen aus Erdölfraktionen restlos herauslöst, ist bisher nicht bekannt. In der Regel bleibt bei einer Raffination von Ölen mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln ein Teil der Schwefel-Verbindungen im Raffinat⁹⁾.

Adsorptiv wirkende Stoffe, die die verschiedenen Schwefelbestandteile aus Gasölen vollkommen entfernen, werden in der uns bekannten Literatur nicht genannt. Eine besondere Wirksamkeit zeigen die Adsorptionsmittel meist nur gegenüber den niedrigmolekularen Schwefel-Komponenten.

Die saure Reaktion von Schwefelwasserstoff und Merkaptanen wird bei den in der Aufstellung unter B 1 (chemische Verfahren durch Fällung und Bindung) genannten Methoden durch Verwendung von Laugen oder chemisch reagierenden Metallsalzen zur Entfernung der genannten Schwefel-Verbindungen ausgenutzt. Die bei Anwendung der aufgeführten Chemikalien entstehenden Merkaptide sind hydrolysiert. Es stellt sich den Reaktionsbedingungen entsprechend ein Gleichgewicht ein, so daß immer nur ein Teil der Merkaptane entfernt werden kann. Sulfide, Disulfide und Thiophene werden bei den in dieser Gruppe aufgezählten Verfahren nicht entfernt.

Etwas günstiger sind die Oxydationsmethoden, bei denen folgende Oxydationsreaktionen eintreten¹⁰⁾:

Merkaptane zu Disulfiden,
Disulfide zu wasserlöslichen Sulfonen;
elementarer Schwefel und Thiophene zeigen keine Reaktion.

Die vollkommenste Entschwefelung aller Öl-Schwefel-Bestandteile gelingt bei der katalytischen Hydrierung von Ölen oberhalb der Spalttemperaturen, wie sie von der I.G. Farbenindustrie A.-G. im Hochdruckverfahren ausgeführt wurde. Hierbei werden alle schwefelhaltigen Verbindungen zu Schwefelwasserstoff reduziert, der, soweit er in den Ölen gelöst bleibt, leicht durch eine Natronlaugewäsche entfernt werden kann.

Auswahl geeigneter Entschwefelungsverfahren für Gasöl

Zur Lösung des vorliegenden Problems kommen von der großen Zahl der genannten Methoden offenbar nur die Hydrierung unter Spaltbedingungen und die Anwendung von Kondensationsmitteln in Frage.

Die Reduktion der Schwefel-Verbindungen unter hohen Temperaturen und Drücken erfordert jedoch bei der technischen Durchführung einen großen apparativen Aufwand. Die Herstellung des Wasserstoffs und die Reinigung desselben von schwefel-haltigen Bestandteilen, sowie von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ist relativ

⁸⁾ S. F. Birch, Science of Petr. 3, 1708/58 [1938].

⁹⁾ Ziegenhahn, Oil and Gas J. 28, 197 [1929].

kostspielig. Die wichtigsten Apparate dieses Verfahrens sind aus Spezialmaterialien herzustellen. Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit von der Hydrierung Abstand genommen.

Bei der Benutzung der bisher in der Literatur vorgeschlagenen Kondensationsmittel entsteht stets in größerer Menge ein schlecht verwertbarer Raffinationsrückstand. Eine Regeneration des zur Entschwefelung der Öle verwendeten Stoffes ist in den meisten Fällen nicht oder nur schwierig durchführbar. Infolgedessen wird auch diese Art von Verfahren in der Praxis nur benutzt, wenn geeignete Methoden nicht zur Verfügung stehen. Nur diesem Umstand ist es zu verdanken, daß die Schwefelsäure, die in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts als Raffinationsmittel in Deutschland erstmalig zum Einsatz kam, sich bis heute behaupten konnte.

Benutzt man im Gegensatz zu den bisher für die Entschwefelung angewendeten Kondensationsmitteln jedoch die Flußsäure, so kann diese durch Abdampfen fast quantitativ wieder gewonnen werden. Der entstehende Extrakt läßt sich zu verwertbaren Produkten aufarbeiten.

Auf Grund umfangreicher Versuche, die in einem anderen Zusammenhang von den Verfassern¹⁰⁾ früher durchgeführt wurden, konnte die günstige entschwefelnde Wirkung der Flußsäure auch auf höhersiedende Mineralölfraktionen festgestellt werden. Es war daher naheliegend, dieses Raffinationsmittel zur Lösung des gegebenen Problems zu benutzen.

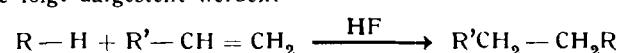
Anwendung von Fluorwasserstoff zur Entfernung schwefel-haltiger Verbindungen aus Gasölen

Die Wirkung des Fluorwasserstoffs gegenüber den verschiedenen Öl inhaltsstoffen

Je nach der Art des molekularen Aufbaues einzelner Verbindungen und der Zusammensetzung organischer Gemische können sowohl Fluorwasserstoff als auch die Flußsäure u. a. polymerisierend, alkylierend und selektiv lösend wirken.

Eine Polymerisation¹¹⁾ von Verbindungen mit olefinischer Bindung durch Fluorwasserstoff tritt außerordentlich rasch ein. Nach Literaturangaben wurden untersucht: Dipenten, Amylen, Butadien, Isopren, Styrol, Inden und Piperylen. An schwefelhaltigen ungesättigten Verbindungen wurden geprüft: Thiophen und Thionaphthen. Fluorierung findet bei der Polymerisation von Olefinen nur im untergeordneten Maße statt. Die Tendenz der Halogen-Wasserstoffe zur Anlagerung an eine olefinische Doppelbindung nimmt vom Jod- zum Chlor- und Fluorwasserstoff hin stark ab.

Die Alkylierungsreaktion¹²⁾ mit Fluorwasserstoff kann wie folgt dargestellt werden:



Bei geeigneter Durchführung der Reaktion (nicht zu hohe Temperaturen, langsames Zugeben des Olefins zu dem zu alkylierenden Körper) treten weder die Polymerisationsneigung der Olefine noch die Anlagerung von Fluorwasserstoff an ungesättigte Verbindungen wesentlich in Erscheinung.

Selektives Lösungsvermögen. Nach der z. Z. in der Literatur vertretenen Anschauung löst Fluorwasserstoff organische Verbindungen gut oder schlecht. Eine mittlere Löslichkeit, wie man sie bei den meisten anderen Lösungsmitteln antrifft, soll nicht vorkommen. So sind alle aliphatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffe praktisch unlöslich. Von den aromatischen CH-Verbindungen können bei 15° C nur etwa 3% in Lösung gebracht werden¹³⁾. Eine Änderung der Löslichkeitsverhältnisse bei Mischungen der oben genannten Kohlenwasserstoffklassen tritt offenbar nicht ein, wie H. Gottschall¹⁴⁾ an den Zweistoffgemischen Benzol- n- Heptan, Isooctan und Methylcyclohexan nachweisen konnte. Folgende Regel für das selektive Lösungsvermögen wurde aufgestellt¹³⁾: Alle Verbindungen, die ein aktives Additionszentrum z. B. ein Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffatom in irgendeiner Bindungsform in der Moleköl haben, werden von

¹⁰⁾ H. Feichtinger, Diss. T. H. Berlin 1943.

K. W. Schneider u. H. Gottschall, z. Z. noch nicht veröffentlicht.

¹¹⁾ K. Wichterl, diese Zeitschr. A., 56, 333 [1943].

¹²⁾ I. H. Simons u. S. Archer, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2952 [1938].

K. Fredenhagen, Z. physik. Chemie A, 164, 190 [1933], 176 [1933].

¹³⁾ W. Klatt, Z. anorg. Chemie 232, 393 [1934].

¹⁴⁾ H. Gottschall, Diss. T. H. Hannover 1945.

Fluorwasserstoff besonders leicht gelöst. Durch Anlagerung tritt eine Komplexbildung nach Art der Oxonium- oder Ammoniumsalze ein. Sind in den genannten besonders anlagerungsfähigen Verbindungen negative Substituenten vorhanden, so wird die Löslichkeit herabgesetzt.

Auf Grund dieser Erkenntnis war eine gute selektive Löslichkeit des Fluorwasserstoffs gegenüber fast allen im Gasöl vorhandenen Schwefel-Verbindungen zu erwarten und sollte bei der Klärung des vorliegenden Problems ausgenutzt werden. Ob jedoch das Lösungsvermögen gegenüber einheitlichen Körpern auch bei kompliziert zusammengesetzten Vielstoffgemischen — wie es z. B. das Gasöl darstellt — sich in der gleichen Weise auswirkt, konnte nur durch Versuche festgestellt werden. Nach Angaben von W. Klatt wurden bisher nur folgende leichtsiedende Schwefel-Verbindungen auf ihre Löslichkeit in Fluorwasserstoff überprüft:

Athylmefkantan, Äthylsulfid, Thiophenol, Thiophen, Thionapthen. Die oben angeführte Regel wird auch in diesen Fällen bestätigt. Die beiden erstgenannten Stoffe lösen sich gut, Thiophenol infolge des negativierenden Benzolkernes schlecht, Thiophen reagiert heftig mit Fluorwasserstoff und geht in ein rötliches, unlösliches Produkt über. Thionapthen polymerisiert langsam.

Aus diesen Ergebnissen dürfen jedoch nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf das Verhalten von höhersiedenden schwefelhaltigen Inhaltsstoffen von Erdölen gezogen werden, da bekannt ist, daß bei Vergrößerung des Mengenverhältnisses $\frac{C + H}{S}$ in den Verbindungen einer homologen Reihe die Wirkung des Schwefelatoms immer mehr zurücktritt. Es wurden darum von uns folgende im Siedebereich der Gasöle liegende Schwefel-Verbindungen auf ihre Löslichkeit in dem bei den späteren Versuchen zur Anwendung kommenden 98%igen Fluorwasserstoff unter Verwendung von Dekalin als Lösungsmittel untersucht: Diisoamylsulfid, Diisoamyl-disulfid, m, m'-Ditolyl-Disulfid. Die ersten beiden Substanzen werden relativ gut herausgelöst, die letzteren polymerisiert unter Ausscheidung eines rötlichen Produktes¹⁵⁾.

Vergleich der Wirkungsweise verschiedener Kondensationsmittel

Vergleicht man die für die Entschwefelung vorgeschlagenen Kondensationsmittel, so kann man feststellen, daß sich Schwefelsäure und Fluorwasserstoff in ihrer polymerisierenden, alkylierenden und dehydratisierenden Wirkung ähneln. Die Schwefelsäure wirkt jedoch zusätzlich sulfonierend und oxydierend. Die Oxydation wirkt sich insofern nachteilig aus, als die Merkaptane in Disulfide überführt werden. Diese lösen sich nicht in Schwefelsäure und verbleiben im Öl¹⁶⁾. Durch die Sulfonierung entstehen meist größere Mengen an Säureteeren, dagegen findet eine Fluorierung der Aromaten, Paraffine und Naphthene nicht statt.

Bei der Gegenüberstellung der Metallhalogenide und Fluorwasserstoff in bezug auf ihre Wirkung gegenüber Kohlenwasserstoffen muß hervorgehoben werden, daß letzterer keine Kupplung aromatischer Ringe und nur in Ausnahmefällen eine Isomerisierung aliphatischer Seitenketten bewirkt¹¹⁾.

Der Fluorwasserstoff bietet also durch die Art seines Einwirkens auf die verschiedenen Inhaltsstoffe von Ölfraktionen gegenüber den anderen Kondensationsmitteln gewisse Vorteile. Die gleiche Feststellung ist bei dem Vergleich der physikalischen Daten verschiedener Kondensationsmittel¹⁷⁾, wie sie in Tabelle 1 zusammengestellt sind, zu treffen.

Tabelle 1. Physikalische Daten verschiedener Kondensationsmittel

Mol.-Gew.	Erstar- rungs- punkt °C	Siede- punkt °C	molare Verdampfungs- wärme kcal	molare Reak- tions- wärme mit Wasser kcal	Dichte g/cm³
HF	20	-83	19,4	6,03	11,56
H₂SO₄	98,1	10,5	12,0	17,80 bei 18° C	1,0 bei 0° C 1,834 bei 20° C
H₂SO₄ · H₂O	116,1	8,62	290		1,842 bei 15° C
AlCl₃	133,3	194	183	27,5	2,44 bei 25° C
BF₃	67,8	-127	-101	...	24,00
Flußsäure hat eine sehr niedrige Oberflächenspannung und geringe Viskosität					

Bei Reaktionen mit Fluorwasserstoff ist die gewichts- oder volumenmäßig benötigte Menge der Säure infolge ihres niedrigen Molekulargewichtes sehr klein. Der Erstarrungspunkt liegt so

¹⁴⁾ Die Ergebnisse werden gesondert veröffentlicht.

¹⁵⁾ S. F. Birch, Science of Petr. 3, 1737 [1938].

¹⁶⁾ J. H. Simons, Industr. Engng. Chem., ind. Edit. 32, 178 [1940].

niedrig, daß bei keinem technischen Prozeß mit einem Festwerden des Fluorwasserstoffes gerechnet werden muß. Der niedrige Siedepunkt erlaubt es, Fluorwasserstoff je nach Wunsch im flüssigen oder dampfförmigen Zustand zu benutzen.

Bei Zimmertemperatur kann drucklos gearbeitet werden. Die Schwierigkeiten, die bei der technischen Anwendung von hygro-skopischen Salzen wie z. B. bei Aluminiumchlorid auftreten, fallen bei der Flußsäure fort. Die Verdampfungswärme ist relativ niedrig. Sofern es nötig ist, Wasser während irgendeiner Reaktion zuzufügen, ist die hierbei entstehende Wärme verhältnismäßig klein. Die niedrige Viskosität erlaubt es, geringere Rohrdurchmesser als bei der Schwefelsäure anzuwenden.

Die Möglichkeit einer großtechnischen Anwendung wurde in den letzten Jahren in Amerika dadurch bewiesen, daß Fluorwasserstoff in industriellem Maßstab als Alkylierungskatalysator zur Herstellung hochklopfester isoparaffinischer Flugkraftstoffe Verwendung fand. Korrosionen traten bei Verwendung von chrom-, molybdän- und nickelhaltigen Stählen, Monelmetall, Schmiedeeisen, reinem Nickel¹⁷), Kohlenstoffsteinen, Sinterkorund¹⁸) und kohlenstoffarmem Stahl¹⁹) nicht ein. Betriebliche Zwischenfälle führten zu keinerlei ernsten Schädigungen, wenn die durch Fluorwasserstoff aufgetretenen Hautverbrennungen sofort mit einer Calcium- oder Magnesiumhydroxyd-Lösung gewaschen und bei schweren Verbrennungen anschließend mit Calcium-Sandoz subkutan gespritzt oder eine Glycerin-Magnesiumoxyd-Paste aufgelegt wurde.

Die Entschwefelung von Gasölen mit Fluorwasserstoff

Für die Versuche wurden folgende Ausgangöle benutzt, deren wichtigsten Kennzahlen in Tabelle 2 eingetragen sind:

A. Erdölprodukte:

1. Straight-run-Gasöl (Raffinerie Misburg/Hannover)
 2. Crack-Gasöl („ , „ , „)
 3. Etzeler Rohbenzin (Mineralölwerke Peine)

B. Ölschieferdestillate:

- ## 1. Straight-run-Gasöl (Balingen/Baden)

Diese Probe wurde wegen ihres extrem hohen Schwefelwertes für die vorliegende Untersuchung gewählt.

Tabelle 2. Wichtigste Kennzahlen der Ausgangsöle

Erdölprodukte					Ölschiefer-destillat
	Straight-run-Öl	Cracköl	Etzeler	Rohbenzin	Schieferöl
Dichte 20° C.....	0,8422	0,8927		0,794	0,8970
Schwefel-Gehalt Gew.-% nach Grote-Krekeler ...	0,23	1,01		3,11	3,85
			Siedeanalyse nach Engler-Ubbelohde		
			Vol.-% Temp. °C	Temp. °C	Teimp. °C
Siedebeginn	225	210		56	185
	5	227	233	76	213
	15	238	240	88	219
	25	245	242	100	234
	35	254	246	112	250
	45	264	249	133	258
	55	275	254	147	270
	65	290	260	160	282
	75	304	270	179	297
	85	322	283	216	330
	95	350	315	256	337

Alle Ausgangsöle wurden mit 98%iger Flußsäure behandelt, die Gasöle zum Vergleich mit 98%iger Schwefelsäure. Ein Teil der Raffinate wurde mit Bleicherde nachbehandelt. Die Erdölgasöle wurden zu Vergleichszwecken mit der in der Raffinationstechnik üblichen Kalilauge unter Zusatz von Kaliumisobutyrat — zwecks Erhöhung der Löslichkeit von Merkaptanen in der wässrigen Phase — raffiniert²⁰). Dieses Verfahren wurde bei Benzinen erfolgreich angewandt²¹). Für die Durchführung der Arbeiten wurde die in Bild 1 gezeigte Apparatur benutzt¹⁵). Aus der Skizze sind alle Einzelheiten ersichtlich.

In den Ölablau ist eine mit in Schwefel eingekitteten Platin-Stiften ausgestattete Meßzelle vorgesehen. Diese wird als Widerstand in eine Wheatstonesche Brückenschaltung eingebaut. Als Nullinstrument dient ein Telephonhörer, als Stromquelle benutzt man Wechselstrom. Diese Meßeinrichtung gestattet die Feststellung der Trennschicht zwischen Raffinat und Extrakt auf folgende Weise:

Nach Ablauf der für die Versuche festgesetzten Reaktionsdauer wird der Rührer abgestellt. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere wenig, die untere viel Flußsäure enthält. Die elektrischen Leitfähigkeiten beider Schichten sind stark unterschiedlich. Die im unteren Teil befindliche Extraktlösung wird in die Meßkammer abgelassen; im Telefonhörer ein Tonminimum eingestellt. Passiert beim Auslaufen des Öl-Flußsäure-Gemisches aus dem Reaktionsgefäß die Trennschicht die Platin-Stifte, so tritt im gleichen Augenblick durch die sprunghafte Änderung des elektrischen Widerstandes in der Flüssigkeit ein deutlich hörbarer Ton im Kopfhörer auf.

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung der Raffinationsprodukte

Bei den Untersuchungen mit Flußsäure wurde die Versuchsdauer auf Grund früherer Erfahrungen auf 85 min, die Temperatur mit 20° C festgelegt. 70 min wurde gerührt. Nach dieser Zeit traten keine wesentlichen Veränderungen in der Zusammensetzung und der Ausbeute des Raffinates und Extraktes ein. Die Absitzzeit betrug 15 min. Zwecks Festlegung des notwendigen Öl-Säure-Verhältnisses wurden die in Tabelle 3 ausgewerteten Vorversuche angestellt.

Tabelle 3. Versuchsergebnisse bei der Behandlung von Crack-Gasöl mit Flußsäure bei verschiedenem Öl-Säure-Verhältnis
Versuchsdauer 85 min. Temp. 20 °C

Versuch	1	2	3
Verhältnis Öl : Säure	10 : 1	5 : 1	1 : 1
Ausbeute an Raffinat in Gew.-%	87,9	76,7	74,8
„ „ Verlust in Gew.-%	9,5	13,8	22,0
Waschverlust in Gew.-%	2,5	9,5	3,2
Schwefel-Gehalt des Raffinates in Gew.-%	1,01	0,83	0,28

Geringe Säremengen entfernen nur einen kleinen Prozentsatz an Schwefel-Verbindungen. Für alle Untersuchungen mit Flußsäure wurde darum das Öl-Säureverhältnis 1:1 gewählt.

Um den Einfluß einer stufenweisen Raffination zu untersuchen, wurde das Crack-Gasöl und das nach der ersten und zweiten Behandlung anfallende Raffinat noch einmal mit Flußsäure unter den festgelegten Bedingungen behandelt. Tabelle 4 gibt eine vergleichende Übersicht der drei aufeinanderfolgenden Raffinationen des Gasöles. Die Ergebnisse zeigen die gute Reproduzierbarkeit der Versuche (s. Tab. 3 Versuch 3 und Tab. 4 Versuch 4).

Tabelle 4. Ergebnisse der dreistufigen Raffination von Crack-Gasöl mit Flußsäure-Ol-Säure-Verhältnis 1 : 1, Versuchsdauer 85 min, Temp. 20° C¹
 Alle Ausbeuten beziehen sich auf die Ausgangsmenge.

Versuch	4	5	6
Verhältnis Öl : Säure	1. Raffination 1 : 1	2. Raffination 1 : 1	3. Raffination 1 : 1
Ausbeute an Raffinat in Gew.-%	74,2	70,6	66,7
Ausbeute an Extrakt in Gew.-%	22,5	23,4	24,9
Waschverlust in Gew.-%	3,3	6,0	8,4
S-Gehalt des Raffinates	0,28	0,27	0,22

Der Schwefel-Gehalt nimmt bei der stufenweisen Raffination nur unbedeutend ab. Bei den folgenden Untersuchungen wurde darum das Öl jeweils nur einmal raffiniert.

¹⁸⁾ Ritter, Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe, Springer-Verlag, Wien 1944.

¹⁹⁾ W. S. Calcott, J. M. Tinker u. V. Weinmayer, J. Amer. chem. Soc. 61, 949 [1939].
²⁰⁾ J. E. Borden, Oil and Gas J., 38, No. 26, 55 [1940]. A KUNSTSTOFFERÖL aus Katalyse-

³⁰) L. E. Border, Oil and Gas J. 39, Nr. 26, 55 [1940]; A. Klinkenberg, Öl u. Kohle 35, 709 [1939].

¹¹) D. L. Yabroff, Industr. Engng. Chem. ind. Edit. 32, 257 [1940].

Die Aufarbeitung der bei den Versuchen anfallenden Raffinat- und Extrakt-Lösung geschah wie folgt:

Die Extrakt-Lösung wurde in eine Destillationsblase aus Stahl abgefüllt, und die Flüssäure durch Verdampfen entfernt; anschließend der Destillationsrückstand in 80°C warmem Wasser aufgenommen, darauf mit 5%iger Natronlauge und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 120°C getrocknet.

Die nur wenig Flüssäure enthaltende Raffinat-Lösung wurde in einem Kupferbecher aufgefangen, stark mit Wasser verdünnt und bis zur Neutralität mit 1%iger Natronlauge und Wasser gewaschen, anschließend über geglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Für die Schwefelsäure-Behandlung des Gasöls wurden folgende Bedingungen gewählt²⁰⁾: Reaktionsdauer 85 min, Temp. 20°C, Öl-Säure-Verhältnis 1:1; die große Säuremenge war nötig, um die gewünschte weitgehende Entschwefelung der Öle durchzuführen. Raffinat- und Extrakt-Lösung wurden in der beschriebenen Apparatur getrennt. Die Raffinat-Lösung mit Wasser versetzt, mit heißer Natronlauge und Wasser nachgewaschen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Bei der Bleicherde-Nachbehandlung wurde das Raffinat mit 8% Terrana versetzt und 2 Std. bei 105°C unter Röhren im Glaskolben behandelt. Anschließend wurde die Erde abfiltriert.

Die Raffination mit Kalilauge wurde wie folgt durchgeführt: Bei 20°C wurde das Öl dreimal mit 27,0 Gew.-%iger Kalilauge, der 30,3 Gew.-% Kaliumisobutyrat²⁰⁾ zugesetzt waren, behandelt. Das Raffinat mit Wasser nachgewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Um die entschwefelnde Wirkung der Säuren und der Kalilauge auf verschiedene engeschnittene Fraktionen beobachten zu können, wurden jeweils 300 cm³ der Ausgangsöle und ihrer Raffinate in einer Normalkolonne bei 70 Torr rektifiziert. Die Fraktionen wurden von 10 zu 10°C abgenommen und der Schwefelgehalt bestimmt. (Kolonne: wirksame Höhe 600 mm, innerer Durchmesser 24 mm, Füllung Braunschweiger V2A-Drahtwundeln von 2 mm Dmr. und Höhe, Rücklaufverhältnis etwa 1:10).

Meßergebnisse

Die wichtigsten Untersuchungsergebnisse sind in den Bildern 2 bis 4 und in der Tabelle 5 niedergelegt. Der Schwefel-Gehalt der

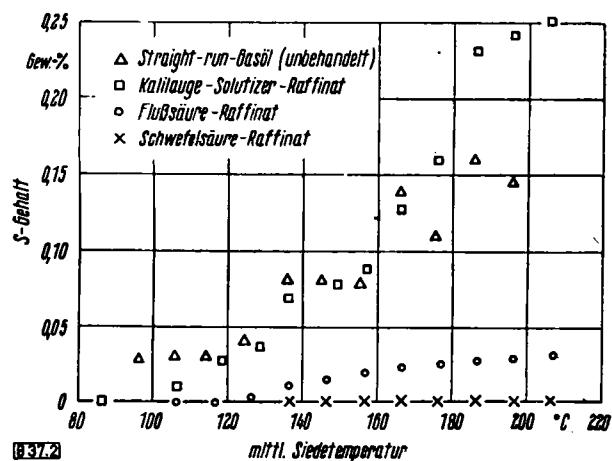


Bild 2

Entschwefelnde Wirkung der Kalilauge, Schwefelsäure und Flüssäure auf ein Straight-run-Gasöl (Erdölprovenienz) in Abhängigkeit von der mittleren Siedetemperatur der Fraktionen bei 70 Torr

²⁰⁾ J. C. Morell u. G. Egloff, Oil and Gas J., 32, Nr. 45, 51 [1934].

Tabelle 5. Ausbeuten und Schwefel-Gehalte der Behandlungsprodukte von Gasölen mit Flüssäure und Schwefelsäure in Gew.-%. Bei den Ausbeuten sind die Prozentzahlen auf das Ausgangsöl bezogen.

Raffinationsmittel	Flüssäure			Schwefelsäure			Flüssäure und Nachbehandlung der Raffinate mit Bleicherde			Schwefelsäure und Nachbehandlung der Raffinate mit Bleicherde		
	Straight-run	Cracköl	Schieferöl	Straight-run	Cracköl	Schieferöl	Cracköl	Schieferöl	Straight-run	Cracköl	Schieferöl	
behandeltes Gasöl												
Raffinat	87,4	74,2	44,0	77,9	38,0	42,7	65,2	39,9	72,3	35,0	38,7	
Extrakt	9,7	22,5	53,1	16,5	44,0	48,7	22,5	53,1	16,5	44,0	48,7	
Verlust	2,8	3,3	2,9	5,6	18,0*	8,6	12,3	7,0	11,2	21,0	12,6	
Raffinat bis 300°C bei 760 Torr	66,4	57,3	28,6	50,2	29,7	27,9	—	—	—	—	—	
Raffinat über 300°C siedend	21,1	16,9	15,4	27,7	8,3	14,8	—	—	—	—	—	
Schwefelgehalt in Gew.-%												
Ausgangsöl	0,23	1,01	3,85	0,23	1,01	3,85	0,28	0,94	0,02	0,34	1,87	
Raffinat bis 300°C bei 760 Torr	0,12	0,28	0,94	0,02	0,34	1,87	0,24	0,87	0,00	0,24	1,55	
Raffinat über 300°C (berechnet)	0,02	0,01	0,41	0,00	0,02	0,50	—	—	0,00	—	—	
*) Hohe Verluste durch Emulsionsbildung beim Waschen.	0,44	1,19	1,93	0,06	1,48	4,45	—	—	0,00	—	—	

bei der Rektifikation der Öle gewonnenen Fraktionen wurde in den Bildern in Gew.-% gegen das arithmetische Mittel der Fraktionsgrenzen in °C aufgetragen.

Straight-run-Gasöl. Betrachtet man in Bild 2 die Meßpunkte des unbehandelten Straight-run-Gasöles, so stellt man fest, daß mit steigender Siedetemperatur in fast allen Fraktionen der Schwefel-Gehalt größer wird. Infolge der guten Trennwirkung der Normalkolonne kann gezeigt werden, daß der Schwefel-Gehalt bei aufeinanderfolgenden Fraktionen nicht immer zunimmt. Die Unterschiede in der prozentualen Schwefel-Menge der einzelnen Schnitte sind z. T. recht erheblich. Die entschwefelnde Wirkung der Kalilauge mit „Solutizer“ (Kaliumisobutyrat) beschränkt sich auf die bis 110°C bei 70 Torr siedenden Inhaltsstoffe des Öles, während der Schwefel-Gehalt in höhersiedenden Fraktionen gegenüber dem Ausgangsöl ansteigt. Im Gegensatz hierzu nimmt der prozentuale Gehalt an Schwefel nach der Flüssäure-Behandlung im gesamten Raffinat erheblich ab. Die Schwefelsäure entfernt bei dem vorliegenden Straight-run-Gasöl die schwefel-haltigen Inhaltsstoffe vollkommen.

Crack-Gasöl. Bild 3 zeigt, daß die Kalilauge trotz des Kaliumisobutyrat-Zusatzes auf die Entschwefelung des Spaltproduktes keinen Einfluß hat. Während die Flüss- und Schwefelsäure die bei 70 Torr bis 180°C siedenden Schwefel-Inhaltsstoffe bis auf 0,01 Gew.-% entfernen.

Schieferöldestillat. Der Schwefel-Gehalt in den Fraktionen des Ausgangsöles zeigt starke Unterschiede (Bild 4). Die entschwefelnde Wirkung der verwendeten Säuren ist sehr gut. Der Schwefel-Gehalt kann in der bis 150°C bei 70 Torr übergehenden Fraktion auf etwa 0,2 Gew.-% reduziert werden (entspricht 236° bei 760 Torr).

Bei den höhersiedenden Fraktionen ist die Flüssäure in ihrer entschwefelnden Wirkung der Schwefelsäure überlegen. Die Raffinationswirkung beider Säuren genügt, sofern das Schieferöldestillat als Treibstoff im Dieselmotor eingesetzt wird. Tabelle 5.

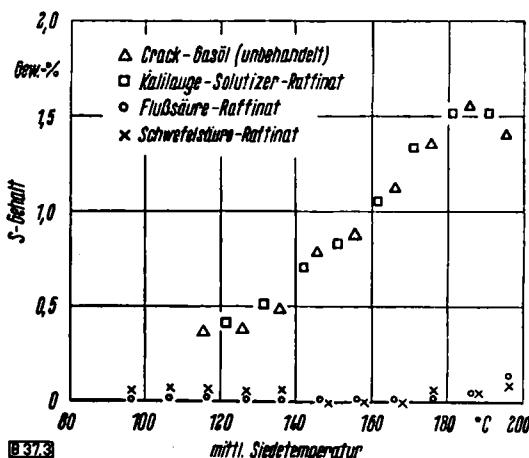


Bild 3

Entschwefelnde Wirkung der Kalilauge, Schwefelsäure und Flüssäure auf ein Crack-Gasöl aus Erdöl in Abhängigkeit von der mittleren Siedetemperatur der Fraktionen bei 70 Torr

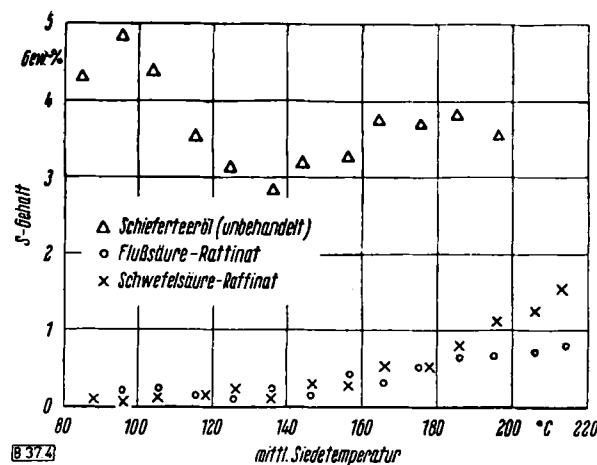


Bild 4

Entschwefelnde Wirkung der Schwefelsäure und Flußsäure auf ein Schieferöldestillat in Abhängigkeit von der mittleren Siedetemperatur der Fraktionen bei 70 Torr

In der Tabelle 5 wurden die Ausbeuten und Schwefel-Gehalte der bei den Raffinationen mit Fluß- und Schwefelsäure gewonnenen Produkte zusammengefaßt. Darüber hinaus wird der Einfluß einer Bleicherde-Nachbehandlung der Raffinate auf den Schwefel-Gehalt aufgezeigt.

Folgerungen

Aus den Versuchsergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Fluß- und Schwefelsäure zeigen eine gute entschwefelnde Wirkung. Eine Nachbehandlung mit Bleicherde bewirkt nur eine geringe Abnahme der schwefel-enthaltenden Inhaltsstoffe. Die Flußsäure ist der Schwefelsäure als Raffinationsmittel für Gasöle aus folgenden Gründen überlegen:

1. Die Raffinationsausbeuten liegen wesentlich höher.
2. Die Entschwefelung ist bei den untersuchten Crack- und Schieferölen etwas günstiger.
3. Die Flußsäure kann bei 19,5°C abdestilliert und wieder-gewonnen werden.
4. Das Raffinat enthält keine Fluor-Verbindungen, die höhersiedenden Fraktionen sind als Schmieröl verwendbar.
5. Der Extrakt enthält auch nur unbedeutende Mengen an Fluor (~0,01 Gew.-%). Er läßt sich entgegen dem Schwefelsäureteer in einfacher Weise zu gebrauchsfähigen Produkten weiter aufarbeiten.
6. Beim Nachwaschen der Raffinate mit Natronlauge tritt keine Emulsionsbildung auf.

Die Bilder 2 und 3 zeigen, daß die bis etwa 180°C bei 70 Torr (entspricht etwa 300°C bei 760 Torr) siedenden Inhaltsstoffe der Säureraffinate je nach dem Ausgangsöl einen Schwefel-Gehalt unter 0,04 Gew.-% haben.

Bei den niedrigsiedenden Fraktionen tritt also die erwünschte weitgehende Entschwefelung ein. Bei den höhersiedenden Fraktionen des Raffinates steigt der Schwefel-Gehalt an. Es wurde vermutet, daß die Ursache der geringer werdenden Selektivität der Flußsäure gegenüber den höhersiedenden Schwefel-Inhaltsstoffen des Gasöles z. T. auf eine Löslichkeitsbeeinflussung durch die leichtsiedenden Ölanteile zurückzuführen wäre. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Crackgasöl in einer gewöhnlichen Blasendestillation bei 10 Torr bis 120°C getoppt (entspricht bei 760 Torr etwa 270°C) und in der gleichen Weise wie die anderen Öle mit Flußsäure behandelt.

Entgegen der Vermutung traten beim Topprückstand keine wesentlichen Veränderungen in der entschwefelnden Wirkung der Flußsäure ein. Der Versuch zeigte, daß die Flußsäure offenbar gegenüber den Schwefel-Inhaltsstoffen von Gasölen eine von *ter Meulen* als Leicht-schwer-Selektivität²³⁾ gekennzeichnete Wirkung zeigt. Bei einer bestimmten Molekellgröße der Schwefel-Verbindungen wird die selektive Löslichkeit der Flußsäure wesentlich geringer.

Flußsäureextrakt des Crackgasöles

Der gewaschene, neutralisierte und getrocknete Extrakt stellt eine sirupartige Masse dar, dessen Flammpunkt i. o. T. bei 131°C

und dessen Brennpunkt i. o. T. bei 154°C liegt. Zwecks genauer Charakterisierung wurde der Extrakt bei 10 Torr destilliert; zwei Fraktionen wurden abgenommen und deren wichtigste analytische Daten zusammen mit denen des Extraktes in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6. Analytische Daten des Flußsäure-Extraktes und dessen Aufarbeitungsprodukte

	Temp. b. 10 Torr	Ausbeute Gew.-%	Dichte Gew.-%	S-Gehalt Gew.-%	Asche Gew.-%	Jodzahl	Stockp. °C	Viskosität °E.
Extrakt	100	1,0214	3,35	0,9	—	0	50°C	29,4
Fraktion I 110—210°	33,5	0,9635	4,17	0,0	25	-67	80°C	4,94
							20°C	1,47
							50°C	1,21
Fraktion II 210—260°	18,1	1,0237	3,38	0,0	21	+11	50°C	42,0
Rückstand	48,4	—	2,84	2,84	14	—	80°C	4,9

Die Öle der Fraktionen I und II sind als Standöle zur Herstellung von Kitten und zum Ansetzen von Farben gut zu gebrauchen. Sie zeigen eine starke Neigung zur Verharzung. Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß sowohl die Zähigkeit des Extraktes als auch im besonderen Maße die Viskosität der Fraktion II nach 10wöchiger Lagerung ansteigt. Die Proben wurden in hellen mit Korkstopfen verschlossenen Glasflaschen bei Tageslicht aufbewahrt.

Tabelle 7. Viskositäten des Flußsäure-Extraktes aus Crack-Gasöl und der daraus gewonnenen Fraktionen am Tage der Herstellung und nach 10wöchiger Lagerung

	Viskosität °E 50°C 80°C	
	Extrakt	Fraktion I
	24. 4. 47 2. 7. 47	24. 4. 47 2. 7. 47
	29,4 34,2	1,21 1,28
		1,00 1,02
	24. 4. 47 2. 7. 47	24. 4. 47 2. 7. 47
	42,0 75,4	4,9 6,42

Vom Destillationsrückstand wurden folgende weiteren Daten bestimmt:

Fließpunkt	85°C
Tropfpunkt nach Ubbelohde	95°C
Penetration bei 50°C	2,5°
Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow	83,2°C

Auf Grund der guten Ergebnisse bei der Gasölentschwefelung mit Flußsäure wurde das besonders schwefel-haltige Etzeler Rohbenzin unter den festgelegten Versuchsbedingungen behandelt, Tabelle 8. (Analyse des Rohproduktes s. Tabelle 2.)

Tabelle 8. Ausbeuten und Schwefel-Gehalt bei der Raffination von Etzeler Rohbenzin mit Flußsäure (Gew.-%)

	Ausbeuten	Schwefel-Gehalt
Rohbenzin	100,0	3,11
Raffinat	72,8	0,15
Extrakt	25,6	11,70
Waschverlust ...	1,6	—

Da das Rohbenzin ein Siedende von 256°C hatte, wurden sowohl das Ausgangsmaterial als auch das Flußsäureraffinat bei Normaldruck in einer Widmerkolonne bis 200°C abgetoppt, Ausbeuten und Schwefel-Gehalte vom Destillat und Rückstand bestimmt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 9.

Tabelle 9. Ausbeuten und Schwefel-Gehalte der destillativen Aufarbeitung von Etzeler Rohbenzin und des Flußsäure-Raffinates
Die Ausbeuten in Gew.-% beziehen sich auf das Ausgangsprodukt

	Ausbeuten in Gew.-%		Schwefel-Gehalt in Gew.-%	
	Rohbenzin	Raffinat	Rohbenzin	Raffinat
Toppdestillat bis 200°C	76,4	60,6	2,5	0,01
Destillationsrückstand	21,6	11,8	7,0	0,73
Verlust	2,0	0,4	—	—

Die Ergebnisse zeigen, daß die Flußsäure auch den Benzin-kohlenwasserstoffen gegenüber ein gutes Entschwefelungsmittel ist.

Zusammenfassung

Es bestand die Aufgabe, Gasöle weitgehend zu entschwefeln. Eine Betrachtung der technisch üblichen Methoden zeigt, daß sich hierfür Kondensationsmittel besonders gut eignen. Neben der bekannten Schwefelsäure wird Flußsäure als Entschwefelungsmittel verwendet. Vergleicht man beide Raffinationsmittel, so ergeben sich bei der Flußsäure folgende Vorteile:

Die Raffinationsausbeuten und die entschwefelnde Wirkung sind besser. Der Flußsäureextrakt läßt sich entgegen dem Schwefelsäureteer zu verwertbaren Produkten aufarbeiten und stellt somit kein Abfallprodukt dar. Die Flußsäure läßt sich durch Redestillation wieder gewinnen.

Eingeg. 28. Aug. 1947 [B 37]

²³⁾ J. Inst. Petr. Techn. 29, 237 [1943]; Öl und Kohle, 40 733 [1944].