

ABSTRACT OF FORSCHUNGS-AUFTRAG SS 6134-0284/42

Problem: Investigate the possibility of preventing explosions and adjustability of gasoline tanks in airplanes, after tank has been hit by bullets.

Propositions Presented:

1. Use of emulsified fuel.
2. Use of frozen fuel.
3. Use of a fuel having a melting point at or near room temperature.

Discussion:

Proposition No. 1 was ruled out for the following reasons:

- a. Formation of air gasoline foams presents dangerous explosive hazard.
- b. Quality of fuel is likely to deteriorate.

Proposition No. 2 was ruled out for the following reasons:

In order to keep the fuel in the solid state, it has to be kept at around 140°- 170° C. This necessitates the installation of a liquid air or liquid Nitrogen Unit which would materially increase the weight of the airplane.

Proposition No. 3 was considered in detail. It was necessary to find a mixture of fuels which has a melting point around room temperature and a boiling point not much higher than the melting point. The heat required for melting the fuel was planned to be taken from the exhaust of the engine. The physico-chemical properties of a number of Hydrocarbon mixtures was investigated and the only suitable pair was believed to be Penta methylethane and Tetra methyl butane.

(Proposition No 3 continued.)

Solutions of all compositions can be made of those two components, and the melting point can vary from  $-25^{\circ}\text{C}.$  to  $+102^{\circ}\text{C}.$ ; the boiling point can vary from  $+80^{\circ}\text{C}.$  to  $106^{\circ}\text{C}.$  However, it was found that even at temperatures where the mixture is solid, the components exert enough vapor pressure to give a sufficient concentration of Hydrocarbon in the air to cause an explosion.

Various alcohols were suggested but ruled out due to their hygroscopic behavior.

Conclusion:

A solution of the problem is not possible at this stage. In the opinion of the writer, it has to be approached from various directions. He suggests to find such an engine which uses a fuel with a higher boiling point.

REC'D. .... JUN 29 1945  
IIC I.F. & L. S-C.

A b s c h r i f t

Az.66/Nr.002 682/42g

Forschungsauftrag SS 6134-0284/42

G E H E I M I  
=====

Abschlußbericht

Untersuchung über die Möglichkeit zur Vermeidung des Flüssigkeitsschlages und der Entflammbarkeit beschossener Kraftstoffbehälter.

-----  
Im Verlauf des verflossenen Jahres wurden Untersuchungen über die Möglichkeit der Vermeidung des Flüssigkeitsschlages und der Entflammbarkeit beschossener Kraftstoffbehälter angestellt. Folgende Vorschläge wurden gemacht:

1. Verwendung verschäumter Kraftstoffe
  2. " gefrorener Kraftstoffe
  3. " von Kraftstoffen, deren Erstarrungspunkt bei Raumtemperatur oder höher liegt.
- 1.) Die Verwendung verschäumter Kraftstoffe würde den Flüssigkeitsschlag beseitigen, jedoch entsteht so die Gefahr der erhöhten Brennbarkeit durch Bildung explosibler Kraftstoff-Luftschäume, der ungleichmäßigen Kraftstoffzufuhr zum Motor, der Verschlechterung der Kraftstoffeigenschaften durch Zusatz eines Emulgators und der Erhöhung des Kraftstoffvolumens. Aus diesem Gründen wurde der Vorschlag nicht weiter verfolgt.
- 2.) Somit wurde der zweite Vorschlag, die zur Zeit verwendeten Flugkraftstoffe durch Einfrieren in einen festen Zustand zu bringen, einer näheren Prüfung unterzogen. Folgende Vorteile sind zu erwarten:
- a) Ein Flüssigkeitsschlag ist unmöglich
  - b) Ein Auslaufen wird verhindert
  - c) Der Dampfdruck ist so weit herabgesetzt, daß beim Beschuß mit Brandmunition ein Entflammen wahrscheinlich nicht eintritt.

Zum Auftauen des Kraftstoffes sollte gegebenenfalls die Abwärme des Motors Verwendung finden, wodurch der Tank gleichzeitig als Hilfskühler wirken könnte.

Um die Verhältnisse beim Gefrieren von Flugkraftstoff-Komponenten überblicken zu können, wurden die einschlägigen Daten der Kohlenwasserstoffe des Benzinsiedebereichs aus dem

Schrifttum zusammengestellt. (Vergl. Ber.Nr.1.)

Daneben wurde das Kälteverfahren von Flugkraftstoffen geprüft. Dabei ergab sich, daß diese im allgemeinen ohne wesentliche Entmischung im Temperaturbereich von  $-140^{\circ}$  bis  $-170^{\circ}$  nach Durchlaufen eines hochviskosen Zustandes glasig erstarren. Wegen der äusserst tiefen Temperaturlage des Erstarrungspunktes ist an eine Verfestigung von normalen Flugkraftstoffen durch Tiefkühlung nicht zu denken, weil diese nur mit flüssiger Luft oder flüssigem Stickstoff zu erreichen ist. Da aber eine Aufbewahrung von flüssiger Luft unter den im Flugzeug herrschenden Bedingungen über längere Zeit nicht möglich ist, müßte eine Luftverflüssigungsanlage mit erheblicher Kapazität eingebaut werden. Abgesehen von der Gewichtsfrage scheitert dies aber an dem zusätzlichen Gefahrenmoment einer Explosion beim Zusammentritt flüssiger Luft mit Kraftstoff, wie er beim Beschuß leicht eintreten kann.

- 3.) Mit dem Ausschluß dieser Möglichkeit wurde die Verwendung von Kraftstoffen mit einem über Raumtemperatur liegenden Schmelzpunkt untersucht. Entgegen der bei normalen Flugkraftstoffen bestehenden Forderung, daß eine Kristallbildung oder Entmischung wegen der beim Höhenflug eintretenden Abkühlung nicht auftreten darf, sollte in diesem Falle die Verflüssigung der normalerweise festen Kraftstoffe erst unmittelbar vor der Zuführung zum Motor durch dessen Abwärme oder elektrische Beheizung in einem besonders gepanzerten Aufschmelztank erfolgen. Somit wären die mitgeführten Mengen an flüssigem Kraftstoff auf ein Minimum reduziert und die gleichen Vorteile wie bei der Verwendung gefrorener Kraftstoffe erreicht, ohne die dabei auftretenden Nachteile in Kauf nehmen zu müssen.

In Verfolgung dieses Vorschlages wurde eine größere Zahl Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-bezw. Stickstoff-Verbindungen vorgeschlagen und teilweise einer experimentellen Prüfung unterworfen. Da die Verwendung eines einzelnen dieser Stoffe aus motorischen und rohstoffmäßigen Gründen nicht in Frage kommt, erstreckte sich die Prüfung im wesentlichen auf Gemisch. Die im Rahmen dieser Untersuchungen erzielten Ergebnisse wurden in früheren Berichten mitgeteilt. (Ber.Nr.3 und 4). Es wurden die Daten folgender Zweistoffsysteme angegeben:

p-Xylol - Benzol  
Cyclohexan - Benzol  
Durol - Pinakon  
tert. Butanol - p-Dioxan  
tert. Butanol - tert. Pentanol (Amylenhydrat)  
Pinakon - Pentamethyläthanolhydrat  
Pentamethyläthan (Triptan) - Cyclohexan  
Pentamethyläthan (Triptan) - Benzol  
Pentamethyläthan - Tetramethylbutan +)

Alle vorgenannten Systeme erfüllen in irgendeiner Hinsicht nicht vollkommen die an sie zu stellenden Anforderungen, indem sie entweder tiefschmelzende Eutektika bilden, zu hohe Siedepunkte haben oder aber hygroskopisch sind.

Lediglich das System Pentamethyläthan-Tetramethylbutan zeigte als bisher einziges ein Schmelz- und Siedeverhalten, wie es von festen Flugkraftstoffen verlangt werden muß, denn Pentamethyläthan und Tetramethylbutan bilden Mischkristalle, so daß es möglich ist, jeden Schmelzpunkt zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten von  $-25^{\circ}$  und  $+102^{\circ}$  einzustellen. Die Siedepunkte der beiden Kohlenwasserstoffe liegen bei  $+80^{\circ}$  bzw.  $+106^{\circ}$ . Ihre Klopffestigkeit ist wie die aller Isoparaffin-Kohlenwasserstoffe ausgezeichnet (CFR-Motoroktanzahlen 116 und  $130^{\circ}$ ).

Wegen der grundlegenden Bedeutung des Systems Pentamethyläthan (Triptan)-Tetramethylbutan für die Lösung des Problems wurden mit kleinen Mengen Tetramethylbutan, die von Dr. Hertel, RIM, zur Verfügung gestellt waren, die Flammpunkte des angeführten Systems gemessen. Ausserdem wurde das System Benzol-Triptan herangezogen, da seine Schmelzpunkte ungefähr in dem gleichen Bereich wie die des erstgenannten Systems liegen, in diesem Fall aber nicht Mischkristall - sondern Eutektikumbildung eintritt. Die Messungen erfolgten nach der besonderen für niedrige Flammpunkte ausgearbeiteten Methode im Pensky-Martens-Apparat. (Vgl. D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl. S. 60, 1933). Die Ergebnisse sind in der Anlage graphisch dargestellt. Die Flammpunkte werden fast ausschließlich durch den Flammpunkt der niedrigstflammenden Komponente bestimmt, ganz gleich, ob Mischkristallbildung oder Eutektikum vorliegt.

So wurde z.B. der Flammpunkt einer Mischung aus 50% Triptan und 50% Tetramethylbutan noch bei  $-22^{\circ}$  gemessen, obwohl der Flammpunkt des reinen Tetramethylbutans bei  $-3,5^{\circ}$  liegt. Aber auch dieser Flammpunkt des reinen Tetramethylbutans ist so nied-

+ ) Ein Teile der Stoffe wurde von Prof. Ziegler, Halle und von Dr. Hertel, RIM, zur Verfügung gestellt.

rig, daß auch diese für die Herstellung von Sicherheitskraftstoffen nicht in Frage kommt. Offensichtlich besitzt Tetramethylbutan trotz seines hohen Schmelzpunktes bereits unterhalb von Raumtemperatur einen für die Entflammung ausreichenden Dampfdruck.

Untersuchungen an anderen vorgeschlagenen Stoffen mit geeigneten Schmelzpunkten lassen erkennen, daß lediglich die Alkohole etwas höher liegende Flammunkte ( $0^{\circ}$  bis ca  $20^{\circ}$ ) haben. Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften scheidet diese aber von vornherein aus, da es dann nicht möglich ist, an der Luft beständige Gemische herzustellen, da dieselben zerfließen würden.

Daraus ist zu ersehen, daß es durch die Verwendung fester Kraftstoffe kaum möglich ist, die Entflammbarkeit von Kraftstoffbehältern erheblich herabzusetzen, zumindest so lange nicht, wie Kraftstoffe im Benzinsiedebereich gefordert werden. Aber selbst wenn man von dieser Forderung abgehen könnte, ist eine Lösung des Problems allein von der kraftstofftechnischen Seite bei dem hohen Entwicklungsstand der Brandmunition nicht zu erwarten.

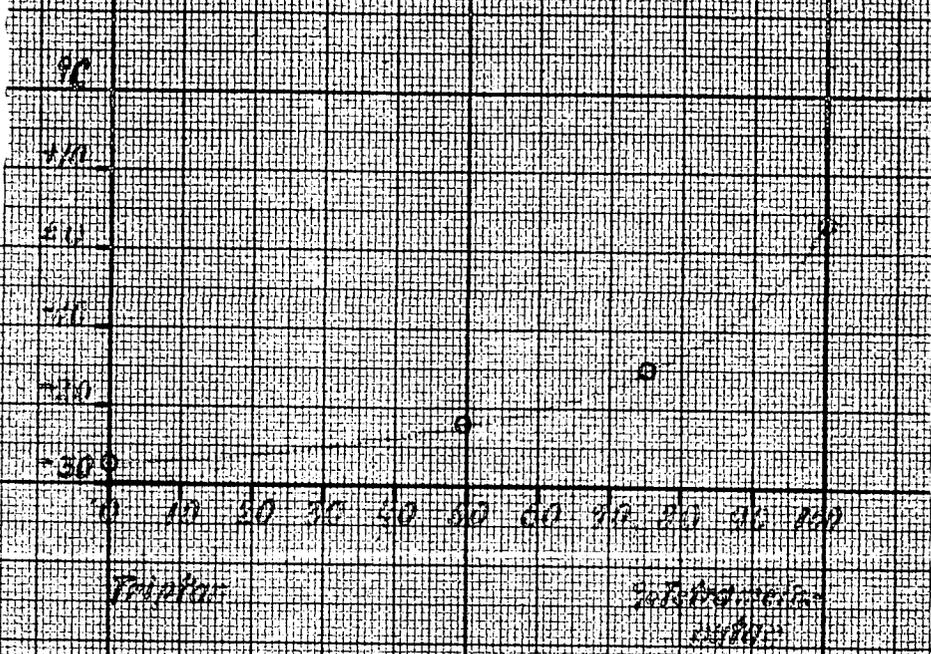
Die Verwendung fester Kraftstoffe erscheint jedoch bei Benutzung eines Stickstoff-Polsters im Tank möglich. Eine Entzündung kann dann infolge Sauerstoffmangels nicht eintreten. Die einzelnen Tankzellen müßten in diesem Falle über ein Überströmventil mit einer Stickstoffbombe verbunden sein.

Wird nur die Beseitigung des Flüssigkeitsschlages gefordert, so sind Kraftstoffe von der Art des Tetramethylbutans oder der Tetramethylbutan-Tripton-Gemische ohne Zweifel direkt einsetzbar. In diesem Fall ist es jedoch notwendig, die Herstellungsverfahren für Tetramethylbutan so zu vervollkommen, daß eine technische Gewinnung möglich wird.

geschr.: Ha.  
gelesen: Ho

# Flammpunkte u. Penetration

## Triolol - Tetramethylbutan

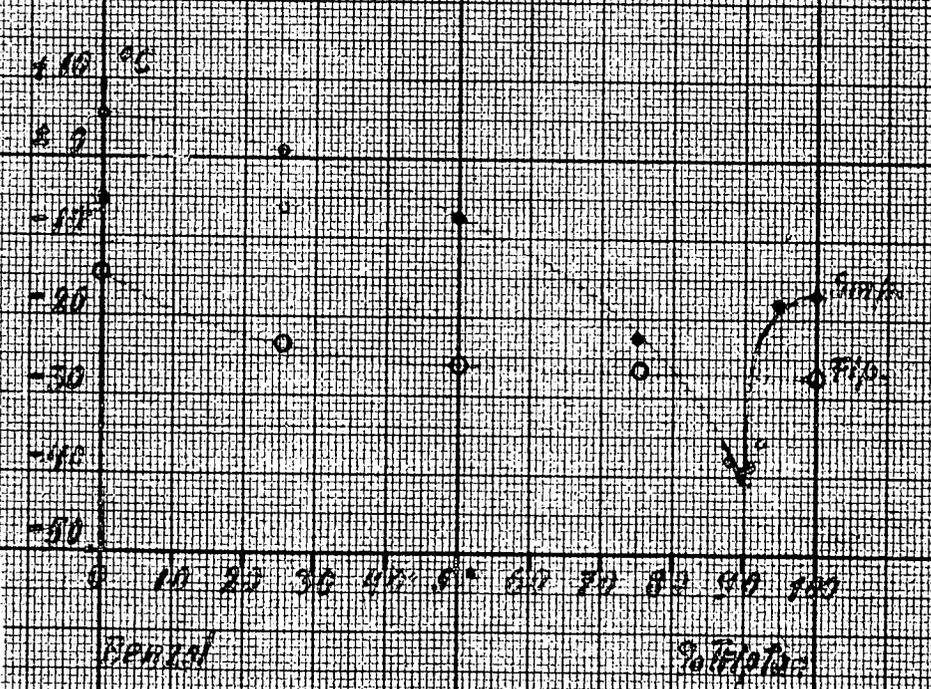


Triolol

Tetramethylbutan

# Flammpunkte u. Penetration

## Benzol - Triolol

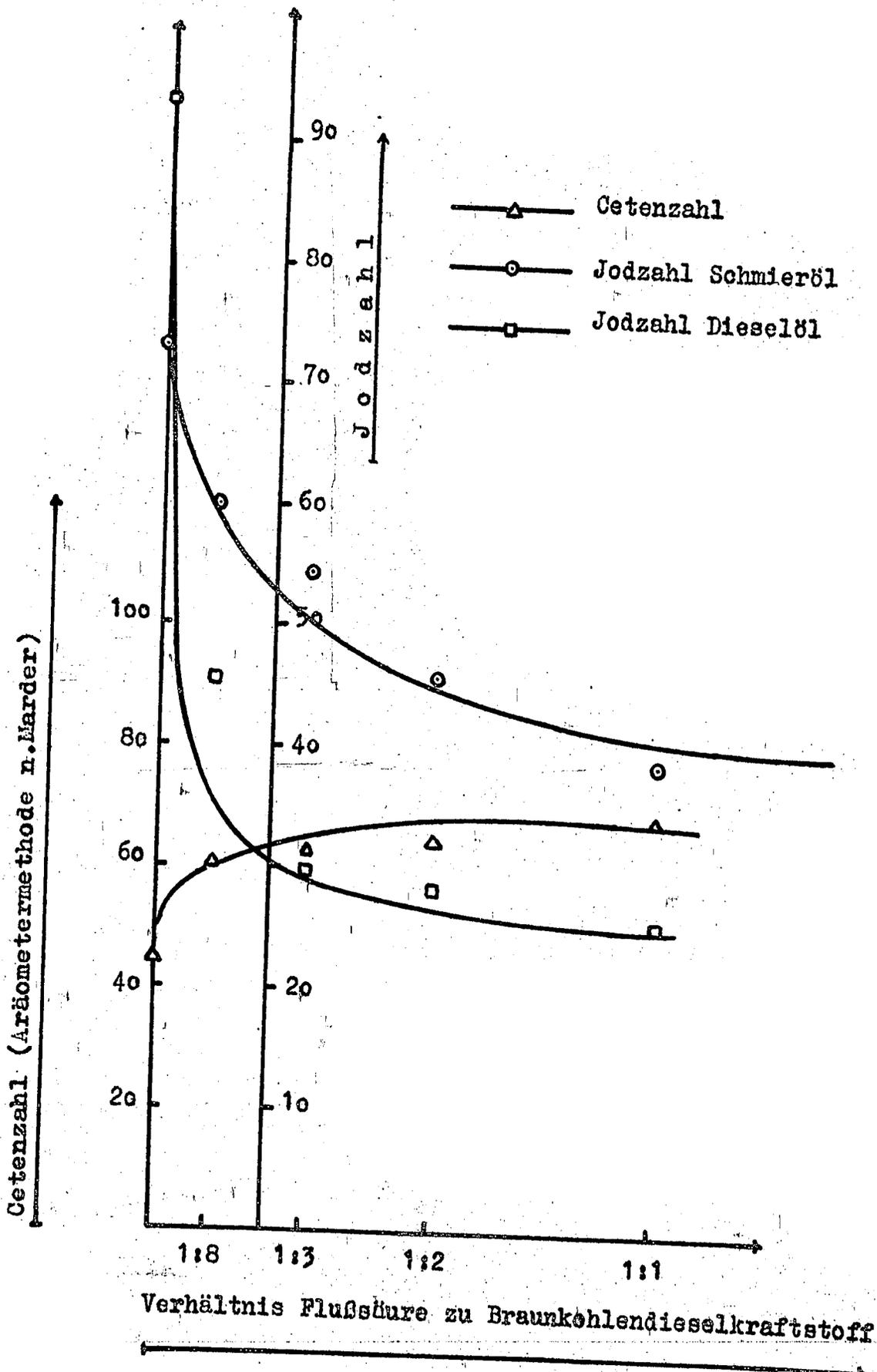


Benzol

Triolol

Abb. 9)

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



Versuche wurden, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durchgeführt und die Ausbeuten und physikalischen Daten in den Zahlentafeln 6 bis 8 beschrieben.

Die Werte für das Umsetzungsverhältnis HF zu Ausgangsöl = 1:1 für Abb. 6 bis 9 wurden aus den Abb. 2 bis 5 extrapoliert. In Abb. 6 und 7 wird die Abhängigkeit an Raffinat und Extrakt, der Ausbeuten an Dieselkraftstoff, Schmieröl und Heizöl von der angewandten Säuremenge wiedergegeben. Mit steigender Menge HF sinkt die Gesamtausbeute an Raffinat ab (Abb. 6). Die Schmierölausbeute erreicht bei einem Verhältnis Säure zu Öl = 1:2 ihren Höchstwert von 25 Gew.% der angewandten Menge Ausgangsöl. Oberhalb eines Säureölverhältnisses = 1:2 bleibt die Ausbeute annähernd gleich, so daß ein größerer Aufwand an HF kaum zweckentsprechend ist.<sup>13)</sup>

Die in Abhängigkeit zum Säureverhältnis dargestellten Wichten und Viskositäten (Abb. 8) lassen auf einen Polymerisations- und Kondensationsvorgang schließen. Die Polhöhe der erhaltenen Schmieröle nimmt bei steigender Eigenviskosität ab und liegt im Durchschnitt bei 2,3.

Da zur Alkylierung der Aromaten keine große Menge HF benötigt wird<sup>20)</sup>, steigt die Cetenzahl (Abb. 9) der Dieselkraftstoffe bei geringem Säurezusatz sehr stark an. Legt man keinen Wert auf die entstehenden Schmieröle, so läßt sich eine wesentliche Qualitätsverbesserung des Dieselöles durch geringe Flußsäuremengen erzielen. Durch die schon bei dem Verhältnis 1:8 eintretende Reaktion sinkt die Jodzahl anfangs stark ab.

#### Reaktionen mit konstantem Mischungsverhältnis und konstanter Reaktionsdauer bei wechselnder Reaktionstemperatur.

Um den Ablauf der Polymerisations- und Kondensationsreaktionen, der für den Bau der Schmierölmoleküle entscheidend ist, zu verfolgen, wurde die Abhängigkeit der Schmieröleigenschaften von der Reaktionstemperatur geprüft.

Der Ausgangsdieselmkraftstoff (Zahlentafel 2) wurde mit 96-100%iger HF in der oben beschriebenen Art, bei dem als günstig erkannten Verhältnis HF zu Dieselöl = 1:2 und ein-

Zahlentafel: 6

Verhältnis Flußsäure zu Dieselkraftstoff	Ausbeute in Gew. %		
	1 : 2	1 : 3	1 : 8
Ex t r a k t	41,0	37,0	30,0
R a f f i n a t	59,0	63,0	70,0

Verhältnis Flußsäure zu Dieselkraftstoff	Ausbeute in Gew. %		
	1 : 2	1 : 3	1 : 8
H e i z ö l	40,0	36,0	30,0
D i e s e l ö l	32,0	39,0	49,0
S c h m i e r ö l	25,0	21,0	18,0
Wasch- und Dest. Verlust	3,0	4,0	3,0

Zahlentafel: 7

Dieselmotortreibstoff - Eigenschaften.

	Dichte: D <sub>20</sub> 4	Siede- kenn- ziffer	Ceten- zahl +)	Stock- punkt pC.	Jod- zahl	Schwefel- gehalt Gew. %.	Asche- gehalt Gew. %	Conrad- sonwert Gew. %
Verhältnis Säure zu Ausgangssöl = 1 : 2	0,859	285	65	- 9	28,6	0,0	0,0	0,0
Verhältnis Säure zu Ausgangssöl 1 : 3	0,862	287	63	- 7	29,9	0,19	0,0	0,0
Verhältnis Säure zu Ausgangssöl = 1 : 8	0,873	296	61	- 10	45,5	0,26	0,0	0,0

+ ) bestimmt nach Aräometermethode n. Marder.

Zahlentafel:

Schmieröl - Eigenschaften.

	Wichte: D <sub>20</sub> <sup>4</sup>	Jod- zahl	Stock- punkt °C.	Asche- gehalt Gew. %	Schwefel- gehalt Gew. %	Conrad- sonwert Gew. %	Viskosität			Pol- höhe	
							°E.				
							20°C	50°C	100°C		
Verhältnis Säure zu Ausgangsol = 1 : 2	0,9200	46,1	+ 10	0,0	0,52	0,21	22,5	4,1	155	30,0	2,4
Verhältnis Säure zu Ausgangsol = 1 : 3	0,9215	54,6	+ 10,5	0,0	0,58	0,37	16,5	3,7	126	26,0	2,6
Verhältnis Säure zu Ausgangsol = 1 : 8	0,9278	60,0	+ 11	0,0	0,59	0,19	11,2	2,6	82	18,1	2,9

heitlicher Reaktionsdauer von 90 Minuten bei  $+ 23^{\circ}\text{C}$ ,  $+ 10^{\circ}\text{C}$ ,  $+ 0^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $- 35^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Die Umsetzung bei  $+ 23^{\circ}\text{C}$  konnte einwandfrei durchgeführt werden, da infolge des in HF gelösten Ölgemisches der bei  $+ 19,5^{\circ}\text{C}$  liegende Siedepunkt der reinen HF erhöht wird. Die erhaltenen Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften des Dieselkraftstoffes und Schmieröles sind in den Zahlentafeln 9 bis 11 zusammengestellt. Die Schichtentrennung wurde wiederum nach einer Absetzzeit von 15 Min. bei  $+ 10^{\circ}\text{C}$  vorgenommen.

Die Ausbeute an Raffinat (Abb.10) nimmt mit zunehmender Temperatur nur wenig ab. Die beste Schmierölausbeute (Abb.11) liegt mit 25 Gew.% in einem Temperaturbereich von  $- 10$  und  $+ 20^{\circ}\text{C}$ . Die Wichten der Diesel- und Schmieröle (Abb.12) nehmen mit zunehmender Temperatursteigerung nur schwach ab. Bei steigender Eigenviskosität, die zwischen  $- 10$  und  $+ 10^{\circ}\text{C}$  ihr Maximum erreicht, fällt im umgekehrten Sinne die Polhöhe, ebenso tritt durch Änderung der Reaktionstemperatur keine wesentliche Änderung der Jodzahlen und Cetanzahlen (Abb.13) ein. Praktisch ergibt sich keine nennenswerte Änderung der Eigenschaften im Temperaturbereich  $- 10$  und  $+ 20^{\circ}\text{C}$ . Da der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die anderen analytischen Daten wie Conradson-Wert, Schwefelgehalt, Stockpunkt und Aschegehalt gering ist, muß als technisch günstig einzustellende Temperatur die von  $+ 20^{\circ}\text{C}$  angesehen werden.

Reaktionen bei konstanter Temperatur und Reaktionsdauer, konstantem Mischungsverhältnis und mit sekundär eingestellten wechselnden Auslauftemperaturen.

Um den Einfluß der Ablauftemperatur auf die Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften festzustellen wurde die Abhängigkeit der Dieselöl- und Schmieröleigenschaften von der Auslauf-temperatur geprüft.

800 g Dieselkraftstoff wurden mit 400 g Flußsäure bei einer Reaktionstemperatur von  $+ 0^{\circ}\text{C}$  und einer Reaktionsdauer von 75 Minuten, wie in den vorhergehenden Versuchen beschrieben umgesetzt. Nach einer jeweiligen Absetzzeit von 15 Minuten

Zahlentafel: 9

	Ausbeute in Gew. %				
Reaktionstemperatur °C	+ 23	+ 10	± 0	- 10	- 35
Extrakt	42,5	41,0	39,0	38,0	36,0
Raffinat	57,5	59,0	61,0	62,0	64,0

	Ausbeute in Gew. %				
Reaktionstemperatur °C	+ 23	+ 10	± 0	- 10	- 35
Heizöl	41,0	40,0	37,5	37,0	35,0
Dieselöl	31,0	32,0	32,5	34,0	39,0
Schmieröl	24,0	24,0	24,5	24,0	22,0
Wasch- und Dest. Verlust	4,0	4,0	5,5	5,0	4,0

Zahlentafel: 10

Dieselmotortreibstoff - Eigenschaften

	Wichte: D <sub>20</sub> 4	Siede- kenn- ziffer	Ceten- zahl <sup>+) </sup>	Stock- punkt °C.	Jod- zahl	Schwefel- gehalt, Gew.-%	As: he- gehalt Gew.-%	Conradson- wert Gew.-%
Umsetzung bei + 23 °C.	0,857	282	62	- 7,5	30,5	0,0	0,0	0,0
Umsetzung bei + 10 °C.	0,858	276	64	- 7	30,0	0,0	0,0	0,0
Umsetzung bei + 0 °C.	0,859	273	64	- 7	29,4	0,0	0,0	0,0
Umsetzung bei - 10 °C.	0,860	279	61	- 9	32,5	0,0	0,0	0,0
Umsetzung bei - 35 °C.	0,868	280	59	- 8	38,9	0,0	0,0	0,0

<sup>+)</sup> bestimmt nach Aräometermethode n. Marcker.

Zahlentafel: 11

Schmieröl-Eigenschaften.

	Wichte: D <sub>20</sub> 4	Jod- zahl	Stock- punkt °C.	Asche- gehalt Gew. %	Schwefel- gehalt Gew. %	Conrad- sonwert Gew. %	V i s k o s i t ä t			Pol- höhe	
							cSt				
							20°C	50°C	100°C		
Umsetzung bei + 23°C.	0,9165	40,1	+ 9,5	0,0	0,53	0,26	15,2	3,4	117	24,5	2,32
Umsetzung bei + 10°C.	0,9172	39,5	+10,5	0,0	0,68	0,21	16,0	3,5	120	25,2	2,30
Umsetzung bei + 0°C.	0,9180	41,0	+ 8	0,0	0,67	0,18	18,5	3,7	139	27,2	2,25
Umsetzung bei - 10°C.	0,9206	41,5	+12	0,0	0,38	0,40	16,0	3,6	117	26,1	2,32
Umsetzung bei - 35°C.	0,9246	46,6	+11	0,0	0,69	0,30	16,0	3,4	120	24,9	2,58

Abb. 10)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure  
Reaktionsdauer : 90 Minuten  
Verhältnis Braunkohlendieselskraftstoff zu  
Flußsäure 2 : 1 .

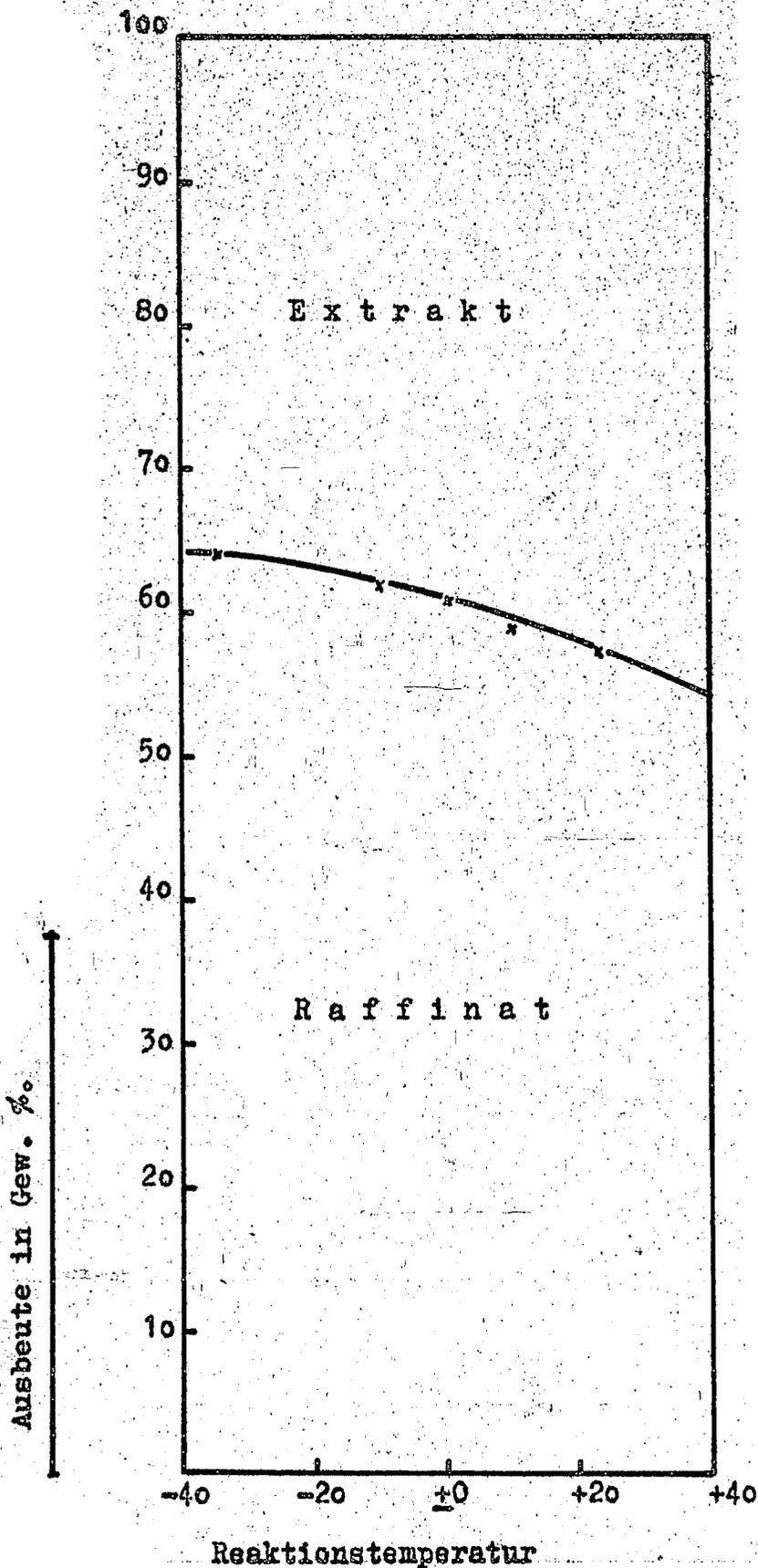


Abb. 11)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure  
Reaktionsdauer 90 Minuten  
Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu  
Flußsäure 2 : 1 .

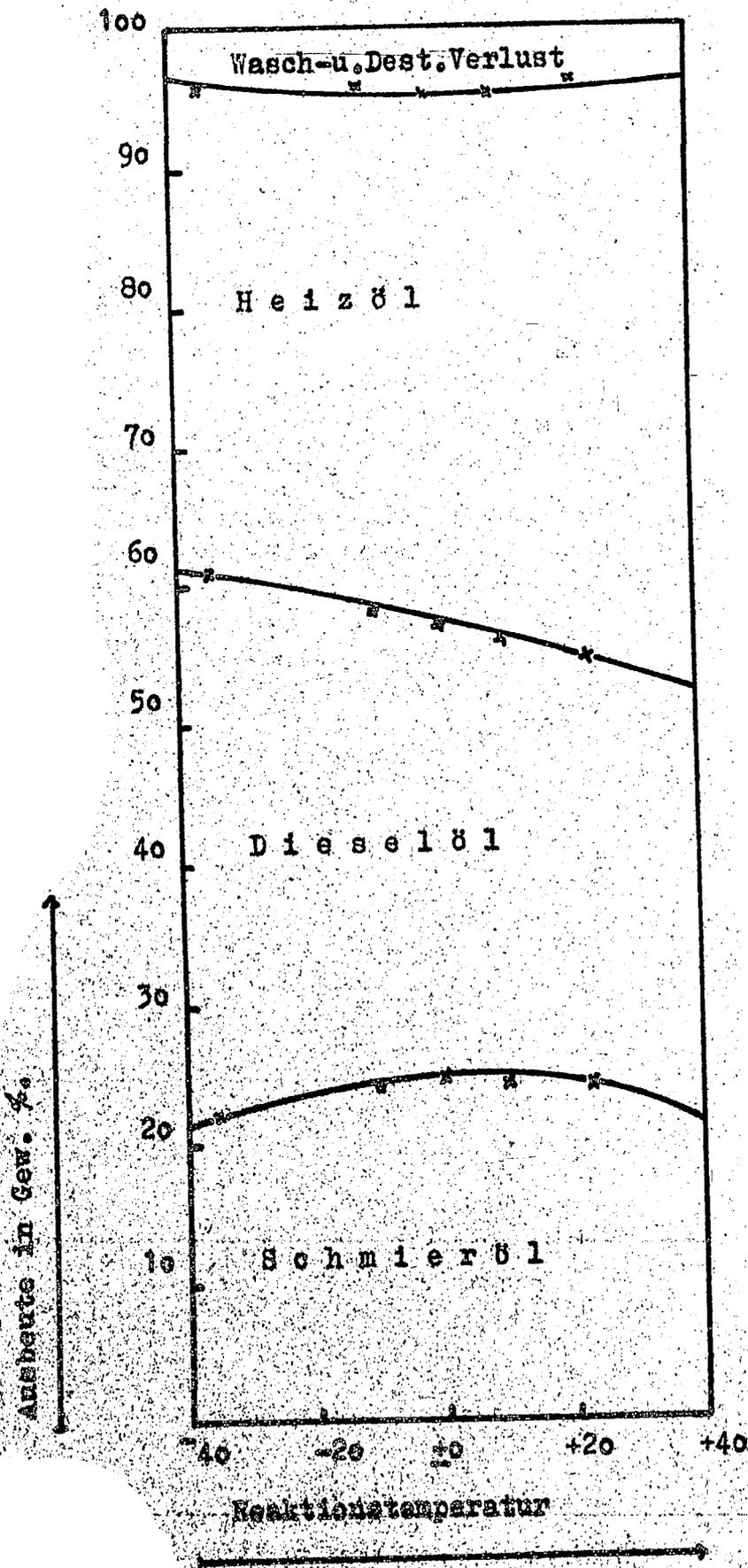


Abb. 12)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure  
 Reaktionsdauer : 90 Minuten.  
 Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu  
 Flußsäure 2 : 1 .

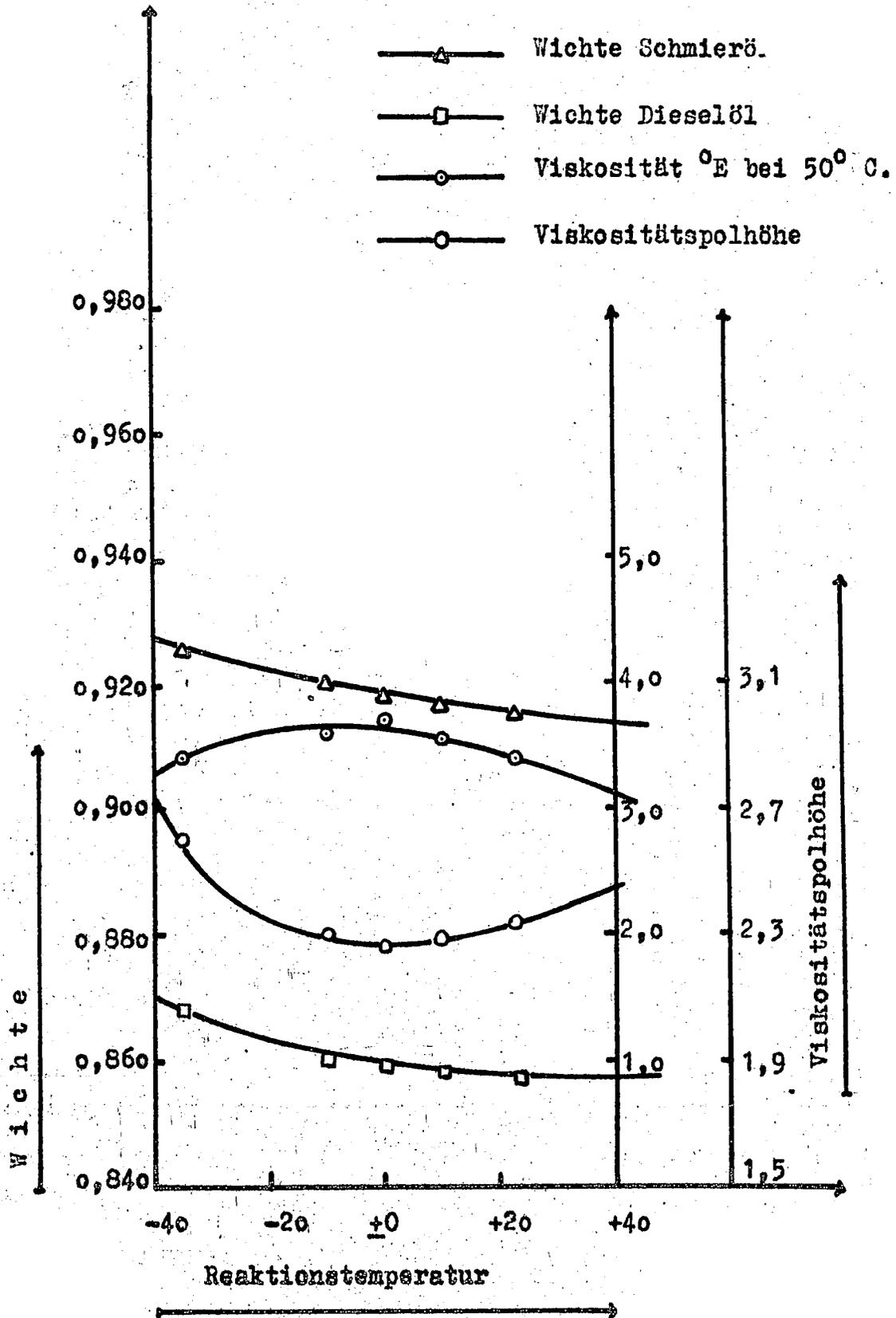
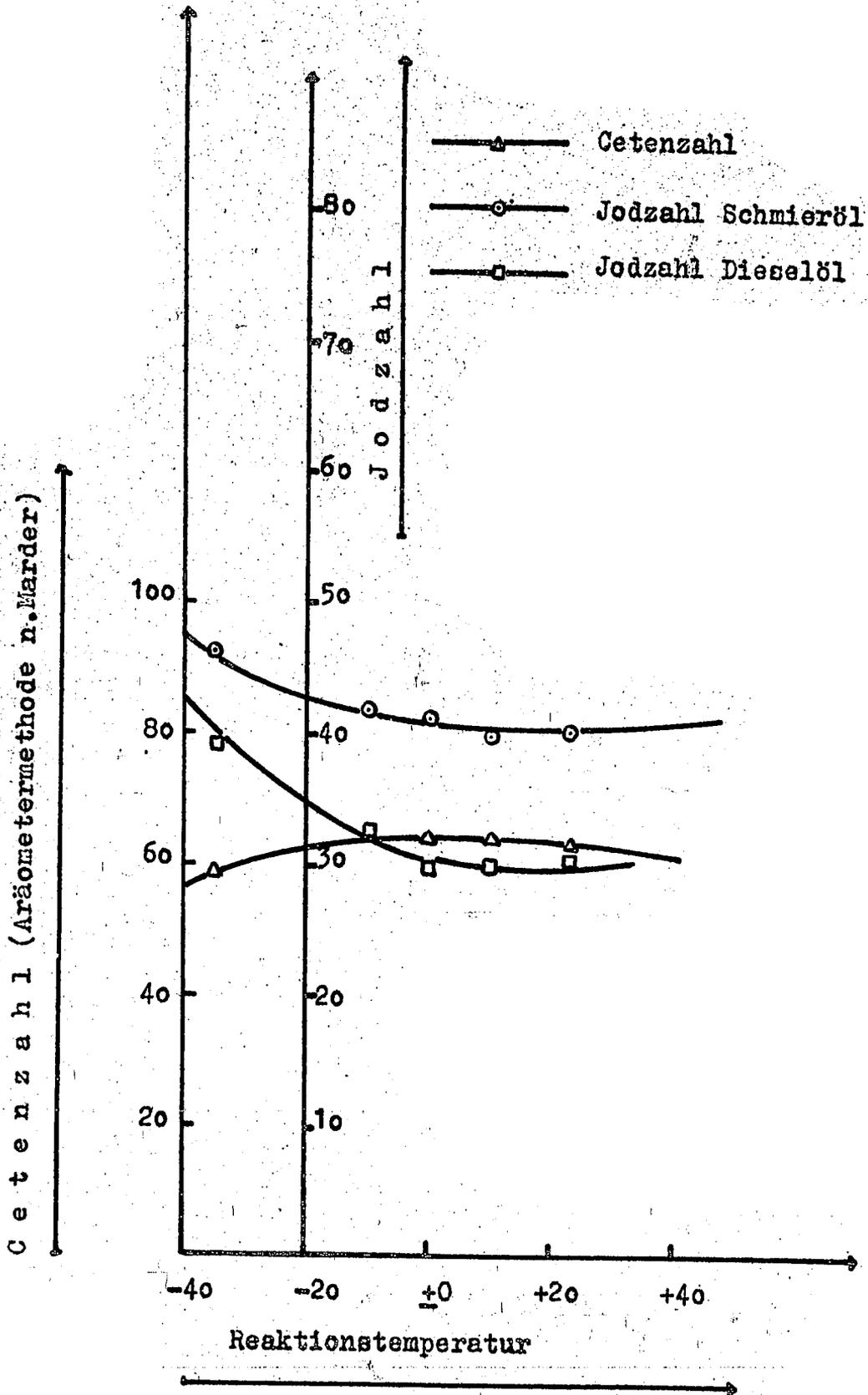


Abb. 13)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure  
Reaktionsdauer : 90 Minuten.  
Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu  
Flußsäure 2 : 1 .



wurde das Reaktionsgut bei  $\pm 0^{\circ}\text{C}$ ,  $+ 10^{\circ}\text{C}$  und  $+ 20^{\circ}\text{C}$  abgelassen. Die Trennung von Raffinat und Extrakt bei Temperaturen unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  wurde infolge der hierbei auftretenden Paraffinausscheidung nicht durchgeführt.

Die erhaltenen Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften des Dieselöles und Schmieröles sind in den Zahlentafeln 12 bis 14 zusammengefaßt.

Bei Abblastemperaturen von  $0^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  stieg die Ausbeute an Dieselkraftstoff von 27,5 bis 30,0 Gew.%, die des Schmieröles von 22,5 bis 26,5 Gew.% an. Die des Heizöles verringerte sich von 42,5 auf 37,0 Gew.% (Abb.15).

Die Wichten der Schmieröl- und Dieselölfraction nehmen nur geringfügig ab. Die Viskosität der Schmieröle beträgt ungefähr  $4,8^{\circ}$  E bei  $50^{\circ}\text{C}$  und die Viskositätspolhöhe liegt im Mittel bei 2,5 (Abb.16). Ebenso unwesentlich ist der Einfluß der Abblastemperatur auf die Ceten- sowie Jodzahlen (Abb.17). Praktisch ergibt sich keine wesentliche Änderung der physikalischen Eigenschaften in dem als Abblastemperatur gewählten Bereich zwischen  $\pm 0^{\circ}$  und  $+ 20^{\circ}\text{C}$ .

Da der Einfluß der Abblastemperatur auf die anderen analytischen Daten, wie Schwefelgehalt, Stockpunkt, Cohradson-Wert, Aschengehalt gering ist, wird als technisch günstig einzustellende Auslauf-temperatur die von  $+ 20^{\circ}\text{C}$  angesehen werden müssen.

Zahlentafel: 12

Ablasstemperatur ° C.	Ausbeute in Gew. %		
	± 0	+ 10	+ 20
Ex t r a k t	43,0	41,0	38,0
Raffinat	57,0	59,0	62,0

Ablaßtemperatur ° C.	Ausbeute in Gew. %		
	± 0	+ 10	+ 20
H e i z ö l	42,5	40,5	37,0
D i e s e l ö l	27,5	29,5	30,0
S c h m i e r ö l	22,5	26,0	26,5
Wasch-und Dest.Verlust	7,5	4,0	6,5

Zahlentafel:Dieselmotortreibstoff - Eigenschaften.

	Wichte D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Siede- kenn- ziffer	Ceten- zahl <sup>+) </sup>	Jod- zahl	Stock- punkt ° C	Schwefel- Gehalt Gew. %	Asche- gehalt Gew. %	Conrad- sonwert Gew. %
± 0° C Ablaßtemperatur	0,859	275	62	24,1	- 8	0,0	0,0	0,0
+ 10° C Ablaßtemperatur	0,857	275	63	23,2	- 9	0,0	0,0	0,0
+ 20° C Ablaßtemperatur	0,856	278	63	23,0	- 8	0,0	0,0	0,0

+ ) bestimmt nach Aräometermethode n. Mardier.

Zahlenfafel:

14

Schmieröl - Eigenschaften.

	Wichte: D <sub>20</sub> 4	Jod- zahl	Stock- punkt °C.	Asche- gehalt Gew.-%	Schwefel- gehalt Gew.-%	Conrad- sonwert Gew.-%	V i s k o s i t ä t			Pol- höhe	
							°E				
							20°C	50°C	cSt 20°C		
+ 0° C Ablaßtemperatur	0,9160	40,0	+ 10	0,0	0,50	0,21	24,9	4,7	190	35,0	2,5
+ 10° C Ablaßtemperatur	0,9135	38,0	+ 10	0,0	0,51	0,16	27,0	4,8	208	36,0	2,6
+ 20° C Ablaßtemperatur	0,9125	39,0	+ 11	0,0	0,49	0,15	25,4	4,8	193	35,5	2,4

Abb. 14)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure

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

Reaktionsdauer: 75 Minuten

Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu  
Flußsäure 2 : 1 .

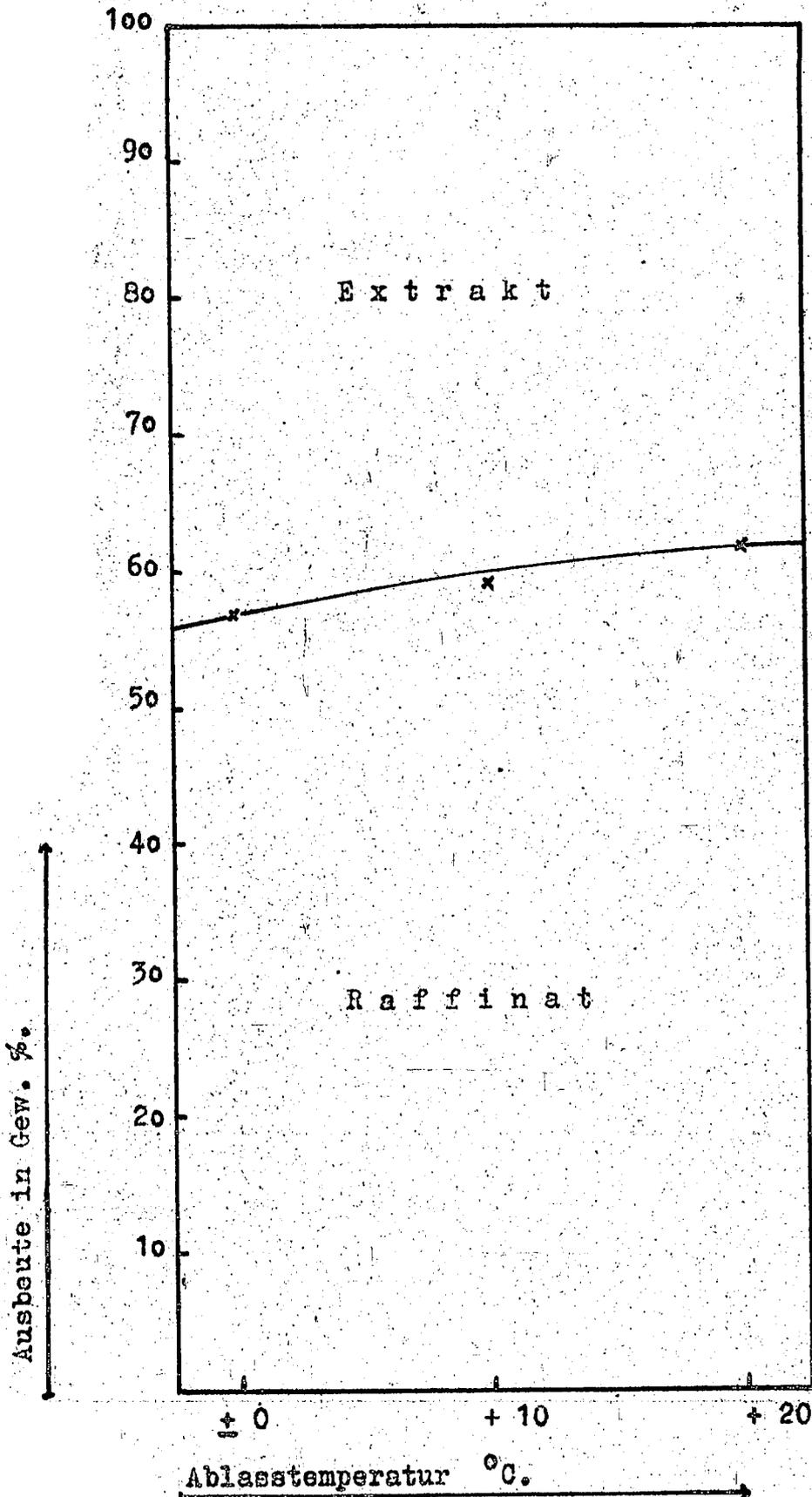


Abb. 15)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure  
Reaktionstemperatur  $\pm 0^{\circ} \text{C}$   
Reaktionsdauer: 75 Minuten  
Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu  
Flußsäure 2 : 1 .

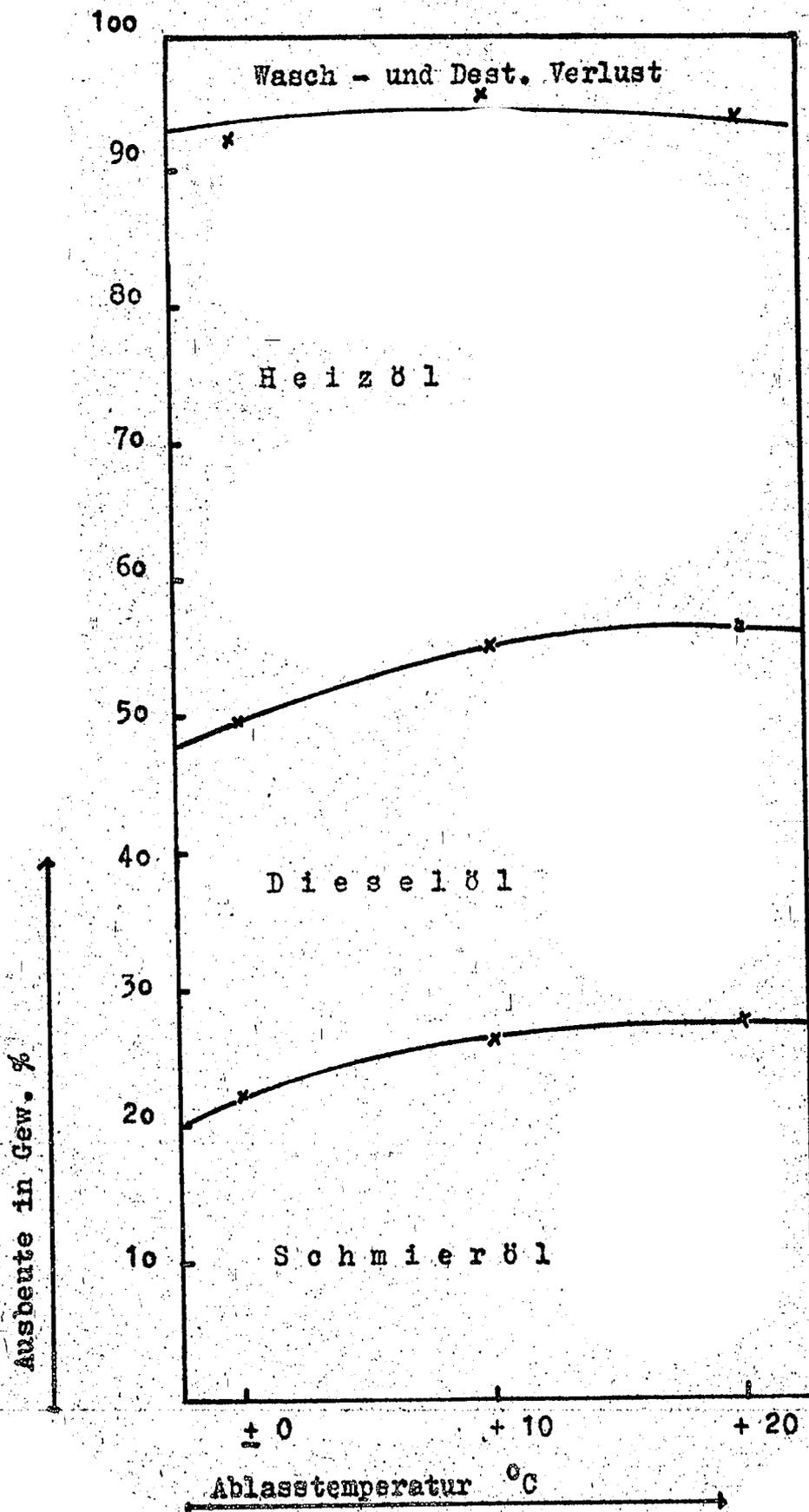


Abb. 15)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure  
 Reaktionstemperatur  $\pm 0^{\circ}$  C.  
 Reaktionsdauer: 75 Minuten.  
 Verhältnis Braunkohlendieselmkraftstoff zu  
 Flußsäure 2 : 1 .

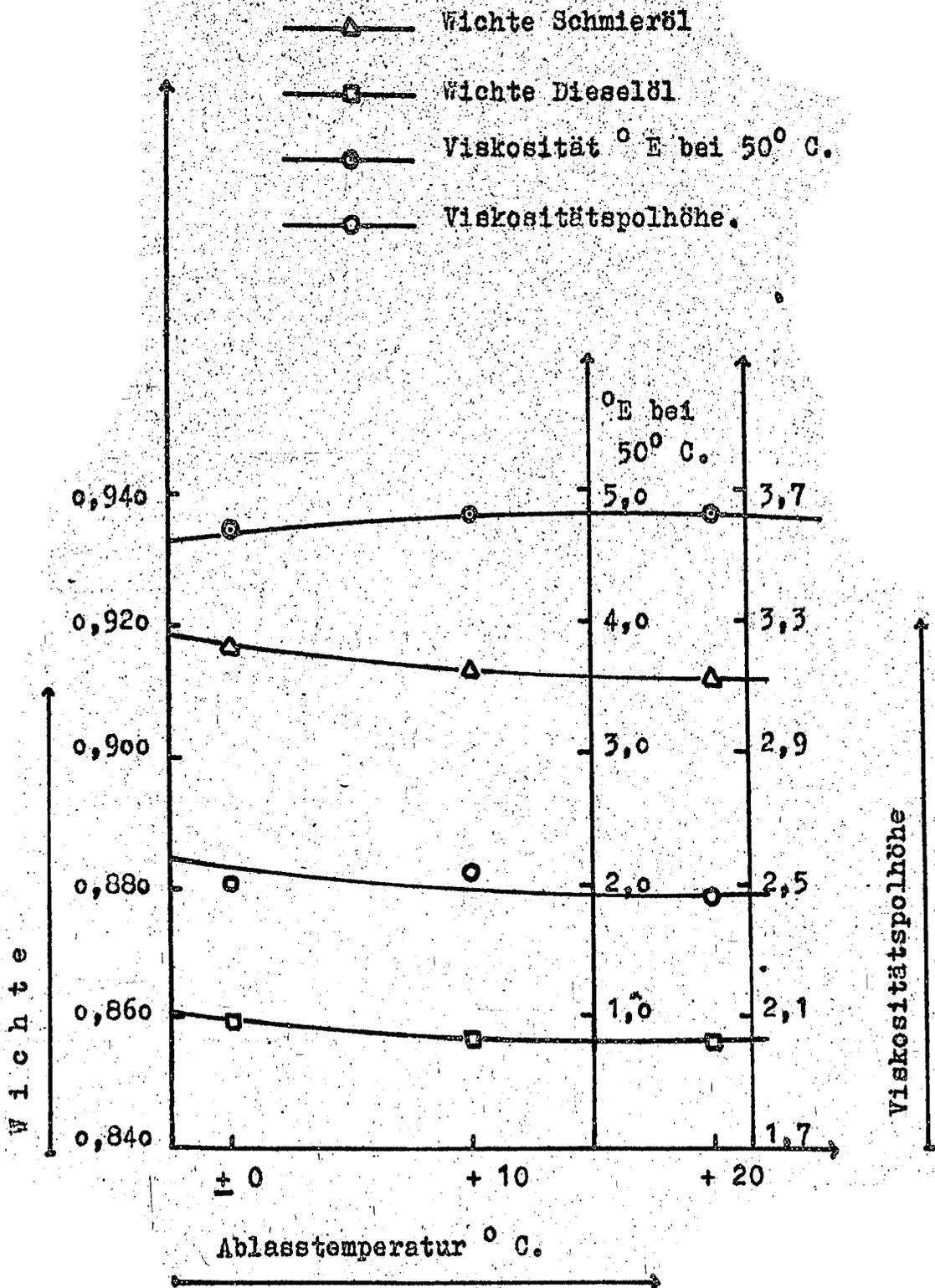


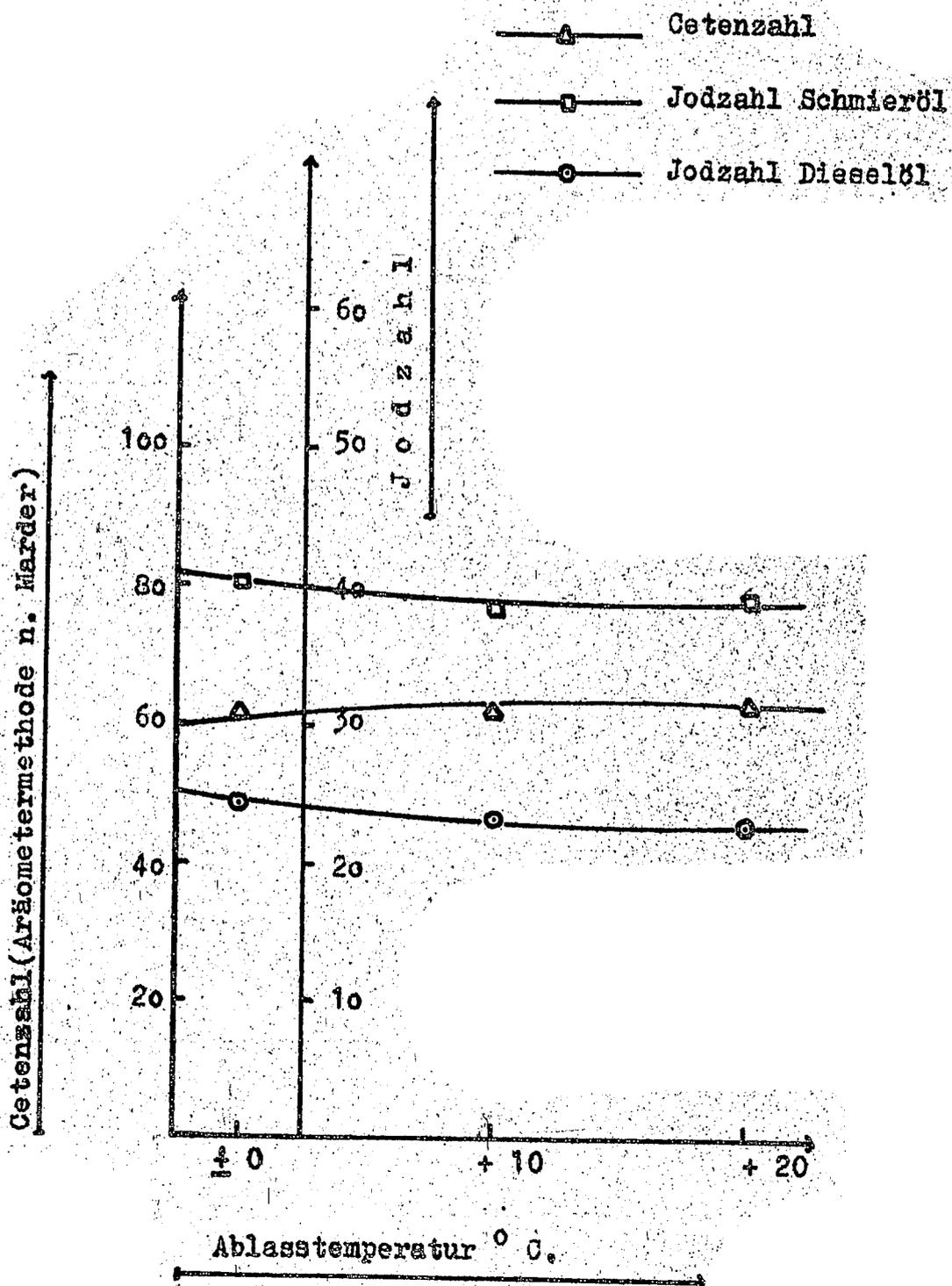
Abb. 17)

Kondensationsmittel 96 - 100 %ige Flußsäure

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

Reaktionsdauer : 75 Minuten.

Verhältnis Braunkohlendieselskraftoff zu  
Flußsäure 2 : 1 .



### Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen befaßten sich mit der Aufgabe aus Braunkohlenteerdestillaten durch katalytische Umsetzung und Selektivraffination mit 96-100 %iger HF, verbesserte Dieselkraftstoffe unter gleichzeitiger Gewinnung von Schmierölen und eines tiefstockenden Heizöles herzustellen.

Die in den Teerölen enthaltenen polymerisations- und kondensationsfähigen Inhaltsstoffe mit verhältnismäßig schlechten Zündeigenschaften lassen sich mit konzentrierter HF zu hochmolekularen Verbindungen mit schmierölartigem Charakter umsetzen. Infolge der stattfindenden Reaktionen steigt der Gehalt an zündwilligen Paraffinen im Raffinat.

Im vorstehenden Verfahren wird eine Trennung der niedermolekularen, paraffinischen Verbindungen von dem kondensierten Anteil durch Selektiv-Raffination mit konzentrierter Flußsäure vorgenommen, so daß im Raffinat nach Abtrennung der gelösten HF und Neutralisation die Paraffine und kondensierten Schmierstoffe angereichert werden, während sich im Extrakt die gesamten Asphaltstoffe, Sauerstoff-Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie hochmolekulare, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Stoffe mit hoher Verkokungsneigung und schlechter Zündwilligkeit, befinden. Der Extrakt eignet sich nach Abtrennung der HF durch Verdampfung besonders als tiefstockendes Heizöl.

Das Verfahren unterscheidet sich also von anderen dadurch, daß in einem Arbeitsgang eine strukturverändernde Umwandlung eines Teiles der Inhaltsstoffe und eine zusätzliche Selektivraffination der gewonnenen Schmieröle bewirkt wird. Bei der Versuchsdurchführung wurde unter ständigem Rühren die Flußsäure langsam dem Dieselöl zugegeben.

Durch systematische Untersuchung wurden die günstigsten Umsetzungsverhältnisse zur Erzeugung hoher Ausbeuten an guten Dieselkraftstoffen und Schmierölen ermittelt.

Folgende Reaktionsbedingungen sind am günstigsten:

Mischungsverhältnis Flußsäure: Teerfraktion = 1:2

Reaktionszeit: 30 - 60 Min.

Reaktionstemperatur und Ablastemperatur + 20°C

Die angewandte Arbeitsweise der Umsetzung von Braunkohlendieselkraftstoff mit HF und gleichzeitige Selektivbe-

handlung kann somit als Grundlage für die technische Herstellung von verbesserten Dieselkraftstoffen und gut brauchbaren Schmierölen angesehen werden.

Nach beendeter Reaktion, Entmischung der Emulsion und Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden sich bildenden heterogenen flüssigen Phasen wird die Extrakt-schicht, enthaltend 95%, von der Raffinatschicht, enthaltend etwa 5% der angewandten Menge konzentrierter HF, getrennt. Die Wanderung der Trennschichten beim Ablassen wird durch Messung der Unterschiede der Leitfähigkeiten in beiden Schichten verfolgt. Die in den Schichten gelöste HF wird durch Destillation von Raffinat und Extrakt getrennt.

Hierbei wirkt sich der niedere Siedepunkt ( $19.5^{\circ}\text{C}$ ), die geringe Verdampfungswärme von 6,15 Kcal/Mol, die schnelle Phasentrennung ohne jegliche Emulsionsbildung und eine günstig einzustellende Behandlungstemperatur gegenüber vielen anderen Selektivraffinationsverfahren wirtschaftlich aus.

Die hochkonzentrierte wasserfreie HF verhält sich hinsichtlich ihrer Korrosionsneigung ähnlich wie das beim Edeleau-Verfahren angewandte flüssige Schwefeldioxyd. Das vorliegende Verfahren arbeitet vollkommen drucklos. Die aus Raffinat und Extrakt zurückgewonnene HF geht mit einem Verlust von 0,1 - 0,2 % pro Arbeitsgang ständig in den Kreislauf zurück.

Sachbearbeiter:

Diplom-Chemiker

Harald G o t t s c h a l l

Literatur - Verzeichnis

- 1) Deutsche Erdöl A.-G., E.P. 479 488 (1936)
- 2) E.P. 479 488 (1936); F.P. 811 733 (1937). Deutsche Anmeldung vom 8.8.1935.
- 3) F. Schick, D.R.P. 429444
- 4) M. Marder, Petroleum 32, 6 (1936); R. Heinze, M. Marder u. H. Welz, Kraftfahrtforschung im Auftrage des Reichsverkehrsministeriums Heft 7 (1938), VDI-Verlag, Berlin.
- 5) B.R.P. 546 082, J.G. Farbenindustrie A.-G.
- 6) M. Marder und G. Mertz, Deutsche Kraftfahrtforschung im Auftrage des Reichsverkehrsministeriums, Zwischenbericht 92 (1941)
- 7) D.R.P. 310 075, Badische Anilin- und Soda-Fabrik
- 8) F.P. 702 198 E.P. 349 071 J.G. Farbenindustrie A.-G.
- 9) D.R.P. 544 292 J.G. Farbenindustrie A.-G.
- 10) M. Marder und H. Feichtinger, Deutsche Kraftfahrtforschung im Auftrage des Reichsverkehrsministeriums, Zwischenbericht 109 (1942)
- 11) A.P. 1 085 524, Shell Development Co.
- 12) D.R.P. 565 249, J.G. Farbenindustrie A.-G.
- 13) H. Feichtinger, Dissertation, T.H. Berlin 1943
- 14) D.R.P. 561 725, F. Hofmann und W. Stegemann
- 15) K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, Z. physik. Chem. Abt. A. 164 176 (1933)
- 16) W. Klatt, Z. anorg. allg. Chemie, 222, 225 (1935)
- 17) J. H. Simons und S. Archer, Journ. Amer. Chem. Soc. 60, 2952-53 (Dez. 1938)
- 18) J. H. Simons, Ind. Eng. Chem. 32, 178 (1940)
- 19) W. S. Calcott, J. M. Tinker u. V. Weinmayr  
J. Amer. chem. Soc. 61, 1010 (1939)
- 20) J. H. Simons und S. Archer, J. Amer. chem. Soc. 60, 986, 2952-53 (1938)
- 21) J. H. Simons und S. Archer, J. Amer. chem. Soc. 62, 451 (1940)
- 22) J. H. Simons und S. Archer, u. E. Adams, J. Amer. chem. Soc. 60, 2955 (1938)
- 23) K. Wiechert, Verwendung von HF für organisch-chemische Reaktionen. Chemie 56, Nr. 49/50, 333 (1943)
- 24) K. Fredenhagen, Z. physik. Chem. Abt. A. 164, 201 (1933)
- 25) J. H. Simons, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 83-87 (1931)
- 26) W. Klatt, Z. anorg. allg. Chem. 234, 189 (1937)
- 27) W. Klatt, Z. anorg. allg. Chem. 232, 393 (1937)
- 28) K. Wiechert, Mitteilungen des Betriebsverbandes Groß-Berlin und Mark des Vereins Deutscher Chemiker im N.S.B.D.T. Nr. 5, 13. Mai 1942
- 29) A. W. Schmidt, Hopp u. V. Schoeller, Ber. 73, 1893 (1939)
- 30) A. W. Schmidt, u. A. Gemassner, Ber. 73, 359 (1940)

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	<u>Seite</u>
Raffination von Braunkohlenteerölen . . . . .	2
Katalytische Umsetzung von ungesättigten olefinischen Kohlenwasserstoffen und Braunkohlenteerölen zu Schmierölen	3
Polymerisations- und Kondensationsreaktionen mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure . . . . .	5
Lösungsvermögen einheitlicher Kohlenwasserstoffe und Fluorwasserstoffsäure . . . . .	7
Anforderungen an selektiven Lösungsmitteln . . . .	8
Schlußfolgerung und Grundgedanke zur vorliegenden Arbeit . . . . .	11
Selektivbehandlung von Dieselkraftstoffen mit 96-100%iger Fluorwasserstoffsäure . . . . .	12
Reaktionen bei konstantem Mischungsverhältnis, konstanter Temperatur und wechselnder Reaktionsdauer . . . . .	15
Reaktionen bei konstanter Temperatur und Reaktionsdauer mit wechselnden Mischungsverhältnissen	20
Reaktionen mit konstantem Mischungsverhältnis und konstanter Reaktionsdauer bei wechselnder Reaktionstemperatur . . . . .	24
Reaktionen bei konstanter Temperatur und Reaktionsdauer, konstantem Mischungsverhältnis und mit sekundär eingestellten wechselnden Anlauf-temperaturen . . . . .	28
Zusammenfassung . . . . .	32
Literaturverzeichnis . . . . .	34