

7a
den 14. Dezember 1939.

995977

Sekretariat Hg.

Eingang: 15. 12. 1939

Lfd. Nr.: 2647

Doantw.: /

Herrn Prof. Dr. Martin!

Betr.: Monatsbericht November 1939.

I. Betriebsuntersuchungen.

Die Betriebsuntersuchungen wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Die Überwachung von Fraktionierung, Destillation und Topanlage wurde in verstärktem Masse fortgesetzt, um die Herstellung des Dieselkraftstoffes in der Hand zu haben. Im Laufe dieser Untersuchungen wurden die Gründe für die niedrigen Flammpunkte des ersten Dieselkraftstoffs aufgedeckt, sodass, nachdem die entsprechenden betrieblichen Veränderungen durchgeführt worden waren, die Flammpunkte anstiegen und gegen Ende November zwischen 35 und 40° betrugen. Die erneute Umstellung der Dieselkraftstoffherstellung auf einen niedrigeren Siedeschnitt bedingt, dass die verschärfte Untersuchung weitergeführt wird.

Im Schmieröl-Laboratorium verursachte der stärker einsetzende Versand vermehrte Arbeit, die aber durch vermehrte Inanspruchnahme neu angelernter Leute erledigt werden konnte.

II. Sonderuntersuchungen.

1. Dieselkraftstoff.

a) Bestimmung des Flammpunktes.

Vor der Betriebsumstellung wurden im Laboratorium Dieselkraftstoffe mit Siedeanfang 100 - 120° hergestellt und untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass der Flammpunkt unerwartet niedrige Werte annahm. Beispielsweise ergab schon ein Produkt mit einem Siedeanfangspunkt 120, bei 300 - 320° Siedende und einer

Siedekennziffer 195, Flammpunkte in der Grössenordnung $21 - 30^{\circ}$, obwohl auf Grund der früher ermittelten Abhängigkeit des Flammpunktes von der SKI wesentlich höhere Zahlen zu erwarten waren. Bei einem Siedeanfangspunkt von 100° lag der Flammpunkt sogar bei $+10^{\circ}$, obwohl nach der Siedekennziffer etwa 35 zu erwarten gewesen wäre. Daraufhin wurden sofort Untersuchungen eingeleitet, um genauer festzustellen, von welchen Faktoren der Flammpunkt abhängig ist, da für die zukünftigen Dieselöillieferungen 21° nicht unterschritten werden darf.

b) Benzinanteile im Dieseltreibstoff.

Nach den Richtlinien der Arbeitsgemeinschaft sollen die bis 175° siedenden Anteile im Dieseltreibstoff als Benzin bewertet und mit dem Benzinpreis bezahlt werden. Zur Ermittlung der unter 175° siedenden Anteile wurde von der Arbeitsgemeinschaft die Engler-Methode DIN DVM 3672 vorgeschlagen. Unsere Untersuchungen bestätigten, dass mit der Engler-Methode nur ein sehr roher Überblick über den Siedeverlauf möglich ist, sodass vor allem scharfe Siedeschnitte nicht durchgeführt werden können. Im speziellen Falle der Dieselkraftstoffe Ruhrbenzin ergab sich, dass der Anteil, der unter 175° siedet, bei einer Engler-Destillation wesentlich viel niedriger liegt, als bei einer fraktionierten Destillation an einer Kolonne. Die Differenzen betrugen ca. 10%. Ein Ringversuch der westdeutschen Fischerwerke, bei dem 2 Proben nach Engler, nach der ASTM-Rohöl-Destillation und mit Hilfe einer Fraktionierkolonne destilliert wurden, bestätigte die bei uns gefundenen Ergebnisse, sodass die Arbeitsgemeinschaft der westdeutschen Fischerwerke zur Ermittlung der unter 175° siedenden Anteile im Dieselkraftstoff die Destillation mit einer Fraktionierkolonne gemeinsam vorschlug, wobei die bei uns angewandte Destillationsmethode als normal angenommen wurde.

2. Filtration und Entaschung von Ofenparaffin.

Die weitere Untersuchung der beim Anfahren der Öfen auftretenden dunkel gefärbten Ofenparaffine ergab Aschengehalte

bis zu 5%. Ihre Entfernung bis auf etwa 0,004% gelingt mit 75 %iger Schwefelsäure, mit Oxalsäure und mit Weinsäure. Verluste an Paraffin treten praktisch nicht auf, die Aschenbestandteile sind bei Anwendung von Schwefelsäure wasserlöslich, sodass Kobalt und Thorium leicht zurückgewonnen werden können. Eine qualitative Untersuchung der Asche ergab, dass sie fast ausschliesslich aus Kobalt, Thorium, Magnesium und Eisen besteht mit nur wenigen Prozenten Kieselsäure, woraus folgt, dass es sich tatsächlich um ein Herauslösen von Kontaktbestandteilen handelt und nicht um herausgeschlammten Kontakt. Z.Zeit werden die Untersuchungen auch auf rohes Hartwachs ausgedehnt um zu versuchen, dessen Reinigung auf anderem Wege als mit Tensil und dann auch mit geringeren Verlusten durchzuführen.

3. Schmieröluntersuchungen.

Infolge des verstärkten Dampfausatzes in der Dubbs-Anlage entstehen dort Spaltbenzine, die Schmieröle mit aussergewöhnlich niedrigen Viskositätspolhöhen ergeben. Es wurde daher nochmals geprüft, ob es jetzt nicht möglich ist, das Kühlbenzin zur Schmierölherstellung zu verwenden, ohne dass die Polhöhen über Gebühr stark ansteigen. Es wurde gefunden, dass die Verwendung des Kühlbensins, im prozentualen Anfall zum übrigen Krackbenzin, nur eine Erhöhung der Viskositätspolhöhe um 0,03 - 0,06 im Laborversuch ergibt, während die n-Ölausbeute um ca. 1½ % ansteigt. Die daraufhin in der Schmierölanlage vorgenommene Umsetzung von Krackbenzin und Kühlbenzin ergab im wesentlichen eine Bestätigung des Laborbefundes, sodass seit Ende der letzten Fahrperiode Kühlbenzin zur Schmierölherstellung mit verwandt wird.

4. Polymerbenzin.

Bei der augenblicklichen Fahrperiode der Polymer-Anlage ergab eine genauere Untersuchung des Poly-Benzins, verursacht durch sein aussergewöhnlich niedriges Gewicht, dass der Hauptbestandteil des Poly-Benzins die C₅-Fraktion ist, während Butan, trotz des hohen Dampfdruckes von 1,0, nur in Bruchteilen eines Prozentes enthalten war. Z.Zt. laufen Ver-

suche, um die Gründe für diese Erscheinung zu suchen. Es werden einige Feinfraktionierungen des Ausgangs-Gasols durchgeführt, um dessen C_2 evtl. C_5 -Gehalt genau zu bestimmen.

5. Paraffin-Untersuchungen.

Für die Druckversuchsanlage wurde eine Probe Ofenparaffin im Vakuum destilliert und dabei der Gehalt an oberhalb 460° -Bestandteilen bestimmt, der bei der vorliegenden Probe aus Ofen 10 mit 50 % ausserordentlich hoch ist.

In einer neuen Probe wurden die Eigenschaften des Extraktionsparaffins bei der Endextraktion eines Druck-Ofens untersucht und dabei festgestellt, dass sie im wesentlichen mit den früher ermittelten Daten übereinstimmen, d.h., dass von den oberhalb 320° siedenden Anteilen bis 400° 25 % und bis 450° 30 % übergehen.

Bei den Fraktionierungsrückständen wurden an einigen Tagen ausserordentlich schwankende Stockpunkte festgestellt, trotzdem der bei der Engler-Destillation zu bestimmende Anteil unter 320° fast gleich war. Die Differenzen betrugen bis zu 25° im Stockpunkt bei 0 - 2 % unterhalb 320° . Die daraufhin vorgenommene Untersuchung dieser Rückstände ergab, dass in den Proben mit niedrigen Stockpunkten nur sehr geringe Anteile an oberhalb 600° siedenden Produkten vorhanden waren, während die Proben mit hohen Stockpunkten wesentlich mehr Hartparaffin enthielten. Da die untersuchten Proben aus einem Tank stammen, inden in dem Zeitraum der Untersuchung kein anderes Material hinein gefahren worden war, müssen diese Unterschiede entweder durch eine schichtweise Lagerung in dem Tank erklärt werden, oder durch eine Veränderung des Produktes während der Fraktionierung, die evtl. durch Crackreaktionen verursacht sein könnte. Bedeutende Unterschiede in den Jodzahlen wurden allerdings bei den einzelnen Fraktionen der verschiedenen Produkte nicht beobachtet. Zur Klärung dieser Frage sollen daher, falls die Erscheinung sich wiederholen sollte, nicht nur die entsprechenden Rückstände, sondern auch die Einsatzprodukte in die Fraktionierung einer Vakuum-Destillation unterworfen werden, da bei diesen

Produkten durch die Destillation im Laboratorium mit Sicherheit eine vorzeitige Aufspaltung verhindert werden kann.

III. Versuchsarbeiten.

1.) Herstellung eines Emulgators für Hartparaffin.

Zur Herstellung eines Emulgators für Hartparaffin zwecks Aufarbeitung in Bohnermassen wurden die in Primärprodukten enthaltenen Fettsäuren durch Natronlauge herausgewaschen und nach Isolierung mittels Schwefelsäure und Ausäthern, im Vakuum destilliert. Mit Hilfe der oberhalb 300° siedenden Fettsäuren konnte in den BMW-Rezept der Sidelwerke der Emulgator „BMW neu“ ersetzt werden, wobei die Herstellung in der Weise erfolgte, dass die Fettsäuren mit I.G.-Wachsen, Ozokerit und Hartparaffin zusammengeschmolzen wurden und anschließend alkalisiertes Wasser zugegeben, das gerade die zur Neutralisierung der angewandten Fettsäure erforderliche Menge an Kalilauge enthält. Dagegen konnte der Emulgator Wachsemluphor 8 bisher noch nicht durch ein fettsaures Salz ersetzt werden. Es war auch nicht möglich, die I.G.-Wachse weg zu lassen oder durch Chlorparaffin zu ersetzen. Ebenso verlief der weitere Versuch negativ, bei dem das gesamte Hartparaffin durch Chlorparaffin ersetzt wurde, sodass die Mischung nur aus fettsaurem Salz, Ozokerit und Chlorparaffin bestand.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, wobei vor allem nach einem Ersatzstoff für die I.G.-Wachse gesucht werden soll, dessen Herstellung über die bei der Aufspaltung der Hartparaffine auftretenden Olefine gedacht ist.

2. Bleicherdenbehandlung von Benzin.

a.) Druckversuche.

Die Druckversuche wurden im Autoklaven vorgenommen und ergaben im Gegensatz zur Normaldruckbehandlung wesentlich höhere Polymerisatmengen, beispielsweise bei 220° mit 10 % Granosilzusatz, die erste Füllung, 50% Polymerisat, 2. und 3. Füllung bei Anwendung des gleichen Granosils 26 %. Die

Polymerisation erfasste vorwiegend die niedrig siedenden Anteile, sodass beispielsweise das bis 100° siedende Produkt von 20,5 auf ca. 6 % zurückging. Infolge der dadurch bedingten ausserordentlich hohen KZ des Restbenzins, blieb die Oktanzahl sehr niedrig. Darüberhinaus scheint aber auch die Druckbehandlung durch Bleicherde die Oktanzahl nicht so stark zu erhöhen, wie die Normaldruckbehandlung. Von den Polymerisaten siedet ein Teil im Schmierölbereich, ergibt aber ausserordentlich schlechte Viskositätspolhöhen von 2,8. Ein Versuch bei 300° ergab im wesentlichen das gleiche Ergebnis. Die Polymerisatmenge betrug ca. 20 %. Die Oktanzahl des Restbenzins wurde ebenso wie bei 200° nur unwesentlich beeinflusst.

b) Versuch ohne Druck.

Der Durchsatz verschiedener Produkte über Bleicherde wurde fortgesetzt.

Die von Krupp-Treibstoff übersandten Benzine, A.K.-Leichtbenzin, A.K.-Schwerbenzin und Carburolspaltbenzin ergaben die erwarteten Oktanzahlsteigerungen. Vergl. Bericht vom 14. 11.39) Während die A.K.-Benzine Oktanzahlsteigerungen von etwa 4 Punkten zeigten, wurde das Carburol-Spaltbenzin etwa 7 - 8 Punkte erhöht. Für das raff. Benzin kann man bei einem Siedeende von ca. 190 - 195° eine Oktanzahl von etwa 68 - 70 extrapolieren.

In den letzten Fahrperioden der Dubbsanlage lagen die Oktanzahlen der Krackbenzine ausserordentlich niedrig, in einer Grössenordnung von 50 - 55 bei einem Siedeende von 190 - 200° gegenüber etwa 60 - 62 bei der früheren Fahrweise. Es war für uns wichtig, festzustellen, dass die Endoktanzahl der behandelten Benzine sich nur unwesentlich von dem aus dem Olefingehalt sich ergebenden Werte unterschied. Sie betrug für ein Siedeende 190 - 200° annähernd 75.

Diese besonders klopfstarken unbehandelten Dubbs-Benzine sprachen auch auf Floridin an, allerdings betrug hier die Erhöhung nur knapp die Hälfte gegenüber Cranosil, sodass man mit Floridin etwa auf die Oktanzahl kam, die früher die unbehandelten Benzine ergeben hatten.

Z.Zt. laufen Versuche, wobei das Dubbe-Benzin fraktionsweise vor und nach der Behandlung untersucht wird und gleichzeitig auch der Einfluss der Hydrierung behandelter und unbehandelter Benzine geprüft werden soll.

Kun

Ddr. H. Dir. Dr. Hagemann, ✓
" H. Dir. Alberts,
" H. Wilke