

Übersicht über im Versuchsteil des Betriebslabor KW
durchgeführte Arbeiten.

004968

1. Oxydation von Paraffin

Die Oxydation von Paraffin wurde bei uns durchgeführt, um einerseits Emulgatoren herzustellen, andererseits um einen Ausbleichstoff für I.C.-Wachse und Montanwachs zu erzeugen, die den durch den Ausfall der Naturwachs gelegenen Bedarf an Wachssäuren nicht mehr voll befriedigen konnten.

Ausgangsmaterial für die Versuche war RB-Hartwachs mit einem Schmelzpunkt von ca. 90° , Tafelparaffin mit einem Schmelzpunkt von $50/52^{\circ}$ und in geringem Umfange auch Weichparaffin. Da aber die gewünschten besonders hoch molekularen Säuren nur aus RB-Hartwachs herzustellen waren, wurden die Versuche mit den beiden anderen Materialien nur in geringem Umfange durchgeführt und RB-Hartwachs als Ausgangsmaterial bevorzugt. Die folgenden Ausführungen gelten also in erster Linie für dieses Produkt.

Als Oxydationsmittel wurde nicht Luft, da uns hierüber schon zu umfangreiches Material vorlag, sondern chemische Mittel gewählt, wobei die ersten Versuche mit einer Mischung von Natriumbichromat und Schwefelsäure durchgeführt wurden. Es gelang auch Hartparaffin durch mehrmalige Behandlung bei Temperaturen zwischen $100 - 105^{\circ}$ mit Mischungen von Bichromat und Schwefelsäure in gewissem Umfange in Fettsäuren überzuführen. Die Ausbeuten waren jedoch bei diesem Verfahren unbefriedigend. Die erhaltene Säurezahl betrug bei fünfmaliger Oxydation nur etwa 30.

Bessere Ergebnisse erhielt man, wenn man das Paraffin zunächst chlorierte bis zu einem Chlorgehalt von etwa 5 - 6 %, dann das Chlor durch eine thermische Behandlung bis 350° wieder abspaltete und das dabei entstehende Olefingemisch der Oxydation mit Chromschwefelsäure unterwarf, in gleicher Weise wie dies mit Paraffin durchgeführt worden war. Man erhielt dabei mit nur zweimaliger Oxydation eine Säurezahl in der Größenordnung von 80 - 90. Das Paraffin war hierbei zu etwa 50 % in Säuren umgewandelt.

Bei der Oxidation mit Chromschwefelsäuren entsteht aus dem eingesetzten Dichromat Chromsulfat, das durch anodische Oxidation wieder in Dichromat überzuführen ist. Diese Oxidation läßt sich auch in glatter Weise durchführen.

Da aber für die für anodische Oxidation von Chrom erforderlichen Installationen außerordentlich schwierig zu beschaffen waren, wurden weitere Wege für die Oxidation von Paraffin untersucht. Es gelang hierbei mit Hilfe der Oxidation durch Nitrose zu befriedigenden Ergebnissen zu kommen. Das Stickstoffdioxid konnte entweder rein oder in der bei der Ammoniakoxidation anfallenden Konzentration von etwa 6 - 7 % angewandt werden.

Die Oxidation wurde in folgender Weise durchgeführt:

In einem großen heizbaren Rührwerkbohrer werden 75 kg Paraffin eingeschmolzen und Betriebsdruck durchgeleitet. Es werden dann unter dauerndem Rühren und Durchleiten von Nitrose 15 l Nitroschwefelsäure eingeführt. Nach ca. 10 stündigem Durchleiten wird der Prozess abgebrochen und das Reaktionsgut abgelassen. Nach Abtrennung der Nitroschwefelsäure, Auswaschen der im Reaktionsgut verbleibenden Säurereste und Trocknen verbleiben 70 - 71 kg Rohsäure mit einer Säurezahl von 70 - 75. Diese rohe Säure, genannt OP 3, enthält noch etwa 50 % Paraffin.

Zur Herstellung der reinen Säure wird die rohe mit Säure hochprozentige Alkalklöse verseift, die entstandene Seife getrocknet, verkleinert und das unveränderte Paraffin durch Extraktion mit einer Benzinfraction mit einem Siedepunkt von ca 30° entfernt. Da das durch Extraktion entfernte Paraffin praktisch das Ausgangsmaterial entspricht, kann es wieder der Oxidation zugeführt werden. Es gelingt so, aus 100 kg Paraffin etwa 80 kg reine saure Säure herzustellen mit einer Säurezahl von etwa 140-150. Die reine Säure etwa enthält 0,5 % Stickstoff. Ebenso wie das Ausgangsmaterial kein einheitliches Material darstellt, sondern nur eine mittlere C-Zahl von 40 - 45, entsprechend einem Molekulargewicht von 600 besitzt, besteht auch die Säure aus einer ganzen Anzahl Fettsäuren, wobei die Säuren mit C-Zahlen über 20 vorherrschen. Die reine Säure hat einen Schmelzpunkt von 30 - 35°.

Verwendungsgebiet für die Säure sind u.a. konsistente Fette mit ganz besonderen Eigenschaften, beispielsweise sind diese Fette beson-

004970

ders wenig wasserlöslich, Imprägniermittel für die Textilindustrie zur Herstellung wasserhaltiger Gewebe, Druckfarben usw.

Durch partielle Verseifung gelingt es, gut wirksame Emulgatoren herzustellen, die es ermöglichen zu festen bis halbfesten Emulsionen zu kommen. Außer Öl können auch Benzin, Dieselöl und Paraffin mit Wasser emulgiert werden. Verwendungsgebiete für Emulsionen sind beispielsweise verseifte Schuhpfegemittel oder verseifte Fußbodenpfegemittel, Emulsionsschmierfette, Bohrfette. Ein Teil der genannten Produkte kann auch schon mit der reinen Fettsäure, mit dem bereits erwähnten Öl 3, hergestellt werden.

Nach einer Bleichung von Öl 32, die durch eine milde Oxydation mittels Dichromatschwefelsäure durchgeführt werden kann, erhält man ein fast weißes Produkt, mit dessen Hilfe auch hautcremeartige Emulsionen hergestellt werden können.

2. Chlorierung von Paraffin

Wie bei der Oxydation von Paraffin bereits kurz erwähnt, ist eine Zwischenstufe der Oxydation mit Dichromatschwefelsäure, chloriertes Hartparaffin, das durch eine thermische Chlorierung kurz oberhalb des Schmelzpunktes leicht herzustellen ist. Im weiteren Verfolg dieser Versuche wurde festgestellt, daß ebenso leicht auch die erwähnten niedriger molekularen Paraffine, also beispielsweise Weichparaffin, mittels thermischer Chlorierung in Chlorparaffin überzuführen sind. Dieses Ausgangsmaterial ist auch erforderlich, um zu den von uns als Ziel der Untersuchungen gewählten Produkten: Schmieröl mit besonderen Eigenschaften und Bohrlölen zu kommen.

Für diese Versuche war das Ausgangsmaterial ein Syntheseparaffin mit Siedepunkten zwischen 300 und 400°, entsprechend C₁₇ bis ca. C₂₄ oder 300 bis 450°, entsprechend C₁₇ bis etwa C₂₇, wobei die Schmelzpunkte der Mischung bei etwa 30 - 35° liegen. Dieses Weichparaffin wird mit gasförmigen Chlor bei etwa 100° unter Rühren behandelt, bis die Chloraufnahme etwa 26 % beträgt, dann wird der Prozess abgebrochen und das Chlor wieder abgespalten. Diese Chlorabspaltung kann entweder chargenweise rein thermisch bei etwa 350° durchgeführt werden oder im kontinuierlichen Betrieb durch Überleiten des chlorhaltigen Materials über Kontakte bestimmter Zusammensetzung. Besonders bewährt haben sich

Ruhromer Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holt

hierbei SiO_2 und Al_2O_3 -haltige Materialien, z.B. das Handelsprodukt Stuttgarter Masse (Schuhmachersche Fabrik, Bietigheim). Ein besonderes Charakteristikum aller verwendeten Kontakte ist eine gewisse Sinterung, die durch eine Vorverhitzung auf ca. 1000° erreicht wird.

Aus derartigen Materialien erhält man beim Überleiten des chlorhaltigen Produktes bei etwa 350° Olefingemische mit außerordentlich hohen Jodzahlen. Das durch Chlorierung, Entchlorung hergestellte Olefingemisch entspricht in seinem Molekularaufbau weitgehend dem ursprünglich eingesetzten Paraffin. Spaltung und Polymerisation halten sich, wenn die Entchlorung sachgemäß durchgeführt wird, in sehr geringen Grenzen.

Diese Olefingemische können entweder durch Polymerisation mit Aluminiumchlorid in Schmieröle umgewandelt werden, deren Viskosität über 50°E bei 50°C beträgt und die eine Viskositätspeilöhe von etwa 1,5 besitzen, (Viskositätsindex nicht ermittelt, aber über 100) oder man kann durch Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Neutralisation zu Sulfonaten kommen, die ausgezeichnete Bohrdile herzustellen gestatten. Die Bohrdilversuche sind erst im Anlaufen. Die Reaktionsform ist: Sulfonierung, Neutralisation, Entfernung des Unverseifbaren, Trocknung. Die erhaltenen flüssigen Sulfonate sind öllöslich und wasserlöslich und ergeben stabile, sehr weit verdünnbare Emulsionen.

7. Arbeiten über Benzin

a) Refination von Benzin

In der Zeitschrift "Öl und Kohle", 37. Jahrgang, 1941, Seite 143, ist eine Arbeit von mir erschienen unter dem Titel "Aufarbeitungsmethoden bei Primärprodukten des Syntheseverfahrens und ihre Anwendung auf die Erdölverarbeitung", in der über ein von mir vor einigen Jahren entwickeltes Verfahren berichtet wird, die Oktanzahl olefinhaltiger Benzine durch katalytische Behandlung, die im wesentlichen ohne Materialverlust durchzuführen ist, zu erhöhen. Die Benzine werden hierbei bei erhöhter Temperatur, jedoch noch unter der Spalttemperatur, über einen Bleicherdekontakt geleitet, der die Eigenschaft hat, isomerisierend zu wirken. Außer einer geringen wahren Isomerisierung, die zu einer Verzweigung führt, werden hierbei bei Olefinen die Doppelbindungen vom Ende des Moleküls zur Mitte hin verschoben, wodurch die Oktanzahl erheblich erhöht werden kann. So können beispielsweise bei Spaltbenzinen aus Syntheseprodukten Oktanzahl-

178400

004971c

erhöhungen von 10 - 20 Punkten erreicht werden je nach dem Olefin-
gehalt des Ausgangsmaterials. Auch bei Erdölspaltbenzinen sind Oktan-
zahlserhöhungen von 5 - 6 Punkten erzielt worden.

Ruhromie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

zielt worden. Weitere Einzelheiten können aus der genannten Arbeit entnommen werden.

b) Verhalten von Primärbenzin bei der Lagerung

Weitere Untersuchungen betreffen die Lagerfähigkeit von Primärbenzin und Spaltbenzin aus Primärprodukten, bei denen in erster Linie in wesentlichen eine Zunahme des Peroxygehaltes zu beobachten ist, ohne das Gumbildung eintritt. Durch Zusatz von Inhibitoren läßt sich die Veränderung bei der Lagerung leicht verhindern. Eine Veröffentlichung von mir über dieses Gebiet ist in "Öl und Kohle", Jahrgang 1943, unter dem Titel "Über die Abhängigkeit der Oktanzahl vom Peroxygehalt bei Synthesebenzin" erschienen.

c) Dampfblasenbildung bei Benzin

Gemeinsam mit dem Leiter unseres Prüfstandes, Herrn Dr. Schaub, wurde von mir über die Neigung von Kraftstoffen zur Dampfblasenbildung gearbeitet und eine Apparatur entwickelt, um die Dampfblasenbildung bei Autobenzinen zu untersuchen. Eine Veröffentlichung über diese Arbeiten erfolgte in der "Automobiltechnischen Zeitschrift 1941". Eine weitere Veröffentlichung war in Vorbereitung, konnte aber noch nicht zusammengestellt werden.

d) Paraffinverarbeitung durch Destillation und Selektivverlegung

Bei der Ruhromie wurde das Paraffin durch fraktionierte Destillation, Pressen und Schwitzen in Weichparaffin, Tafelparaffin und Hartparaffin zerlegt.

Das in der Synthese anfallende Rohparaffin, genannt Ofenparaffin, wurde zuerst in einer kontinuierlichen Destillation bis 320° abgetopt und dabei praktisch alle Dieselmilanteile entfernt. Der Rückstand wurde einer Vakuum-Destillation zugeführt und bei 450° geschnitten; der Rückstand war das Hartparaffin mit N.P. 90° und aus den Destillaten wurden durch Pressen und Schwitzen alle Tafelparaffinanteile mit Schmelzpunkt $50/52^{\circ}$ herausgeholt. Der verbleibende Rest war Weichparaffin mit Schmelzpunkt ca. $30 - 35^{\circ}$.

In meinem Versuchslaboratorium wurde die Frage bearbeitet, wie es zu ermöglichen ist, aus Ofenparaffin ohne Destillation durch Selektivverlegung mit Lösungsmitteln Hartparaffin und Tafelparaffin herzustellen. Als Lösungsmittel kamen in bekannter Weise in wesentlichen Aceton und

004973

Abschrift 1

- 6 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Kolten

Benzine verschiedener Siedefraktionen in Betracht. Die Arbeiten waren erst im Anlaufen, so daß noch keine endgültige Arbeitsregel aufgestellt werden war.

(Unterschrift)