

16. Mai 1941

Herrn Prof. Dr. Martin!

Betr.: Monatsbericht April 1941

I. Betriebsuntersuchungen

Die Betriebsuntersuchungen wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Besondere Schwierigkeiten traten nicht auf. Auch die Versandprodukte entsprachen stets den gestellten Anforderungen.

II. Sonderuntersuchungen

1. Gasoluntersuchungen

Die Untersuchungen an Dubbspaltgas wurden weiter laufend durchgeführt.

2. Benzinuntersuchungen

Die Untersuchung der Produkte der DVA wurde weitergeführt.

Zusätzlich wurden mehrere Feinfraktionierungen von Spezialbenzinen durchgeführt.

3. Paraffinuntersuchung

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

Die Untersuchungen über die Raffination des Hartparaffins der Paraffinfabrik wurden abgeschlossen. Es konnte festgestellt werden, daß aus den Laborraffinationen ungefähr auf den Tarsilverbrauch der Paraffinfabrik geschlossen werden konnte.

4. Muntersuchungen

Verschiedene Chlor- und Schwefelbestimmungen in Ölen wurden durchgeführt. Außerdem wurden einige Spezialprodukte untersucht.

5. Laugungsversuch

ter Einhaltung bestimmter Betriebsbedingungen bei den Laborversuchen keine Emulsionsbildung zu befürchten ist. Da aber bisher die Lauge stets zur Abscheidung der fettsauren Salze abgekühlt worden war, wurde ein neuer Versuch mit Fraktionierungseinsatz angesetzt, bei dem die Lauge heiß zugegeben wurde. Soweit die fettsauren Salze nicht mehr in der Lauge gelöst wurden, setzten sie sich als Zwischenschicht ab. Trotzdem war eine Trennung in klare Lauge und klares Produkt möglich. Das gelaugte Material wurde mit Wasser nachgewaschen zur Entfernung aller evtl. miterissenen Bestandteile an fettsauren Salzen oder Natronlauge. Auch hierbei wurde eine ziemlich erhebliche Zwischenschicht beobachtet, die aber wiederum die Trennung nicht störte. Das Material war einwandfrei und auch der Rückstand oberhalb 320° leicht flüssig, d.h. nicht gelatinös, wie er bei der Laugenwäsche im Betrieb beobachtet worden war.

Zum Abschluß wurde noch ein weiterer Versuch angesetzt, wieder unter Kühlung der Natronlauge, um den Hauptteil der fettsauren Salze außerhalb der eigentlichen Laugewäsche abzutrennen. Die Zwischenschicht ist in diesem Fall bedeutend kleiner als bei den Versuchen mit heißer Lauge.

III. Versuchsarbeiten

1. Abreißtemperatur

Die im vorigen Monatsbericht bereits erwähnten Versuche wurden fortgesetzt. Sie zielen sowohl darauf ab, die Eigenschaften für ein Eichbenzin festzulegen, als auch durch Sammeln von weiteren Erkenntnissen evtl. zu ermöglichen, die Abreißkurven aus den Eigenschaften der Benzine abzuleiten.

2. Hochtemperaturraffination von Benzinen

Nach Abschluß der ersten Dauerversuchsreihe wurden nochmals verschiedene Einzelprodukte auf ihre Wirksamkeit erprobt. Da von einigen Seiten permutitartige Substanzen als Katalysatoren für katalytische Spaltung angegeben wurden, haben wir ein derartiges Material untersucht, aber keine Wirksamkeit feststellen können.

335893

ringer Wirksamkeit als Granosil bzw. Tonsil Optimum. Es wurde zwar eine Steigerung der Oktanzahl von 45 auf 58 beobachtet, der aber eine Steigerung von 45 auf 72 bei Tonsil gegenübersteht.

Tonsil Optimum, das bisher günstigste Material ist uns in 2 Körnungen angeliefert worden, die sich aber in ihrer maximal erreichbaren Oktanzahl nur wenig unterscheiden. Ein Dauerversuch hierüber ist im Gange. Ein weiterer Dauerversuch wird durchgeführt, um festzustellen, ob eine langsamere Steigerung der Temperatur, beginnend von 200° unter Kostanhaltung der Endoktanzahl einen Einfluß auf die Lebensdauer der Erde hat.

3. Umwandlung von olefinfreiem Benzin in ^{Schmieröl} Schwerbenzin über Dehydrierung

Auch die weiteren Versuche mit gechlortem Schwerbenzin ergaben, daß die katalytische Entchlorung nur höchstens zu einem Olefingehalt von etwa 60 % führt. Da festgestellt wurde, daß noch erhebliche Mengen an unverändertem Benzin neben offensichtlich wesentlichen Mengen Dichlorprodukt vorhanden sind, sind z.Z. Versuche im Gange, durch Destillation des chlorierten Materials Monochlorprodukte herzustellen. Durch deren Entchlorung und Polymerisation soll festgestellt werden, ob die Olefinbildung über die Chlorierung überhaupt zu endständigen Olefinen führt, die Schmieröle mit guten Viskositätspeihen zu liefern im Stande sind.

Polymerisiert man die gechlorten Benzine, sowohl mit Aluminiumchlorid, als auch mit aktiviertem Aluminium, so erhält man Schmieröle mit außerordentlich schlechten Viskositätspeihen.

Die Auftrennung des chlorierten Materials in Monochlorprodukte und Di- bzw. Polychlorprodukte läßt wohl auch erkennen, welche der Chlorverbindungen für die schlechte Viskositätspeihen verantwortlich sind.

4. Oxydation von Paraffin

Die weitere Durcharbeitung des Problems ergab noch Einzelheiten, die für den Bau der halbtechnischen Anlage berücksichtigt werden konnten, z.T. auch aus Erkenntnisgründen von Interesse

005897

sind.

a) Ausbeute

Die genauen Ausbeutebestimmungen ergaben, daß im Eisengefäß stärkere Zersetzungen auftraten, als im Glasgefäß. Beispielsweise betrug bei Hartwachs die Durchschnittsausbeute im Glasgefäß ca. 92 % und im Eisengefäß 86,5 %. Bei Tafelparaffin betrug die Ausbeute im Glasgefäß 90 % und im Eisengefäß 84 %. Bei Tafelparaffin konnte auch festgestellt werden, daß die C-Zahlen der erhaltenen Fettsäuren im Eisengefäß niedriger lagen, als im Glasgefäß. Es ist infolgedessen für die halotechnische Anlage eine Amallierung des Reaktionsgefäßes vorgesehen worden.

Eine weitere Folge der Verwendung von reinem Eisen auf die Oxydation ist eine lange Reaktionszeit, z.B. benötigt man bei Tafelparaffin im Glasgefäß ca. 12 Stunden und im Eisengefäß 15 Stunden.

b) Einfluß verschiedener Zusätze

Im Glasgefäß wurde unter Zusatz von Eisenfeilspänen bzw. Eisenoxyd gearbeitet und dabei tatsächlich festgestellt, daß eine längere Reaktionszeit erforderlich ist.

Der Zusatz von Kresol wirkte ebenfalls deutlich hemmend auf die Reaktion ein, während Tetraäthylblei keine deutliche Hemmwirkung ausübt, aber unter Umständen, wenigstens bei Tafelparaffin, eine Verringerung des NZ-, VZ-Verhältnisses bewirkt.

Weiter wurde untersucht wie sich reduzierter Kobaltkontakt verhält, doch konnte hier keinerlei Wirkung beobachtet werden.

Bei der Oxydation mit Nitrose scheint der Reaktionsmechanismus ein ganz anderer zu sein, als man ihn von der Luftoxydation her kennt. Während die Luftoxydation über Peroxydbildung verläuft und alle die Stoffe, die diese Peroxydbildung begünstigen, z.B. Metalle und Metalloxyde deutlich auch Fördernd auf die Fettsäurebildung einwirken, sind derartige

005293

Stoffe für die Nitroseoxydation Hemmstoffe. Die Nitroseoxydation läuft wahrscheinlich über eine primäre Bildung von Nitrosederivaten, die nicht durch Metalle usw. beeinflusst werden.

c) Versuche mit Luft als Oxydationsmittel

Zum Vergleich der Wirksamkeit der Nitrose wurden einige Versuche mit Luft und Tafelparaffin durchgeführt, wobei teils mit Nitrosylschwefelsäure, teils ohne jeden Zusatz gearbeitet wurde. Sowohl mit, als auch ohne Nitrosylschwefelsäure war bei 125 bis 130° nur eine sehr geringe Oxydationswirkung durch Luft festzustellen. Vor allem ist auffällig, daß das Verhältnis von NZ zu VZ sehr ungünstig wird.

d) Oxydation von Hartparaffin aus dem Wassergaskreislauf bzw. der Eisensynthese

Die über 460° siedenden Anteile von Ofen 10 und 11 der DVA (Kobaltwassergaskreislauf) bzw. Eisenwassergaskreislauf) ließen sich ohne besondere Schwierigkeiten oxydieren. Es war allerdings auffällig, daß bei dem Eisenparaffin die Ausbeute deutlich schlechter war, als bei dem Kobaltparaffin. Es könnte sein, daß hierbei das starke Hervortreten der Olefine in dem Eisenprodukt einen ungünstigen Einfluß bei der Oxydation gehabt hat.

5. Oxydation von Dieselöl

Zur Untersuchung der Oxydation von Dieselölbestandteilen wurde ROH-Cetan, ein olefinfreies Produkt mit einem Siedebereich von etwa 295 bis 330° herangezogen. Das mittlere Molekulargewicht des Materials liegt zwischen C₁₇ - C₁₈. Durch kurze Vorversuche wurde ermittelt, daß der günstigste Temperaturbereich zwischen 115 - 120° liegt. In diesem Bereich konnte mit Betriebsnitrose in einer Oxydationszeit von 12 Stunden eine NZ von 80 - 90 erreicht werden. Die Ausbeuten lagen hierbei in der Größenordnung von 85 %. Mit konzentrierter Nitrose, d.h. mit etwa 50 %igem NO₂ wurde in 8 Stunden eine NZ von etwa 110 - 120 erreicht, bei Ausbeuten die in der Größenordnung von 88 % lagen.

Die Auftrennung der Fettsäure ergab im Mittel Produkte mit einer C-Zahl von 13 bis 14, sodaß also ein verhältnismäßig

geringer Abbau von 17 - 18 auf 13 - 14 eintritt. Die Versuche werden fortgesetzt, da sie noch nicht nach jeder Richtung hin reproduzierbar waren. Im großen und ganzen kann man sie aber als sehr günstig betrachten.

6. Herstellung von hochmolekularen Estern

Wie im vorigen Monat schon angegeben, wurde Alkohol mit steigendem Molekulargewicht zur Veresterung von Fettsäure des Tafelparaffinbereichs und des Hartparaffinbereichs herangezogen. Folgende Alkohole wurden bisher benutzt: Glykol, Glycerin, C₇, C₁₀, C₁₃ und C₁₅. Die Wasserabspaltung wurde dabei begünstigt durch Zusatz von kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure. Aber auch wasserfreies Natriumsulfat und Magnesiumperchlorat sind als dehydratisierende Mittel brauchbar. Der Alkohol wird stets im Überschuß verwendet und kann später durch Wasserdampfdestillation entfernt werden. Die bisher hergestellten Ester stellen verhältnismäßig weiche Massen dar mit deutlich wachsähnlichen Eigenschaften.

Als eigentliches Emulsionsmittel sind sie nicht brauchbar. Dagegen verbessern sie deutlich die Eigenschaften der mit Fettsäuren als Emulgierungsmitteln hergestellten Emulsionen.

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