

I. G. Eisenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.
Techn. Prüfstand

An **Herrn Dr. Dinroth, Ungstein**

Sofort zurück an den Absender

Empfangsschein

Brief / Bericht	vom
1 K-Bericht 406/9	15.10.44

abgesandt am 7.12.44

erhalten am

Unterschrift

Etwaige Bemerkungen usw. umstehend:

4593-2M-4103

27971

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN/REHIN
TECHNISCHER PRÜFSTAND OPPAU.

Kern Dr. Eimholt 8

B-116

K u r s b e r i c h t N r . 4 0 6

über

die Cetansäuren von mehrwertigen Thio-Äthern und von Polysulfiden.

Abgeschlossen am 19.10.1944.

Bearbeiter: Dr. R e t h

**Die vorliegende Ausfertigung enthält
7 Textblätter.**

27972

Zusammenfassung:

Die mehrwertigen gemischten Sauerstoff-Thio-Äther $R^1 \cdot S \cdot R \cdot O \cdot R \cdot S \cdot R^1$ zeigen analoge hohe Cetanzahlen wie die mehrwertigen Sauerstoff-Äther $R^1 \cdot O \cdot R \cdot O \cdot R \cdot O \cdot R^1$.

Zusatz von Polysulfiden verbessert die Cetanzahl von Dieselölen proportional ihrem Schwefelgehalt. Das Trisulfid steigert wesentlich stärker zwar als das Disulfid, aber schwächer als Tetra- und Pentasulfid. Das Herstellungsverfahren ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Cetanzahl, doch zeigen die aus Mercaptan und $S \text{ Cl}_2$ hergestellten Trisulfide in der Kälte keine Korrosion, im Gegensatz zu den aus Alkylsulfat und Natriumpolysulfiden erhaltenen Produkten der S_3 bis S_5 -Stufe.

Motorische Versuche zur Nachprüfung von Düsen-Störungen, die durch Zersetzungserscheinungen bei 100° wahrscheinlich gemacht werden, konnten bei der Zeitmethode nicht vorgenommen werden.

Einzelangaben:

Wir hatten früher schon einfache Dialkyl-Sulfide und Polysulfide gemessen (Bericht Dr. Roth Nr. 544, über Äther hoher Cetanzahlen). Die einwertigen Sulfide und Polysulfide RSR und RS_xR haben zwar gute Cetanzahlen, erreichen aber nicht die der Sauerstoff-Äther $R \cdot O \cdot R$. Die Polysulfide sind jedoch in geringerer Konzentration sehr gute Mittel zur Verbesserung der Cetanzahl.

Teil A behandelt mehrfache Thio-Äther, Teil B die Wirkung der Polysulfide in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt.

A) Über mehrfache Thio-Äther (vgl. Tafel 1)

Da die einfachen Thio-Äther (Sulfide) Cetanzahlen haben, die in der Größenordnung der einfachen Sauerstoff-Äther liegen (Nr. 1 u. 2), sollte geprüft werden, ob Vermehrung der Schwefelgruppen zu einer ähnlichen Steigerung der Cetanzahl wie bei den Sauerstoff-Äthern führt (Nr. 3 u. 4). Leider sind

Äther $R^1 \cdot S (O \cdot H_2)_n \cdot S \cdot R^1$ des 1-2-Äthan- oder des 1-4 Butandithiols oder ähnlicher Art bisher nicht zugänglich, und wir maßen uns auf den Vergleich von Diglykol-äthern $R O (CH_2)_2 O (CH_2)_2 O R$ (Nr. 4) mit Äthern beschränken, die noch einen Äther-Sauerstoff enthalten, auf solche von Typ $R^1 S \cdot (CH_2)_4 O \cdot (CH_2)_4 \cdot S \cdot R^1$, die uns Dr. Merka von ZK-Labor, Ludwigshafen/Rh. lieferte (Nr. 5 u. 6). Wirkt die Thio-Äther Gruppe wie eine Sauerstoff-Äthergruppe, so waren Cetanzahlen von 150 - 180 wie bei R 300 zu erwarten, vielleicht infolge der längeren mittleren Ketten und des großen Moleküls etwas verkleinerte. Wirkt der Schwefel aber nicht spezifisch, so war nur die Cetanzahl eines Butyl-Sauerstoff-Äthers von etwa 110 wahrscheinlich.

Tafel 1 (Cetanzahlen mehrfacher Äther u. Thio-Äther)

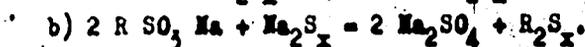
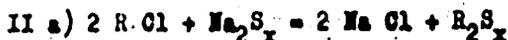
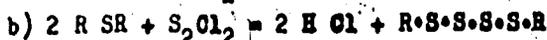
	Cetanzahl rein	Cetanzahl- erhöhung b. 2% Zusatz
1) Di-n-Butyläther $C_4H_9 \cdot O \cdot C_4H_9$	113	6
2) Di-n-Butyl-thioäther $C_4H_9 \cdot S \cdot C_4H_9$	90	7,5
3) 1-4 Butandiol-dikthyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_8 \cdot OC_2H_5$ (R 200)	196	-
4) Diglykol-dikthyläther $C_2H_5 \cdot OC_2H_4 \cdot OC_2H_4 \cdot OC_2H_5$ (R 300)	186	4,5
5) Di (äthyl-thio-1-4 butyl)äther $C_2H_5 \cdot S \cdot C_4H_8 \cdot OC_4H_8 \cdot SC_2H_5$	156	5,5
6) Di-(n-butyl-thio-1-4 butyl)-äther $C_4H_9 \cdot S \cdot C_4H_8 \cdot OC_4H_8 \cdot SC_4H_9$	176	4,5
7) Di-allyl-tetrasulfid $(CH_2=CH \cdot CH_2)_2 S_4$	118	39,5

Die hohen Werte zeigen, daß hier der Schwefel ebenso wirkt wie der Sauerstoff. Das ist für die Theorie der Verbrennung von Interesse. Die Wirkung des Polysulfid-Schwefels (7) scheint jedoch auf andere Weise zustande zu kommen. Das ergibt der Vergleich der Cetanzahl-Erhöhungen bei Zusätzen von je 2 Vol-% zu einem amerikanischen Dieselloil der CaZ 54. (vgl. Tafel 2). Die von O- und S-Äthern entsprechen nur etwa der Mischungsregel, das hier verwendete Präparat von 2 ist nur wenig wirksamer, die der Polysulfide sind spezifisch darüber hinaus wirksam, wie der Abschnitt B zeigt.

B) Alkylpolysulfide als Zusatz zur Verbesserung der Cetanzahl.

Zweck der Untersuchung.

In der Patentanmeldung St 60522 IV G/46a der Standard Oil werden Trisulfide als Zusatz zur Verbesserung der Cetanzahl empfohlen und den aus Mercaptan und $S\ Cl_2$ hergestellten Präparaten (Ia) geringere Korrosion auf Kupfer nachgesagt als den aus RX und Na_2S_x gewonnenen (IIa u.b)



Diese Angaben sollten nachgeprüft werden.

Herstellung der Präparate.

Wir verwendeten zum Teil von Dr.Flemming nach IIa hergestellte Derivate des Allyls mit $x = 2$ bis 5. Ferner stellten wir aus Allylmercaptan durch Kochen der Komponenten in ätherischer Lösung nach Ia das Trisulfid und analog mit S_2Cl_2 nach Ib ein Tetrasulfid her. (Das wahre Allyl-mercaptan hat Dr.Flemming zuerst rein hergestellt). Schließlich wurde aus Butylalkohol und Chlorsulfonsäure Butylmonosulfat-natrium hergestellt und nach IIb mit etwa 50% Ausbeute zu Di-n-butyl-pentasulfid umgesetzt. Auch die Reaktion IIa wurde durchgeführt.

Darstellung von Di-n-butyl-pentasulfid.

Zu 10 Mol ($960\ cm^3$) n-Butylalkohol läßt man bei $20^\circ\ C$ ⁶⁵⁰Chlorsulfonsäure einlaufen und entfernt die Salzsäure anschließend durch Ausblasen mit Luft. Die Lösung läßt man bei $20-30^\circ$ in 25%ige Natronlauge einlaufen. Die Lösung darf nicht sauer werden, soll aber auch nie zu stark alkalisch sein, sodaß man Lauge und Lösung gleichzeitig einlaufen läßt. Man stopft dann mit Bikarbonat ab und entfernt durch Dampfdestillation im Vakuum freien Butylalkohol und nach Abkühlung durch Filtration Natriumsulfat. Die Ausbeute war, obwohl wir bei gewöhnlichem Druck destillierten, 75% bezogen auf eingesetzten Butylalkohol (Zur Gehaltsbestimmung

versetzt man 20 cm³ der Lösung nach Neutralisation mit 20 cm³ $\frac{1}{2}$ HCl, kocht an Rückfluß und titriert die zusätzlich gebildete Säure). Wir fügten zu der Lösung eine Lösung von Na₂S₅, hergestellt durch Zusammenschmelzen von 0,84 kg Na₂S·9 H₂O mit 450 g Schwefel in 200 g Wasser. Das Gemisch wurde zwei Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurden die Rückstände am Boden mit Wasser gelöst, das Öl (f etwa 1,05) abgeschieden, gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und wenn nötig mit Terrasageklärt.

Versuche zur Darstellung von Butylmercaptan.

Mit Na SH liefert Butylchlorid (Sp.78°) bei normalem Druck nur Spuren. Auch Butylsulfat-natrium ließ sich auf dem Wasserbad mit Na SH nicht umsetzen.

Pentanthiol-thionsäure.

Aus Butylchlorid und CS₂ wurde nach Grignard von Dr.Dimroth

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{---} \text{S} \\ \text{---} \text{SH} \end{matrix}$ dargestellt und durch Oxydation daraus das entsprechende Disulfid $\text{RC} \begin{matrix} \text{---} \text{S} & \text{---} \text{S} \\ \text{---} \text{S} & \text{---} \text{S} \end{matrix} \text{---} \text{CR}$ gewonnen.

Isobutenylsulfide.

$(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 -)_2 \text{S}_x$ erhielten wir ebenfalls von Dr.Flemming.

Motorische Versuche.

Die motorischen Messungen der Cetanzahl erfolgten in Lösungen von je 2 Vol-% von dem amerikanischen Erdöl-Dieselmkraftstoff D 717 der Cetanzahl 53,5. Die folgende Tabelle gibt das Herstellungsverfahren nach den Gleichungen der Einleitung an, den Wert x in der Formel R₂S_x, der sich aus der Analyse ergab, die Cetanzahl-Erhöhung Δ CaZ und das Verhältnis Δ CaZ/x. Soweit gemessen, fügten wir die Cetanzahlen der reinen Stoffe bei.

Tafel 2 (Cetanzahl-Erhöhungen bei 2% Zusatz).

Produkt	Herstellung	% S	x	Δ CaZ	Δ CaZ/x	CaZ(rein)
Penta-thiol-thionsäure	1)	-	-	4	-	-
P...thiol-thionsäure-disulfid	1)	-	-	0	-	-
n-Butyl-monosulfid	IIa	-	1,0	7,5	7,5 6)	90
n-Butyldisulfid	IIb	35,9	2,0	5	2,5	90
" tri "	IIa	48,3	3,32	15	4,5	-
" penta "	IIb	56,14	4,47	19,5	4,35	-
" " "	IIa	-	-	19,5	-	-
Isobutanyl-trisulfid	IIa	43,7	2,68	10,5	3,7	92
" penta "	IIa	59,5	5,06	19,5	3,9	98
Allyl-tri-(Präparat A)	Ia	39,5	1,67 ²⁾	14,5	-	-
" sulfid (Präparat B)	Ia	54,6	3,09	15,5	5,0	-
" " "	IIa	49,65	2,59	10,0	3,85 ⁴⁾	108
Allyl-Tetra-sulfid	Ib	57,91	3,69 ²⁾	26,0	7,0 ²⁾	-
" " "	IIa	60,90	3,98	32,5	8,2	118
" penta "	IIa	66,04	4,98	39,5	7,9	93

1) vgl. Text

2) aus unreinen Mercaptan, disulfidhaltig

3) Analyse ist wohl falsch, da die CaZ fast gleich sind

4) Der niedrige Wert entspricht dem geringen Gehalt an Trisulfid. Das Präparat besteht größtenteils aus dem fast unwirksamen Disulfid.

5) Auch hier macht sich ein Gehalt an Disulfid, der von dem zur Herstellung benutzten unreinen Mercaptan herrührt, bemerkbar.

6) Kleine Fehler in der Bestimmung der Δ CaZ und Abweichungen des Schwefelgehaltes sind hier von zu starkem Einfluß auf den Quotienten.

Korrosionsversuche.

Kupfer.

Bei 20° greifen alle Polysulfide außer den nach Ia aus Mercaptan + SO₂ hergestellten Trisulfiden an. Bei dem nach Ib hergestellten Tetrasulfid ist der Angriff etwas langsamer als bei den nach IIa hergestellten, aber doch sehr stark. Bei 80° schwärzt auch das Trisulfid Ia rasch.

Eisen, Aluminium und Zink.

2%ige Lösungen in D 717 und D 718 (einem hydroaromatischen Öl) wurden bei 100° 48 Stunden auf Metallstreifen einwirken lassen. Auch ohne Zusatz von Sulfid ergeben sich Ausscheidungen. Die Cetanzahlen sanken nicht merklich, doch ist die Ablagerung ziemlich stark. Von den Metallen ist Fe auf beiden Seiten geschwärzt, Zn nur auf der oberen Seite des schräg stehenden Streifens, Al ist nur schwärzlich gefärbt.

Tafel 3

	Gewichtsänderung g/m^2		
	Fe	Zn	Al
Allyl-pentasulfid in D 717	+ 1,3	+ 1,2	+ 1,3
Butyl- " in D 717	+ 0,4	+ 1,9	+ 0,6
" " in D 718	+ 0,6	+ 0,8	+ 0,5

Motorische Dauer-Versuche.

Es mußte erwartet werden, daß nach obigen Versuchen die Sulfide Eisen-Störungen ergeben. Leider erlaubten die Zeitumstände die Nachprüfung im Motor-Versuch nicht.

Dr. R. Roth