

Lab. Kg/Wk

26. März 1946

Herrn Dir. Dr. T r a m m
Herrn Dir. Dr. H a g e m a n n

Schmelzpunkt	Hg.
Temperatur	30.3.46
Luft	27.0
Beob.	

L

Betr.: Tätigkeitsbericht für die Monate September 1945 bis März 1946

A) Versuche zur Oxo-Synthese auf Erdölbasis

Es war die Aufgabe gestellt, geeignete Ausgangsstoffe für die Oxo-synthese aus Erdölprodukten zu finden. Nach Rücksprache mit den Herren der Deurg kommen evtl. hierfür in Betracht das in Misburg hergestellte Crackgasöl sowie verschiedene Gatscharten, aus denen durch Spaltung die Olefine im Destillationsniederbereich (C_{10} - C_{18}) hergestellt werden könnten. *Gasöl*

I) Versuche mit Crackgasöl von Misburg

Das Crackgasöl hat zwar geeignete Siedelage, im Bereich von C_{10} - C_{18} siedeln über 90 %, der aus der Jodzahlbestimmung ermittelte Olefingehalt liegt auch bei etwa 40 %, jedoch ist der ringförmige Charakter der Kohlenwasserstoffe stark ausgeprägt, beispielsweise hat die C_{14} -Fraktion eine Dichte bei 20° von 0,88 im Vergleich zu der Dichte der paraffinischen C_{14} -Fraktion von 0,77, und ausserdem liegt der Schwefelgehalt des Produktes bei 0,85 Gew. %.

Es zeigte sich leider, dass der Schwefel ausserordentlich stabil gebunden ist. Mit Cadmiumlösung und auch mit Doctorlösung z.B. entsteht keine Reaktion. Durch Behandlung mit Feinreinigermasse können je nach der Temperatur (150 - 350°) 15 - 30 % des Schwefels entfernt werden, geschwefelter Nickelkontakt und anschliessende Behandlung mit Feinreinigermasse entschweifelt auch etwa 25 %, Natriumphenolat etwas mehr (30 - 45 %), feinverteiltes Metall wie Kupfer oder Blei dagegen nur 10 - 15 %, sogar Natriummetall nur 35 %, Tonsil bei Zimmertemperatur etwa 40 %. Am besten hat sich noch ein Ueberleiten über Aluminiumoxyd bei 300° und anschliessend über Feinreinigermasse bei 250° bewährt hierbei können etwa 60 % des Schwefels entfernt werden. Behandelt man mit grossen Mengen Fischer-Kontakt (ca. 50 Vol. % Kontakt) bei 100 - 200°, so werden sogar Entschwefelungen von ca. 70 % erreicht. Praktische Bedeutung hat wohl nur die Behandlung mit Aluminiumoxyd, doch ist hierbei zu befürchten, dass zumindest eine Verlagerung der Doppelbindungen der Olefine stattfindet.

In der Schüttelmaschine nach Roelen durchgeführte Oxo-Versuche mit dem Crackgasöl ergeben sehr schlechte Ausbeuten. Zur Zeit werden noch einige abschliessende Versuche, auch mit z.T. entschweifelten Produkten, durchgeführt. Bisher liessen sich nur etwa 10 % der vorhandenen Olefine oxieren, was wohl hauptsächlich auf den stark ringförmigen Charakter des Crackgasöls zurückzuführen sein dürfte.

II) Versuche mit Gatsch N/Z von Misburg

In Misburg fallen 3 Gatscharten an:

- Gatsch Z (bzw. Gatsch P) mit Schmelzpunkt ca. 60° (Zylinderölgatsch)
- Gatsch N mit Schmelzpunkt ca. 50° (mittlerer Schmierölgatsch)
- Gatsch S mit Schmelzpunkt ca. 30° (Spindelölgatsch)

Unsere bisherigen Versuche wurden mit einem Mischgatsch aus viel Gatsch N mit wenig Gatsch Z durchgeführt. Dieser Gatsch hat einen Siedeanfang von 380°, einen 50 %-Punkt von 475°, einen 70 %-Punkt von 520°, eine Dichte bei 80° von 0,845, einen Schmelzpunkt von 50° und einen Schwefelgehalt von 0,75 Gew. % und ist schwarz gefärbt.

1) Spaltung des Gatsches

a) Spaltung in Flüssigphase unter Druck

In Anlehnung an im Jahr 1936 durchgeführte Spaltversuche von Fischer-Gatsch zu Dieselöl wurden zunächst Spaltversuche in der Flüssigphase unter Drucken von 10-20 atü und milden Crackbedingungen (Temperaturen von 400-440°) durchgeführt. Zum Vergleich wurde auch Ruhrohlegatsch ähnlicher Siedelage eingesetzt. Die Spaltergebnisse bei einmaligem Durchgang sind praktisch identisch. Im Mittel wurden folgende Zahlen erhalten. (Der Anteil "Kohlenstoff + Verluste" ist in der folgenden Tabelle mit 3 % eingesetzt, er wurde nicht bestimmt, dürfte aber hoch genug eingesetzt sein, da bei den obigen Spaltbedingungen eine Verstopfung des Crackrohres durch abgelagerten Kohlenstoff nicht beobachtet wurde)

Aufspaltung ca. 25 %
Die Spaltprodukte teilen sich in:

3 Gew. %	Kohlenstoff + Verluste
3	" C ₁ + C ₂
4	" C ₃ + C ₄
20	" C ₅ - C ₉
70	" C ₁₀ - C ₁₈

Beim zweiten Durchsatz wurden gleiche Zahlen erhalten. Eine vollständige Aufspaltung des Gatsches wurde bisher nicht untersucht. Auf Grund anderer Spaltversuche kann man aber annehmen, dass etwa 15 % Asphaltückstand abgezogen werden müssen. Die Crackausbeuten würden sich dann rechnerisch wie folgt ändern:

15,0 Gew. %	Asphalt
2,5	" Kohlenstoff + Verluste
2,5	" C ₁ + C ₂
3,5	" C ₃ + C ₄
17,0	" C ₅ - C ₉
59,5	" C ₁₀ - C ₁₈

Wird der Druck wesentlich unter 10 atü gesenkt, sodass Verdampfung im Spaltrohr eintritt, so ist innerhalb weniger Minuten das Crackrohr verkockt.

Der Olefingehalt des Spaltdieselöles liegt zwischen 45 und 35 % abfallend von C₁₀ nach C₁₈. Beim Einsatz von Ruhrchemie-Gatsch liegen die Werte zwischen 45 und 40 %. Der ringförmige Charakter der Spaltprodukte ist zwar nicht so stark wie bei dem Crackgasöl Misburg, doch immer noch deutlich erkennbar. Die C₁₄-Fraktion beispielsweise hat eine Dichte bei 20° von 0,82 (Crackgasöl Misburg 0,88, Ruhrchemieprodukt 0,77).

Der Schwefelgehalt der Spaltprodukte steigt von ca. 0,15 % bei C₁₀ bis auf ca. 0,60 % bei C₁₈.

b) Spaltung in der Flüssigphase bei Normaldruck

Eine Verminderung des Spaltdruckes bewirkt im allgemeinen eine Erhöhung der Olefinausbeute. Bei den oben beschriebenen Versuchen hat es sich aber gezeigt, dass bei einer Drucksenkung wesentlich unter 10 atü eine Verkokung des Spaltrohres eintritt. Eine Möglichkeit, bei niedrigen Drucken und trotzdem in der Flüssigphase zu arbeiten, ergibt sich durch eine Art "destillative Spaltung". Ein Destillationskolben aus Glas oder V2A wird in einen rauchgasbeheizten Raum eingesetzt, und durch kontinuierlichen Zulauf von auf 300° vorgewärmtem Gatsch der Flüssigkeitstand im Kolben auf derselben Höhe gehalten. Bei in der Flüssigkeit gemessenen Temperaturen von etwa 410° und Aufenthaltszeiten von ca. 2 Stunden im Kolben werden bei einer Aufspaltung von ca. 30 % wie bei der Druckflüssigphasen-Spaltung 65 - 70 % Dieselöl gewonnen. Aus der Siedeanalyse des im Kolben zurückgebliebenen Produktes kann man abschätzen, dass 10 - 15 % Asphalt abgezogen werden müssen. Nach Versuchszeiten von 20 Stunden hat sich schon etwa 2 - 3 % Koks im Kolben abgeschieden. Das überdestillierte Produkt enthält nur etwa 30 % Spaltprodukte bis C₁₈. Der Rest ist Spaltrücklauf, wie die Siedeanalyse zeigt, wesentlich niedriger siedend als das Einsatzprodukt (bis 380° ca. 25 % statt 0 %, 50 %-Punkt 420° statt 475°).

Der Olefingehalt der Spaltdieselöle fällt von etwa 55 % bei C₁₀ auf etwa 45 % bei C₁₈ ab. Die Dichten der Spaltprodukte sind trotz der Erhöhung des Olefingehaltes etwas niedriger als bei der Druckspaltung. Die C₁₄-Fraktion beispielsweise hat eine Dichte bei 20° von 0,815 (statt 0,820). Die Schwefelgehalte liegen in gleicher Höhe wie sonst.

ausf. Wert
Es gelingt also durch eine Spaltung in der Flüssigphase unter Normaldruck bei gleicher Dieselölausbeute die Olefinwerte von im Mittel 40 % 50 % zu steigern. Der Nachteil dieser Art der Spaltung liegt in der schlechten Übertragbarkeit in gross-technische Verhältnisse. Es würden sehr grosse Reaktionskammern erforderlich sein.

c) Spaltung in der Gasphase bei Normaldruck nach vorheriger Aufspaltung des Asphaltes

Es gibt aber auch noch eine Möglichkeit, in der Gasphase bei Normaldruck zu arbeiten, die auch in vorhandenen gross-technischen Anlagen durchgeführt werden kann. Die Schwierigkeit in der Gasphase zu arbeiten lag, wie oben schon erwähnt, darin, dass der Erdölgatsch einen zu hohen Gehalt an Asphaltstoffen hat, die sich bei der Verdampfung des Gatsches sofort im Spaltrohr als Kohlenstoff und Pech abscheiden und den weiteren Betrieb unmöglich machen. Gelingt es also, diese Stoffe vorher abzuschneiden, so kann auch in der Gasphase gespalten werden. Zur Zeit ist eine Laboratoriumsapparatur im Bau, bei der nach Vorwärmung des Gatsches unter Druck dieser in einem Stripper auf niedrigen Druck oder Normaldruck entspannt wird, wobei gleichzeitig Wasserdampf eingeblasen wird. Im Stripper soll der Asphalt abgezogen werden und die übergetriebenen asphaltfreien Produkte werden dann in der Gasphase bei hohen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten aufgespalten. Einige Vorversuche wurden bereits in einer provisorischen Apparatur durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Abscheidung des Asphaltes gut möglich ist und dass im nachgeschalteten Spaltrohr keine Verkokung mehr eintritt. Das Grössenverhältnis des Strippers zum Spaltrohr war jedoch in der vorhandenen Apparatur nicht passend, sodass der grösste Teil der Gesamtspaltung bereits im Stripper stattfand, während eigentlich hier noch keine nennenswerte Spaltung eintreten dürfte. Die Ausbeutezahlen dieser

Versuche unterscheiden sich daher noch nicht wesentlich von denjenigen der unter 1b) beschriebenen Versuche. Bei einem Versuch konnten allerdings schon Olefinwerte bis zu 70 % (C_{10} - C_{12}) bei praktisch gleicher Dieselölausbeute erzielt werden.

2) Entschwefelung

a) Entschwefelung der Spaltprodukte

Auch in den Spaltprodukten aus Deuraggatsch ist der Schwefel anscheinend ebenso fest gebunden wie beim Crackgasöl Misburg, wenn auch der absolute Gehalt an Schwefel geringer ist. Durch Ueberleiten über Aluminiumoxyd bei 300° und nachfolgend über Feinreinigermasse bei 250° oder auch durch Behandlung mit 50 Vol. % Fischer-Kontakt bei $150 - 200^{\circ}$ kann der Schwefelgehalt von der Linie ca. 0,15 % bei C_{10} bis ca. 0,60 % bei C_{18} auf eine Linie ca. 0,15 % bei C_{10} bis ca. 0,35 % bei C_{18} erniedrigt werden. Eine weitere Verminderung des Schwefelgehaltes könnte selbst durch mehrmalige Behandlung mit Fischerkontakt nicht erzielt werden. Es sei vorweg erwähnt, dass die Oxidierung dieser teilweise entschwefelten Produkte nicht besser, sondern im Gegenteil noch etwas schlechter verläuft als die der unbehandelten Spaltprodukte, offenbar weil durch die Behandlung mit Aluminiumoxyd bzw. Fischerkontakt eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt.

b) Raffination des Gatsches

Weil also eine Entschwefelung der Spaltprodukte nicht zum Ziele führt, wurde versucht, ob man durch eine Raffination des Gatsches die schwefelhaltigen Stoffe vielleicht entfernen kann und dadurch Spaltprodukte mit kleinem Schwefelgehalt erhält. Es war ausserdem zu hoffen, dass durch diese Massnahme vielleicht auch der ringförmige Charakter der Spaltprodukte geringer werden würde. Die Raffination wurde mit Tonsil, mit Aluminiumchlorid und mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Mengen, bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne Verdünnung mit Cetan durchgeführt. Als beste und einfachste Arbeitsweise hat sich schliesslich eine kurzzeitige (Rührdauer 5 - 10 Minuten) Behandlung mit 20 % konzentrierter Schwefelsäure bei $60 - 80^{\circ}$ und nachfolgende Neutralisation mit Tonsil/Zinkoxyd ergeben. Bei hohen Temperaturen werden die Raffinate dunkler, der Säureteer kohlig. Bei tieferen Temperaturen muss mit Cetan verdünnt werden, die Abscheidung des Säureteers erfolgt leichter, doch sind die Ausbeuten und Raffinationseffekte nicht besser. Bei einem Raffinationsverlust von ca. 15 % entsteht aus dem schwarzen Gatsch ein hellgelbes Produkt, dessen Dichte bei 80° von 0,845 auf 0,825 (entsprechende Paraffindichte ist 0,772) und dessen Schwefelgehalt von 0,75 Gew. % auf 0,15 - 0,20 Gew. % erniedrigt ist.

c) Spaltung des raffinierten Gatsches

Bei der Spaltung des raffinierten Gatsches werden praktisch die gleichen Ausbeuten wie bei der Spaltung des Originalgatsches erhalten. Ein Abziehen von Asphalt scheint, aus den Versuchen der destillativen Spaltung zu schliessen, allerdings hier nicht mehr notwendig zu sein, sodass also im Gegensatz zu den Versuchen mit unraffiniertem Gatsch hier mit 100 %iger Aufarbeitung des Gatsches gerechnet werden könnte.

Bei den Spaltversuchen in der Flüssigphase unter Druck gibt das Raffinat höhere Olefinwerte, statt 45 % bei C_{10} bis 35 % bei C_{18} jetzt 50 % bei C_{10} bis 45 % bei C_{18} . Bei den Spaltversuchen in der Flüssigphase bei Normaldruck liegen allerdings die Olefinwerte des Raffinates nicht höher als die des unraffinierten Produktes.

Die Dichten der Spaltprodukte aus Raffinat sind etwas niedriger als sonst, die C_{14} -Fraktion beispielsweise hat Dichten bei 20° von 0,810 bis 0,815 gegenüber sonst 0,815 - 0,820. Der ringförmige Charakter ist also durch die Raffination, wenn auch nicht erheblich, zurückgedrängt worden.

Wesentlich ist die Verringerung des Schwefelgehaltes der Spaltprodukte und zwar liegen die Schwefelgehalte ungefähr auf der Linie 0,15 % bei C_{10} bis 0,35 % bei C_{18} , d.h. auf der gleichen Höhe wie die der mit Flösher-Kontakt bzw. Aluminiumoxyd teilweise entschwefelten Spaltprodukte des unraffinierten Gatsches.

Es gelingt also, durch Schwefelsäurebehandlung des Gatsches bei einem Ausbeuteverlust von ca. 15 % - wobei also statt etwa 15 % Asphalt-rückstand hier die gleiche Menge an Saureteer anfällt - ein Raffinat herzustellen, aus dem bei gleicher Ausbeute an Dieselöl Spaltprodukte mit gleichen bzw. etwas höheren Olefinwerten und niedrigen Schwefelwerten entstehen, ohne Veränderung der Olefine wie bei den Entschwefelungsversuchen der Spaltprodukte.

3) Oxidierung

a) Versuche in der Schüttelmaschine nach Roelen

Die Versuche zur Oxidierung der aus der Spaltung von Deurag-Gatsch N/Z hergestellten Dieselöl-Olefine wurden zunächst in der Schüttelmaschine nach Roelen durchgeführt. Zur Eichung dieser Apparatur wurden die bei der Spaltung von Ruhrchemie-Gatsch gewonnenen Dieselölfractionen C_{10} - C_{18} eingesetzt. Die hiermit erhaltenen Werte sind sehr schwankend. Für die Oxidierung der Olefine ergeben sich Werte von 65 - 90 %, wobei ein Einfluss der C-Zahl nicht festgestellt werden konnte. Im Mittel kann man nur mit etwa 75 % Oxidierung der vorhandenen Olefine rechnen, während man für die Grossapparatur normalerweise 90 % ansetzt. Diese schlechtere Oxidierbarkeit sowie die schwankenden Resultate dürften in der Unzulänglichkeit der Maschine begründet sein, die nur einen ungefähren Ueberblick über die Oxidierbarkeit der Olefine zu geben vermag.

Auch beim Einsatz von Spaltfraktionen aus Deuraggatsch ergeben sich streuende Werte. Der Einfluss verschiedener Kontakte ist nicht sehr bedeutend. Bei einer graphischen Zusammenstellung sämtlicher Werte erkennt man eine überraschende Abhängigkeit der Oxidierbarkeit der Olefine von der Höhe des Olefingehaltes und zwar anscheinend unabhängig von der C-Zahl. Bei 40 % Olefingehalt werden etwa 40 %, bei 50 % etwa 50 % und bei 60 % etwa 60 % der Olefine oxidiert. Diese Tatsache kann vielleicht so erklärt werden, dass die Produkte mit niedrigem Olefingehalt aus der Druckspaltung stammen, bei der gerade die vielleicht zuerst gebildeten, besonders aktiven (endständigen) Olefine unter dem Einfluss des Druckes wieder polymerisiert wurden, während diese Olefine bei der drucklosen Spaltung (vgl. 1b) und 1c) im Spaltprodukt erhalten bleiben und dann die bessere Oxidierbarkeit dieser Produkte mit höherem Olefingehalt ergeben.

Ein Einfluss des Schwefelgehaltes auf die Höhe der Oxidierung scheint nicht vorhanden zu sein. Es wurde schon erwähnt, dass die z.T. entschwefelten Produkte sogar schlechtere Ausbeuten ergeben, was aber wohl durch eine Veränderung der Olefine bewirkt ist. Vergleicht man die Werte, die mit den Spaltprodukten des unraffinierten und des

raffinierten Gatsches erhalten wurde, so erkennt man, dass abgesehen vom Einfluss der Olefinhöhe (die Spaltprodukte aus raffiniertem Gatsch haben, wie schon erwähnt, z.T. höhere Olefingehalte), die Produkte mit Schwefelgehalten von 0,15 - 0,60 und die Produkte mit Schwefelgehalten von 0,15 - 0,35 % die gleichen Werte ergeben. Damit ist allerdings noch nichts über die Schädigung des Kontaktes durch den Schwefel gesagt. Es wurde bisher noch nicht untersucht, ob man den gebrauchten Kontakt wie beim Einsatz von Ruhrchemie-Produkten wiederholt benutzen kann. Interessant ist, dass die nach der Oxidierung zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe nur etwa 10 - 30 % niedrigere Schwefelwerte haben als die eingesetzten Kohlenwasserstoffe.

Da also ein Einfluss des Schwefelgehaltes auf die Höhe der Oxidierung bisher nicht festzustellen war, jedenfalls nicht innerhalb der von uns variierbaren Grenzen, und die absolute Höhe der Schwefelwerte bei den Spaltprodukten aus Raffinat nicht so sehr verschieden ist von den Werten der Spaltprodukte aus unraffiniertem Gatsch, dürfte, vorausgesetzt, dass der kontaktschädigende Einfluss nicht zu gross ist, die Raffination des Gatsches keine grosse praktische Bedeutung mehr besitzen, nachdem es auch gelungen ist, die Spaltung nach Abscheidung der Asphaltstoffe mit dem unraffinierten Gatsch in gleich guter Weise durchzuführen.

Zusammenfassend kann man für die erreichbare Höhe der Oxidierung der Erdölelefine auf Grund der Versuche in der Schüttelmaschine, wenn man den bei Ruhrchemie-Produkten festgestellten Verschlechterungseffekt der Schüttelmaschine mit 75 : 90 = 83 % einsetzt, folgende Werte angeben:

40 % Olefingehalt	→	40 : 83 = 48 % Oxidierung der Olefine
50 % Olefingehalt	→	50 : 83 = 60 % Oxidierung der Olefine
60 % Olefingehalt	→	60 : 83 = 72 % Oxidierung der Olefine

b) Versuche im Autoklaven

Die obigen Zahlen werden bestätigt durch einige Versuche die im Rührautoklaven durchgeführt wurden. Es wurden, da die erforderlichen grossen Mengen an einzelnen C-Zahlen nicht zur Verfügung standen, jeweils 2 benachbarte C-Zahlen zusammen eingesetzt. Dabei ist es gerade noch möglich, durch Destillation der erhaltenen Produkte die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen zu trennen.

Berechnet man die Höhe der Oxidierung wie bei den Versuchen mit der Schüttelmaschine aus der OH-Zahl des Gesamtversuchsproduktes, so ergeben sich im Mittel folgende Werte:

bei 40 % Olefingehalt	→	ca. 50 % Oxidierung der Olefine
und bei 50 % Olefingehalt	→	ca. 60 % Oxidierung der Olefine,

d.h. also die gleichen Ergebnisse, wie sie oben berechnet wurden.

Legt man die Menge der verschiedenen bei der Destillation erhaltenen Fraktionen wie Kohlenwasserstoffe, Zwischenfraktion, Oxoalkohol und Dicköl und deren ermittelte OH-Zahlen zugrunde, so ergeben sich etwas niedrigere Werte, vor allem weil die Dicköle auf Grund der OH-Zahlen nur 10 - 20 % Alkoholgehalt haben. Rechnet man die Dicköle als 100%iger Oxoprodukt, so ergeben sich praktisch die gleichen Zahlen.

Rechnet man die im Siedebereich der Alkohole erhaltenen Fraktionen sowie das Dicköl als 100 %igen Oxoalkohol - vielleicht ist die ana-

lytische Ermittlung der Oxidierung aus der OH-Zahl nicht korrekt -
so erhält man Oxidierungen von 70 - 75 % der Olefine.

Der Anteil des Dicköles ist bei den Autoklavenversuchen immer hoch.
Bei den Versuchen mit Erdparaffin steigt der Dickölanteil, bezogen
auf das durch Destillation ermittelte Oxo-Gemisch, mit fallenden G-
Zahlen an, und zwar von ca. 10 % bei C_{16/17} auf ca. 30 % bei C_{10/11}.
Die mit Ruhrchemieprodukten in Autoklavenversuchen erhaltenen Dickölmengen liegen in derselben Größenordnung.

Die durch Destillation erhaltenen Alkohole (auf Grund der OH-Zahlen
80 - 90 % Reinheit) haben Dichten, die höher liegen als die in der
Literatur bekannten Dichten für die n-pr.-Alkohole, z.B. 0,853 gegen
0,829 oder 0,862 gegen 0,837, offenbar bedingt durch den s.T. ring-
förmigen Charakter der eingesetzten Olefine.

Die Stockpunkte der Alkohole liegen rund 50° tiefer als die ^{der} in der Li-
teratur angegebenen für die n-pr.-Alkohole, rund 25° tiefer als die
der aus RCH-Produkten gewonnenen Oxo-Alkohole.

4) Gesamtbilanz

Für die Gesamtausbeute der Aufarbeitung des Deuraggatsches N/Z zu
Oxo-Alkoholen können auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse etwa
folgende Zahlen angegeben werden.

Rechnet man mit dem Abzug von 15 % Asphalt bei der Spaltung, so werden,
wie unter 1a) angegeben wurde, aus 100 kg Gatsch N/Z gewonnen:

- ca. 15 kg Asphalt
- ca. 2 kg Kohlenstoff + Verluste
- ca. 3 kg C₁ + C₂
- ca. 3 kg C₃ + C₄
- ca. 17 kg C₅ - C₉
- ca. 60 kg C₁₀ - C₁₈

Die Höhe des Olefingehaltes der Dieselölfraktion kann mit Sicherheit
im Mittel mit 50 % angegeben werden. (Versuche 1b). Es ist anzunehmen,
dass bei den unter 1c) aufgeführten Versuchsbedingungen noch höhere
Olefinwerte erzielt werden können.

Bei 50 % Olefingehalt werden bestimmt 60 % der Olefine oxidiert (ver-
gleiche 3a und 3b).

Aus 60 kg C₁₀ - C₁₈ können also 60 x 50 % x 60 % = 18 kg Oxoprodukt
und 60 - 18 = 42 kg Dieselöl erhalten werden.

Als vielleicht erreichbar könnte man einen mittleren Olefingehalt von
60 % bei den Spaltprodukten und eine dann ca. 70 %ige Oxidierung der
Olefine einsetzen. In diesem Falle würden maximal 25 kg Oxoprodukt und
35 kg Dieselöl anfallen.

B) Versuche zur Herstellung von Salbengrundlage aus Ruhrchemie ^{paraffin.} ~~erzeugnissen~~

Im Rahmen der Projekte, aus noch auf der Ruhrchemie vorhandenen Pa-
raffinbeständen eine kleine Produktion von verkaufsfähigen Erzeugnis-
sen wie Schuhcreme, Bohnerwachs und dergleichen aufzuziehen, wurde auch

der Vorschlag gemacht, Selbengrundlagen herzustellen, da zur Zeit daran ein erheblicher Mangel herrscht. Diese Versuche sollten gleichzeitig auch richtunggebend sein für die Planung, die Produkte der Fischer-Synthese auch im späteren Grossbetrieb auf hochwertigere Erzeugnisse aufzuarbeiten.

Als Selbengrundlagen werden im wesentlichen Vaseline-, Lanolin- und Lanettewachs in Mischung mit Paraffinum liquidum verwendet. Vaseline ist eine Mischung von Paraffin und Ceresin (iso-Paraffin) mit Paraffinölen, Lanolin ist ein Gemenge von Estern höherer Alkohole mit freien höheren Alkoholen, wobei der Alkoholanteil hauptsächlich aus Cetylalkohol (C₂₆) besteht und verschiedenen Cholesterinen, Lanettewachs ist im wesentlichen Cetylalkohol (C₁₆) mit Zusatz eines lecitthinartigen Emulgators. Neben Paraffinen und Iso-Paraffinen, wie sie in unserem Weich- und Hartparaffin auch vorliegen, wenn also vorwiegend die höheren Alkohole herangezogen, die ein gutes Emulsionsvermögen besitzen.

Es lag daher nahe, zu versuchen, über die Oxosynthese derartige Alkohole herzustellen. Hierbei können 2 Wege eingeschlagen werden, einmal kann durch vorsichtige thermische Spaltung von Hartparaffin ein olefinhaltiges Weichparaffin hergestellt werden, wobei aber als Nebenprodukte Benzin und Dieselöl anfallen und Olefine im Siedebereich des Hartparaffins nicht gewonnen werden können, ~~oder~~ oder es können über eine Chlorierung oder Bromierung unter Wahrung der C-Zahl aus den gesättigten Paraffinen die entsprechenden Olefine hergestellt werden. Wir wählten bei unseren Versuchen den letzteren Weg und untersuchten hier auch bisher nur die Möglichkeit, die Olefine über die Chlorierung und Dechlorierung herzustellen.

1) Chlorierung

Als Ausgangsprodukte wurden eingesetzt Hartparaffin mit einer mittleren C-Zahl von C₃₃ und Weichparaffinfraktion 360 - 460^o mit einer mittleren C-Zahl von C₂₄, aus dem die Tefelparaffinanteile bereits durch den Schwitzprozess entfernt waren. Das Hartparaffin wurde vor der Chlorierung mit ca. 5 % Torsil gebleicht, das Weichparaffin war ein Destillat und konnte daher gleich so verarbeitet werden. Die Chlorierung wurde in einem Glasgefäß unter Rührung bei Temperaturen von ca. 100^o durchgeführt. Die aufgenommenen Chlormengen wurden von 5 - 20 Gew. %, bezogen auf das Paraffin variiert, das bedeutet, dass 10 - 40 Gew. % Chlor verbraucht werden. Schwierigkeiten treten bei der Chlorierung nicht auf.

2) Dechlorierung

Die Dechlorierung wurde zunächst in der Gasphase durch Ueberleiten über Sättigter Masse bzw. Quarzscherben bei Temperaturen von 350^o und Kontaktbelastungen von 40 Vol. % durchgeführt. Bei Hartparaffin musste zur Aufrechterhaltung der Gasphase etwas Vakuum angewendet werden. Die Dechlorierung verlief vollständig, doch gelang es nicht, helle Produkte zu gewinnen. Es entstanden mehr oder weniger schwarz gefärbte Produkte, die durch eine Bleichung mit Torsil oder Kohle weder vor noch nach der Oxidierung aufzuhellen waren. Beim Einsatz von Weichparaffin gelingt es zwar, durch Destillation weisse Produkte herzustellen, beim Einsatz von Hartparaffin ist dieser Weg praktisch nicht gangbar.

Eine Lösung wurde gefunden, als es gelang, die Dechlorierung auch in der Flüssigphase durch eine einfache Erhitzung auf Temperaturen

bis etwa 300° unter Röhren und unter Durchleiten von etwas Trägergas vollständig durchzuführen. Es tritt dabei nur eine geringe Dunkel-färbung auf, die aber bei der nachfolgenden Nachentchlorung wieder soweit aufgehoben werden kann, dass gelbe Produkte anfallen. Nach bisherigen Ergebnissen sind sonst keine Unterschiede zwischen Entchlorung in Gas- und Flüssigphase zu erkennen. In beiden Fällen wird eine geringe Spaltung von 5 - 10 % beobachtet, die Spaltprodukte siedeln aber nur unwesentlich tiefer als die Ausgangsprodukte und stören weiter nicht. Der Anteil der höher als das Ausgangsprodukt siedenden Poly-Produkte wurde beim Weichparaffin zu 10 - 15 %, steigend mit der Höhe der Chloraufnahme, festgestellt. Diese Poly-Produkte können aber ebenfalls im Produkt belassen werden.

Das dechlorierte Produkt hat 0,1 - 0,2 % Chlorgehalt. Durch eine nachfolgende Behandlung mit 5 % Tonsil und 5 % Zinkoxyd bei ca. 200° wird der Chlorgehalt auf etwa 0,1 % herabgesetzt (das entspricht beim Hartparaffin z.B. etwa 1,5 % Gehalt an Mono-Chlorprodukt).

3) Olefinsausbeute

Leitet man so viel Chlor ein, wie theoretisch zu einer Olefinbildung von 100 % erforderlich ist, so erhält man nach der Dechlorierung ein Produkt, das einen Olefingehalt von etwa 80 % besitzt, bei einem Olefinsoll von 200 % ein Produkt mit ca. 140 % Olefingehalt, entsprechend also ca. 70 % "Chlorausnutzung" und bei einem Olefinsoll von 300 % ein Produkt mit ca. 180 % Olefingehalt, entsprechend ca. 60 % "Chlorausnutzung", vorausgesetzt natürlich, dass die Bestimmung des Olefingehaltes aus der Jodzahl einwandfreie Werte ergibt.

4) Oxidierung

Die Oxidierung der durch Chlorierung und Dechlorierung hergestellten Olefine stößt auf keine Schwierigkeiten. Die Versuche wurden im Rühr-autoklaven unter den üblichen Bedingungen durchgeführt. Aus den ermittelten OH-Zahlen des Gesamtproduktes errechnen sich, abfallend mit steigendem Olefingehalt (wobei als "Olefingehalt" wieder der aus der Jodzahl errechnete Wert eingesetzt ist), Oxidierungen der Olefine von ca. 75 % bei einem Olefingehalt von 80 % bis ca. 50 % bei einem Olefingehalt von 180 %.

Bei einer Chloraufnahme, die einem Olefinsoll von 100 % entspricht, entsteht also ein Produkt mit einem Alkoholgehalt von etwa 60 %, bei einer Chloraufnahme, die einem Olefinsoll von 200 % entspricht, ein Produkt mit einem Alkoholgehalt von etwa 80 % usw.

Das bedeutet bei der Verarbeitung der Weichparaffinfraktion 360 - 460°, das bei einer Chloraufnahme von etwa 10 Gew. % (das ist 20 Gew. % Chlorverbrauch) ein Produkt mit ca. 55 % Alkoholgehalt und bei einer Chloraufnahme von etwa 20 Gew. % ein Produkt mit ca. 80 % Alkoholgehalt entsteht. Bei der Verarbeitung von Hartparaffin entspricht einer 10 %igen Chloraufnahme ein Produkt mit ca. 65 % Alkoholgehalt und einer 20 %igen Chloraufnahme ein Produkt mit ca. 90 % Alkoholgehalt.

Nach der Oxidierung wurde nach Filtration des Kontaktes das Produkt nochmals mit 5 % Tonsil/Kohle nachgebleicht. Es muss noch geprüft werden, ob diese Bleichung unbedingt erforderlich ist.

5) Bereitung von Salbengrundlage und Creme

Es ist also gelungen, durch einen einfachen Prozess der Chlorierung

C4804

und Dechlorierung, der gegebenenfalls in demselben Rührgefäße durchgeführt werden könnte, verbunden mit einer Bleichung und Oxidierung hellgelbe Produkte herzustellen, die je nach der Menge des eingeleiteten Chlors Alkoholgehalte von 50 - 90 % besitzen. Damit sind also Produkte geschaffen, die neben Paraffinen Oxo-Alkohole von C₂₂ an aufwärts enthalten. Da die Oxo-Alkohole tiefere Stockpunkte als die geradkettigen Alkohole haben, müssen für die Bearbeitung von Salben hier entsprechend höhere C-Zahlen als bei den Naturprodukten herangezogen werden.

Das Emulsionsvermögen der Alkohole-Paraffin-Mischungen, wie sie nach der Oxidierung anfallen, ist recht gut. Je nach der Höhe des Alkoholgehaltes, d.h. nach der Höhe der Chloraufnahme, entstehen Produkte, die mehr noch den Charakter der Paraffine oder mehr den Charakter der Alkohole besitzen.

Die oxidierten Weichparaffine können mit Wasser direkt zu Creams verarbeitet werden, aus denen allerdings im Laufe der Zeit ein Teil des Wassers wieder austritt. Als Salbengrundlage können oxidierte Hartparaffine, zweckmässig mit Alkoholgehalten von über 70 %, in Mischung mit Paraffinum-liquidum (wir benutzten hydriertes Spindelöl) herangezogen werden. Diese Salben haben den Charakter des Vaselins. Die daraus hergestellten Creams haben den Nachteil, dass sie einen schwachen Oelglanz auf der Haut hinterlassen.

Als beste Lösung hat sich schliesslich eine Mischung aus etwa 80 Teilen oxidiertem Weichparaffin mit über 70 % Alkoholgehalt (20 % Chloraufnahme) ergeben mit etwa 20 Teilen oxidiertem Hartparaffin mit möglichst über 60 % Alkoholgehalt (10 - 15 % Chloraufnahme). Diese Mischung ist direkt als Salbengrundlage zu verwenden, erfordert also keinen Zusatz von Paraffinum-liquidum oder Spindelöl. Sie ist gut emulgierbar und gibt stabile Fettkremes mit 30 - 50 % Wassergehalt.

C) Destillation von Dieselöl für den Fahrbetrieb aus Produkt von Tank V2

Im Dezember 1945 wurde in einer halbtechnischen, gasbeheizten 15 m³ Blase mit aufgesetztem Füllkörperkolonne aus Kogasin aus Tank V2 eine Dieselölfraction hergestellt. Es wurde bis 280° (etwa 75 % des Ausgangsproduktes) abgetoppt. Der Stöckpunkt des Destillates lag bei -9°. Die Blase wurde, da Koksgas nicht zur Verfügung stand, mit Methan aus Druckflaschen beheizt. Insgesamt wurden etwa 3,5 t Dieselöl hergestellt.

Hollweg