

TITLE PAGE

2. Versuche zur Gewinnung von Paraffinen aus Teeren und Braunkohle-Extrakten.
Experiments aiming at the production of paraffines from tars and brown coal extracts

Frame Nos 742 - 754

2. Dezember 1941

*Herrn Dr. Siebel
Zürich*Betr. Vorlauffettsäureketon.

Die Arbeiten Oppaus über die Verwendung von Vorlauffettsäureketon gehen auf das Jahr 1936 zurück. Damals bereits wurde auf dieser Basis ein Rapidnetzmittel mit hervorragenden Eigenschaften entwickelt (O.Z. 9269, hydriertes und sulfoniertes Vorlauffettsäureketon). Henkel hat dieses Produkt neuerdings aufgegriffen und beabsichtigt, unter der Bezeichnung "Sekalsulfonat" ein solches herauszubringen. In einem von Dr. Eckell im Juli 1941 aufgestellten Verteilungsplan für Vorlauffettsäure war für Henkel ein Posten von 300 Tonn vorgesehn, der allerdings, wie wir später von Herrn Bock hörten, wieder gestrichen wurde. Die Arbeiten der I.G. gingen indessen weiter. Es wurde gefunden, daß durch direkte Sulfonierung des Ketons (ohne Hydrierung) ein Wasch- und Textilhilfsmittel erhalten werden kann, das in seiner Wirkung, besonders auf dem Wasch- und Reinigungsgebiet, das ältere Produkt noch übertrifft und weit einfacher herzustellen ist. Um Vorlauffettsäuren hier einsetzen zu können, wurde eine Anlage mit einer Kapazität von ca. 30 Tonne Keton erstellt. Die Anlage ist heute fertiggestellt, konnte aber bisher nicht angefahren werden, da die erforderliche Vorlauffettsäure inzwischen nicht zur Verfügung stand. Ein Antrag auf Lieferung von 25 Tonne für die Monate Okt./Dez. 1941 wurde von der I.G. abgelehnt.

Weitere Untersuchungen über Vorlaufketon ergaben, daß es sich auch in anderer Beziehung um ein neues interessantes Zwischenprodukt handelt, das vielseitig als wertvoller Ersatz für Fettprodukte eingesetzt werden kann (Sek. Alkohole, ihre sauren und neutralen Ester als Weichmacher, Oleinersatz u. dgl.)

Von besonderer Wichtigkeit ist die Verwendung der sekund. Alkohole als Lösungsmittel bei der Fabrikation von Permalin,

die 1942 aufgenommen werden soll. Hierzu sind erforderlich:
zunächst 15 to Keton, sodann im Monat etwa 1 to (RLM, Abt. LC 3,
Dr. Beck).

Außerdem besteht Bedarf für das auf Basis Vorlaufsäure-
keton gewonnene Amin als Ersatz für ein Palmkernfettsäureprodukt
zum Färben von Kunststoffen für Autolackierungen u. dgl., wo ein
anderes Austauschprodukt nicht bekannt ist. Ein Auftrag über
2 to Keton konnte nicht ausgeführt werden. Der Bedarf soll im
Steigen begriffen sein (Dr. Lange, Azo-Abt. Lu, Dr. Zschimmer,
Color. Abt. Lu).

Um den dringendsten Bedarf zu decken und die Weiterent-
wicklung der Ketonprodukte zu fördern, wäre es notwendig, die
vorhandene Anlage wenigstens in Betrieb nehmen und eine zeit-
lang fahren zu können, wozu die Verarbeitungsgenehmigung von
mindestens 50 to Vorlauffettsäure erforderlich wäre. Eine Ver-
suchsapparatur, die kleinere Mengen verarbeitet, hat einen Ver-
brauch von etwa 2 Moto Vorlauffettsäure.

M. Lange

Ammoniaklaboratorium
Oppau

744

(2)

Versuche zur Gewinnung von Paraffin aus Teeren
und Braunkohle-Extrakten.

Dr. Ke/Hfm.

2. 11. 36.

Versuche zur Gewinnung von Paraffin aus Teeren
und Braunkohleextrakten.

Die Versuche zur Gewinnung von für die Oxydation zu Fettsäuren geeigneten Paraffin aus Braunkohlenteeren ¹⁾ haben wir mit anderen Ausgangsmaterial fortgesetzt.

1.) Paraffingewinnung aus Teerfraktionen von Böhlen.

Im Werk Böhlen der Aktiengesellschaft Sächsische Werke (ASW) wird nach dem Lurgi-Verfahren geschwelt. Der Teer fällt in vier verschiedenen Fraktionen an. Durch Vermittlung der A.P. erhielten wir Proben dieser Fraktionen, deren Paraffingehalte in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Probe	Gehalt d. Fraktion an		Menge d. Fraktion vom Gesamtteer	Menge d. Paraffins vom Gesamtparaffin
	Paraffin ²⁾ %	Asphalt %		
ASW 1 { Vorflüß- und Staubbechderteer	24,5	1,8	15	24,4
ASW 2 { Teer von der elektr. Entteerung	22,8	2,5	50	69,1
ASW 3 { Öl von der Querröhren	3,0	0	25	6,5
ASW 4 { Leichtöl von der Kochfeldstill-Anlage	0	0	10	0

1) Vgl. Aktennotiz Dr. Keuncke "Versuche zur Gewinnung von Paraffin aus Teeren" vom 22.2.1936.

2) Bestimmt nach der Butanmethode.

Die Fraktionen nos 1 und nos 2 enthalten zusammen 93,5 % des gesamten Paraffins; sie wurden, jede für sich, auf Paraffin verarbeitet. Die Fraktion nos 3 enthält vorwiegend Reichparaffin, auf dessen Gewinnung wurde verzichtet. Die Aufarbeitung der oben genannten Fraktionen erfolgte in bekannter Weise (vgl. Aktennotiz vom 22.2.36). Die Teerfraktionen wurden durch Destillation in einen paraffinfreien Vorlauf und zwei paraffinhaltige Destillate zerlegt. Diese wurden mit Lösungsmitteln vermischt, abgekühlt und das ausgeschiedene Paraffin abfiltriert. Als Lösungsmittel bewährten sich wieder Aceton und Butanon.

Ein zweiter Weg der Paraffingewinnung bestand darin, die Fraktionen ohne vorherige Destillation direkt mit Lösungsmitteln zu vermischen, abzukühlen und das Ungelöste durch Filtration abzutrennen. Die Filtration mußte durch ein Druckfilter mit 5 at Druck erfolgen; der Rückstand enthält außer Paraffin den Asphalt und Gel; er wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Das Destillat wurde dann mit Lösungsmittel in Gel und Paraffin zerlegt. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil geringerer Destillationskosten, dafür sind die aufzuwendenden Lösungsmittelmengen größer. Eine weitere Möglichkeit, die Destillation des Teers zu umgehen, besteht in einer Vorbehandlung mit Propan. Aus der Teerfraktion nos 3 wurde von Herrn Dr. A. Eisenhut durch Propanbehandlung ein fast asphaltfreies Produkt in einer Menge von 86,1 % abgetrennt. Es wurde durch Behandlung mit Aceton in der üblichen Weise entparaffiniert. Es war aber schwierig, auf diesem Wege ein gut oxydierbares Paraffin zu erhalten.

Die Tabelle 2 enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 2.

Art der Aufarbeitung der Teerfraktionen.

Teer- fraktion	1) Destillat d. Teerfraktionen; Behandeln d. paraffinhalti- gen Destillate mit Aceton.	2) Behandeln der Teerfraktionen m. Aceton; Destillat u. unlösl. Anteile; Behandeln des Destil- lats mit Aceton.	3) Behandeln d. Teerfraktionen mit Propan; Behandeln d. Propan-lösl. mit Aceton.
NSW 1	<u>Verluste bei der</u> <u>Destillation:</u> 10,5 % <u>Verbrauch an Aceton:</u> 1,8-fache Menge der Teer-fraktion <u>Paraffin:</u> 5,4 % vom Schmelzpkt. 45° 12,4 " " " 52°	<u>Verluste bei der</u> <u>Destillation:</u> 4,2 % <u>Verbrauch an Aceton:</u> 2,6-fache Menge der Teer-fraktion <u>Paraffin:</u> 18,4 % v. Schmelzpkt. 52°	
NSW 2	<u>Verluste bei der</u> <u>Destillation:</u> 9,2 % <u>Verbrauch an Aceton:</u> 1,65-fache Menge der Teer-fraktion <u>Paraffin:</u> 8,3 % vom Schmelzpunkt 43° 11,5 " " " 52°	<u>Verluste bei der</u> <u>Destillation:</u> 3,5 % <u>Verbrauch an Aceton:</u> 2,5-fache Menge der Teer-fraktion <u>Paraffin:</u> 20,5 % vom Schmelzpunkt 48°	<u>Verbrauch an Aceton:</u> 3,5-fache Menge der Teer-fraktion <u>Paraffin:</u> 13,2 % vom Schmelzpunkt 47°

7
A
7

Die Versuche haben gezeigt, daß die Entparaffinierung einzelner Teerfraktionen gegenüber der früher ausgeführten Entparaffinierung des Gesamteers keine besonderen Vorteile bietet.

2.) Paraffingewinnung aus hydriertem Braunkohlenteer.

In einem früheren Versuch war in Übereinstimmung mit einer Veröffentlichung von Seidenschur¹⁾ festgestellt, daß die Paraffingewinnung durch Hydrierung des Teers wesentlich erleichtert wird. Dieses bestätigten auch neuere Versuche, die mit von den Hochdruckversuchen am 11.9.36 gelieferten hydrierten Teerproben (aus Stufe 1 und Stufe 2) ausgeführt wurden. Die Proben waren an feststehenden Kontakten hydriert; die Probe von Stufe 1 war braun, die von Stufe 2 weiß. Eine Destillation der hydrierten Teere vor der Behandlung mit Lösungsmitteln ist nicht erforderlich. Als Lösungsmittel waren Gemische von Aceton und Benzol besonders geeignet; auch Methylacetat ist brauchbar. Der stärker hydrierte Teer aus Stufe 1 ist leichter zu entparaffinieren als der nicht so weitgehend hydrierte Teer aus Stufe 2. In der beigefügten Tabelle 3 sind Versuche angeführt, aus denen das Verhalten einiger Lösungsmittel hervorgeht. Das Verhältnis von Teer zu Lösungsmittel war in allen Fällen wie 1:2,2. Das auf diese Weise erhaltene Rohparaffin mußte einer nochmaligen Behandlung mit Lösungsmittel unterworfen werden.

Der Teer aus Stufe 2 läßt sich auch sehr gut auf folgende Weise verarbeiten:

Das Produkt wird ohne Zusatz eines Lösungsmittels gekühlt und durch ein Druckfilter oder eine Filterpresse gepreßt. Die Filterzeit

1) Braunkohle, 32, 953 (1933).

in einem Druckfilter bei Verwendung von 2 at Ueberdruck betrug etwa 1 Stunde. Dabei wurde eine Rohparaffin vom Schmelzpunkt 51° in einer Ausbeute von 20,5 % erhalten, das mit der doppelten Menge Aceton-Benzolgemisch versetzt nach Abkühlung auf 0° 15,0 % Reinparaffin vom Schmelzpunkt 57° lieferte. Bei stärkerer Kühlung sowohl bei der Druckfiltration als auch bei der Lösungsmittelbehandlung läßt sich die Paraffinausbeute noch erhöhen, z.B. auf 16,5 % bei Kühlung auf -1°C . Der Lösungsmittelverbrauch beträgt bei dieser Arbeitsweise nur 40 % vom Teer gegen etwa 250-325 % bei dem vorhergehend geschilderten Verfahren.

Für den Teer aus Stufe 1 dürfte das Verfahren dagegen kaum in Frage kommen, da die Filterzeit im Druckfilter bei 2 at Ueberdruck 14 Stunden betrug.

Es ist auch möglich, die hydrierten Teere vor der Behandlung mit Lösungsmitteln zu destillieren und nur die paraffinhaltigen Destillate mit Lösungsmitteln, oder wie oben geschildert, zu entparaffinieren, evtl. nach einer Behandlung im Druckfilter oder einer Filterpresse. Die hydrierten Teere sind im Gegensatz zu den nicht hydrierten Teeren leicht und ohne größere Verluste zu destillieren. Eiterhiz kommt auch das für ein Erdölprodukt (Sweetened Foots Oil) benützte Verfahren der Entparaffinierung in Frage¹⁾, das in einem Zentrifugieren des Produktes ohne Zusatz von Lösungsmitteln bei anfangs tiefen später höheren Temperaturen besteht. Auch Kombinationen der verschiedenen Verfahren kommen in Frage. Das jeweils günstigste Verfahren ist von Fall zu Fall durch Versuche zu ermitteln.

1) Vgl. Bericht an Dr. Kochschwender von 21.5.35: "Abscheidung von Paraffin aus Sweetened Foots Oil."

Lösungsmittel	Hydr. Teer a. Stufe 1; Erst. Pkt. 36°; Dichte 0,843 b. 70°					Hydr. Teer a. Stufe 2; Erst. Pkt. 33°; Dichte 0,815 b. 70°				
	Absaugzeit in Min.	Ausbeute an Sch- paraffin	Erstarr- punkt d. Rohparaff.	Dichte des Rohparaff. bei 70°	Schmelzpunkt des Roh- paraffins	Absaugzeit in Min.	Ausbeute an Sch- paraffin	Erstarr- punkt d. Rohparaff.	Dichte des Rohparaff. bei 70°	Schmelzpunkt des Roh- paraffins
Aceton	2,5	35,3	47°	0,810	38°	1,2	40,7	43°	0,802	100°
90 Teile Aceton 10 " Benzol	5,5	22,1	53°	0,788	108°	0,8	24,6	45°	0,800	102°
70 Teile Aceton 30 " Benzol	3,0	21,1	54°	0,791	107°	3,0	18,4	55°	0,778	112°
Methylacetat	2,5	21,2	53°	0,787	105°	4,0	21,0	50°	0,782	110°
n-Butylalkohol	18,5	22,7	51°	0,795	105°	50,0	22,0	51°	0,795	109°
i-Butylalkohol	240	27,7	46,5°	0,806	99°	--	--	--	--	--
Trichloräthylen	50	17,9	42°	0,814	95°	150	15,0	51°	0,784	109°

1) Abgesaugt auf einer Porzellanmütze mit Wasserstrahlvakuum.

3.) Paraffin Gewinnung aus Braunkohleextrakten.

Die vorgelagerte Welle für die Paraffin Gewinnung sind die nach dem Ott-Prozess-Verfahren hergestellten Extrakte aus Braunkohle.

Für die Paraffinierung der Braunkohleextrakte haben wir die bei Fecon üblichen Verfahren in Anwendung gebracht. Eine direkte Abscheidung des Paraffins mit Lösungsmitteln wie Aceton und dgl. gelangt nicht. Eine Extraktion mit Propen wurde noch nicht ausgeführt. Durch Vakuumdestillation erhält man ein paraffinhaltiges Destillat; aus dem sich das Paraffin gewinnen läßt.

Wir untersuchten auf diese Weise folgende Produkte:

- 1) 5 kg Extrakt von Dr. Citzal vom 3.7.1936
- 2) je 5 kg Extrakt von W. Hennicke aus Versuchen 1, 2, 4, obere und untere Schicht.

Die Destillation der Extrakte wurde zwecks Vermeidung größerer Verluste und zur Verhinderung von Verkokungen möglichst schonend und zwar mit Wasserbad bei 2-3 mm Hg-Druck bis 500° ausgeführt. Die Ergebnisse der Destillationsversuche sind in der Tabelle 4 enthalten. Die Destillate stellen gelbgefärbte Produkte dar, die beim Stehen an der Luft nachdunkeln. Durch Behandlung mit Lösungsmitteln läßt sich daraus ein Paraffin gewinnen, das noch eine kleine Verseifungszahl und eine kleine Jodzahl aufweist (z.B. V.Z. 12; J.Z. 8). Das Paraffin hat einen Schmelzpunkt von 58-60°.

Die Destillationsrückstände sind noch leicht flüssig und lassen sich gut aus dem Destillationskolben entfernen. Die Erweichungspunkte (Erüner-Sarnow) der Rückstände liegen nur verhältnismäßig wenig höher als die der Ausgangsprodukte,

z.B. bei Produkt 1 unten 97°; Destillationsrückstand 143°
 " " " oben 72°; " " " 107°.

Produkte von beliebig höherem Erweichungspunkt erhält man bei weniger schonender Destillation.

Tabelle 4.

Probe	Destillat- menge %	Rückstand %	Destilla- tions- verlust %	Eigenschaften des Destillates			
				Erstarrungspunkt des Destillates °C	Paraffingehalt des Destillates %	Erhaltene Paraffinmenge bez. a. Extrakt	
von r. Heitzel vom 8.7.1936	40,1	55,7	4,2	48	35,7	14,3	
Probe 1	unten	35,2	69,8	4,0	51,5	25,7	9,2
	oben	39,1	56,8	4,1	50,5	34,7	13,6
Probe 2	unten	35,7	62,1	2,2	49	26,0	9,3
	oben	44,0	53,6	2,4	49	32,5	14,3
Probe 4	unten	30,4	67,6	2,0	51	27,0	8,2
	oben	35,1	63,0	1,9	51	30,2	10,6

4. Paraffingewinnung aus hydrierten Braunkohleextrakten.

Es erhielten von den Hochdruckversuchen einige Proben hydrierten Braunkohleextraktes (bezeichnet Vers.Nr.2 und Vers. Nr.9). Die Produkte sind dunkel. Für die Paraffingewinnung wurden sie zunächst im Vakuum bis 200° destilliert. Die bis zu dieser Temperatur Übergangenden Anteile wurden in zwei Fraktionen aufgefängt, in einer paraffinreichen bis 145° und einer paraffinhaltigen von $145-300^{\circ}$. Die paraffinhaltige Fraktion wurde in der üblichen Weise mit Lösungsmitteln entparaffiniert.

Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 5.

Probe	Destillat bis 145° bei 3 mm	Destillat v. $145-300^{\circ}$ bei 3 mm	Rückstand	Paraffinmenge	
				im Destillat	bezogen auf Ausg. Produkt
Vers.2	35,9	45,0	14,2	35,0	15,7
Vers.9	38,4	40,0	17,7	22,5	9,0

Die Paraffine hatten Schmelzpunkte von 55 bzw. 59°.

Weitere Versuche konnten mit den hydrierten Extrakten bisher nicht ausgeführt werden.

Klein

gez.: G. Wietzel

gez. Ordnung

7	Herrn	Dr. Wietzel.
	"	" Jannek
	"	" v. Nagel
	"	" Ringer
	"	" Werner/H. Dr. Müller-Cunradi
	Hochdruckversuche Lu	
	A. Kiebeck'sche Montanwerke A.G., Halle a/S.	
	4 Reserve-Exemplare.	