

22. Oktober 1941

Eingang: 28.10.1941  
Lfd. Nr.: 1188  
Beantw.: .....

Herrn Prof. Dr. Martini

Betr.: Monatsbericht September 1941

I. Betriebsuntersuchungen

Die Betriebsuntersuchungen wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Besondere Schwierigkeiten traten nicht auf. Auch im Versand konnten die festgelegten Daten dauernd eingehalten werden, sodaß keinerlei Beanstandungen hinsichtlich der Benzin- oder Dieselölqualität von Seiten des Zentralbüros zu verzeichnen waren.

Für die Dubbsanlage werden jetzt wöchentlich einmal Gesamtanalysen des Spaltgases und Auftrennung in die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen durchgeführt. Sie zeigen eine recht gute Übereinstimmung.

II. Sonderuntersuchungen

Die von der DVA kommenden Produkte wurden weiterhin laufend untersucht. Über die Eigenschaften wird die DVA laufend unterrichtet.

Für die Schmierölanlage wurden verschiedene Gasanalysen vom Abgas durchgeführt und dabei auch die Chlorgehalte untersucht. Die Untersuchungen sind noch nicht beendet.

Ein aus dem Extraktionsparaffin hergestelltes Hartparaffin wurde mit 2 x 5 % Tonsil raffiniert und dabei ein weißes Produkt erhalten. Es erscheint also sehr wahrscheinlich, daß man auch das Ofenparaffin in der Paraffinabrick auf ein weißes Paraffin raffinieren kann.

Das in der Carburol-Anlage der Brabag Schwarzscheide hergestellte hocholefinische Spaltbenzin wurde genau untersucht und eine

Olefinkurve aufgestellt und eine Bleicherdenbehandlung und eine Polymerisation durchgeführt. Die Olefinkurve ergab bis  $140^{\circ}$  Olefingehalte von über 80 %. Dementsprechend war auch das Ansprechen auf die Bleicherdenbehandlung sehr gut. Man erhielt Oktanzahlen über 70. Auch die Polymerisation ergab eine sehr hohe Ausbeute von 61 % mit einer Viskositätspolhöhe 1,80.

Die Untersuchungen an dem Schmelteer aus Sulcis Kohle wurden begonnen.

Bei der Überprüfung der Indianateste von Betriebsschmierölen mit einer Viskositätspolhöhe von 1,71, wie sie dem Schmieröl I des Japanvertrages entsprechen, wurde festgestellt, daß sie in der Größenordnung von 10 - 12 mg/10 g liegen, also die gewünschten 5 mg weit übersteigen. Weitere Untersuchungen sind noch im Gange.

Die Untersuchungen an verschiedenen Asphaltfällungsmitteln, Kahlbaum Normalbenzin, Isooktan, Normal-Heptan und hydriertes Primärbenzin 90/170 ergaben, daß keinerlei Unterschiede im Hartasphaltgehalt auftraten. Die Untersuchungen sollen gelegentlich wiederholt werden.

### III. Versuchsarbeiten

#### 1. Laugungsversuch

Bei den Versuchen über die Laugenwäsche von höher siedenden Primärprodukten hatte sich eine ganz besondere und etwas unerwartete Schwierigkeit ergeben, und zwar stieg die durch das Laugen bis auf 0,005 heruntergedrückte NZ bei der Destillation wieder an bis auf ca. 0,4 in dem Produkt oberhalb  $320^{\circ}$ . Die zur Aufklärung dieser Erscheinung durchgeführten Versuche brachten folgendes Ergebnis: Für die Erhöhung der NZ sind 2 Faktoren verantwortlich:

1. Eine Oxydationswirkung der Luft unter Einfluß des Lichtes beim Destillieren.
2. Eine innermolekulare Umwandlung der in dem Produkt enthaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen wie der Alkohole, Ke-

005869

tone usw. Entscheidend war folgender Versuch:

Durch Behandlung mit metallischem Natrium wurden dem Primärprodukt nach der Laugung alle noch vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen entzogen. In der darauf folgenden Destillation unter Licht- und Luftabschluß blieb das Produkt praktisch unverändert. Der Zusammenhang dieser Ergebnisse mit den Erfordernissen des Großbetriebes wird noch gearbeitet.

## 2. Abreißtemperatur

Insgesamt sind jetzt 6 Apparaturen bei der Firma Feddeler für die Abreißtemperaturbestimmung fertiggestellt worden, deren Kontrolle mit einem Reichbenzin ergab, daß alle unter sich und mit unserer Apparatur bis auf  $\pm 0,5$  bis  $0,6^\circ$  übereinstimmen. Dieses Ergebnis wird erzielt, wenn die Leistung der Brennstoffförderpumpe auf einen einheitlichen Wert eingestellt wird.

Zur Zeit sind Versuche im Gange zur Erklärung der Höhe der Abreißtemperatur durch einige analytische Daten, wie Zusammensetzung des Benzins, Siedeverhalten usw. Insbesondere soll geklärt werden, ob Substanzen die bei 760 mm die gleiche Siedetemperatur haben, sich in Treibstoffen usw. ersetzen können, oder ob noch andere Faktoren wie Gesamtanlage der Dampfdruckkurve oder Bildung azeotropischer Gemische hierbei eine Rolle spielen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß besonders der zweite Punkt von Bedeutung ist.

## 3. Raffination von Eisenkontaktparaffin

Bei dem Eisenkontaktparaffin sind vorwiegend 2 Probleme zu lösen.

1. Die Herstellung eines weißen Produktes unter möglichst geringen Verlusten.
2. Die Vergrößerung der Tafelparaffinmenge

Bei der Herstellung eines weißen lagerbeständigen Paraffins versagten alle chemischen Methoden einschließlich der Behandlung mit naszierendem Wasserstoff bei normalem Druck. Lediglich durch Hydrierung ist es möglich zu reinweißen Materialien zu kommen, dabei kann man aber im Gegensatz zu den früheren

085870

Ergebnissen auch mit Drucken von 10 atü zu arbeiten und mit Reduktionszeiten von etwa 1 Stunde auskommen. Der Wasserstoffverbrauch beträgt ca. 4 m<sup>3</sup>/t Paraffin.

Die Versuche durch eine andere Aufarbeitung als die übliche, die Tafelparaffinmenge zu vergrößern sind bisher ergebnislos geblieben. Es scheint mit rein physikalischen Methoden nicht möglich zu sein, die Tafelparaffinmenge gegenüber der normalen Aufarbeitung zu vergrößern. Es kommen also nur Methoden in Frage, die es gestatten, eine schwache Spaltung der höher molekularen Paraffine durchzuführen. Zur Zeit sind wie verabredet, Versuche im Gange, einmal für eine spaltende Hydrierung mit und ohne Kontakten bei erhöhtem Wasserstoffdruck und eine destillative Spaltung bei Unterdruck, die bei früheren Versuchen recht erhebliche Mengen an der zwischen 320 - 460° siedenden Fraktion ergeben hatten.

#### 4. Hochtemperaturraffination von Bensen

Die Untersuchungen der Hoeschbenzine sind jetzt vollkommen abgeschlossen. In allen Fällen traten die vorausberechneten Oktanzählerhöhungen ein. Über die Versuche ist ein Bericht in Arbeit.

Nach unseren Reklamationen bei den Vereinigten Bleicherwerken in München über die Eigenschaften des uns im Februar gelieferten Tensil Optimum erhielten wir im Juli eine weitere Sendung, die praktisch die früheren Zahlen zu erreichen gestattet.

#### 5. Herstellung von Schmieröl aus Kaltpreßöl

Im Rahmen der Versuche über Chlorierung und Entchlorung mit nachfolgender Polymerisation zu hochwertigen Schmierölen zu kommen wurde Kaltpreßöl chloriert und s.T. direkt polymerisiert mit aktiviertem Aluminium und zum anderen Teil chloriert und das entchlorierte Produkt polymerisiert. Die Viskositätspolhöhe der erhaltenen Öle waren sehr gut, in der Größenordnung von 1,3 bis 1,5 ; sie sind aber wie aus den hohen Stockpunkten von + 3 und + 8° hervorgeht zum mindesten teilweise hervorgerufen durch Anwesenheit von größeren Mengen unveränder-

005371

tem Paraffin. Es soll daher bei weiteren Versuchen vor der Polymerisation des chlorierten oder entchlorten Materials bis zum Siedepunkt des ursprünglichen Kaltpreßöls destilliert werden.

## 6. Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen

### a) Oxydation von Dieselöl

Bei der Dieselöloxydation wurden systematische Untersuchungen durchgeführt über die Einwirkung von verschiedenen superoxydartigen Zusätzen, wie Bleisuperoxyd, Bariumsuperoxyd, Wismutoxyd, Benzoylsuperoxyd, Selendioxyd und andere. Es zeigt sich eindeutig, daß durch die Zusätze eine Verbesserung vor allem der Ausbeute erzielt wird. Es ist aber noch nicht möglich gewesen, ähnlich wie bei der Hartparaffinoxydation, eine völlige Reproduzierbarkeit zu erzielen.

Die Wirkung der Superoxyde hat man sich so vorzustellen, daß sie direkt als Sauerstoffüberträger, wahrscheinlich unter teilweiser Reduktion zu den niedrigeren Oxyden oder Metallen, wirken. Es hat sich nämlich durch Literaturreinsicht gezeigt, daß z.B. im Falle des Selen und des Bleies die Superoxyde durch Erhitzen der Metalle bzw. niedriger Oxyde mit Salpetersäure hergestellt werden können.

Die Dieselöloxydation ist bisher vorwiegend mit konzentrierter Nitrose durchgeführt worden, um möglichst die großen Gasmengen die zu Verlusten führen können zu vermeiden und um vor allem die Zeit bis zur völligen Oxydation herunter zu setzen. Es zeigte sich nun, daß im Gegensatz zur Hartparaffinoxydation mit Betriebsnitrose die Stickoxydverluste wesentlich größer waren, als es technisch zu verantworten ist. Es sind daher sofort Untersuchungen eingeleitet worden, um einerseits die Ursachen dieser Nitroseverluste zu erkennen, andererseits Wege zu finden, um sie zu vermeiden. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, da die Untersuchung von Gasgemischen, die verschiedene Stickoxyde ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ) neben Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen enthalten, außerordentlich schwierig ist. Es zeigte sich aber auch, daß bei Verwendung von Betriebsnitrose die Stickoxydverluste wesentlich geringer

005872

sind, in der Größenordnung der üblichen Hartparaffinoxydation, sodaß hier ein Weg zu sein scheint, um die Dieselöloxydation durchzuführen.

#### b) Hartparaffinoxydation

Zur Bestimmung der Oxydationsausbeute und der bei verschiedenen Oxydationsgraden zu erhaltenden Fettsäuren wurde ein größeres Versuchsprogramm eingeleitet, innerhalb dessen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Oxydationszeiten gearbeitet wurde. Es zeigte sich, daß eine sehr starke Abhängigkeit der Molekülgröße der erhaltenen Fettsäuren von der Oxydationszeit besteht, während über den Einfluß der Temperatur noch gearbeitet wird. Die Ergebnisse waren sehr gut reproduzierbar. Bei einer NZ von ca. 80, bis zu der normalerweise gearbeitet wird, erhält man Fettsäuren, deren Molekülzahl im Mittel ca. 24 beträgt bei einer Temperatur von 122°.

Zur Endgasreinigung hatte sich als am zweckmäßigsten Silikagel erwiesen. Nach Rücksprache mit der Firma Hermann sind verschiedene Körnungen eingesetzt worden. Am besten verhält sich bisher das grobporige stäbchenförmige Silikagel. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Da die erhaltenen Oxydationsprodukte hinsichtlich ihres Geruchs bei der Verwendung in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie stören würden, sind Versuche eingeleitet diesen Geruch zu beseitigen. Absorptiv wirkende Mittel versagten völlig. Von Reduktionsmitteln erwiesen sich am besten Formaldehyd und Wasserstoffbehandlung aus Zinn und Salzsäure. Am besten war jedoch eine Wasserstoffbehandlung mit Zink und Natronlauge im Autoklaven, bei der der Stickstoff nicht nur reduziert, sondern völlig entfernt wird. Die behandelten Proben wurden einem Fachmann vorgelegt der deutlich die mit Zink und Natronlauge behandelte Probe als am besten bezeichnete.

#### c) Versuche zur Herstellung ungesättigter Säuren

Man kann sich die Herstellung ungesättigter Säuren grundsätzlich auf 3 verschiedenen Wegen vorstellen.

##### 1. Durch die Oxydation ungesättigter Verbindungen

005873

2. Durch die Oxydation von Verbindungen die leicht abspaltbare Gruppen besitzen.
3. Durch die Behandlung der fertigen Säuren mit Reagenzien die sich unter Wasserstoffabspaltung leicht anlagern, sich aber dann auch leicht wieder abspalten lassen.

Bei den Versuchen nach 1. wurden Säuren erhalten, deren Jodzahlen nicht höher als 9,5 lagen. Die Ausbeuten waren sehr schwankend. Endgültig läßt sich noch nichts darüber sagen, da es möglich ist, daß die erhaltenen Produkte infolge der Nachbarstellung der Doppelbindungen zur COOH-Gruppe keine Jodanlagerung geben. Die Hydrierjodzahl ist noch nicht beendet.

Nach 2. ist vor einigen Monaten einmal gearbeitet worden, in dem man chlorierte Produkte oxydierte. Die Ergebnisse waren dabei nicht befriedigend, doch sollen die Versuche noch einmal durchgeführt werden.

Nach 3. wurde jetzt gearbeitet in dem die erhaltenen Fettsäuren gechlort und durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge im Autoklaven wieder entchlort wurden. Man erhielt hierbei olefinische Produkte die aber im einzelnen noch nicht untersucht sind. Jedenfalls erscheint dieser Weg als sehr aussichtsreich, auch evtl. zur Erzielung mehrfach ungesättigter Säuren. Die Versuche sollen daher fortgesetzt werden.

#### d) Herstellung hochmolekularer Ester

Es ist möglich zu ganz hochmolekularen Estern und auch Alkoholen zu kommen durch Hydrierung der Fettsäuren im Autoklaven. Es sind bereits einige Versuche durchgeführt worden, die sowohl reine Alkohole als auch fast reine Ester ergaben.

Im Fortsetzung der früheren Arbeiten über die Herstellung verschiedenartiger Ester wurde 1. die Herstellung direkt im Anschluß an die Oxydation vorgenommen, in dem man nach der Oxydation den Alkohol sofort in das Reaktionsgemisch eintropfen ließ und 2. in dem bei der normalen Veresterung anstelle von Schwefelsäure stärker wasserabspaltend wirkende Säuren, wie z.B. Phosphorpentoxydschwefelsäure angewandt wurde. Mit die-

005374

sen Mitteln gelang es, auch aus dem schwer veresternden Glycerin Ester zu erzielen, die nur noch eine NZ von 5 - 10 bei einer VZ 100 aufwiesen.

e) Weitere Versuche

Über einige weitere Versuche, die die selektive Löslichkeit von Paraffin betreffen und den Zusammenhang zwischen Penetrometerzahl und Temperatur soll erst berichtet werden, wenn mehr Ergebnisse vorliegen.

Ddr. H. Dir. Dr. Hagemann  
H. Dir. Alberts

