

Bericht Dr. Külbel

Nr. 110 vom 25.9.39.

Zusammenfassung auf Seite 12!

Über die Kaltebeständigkeit unserer Mischdieselmotorkraftstoffe.

Das Kaltverhalten von Mischdieselmotorkraftstoffen hängt in der Hauptsache von folgenden Faktoren ab:

- 1) Kaltverhalten des Kogasins, abhängig von
 - a) Siedelage,
 - b) Katalysator.
- 2) Kaltverhalten des Teeröles, abhängig von
 - a) Herkunft und Zusammensetzung,
 - b) Siedelage,
 - c) Abkühlungsgrad,
 - d) Reinheitsgrad.
- 3) Reinheitsgrad des Mischkraftstoffes.
- 4) Mischungsverhältnis Kogasin zu Teeröl.

Die Vielzahl dieser Funktionen läßt schon erkennen, daß es außerordentlich schwierig ist, hier klare Zusammenhänge zu erkennen und daraus für die Praxis und Betrieb einheitliche und für jeden Fall und jeden Stoffgültige Verfahrensmaßnahmen anzugeben. Erschwerend kommt noch der Umstand hinzu, daß - neben dem an und für sich schon schwierig zu beherrschenden Gebiet der Kristallisation von Gemischen - das Teeröl als ein unentwirrbares Gemenge unzähliger Verbindungen ein sehr uneinheitlicher Rohstoff ist, der je nach der Herstellung, der Ausgangskohle, der Fraktionierung und Abkühlung in der Zusammensetzung außerordentlich schwankt. Die Anforderungen, die an das Kaltverhalten von Dieselmotorkraftstoffen gestellt werden, sind nicht einheitlich, der von Heereswaffenamt dem-

nächst geforderte Stockpunkt soll nicht über -18° liegen. Vorläufig wird gefordert, daß der Kraftstoff bei -10° noch flüssig sein soll, der Stockpunkt darf nicht über -15° liegen. Diese Bedingungen können wir im allgemeinen erfüllen, falls keine Betriebsschwierigkeiten in der Teerölsankühlung vorliegen. Die letztgenannten Kältevorschriften des Heereswaffenamtes sind aber als sehr locker anzusehen, da man im Winter evtl. mit tieferen Temperaturen als -10° rechnen muß, wie die Erfahrungen des vergangenen Winter gezeigt haben, wo auch die meisten ausländischen, insbesondere paraffinbasischen Kraftstoffe versagt haben.

Im folgenden sind nun Erfahrungen und Versuche zusammengefaßt, die sich mit Ursachen des schlechten Kälteverhaltens und Möglichkeiten der Verbesserung befassen.

Kogasin II und Teeröl sind für sich allein beide nicht kältebeständig, ihr Ausscheidungspunkt liegt um 0°C , erst das Gemisch beider Öle hat einen Ausscheidungspunkt, der etwa 10° tiefer liegt. Dieser Effekt der gegenseitigen Gefrierpunktserniedrigung ist je nach dem Mischungsverhältnis, dem Reinheitsgrad und der Art des verwendeten Teeröles verschieden, so daß auch durch diese Erscheinungen die Übersicht sehr erschwert wird.

Am einfachsten ist noch zu übersehen der Einfluß des Kogasins II. Durch Entparaffinieren der Fraktion $200 - 320^{\circ}$ mit Aceton, Abkühlen auf -10° und Absaugen des ausgefallten Paraffins in einer Menge von etwa 30%, läßt sich ein Kogasin erhalten, dessen Ausscheidungspunkt unterhalb -15° liegt. Ein demartig entparaffiniertes Kogasin übt

dem keinen Einfluß auf die Kälteeigenschaften von Mischkraftstoffen aus. Ein Mischkraftstoff aus 50 Teilen Kogasin 200-305° und einem gut gekühlten Waschöl (Weidrich) ergibt einen Ausflockungspunkt von -10°, bei Anwendung von entparaffiniertem Kogasin liegt der Ausflockungspunkt bei -10°. Hier tritt also der Einfluß des Paraffingehaltes deutlich in Erscheinung. Man ist das in den meisten Betrieben anfallende Teeröl nicht so kaltebeständig, wie das oben genannte Waschöl, so daß der Paraffingehalt des Kogasins in manchen Fällen nur sehr wenig, in manchen Fällen die Kaltebeständigkeit des Mischkraftstoffes überhaupt nicht beeinflußt. So zeigt ein Kraftstoff aus einem Mischdestillat Waschöl-Schweröl (Rheinpreußen) mit normalen Kogasin 200-300° einen Flockpunkt von -9°, mit entparaffiniertem Kogasin von -10°. Der Einfluß des Paraffingehaltes ist also hier vollkommen überdeckt von dem Kristallisationsvermögen des angewandten Teeröles. Hieraus geht schon hervor, daß die Kaltebeständigkeit des Kogasin nur soweit anzustreben ist, daß der Einfluß des Paraffingehaltes hinter der durchschnittlichen Kaltebeständigkeit der angewandten Teeröle zurücktritt. In dem Maße wie die Kaltebeständigkeit der Teeröle verbessert wird, muß dann auch die des Kogasin erhöht werden, d.h. die Kälteeigenschaften beider Produkte müssen einander angeglichen werden, die Verbesserung des einen Stoffes ohne die damit parallelgehende des anderen Stoffes ist demnach sinnlos.

Die Entparaffinierung des Kogasin II durch Kaltebehandlung und Abscheidung des Paraffins kommt aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage. Diese Entparaffinierung ist wesentlich einfacher und billiger durch einen geeigneten Schnitt

in der Fraktionierung zu erreichen, welche Maßnahme ich bereits vor 2 Jahren vorgeschlagen habe. Eingehende Reihenuntersuchungen mit den verschiedensten Teerölen haben gezeigt, daß der Siedeendpunkt des Kogasin II zweckmäßig nicht über 275° liegen soll, wenn man dessen Einfluß auf die Kältebeständigkeit der Mischkraftstoffe ausschalten will. Der über 275° siedende Anteil des Kogasin II ($200-310^{\circ}$) beträgt etwa 30% - 35 Gew.%, der Fortfall dieser Mengen kann im Winter durch Schwebbenin ersetzt werden. Der Ausflockpunkt des Kogasin bis 275° beträgt etwa -6° gegenüber $+7^{\circ}$ bei einem Siedeschluß von 310° .

Der Einfluß der Siedelage geht aus der nachfolgenden Zahlentafel hervor, insbesondere aus den Versuchen 1-9, bei welchen normalfallende Teeröle verwendet wurden und zwar das bestenfalls des Kälteverhaltens beste (Waschöl Meiderich Versuch 1 - 6) und schlechteste Öl (Solvay-Öl, Rheinpreußen Versuch 7-9). Die Mischkraftstoffe wurden in bekannter Weise nach unserem Verfahren gereinigt. Durch die Abtrennung des über 275° siedenden Kogasin-Anteiles wurde beim kältebeständigen Waschöl eine Senkung des Flockpunktes und Stockpunktes um 6° erreicht, beim Solvayöl dagegen nur eine Senkung um 3° , da hier das Kälteverhalten der Mischung von der Teerölkomponekte bestimmt wird. Während die Tiefkühlung des Kogasin bis 275° (Versuch 3) beim Waschöl noch günstig auf das Kälteverhalten einwirkt, hat diese Maßnahme aus den oben erwähnten Gründen beim Solvayöl keinen Einfluß mehr. Deutlicher sind die Unterschiede noch, wenn der Mischkraftstoff zu 60 % aus Kogasin besteht, hier wird der Flockpunkt des Kraftstoffes aus Waschöl um 8° gesenkt, auch der Einfluß der Tiefkühlung

des Kogasin ist hier größer (Versuch 4-6). Aus den Versuchen geht hervor, daß für die durchschnittlich zu erwartende Teerölqualität ein Siedepunkt des Kogasin II von $270 - 275^{\circ}$ für die Erzielung eines Flockpunktes von -11° bis -14° bzw. einen Stockpunkt von -18° ausreichend ist.

Wesentlich unübersichtlicher ist das Kälteverhalten der verschiedenen Teerölsorten. Das Kälteverhalten ist abhängig zunächst von dem Auskühlungsgrad, weiter von der Siedelage und von der Struktur bzw. Herkunft der einzelnen Teeröle. Die Schwierigkeiten, ein ausreichend kältebeständiges Teeröl zu erhalten liegt zunächst darin, daß Teeröl zum großen Teil aus kristallisierenden Verbindungen besteht, die infolge der darin enthaltenen Verunreinigungen nur sehr langsam herauskristallisieren, so daß ein gut ausgekühltes Teeröl immer wieder kristalline Substanzen absondert, die eben so langsam, wie sie kristallisieren auch nur sehr langsam wieder in Lösung gehen. Das Kälteverhalten der von uns benutzten Teerölfraction $200 - 230^{\circ}$ wird bestimmt durch den Gehalt an Naphthalin, das sich in den Fraktionen von $200-230^{\circ}$ befindet und von Anthracen bzw. seinen Alkylverbindungen, die ab 275° sieden. Für die Herstellung von Dieselöl ist also die Fraktion $230-275^{\circ}$, die in der Hauptsache Methylnaphthalin enthält am geeignetsten, mit ihr können unschwer Kraftstoffe mit Flockpunkten von -20° und Stockpunkten von -24° erhalten werden. Nach den Erfahrungen ist Waschöl bezüglich des Kälteverhaltens noch brauchbar, das bis zu 5% Naphthalin enthält, Solvayöl soll ebenfalls nicht mehr Naphthalin enthalten. Beide Öle sollen im übrigen einen Siedeschluß von unter 300° haben. Wir haben weiter die Vorschrift aufgestellt, daß

Teeröle mit 50 % Kogasin (bis 275°) gemischt und bis 300° destilliert einen Ausflockungspunkt von -14° aufweisen sollen. Alle diese Qualitätsvorschriften konnten jedoch nicht beachtet werden, da es an der nötigen Menge Teeröl fehlte und alles eingesetzt wurde, was irgendwie greifbar war. Auf diesen Umstand sind auch letzten Endes die Schwierigkeiten im vergangenen Winter zurückzuführen.

Beim Teeröl besteht nun nicht die Möglichkeit, durch geeignete Fraktionierung das Kälteverhalten zu verbessern, zumal auch der dadurch entstehende Mengenausfall bei der augenblicklichen Lage nicht tragbar wäre. Als einzige Möglichkeit kommt nur die Entfernung eines größeren Teiles der kristallisierbaren Substanzen durch Tiefkühlung auf -10° bis -15° in Frage. Die Menge der hierdurch ausgeschiedenen kristallinen Substanzen schwankt sehr stark nach der Teerölqualität, bei 90ger Waschöl beträgt sie etwa 5-15 %, bei Solvayöl etwa 10 - 20 %, genaue Angaben hierüber lassen sich nicht machen. Die in der nachstehenden Tabelle mit Versuch 10 - 18 mitgeteilten Ergebnisse der Teeröلتiefkühlung wurden durchgeführt mit Waschöl Meiderich und Solvayöl Rheinerußen, die 5 Stunden auf -10° abgekühlt und vom Ausgeschiedenen befreit wurden. Die Senkung des Flockpunktes beträgt bei Verwendung von Kogasin bis 275° etwa 2 bis 3°, es wird aber vermutet, daß der Unterschied noch größer wird, wenn das Kogasin entsprechend der jetzt größeren Kältebeständigkeit des Teeröles noch tiefer als 275° geschnitten wird, das zeigen Kraftstoffversuche 12, 15 u. 18 mit tiefgekühltem Kogasin, die einen um 2-4° tieferen Flockpunkt bzw. Stockpunkt aufweisen als die mit ungekühltem Kogasin 275° hergestellten

Zahlentafel 1

Wechselweise Abhängigkeit der Kältebeständigkeit der raffinierten
Mischdieselkraftstoffe von dem Kälteverhalten der Komponenten.

	Waschöl	Solvayöl	Kogasin	%Kog.	Flockpunkt	Stöckpunkt
1.	normal	---	bis 305°	50	- 8°	- 12°
2.	(Meiderich)	---	" 275°	50	- 14°	- 18°
3.	"	---	" 275° ^{tg}	50	- 15°	- 23°
4.	"	---	" 305°	60	- 6°	- 14°
5.	"	---	" 275°	60	- 14°	- 18°
6.	"	---	" 275° ^{tg}	60	- 18°	- 20°
7.	---	normal	" 305°	50	- 7°	- 19,3°
8.	---	von Rheinpr.	" 275°	50	- 10°	- 18°
9.	---	"	" 275° ^{tg}	50	- 9,5°	- 18°
10.	tiefgekühlt	---	" 305°	50	- 12°	- 14°
11.	(Meiderich)	---	" 275°	50	- 17°	- 20°
12.	"	---	" 275° ^{tg}	50	- 20°	- 24°
13.	"	---	" 305°	60	- 10°	- 13°
14.	"	---	" 275°	60	- 15°	- 17°
15.	"	---	" 275° ^{tg}	60	- 17,5°	- 20,2°
16.		tiefgekühlt	" 305°	50	- 10°	- 14°
17.		Rheinpreußen	" 275°	50	- 12°	- 19°
18.		"	" 275° ^{tg}	50	- 14°	- 20°

Daten des verwandten Waschöls und Solvayöls.

	Waschöl Meiderich	Solvayöl Rheinpr.
Dichte b. 15°	1,04	1,05
10% bis	229°	219°
20% "	235°	228°
30% "	241°	242°
40% "	247°	255°
50% "	251°	285°
60% "	251°	
70% "	251°	
80% "	251°	
90% "	275°	

Kälteverhalten: 9 g Naphthalin in 100 ccm bei -10° 30% Krist.

*tg= tiefgekühlt, d.i. 5 Stdn. bei -10° belassen u. das Auskristallisierte abgetrennt.

Stoffe. Mit tiefgekühltem Teeröl und entsprechend tiefer geschnittenem Kogasin lassen sich aus Waschöl Kraftstoffe mit Flockpunkten von -20° und Stockpunkten von -24° herstellen, aus schlechtem Solvöl solche mit den entsprechenden Werten -14° und -20° . Die Vorteile einer Tiefkühlanlage liegen aber weniger in der Möglichkeit, Kraftstoffe mit derart gutem Kaltverhalten zu erzeugen, als vielmehr in dieser Hinsicht schwankende Qualitäten auszugleichen und weiter auch solche Teerölsaorten zur Erzeugung von Dieselkraftstoffen heranzuziehen, die ohne Tiefkühlung nicht zu verarbeiten wären. Außerdem könnte eine solche Tiefkühlanlage für die allgemeine Verarbeitung von Teerölen zu Heizöl, Inprägnieröl und Gasometeröl ausgenutzt werden.

Das Kaltverhalten hängt weiter ab von dem Reinheitsgrad des Mischkraftstoffes. Wir haben die Erfahrung gemacht, daß die frühere D-Destillationware mit dem Flockpunkt um $3 - 5^{\circ}$ günstiger lag. Die Ursache hierfür ist in dem Gehalt an Harz, Pech, Asphalt und sauren Ölen zu suchen, die die Kristallisation gehemmt haben. Mit der Aufnahme unseres Raffinationsverfahrens wurde der Reinheitsgrad bedeutend gesteigert, damit aber auch gleichzeitig die Kristallisation begünstigt. Je besser ein Mischkraftstoff raffiniert ist, um so schlechter ist hiernach das Kaltverhalten.

Schlechtes Kaltverhalten kann sowohl durch Kogasin als auch durch Teeröl bedingt sein, beim Kogasin kristallisiert schnell aber auch leichter reversibel Paraffin aus, beim Teeröl langsam aber hartnäckig und nur schwer wiederlösbar die verschiedensten Aromaten. Erschwerend kommt noch hinzu, daß beim

Kristallisieren der einen Komponente die andere durch Impfwirkung ebenfalls zum Auskristallisieren angeregt wird. So kommt es auch, daß in mit Kristallen versuchten Lagerbehältern ein an und für sich kaltebeständiger Kraftstoff Kristalle ausscheidet.

Ferner wurde versucht, die Kaltebeständigkeit des Mischkraftstoffes durch Zusätze zu verbessern. Hierfür kommen zwei Arten von Zusätzen in Frage, solche, die in geringer Menge angewandt durch hohe Molekülgröße bzw. Schutzkolloid die Kristallisation verhindern und solche, die in Anwendung größerer Menge durch ein größeres Lösungsvermögen die kristallisierenden Substanzen in Lösung halten.

Als Vertreter der erstbezeichneten Art untersuchten wir das zur Verbesserung von Schmierölen bekannte Paraffin, ein Kondensationsprodukt von Hartparaffin mit 10% Naphthalin. So wirken dieser Stoff in Anwendung auf Stockpunktsenkung von Schmieröl ist, so unwirksam erwies er sich bei Anwendung auf Mischkraftstoffe. Es liegen hier eben ganz andere Löslichkeitsverhältnisse, andere Stoffe mit anderen Kristallisationsvermögen vor.

Aus einer amerikanischen Patentschrift ist ein Stoff bekannt, der die Kristallisation von Teerölen bei Zugabe von 0,5 - 1% verhindern soll. Dieser Stoff wird hergestellt durch Kondensation von Stearinsäurechlorid mit einem Pechdestillat 400 bis 450°. Auch dieses Produkt war ohne Wirkung. Die einzigen, wirksamen Zusätze der ersten Art waren Steinkohlenteerpech und Carbolöl, die in Mengen von 1 bis 2 % eine Verbesserung des Flockpunktes um 2 - 4 % brachten. Da diese Stoffe jedoch

die Verkokungsneigung ungünstig beeinflussen, kommt ihre praktische Verwendung nicht in Frage.

Mehr Erfolg brachten die Versuche mit Lösungsmittlern, insbesondere der Zusatz von Schwerbenzol, wie nachfolgende Zahlen zeigen:

	Ausflockpunkt	
Originalcharge		-10°
mit 1 % Schwerbenzol	"	- 10,5°
" 2 % "	"	- 13,0°
" 3 % "	"	- 16,0° (Flamm- punkt 76,5)

Diese Maßnahme ist demnach großtechnisch mit Erfolg durchgeführt worden, Schwierigkeiten machte nur die Beschaffung der nötigen Mengen an Schwerbenzol.

Benzol wirkt nicht in dem Maße, ein Zusatz von 4 % bewirkt erst eine Flockpunktsenkung von -20°.

Günstig wirkt wieder ein Zusatz von Leichtöl 153 - 275° aus der Benzolfabrik:

	Ausflockpunkt	
Originalcharge		- 13,5°
plus 1 % Leichtöl roh	"	- 15,0°
" 2 % " "	"	- 16,5°
" 3 % " "	"	- 17,0°
" 4 % " "	"	- 17,5°
" 3 % " destilliert	"	- 17,5°

Auch das Mittelöl aus der Hydrieranlage Welheim wurde auf seine Eignung als Zusatz zur Verbesserung der Kaltebeständigkeit untersucht. Dabei zeigte sich, daß der Zusatz unwirksam ist bei Kraftstoffen, die Wogasin der Fraktion 200-300°

enthalten und bei Kraftstoffen, die unter Verwendung von Solvayöl, also höher siedenden Teeröl, hergestellt sind. Eine geringe Senkung des Flockpunktes kann durch Zusatz von Welheim-Mittelöl erreicht werden, bei Mischkraftstoffen aus Kogsein bis 275° und gut ausgekühlten Maschöl, also bei Produkten, die an und für sich schon kältebeständig genug sind. Diese Verhältnisse werden durch nachfolgende Zahlentafel näher beleuchtet.

Kältebeständigkeit von Mischkraftstoffen unter Mitverwendung von Welheim-Mittelöl.

Kogsein-Gew. %	% Maschöl	% Solvayöl	% Welheimöl	Flockpunkt
bis 275°	50	50	--	- 14,5°
"	50	25	25	- 17°
"	50	35	15	- 16°
"	50	40	10	- 15°
bis 275°	50	--	50	- 9°
"	50	--	25	- 9°
"	50	--	35	- 8,5°
"	50	--	40	- 10°
bis 300°	50	50	--	- 11°
"	50	25	25	- 12°
"	50	35	15	- 11°

Aus den Zahlen geht hervor, daß Welheim-Mittelöl bei an und für sich schon kältebeständigen Mischkraftstoffen eine Senkung des Ausflockpunktes bewirkt, daß der Zusatz aber wirkungslos

ist auf einem Kraftstoff, der von Natur aus schon wenig kältebeständig ist, dies gilt besonders für Stoffe, die aus verhältnismäßig hochsiedenden Teerölen bzw. Solvayöl hergestellt sind. Wahrscheinlich hat Welkein-Mittelöl für Naphthalin und Paraffin ein besseres Lösungsvermögen als für höhermolekulare Aromaten.

Zum Schluß sei noch das Kälteverhalten von Mischkraftstoffen erwähnt, die aus Kogasin bis 250° und Mittelöl Welkein und Inzenabsaugöl Higgemann $190 - 350^{\circ}$ hergestellt wurden. Diese Kraftstoffe haben Ausflockpunkte, die weit unter -20° liegen.

Zusammenfassend ergeben sich aus den Untersuchungen folgende Schlussfolgerungen für die Praxis:

Das Kälteverhalten des Kogasin II kann durch geeigneten Destillationschnitt beherrscht werden, der Schnitt ist so einzustellen, daß er dem Kälteverhalten der zur Verfügung stehenden Teeröle angepaßt ist. Für die Durchschnittsqualität hat sich ein Siedepunkt des Kogasins von 270 bis höchstens 275° als ausreichend erwiesen. Die durch den tieferen Schnitt ausfallenden Mengen an Kogasin (etwa 30-35%) können ohne Schwierigkeiten durch Schwerbenzin ersetzt werden.

Das Kälteverhalten der Teeröle ist nur zu beherrschen durch ausreichende Auskühlung, gegebenenfalls durch Tiefkühlung, was auch die einzige Möglichkeit ist, Schwankungen in der Produktion auszugleichen. Die Tiefkühlung mit dem fertigen Mischkraftstoff vorzunehmen empfiehlt sich nicht, da das aus-
 geschiedene Kristallat Paraffin und Aromaten gleichzeitig enthalten würde, für welches Gemisch keine Verwendung besteht.

3252

Die zur Verwendung gelangenden Teeröle sollen in der Kernfraktion von 230 - 275° siedeln. Bei Verwendung niedrig siedender Öle soll der Naphthalin Gehalt 5 % nicht übersteigen. Der Siedepunkt der Teeröle soll nicht über 295° liegen. Mit 50 % Kogolin (bis 275°) gemischt und destilliert soll der Ausflockpunkt nicht über - 14° liegen.

Von Zusätzen ist allein Scherbenzol oder Leichtöl geeignet, in Höhe von 3-4% setzen diese den Flockpunkt um etwa 4-6° herab. Ein Zusatz von Welheim-Mittelöl wirkt nur, wenn der Mischkraftstoff an sich schon ziemlich kältebeständig ist.

Als einzig sichere Maßnahmen zur Beherrschung der Kältebeständigkeit bleiben also nach wie vor die geeignete Fraktionierung des Kogolin und die Tiefkühlung des Teeröles.

Treibstoffwerk "Rheinpreußen"

Abt. Versuchsanlage, den 27. Sept. 1939.

Doll