

7. Januar 1944

Beispiele für die Entchlörungsanmeldung

- a) Chloriertes Weichparaffin 300 - 400° bei 350° über Tonscherben bei 1200° geglüht.

Cl-Gehalt 10 %; Jodzahl des entchlörten Produktes 70.

- b) Paraffin im Siedebereich 300 - 470 mit Molgew. 310 wurde bei ca. 100° mit elementarem Chlor behandelt, bis die Chloraufnahme 10 % entsprechend 0,5 Mol betrug; das chlorierte Paraffin wurde bei 350° (einer Raumzeitausbeute von 0,2) über einen Kontakt geleitet der aus SiO₂ und Al₂O₃ im Verhältnis 94:6 bestand und in beliebiger Weise hergestellt und nach dem Trocknen auf 1200° erhitzt worden war, die Jodzahl des entchlörten Produktes betrug 55, die Siedeanalyse war gegenüber dem Ausgangsmaterial fast unverändert.

Wurde der Kontakt vor der Benutzung nicht auf 1200° erhitzt, so trat bei der Entchlörung bei 350° starke Spaltung ein und die Jodzahl betrug nur 10. Cl-Gehalt 0,6 %.

- c) Das gleiche Paraffin wie b), Chlorgehalt 25 %, entsprechend 1,46 Mol, gleicher Kontakt, geglüht 1200°, Jodzahl 125, Cl-Gehalt 1,0 %, Siedeanalyse des entchlörten Produktes unverändert.

ungeglüht J.Z. 20

Cl-Geh. 0,9 %
starke Spaltung.

- d) Weichparaffin 300-400° 20 % Cl, wird bei 350° RZA 0,2 über Silicagel mittelporig entchlört.

Entchlörtes Prod. JZ 13,5 Cl-Gehalt 0,8 %

< 200° 20,9 %
200-300° 19,2 %
300-400° 53,7 %
400° 5,3 %

Geruch: Petroleumartig

Bei niedrigeren Temp. wird Spaltung geringer, dafür Polymerisation umso stärker, z.B. bei 250° JZ 22, Cl-Gehalt 1,0 %

< 300° 7,4 %
300-400° 66,0 %
> 400° 26,6 %

Wird dasselbe Silicagel auf 6000° erhitzt, so wird die Entchlörungswirkung zwar etwas schlechter, sodaß man bei 250° und gleichem RZA noch 7 % Cl im Produkt, die JZ beträgt aber schon 55; bei 350° erhält man (wieder unter gleichen Bedingungen) ein Produkt mit folgenden Eigenschaften:

JZ 114, Cl-Gehalt 1,0 %
300° 3,4 %
300-400° 86,6 %
> 400° 9,0 %

- e) Weichparaffin 300-400°, 20 % Cl, Kont.: Silicagel, 350° Entchlörungstemperatur.

Durchschrift

JZ im Entschönerungsprodukt

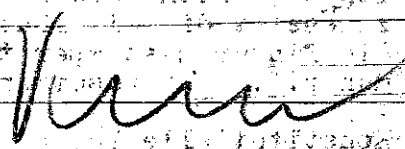
- a) Original 15
- b) 1000° erhitzt 45
- c) Silicagel mit
5 % Na_2CO_3 getränkt
auf 1000° erhitzt
ausgewaschen und getrocknet 80

drängt werden, wenn eine erfindungsgemäße Behandlung durchgeführt wird.

3. Thermische Entchlorung

Ich halte es für zweckmäßig bei der Schilderung des Standes der Technik auch auf die thermische Entchlorung, die wir ursprünglich auch immer angewandt haben, hinzuweisen. Dazu ist aber festzustellen, daß sich bei thermischer Entchlorung die Polymerisation nicht vermeiden läßt, die bei dem von uns fast stets benutzten Weichparaffin im Siedebereich 300 - 400° etwa 30 % beträgt.

Punkt 2 und 3 gelten in entsprechender Weise auch für die Anmeldung mit Eisen und Kupfer, die ebenfalls reine Salzsäureabspaltung ohne Spaltung ohne Polymerisation bewirken.



25. März 1943

BE II Co/Wk

An die Patentabteilung!

Betr.: Verfahren zur Herstellung von Aluminiumseifen aus Wachs- säuren

Beispiel 1

Ein Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit einem Erstarrungspunkt von 86° wurde in geschmolzenem Zustand solange chloriert, bis 8 % Chlor aufgenommen worden waren. Das chlorierte Produkt wurde sodann bei 320° thermisch dechloriert und darauf mit einer Auflösung von Kaliumbichromat in mäßig konzentrierter Schwefelsäure solange oxydiert, bis das Oxydationsprodukt nach dem Auswaschen und Trocknen eine Neutralisationszahl von 92 und eine Verseifungszahl von 98 aufwies.

1000 g dieses so erhaltenen Oxydationsproduktes wurden mit der dreifachen Menge eines hydrierten Schwerbenzins versetzt und mit 73 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, die zur Bildung der Aluminiumseifen aus den Fettsäuren ausreichen, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach ca. 3 Stunden war die zu Anfang starke Salzsäureentwicklung beendet und nach dem Abdestillieren des Schwerbenzins wurden die festen Aluminiumseifen der Fettsäuren erhalten, deren Chlorgehalt nur 0,1 % betrug.

Beispiel 2

Ein synthetisches Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung das einen Erstarrungspunkt von 91° aufwies, wurde in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure bei erhöhter Temperatur mehrere Stunden mit nitrosen Gasen oxydiert. Das Oxydationsprodukt zeigte nach dem Auswaschen und Trocknen eine Neutralisationszahl von 81 und eine Verseifungszahl von 89.

1000 g dieses Oxydationsproduktes wurden mit der doppelten Menge einer hydrierten Heptanfraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung verdünnt und unter Zugabe von 64 g von wasserfreiem Aluminiumchlorid, am Rückflußkühler 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Heptans hatte die entstandene feste Aluminiumseife einen Chlorgehalt von 0,15 %.

Beispiel 3

Ein gemäß Beispiel 2 hergestelltes Oxydationsprodukt mit einer Neutralisationszahl von 81 und einer Verseifungszahl von 89 wurde bei 120° mit hochkonzentrierter Kalilauge verseift. Die mit einer Heptanfraktion extrahierte Kaliseife wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Hierbei schieden sich hochmolekulare Wachsäuren ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen eine Neutralisationszahl von 152 und eine Verseifungszahl von 158 aufwiesen.

1000 g der auf diese Weise erhaltenen hochmolekularen Wachsäuren wurden mit der dreifachen Menge hydriertem Schwerbenzin versetzt und nach Zugabe von 120 g wasserfreiem Aluminiumchlorid 3 Stunden

3. März 1943

z.d.A.

Betr.: Patentanmeldung Dr.C.H. Bensmann
B 181383 "Raffination in der Dampfphase bei
erhöhten Temperaturen"

Im folgenden ist eingehender zu der Anmeldung Dr. Bensmann Stellung genommen und auseinandergesetzt, warum es nicht möglich ist, ein Gutachten gegenüber dem Patentamt abzugeben.

In der Anmeldung wird vorgeschlagen, Benzin in Dampfform über Bleicherde, insbesondere Fullererde bei Temperaturen von 290° bis 350° zu leiten, gegebenenfalls unter Zusatz eines nichtflüchtigen Lösungsmittels. Nach Anspruch 3 ist auch vorgesehen, das bei den hohen Temperaturen behandelte Benzin nochmals bei tieferen Temperaturen über Bleicherde zu führen.

Die Neuheit des Bensmannverfahrens besteht darin, daß sehr hohe Temperaturen angewendet werden, während normalerweise die Temperaturen bei 200° und darunter liegen.

Ganz allgemein wird die Dampfphasenraffination bei Benzinen insbesondere Spaltbenzinen angewendet, um Farbe und Geruch zu verbessern, sowie die Harzbildner zu entfernen. Das erste Patent über die Dampfphasenraffination (A.P. 1340889), dessen Arbeitsweise auf Seite 2 Abschnitt 2 der Bensmannanmeldung erwähnt ist, wurde von Gray im Jahre 1920 genommen. Danach wird Benzin oberhalb seines Kondensationspunktes ($170-200^{\circ}$) über Bleicherde geleitet. Alle späteren Patente gehen darauf hinaus, die Lebensdauer der verwendeten Bleicherde zu verlängern. So wird in dem am. Patent 1865467, das der Prüfer der Anmeldung entgegenhält, zur Erhöhung der Dauerwirksamkeit der Bleicherde vorgeschlagen, die Benzine in Dampfform mit solcher Geschwindigkeit durch die Bleicherde zu leiten, daß die gebildeten höhersiedenden Polymerisate im Augenblick ihrer Entchlorung entfernt werden. In dem Patent sind zwar keine Temperaturen genannt, doch dürften sie zwischen $170-200^{\circ}$ liegen. Denn in dem ersten Gray-Patent ist angegeben, daß die Bleicherde auf eine Temperatur, die oberhalb des höchsten Siedepunktes des Benzins liegt, also etwas über 200° erhitzt wird und in dem späteren Gray-Patent A.P. 1952855 (1934), dessen Arbeitsweise auf Seite 2, Abschnitt 2 der Bensmann-Anmeldung beschrieben ist, wird bei solchen Temperaturen gearbeitet, daß ein Teil des Benzins flüssig bleibt. Bei dem zeitlich dazwischenliegenden, vom Prüfer entgegengehaltenen Patent 1865467 ist demnach auch anzunehmen, daß die Temperatur nicht über 200° liegt. Aus der Tatsache, daß bei dem späteren Gray-Patent tiefere Temperaturen angewendet werden, ist ersichtlich, daß höhere Temperaturen nicht notwendig, vielleicht sogar schädlich sind.

Nach unseren Erfahrungen bei der Hochtemperaturraffination, die bei $250^{\circ}-350^{\circ}$, also in ungefähr demselben Bereich wie bei der Bensmann-Anmeldung angegeben, durchgeführt wird, tritt bereits nach Durchsatz v. 100-150 kg Benzin/kg Bleicherde Gelbfärbung des Raffinats ein, während bei der normalen Gray-Raffination die Bleicherde erst nach einem Durchsatz von ~ 1000 kg/kg Erde erschöpft ist. Durch die

b.w.

zum Sieden erhitzt. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels wurden feste Aluminiumseifen erhalten mit einem Chlorgehalt von 0,2 %.

Beispiel 4

Ein Tafelparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit einem Erstarrungspunkt von 52° wurde in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure mehrere Stunden in geschmolzenem Zustand mit nitrosen Gasen behandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen zeigte das Oxydationsprodukt eine Neutralisationszahl von 95 und eine Verseifungszahl von 106.

1000 g dieses Materials wurden mit 75 g wasserefreiem Aluminiumchlorid unter Zugabe der dreifachen Menge hydriertem Heptan zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Salzsäureentwicklung durch Abdestillieren des Heptans die festen Aluminiumseifen erhalten. Der Chlorgehalt dieses Produktes betrug nur 0,13 %.

Beispiel 5

Unraffiniertes Montanwachs mit einem Erstarrungspunkt 75° , einer Neutralisationszahl 22 und einer Verseifungszahl 66 wurde mit einer Auflösung von Natriumbichromat in mäßig konzentrierter Schwefelsäure so lange bei höheren Temperaturen oxydiert bis das Oxydationsprodukt nach dem Auswaschen und Trocknen eine Neutralisationszahl von 102 und eine Verseifungszahl 116 zeigte.

1000 g dieser so erhaltenen hochmolekularen Wachssäuren wurden mit der dreifachen Menge einer hydrierten Heptanfraktion versetzt und mit 80g wasserefreiem Aluminiumchlorid 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden feste Aluminiumseifen erhalten mit einem Chlorgehalt von 0,13 %.

Handwritten signature

hohe Temperatur tritt also eine Schädigung der Bleicherde, wahrscheinlich infolge einer irreversiblen Wasserabgabe ein. Denn durch Extraktion mit Lösungsmitteln kann nur eine schwache Wiederbelebung der Erde erreicht werden. In einer unserer Anmeldungen über die Hochtemperaturraffination haben wir deshalb wegen der raschen Erschöpfung der Erde anschließend noch eine Behandlung bei tieferen Temperaturen vorgesehen, um ein wasserhelles Raffinat zu erhalten. Aus Anspruch 3 der Bensmann-Anmeldung geht außerdem hervor, daß die Raffinationswirkung bei der höheren Temperatur nicht zufriedenstellend sein muß, denn anschließend sollen die Benzindämpfe noch einmal bei wesentlich niedrigeren Temperaturen mit Bleicherde behandelt werden.

Nach Anspruch 1 der Bensmann-Anmeldung wird das Benzin bei 290 - 350° unter Zusatz eines "nicht flüchtigen" Lösungsmittels über Fullererde geleitet. Ganz abgesehen davon, daß es bekannt ist, oberhalb des Benzinbereichs siedende, bei der Raffinationstemperatur flüssige Lösungsmittel zur Entfernung der Polymerisate zuzusetzen (vgl. A.P. 1823175 v. 15.9.1931), ist es uns nicht klar, an welches Lösungsmittel dabei gedacht ist, das bei 290 - 350° nicht dampfförmig ist und außerdem weder verharzt noch gespalten wird.

Außer den oben erwähnten Tatsachen, die eine günstige Beurteilung der Anmeldung ausschließen, ist noch zu bedenken, daß auch unsere eigenen Anmeldungen über die Hochtemperaturraffination gestört werden, da die vorgeschlagenen Temperaturen sich weitgehend mit den von uns angegebenen decken. Außerdem wird nach einer unserer Anmeldungen, wie bereits oben angeführt, das bei höherer Temperatur zur Oktanzahlsteigerung mit aktivierter Bleicherde behandelte Benzin nochmals bei tieferen Temperaturen raffiniert, um ein helles, harzfreies Benzin zu erhalten. Diese Arbeitsweise ist also weitgehend identisch mit dem Anspruch 3 der Anmeldung Bensmann.

J. Bensmann