

Zur Frage der Herstellung von Spezial-Dieselmölen mit tiefem
Stockpunkt und hoher Cetanzahl.

Zusammenfassung.

1.) Die aus Steinkohle-Abstreifer-Schweröl-Vakuumdestillat bei 600 at in 200 cm³ Ofen über Kontakt 8376 hergestellten Spezialdieselmölen mit Stockpunkt minus 60° haben Cetanzahlen von maximal 47. Es wurde deshalb untersucht inwieweit die Cetanzahl durch Vermischen mit Fraktionen aus paraffinreichem Erdöl unter Einhaltung eines Stockpunktes unter minus 60° verbessern läßt.

2.) Zu diesem Zweck wurden Mittelmöl verschiedener Siedegrenzen und 25°-Fraktionen aus:

a) 8376-600 at-Hydrierprodukt aus Vakuumdestillat aus Abstreifer-Schweröl vom Heizölgroßversuch in Kanner 804 aus schles. Kohle K 1242.

b) Bruchsaler Rohöl P 1203 auf ihre Dieselmöleigenschaften untersucht (vgl. Tabellen I und IX und Kurvenblatt I).

Bei dem Steinkohleprodukt steigen die Cetanzahlen der Fraktionen fast linear von 36 in der 175-200°-Fraktion auf 52 in der 350-375°-Fraktion an. Die 25°-Fraktionen bis 325° haben Stockpunkte unter minus 60°.

Beim Erdöl aus Bruchsal steigen die Cetanzahlen von 52 in der 175-200°-Fraktion auf 60 in der 325-350°-Fraktion. Der Stockpunkt liegt nur bei der Fraktion 175-200°, die 2,4% des Rohöles ausmacht unter minus 60°.

Diese Erdölfraction entspricht also den für die Spezialdieselmölen gestellten Anforderungen hinsichtlich des Stockpunktes. Die Cetanzahl ist 5 Punkte höher als die des besten Steinkohledieselmöles.

3.) Die bei Mischungen aus Steinkohledieselmöl 200-350° mit verschiedenen Fraktionen aus Bruchsaler Gasöl erzielbaren Stockpunkte und Cetanzahlen sind aus Kurvenblatt II abzulesen.

In der folgenden Tabelle sind die Mengen verschiedener Erdölfractionen angegeben, die man zu 100 Teilen Steinkohledieselmöl 200-350° zuzumischen kann ohne den Stockpunkt von minus 60° zu überschreiten. Daneben sind die Cetanzahlen dieser Mischungen angeführt. In der letzten Spalte ist verzeichnet wieviel Prozent vom Rohöl die zugegemischte Erdölfraction darstellt.

Zu 100 Teile Steinkohle-Dieselöl 200 bis 350° können zugemischt werden				Cetan- zahl	Fraktion % vom Rohöl
2.)	ohne Erdöl			47,2	
3.)	+ 87 Teile Erdöl-Fraktion 175-350°			49,3	39,8
3.)	+ 32 Teile	"	" 175-325°	49,5	31,7
4.)	+ 41 Teile	"	" 175-300°	49,8	24,2
5.)	+ 56 Teile	"	" 175-275°	50,2	19,3
6.)	+ 35 Teile	"	" 175-250°	50,9	13,8
7.)	+ 150 Teile	"	" 175-225°	51,6	8,2
8.)	+ 200 Teile	"	" 175-200°	52,5	2,4

4.) Weitere Untersuchungen sind in Arbeit.

gez. Peters

• Günther

gemeinsam mit

Dr. Schiffmann

Dr. Dehn

Untersuchungen von Dieselölen und Dieselölfraktionen.

Im Rahmen der Herstellung von Spezialdieselölen mit Stockpunkt -60° und möglichst hoher Cetanzahl wurden aus dem Abstreiferprodukt der 600 at-Hydrierung von Steinkohlen-Abstreifer-Schwarölvakuumdestillat über Kontakt 8376 und aus paraffinasierten (Bruchsalter Erdöl (P. 1293)) Gasöle verschiedenen Siedebereiche sowie relativ engfraktionierte Fraktionen herausgeschnitten und ihre Dieselöleigenschaften bestimmt. Die Ergebnisse sind auf den anliegenden Tabellen I bis IV und auf Kurvenblatt I wiedergegeben.

Diskussion der Ergebnisse.

A: Dieselöle verschiedenen Siedebereichs aus Abstreiferprodukt der 600 at-Hydrierung von Steinkohlenabstreiferschwarölvakuumdestillat über Kontakt 8376 (Ofen 322 + 323 von 15.-28.12.1942).

- a) In einer Untersuchungsreihe wurde 3 Öle mit verschiedenem Siedebeginn und gleichem Siedeendpunkt (325°C) hergestellt. Die Öle unterschieden sich praktisch nicht in A.P., Stockpunkt und Viskosität. Auch die Abhängigkeit des Flammpunkts (geschlossener Tiegel) vom Siedebeginn der Öle ist relativ gering. Hingegen ist der Gehalt der Öle an niedrigsiedenden Gasöl-Anteilen von beträchtlichem Einfluss auf die Cetanzahl. Das Dieselöl 220-325 beträgt seiner Menge nach 80 % des Öles 180-325 und hat eine um 2 Punkte höhere Cetanzahl.
- b) In einer zweiten Untersuchung wurde der Siedebeginn von 200°C festgehalten und Dieselöle mit den Siedeenden 300, 325, 350 und 375°C hergestellt. Mit steigendem Siedeende steigen spez. Gewicht, A.P., Viskosität und Cetanzahl an. Auch der Flammpunkt steigt an. Der Stockpunkt lag bei allen Ölen mit Siedeende bis zu 350°C unter -70° . Dicht beim Stockpunkt der Öle lag ein wenig ausgeprägter Trübungspunkt. Schon bei wesentlich höheren Temperaturen aber wurden die Öle wesentlich zähflüssiger. Es dürfte daher empfehlenswert sein, von einem derartigen Öl eine Viskosität-Temperatur-Kurve aufzunehmen. Erst bei Siedeende über 350°C beginnt der Stockpunkt erheblich anzusteigen. Das Öl 200-375 hatte Stockpunkt -51°C .

B: 25°-Fraktionen aus dem Siedebereich 175°C bis Siedeende aus dem Abstreiferprodukt der 600 at-Hydrierung von Steinkohlenabstreifer-Schwarölvakuumdestillat über Kontakt 8376. (Ofen 322+323 von 15. - 28.12.1942).

Acht 25°-Fraktionen aus dem Hydrierprodukt wurden ebenso wie die Gesamtdieselöle im Abschnitt A auf ihre Dieselöleigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind auf Tabelle II und Kurvenblatt I angeführt. Mit steigendem Siedebereich der Fraktionen stiegen spez. Gewicht, A.P., Stockpunkt, Cetanzahl, Viskosität und Gehalt an sauren Ölen an. Im einzelnen ist bemerkenswert: Das spez. Gew. der Fraktionen steigt bis zur Fraktion 325-350 $^{\circ}\text{C}$ nahezu geradlinig an. Darüber hinaus tritt dann aber Umkehr der Kurve ein, was darauf schließen lässt, daß die obersten Fraktionen mehr paraffinischen Charakter haben (ev. auch Hydroaromatenkerne mit langen paraffinischen Seitenketten sind). Auf Ähnliches lassen auch die A.P.

der Fraktionen, die besonders oberhalb 375° stark ansteigen, schließen. Die Stockpunkte liegen bei den Fraktionen bis zu 300°C unterhalb -70°C . Bei den höher siedenden Fraktionen steigt dann der Stockpunkt rasch an und erreicht in der Fraktion $300-375^{\circ}\text{C}$ Werte um 0° herum. Die Cetanzahlen steigen mit geringen Streuungen geradlinig von ca 36 in der Fraktion $175-200^{\circ}$ auf fast 52 in der Fraktion $300-375^{\circ}\text{C}$ an. Die Viscositäten aller Fraktionen bis 350°C fallen in den für Dieselmile erwünschten Bereich. Der Gehalt an sauren Ölen ist selbst in der höchsten Fraktion ($350-375^{\circ}\text{C}$) nur sehr gering.

Der Rückstand über 375°C war fest und wurde in Vakuumfraktionen zerlegt (bei 5 mm bis 200°C , $200-220^{\circ}\text{C}$, $220-250^{\circ}\text{C}$ und $250-272^{\circ}\text{C}$). Die unterste Vakuum-Fraktion hatte spez. Gew. $0,910/70^{\circ}$ und A.P. 68°C . Die oberste Fraktion hatte spez. Gew. ca $0,865/70^{\circ}$, A.P. 103°C und Schmelzpunkt $45,8^{\circ}\text{C}$. Der geringfügige Rückstand über $272^{\circ}/5\text{ mm}$ hatte sogar einen Schmelzpunkt von 54°C , dürfte also viel paraffinische Anteile enthalten.

1: Dieselmile verschiedenen Siedebereichs aus paraffinbasischem (Bruchsaler) Erdöl (P 1203) vgl. Tabelle III.

- a) Bei festgelegtem Siedende von 325°C hatte der Siedebeginn im Bereich $180-220^{\circ}$ nur sehr geringen Einfluss auf A.P., Stockpunkt, Viscosität und Cetanzahl des Öles. Auch der Flammpunkt war relativ wenig von Siedebeginn abhängig.
- b) Bei festgelegtem Siedebeginn (200°C) zeigte sich ebenfalls nur geringe Abhängigkeit des A.P., der Viscosität und der Cetanzahl vom Siedende in Bereich $300-350^{\circ}\text{C}$. Lediglich auf den Stockpunkt hatte das Siedende einen wesentlichen Einfluss. Dieser lag bei Siedende 300°C bei -28° , bei Siedende 350°C bei -14°C .

2: 25° -Fraktionen aus dem Siedebereich $175-350^{\circ}$ aus paraffinbasischem (Bruchsaler) Erdöl P 1203 vgl. Tabelle IV und Kurvenblatt I.

Die Untersuchungen der sieben zwischen 175 und 350°C siedenden 25° -Fraktionen ergab: Nach höheren Siedebereichen zu steigt das spez. Gewicht stark an, A.P., Viscosität und Cetanzahl nur relativ wenig. Der Stockpunkt hingegen ist bei diesem paraffinbasischen Produkt stark vom Siedebereich abhängig. Er steigt von -63°C in der Fraktion $175-200^{\circ}$ fast geradlinig auf $+5^{\circ}$ in der Fraktion $325-350^{\circ}$. Der Gehalt an sauren Ölen ist in allen Fraktionen sehr gering (unter $0,2\%$), nimmt aber nach den höheren Fraktionen deutlich zu.

3: Diskussion des Kurvenblattes I.

Auf Kurvenblatt I sind Eigenschaften der 25° -Fraktionen aus dem hydrierten Steinkohlprodukt und aus dem Erdöl gemeinsam aufgetragen. Bei beiden Produkten steigen nach den höheren Fraktionen zu mehr oder weniger an: spez. Gewicht, A.P., Viscosität, Stockpunkt und Cetanzahl. In Hinblick auf die Herstellung von Spezialdieselmil mit einem Stockpunkt von -60°C oder tiefer und einer möglichst hohen Cetanzahl ergibt sich eine Betrachtung besonders der Stockpunkte

und Cetanzahlkurven.

In Steinkohlprodukt genügen hinsichtlich des Stockpunkts die Fraktionen -375°C völlig den Anforderungen. Aus Gründen der Ausbeute und wegen der nach den oberen Siedebereichen zunehmenden Cetanzahl wäre noch die Fraktion $325-350^{\circ}$, die einen Stockpunkt von $+82^{\circ}$ hat, wünschenswert. Wie Tabelle I zeigt ist dies hinsichtlich der gestellten Stockpunktsforderung auch zulässig. Das Gesamtdestillat $200-350$ hat immer noch Stockpunkt unter -70°C und dabei die Cetanzahl 47.

Bei dem Erdölprodukt liegen die Stockpunkte wesentlich höher. Nur die unterste Fraktion $175-200^{\circ}\text{C}$ hat einen Stockpunkt unter -60° . Hingegen zeichnen sich die Fraktionen aus dem Erdölprodukt durch erheblich bessere Cetanzahlen aus. Die Erdölfraktion $175-200^{\circ}$ hat bei Stockpunkt $+63^{\circ}$ die gute Cetanzahl 52. Da das Steinkohlprodukt hinsichtlich des Stockpunkts noch einen gewissen Gehalt an Biot, wäre zu erwägen, das Steinkohlprodukt mit dem rascheren Fraktionen des Erdöl-Gasöls zu verschneiden und so bei Erhaltung eines Stockpunkts von -60° die Cetanzahl zu verbessern. Versuche, die sich zu diesem Zweck nicht erfolgreich. Unter Zugrundelegung der Mischungsregel werden aber die entsprechenden Teile errechnet (Diagramm 2). Hier sind über die Stockpunkte und unter die Cetanzahlen für alle Mischungen aus Steinkohlgasöl $200-350^{\circ}$ (erste Komponente) und Erdöl-Gasöl $175-200^{\circ}$, bzw. -225° , -250° , -275° , -300° , -325° oder -350°C (als zweite Komponente) angegeben.

Das Schema dieses Diagramms sei in einem Beispiel erläutert: Es soll durch Mischen von Steinkohlgasölprodukt und Erdölfraktion $175-275^{\circ}\text{C}$ Dieselöl mit Stockpunkt -60 hergestellt werden.

A: wie muß ich mischen? Die Waale -60 im Stockpunktdiagramm schneidet die Gerade für Fraktionen $175-275^{\circ}\text{C}$ bei 64% Steinkohlprodukt bzw. Gasölfraktion. Dies ist der Flächenverhältnis.

B: welche Cetanzahl hat die Mischung? Man geht von dem bei A gefundenen Schnittpunkt senkrecht herunter und schneidet im Cetanzahldiagramm die Gerade für Fraktion $175-275^{\circ}\text{C}$ bei Cetanzahl 50,2. Dies ist die Cetanzahl der Mischung.

C: auf der gestrichelten Kurve im Cetanzahldiagramm liegen alle aus den beiden Ölen herstellbaren Dieselölmischungen mit Stockpunkt -60°C . Mit einem Erdöl (etwa Fraktion $175-210^{\circ}\text{C}$) ist dabei Cetanzahl 50 bis 55,5 erreichbar.

Um einen Stockpunkt von -60°C oder noch tiefer einzustellen, kann man also bis zu folgenden γ -Gehalten an Erdöl-Gasöl in der Mischung geben und erhält dann die jeweils dahinter aufgeführte Cetanzahl.

	Dieselöl					Cetan-	Menge ²⁾
						zahl	(1) = 100
1.)	100%	Erdöl-Fraktion, $175-200^{\circ}$	+ 0%	Steink.-Gasöl $200-350^{\circ}$		52,5	100
2.)	90%	"	+ 10%	"	"	52,6	570
3.)	80%	"	+ 20%	"	"	50,9	1370
4.)	60%	"	+ 40%	"	"	50,2	3200
5.)	40%	"	+ 60%	"	"	49,8	3500
6.)	20%	"	+ 80%	"	"	49,5	5500
7.)	10%	"	+ 90%	"	"	49,5	8000
8.)			+ 100%	"	"	47,2	belieb.

2) unter der Annahme, daß von der Erdöl-Fraktion $175-200^{\circ}$ 100 Teile hergestellt werden können, so sind 5000 Teile des anderen Öls erforderlich. Wenn das Steinkohlprodukt nicht in der Menge von 10000 Teilen in der Mischung vorhanden ist, so muß die Menge des anderen Öls entsprechend erhöht werden.

Wie diese Werte zeigen, wäre es am günstigsten, zur Herstellung der geforderten Spezialdieselsöle mit tiefem Stockpunkt und hoher Cetanzahl niedrigsiedende Fraktionen paraffinbasischer Erdöle zu verwenden und nicht auf Steinkohlhydrierprodukt zurückzugreifen, sofern 1. auf diesem Wege die erforderliche Menge zu beschaffen ist und 2. hinsichtlich der Viskosität der Siedekurve und des Flammpunkts keine speziellen Forderungen bestehen. Sollte jedoch auf diesem Wege die benötigte Menge Spezialdieselsöl nicht hergestellt werden können, so kann durch Zumischen von Ölen aus der Steinkohlhydrierung unter gleichzeitigen höheren Abschneiden der Erdölgasöle die Produktion erheblich gesteigert werden, wobei geringe Verschlechterung der Cetanzahl in Kauf genommen werden muss. Entsprechende Zahlen sind in der obigen Wertetabelle in der letzten Spalte angeführt.

Tabelle I.

Dieselöle verschiedenen Siedebereichs aus dem Abstreiferprodukt der 600 at/8375-Hydrierung
von Steinkohleabstreiferschwerölvakuumdestillat (Ofen 322+323 v. 15.-28.12.1942)

Fraktion	180 - 325	200 - 325	220 - 325	200 - 300	200 - 325	200 - 350	200 - 375
% von Abstreifer	61,1	56,0	48,0	25,6	56,0	73,2	78,7
spez. Gewicht/20°	0,892	0,895	0,897	0,887	0,895	0,905	0,910
Anilinpunkt	+ 56	+56,5	+56,5	+54,5	+56,5	+59,0	+59,5
Viscosität°E/20°C	1,45	1,56	1,51	1,35	1,55	1,68	1,81
Flammpunkt°C	68	80	85	73	80	85	87
Cetanzahl	45	46	47	43	45	47	47
Stockpunkt°C	-70	-70	<-70	<-70	-70	-70	-51
Siedebeginn°C	195	215	230	200	215	204	212
% -200°C	1,0	-	-	-	-	-	-
225	7,0	3,0	-	4,5	3,0	3,5	3,0
250	22,0	14,0	11,0	38,0	14,0	10,0	7,5
275	43,0	38,0	39,0	79,0	38,0	25,5	20,0
300	82,0	80,0	80,0	96,5	80,0	54,0	43,0
325	98,5	99,0	98,5	-	99,0	90,0	79,0
350	-	-	-	-	-	-	94,0
Siedeende°C	325/98,5	325/99,0	325/98,5	307/98,5	325/99,0	347/99,0	352/99,0
Rückstand	1,5	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0

Tabelle II.

25°-Fraktionen aus dem Abstreiferprodukt der 600 st/8375-Hydrierung von Steinkohle-
abstreiferschwerölvakuumdestillat (Ofen 322-323 vom 15.-28.12.42)

1421

Fraktion	175 - 200	200 - 225	225 - 250	250 - 275	275 - 300	300 - 325	325 - 350	350 - 375	Rest 375
% im Abstreifer	2,7	2,9	5,7	4,7	11,6	20,9	26,3	15,2	8,0
Farbe	farblos	farblos	farblos	gelblich	gelblich	gelblich	gelb	kl. gelb	braun
spez. Gew./20°C	0,827	0,849	0,865	0,884	0,900	0,919	0,932	0,951	0,924
A.P. °C	46,5	48,5	52,5	56,0	58,0	60,0	63,0	65,0	64,5
Viskosität ⁰ E/20°C	1,18	1,21	1,27	1,38	1,61	2,16	3,39	5,75	-
Flammpunkt °C	40	58	75	94	109	119	142	140	-
Cetanzahl	36	36	39	42	47	49	49	52	-
Stockpunkt °C	<-70	<-70	<-70	<-70	-72	-56	-24	-2	+22
Siedebeginn %-175°C	172	197	221	245	271	291	321	343	-
200	4,5	-	-	-	-	-	-	-	-
225	92,5	6,0	-	-	-	-	-	-	-
250	-	94,0	5,5	-	-	-	-	-	-
275	-	-	92,5	4,5	-	-	-	-	-
300	-	-	-	93,5	7,0	-	-	-	-
325	-	-	-	-	95,5	10,0	-	-	-
350	-	-	-	-	-	94,0	8,5	-	-
375	-	-	-	-	-	-	97,5	10,0	-
Siedeende	209/98,5	232/99,0	260/98,5	282/98,5	310/99,0	332/99,0	353/99,0	377/99,0	-
% Phenole	-	-	-	0,04	-	0,03	-	0,18	-
El. Analyse % C	86,25	-	-	87,04	-	87,25	87,51	87,48	87,16
H	13,54	-	-	12,66	-	12,23	12,36	12,36	12,07
O	0,18	-	-	0,23	-	0,49	0,11	0,13	0,75
N	0,02	-	-	0,02	-	0,01	0,01	0,01	0,01
S	0,01	-	-	0,05	-	0,02	0,01	0,02	0,03
H/100 C	15,70	-	-	14,55	-	14,02	14,12	14,13	13,83
H disp.	15,68	-	-	14,52	-	13,96	14,10	14,11	13,76

Tabelle III.

Dieselöle verschiedenen Siedebereichs auf Erbsaler Grad (P 1205).

1422

Fraktion	180 - 325	200 - 325	220 - 325	200 - 300	200 - 325	200 - 350
% Vorlauf	10,9	12,9	15,7	13,1	12,9	12,5
% Dieselöl	30,8	29,2	26,3	23,4	29,2	36,9
% Rückstand	58,3	57,9	58,0	63,5	57,9	50,6
spez. Gewicht/20°C	0,807	0,812	0,815	0,805	0,812	0,815
Anilinpunkt°C	73,0	74,0	75,5	72,5	74,0	76,0
Viskosität ^{°E} /20°C	1,27	1,30	1,32	1,25	1,30	1,33
Flammpunkt°C	70	75	83	68	75	75
Cetanzahl	57	57	58	57	57	57
Stockpunkt°C	-	-22,5	-20,5	-28,0	-22,5	-14,0
Siedebeginn°C	187	205	220	198	206	201
% -200°C	7,0	-	-	-	-	-
225	18,5	13,0	4,5	21,0	13,0	10,0
250	44,0	40,0	29,5	55,5	40,0	29,5
275	63,0	65,0	60,0	80,5	65,0	49,0
300	82,0	86,5	85,0	94,5	86,5	73,0
325	97,0	97,0	95,5	-	97,0	91,0
350	-	-	-	-	-	98,0
Siedeende°C	332/99,0	333/99,0	335/99,0	311/98,5	333/99,0	356/99,0
Rückstand	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0

Tabelle 14.

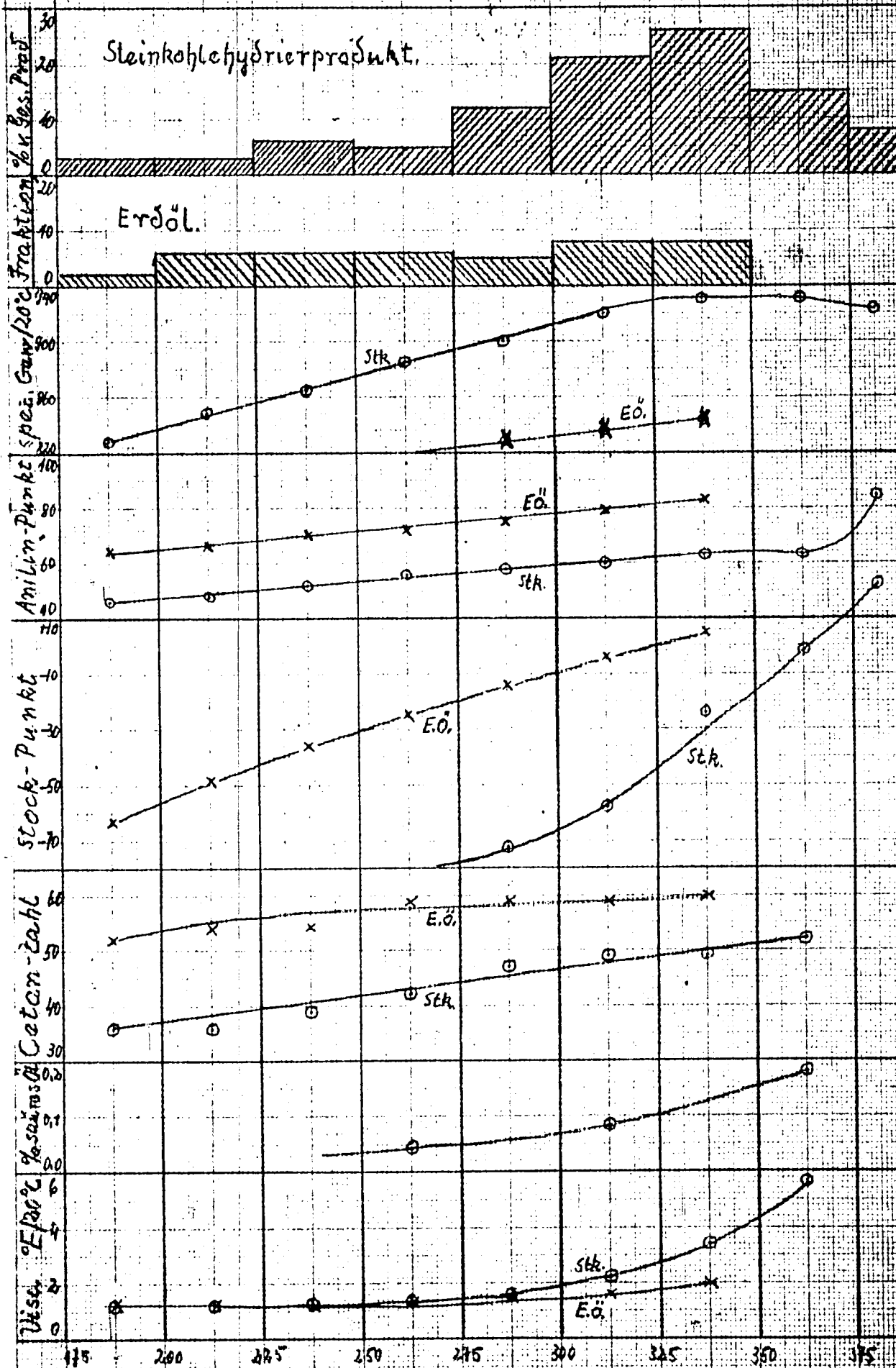
25°-Fraktionen aus Bruchseiler Erdöl.

1423

Fraktion	175 - 200	200 - 225	225 - 250	250 - 275	275 - 300	300 - 325	325 - 350	Rest 350
% im Erdöl	2,4	5,8	5,6	5,5	4,9	7,5	8,1	54,7
Farbe	hellgelb	gelb	gelb	dkl. gelb	gelbgrün	gelbgrün	grün	schwarz
spez. Gew./20°C	0,773	0,786	0,799	0,811	0,824	0,834	0,843	-
A.P. °C	64,0	66,5	69,5	72,0	75,0	79,0	82,5	-
Viskosität °E/20°C	1,26	1,18	1,23	1,28	1,39	1,1	1,99	-
Flammpunkt °C	40	52	79	97	107	131	134	-
Cetanzahl	52	54	54	59	59	50	60	-
Stockpunkt	-63,0	-49,0	-36,0	-25,0	-14,0	-4,5	+4,5	-
Siedebeginn	170	200	219	245	269	293	321	-
% -175	8	-	-	-	-	-	-	-
200	95	10,5	-	-	-	-	-	-
225	-	96,5	9,5	-	-	-	-	-
250	-	-	95,5	12,0	-	-	-	-
275	-	-	-	94,0	8,5	-	-	-
300	-	-	-	-	93,5	8,0	-	-
325	-	-	-	-	-	92,5	6,0	-
350	-	-	-	-	-	-	92,5	-
Siedende	208/99,0	232/99,0	259/99,0	283/99,0	310/98,5	333/98,5	358/98,5	-
El. Analyse								
% C	85,59			85,84		85,90	86,31	
H	14,41			13,70		13,66	13,43	
O	0,00			0,39		0,36	0,13	
N	0,02			0,01		0,01	0,01	
S	0,03			0,06		0,07	0,12	
H/1000	16,84			15,96		15,90	15,56	
I disp.	16,83			15,90		15,85	15,54	

1721

Kurvenblatt I: Dieselöleigenschaften von 25°-Fraktionen aus hydr. Steinkohleprodukt u. aus paraffinbas. Erdöl.



142
 Kurvenblatt I - Stockpunkte und Cetanzahlen von Mischungen aus
 Stamkohlenhydratprodukt u. Erdöldestillat

(Voraussetzung der Gültigkeit der Mischungsregel)

