17. April 1941

BL II V/Wk

Colloidal Test
Sample No. 109
Lab. No. 312
Date

Herrn Prof. Dr. Martin

Betr.: Monatsbericht März 1941

I. Betriebsuntersuchungen

Die Betriebsuntersuchungen wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Besondere Störungen waren nicht zu verzeichnen. Kleine Umstimmigkeiten bei den Versandprodukten konnten immer noch rechtzeitig behoben werden.

In der Dubbspaltanlage wurden in größerem Maßstabe Benzinbestimmungen durchgeführt, vor allem auch der Benzingehalt im Spaltgas nach der Gasolwäsche ermittelt. Ein Bericht über die Ergebnisse dieser Untersuchungen ist am 26.3.41 herausgegangen, der zusammenfassend ergab, daß der Benzingehalt vor der Wäsche zwar sehr schwankend war, im Mittel aber ca. 50 g/m^3 betrug, während in der Gasolwäsche, in der als Waschflüssigkeit A.K.-Benzin benutzt worden war, eine starke Benzinanreicherung eintrat, sodaß der Benzingehalt bis auf das dreifache ca. 150 g/m^3 stieg. Dieser starke Anstieg konnte dadurch erklärt werden, daß die Zusammensetzung des Benzins sich sehr stark änderte, da das im Originalspaltgas enthaltene Benzin ungefähr gleiche Anteile C_5 , C_6 und C_7 enthielt, während das Benzin nach der Wäsche aus praktisch reinem C_5 bestand.

II. Sonderuntersuchungen

1. Gasoluntersuchungen

Vom Dubbspaltgas wurde wöchentlich eine Auftrennung nach Einzelkohlenwasserstoffen durchgeführt. Über die Ergebnisse wird besonders berichtet.

2. Benzinuntersuchungen

Die Produkte der DVA wurden weiter laufend überprüft. Ein Bericht über die Ergebnisse bis Ende März ist in Vorbereitung.

005901

3. Paraffinuntersuchungen

Die in der DVA anfallenden Paraffine wurden im Rahmen der Bensenuntersuchungen im Vakuum destilliert und Tafelparaffin- und Hartparaffinanteile einzeln bestimmt. Außerdem wurde in einem Fall auch der Tafelparaffinanfall vor und nach einer Hydrierung ermittelt. Über die Ergebnisse wird mit den übrigen Untersuchungen zusammenfassend berichtet.

4. Öluntersuchungen

Die Versuche über Chlor- und Schwefelbestimmungen in Ölen verschiedener Provenienz wurden fortgesetzt.

Im Autoklaven wurden einige Öle hydriert, u.a. auch die Mischung Syntheseöl, Kaltpreßrückstand, die als Ersatz für Speiseöl Verwendung finden soll. Es wurden mit Kobaltkontakt absolut wasserhelle Öle erhalten, deren Jodzahlen unter 5 lagen. Von Nickelkontakten wurde ganz abgegangen, da die von der Katorfabrik direkt zu beziehenden Kobaltkontakte genügende Hydrierungsaktivität besitzen. Nach früheren Versuchen steht aber fest, daß mit Nickelkontakten die gleichen Ergebnisse zu erzielen sind.

5. Wasseruntersuchungen

Das im Tank 7, 8, 9 und 10 anfallende Wasser wurde näher untersucht. Aus den p_H -Werten ergibt sich, daß das Wasser von Tank 7 stark sauer ist, während die anderen von schwach sauer bis schwach alkalisch gehen. Der Bindampfrückstand liegt zwischen 0,3 und 0,9 %, von ihm sind ca. 70 bis 75 % säurelöslich. Der Rest besteht praktisch ausschließlich aus organischer Substanz. Kobalt und Natrium sind im Rückstand in nur sehr geringen Mengen vorhanden, ebenso Eisen, bis auf Tank 7, bei dem etwa 60 % des Rückstandes Eisenoxyd sind, was vermutlich auf Korrosion durch das stark saure Wasser zurückzuführen ist.

6. Laugungsversuch

Die Laugungsversuche wurden fortgesetzt, um evtl. einen Grund für die starke Emulsionsbildung zu finden. Es stellte sich dabei heraus, daß die Anreicherung mit Fettsäuren in der Lauge nicht von entscheidender Bedeutung ist, sondern

005902

daß Emulsionen bei einer besonderen Führung des Prozesses stets auftreten; im einzelnen ist die Emulsionsbildung von der Temperatur, bei der die Laugung durchgeführt wird, abhängig. Vermischt man z.B. Lauge und Produkt und heizt dann auf, so emulgiert die Mischung bei etwa 50° sehr leicht; heizt man dagegen die Produkte einzeln bis auf etwa 80 - 90° und vermischt sie dann erst, so ist die Gefahr der Emulsionsbildung fast vollständig verschwunden. Auf Grund dieses Erkenntnis wurden normale neue Versuche durchgeführt; es konnte auch mit dem Einsatzmaterial der Fraktionierung und 10 %iger Natronlauge ohne Emulsionsbildung einen Dauerversuch durchgeführt werden, der erst bei einem NaOH-Gehalt von etwa 5 % abgebrochen wurde. Die Lauge wurde hierbei aus dem Absatzgefäß heiß abgezogen, abgekühlt, wobei sich eine Schicht von fettsauren Salzen absetzte, und nach Abtrennung der festen Schicht als fast klare Lauge Lösung zurückgeführt. Im Absatzgefäß bildete sich ebenfalls eine Zwischenschicht, die aber nicht so stark anwuchs, daß sie irgendwie störend wirkte. Jedenfalls konnte das Produkt vollkommen klar abgezogen werden, es hatte eine NZ von < 0,01 und das Waschwasser bei der nachfolgenden Wasserwäsche enthielt nur 0,05 % NaOH.

Wesentlich ist also bei der gesamten Laugung die Einhaltung einer Temperatur von oberhalb 80 bis etwa 95°, damit unter allen Umständen vermieden wird, daß Lauge und Produkt beide bei etwa 50° miteinander vermischt werden. Außerdem ist anscheinend notwendig, daß die Lauge/Produktmischung in dem Absatzgefäß unterhalb der Zwischenschicht eingeführt wird. Eine weitere Frage, in wie weit es notwendig ist, die Natronlauge vor dem Wiedereinsetzen abzukühlen, um die Hauptmenge der fettsauren Salze bereits abzuscheiden, wird noch geprüft.

III. Versuchsarbeiten

1. Abreißtemperatur

Bei der Untersuchung der Benzine mit gleicher Kennziffer und gleichem Dampfdruck stellte sich heraus, daß diese Faktoren allein nicht die Lage der Kurve festlegen, sondern

005903

daß auch die Anteile an $< 100^{\circ}$ siedenden Bestandteilen von wesentlicher Bedeutung sind. Praktisch müssen also Benseine, um die gleiche Abreißtemperaturkurve zu ergeben, über den ganzen Temperaturbereich hinweg das gleiche Siedeverhalten zeigen. Die Versuche hierüber sind aber noch nicht abgeschlossen.

2. Hochtemperaturraffination von Bensein

Die Vergleichsdauerversuche mit Granosil, Tonsil Optimum und K 10 wurden bis 100 l Bensein/kg Bleicherde durchgeführt und dann abgebrochen, weil bei Granosil schon ein zu starker Abfall der Oktanzahl eingetreten war. Es wurde dann versucht durch Extraktion, Ausdampfen und Luftbehandlung die Bleicherde wieder zu aktivieren, doch zeigte sich, daß diese Aktivierung nicht möglich war. Es muß noch geprüft werden, ob sie überhaupt nicht möglich ist, oder ob nur der von uns eingeschlagene Weg nicht der richtige war.

Ein Versuch mit einem synthetisch hergestellten Kontakt, der aus Aluminiumoxyd und Kieselsäure in bestimmten Molverhältnissen bestand, brachte keine Verbesserung der Oktanzahl gegenüber aktivierter Bleicherde.

3. Umwandlung von olefinfreiem Schwebensein in Schmieröle über Dehydrierung

Während die Chlorierung einer Schwebenseinfraktion von im Mittel C_9 keine Schwierigkeiten machte, läßt sich die Entchlorung thermisch nicht in einwandfreier Weise durchführen. Man kommt selbst bei 500° nicht zu chlorfreien Produkten. Außerdem ist bei 500° doch schon eine Gasbildung in Höhe von etwa 5 % bei einmaligem Durchsatz zu beobachten, sodaß man also auf diesem Wege nicht zu chlorfreien Produkten kommen kann. Dagegen ist die Entchlorung mit Kontakten anscheinend sehr aussichtsreich. Es wurden bisher ausprobiert Bariumchlorid, Kalziumchlorid und Kalziumoxyd. Beispielsweise kann man mit Kalziumoxyd bei 300° bereits auf einen Olefingehalt von 67,5 kommen und eine Jodzahl von 160. Der Chlorgehalt betrug allerdings immer noch etwa 5 %, etwas weniger als bei 500° rein thermisch erhalten wurde.

Ein thermisch entchlortetes Produkt mit einem Restchlorgehalt von etwa 8 % wurde mit Aluminiumchlorid polymerisiert. Dabei wurden 32 % Öl erhalten, dessen Viskositätszahl noch 2,5 war, während der Chlorgehalt des Öles bis 2,5 % herunter gegangen war. Man muß doch wohl die Entchlörung wesentlich weiter treiben, um anständige Schmieröle zu erhalten. Soweit über derartige Untersuchungen Literaturangaben vorliegen, geht das Gleiche aus ihnen hervor.

4. Oxydation von Paraffin

Die Versuche im größeren Eisentopf wurden zu einem vorläufigen Abschluß gebracht. Es gelang grundsätzlich Hartparaffin und Tafelparaffin in gleicher Weise zu oxydieren, wie in Glasgefäßen. Die Korrosionsgefahr scheint nicht übermäßig groß zu sein. Dagegen wirkt Eisen anscheinend hemmend auf die Oxydationsgeschwindigkeit ein, sodaß bis zu dem gleichen Endprodukt mit etwas geringeren Ausbeuten gerechnet werden muß. Wir sind aber zur Zeit noch damit beschäftigt die Ausbeutezahlen genauer festzulegen. Die Produkte selbst waren absolut unverändert, rein weiß mit NZ ca. 85, VZ 95 bis 100.

Nachdem prinzipiell feststand, daß es in Eisengefäß möglich ist, die Oxydation durchzuführen, wurde der Bau einer halotechnischen Versuchsanlage beschleunigt vorbereitet. Die Anlageteile sind bereits in Bau.

Nach Beendigung der Hauptversuche wurden einige zusätzliche Arbeiten durchgeführt, die zur Abrundung des gesamten Bildes und z.T. auch für die Erstellung der halotechnischen Versuchsanlage erforderlich waren.

a) Verringerung der Menge an Nitrosylschwefelsäure

Ein Versuch mit einer 6 kg Charge und der halben Menge an Nitrosylschwefelsäure ergab die gleichen Endprodukte. Man wird also voraussichtlich im Großen mit einer Reduzierung der bisher vorgesehenen Nitrosylschwefelsäure rechnen können.

b) Versuch ohne Nitrosylschwefelsäure

Ein weiterer Versuch nur mit Nitrose ohne Nitrosylschwefel-

Durchschrift

005995

säurezusatz ergab eindeutig, daß die Nitrosylschwefelsäure die Oxydation in eine ganz bestimmte Richtung und zwar zur bevorzugten Bildung von Fettsäuren lenkt. In einem 12 stündigen Versuch wurde ohne Nitrosylschwefelsäure ein Endprodukt erhalten mit einer NZ von 13 und einer VZ von 98, der Stockpunkt war 39° . Das Produkt war gelb gefärbt und hatte einen intensiven Geruch nach Nitroverbindungen. Im Parallelversuch wurde ein weiß-gelbes Produkt mit einem Stockpunkt in der Größenordnung von 85° und einer NZ 72 und einer VZ 91 erhalten.

c) Herstellung von Nitrosylschwefelsäure mit feuchtem Gas

Bisher war die Nitrosylschwefelsäure stets aus mit Silicagel getrocknetem Gas hergestellt worden. Es wurden nun 2 Versuche gemacht, einmal bei 10° wie üblich mit feuchtem Gas und einmal bei 120° mit feuchtem Gas. Die entstehende Nitrosylschwefelsäure wurde bei Oxydationsversuchen eingesetzt und dabei wurde nun gefunden, daß sie sich genau so verhielt wie die mit getrocknetem Gas hergestellte Säure. Eine Trocknung ist also nicht erforderlich. Es stellt sich sogar heraus, daß die Stickoxydaufnahme bei 10° in ungetrocknetem Gas wesentlich besser war, als bei getrocknetem Gas.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in der Nitrose wurde das Gas in einer Kühlvorlage stark gekühlt und durch Wägung der Kondensatanfall ermittelt; dabei wurde in einem Fall 8 g Flüssigkeit/ m^3 festgestellt, in einem zweiten Fall ca. 5 g. Die Temperatur war dabei -5° . Da es sich bei der Flüssigkeit außerdem um etwa 50 %ige Salpetersäure handelt, ist die wirkliche Wassermenge sehr gering und es ist daher auch verständlich, daß mit ungetrockneter Nitrose die gleichen Ergebnisse erzielt werden wie mit getrockneter.

d) Gasuntersuchungen

Zur Aufstellung einer NO-Bilanz wurde der NO-Gehalt im Ausgangsgas, im Endgas, in frischer und gebrauchter Nitrosylschwefelsäure und im anfallenden Kondensat ermittelt. Während das Ausgangsgas ca. 8,3 bis 8,5 % NO enthielt, sind

005906

im Endgas etwa 6,3 bis 6,9 % enthalten. Die Nitrosylschwefelsäure enthielt vor Gebrauch auf NO berechnet je nach der Aufsättigung zwischen 7 und 15 Gew. % in einem charakteristischen Fall 13,5 %, die ausgebrauchte Säure etwas schwankende Werte im Mittel aber 10,5 %. Sie enthält auch 10,5 % im Mittel, wenn der Stickoxydgehalt in der frischen Säure unter 10 % gelegen hatte. Das Kondensat stellte sich als praktisch 50 %ige Salpetersäure heraus. Demnach befanden sich im Endgas 80 % des eingesetzten NO. Ein evtl. Verlust in der Nitrosylschwefelsäure wird durch das salpetersäurehaltige Kondensat ausgeglichen, sodaß in der Flüssigkeit noch ein Plus von etwa 3 % auf die Gesamtmenge NO bezogen entsteht; damit beträgt der Gesamtverlust an Stickoxyd etwa 15 %, auf die entstehende Salpetersäure bezogen sind das 15 kg Stickstoff/100 kg Fettsäure.

e) Untersuchung von Sonderparaffinen

Die Firma Schütz hat uns schon vor längerer Zeit einige durch selektive Extraktion aus Hartparaffin hergestellte Proben übersandt. Es handelt sich um folgende Produkte:

Makroparaffin, Stockpunkt 90° , 50 Gew. % = 511° , Penetrometersahl 5,4.

Weichwachs, Stockpunkt 54° , 50 Gew. % = 521° , Penetrometersahl konnte nicht ausgeführt werden, da das Produkt zu weich ist.

Paraffin GS ungebleicht, Stockpunkt 94° , 50 Gew. % = 556° , Penetrometersahl 31,6.

Paraffin GS gebleicht, Stockpunkt 54° , 50 Gew. % = 575° , Penetrometersahl 5,0.

Die Proben wurden bis auf GS gebleicht, oxydiert und ergaben bei der Oxydation keinerlei Besonderheiten, d.h. sie konnten zu fettsäurehaltigen Produkten mit NZ zwischen 86 und 97 glatt oxydiert werden. Die Ausbeuten bewegten sich in dem bei Hartparaffin üblichen Rahmen. Die emulsionsbildende Kraft der Fettsäuren war gut. Bei Weichwachs etwa in der

055907

Größenordnung von Tafelparaffin.

f) Untersuchung der Oxydationsprodukte

Während bei den Hartparaffin-Oxydationsprodukten die Bestimmung des Unverseifbaren und damit des Molekulargewichts der Fettsäure gewisse Schwierigkeiten macht, da diese hochmolekularen fettsauren Salze von allen Extraktionsmitteln auch gelöst werden, ließ sich bei dem Tafelparaffin, zwar auch mit Schwierigkeit, aber doch wenigstens angenähert das Unverseifbare abtrennen. Es entstanden nach der Abtrennung Fettsäuren mit einem Molekulargewicht von im Mittel C_{24} , d.h. es ist ein Abbau von C_{28} = mittleres Molekulargewicht des Tafelparaffins auf C_{24} eingetreten.

g) Herstellung von Emulsionen

Die Tafelparaffinoxydationsprodukte eignen sich in ganz vorzüglicher Weise als Emulgatoren. Es konnten mit Hartwachs im Verhältnis bis 1 : 10 stabile Emulsionen hergestellt werden, d.h. also Emulsionen die folgende Zusammensetzung haben:

- 2,3 Teile Tafelparaffin-Oxydationsprodukt
- 22,7 Teile Hartwachs
- 0,2 Teile Kaliumcarbonat
- 75 Teile Wasser

h) Herstellung von Wachsestern

Sowohl aus den Fettsäuren des Hartwachses, wie denen des Tafelparaffins konnte mit verschiedenen Alkoholen unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure Ester hergestellt werden. Bisher sind die Ester vom C_2 -Alkohol, C_3 und C_4 -Alkohol dargestellt. Die entstandenen Produkte hatten eine NZ in der Größenordnung von 5 und eine VZ in der Größenordnung von 80 bis 85. Es hat durchaus den Anschein, als ob auch höher molekulare Alkohole, wie z.B. C_5 , aber auch Glykol und Glycerin ohne weiteres zu verestern wären. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

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

Durchschrift