

16. Juni 1941

Colporteur / a.
D. Nr.: 44.1.1941
Lfd. Nr.: 574
Beauftragter:

Herrn Prof. Dr. Martin!

Betr.: Monatsbericht Mai 1941

I. Betriebsuntersuchungen

Die Betriebsuntersuchungen wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Besondere Schwierigkeiten traten nicht auf. Bei den Grundbensinen ist im Laufe der letzten Monate eine geringe Verschlechterung der Oktanzahl eingetreten, die eine Verringerung der bisher üblichen Siedekennziffer notwendig machte.

II. Sonderuntersuchungen

1. Gasoluntersuchungen

Die Untersuchungen am Dubbspaltgas wurden weiter laufend durchgeführt. Die Ergebnisse sind sehr einheitlich und entsprechen im wesentlichen den in meinem Bericht vom 10.5.41 zusammengestellten Daten.

2. Benzinuntersuchungen

Die Untersuchung der Produkte der DVA wurde weiter geführt.

In Zusammenhang mit den Dampfblasenversuchen wurden verschiedene Feinfraktionierungen von Fremdbensinen und Benzingerischen durchgeführt.

3. Dieselöluntersuchungen

Im technischen Ausschuß des BV hatte Herr Dr. Weller einige Andeutungen gemacht über das Lagerungsverhalten von Synthesedieselöl und dabei angegeben, daß starke Korrosionen beobachtet worden waren, obwohl die NZ den vorgesehene Normen entsprechen hätte. Er glaubte den Grund hierfür in der verstärkten Zunahme des Peroxydhaltes der Dieselöle suchen zu müssen. Auf Grund eines schon vor längerer Zeit von mir angesetzten Lagerungsversuches ist dazu festzustellen, daß Dieselöl gegen verzinktes Eisenblech und gegen reines Eisen-

blech selbst bei zweijähriger Lagerungszeit keine Korrosionen ergibt. Bei neu durchgeführten Versuchen konnte die von Herrn Dr. Weller bestirritene Gesetzmäßigkeit zwischen Korrosion und NZ wieder bestätigt werden. Es konnte allerdings auch meine bisherige Annahme bestätigt werden, daß zur Einhaltung des Korrosionstestes von 4 mg die NZ nicht über 0,15 bis 0,2 bei Synthese-Dieselloil hinausgehen darf, während an sich die Vorschrift des ZB für Dieselmkraftstoffe die NZ-Grenze bei 0,4 setzt.

Bei dem Korrosionstest selbst tritt eine wesentliche Erhöhung der NZ ein. Ebenso steigt der Peroxydgehalt erheblich an und zwar beides in gelaugten Proben stärker als in ungelauhten.

4. Paraffinuntersuchungen

Die bei den Produkten der DVA anfallenden Paraffine wurden in üblicher Weise auf Tafelparaffin, Hartparaffin und Kaltpreßöl untersucht.

Im Hartwachs der Paraffinfabrik wurden die Anteile mit einem Erstarrungspunkt von über 100° bestimmt. Es ergaben sich 50 Gew. % mit einer PZ ca. 0,3.

Das von der Firma Hoesch aus Dortmund angelieferte rohe Hartparaffin wurde laufend auf seine Raffinierfähigkeit untersucht und dabei ein sehr wechselndes Verhalten gefunden. Die Proben waren z.T. sehr gut raffinierbar, z.T. waren auch erhebliche Mengen Tonsil zur Bleichung erforderlich.

Die Hydrierversuche mit Hartparaffin verschiedener Proveniende wurden wieder aufgenommen, um festzustellen ob eine wiederholte Benutzung des Hydrierkontaktes möglich ist. Außerdem sollen weitere Möglichkeiten für die Ölbleichung geprüft werden.

5. Öluntersuchungen

Die Chlor- und Schwefelbestimmungen wurden fortgesetzt, außerdem wurde ein Polymerisationsversuch durchgeführt, wobei das Spaltbenzin in 2 Fraktionen geteilt wurde. Zu diesem Zweck wurde vom Spaltbenzin 90 % abdestilliert und Destillat und Rückstand einzeln untersucht. Die Viskositätspolhöhe des

Öles aus dem Destillat lag wesentlich höher, als die des Öles aus dem Rückstand, obwohl im Rückstand Anteile der Primärprodukte enthalten sind, wie es aus dem niedrigen Olefingehalt hervorging. Offensichtlich ergeben auch die Primärolefine im Siedebereich von etwa 200° schon recht gute Öle.

6. Laugungsversuch

Das im letzten Versuch erhaltene gewaschene Produkt mit der NZ 0 wurde destilliert um das Verhalten des über 320° siedenden Rückstandes festzustellen. Er war, sofern er gut mit Wasser nachgewaschen war, wie schon im vorigen Monatsbericht angegeben, leicht flüssig, zeigte aber bemerkenswerterweise eine Zunahme der NZ auf etwa 0,4. Auch das Destillat hatte eine Zunahme der NZ erfahren. Oxydationsvorgänge spielen hier keine Rolle, denn auch eine Destillation unter Luftabschluß und Einleiten von Stickstoff zeigte das gleiche Ergebnis. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Erscheinung sind im Gange. Es wird vermutet, daß es sich hierbei um eine Aufspaltung von Estern handelt. Mit ungelautem Material wird diese Erscheinung nicht beobachtet.

III. Versuchsarbeiten

1. Abreißtemperatur

Die Versuche zur Herstellung eines Eichbensins wurden fortgesetzt. Es ist möglich beim Zusammenmischen eng geschnittener Fraktionen stets genaue reproduzierbare Werte für die Abreißkurve bei verschiedenen Mischungen zu erhalten.

An einer neu zusammengestellten Glasapparatur wurde für verschiedene Bensine bei kontinuierlicher Verdampfung anfallende gasförmige Anteile bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Temperaturen wurden so gewählt, daß sie den Abreißtemperaturen an den verschiedenen Versuchsprodukten 13,6 Ltr./h, 8,4 Ltr./h, 4,4 Ltr./h und 2,6 Ltr./h Durchfluß an der Apparatur entsprachen. Es war anzunehmen, daß das Verhältnis von flüssigem Rückstand und vergastem Destillat für verschiedene Bensine bei den Abreißtemperaturen, die einer einheitlichen Durchflußmenge entsprechen, viel

005390

gleich waren. Diese Voraussage konnte nicht bestätigt werden, vielmehr schwankten nach den bisherigen Messungen die vergasteten Anteile in recht erheblichen Grenzen. Da nach meiner Auffassung, die sich auf die bisherigen Versuche in der Apparatur stützt, diese Mengen aber gleich sein müßten, sollen noch weitere Untersuchungen nach dieser Richtung hin durchgeführt werden.

2. Hochtemperaturraffination von Bensin

Die Untersuchung eines nach einem bestimmten Verfahren hergestellten Kontaktes aus Chromoxyd, Aluminiumoxyd und Nickel ergab, daß die Oktanzahlerhöhung niedriger ist, als bei den aktivierten Bleicherden.

Die letzte Sendung Tonsil Optimum der Vereinigten Bleicherdefabriken ist ebenfalls deutlich schlechter, als die früheren. Es sind zur Zeit Versuche im Gange, um festzustellen, ob außer den Unterschieden bei der Hochtemperaturraffination auch noch andere physikalische oder chemische Eigenschaften sich als besonders unterschiedlich erweisen.

Auch eine Sendung eines etwas feinkörnigen Tonsil Optimum war in der Dauerwirksamkeit schlechter als die früheren Proben. Hier gilt das gleiche wie oben gesagt. Das Produkt wird auf andere Eigenschaften noch untersucht.

3. Umwandlung von olefinfreiem Bensin in Schmieröl über Dehydrierung

Wie im vorigen Monatsbericht bereits angegeben, wurde eine im Mittel C_9 enthaltene Schwerbenzinfraction chloriert und nach der Chlorierung in nicht umgewandeltes Bensin, Monochlorprodukt und in ein höher chloriertes Produkt aufgetrennt. Das Monochlorprodukt und die höher chlorierten Anteile wurden mit aktiviertem Aluminium direkt polymerisiert; die Umsetzungen zu Schmieröl waren schlecht, nur in der Größenordnung von 13 - 16 %. Die V_{50} des erhaltenen Öles lag bei 11 bis 12 für die Monochlorprodukte und bei 3,5 für die höher chlorierten Produkte. Bei dieser Art der Umsetzung werden also stark verzweigte Produkte gebildet, die bei der Polymerisation schlechte Polhöhen ergeben.

005391

Die Herstellung der Monochlorprodukte wird nochmals durchgeführt und dann wird die Polymerisation erst nach der Entchlorung durchgeführt. Es ist aber nicht anzunehmen, daß hierbei wesentlich andere Ergebnisse erzielt werden. Es wird deshalb zur Zeit diskutiert ob Möglichkeiten vorhanden sind, die bei der Entchlorung gewonnenen vermutlich stärker verzweigten Olefine in geradkettige und möglichst endständige zurück zu verwandeln. Nach Angaben aus der Literatur sind bei höheren Temperaturen die geradkettigen Olefine stabiler als die verzweigten. Ob auch Temperaturbedingungen gefunden werden können, bei denen die endständigen Olefine stabiler sind als die mittelständigen, wird noch geprüft. Ein erster Versuch zur Rückumwandlung soll bei Temperaturen in der Größenordnung von 500 bis 530° und 5 - 10 atü, also unter den Bedingungen der Dubbspaltung durchgeführt werden, bei denen ja vorzugsweise geradkettige endständige Olefine entstehen. Es ist also anzunehmen, daß mindestens unter diesen Bedingungen derartige olefinische Produkte stabiler sind als verzweigte.

4. Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen

a) Oxydation von Tafelparaffin und Hartparaffin

In Ergänzung früherer Versuche wurde noch der Zusatz von Vanadin-Pentoxid geprüft, der sich als unwirksam und schlecht ergab.

Da festgestellt worden war, daß in dem eisernen Versuchsgefäß, sowohl die Ausbeute schlecht, wie die C-Zahl der erhaltenen Fettsäuren niedriger war als in dem Glasgefäß, wurde der für die 6 kg Charge bereitstehende Eisenbehälter säurefest emailliert. Die Versuche sind erst im Anfahren, etwas Abschließendes kann noch nicht über die Wirkung von Emaille gesagt werden.

Bei den letzten Versuchen wurden auch Möglichkeiten geprüft, die Endnitrose von mitgeräusenen Paraffin und Fettsäurebestandteilen zu befreien. Eine Filtrierung mit einer von den Schumacher'schen Werken gelieferten Filterkerze mißlang, da entweder eine ungenügende Reinigungswirkung erzielt wurde

065892

oder falls die Reinigungswirkung vorhanden war, die Filterkerze sich innerhalb weniger Stunden verstopfte. Dagegen wurden gute Ergebnisse mit Silicagel erzielt. Die Regenerierbarkeit wird zur Zeit noch geprüft.

b) Oxydation von Dieselöl

Da die Cetaoxydation bisher noch nicht recht reproduzierbar war, wurden mehrere Versuche hintereinander durchgeführt, um festzustellen, wie hoch die wahren Ausbeuten liegen. Die ersten guten Ergebnisse konnten nicht wieder reproduziert werden, doch werden die Verhältnisse weiter geprüft. Insbesondere wurde festgestellt, daß die Rohausbeute etwa 95 % beträgt, von der beim Auswaschen ein erheblicher Anteil, der wasserlöslich, verloren geht. Die Untersuchung der wasserlöslichen Anteile ist im Gange.

Einige Versuche mit Zusätzen hatten folgende Ergebnisse: Der Zusatz von höher molekularen Fettsäuren wirkt nachteilig, dagegen ist Selenioxyd, das vor einiger Zeit in Literatur als Oxydationsmittel beschrieben wurde, anscheinend sehr günstig. Die Versuche werden auch nach dieser Richtung hin weitergeführt.

Auch das wesentlich enger geschnittene I.G. Cetan läßt sich prinzipiell oxydieren mit ähnlichen Ausbeuten wie Ruhrchemie-Cetan.

Bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte ergaben die abgetrennten Fettsäuren C-Zahlen von 13 - 15 in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen. Dagegen hatte die destillative Auftrennung der rein hergestellten Fettsäuren etwas seitensame Ergebnisse. Da die Auftrennung der Originalfettsäuren infolge Überschneidung nicht möglich war, wurden die Methyl-ester hergestellt und in Vacuum destilliert. Nach der analytischen Auswertung der Destillation waren in den Fettsäuren 30 % über C₁₉ siedende Anteile enthalten. Da das angewandte Cetan aber als höchsten Kohlenwasserstoff C₁₉ enthält, erscheint dieses Ergebnis nicht ganz korrekt zu sein. Die Herstellung der Methyl-ester wird deswegen nochmals wiederholt und eine weitere Destillation durchgeführt.

5. Herstellung von hochmolekularen Estern

In Fortsetzung der bisherigen Arbeiten wurden auch mit den höher molekularen Alkoholen der Oxo-Synthese 13, 15, 16 und 17 sowohl mit Tafelparaffin als auch mit Hartwachs, Fettsäureester hergestellt. Die Abtrennung des überschüssigen Alkohols machte bisher einige Schwierigkeiten, doch ist anzunehmen, daß es gelingt, durch eine Wasserdampfdestillation unter Anwendung von Vacuum die Alkohole weitgehend zu entfernen. Zur Zeit sind Versuche im Gange, um die höher molekularen Fettsäuren zu den Alkoholen zu reduzieren, um zu noch höherem molekularen Estern zu kommen.

Ddr. H. Dir. Dr. Hagemann
H. Dir. Albers

