

399 6530/30/et

Tätigkeitsbericht

Z E A

42

1942

Eigentum der
Rhenania-Ossag Mineralölwerke Akt.-Ges.

143

Geheim

Tätigkeitsbericht

ZE A 1942

Prof. Z/M



Übersicht über die bearbeiteten Probleme

	<u>Seite:</u>
<u>I. Synthese von Schmierölen</u>	3
Stand der Entwicklung und Ausblick	"
<u>Laboratoriumsarbeiten</u>	4
<u>A. Paraffin / Allgemein</u>	"
1) Struktur und Analyse	"
2) Destillation	6
3) Entparaffinierung mit Benzol-SO ₂	7
4) Paraffingatsche verschiedener Herkunft	"
<u>B. Spaltung von Paraffinen</u>	8
1) Einfluss des Ölgehaltes	"
2) Einfluss der Struktur	"
3) Einfluss der Spaltbedingungen	9
4) Einfluss des Siedeverhaltens	11
5) Einfluss der Spalttemperatur und Verweilzeit	12
6) Einfluss von Wasserdampf	"
<u>C. Spaltdestillate</u>	13
1) Analyse	"
2) Entfernung der Ringkohlenwasserstoffe	15
3) Harzbildung von Spaltdestillaten	17
<u>D. Spaltgase</u>	18
1) Zusammensetzung	"
2) Polymerisation	"
<u>E. Polymerisation von Spaltdestillaten</u>	20
1) Einfluss von Ausgangsmaterial, Spaltbedingungen und Arbeitsweise	"
2) Reaktionsmechanismus	21
a) Zerlegung in einzelne Stufen	"
b) Einfluss von Temperatur und Reaktionsdauer	23
c) Einfluss der Aluminiumchloridmenge	"
d) Aktivierung der Polymerisation	"
e) Aluminiumchloridverteilung	26
f) Aluminiumchlorid-Dampfpolymerisation	"

	<u>Seite</u>
<u>F. Aufarbeitung der Seitenprodukte</u>	27
1) Sludgeöl	"
2) Sludge	28
a) Extraktion	"
b) Gewinnung von Heißdampfzylinderöl	29
c) Sludgezersetzung	30
<u>G. Raffination von Rohpolymerisaten</u>	30
1) Einfluss von Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen	"
2) Vergleich von Trocken- und Kontakt-Erdebehandlung	31
3) Schwefelsäure-Raffination	32
<u>H. Reinpolymerisat</u>	"
1) Chlorgehalt	"
2) Zusammensetzung	35
3) Motorisches Verhalten	"
4) Viskositätsindex	"
<u>II. Verwertung von Seitenprodukten</u>	38
Stand der Entwicklung und Ausblick	"
<u>A. Abfallsäure</u>	41
a) Verbrennung	"
1) Wgr.	"
2) Whr.	"
b) Hydrolyse	42
c) Rückgewinnung von Schwefelsäure	43
<u>Verwertung der organischen Anteile von Abfallsäuren</u>	44
<u>a) Sulfex</u>	"
1) Textilindustrie	"
2) Wäscherei	"
3) Schmälzen	"
4) Hautreinigungsmittel	"
5) Entgiftungsmittel	45
6) Ziehfette	"
7) Grobreinigungsmittel	"
8) Textil-Druckerei-Hilfsmittel	"
9) Lederindustrie-Hilfsmittel	"
10) Polymerisation zu Bitumen	46
11) Ichthyolartige Verbindungen	"



	<u>Seite</u>
<u>B. Lubex</u>	48
1. Leichter Lubex	"
a) für Metallbearbeitung	"
b) Brandlöschmittel Magnexin	"
c) Gummiindustrie	"
d) Harzlösevermögen	"
e) Imprägnierung	"
f) Lederfett	49
2. Schwerer Lubex	"
a) Tarnfarben	"
b) Druckfarben	"
c) Chemischer Bürobedarf	50
d) Kittbinder	"
e) Imprägnierung	"
f) Papierleimung	51
3. Lubex für Schmierzwecke	"
<u>C. Bleicherde</u>	52
1) Extraktion	"
2) Regenerierung	"
3) Verwertung der entölten Bleicherde als Füllstoff	"
a) für Kitte	"
b) für Gummiindustrie	"
4) Erdölharze	53
<u>D. Schmieröl / Allgemein</u>	"
1) Emulsion	"
2) Torpedoöle	"
3) Hochdruckschmiermittel	54
4) Härteöle	"
5) Voltol	"
6) Starrschmierer	55
<u>E. Bitumen</u>	56
1) Säureharzpeche	"
2) Blasen	"
3) Bitumenrückstände aus Harzstoff	57

	<u>Seite</u>
<u>F. Analyse</u>	57
1) Hochdruckvakuumdestillation	"
2) Chromatographie	"
3) Gasanalyse	61
4) Aschebestimmung in Ölschlamm	"
<u>G. Zusammenarbeit mit dritten Firmen</u>	63
1) Metallgesellschaft / Gummigebiet	"
a) Erdölharze	"
b) Schieferteere	"
c) Kolophoniumöle	"
d) Pechdestillat	"
e) Kautschuk-Regenerierung	"
f) Extrakte von Dritten	64
g) Füllstoff für Kautschuk	"
h) Allgemeine Patentanmeldungen	"
2) Klöcknerwerke / Flotation	"
3) Prof. Hopf / Pharmazeutische Erdölpräparate	65
4) Stockhausen / Textil- und Waschindustrie, Lederhilfsstoff	"
5) Degussa / Gelfett	"
6) Zellstoff-Fabrik Mannheim Waldhof (Papierleimung)	"
7) Chemisch-technische Gesellschaft Firnagral-Spezialprodukte	"
8) Thieme / Raupenleim	66
9) Henkel / Emulgatoren	"
<u>H. Technische Bearbeitung von Patentanmeldungen</u>	"
1) Anmeldungen der ZEA	"
2) Firmen-Patente	"
3) Einsprüche	"

Von Z E A wurden im Jahre 1942 die gemäss nachfolgender Disposition nach Zweck und Inhalt kurz referierten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durchgeführt. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen wurden - wie üblich - in ausführlichen Berichten niedergelegt, die in gebundener Form vorliegen. Der nachfolgende Rechenschaftsbericht bringt nur kurze Auszüge der wesentlichen Untersuchungsergebnisse wie sie erforderlich sind, um den Rahmen und den derzeitigen Stand unserer Entwicklungsarbeiten zu kennzeichnen. Soweit die Erkenntnisse zu Patentanmeldungen geführt haben, sind die Patentansprüche als Anlagen beigelegt.

Den einzelnen Hauptabschnitten ist eine kurze Zusammenstellung des derzeitigen Standes der Entwicklung, sowie ein Ausblick über deren zukünftiges Ziel vorangesetzt.

Auch im Jahre 1942 haben wir neben normalen Entwicklungsarbeiten viele Probleme bearbeitet, die durch die Erfordernisse des Krieges bedingt waren, worauf bei den einzelnen Kapiteln jeweils hingewiesen wird. Der dauernde Wechsel der Ausgangsmaterialien und Fertigprodukt-Qualitäten machte es erforderlich, viele früher abgeschlossene Entwicklungsarbeiten erneut aufzunehmen und auf das nunmehr zur Verfügung stehende Ausgangsmaterial abzustimmen.

Im Vordergrund stand auch im Jahre 1942 die Synthese von Schmierölen, sowie das Studium der Hartparaffine und dessen Eigenschaften auch im Zusammenhang mit der Entparaffinierung.

Besondere Aufmerksamkeit erforderte die Bearbeitung und technische Verteidigung der neuen^ulaufenden In- und Auslandspatentmeldungen, die inzwischen auf über 145 angestiegen sind.

Die Gemeinschaftsarbeit mit dritten Firmen brachte viel Arbeit und schönen Erfolg.

Neu kam im Jahre 1942 die Zusammenarbeit mit dem Amsterdamer Laboratorium hinzu, mit dem Probleme bearbeitet wurden, die aus Mangel an Zeit, Apparaturen und Personal bei uns nicht durchzuführen waren und die sich für das Amsterdamer Laboratorium besonders eigneten.

Auch über den Stand dieser Arbeiten, deren Ergebnisse in Monatsberichten festgehalten sind, erfolgt ein gesonderter Jahresbericht.

Bei allen ZEA-Arbeiten, sowie auch der Zusammenarbeit mit dem Amsterdamer Labor legten wir - neben der Erzielung eines technisch verwertbaren Effektes - Wert darauf, Grundlagen und Erkenntnisse auf breiter Basis zu sammeln, denn Erkenntnisse von heute bedeuten den praktischen Erfolg für morgen.

Alle ZEA-Arbeiten wurden durch Mangel an Arbeitskräften und Beschaffungsschwierigkeiten von Materialien sehr erschwert.

I. Synthese von Schmierölen

Stand der Entwicklung und Ausblick

Gegenüber dem vergangenen Jahre galt es, neben der Sicherung der Erkenntnisgrundlagen, die Synthese auch mehr auf die Gewinnung hochviskoser Öle abzurichten und die dazu erforderlichen optimalen Arbeitsbedingungen so zu ermitteln, dass sie auch für den praktischen Betrieb verwertbar waren. Wir haben deswegen unsere semitechnische Versuchsanlage vollkommen umgebaut und sind nunmehr in der Lage, die darin gewonnenen Ergebnisse auf die Betriebsbelange zu übertragen. Getrennt wurden wieder prinzipielle Fragen bezüglich Spaltung, Polymerisation, Raffination und Konzentration der Syntheseöle bearbeitet. Die Eignung der in Whr. anfallenden und fremder Gatsche zur Synthese wurde als Grundlage für den Betriebseinsatz laufend geprüft. Damit hängen auch Arbeiten über den Einfluss des Ausgangsmaterials, der Spaltung sowie der Polymerisationsbedingungen auf die Zähflüssigkeit der Syntheseöle zusammen.

Vom Gesichtspunkt einer bestmöglichen Ausnutzung der Kapazität von Betriebsanlagen beschäftigten wir uns mit der Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Viskosität der Öle durch Zusatz aktivierender Stoffe, wie Salzsäure und Chlor und die dabei sich abspielenden Reaktionsvorgänge.

Selbstverständlich waren wir neben den für die derzeitige Produktion wichtigen, grundsätzlichen Arbeiten auch bemüht, Fragen der Schmierölsynthese für die nahe Zukunft zu fördern und experimentell in ihrer Grundlage zu prüfen. So beschäftigten wir uns auch mit dem bei der Synthese anfallenden Spaltgas und der Möglichkeit, daraus Syntheseöle aufzubauen, sowie mit der Verwertung der Seitenprodukte. Viel Arbeit machte auch die Herstellung von Syntheseölen für Motorenversuche mit dem Ziel, den Einfluss der Arbeitsweise auf das motorische Verhalten der Öle kennenzulernen.

Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese fanden in 2 Patentanmeldungen ihren Niederschlag. Nachdem nunmehr die für die Produktion von Syntheseölen erforderlichen Arbeiten nachgelassen haben, konnten wir immer mehr Untersuchungen, die auf eine Grundlagenforschung hinauslaufen, durchführen. Gerade von solchen Arbeiten eröffnen wir über kurz oder lang Erfolge, die es ermöglichen, den allgemeinen Stand der Technik zu überholen und unseren Besitzstand zu erweitern. Unsere Produktion ist auf ein Ausgangsmaterial angewiesen, das grosse Mängel aufweist und von der Konkurrenz z.T. abgelehnt wurde. Wir mussten deshalb auch unsere Entwicklungsarbeiten auf dieses Material abstellen, was die Arbeiten sehr erschwerte.

Laboratoriumsarbeiten

Die Laboratoriumsarbeiten über die Schmierölsynthese haben wir wie üblich in 3 Abteilungen unterteilt, von denen sich eine lediglich mit der Gewinnung von Paraffin und seinen Eigenschaften als Ausgangsstoffe, die andere mit der Spaltung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen und die 3. mit der Polymerisation von Spaltprodukten zu Syntheseölen, deren Raffination, Analyse und Eignungsprüfung beschäftigt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in 19 Sonderberichten niedergelegt.

A. Paraffin / Allgemein

1) Struktur und Analyse

Unsere Erkenntnisse über die Struktur haben wir erweitert, indem wir zusätzlich zur Watermananalyse die festen Paraffine analytisch in n-, iso- und Ringparaffine unterteilten. Dazu war es erforderlich, alle infrage kommenden analytischen Möglichkeiten nachzuprüfen. Nach umfangreicher experimenteller Kleinarbeit konnten wir diese Untersuchungen mit der Erkenntnis abschliessen, dass es möglich ist, ein festes Paraffingemisch - nach entsprechender Entölung und Fraktionierung - nach der Methode von G r o s s - und G r o d d e qualitativ in n-, iso- und Ringparaffine zu unterteilen.

Durch die Möglichkeit, feste Paraffine nunmehr nicht nur aufgrund allgemeiner physikalischer Daten, sondern nach ihrer chemischen Struktur zu kennzeichnen, wird man in Zukunft manche bisher undurchsichtig gebliebenen Vorgänge bei der Paraffinspaltung aufklären und die grosse Lücke, die in der Unkenntnis der Struktur eines Ausgangsstoffes für die chemische Reaktion liegt, schliessen können.

Zusammenfassend fanden wir:

1) Die Analysenmethode nach Gross und Grodde bestätigt unsere früheren Ergebnisse mit der Ringanalyse nach Waterman und erweitert dieselben durch qualitative Unterteilung des Paraffingemisches nach n-, iso- und Ringparaffinen.

2) Es wurde gezeigt, dass man übereinstimmende Ergebnisse erhält, wenn man die Berechnung der Komponenten nach den verschiedenen, von den Autoren als geeignet bezeichneten analytischen Merkmalen vornimmt.

3) Für die untersuchten Paraffinsorten - gleichen Ölgehalt vorausgesetzt - ergibt sich bezüglich ihrer Eignung als Ausgangsmaterial für die Synthese folgendes:

a) Ostmark-Paraffine

Am geeignetsten ist das Paraffin aus Spindelöl, das nur n-Paraffine enthält. Die Paraffingemische aus schweren Ölen zeigen mit steigender Viskosität einen steigenden Gehalt an iso- und Ringparaffinen und sind deshalb weniger gut.

b) Deurag-Paraffine S und N

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Deurag-Paraffinen, von denen die N-Qualität besser als die S-Qualität ist.

c) Rumänisches Tafelparaffin

ist als praktisch reines n-Paraffin dem Ostmark-Spindelöl-Paraffin gleichwertig.

d) Kontaktparaffine

Dasselbe gilt von den Kontaktparaffinen, die noch den Vorteil eines hohen Molekulargewichtes aufweisen.

Im Rahmen obiger Arbeiten haben wir uns - wie bereits erwähnt - weitgehend mit allen möglichen für Paraffine infrage kommenden analytischen Problemen befasst und dadurch die gesamte Erkenntnis für diesen Stoff erweitert.

2) Destillation

Nach Ausarbeitung einer Siedeanalyse können wir nunmehr auch eine Siedekurve von Festparaffinen mit hinreichender Genauigkeit aufstellen und damit deren Verdampfungsneigung bei der Dampfphasenspaltung vorausbestimmen.

Mit Hilfe der Watermananalyse, der Siedeanalyse und der Analyse nach G r o s s und G r o d d e und unter Berücksichtigung anderer Daten des Ausgangsparaffins wie Mol-Gewichte, Siedekurven usw. sind wir nunmehr in der Lage, weitgehende Aussagen über die Eignung eines Paraffingemisches als Ausgangsmaterial zur Spaltung und über die Qualität der aus den Spaltprodukten erhaltenen Synthesäule zu machen.

Für die Qualität der derzeit für uns als Ausgangsmaterial für die Synthese infrage kommenden Paraffinsorten - gleicher Ölgehalt vorausgesetzt - ergab sich bezüglich ihrer Eignung als Ausgangsmaterial in Abhängigkeit von der Struktur für die Synthese folgendes:

a) Ostmark-Paraffine

Am geeignetsten ist das Paraffin aus Spindelöl, das nur n-Paraffine enthält. Die Paraffingemische aus schweren Ölen zeigen mit steigender Viskosität einen steigenden Gehalt an iso- und Ringparaffinen und sind deshalb weniger gut.

b) Deurag-Paraffine S und N

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Deurag-Paraffinen, von denen die N-Qualität besser als die S-Qualität ist.

c) Rumänisches Tafelparaffin

ist als praktisch reines n-Paraffin dem Ostmark-Spindelöl-Paraffin gleichwertig.

d) Kontaktparaffine

Dasselbe gilt von den Kontaktparaffinen, die noch den Vorteil eines hohen Molgewichtes aufweisen.

3) Entparaffinierung mit Benzol-SO₂

Im vergangenen Jahre haben wir ^{uns} in der Entparaffinierungsfrage hauptsächlich mit dem Acetonverfahren, insbesondere mit dem Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung sowie dem Einfluss von Filtrationsbeschleunigern und des Abkühlungsverlaufs auf die Filtrationsgeschwindigkeit beschäftigt. In diesem Berichtsjahre traten Fragen der Entparaffinierung mit anderen Lösungsmitteln, insbesondere Benzol-SO₂, in den Vordergrund.

Wir haben - nach Abschluss der experimentellen Labor-Vorarbeiten - inzwischen die semitechnische Entparaffinierungsanlage in Betrieb genommen. Die Inbetriebnahme machte große Schwierigkeiten, weil Erfahrungen der Herstellfirma mit solchen Kleinanlagen fehlten. Die Anlage ist nunmehr betriebsfertig und soll dazu dienen, Ausgangsmaterialien bestimmten Typs für die semitechnische Spaltanlage herzustellen.

Im Rahmen unserer analytischen Untersuchungen über Entparaffinierung haben wir eine ganze Reihe von anderen Entparaffinierungsmethoden durchgearbeitet und untereinander verglichen.

4) Paraffingatsche verschiedener Herkunft

Eine grosse Anzahl fremder Paraffingatsche aus Naturölen und synthetischer Herkunft wurden laufend auf ihre Eignung für unsere Betriebsspaltanlage untersucht. Wir haben uns dadurch über die Hauptsorten der augenblicklich verfügbaren Paraffingatsche orientiert und durch analytischen Vergleich davon überzeugt, wie vielfältig - insbesondere in struktureller Hinsicht - ein als Festparaffin bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch sein kann.

B. Spaltung von Paraffinen

1) Einfluss des Ölgehaltes

Beim Studium der Spaltungsreaktion nahm neben den neu hinzugekommenen Erkenntnissen über die chemische Struktur eines Paraffins, dessen Ölgehalt einen breiten Raum ein, da der Ölgehalt nicht nur die Spaltung als solche, sondern auch die Spaltprodukte stark beeinflusst. In Reihenuntersuchungen haben wir die Eignung der in Whr. anfallenden Gatsche in Abhängigkeit von ihrem Ölgehalt untersucht, insbesondere haben wir geprüft, wie sich ölhaltige Paraffingatsche aus edeleanusierten Ölen, d.h. also Gatsche mit aromatenfreien Ölen, bei der Spaltung verhalten.

Wir stellten fest, dass ölhaltige Gatsche aus edeleanusierten Ölen, trotzdem sie aromatenfrei sind, bei der Spaltung und bezüglich der Qualität der Spaltprodukte sich ungünstig verhalten, weil der in den Ölen immer noch vorhandene Gehalt an Naphthenen die Spaltung ebenso ungünstig beeinflusst wie die Aromaten. Ein für die Spaltung wirklich gut geeigneter Gatsch setzt stets weitgehende, oder noch besser völlige Ölfreiheit voraus.

In ausführlichen Untersuchungen konnten wir weiter zeigen, dass auch das Mol.-Gewicht des Ausgangsparaffins von grosser Bedeutung ist und dass mit steigendem Mol.-Gewicht des Ausgangsgatsches auch die Viskosität der daraus hergestellten Syntheseöle ansteigt. Die Herkunft, Zusammensetzung und der Gehalt an Ringkohlenwasserstoffen beeinflusst diese Regel nicht. Der technisch einsetzbaren Höhe des Mol.-Gewichtes des Ausgangsparaffins sind jedoch durch dessen mit steigendem Mol.-Gewicht zunehmenden Siedepunkt von Seiten der Verdampfbarkeit bestimmte Grenzen gesetzt.

2) Einfluss der Struktur

Neben dem Mol.-Gewicht spielt auch die chemische Struktur auf die Vorgänge bei der Spaltung und die Qualität der erhaltenen Spaltdestillate eine ausschlaggebende Rolle. Nachdem es uns nunmehr möglich ist, Paraffin-

gatsche strukturell bezüglich ihres Gehaltes an n-, iso- und Ringparaffinen zu kennzeichnen, haben wir eine grosse Versuchsreihe in Arbeit genommen, um die Wirkung und das Verhalten der einzelnen Gatschkomponenten bei der Spaltung zu studieren.

3) Einfluss der Spaltbedingungen

Beobachtungen des Betriebes veranlassten uns, den Einfluss verschiedener Spaltbedingungen bei dem für uns infrage kommenden Ausgangsmaterial besonders eingehend zu studieren. In ausgiebigen Versuchsreihen in unserer semitechnischen Anlage, die es gestatten, für die Praxis brauchbare Tendenzen herauszuschälen, fanden wir:

I. An drei verschiedenen Gatschen, die sich in ihrer Zusammensetzung bezüglich Normal-Paraffinen, Iso-Paraffinen und Ringparaffinen, sowie Aromaten unterschieden, wurde geprüft;

- A) Einfluss der Spalttemperatur
- B) Einfluss der Verweilzeit
- C) Einfluss der Rückstandsmenge

auf Ausbeute, Qualität und Polymerisationsfähigkeit der Spaltdestillate, sowie die Qualität der daraus erhaltenen Polymerisate. Wir haben grundsätzlich gefunden:

zu A) (Einfluss der Spalttemperatur)

Eine Erhöhung der Spalttemperatur bewirkt:

beim Spaltvorgang

- 1. eine Umsatzsteigerung pro Durchgang durch die Spaltzone
- 2. Einen Rückgang der Spaltdestillatausbeute
- 3. Eine Erhöhung des Spaltgesamtertrages

auf die Qualität der Spaltdestillate

- 1. Eine Erhöhung der Dichte des Spaltdestillates
- 2. Eine Erhöhung der Dienzahl.
- 3. Einen Rückgang im Anilinpunkt, d.h. also eine ständig wachsende Aromatisierung des Spaltdestillates

auf die Qualität der Syntheseöle

- 1. die Viskosität der Öle steigt
- 2. das Viskositätstemperaturverhalten der Öle wird schlechter

3. der CKT der Öle wächst, und zwar in einem weit höheren Masse als durch die Viskositätssteigerung erklärt werden kann,

Zu B) (Einfluss der Verweilzeit)

Der Einfluss der Verweilzeit ^{bei hoher Spalttemperatur}verlängerung erwies sich als überaus stark. Die Ausbeute an Spaltdestillat geht zurück, die Qualität wird schlechter,

In Abhängigkeit der Zusammensetzung der Ausgangsparaffine erfahren die obigen grundsätzlichen Erkenntnisse folgende besondere Bedeutung:

1. bei vorwiegend normalparaffinhaltigem Ausgangsmaterial (Sohaffgotsch-Paraffin):

Der Einfluss der Spalttemperatur und der Verweilzeit auf den Spaltungsablauf, Qualität der Spaltdestillate und Qualität der Syntheseöle ist nur gering.

2. bei Paraffingemischen mit höherem Gehalt an Iso-Paraffinen, aber wenig ringförmigen Kohlenwasserstoffen (Pöhlitz):

Der Einfluss der Spalttemperatur und Verweilzeit verstärkt sich gegenüber vorwiegend normalparaffinhaltigem Ausgangsmaterial.

3. bei Paraffingemischen, die neben Normal-Paraffinen und Iso-Paraffinen noch Ring-Paraffine, sowie bedingt durch einen geringen Ölgchalt auch Aromaten enthalten:

Der Einfluss der Spalttemperatur und der Verweilzeit ist weitaus am stärksten. Der V.I. bewegte sich z.B. in Grenzen zwischen + 114 und + 55, die Viskosität E/50 zwischen 35 und 360.

Zerlegt man ein solches hochviskoses Öl durch Destillation, so erhält man ein Destillat mit einem schlechteren V.I. als das Ausgangsöl und einen Rückstand, der trotz einer Viskosität von 4600 E/50 und 96 E/100 einen besseren V.I. im Vergleich zum Ausgangsöl zeigt. Dieser Rückstand gibt im U.V. Licht keine Fluorescenz und enthält daher keine Aromaten.

Zu C) (Einfluss der Rückstandsmenge)

Mit dem Ostmarkgatsch aus Schwer-Maschinenöl wurden Spaltungen mit 0 - 50% Spaltrückstandsanfall durchgeführt. Die Analysen der erhaltenen Spaltdestillate, sowie ihre Polymerisationsfähigkeit, die Ausbeuten bei der Polymerisation und vor allem die Qualität der erhaltenen Syntheseöle zeigt keinerlei Unterschied, der auf eine Verbesserung der Spaltdestillatqualität durch Erhöhung des Rückstandsanfalles schliessen lässt.

II. Anhand einer graphischen Zusammenfassung der Versuchsergebnisse wird gezeigt, dass es möglich ist, z.B. bei Verweilzeiten von 4 oder 30 Sekunden die für eine gewünschte Ölqualität günstigsten Spaltbedingungen vorauszusagen.

III. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist die Verschlechterung der Betriebschergen in der Zeit von November 1942 bis Januar 1943 hauptsächlich auf die Erhöhung der Verweilzeit von 4 auf 8 Sekunden bei einer Spalttemperatur von 590 - 595° zurückzuführen. Die gering schwankenden Rückstandsmengen sind auf die damalige V.I.-Verschlechterung ohne Einfluss.

Neben den Versuchen in unseren semitechnischen Anlagen verfolgten wir laufend die einzelnen Betriebschergen durch analytische Kontrolle und Polymerisationen der Betriebs-Spaltdestillate. Diese zeitraubende Versuchsarbeit war erforderlich, um unsere Entwicklungsarbeiten mit Erfahrungen des Betriebes in Kontakt zu bringen und den Betrieb mit den bei uns gesammelten Erfahrungen zu unterstützen. Diese Zusammenarbeit hat sich für beide Teile als ausserordentlich brauchbar erwiesen.

4) Einfluss des Siedeverhaltens

Der grosse Einfluss des Siedeverhaltens auf die Verdampfbarkeit der Rückstandsmenge wurde durch semitechnische Versuche festgelegt und dabei die Brauchbarkeit unserer

Siedeanalyse-Methode bestätigt.

5) Einfluss der Spalttemperatur und Verweilzeit

Bei der I.G. Farben wird bekanntlich die Spaltung von festen Paraffinen bei niedrigen Temperaturen, aber höheren Verweilzeiten vorgenommen. Wir haben auch diese Möglichkeit semitechnisch eingehend nachgeprüft und können bestätigen, dass man sowohl durch Spaltung bei niedriger Temperatur und langer Verweilzeit, als auch bei Spaltung bei höher Temperatur und kurzer Verweilzeit Olefingemische erhält, die zur Polymerisation zu synthetischen Schmierölen ebenbürtig sind.

Die laufenden Kontrollen der Betriebsspaltungen durch Laboratoriumspolymerisation, insbesondere von Deurag-Gatschen, bei verschiedenen Temperaturen ergaben:

- 1) Bei ölhaltigen Gatschen steigt mit Erhöhung der Spalttemperatur die Polymerisationsaktivität der Spaltdestillate und die Viskositäts-Ölausbeute. Der Konradson wird anscheinend schlechter. Bei ölarmen Gatschen werden die Unterschiede geringer.
- 2) Die Verweilzeit ist in allen Temperaturbereichen von grossem Einfluss. Hohe Verweilzeiten wirken verschlechternd auf den V.I. und führen zu einer Anreicherung der > 100° siedenden Bestandteile der Spaltdestillate.
- 3) Anzustreben wäre demnach im Gesamteffekt höchstmögliche Temperatur bei niedriger Verweilzeit, bei ölhaltigen Gatschen unter Abtrennung einer Mindestmenge von Rückstand.

Zur Abrundung sind die Polymerisationsergebnisse mit den Betriebs-Spaltdestillaten in der Zeit vom Juli bis November 1942 gegenübergestellt, die im grossen und ganzen die Erfahrungen mit S- und N-Gatschen bestätigen.

6) Einfluss von Wasserdampf

Da die I.G. ohne Wasserdampfzusatz arbeitet, haben wir auch in semitechnischen Versuchsreihen die Wirkung des Wasserdampfes auf die Spaltung in Richtung der Polymerisations-eignung der Spaltdestillate untersucht, indem wir einen

Gatsch bei gleicher Spalttemperatur, Verweilzeit und Rückstandsmenge unter Zusatz verschiedener Mengen Wasserdampf spalteten. Wir fanden:

Bei Spaltungen bei gleicher Temperatur, Rückstandsmenge und Verweilzeit ist der Wasserdampf ohne Einfluss auf die Analyse und Polymerisationseigenschaften der Spaltdestillate, sowie auf die Qualität der daraus erhaltenen Polymerisate.

C. Spaltdestillate

1) Analyse

Besonderes Interesse haben wir der analytischen Kennzeichnung von Spaltdestillaten zugewandt, da die bisherigen analytischen und physikalischen Kennzahlen nicht ausreichen, um über das Verhalten der Spaltdestillate bei der Polymerisation etwas auszusagen. Man ist in dieser Beziehung nach wie vor auf Laboratoriumspolymerisationen angewiesen, die zwar aussagen, wie sich das Spaltdestillat bei der Polymerisation verhält, aber nicht kennzeichnen, worauf beobachtete Unterschiede zurückzuführen sind. Das analytische Ziel muss sein, in Spaltdestillaten neben Aromaten und Naphthenen auch α , β - und γ -Olefine neben Di-Olefinen qualitativ und möglichst auch quantitativ zu erfassen. Versuche, in dieser Richtung mit der Watermananalyse weiterzukommen, indem wir die über 150° siedenden Anteile zuerst hydrierten, um dann nach Waterman den Gehalt an Kohlenstoff in aromatischer, paraffinischer und naphthenischer Bindung festzustellen, brachten nur teilweisen Erfolg. Wir fanden:

1) Bei der Hydrierung von Spaltdestillaten mit einem Nickelkontakt bei hohem Wasserstoffdruck werden sowohl bei hoher als auch bei niedriger Reaktionstemperatur in erster Linie die Olefin-Doppelbindungen abgesättigt. Die Wasserstoffanlagerung an Naphthene und Aromaten ist im Vergleich hierzu nur gering.

2) Unterteilt man ein Spaltdestillat in Anteile, die unter und über 150° sieden, so ist der Wasserstoffbedarf der unter 150° siedenden Anteile - bedingt durch die höhere Bromzahl - grösser als der der unter 150° siedenden Bestandteile.

3) Bestimmt man in den über 150° siedenden Anteilen eines Spaltdestillates den Kohlenstoffgehalt in paraffinischer Bindung nach dem Prinzip der Watermananalyse, findet man zwischen temperaturrempfindlichen und temperaturunempfindlichen Spaltdestillaten praktisch keine Unterschiede. Das unterschiedliche Verhalten dieser Ausgangsstoffe bei der Polymerisation ist also nicht auf Mengenunterschiede an Paraffin-Kohlenstoff zurückzuführen, sondern auf dessen Konstitution sowie auf die noch im Spaltdestillat befindlichen Aromaten und Naphthene.

4) Entfernt man aus einem Spaltdestillat die Aromaten durch SO_2 -Behandlung, wird dessen Gehalt an Kohlenstoff in paraffinischer Bindung von z.T. 76,5 % auf 91 % angereichert.

5) Bei der Polymerisation eines aromatenfreien Spaltdestillates bei 95° werden durch Cyklisierungsreaktion ca. 3% Ringkohlenwasserstoffe neu gebildet.

Wir haben mit dem Universitätslaboratorium in Göttingen Versuchsreihen unternommen, indem wir die Spaltdestillate und deren Fraktionen einer Raman-Spektral-Analyse unterwarfen. Unsere bisherigen Versuche, schon am Gesamtgemisch danach etwas aussagen zu können, brachten nur Teilerfolg. Wir werden die Versuche weiter fortsetzen, indem wir ⁱⁿ einem Spaltdestillat bestimmte Anteile durch Fraktionierung erst weitgehend anreichern und dann das Spektrum aufnehmen.

Infolge der Wichtigkeit des ganzen Problems haben wir auch das Amsterdamer Laboratorium herangezogen, wo versucht wird, ebenfalls nach dem Raman-Spektrum, dann aber auch durch Oxydation mit Peressigsäuren die verschiedenen Olefine aufgrund der "Oxydationszahl" zu unterscheiden. (siehe dort)

Da über die quantitative Bestimmung von Doppelbindungen in Syntheseölen durch Bromierung in Fachkreisen geteilte Auffassungen bezüglich Methodik und Arbeitsweise bei der Bromzahlbestimmung herrschen, haben wir die Bestimmung von Bromzahlen von Spaltdestillaten nach den Methoden

- a) Mac-Ilhiney
- b) Kauffmann
- c) Winkler

gründlich nachgeprüft und fanden:

1) Die Höhe der Bromzahl nach obigen Methoden schwankt bei Natur- und Syntheseölen zwischen 2,8 - 30, bei Spaltdestillaten zwischen 122 - 127, wobei die Werte der Mac-Ilhiney-Methode am niedrigsten, die der Winkler-Methode am höchsten liegen.

Der niedrige Wert nach Mac-Ilhiney ist darauf zurückzuführen, dass nach dieser Methode nur das addierte Brom erfasst wird, während die beiden anderen Methoden die Summe von addiertem und substituiertem Brom zum Ausdruck bringen.

2) Die Mac-Ilhiney-Bromzahl muss nach der Whr- bzw. SAM-Methode durchgeführt werden. Die für fette Öle abgeänderte Arbeitsweise versagt bei Natur- und Syntheseölen.

3) Zwischen einem Naturöl (rumänisch) und einem Syntheseöl bestehen keine Unterschiede in der Bromzahl, die auf eine stärkere Erfassung der durch Bromierung erfassbaren Doppelbindung bei Syntheseölen hinweisen.

4) Aufgrund der Versuchsergebnisse erscheint es richtig, bei der Schmieröl-Synthese die Bromzahl nach Mac-Ilhiney zu bestimmen.

2) Entfernung der Ringkohlenwasserstoffe

Von der Erkenntnis ausgehend, dass insbesondere die Ringkohlenwasserstoffe in Spaltdestillaten besonders schädigend sind, haben wir uns weiterhin mit der Entfernung solcher Stoffe durch Adsorption an Bleicherde sowie durch Extraktion beschäftigt. Es besteht kein Zweifel,

dass die Entfernung der Ringkohlenwasserstoffe eine Verbesserung der Spaltdestillate durch die Polymerisation bedeutet, jedoch ist diese Verbesserung begrenzt, sofern neben den Aromaten in dem Spaltdestillat noch Naphthene vorhanden sind. In dieser Beziehung fanden wir:

- 1) Extrahiert man Syntheseöl mit SO₂, dessen Selektivität man durch die Höhe der Extraktions-Temperatur einstellt, so erhält man einen Maßstab über die Menge der aus dem Syntheseöl extrahierbaren Bestandteile.
- 2) Die Qualität der Extrakte hängt von der Höhe der Extraktions-Temperatur ab. Je niedriger die Extraktions-Temperatur ist, desto höher ist der Gehalt an Kohlenstoff in aromatischer Bindung und desto schlechter ist das Viskositäts-Temperaturverhalten.
- 3) Die Extrakte haben ein niedrigeres Molekular-Gewicht als das Ausgangsöl, und zwar ist der Unterschied umso grösser, je tiefer die Extraktionstemperatur ist.
- 4) Der Conradson der Extrakte liegt wesentlich höher als beim unbehandelten Öl.
- 5) Die extrahierbaren Mengen sind je nach der Art des untersuchten Öles verschieden.
- 6) Die Viskosität der Extrakte liegt im allgemeinen erheblich über der des unbehandelten Öles. Eine Ausnahme macht das Syntheseöl der Ruhrchemie, dessen Extrakte eine niedrigere Viskosität besitzen.
- 7) Die erhaltenen Daten gestatten einen guten Vergleich zwischen zwei Syntheseölen, wie z.B. zwischen dem Ruhrchemieöl und dem Whr-Syntheseöl 32943. Diese beiden Öle zeigen in den normalen Analysendaten bis auf die Watermananalyse keinen nennenswerten Unterschied. Die Zerlegung mit SO₂ zeigt jedoch, dass im 32943 5% "Aromaten" enthalten sind, die im Ruhrchemieöl völlig fehlen.

8) Die Versuchsreihen werden mit anderen Synthesölen zu gegebener Zeit fortgesetzt.

Da unseren Versuche, die Extraktion mit SO₂ durchzuführen, infolge der niedrigen Siedepunkte der Spaltdestillate unvermeidbare und zum Teil grosse Fehlergrenzen anhaften, haben wir auch dieses Problem in Amsterdam bearbeiten lassen, da dort eine Spezial-Druckapparatur für solche Extraktion zur Verfügung stand. Dort sollen dann auch gleichzeitig die dabei anfallenden extrahierten Ringkohlenwasserstoffe eingehend untersucht und auf ihre Eignung zur Herstellung von Estersalzen geprüft werden.

Unsere Versuche mit Adsorption an Bleicherde haben ergeben, dass man auf den Spaltdestillaten die Ringkohlenwasserstoffe infolge deren grösseren Adsorptionsaffinität entfernen kann, dass aber die dabei auftretenden Verluste zu gross sind, um das Verfahren ohne weiteres technisch tragbar zu machen. Es müsste noch ein Weg gefunden werden, die adsorbierten Stoffe durch weitere Spaltung in brauchbare Olefine überzuführen.

3) Harzbildung von Spaltdestillaten

Es ist bekannt, dass Spaltdestillate mehr oder weniger zur Harzbildung neigen. Um zu prüfen, in welchem Masse sich in den im Betrieb sowie bei den Laborversuchen angefallenen Spaltdestillaten Harz bildet und sich damit die Polymerisationsfähigkeit verändert, haben wir verschiedene Spaltdestillate in Flaschen dem Licht ausgesetzt. Es entstanden neben einer Nachdunkelung in allen Benzinen nur so geringe Mengen flockiger Ausscheidungen, dass auf deren Analyse verzichtet werden muss.

D. Spaltgase

1) Zusammensetzung

Auch in diesem Betriebsjahr haben wir die in der Spaltanlage anfallenden Spaltgase laufend auf ihre Zusammensetzung und insbesondere auch die Vorgänge studiert, die sich bei der Verdichtung auf höhere Drücke abspielen, um dadurch die Grundlagen für die vom Betrieb geplante Stabilisation abzuleiten. Insbesondere handelte es sich darum, den Gasanfall der Betriebsspaltanlage dadurch zu Gunsten der Spaltdestillatausbeute zu verringern, dass die C₄/ und höheren Kohlenwasserstoffe, sowie ein Teil des Propylens verflüssigt werden. Der Gasanfall würde dabei um ca. 25% oder mehr zurückgehen. Bezüglich des Druckes, der erforderlich ist, dieses Ziel zu erreichen, fanden wir:

- 1) Das Spaltgas enthält rd. 12 Vol. % C₄-Kohlenwasserstoffe
- 2) Wird das Spaltgas in Gegenwart einer dem Anfall entsprechenden Menge Spaltbenzin komprimiert, so ist ein Druck 20 - 25 Atm. zum Lösen der C₄-Kohlenwasserstoffe in dem Spaltbenzin erforderlich.

2) Polymerisation

Mit der Polymerisation der Spaltgase haben wir uns beschäftigt als Vorarbeiten, die einen Einblick darüber geben sollten, wie sich die geplante Einpolymerisierung stabilisierter Spaltgase verhält. Wir fanden:

- 1) Aus dem in Mengen von rund 20% des eingesetzten Paraffingatsches anfallenden Spaltgas konnten im Labor 10% Spaltdestillat mit den Siedegrenzen 18 - 137° gewonnen werden. x/

2) Durch die Gewinnung von 10% des Gases als Spaltbenzin und dessen Polymerisation erhöht sich die Syntholubausbeute um rund 5% des jetzigen Anfalls und um 1,5% bezogen auf Gatsch.

3) Eine Polymerisation des leichten Spaltbenzins gemeinsam mit dem Hauptspaltbenzin ist ohne Änderung der jetzigen Polymerisationsanlage möglich, so dass nur für die Gewinnung des Benzins neue Apparaturen erforderlich sind.

x/ In der Praxis wird sich der Anfall an diesen leichten Spaltbenzinen noch wesentlich erhöhen lassen.

4) Durch Verdichtung des Spaltgases auf 25 Atm., bei +15° lassen sich 50 Gew.-% als Flüssigkeit abscheiden.

5) Eine Verwendung dieser Flüssigkeit zur Polymerisation ist in unserer jetzigen Anlage nicht möglich, da hierzu Drucke von mindestens 50 Atm. erforderlich sind.

6) Könnte man alle Olefine, die im Spaltdestillat vorliegen, zur Polymerisation heranziehen, so würde sich die Syntholubausbeute um 25% erhöhen.

7) Im Spaltgas sind rd. 20-23 % Kohlenwasserstoffe enthalten, die über +25° sieden.

8) Diese als "leichtes Spaltdestillat" bezeichneten Kohlenwasserstoffe werden unter den üblichen Bedingungen polymerisiert. Man erhält ein hochviskoses Öl, das jedoch einen schlechteren V.I. als das Syntholub aus dem entsprechenden Spaltdestillat besitzt. Die Ausbeute an Öl ist geringer als bei der Polymerisation des normalen Spaltdestillates.

9) Polymerisiert man das bei 100 Atm. als Flüssigkeit vorliegende Gas, so erhält man Öle, die im V.I. weit unter dem Syntholub liegen. Der Grund hierfür dürfte in dem hohen Gehalt an Äthylen, das mit einpolymerisiert wird, zu suchen sein.

Zusammenfassend zeigen also die Versuche, dass man die Ausbeute an synthetischem Öl in der Betriebsanlage wesentlich verbessern kann, wenn man eine geeignete Kondensation und Stabilisationsanlage zur Gewinnung der im Gas noch vorhandenen flüssigen Olefine einschaltet. Es ist geplant, nunmehr im Betrieb eine Stabilisationsanlage einzubauen.

E. Polymerisation von Spaltdestillaten

Im vergangenen Berichtsjahr haben sich die im Betrieb anfallenden Spaltdestillate bezüglich ihrer Polymerisationsfähigkeit so gebessert, dass sie sich mit befriedigenden Ausbeuten sowohl bei niedriger als auch bei hoher Temperatur zu Syntheseöl guter Qualität bei tragbarer Reaktionsdauer polymerisieren lassen. Unsere Arbeiten konnten deshalb weitgehend auf eine allgemeine Verfeinerung der bisherigen Erkenntnisse abgestellt werden. Wir haben uns zunächst eingehend mit den Reaktionsvorgängen, die sich bei der Polymerisation abspielen und dem Einfluss von Ausgangsmaterial, Arbeitsweise usw. auf dieselben beschäftigt.

Grundsätzlich fanden wir:

1) Einfluss von Ausgangsmaterial, Spaltbedingungen und Arbeitsweise

1. Die Viskosität eines Syntheseöles wird
 - a. von der bei der Spaltung des Ausgangsmaterials angewandten Spalttemperatur,
 - b. von dem Molekulargewicht des Ausgangsmaterials und
 - c. von der bei der Polymerisation angewandten Aluminiumchloridmengestark beeinflusst.
2. Je höher die Spalttemperatur gehalten wird, desto viskosere Spaltpolymerisate lassen sich aus den anfallenden Spaltdestillaten herstellen. Diese Regel trifft für Gatsche jeden Molekulargewichts mit hohem oder niedrigem Gehalt an Ringkohlenwasserstoffen zu. Die Höhe der Spalttemperatur ist - mit Rücksicht auf die Destillatausbeute - durch die bei steigender Spalttemperatur stark zunehmende Gasbildung begrenzt und für jedes Ausgangsmaterial spezifisch.
3. Die zur Polymerisation verwendete Aluminiumchloridmenge beeinflusst - insbesondere bei tiefen Temperaturen - die Viskosität eines Polymerisates. Die Stärke des Einflusses ist für jedes Spaltdestillat spezifisch und trifft hauptsächlich für "aktive" Spaltdestillate, z.B. aus ringfreiem Ausgangsmaterial zu.

4. Die Ausbeuten sind stark von dem Gehalt des Ausgangsmaterials an Ringkohlenwasserstoffen abhängig, mit deren Abnahme die Ölausbeute steigt.
5. Der Einfluss eines an Ringkohlenwasserstoffen armen Gatsches und die dadurch bedingte Aktivität der hieraus gewonnenen Spaltdestillate kommt in einem spontanen Freiwerden von Reaktionswärme zum Ausdruck. So muss man z.B. bei den Spaltdestillaten aus ringreichen Whr-Gatschen die für eine Polymerisation bei 95°C erforderliche Wärmemenge durch Heizung zuführen, während bei ringfreien Deurag-Gatschen durch Kühlung der Temperaturüberschuss abgeführt werden muss. Auch bei tiefer Polymerisationstemperatur erfordern die Deurag-Spaltdestillate eine ganz wesentlich intensivere Kühlung als die Harburger Destillate.

2) Reaktionsmechanismus

a) Zerlegung in einzelne Stufen.

Zur Aufklärung der sich bei der Spaltdestillation abspielenden Vorgänge haben wir verschiedene Spaltdestillate in 2 Stufen polymerisiert und die Reinpolymerisate der beiden Stufen mit den entsprechenden Reinpolymerisaten einer Einstufenpolymerisation verglichen. Dabei ergab sich:

1. Der bei normaler Polymerisation bekannte Viskositätssteigernde Einfluss einer Senkung der Polymerisationstemperatur kommt auch in einer mit fallender Temperatur stetig zunehmenden Viskosität der Reinpolymerisate der einzelnen Stufen zum Ausdruck.

2. Bei einer erneuten Polymerisation des in der ersten Stufe nicht eingesetzten Spaltdestillates wurde praktisch kein Sludge gebildet. Das Fehlen von Verbindungen, die zur Sludgebildung neigen, scheint mit dem niedrigen Konradsontest der Polymerisate der zweiten Stufe im Zusammenhang zu stehen.

3. Stets beobachtet man einen wesentlichen Viskositätsunterschied zwischen den Reinpolymerisaten der ersten und der zweiten Stufe im Vergleich zu dem Reinpoly-

merisat einer einstufigen Polymerisation. Das Polymerisat der ersten Stufe kann, in Abhängigkeit der chem. Struktur eines Spaltdestillates, dünner oder dickflüssiger sein. Bei der Mehrzahl der Spaltdestillate erhält man in der ersten Stufe zähflüssigere Öle, so dass man als Regel annehmen darf, dass zunächst die reaktionsfähigsten Komponenten sich zu langkettigen und damit hochviskosen Polymerisaten aufbauen und dass dann die weniger reaktionsfähigen Anteile folgen, die nur zu kürzeren Ketten und somit zu dünnviskoseren Ölen polymerisierbar sind. Die Polymerisation des Vorlaufes ergibt stets dünne Öle.

4. Die Konradsonbildner sind stark von der Struktur des Spaltdestillates abhängig und finden sich in der Regel in der ersten Stufe.

5. Der V.I. der ersten Stufe liegt stets etwas niedriger als bei einer Einstufenpolymerisation, den höchsten V.I. weist stets die zweite Stufe auf.

6. Es ist möglich, den Sludge der ersten Stufe vollwertig zur Polymerisation der zweiten Stufe einzusetzen.

7. Durch Kontaktraffination wird die Polymerisationsfähigkeit des in der ersten Stufe nicht eingesetzten Spaltdestillates nicht beeinträchtigt.

8. Über die Endviskosität einer Aufmischung der stufenweise erhaltenen Reinpolymerisate im Vergleich zu einem Einstufen-Reinpolymerisat, ebenso über die erzielbare Viskositätshöhe nach der einen oder anderen Arbeitsweise können noch keine bindenden Aussagen gemacht werden. Diese Frage soll durch semitechnische und Betriebsversuche geklärt werden.

Unsere bisherige Deutung des Reaktionsmechanismus haben wir durch elektronentheoretische Auffassung des Reaktionsbildes erweitert.

b) Einfluss von Temperatur und Reaktionsdauer

Es ist bekannt, dass hohe Spalttemperaturen zu dünnviskosen, tiefe Spalttemperaturen zu dickviskosen Ölen führen, was wir bekanntlich auf eine Beschleunigung der Entaktivierungsphase während des Polymerisationsvorganges zurückführen. Wir haben den Einfluss der Temperatur noch einmal eingehend studiert und haben auch die Vorgänge bei sehr tiefen Temperaturen mit einbezogen. Dabei haben wir gefunden:

1. Die Viskositätshöhe eines Polymerisates ist von der Polymerisationstemperatur und der chemischen Zusammensetzung des Spaltdestillates abhängig und nimmt grundsätzlich mit Senkung der Temperatur zu. Für jedes Spaltdestillat existiert jedoch unter Berücksichtigung obiger Voraussetzungen eine verschieden liegende untere Temperaturgrenze, die zu höchstviskosen Reaktionsprodukten führt. Unterschreitet man diese Temperatur, tritt eine Hemmung des gesamten Polymerisationsablaufes ein, der zunächst in der zur Auspolymerisation erforderlichen längeren Reaktionszeit zum Ausdruck kommt.

Die Beobachtung, dass dabei auch die Viskosität der Polymerisate geringer wird, lässt den Schluss zu, dass in erster Linie die zum Aufbau längerer Ketten führende Polymerisations-Reaktionsphase gehemmt wird, unter entsprechender Beschleunigung der Entaktivierungsphase. Zu tiefe Polymerisationstemperaturen wirken in dieser Beziehung also - abgesehen von der starken Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit - ähnlich wie hohe Polymerisationstemperaturen.

2. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist ebenfalls von der chemischen Zusammensetzung eines Spaltdestillates abhängig, geht grundsätzlich mit Senkung der Polymerisationstemperatur zurück und kann nur völligen Auspolymerisierung bis zu 38 Stunden betragen.

3. Auch die Polymerisationsausbeuten richten sich ganz nach der chemischen Zusammensetzung eines Spaltdestillates und gehen bei Unterschreitung der optimalen untersten Temperaturgrenze zurück.

4. Auf die allgemeinen analytischen Merkmale des Endproduktes ist die Senkung der Polymerisationstemperatur ohne Einfluss.

Bezüglich der Vorgänge bei sehr hohen Polymerisationstemperaturen verweisen wir auf unsere weiter unten folgenden Erfahrungen bei der Aluminiumchlorid-Dampfpolymerisation.

c. Einfluss der Aluminiumchloridmenge

Durch die angewandte Aluminiumchloridmenge kann man, insbesondere bei tiefer Temperatur, nicht nur die Viskosität, sondern auch die Reaktionsdauer und Qualität der Reaktionsprodukte wesentlich beeinflussen.

Wir haben auch in diesem Jahre bei allen Polymerisationen, die wir durchführten, den Einfluss verschiedener Aluminiumchloridmengen besonders beobachtet und erneut festgestellt, dass die Stärke dieses Einflusses von der Zusammensetzung des Spaltdestillates abhängig und daher für jedes Spaltdestillat spezifisch ist.

d. Aktivierung der Polymerisation

Den Polymerisationsablauf kann man durch Aktivatoren, z.B. 1. durch gasförmige Salzsäure stark beeinflussen. Dabei fanden wir:

1. Die bei der Polymerisation eingeleitete Chlorwasserstoffmenge beeinflusst, wenn bei tiefer Temperatur polymerisiert wird, in starkem Masse die Polymerisationsdauer und die Viskosität des Syntheseöles.

2. Viel Chlorwasserstoff ergibt zwar kurze Polymerisationszeiten aber niedrigviskose Öle, wenig Chlorwasserstoff erfordert lange Polymerisationszeiten und ergibt hochviskose Öle. Bei den für die Praxis in Frage kommenden Chlorwasserstoffmengen ist der Einfluss der Chlorwasserstoffmenge auf die Viskosität grösser als auf die Polymerisationszeit. Es gibt daher für eine vorgeschriebene Polymerisationsdauer ein Optimum an Chlorwasserstoff, um ein möglichst hochviskoses Öl zu erzielen.

3. Die Zugabe der Chlorwasserstoffe sollte während der Aluminiumchlorideintragung erfolgen.

4. Eine Vorbehandlung der Spaltdestillate mit Chlorwasserstoff bewirkt zwar eine starke Aktivierung des Benzins, verhindert aber die Bildung hochviskoser Öle.

Neuerdings haben wir Salzsäure

2. durch Chlor

ersetzt und fanden dabei:

1. Ersetzt man bei der Polymerisation von Spaltdestillaten das HCl durch Cl_2 , nimmt die Viskosität der Polymerisate bei hoher und niedriger Polymerisationstemperatur erheblich zu.

2. Analog zu den Erkenntnissen mit HCl, geht bei Anwendung von viel Cl_2 (z.B. 0,8%) gegenüber wenig Cl_2 (z.B. 0,1%) die Viskosität der Polymerisate zurück.

3. Das zugesetzte Cl_2 geht im Verlauf der Polymerisation in HCl über und entweicht als solches.

4. Bei Anwendung niedriger Cl_2 -Mengen entspricht die Qualität der Öle denen, die man bei Anwendung von HCl erhält. Bei grossen Cl_2 -Mengen macht die Raffination der Polymerisate Schwierigkeiten, die Farbe der Öle ist schlechter, der Conradsontest höher, ein geringer Cl_2 -Gehalt bleibt im Öl. Das höhere spezifische Gewicht der Öle weist auf starke Chloreinwirkung hin.

Da bei Anwendung grösserer Cl_2 -Mengen gemäss Punkt 2 dünnere Öle entstehen, sind grössere Cl_2 -Mengen nicht zu empfehlen.

5. Die Polymerisationszeiten sind etwas länger als bei der Anwendung von HCl, was wohl zum Teil auf die weitgehendere Polymerisation und die damit verbundene höhere Viskosität der Öle zurückzuführen ist. Sie ist jedoch bedeutend kleiner als wenn man ohne Halogenzusatz arbeitet.

Das Verfahren ist zum Patent angemeldet (siehe Anlage 1).

e. Aluminiumchloridverteilung

Die Verteilung des Aluminiumchlorids in dem Spaltdestillat, die wir im Laboratorium und Betrieb durch starkes Rühren möglichst innig zu gestalten suchen - wobei darauf geachtet werden muss, dass bei zu intensivem Rühren der gebildete Sludge nicht so dispergiert wird, dass er sich nicht mehr absetzt - ist für den Polymerisationsablauf, insbesondere für die Polymerisationsgeschwindigkeit, von grossem Einfluss. Wir haben deshalb insbesondere für Versuchspolymerisationen die günstigsten Arbeitsbedingungen experimentell ermittelt und zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit unserer gesamten Laborversuche eine für ein bestimmtes Rührwerk geltende Rührgeschwindigkeit festgelegt.

Im Betrieb ist dieses Optimum an Durchmischung aus technischen Gründen nicht erreichbar, so dass die dort beobachtete längere Reaktionsdauer zum Teil auf die entsprechend schlechtere Durchmischung zurückzuführen ist.

f. Aluminiumchlorid-Dampfpolymerisation

Wir haben im vorigen Berichtsjahr bereits angedeutet, dass Versuche laufen mit dem Ziel, dem Spaltdestillat das Aluminiumchlorid in Dampfform zuzuführen, wodurch dessen feinste Verteilung gewährleistet wäre. Unsere Untersuchungen über die Kontaktwirkung von dampfförmigem Aluminiumchlorid sind inzwischen abgeschlossen und die Versuchsergebnisse mit solchen verglichen, die man erhält, wenn man die Polymerisation mit pulverförmigem technischem oder frisch sublimiertem Aluminiumchlorid durchführt.

Die Versuchsergebnisse sollten gleichzeitig zeigen, ob das in Dampfform bi-molekular vorliegende Aluminiumchlorid andere Wirkung zeigt als das polymolekulare feste Produkt. Als Ausgangsmaterial verwendeten wir 3 in ihrer Polymerisationsfreudigkeit von einander sehr verschiedene Spaltdestillate. Dabei haben wir gefunden:

1. Die Verwendung von sublimiertem Aluminiumchlorid gegenüber pulverförmigem technischem Aluminiumchlorid ergibt nur so kleine Vorteile, dass die Verwendung von

sublimiertem Aluminiumchlorid in der Praxis nicht gerechtfertigt werden kann.

2. Das bimolekulare dampfförmige Aluminiumchlorid verhält sich bei Polymerisationen wesentlich aktiver als das pulverförmige, bzw. frisch sublimierte Produkt. Die Aktivität kommt in erster Linie in einer spontaneren, unter starker Wärmetönung verlaufenden Reaktion zum Ausdruck. Im Vergleich zum Einfluss der Temperatur ist die Aktivitätssteigerung auf den Reaktionsvorgang jedoch so gering, dass sie sich bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit, Einsparung von Aluminiumchlorid oder Aktivierung von Salzsäure nicht auswirkt.

3. Das dampfförmige Aluminiumchlorid ist imstande, mit Rohpolymerisat flüssige, hochaktive Komplexverbindungen zu bilden, die sich bei der Polymerisation wie dampfförmiges Aluminiumchlorid verhalten. Dieses Problem wird noch weiter untersucht.

F. Aufarbeitung der Seitenprodukte

1) Sludgeöl

Im Jahre 1941 haben wir bezüglich des bei der Sludgezersetzung anfallenden Sludgeöles folgendes festgestellt:

a) Infolge seines niedrigen Flammpunktes muss das Sludgeöl abgetoppt und - falls man es raffinieren will - redestilliert werden. Dabei erhält man einen 350° siedenden Vorlauf von ca. 18%, an Schmierölen ca. 58% und einen Rückstand von 24%.

b) Der Rückstand zeigt harzartigen Charakter und ist praktisch frei von Asphalten n.

c) Durch Säuerung und Erdebehandlung erhält man klare Raffinate von rotbrauner Färbung. Eine Kontaktraffination des gesäuerten Öles bringt gegenüber einer Trockenraffination keine Vorteile.

d) Ebenso bringt eine Raffination im Gemisch mit Erdöl-Destillaten keinen besonderen Effekt. Eine Raffination im Gemisch mit Synthesedlen ist möglich, jedoch für die Praxis nicht zu empfehlen.

c) Löslichkeitsversuche in Schwefelsäure, in der Sludgeöl völlig löslich, Syntheseöl dagegen völlig unlöslich sind, zeigen, dass trotz gleicher allgemeiner Analysendaten ein erheblicher Unterschied in der chemischen Konstitution beider Öle besteht.

Von den Sludgeölen aus dem Jahre 1941, für die die oben beschriebenen Eigenschaften zutreffen, unterscheiden sich die im Jahre 1942 angefallenen Öle infolge des zur Spaltung verwendeten besseren Ausgangsmaterials erheblich. Wir mussten uns deshalb nochmals eingehend mit dem bei der Synthese von Schmierölen anfallenden Sludgeöl beschäftigen.

2) Sludge

a) Extraktion

Dabei wurde auch versucht, ob sich aus dem Sludge durch Extraktion dem Syntheseöl gleichwertige Öle gewinnen lassen. Wir fanden:

1. Durch Benzinextraktion im Verhältnis 1:5 und 1:10 lassen sich aus dem Sludgeöl ca. 44 % Öl extrahieren. Anstelle des extrahierten Öles gehen gleiche Mengen Lösungsmittel in den Rückstand ein. Anstelle von Benzin kann man auch den bei Polymerisation anfallenden benzinarartigen Vorlauf verwenden.
2. Das Sludgeöl enthält soviel Aluminium-Komplexverbindungen, die in den Extrakt übergehen, dass sich dieselben beim Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Extrakt in breiiger Form abscheiden.
3. Unterwirft man das durch Benzinextraktion gewonnene Öl ohne vorherige Zerlegung dieser Komplexverbindungen anschliessend einer Kontaktraffination, treten in Gegenwart der katalytisch wirkenden Erde so starke Zersetzungsreaktionen auf, dass die Ausbeute an Dicköl - unter Bildung eines entsprechenden Vorlaufs - stark zurückgeht.

4. Durch Zerlegung der Komplexverbindung mit geeigneten Zersetzungsmitteln können bei der nachfolgenden Kontakt-raffination die Spaltungsreaktionen stark zurückgedrängt und die Ausbeute an Dicköl entsprechend erhöht werden.

5. Ausbeutemässig ergibt sich folgendes Bild:

Durch Zerlegung von Sludge mit Wasser erhält man 72% Öl mit einem V.I. von 99 und einem Konradson von 2,53. Durch Benzinextraktion und nachfolgende Zerlegung der Komplexverbindungen der Extrakte mit geeigneten Zersetzungsmitteln erhält man demgegenüber 40% eines Öles mit einem V.I. von 105 und einem Konradson von 1,5, zuzüglich 30% Öl mit einem Konradson von 4 und einem V.I. von 80, das bei der Zerlegung des benzinunlöslichen Rückstandes anfallt. Es ist also durch Benzinextraktion möglich, das im Sludge enthaltene Öl bezüglich V.I. und Konradson zu fraktionieren.

6. Der erzielte Effekt ist jedoch zu klein, um die mit einer Extraktion erforderlichen Aufwendungen zu rechtfertigen.

b) Gewinnung von Heißdampfzylinderöl

Einen weiteren Spielraum nahmen auch Versuche ein, die sich mit der Gewinnung eines Heißdampfzylinderöls von besonders gutem Flammpunkt aus Sludgeöl beschäftigen, wie es bei der I.G.-Farben gewonnen wurde.

Eingehende Versuche ergaben, dass die hohe Ausbeute an Heißdampfzylinderölen bei der I.G. nur darauf zurückzuführen ist, dass dieselbe technisch noch nicht in der Lage ist, den Sludge in so scharfer Weise von dem Syntheseöl zu trennen, wie es uns gelingt. Infolgedessen fallen bei uns aus Sludgeöl - im Verhältnis zur I.G. - nur wesentlich geringere Mengen Heißdampfzylinderöl an, wobei wir eine entsprechend höhere Ausbeute an wertvollen Flugmotorenölen haben. Unterhaltungen mit der I.G. über diesen Punkt bestätigen unsere Auffassung.

c) Sludgezersetzung

Wir haben uns auch damit beschäftigt, für den Betrieb ein besseres Zerlegungsverfahren für den Sludge auszuarbeiten, weil im Betrieb bei der üblichen Zersetzung mit Kalkmilch erhebliche technische Schwierigkeiten auftreten.

Hiersu haben wir nochmals die Möglichkeiten der Sludgezersetzung mit Wasser und verdünnten Laugen studiert und festgestellt, dass sich für den Betrieb am besten Wasser eignet.

Gemeinsam mit ZTK haben wir die technischen Möglichkeiten für ein solches Verfahren studiert und entsprechende Pläne ausgearbeitet. Wir sind hierbei davon ausgegangen, neben dem Sludgeöl auch das Aluminium in Form von Aluminiumhydroxyd wiederzugewinnen, das als Füllstoff für Gummi als sogen. Weissruss verwendet werden soll. In dieser Beziehung haben wir Fühlung mit der Degussa als Haupthersteller von Weissruss aufgenommen.

G. Raffination von Rohpolymerisaten.

1) Einfluss von Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen

Schr eingehend haben wir uns im Berichtsjahr mit den Vorgängen bei der Raffination von Synthesölen beschäftigt, die im Betrieb nach dem Kontaktverfahren durchgeführt wird. Bei unseren Arbeiten über die Extraktion von Sludge haben wir festgestellt, dass die Viskosität der Sludgeölraffinate ausserordentlich zurückgeht, wenn man das Rohprodukt ohne vorherige Zerstörung der darin enthaltenen Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen einer Kontaktraffination unterwirft. Der Viskositätsrückgang ist auf eine dem Aluminiumchlorid ähnliche spaltende Wirkung solcher Komplexverbindungen bei der bei Kontaktraffinationen angewandten Temperatur (ca. 250°) zurückzuführen.

Wir konnten feststellen, dass sich ähnliche Vorgänge auch bei der Raffination von Rohpolymerisaten, wenn sie noch Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen enthalten, abspielen und haben deshalb die Vorgänge bei der Trocken- und Kontaktraffination von Synthesölen nochmals eingehend studiert.

2) Vergleich von Trocken- und Kontakt-Erdebehandlung

Überwirft man ein Rohpolymerisat, das infolge mangelhafter Neutralisation noch Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen enthält, einer Kontaktraffination, wird die Viskosität im Vergleich zu einem bei 80° mit Bleicherde behandelten Raffinat infolge Spaltvorgängen - hervorgerufen durch die im Rohpolymerisat noch enthaltenen Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen, in manchen Fällen bis zu 100 % erniedrigt.

Befreit man das Rohpolymerisat vorher von Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen, sind bei einem Vergleich zwischen Trocken- und Kontakt-Erdebehandlung immer noch erhebliche Unterschiede vorhanden, die jedoch wesentlich geringer sind im Vergleich zu einem nicht sorgfältig neutralisierten Ausgangsmaterial. Diese Erkenntnis veranlasste uns zu einem eingehenden Studium der die Säure- und Verseifungszahl verursachenden Komplexverbindungen im Rohpolymerisat und deren Entfernung, wobei wir fanden:

a) Im Rohpolymerisat sind Komplexverbindungen vorhanden, die sich verschieden schwer spalten lassen. Ein Teil solcher Verbindungen lässt sich bereits mit kaltem Wasser zerlegen, ein anderer Teil erfordert längeres Kochen mit heissem Wasser, ein weiterer Teil schliesslich lässt sich erst nach Behandeln mit alkoholischer Kalilauge in der Wärme zerlegen.

b) Von dieser Erkenntnis ausgehend, haben wir eine Raffinationsmethode ausgearbeitet, die ermöglicht, die Polymerisate unter weitgehender Erhaltung der Viskosität zu raffinieren. Vorbedingung ist möglichst vollständige Neutralisation des Rohpolymerisates und Erdebehandlung bei 80° . Wir haben diese sogenannte Nass-Aufarbeitung für unsere Laboratoriumsversuche eingeführt, da nur eine solche schonende Arbeitsweise über die bei der Polymerisation tatsächlich und ursprünglich erzielte Viskosität Auskunft gibt. Der Betrieb hat die Nutzenanwendung aus unseren Erkenntnissen gezogen, indem - im Gegensatz zu früher - nunmehr das Rohpolymerisat weitgehend neutralisiert wird. Es empfiehlt sich, für zukünftige Anlagen die Kontaktraffination durch eine Trockenraffination

bei 80° zu ersetzen, sofern die zurzeit laufenden Motorenversuche zeigen, dass eine Kontaktraffination die Öle in ihrem motorischen Verhalten nicht in irgend einer Weise verbessert.

3) Schwefelsäure-Raffination

Mit der Schwefelsäure-Raffination von Syntheseölen haben wir uns vom Standpunkt der Syntheseöl-Regeneration beschäftigt. Syntheseöle werden in der Praxis bisher nicht rein sondern nur im Gemisch mit Naturöl-Komponenten eingesetzt. Infolgedessen empfiehlt es sich, die anfallenden, gebrauchten Syntheseöle zwecks Regenerierung zunächst mit Schwefelsäure und Erde zu behandeln.

Bei unseren Versuchen haben wir festgestellt, dass Syntheseöle bei der Behandlung mit Schwefelsäure den gebildeten Säureschlamm so schlecht absetzen, dass deren nachfolgende Behandlung mit Erde ausserordentlich erschwert wird. Die Trennung vom Säureharz gelingt nur bei höherer Temperatur, alle anderen Methoden, wie z.B. Fällung durch Zusatz von Fällungsmitteln oder Zentrifugieren, versagen. Beim Studium der Regenerierungsvorgänge haben wir uns auch mit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Syntheseöle beschäftigt und dabei festgestellt, dass für Syntheseöle eine Schwefelsäureraffination nicht zu empfehlen ist.

H. Reinpolymerisat

1) Chlorgehalt

Mit dem Chlorgehalt von Syntheseölen haben wir uns eingehend beschäftigt, insbesondere um zu klären, ob deren Spaltneigung mit Bleicherde bei 250° etwa auf noch sehr geringe Mengen Chlor, das vielleicht inform von Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen vorliegt, zurückzuführen ist.

Die quantitative Erfassung von Chlor in Syntheseölen erwies sich experimentell als ausserordentlich schwierig, Gemeinschaftlich mit dem analytischen Laboratorium der Universität in München, hoffen wir nunmehr eine Methode in der Hand zu haben, die es gestattet, aller geringste Chlormengen in Syntheseölen einwandfrei quantitativ zu bestimmen.

Die klare Entscheidung, ob sich Syntheseöle bei der Kontaktbehandlung mit Bleicherde nur dann zersetzen, wenn noch Spuren Chlor vorhanden sind, kann erst nach Abschluss dieser Versuche entschieden werden.

Eine genaue Kenntnis des Chlorgehaltes halten wir auch vom schmiertechnischen Standpunkt aus für wichtig, weil nach allerdings unstrittenen amerikanischen Arbeiten die Möglichkeit besteht, dass geringster Chlorgehalt den Ölfilm ausserordentlich ungünstig beeinflusst.

Im Zusammenhang mit obigen Arbeiten haben wir auch eine grosse Anzahl von Syntheseölen von dritten Firmen (I.G. und Ruhrchemie) untersucht und dabei festgestellt, dass gerade diese Öle besonders hohe Chlormengen enthalten.

Zusammenfassend fanden wir über den Chlorgehalt von Syntheseölen, die durch Polymerisation von Olefinen mit $AlCl_3$ erhalten wurden, und über den Einfluss der Erdbehandlung aus solchen Ölen bei der Kontaktraffination folgendes:

1. Unsere Syntheseöle, sowie die ebenfalls durch Polymerisation mit $AlCl_3$ erhaltenen Syntheseöle der I.G. und Ruhrchemie sind chlorhaltig.
2. Das Chlor ist durch die Beilsteinprobe nicht nachweisbar und lässt sich durch Kochen mit Wasser, Alkali bzw. alkoholischer Lauge nicht entfernen, ist jedoch thermisch und katalytisch abspaltbar.
3. Eine thermische Abspaltung erzielt man durch Erhitzen der Öle auf über 150° . Dabei verhalten sich die verschiedenen Öle unterschiedlich. Das Whr-Syntholub ist mit Abstand am stabilsten und zeigt erst bei 250° eine unter den angewandten Versuchsbedingungen eben nachweisbare Chlorwasserstoffentwicklung, während die beiden I.G. Öle bereits bei 150° eine erheblich grössere Menge HCL abspalten. Von den I.G. Ölen entwickelt wiederum das Äthylöl rund die zehnfache Menge HCL wie das SS 1106. Überschreitet man bei diesem Erhitzen die Temperatur von 300° nicht, so bleibt die Viskosität der Öle unverändert.

4. Die geringe Chlorwasserstoffabspaltung des Whr-Syntholubs, das als einziges Öl der Versuchsreihe kontakt raffiniert ist, kann auf die Kontaktraffination zurückzuführen sein. Entsprechende Versuche werden zurzeit durchgeführt.

5. Katalytisch erfolgt die Abspaltung von Chlorwasserstoff im wesentlich stärkerem Masse dadurch, dass man das Öl, wie z.B. bei der Kontaktraffination mit Erde erhitzt. Gleichzeitig tritt hierbei aber bereits im Temperaturbereich 150 bis 300° ein Rückgang der Viskosität ein.

6. Die Stärke dieses Viskositätsrückganges wächst mit steigender Temperatur, Erdemenge und Einwirkungszeit, bei extremer Bedingung, z.B. 12stündigem Erhitzen bei 250° mit 4% Erdezusatz sinkt die Viskosität des Syntholubs von 45 E/50 auf 3 E/50.

7. Die Qualität der Bleicherde ist von untergeordneter Bedeutung, wenn auch die zurzeit im Betrieb verwendete SH-Erde die höchste katalytische Wirksamkeit besitzt.

8. Glühen der Erde setzt den katalytischen Effekt herab.

9. Im Rohpolymerisat können wir folgende Chlorverbindungen unterscheiden:

- a) mit Wasser bei 90° zersetzbar
- b) mit alkoholischer Kalilauge bei 75° zersetzbar
- c) beim Erhitzen auf 250° zersetzbar
- d) beim Erhitzen auf 250° erst nach Zugabe von Erde zersetzbar.

10. Der Erdeeinfluss bewirkt, dass jede Kontaktraffination eine HCl-Entwicklung, einen Viskositätsrückgang und eine Ausbeuteverminderung an Syntholub ergibt.

11. Durch eine Vorbehandlung des Rohpolymerisates mit Wasser oder Neutralisationsmitteln kann die HCl-Entwicklung und der Viskositätsrückgang wohl verhindert aber nicht ausgeschaltet werden.

12. Die grüne Fluorescenz des Öles nach der Kontaktraffination wird umso stärker je mehr das Öl bei der Behandlung gespalten wird.

13. Wird nach Vorbehandlung gemäss 11) das Rohpolymerisat im Vakuum konzentriert, wird immer noch Chlorwasserstoff abgespalten. Zur Schonung der Anlage muss deshalb die Konzentration in Gegenwart von Neutralisationsmitteln durchgeführt werden.

14. Wird anschliessend mit Erde bei 80° raffiniert, so erhält man Syntheseöle, die einen höheren Chlorgehalt und eine schlechtere Farbe als nach der Kontaktraffination besitzen. Weitere Qualitätsunterschiede sind aufgrund der Laboranalysen bis jetzt nicht zu erkennen gewesen. Über den Einfluss auf das motorische Verhalten laufen zurzeit Motorenversuche.

2) Zusammensetzung

Um unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung und Qualitätsbestimmung von Reinpolymerisaten zu erweitern, haben wir die chromatographische Analyse herangezogen (siehe dort), nach der es uns gelang, Syntheseöle gemäss ihrer Struktur in einzelne Komponenten aufzuteilen und dadurch Syntheseöle verschiedener Herkunft analytisch zu unterscheiden. Wir hoffen, in Zukunft durch Chromatographie auch einen Einblick in Einzelheiten des Reaktionsmechanismus bei der Polymerisation zu bekommen.

3) Motorisches Verhalten

Einem breiten Raum nahm auch die gemeinsam mit ZMP vorgenommene motorische Prüfung von Syntheseölen, die nach verschiedenen Arbeitsweisen semitechnisch hergestellt waren, ein. Über die Ergebnisse dieser Versuche wird ausführlich in den Niederschriften des Motorenprüfstandes berichtet.

4) Viskositätsindex

Bezüglich der Beeinflussung des Viskositätsindex von Syntheseölen und insbesondere seiner verschiedenen Berechnungsmöglichkeiten, deren Fehlergrenze, erforderlichen Voraussetzungen bei Messungen, Verhalten bei Konzentration der Öle und beim Mischen mit Mineralölen wurde gefunden:

Teil I Berechnung des Viskositätsindexes

1. Benutzt man die alten Berechnungstabellen von Dean & Davis oder Methoden, denen diese Tabellen zugrunde liegen, wie z.B. den Viskokalkulator oder das Luftwaffenblatt, so darf die Viskosität des Öles 1,6 E/100 nicht unterschreiten.
2. Die von Dean & Davis 1940 aufgestellten neuen Zahlentafeln erweitern die untere Viskositätsgrenze eines Öles zur Bestimmung des Viskositätsindexes auf 1,2 E/100.
3. Die Fehlergrenze bei der Viskositätsbestimmung beträgt $\pm 3\frac{1}{2}$ Einheiten.

Teil II Veränderung des Viskositätsindexes bei der Konzentration

1. Wird der Bodenrückstand A konzentriert, so verschlechtert sich der Viskositätsindex aufgrund der Verdünnungviskosität mit Gasöl und Benzin solange, bis alles Benzin bzw. Gasöl abdestilliert ist. Dasselbe tritt ein, wenn man ein Öl mit Gasöl verdünnt. Es erfolgt ein Anstieg im Viskositätsindex.
2. Sind die Erscheinungen der Verdünnungviskosität ausgeschaltet, so kann man Syntheseöle auf verschiedene Viskositäten ohne Veränderung des Viskositätsindexes konzentrieren.
3. Es ist hierbei gleichgültig, ob die Syntheseöle aus Ostmarkgatschen mit hohem (dreissigprozentigen) oder geringem (siebenprozentigen) Ölgehalt bzw. aus ölfreiem rumänischen Paraffin stammen, oder ob Äthylen bzw. die Paraffinmischung der I.G. als Ausgangsmaterial verwendet wurde.
4. Ein Unterschied bei der Konzentration eines "guten" Syntheseöles, d.h. eines Öles mit hohem Viskositätsindex und eines "schlechten" Syntheseöles, d.h. eines Öles mit niedrigem Viskositätsindex besteht nicht. Beide Öle zeigen bei der Konzentration keine Viskositätsindexänderung.

Teil III Veränderung des Viskositätsindex in Mischung mit Naturölen

1. Synthesöle aus verschiedenen Produktionsperioden und verschiedener Herkunft mit gleichem Viskositätsindex, jedoch unterschiedlicher Dichte, ergeben in ihren Aufmischungen mit der Mineralölkomponeⁿte keine Unterschiede im Viskositätsindex.
2. Werden Synthesöle verschiedener Herkunft selbst sehr hoch konzentriert, so zeigen auch diese Konzentrate in Mischung mit der Mineralölkomponeⁿte - genau so wie dasentsprechende Ausgangsöl - den gleichen Viskositätsindex.

II. Verwertung von Seitenprodukten

Stand der Entwicklung und Ausblick

Unsere im Berichtsjahr betriebene Entwicklungsarbeit auf dem Gebiete der Seitenprodukten-Verwertung unserer Produktion hat sich auch weiterhin, insbesondere kommerziell, befriedigend entwickelt. Nachdem die Zerlegungsanlagen in Wgr. nach den von uns entwickelten Verfahren bereits im Vorjahre gut gearbeitet haben, haben wir in diesem Jahre auch die Zerlegungsanlagen auf Whr. in Betrieb genommen und konnten damit die zurzeit allerdings nur verhältnismässig geringen Mengen von Säureharz darin aufarbeiten.

Unsere Bestrebungen, die sulfosäurehaltigen Säureharze der Oleum-Raffination unter Auswertung der speziellen und wertvollen Eigenschaften solcher sulfonierten Verbindungen einzusetzen, Bestrebungen die wir seit längeren Jahren betreiben, fanden eine aussichtsvolle Erweiterung in der Zusammenarbeit mit der Firma Stockhausen & Cie, Krefeld. Im Gegensatz zu früheren Jahren, in denen diese Säureteere als lästiges Nebenprodukt unter Kostenaufwand mit den Abwässern vernichtet wurden, haben sich die derzeitigen Verwertungsmöglichkeiten so günstig entwickelt, dass nicht genügend grosse Aufarbeitungsanlagen, deren Kapazität bisher lediglich auf die als Heizstoff einsetzbaren Mengen abgestellt war, zur Verfügung stehen. Um die nachfolgend beschriebenen interessanten Verwertungsmöglichkeiten für sulfosäurehaltige Produkte unserer Abfallsäuren gemeinsam mit der Firma Stockhausen sofort auszuschöpfen, haben wir - da Neuanlagen heute nicht schnell genug erstellt werden können - uns deshalb entschlossen, vorhandene Anlagen bei der Firma Albrecht & Co behelfsmässig für die Zerlegung der derzeit in Wgr. noch verfügbaren Säureteermengen herzurichten und die Aufarbeitung der dort gewonnenen Produkte bei der Firma Commenz in Hamburg im Lohn vornehmen zu lassen.

In Wmo. haben wir eine Grossversuchsanlage errichtet, um aus der organischen Substanz der Abfallsäuren des Werkes Harburg durch Vakuundestillation Öle zu gewinnen, die in ihren Eigenschaften unserem Lubex entsprechen und für spezielle Zwecke noch übertreffen.

Da es gelang, durch Kauf von Extrakten von dritten Firmen den Bedarf sicherzustellen, tritt die Herstellung solcher Produkte aus Abfallsäuren zurzeit so lange in den Hintergrund, bis spezielle mit Extrakten nicht befriedbare Verwertungsmöglichkeiten die immerhin kostspielige Produktion rechtfertigen.

Der durch frühere Arbeiten geschaffene Besitzstand an Patenten für den Einsatz von Seitenprodukten der Mineralölindustrie auf dem Gummigebiet konnte zur weiteren Sicherstellung unserer bisherigen Position und zur Abweigung von Einbrüchen Dritter erweitert werden. Insgesamt haben sich unsere Arbeiten für bereits erschlossene Absatzgebiete (Gummi, Kitt, Druckfarben, Textilhilfsstoffe usw.) befriedigend entwickelt.

Neu hinzu kam das Studium der Extrakte unserer neuen Benzol SO_2 -Extraktionsanlage, um auch den Einsatz dieser Stoffe, die in Kürze in grossen Mengen anfallen werden, sicherzustellen.

Die Extraktionsanlagen für gebrauchte Bleicherden sind nun alle in Betrieb, arbeiten zufriedenstellend und erfordern keine zusätzliche Arbeit. Neu hinzu kam die Extraktion gebrauchter Bleicherde, die bei der Raffination von Syntheseölen anfällt, die nunmehr auch im Betrieb durchgeführt wird.

Unsere Bestrebungen, die gebrauchte Bleicherde zu regenerieren, kamen im Berichtsjahr nicht befriedigend vorwärts, weil die Fertigstellung der Versuchs-Grossanlage durch andere dringendere Betriebsaufgaben in den Hintergrund treten musste. Wir haben vorsorglich diese Arbeiten auch im Betrieb dadurch weitergeführt, dass wir bei der Raffination der verschiedenartigen Öle, die wir heute verarbeiten, den bisher benutzten Kalk durch Ammoniak ersetz-

ten und uns laboratoriumsässig vergewisserten, dass die Bleicherden dann ohne weiteres zu regenerieren waren.

Es ist uns im Berichtsjahr auch gelungen, unsere Bestrebungen, die nach mehrmaliger Regenerierung anfallende für die Raffination nicht mehr brauchbare Bleicherde als Füllstoff, insbesondere für Gummi, einzusetzen. Nach befriedigenden Vorversuchen, gemeinsam mit dem Materialprüfungsamt in Berlin, wird diese Einsatzmöglichkeit für gebrauchte Bleicherde nunmehr gemeinsam mit der Kautschuk-Gesellschaft im Betriebsausmasse durchgeführt.

Neben den Seitenprodukten, die bei der Verarbeitung von Naturölen anfallen, haben wir uns selbstverständlich auch mit solchen Produkten der Synthese beschäftigt. Über die Verwertung der gasförmigen und öligen Produkte haben wir unter Synthese bereits berichtet. Wir haben uns bemüht, auch das durch Zersetzung des Aluminiumchlorid anfallende Aluminium-Hydroxyd als sogenannten Weissruss weiter zu verwerten. Diese noch laufenden Untersuchungen bearbeiten wir teilweise gemeinsam mit der Firma Degussa, Frankfurt a.M.

A. Abfallsäure

a) Verbrennung

1) Wgr.

Die Düsenverbrennung auf Wgr. lief im Berichtsjahr befriedigend, abgesehen von apparativen Mängeln, die sich während des Krieges infolge Fehlens geeigneter Apparaturmaterialien nicht vermeiden liessen. Durch unsere Mitarbeit wurde der Betriebseinsatz gefördert. Infolge ungleichmässigen Anfalls der Abfallsäuren können bestimmte Spitzen nicht als Heizstoff ausgenutzt werden. Für diese Mengen, die speziellen Verwertungszwecken zugeführt werden sollen, wird zurzeit bei der Firma Albrecht & Co. eine behelfsmässige Aufarbeitungsanlage errichtet.

2) Whr.

Die Zerlegungsanlage für Abfallsäuren in Whr. wurde in Betrieb genommen und noch vorhandene apparative Mängel ausgemerzt, soweit es die derzeitige Materiallage zulies. Die dabei anfallende organische Substanz soll nicht verbrannt, sondern durch Destillation aufgearbeitet werden. Wir konnten uns überzeugen, dass die Zerlegungsanlage einwandfrei arbeitet.

Wir haben auch versucht, die Spaltsäure als Waschflüssigkeit bei der Spaltung von Säureharzen zu benutzen, mussten aber in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Erfahrungen bezüglich des hohen Schwefelsäuregehaltes der organischen Substanz feststellen, dass infolge der starken Verunreinigung der Spaltsäure dieselbe sich als Waschflüssigkeit nicht eignet.

Nachdem man in Whr anstelle der Agiteursäuerung zur Separatorensäuerung übergegangen ist, mussten auch die Separatoren-Säureharze auf ihre Eignung zur Zerlegung geprüft werden. Wir fanden:

1. Die zur Zeit im Werk Harburg anfallenden Harze aus der Agiteur- und Separatorensäuerung lassen sich mit Naphthalinöl oder Spindelöl-Lubex (25206) verdünnen.

2. Bei manchen Harzen kann die Verdünnung mit Spindelöl-Lubex nicht in allen Verhältnissen erfolgen. Naphthalinöl ist aber in jedem Verhältnis mit dem Harz mischbar.

3. Die Mischungen mit Naphthalinöl zeigen, gegenüber gleichen Ansätzen mit Spindelöl-Lubex eine wesentlich geringere Viskosität, wodurch eine schnellere Abscheidung der Schwefelsäure eintritt. Dieser Unterschied wirkt sich aber um so weniger aus, je höher die Spalttemperatur in dem Bereich von 80 bis 145° ist.

4. Die durch die Anwendung von Lösungsmitteln erzielte geringere Viskosität gestattet nach dem ersten Absetzen der Schwefelsäure, die organische Substanz durch einen zweiten Wasserzusatz nachzuwaschen. Dadurch wird ein erheblicher Rückgang des Schwefelsäuregehaltes erzielt.

b) Hydrolyse

Auf Veranlassung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau mussten wir uns auch im Berichtsjahr intensiv mit dem Pape-Verfahren beschäftigen. Gemeinsam mit den anderen Mineralölfirmen unseres Bezirkes haben wir das Verfahren nochmals gründlich nachgeprüft und dadurch die Unterlagen für die Unterhaltungen mit dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau geschaffen und auch die zur Errichtung von Grossanlagen erforderlichen Planungen geschaffen. Infolge Materialmangels und auch infolge unserer stichhaltigen und experimentell belegten Bedenken gegen dieses Verfahren wurde auf dessen Durchführung bis auf weiteres verzichtet. Unsere Erfahrungen mit dem Pape-Verfahren lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die auf den Werken Harburg und Grasbrook anfallenden Säureharze und -teere lassen sich nach dem Pape-Verfahren aufarbeiten.
2. Über den Verlust an Lösungsmittel lassen sich infolge Unzulänglichkeit der Apparatur keine bindenden Aussagen machen.
3. Die bei dem Pape-Verfahren anfallende Schwefelsäure hat einen Säuregehalt von 60 %. Die Konzentrationsversuche gemeinsam mit der Norddeutschen Affinerie lau-

4. Die nach dem Pape-Verfahren anfallenden bitumenartigen Rückstände (Säureharzpeche) sind - von der Bitumenseite aus betrachtet - mit grossen Einschränkungen und Vorbehalten als Bitumen geringer Qualität zu bewerten.

5. Durch Vakuum-Destillation lassen sich aus den Säureharzpechen lubexartige Öle mit Ausbeuten von 40 - 50 % gewinnen. Selbst Säureharzpeche von hohem Erweichungspunkt ergaben solche Ausbeuten.

Die aus Säureteer anfallenden Öle sind wesentlich dünnflüssiger als die Öle aus Säureharzen; nur letztere sind also mit guten Ausbeuten auf Öle, für die bisher schwerer Lubex eingesetzt wurde (Naphtolen), zu verwenden.

Für die aus den Säureharzpechen gewonnenen Destillationsrückstände gilt das unter 4. Gesagte.

6. Bezüglich des Reaktionsmechanismus wurde festgestellt, dass die Abspaltung der Sulfoxgruppe nicht in der ersten Stufe, d.h. bei der Abtrennung der Schwefelsäure durch Erhitzen auf 145° stattfindet, sondern erst im Abtreiber, d.h. durch das nachträgliche Erhitzen auf ca. 300°, was die Firma Pape inzwischen auch bestätigt hat (Schreiben vom 9.6.1942).

7. Die Säureharzpeche, die man nach dem Rhenania-Verfahren erhält, sind denen des Pape-Verfahrens in jeder Beziehung gleichwertig.

Im übrigen sahen wir, infolge des befriedigenden Arbeitens unseres Verfahrens, in diesem Jahr davon ab, neue Vorschläge, die über das Alltägliche nicht hinausgingen, nachzuprüfen oder zu verfolgen.

c) Rückgewinnung von Schwefelsäure

Bei der Behandlung der organischen Substanz der Abfallsäuren mit Lubex entstehen grössere Mengen SO₂. Dieses SO₂ beabsichtigen wir nach dem Kontaktverfahren in Schwefelsäure umzusalzen und haben diesen Gedanken zum Patent angemeldet. (siehe Anlage 2).

Verwertung der organischen Anteile von Abfall Säuren

a) Sulfox

Unsere Bemühungen, die bei der Zerlegung von Säureseeren anfallende organische Substanz (Sulfox) für wertvolle Produkte einzusetzen, führten - nachdem es uns gelungen war, diese Produkte weitgehend zu reinigen - zu so reger Nachfrage auf den verschiedensten Verwertungsgebieten, dass sie zurzeit nicht erfüllt werden kann. Wir verfügen deshalb augenblicklich nur konjunkturstable Einsatzmöglichkeiten und zwar:

1) Textilindustrie

Einsatz von Sulfoxseifen anstelle von Seifen zur Wäsche von Textilfasern, wie Flockenbast, zur Entfernung von Präparationen und Schmalzen aus Rohware, Nachbehandlung gefärbter Waren sowie bedruckter Gewebe zur Erhöhung der Reibechtheit, sowie anderer Echtheitseigenschaften bei der Färbung und Entfernung der Druckverdickungsrückstände bei der Druckware.

2) Wäscherei

Auch zur Reinigung stark fetthaltiger Haus- und Industrielwäsche soll reine Sulfoxseife eingesetzt werden. Man versetzt dazu die Sulfoxseife noch mit etwas Wasserglas und Soda.

3) Schmalzen

Gemeinsam mit Stockhausen bearbeiten wir den Ersatz von Schmalzen auf Fettbasis durch unsere fettfreie Sulfoxseife. Nachweislich können mineralölfreie Spinnenschmalzen damit hergestellt werden, in denen unsere Produkte entweder allein oder in Gemeinschaft mit Pflanzenschleim oder ähnlichen Quellkörpern oder Feuchthaltemitteln oder in Verbindung mit beiden eingesetzt werden. Diese Einsatzmöglichkeit ist bereits zum Patent angemeldet.
(siehe Anlage 3)

4) Hautreinigungsmittel

Mit gutem Erfolg haben wir den Fettgehalt der derzeitigen RIF-seife durch einen ca. 10%igen Gehalt an Sulfoxseife ersetzen können. Die Sulfoxseife hat dabei den Vorteil, dass sie die bisher nachteilige Rissbildung

und das schnelle Eintrocknen der Seife verhindert.

5) Entgiftungsmittel

Die Sulfexseife eignet sich auch gut als Entgiftungsmittel für Kampfgase. Gemeinschaftlich mit der Luftschutzbehörde laufen dahingehende Versuche.

6) Ziehfette

Beim Ziehen von Metalldrähten wurden bisher Schmierseifen oder ähnliche Produkte, die die Reibung herabsetzen, verwendet. Es hat sich gezeigt, dass zu diesem Zwecke Sulfex - roh, bzw. Reinseifen in Kombination mit Mineralöl als Ersatz für die bisher angewendeten neutral fetthaltigen Produkte sich eignet.

7) Grobreinigungsmittel

Fahrzeuge, Maschinen, Geräte und deren Einzelteile, die stark durch Russ, Staub, Verbrennungsrückstände und Ölaufgaben verschmutzt sind und deren schnelle und gründliche Reinigung bisher nur mit speziellen fetthaltigen Reinigungsmitteln bzw. Lösungsmitteln möglich war, können schnell und gründlich durch Verwendung von Sulfexseifen gereinigt werden.

8) Textil-Druckerei-Hilfsmittel

Es hat sich gezeigt, dass Zusätze von Sulfexseife mit Öl zur Druckmasse

- a) die Druckmasse zügiger machen,
- b) dass bei der Arbeit der Rakel durch Mineralölzusätze die Druckwalzen geschont und zu gleicher Zeit besser von Resten der Druckmasse reingehalten werden können,
- c) dass die Stücke nach Dämpfen und Filtrieren ausgewaschen werden können.

9) Lederindustrie-Hilfsmittel

Zum Abölen gegerbter Leder, zur Fetten und Behandeln von Leder aller Art und als Gerb- und Likeröle wurden bisher Öle und Fette oder deren Fettsäuren bzw. Gemische dieser Körper in unsulfoniertem oder sulfoniertem Zustand verwendet. Diese Stoffe kann man durch Roh- oder Rein-Sulfex oder dessen Seifen ersetzen. Das Verfahren ist gemäss Anlage 4) zum Patent angemeldet.

10) Polymerisation zu Bitumen

Die Herstellung von Bitumen durch Polymerisation der organischen Anteile der Abfallsäuren ist möglich. Wir haben jedoch diese Möglichkeit nicht besonders bearbeitet, weil wir nach dem Kriege infolge der Vielartigkeit der Abfallsäuren keine Möglichkeit sehen, ein einheitliches verkaufsfähiges Produkt herzustellen.

11) Ichthyolartige Verbindungen

Die in Gemeinschaft mit Prof. Hopf begonnenen Untersuchungen über ichthyolartige Verbindungen aus Abfallsäuren haben wir inzwischen gemeinsam mit der Firma Stockhausen & Cie, Krefeld weitergeführt, die über grosse Erfahrungen in der Herstellung und Verwertung solcher Produkte verfügt. Unsere Präparate befinden sich zurzeit in grossem Umfange in klinischer Erprobung.

b) Säureharzdestillate

lassen sich ohne weiteres anstelle von Lubex einsetzen. Wir verweisen für solche Möglichkeiten auf die nachfolgenden Ausführungen über Lubex:

Die Verwendung von geschwefelten Säureteerdestillaten als Hochdruckdopes haben wir zum Patent angemeldet (siehe Anlage 4).

Desgleichen die Verwendung von Säureteerdestillaten zur Herstellung von Fangleim (siehe Anlage 5) und zur Herstellung von Kunststoffen (siehe Anlage 6).

Intensiv haben wir uns auch nochmals mit der Gewinnung von Ölen durch Destillation von Säureharzen/Whr. beschäftigt, insbesondere interessierte welche Ölausbeute man bei den einzelnen Ölsorten in Abhängigkeit von der Raffinationsart, d.h. Agiteur- bzw. Separatorensäuerung erhält.

Wir stellten fest, dass aus beiden Säureharzen sich ungefähr die gleiche Menge Öl gewinnen lässt, dass es aber wesentlich ist, dass die organischen Anteile möglichst arm an freier Schwefelsäure sind. Man kann dann aus den Säureharzen schwerer Öle rund 30 bis 40% Öle von schwerem Lubexcharakter gewinnen.

Wichtig bei der Destillation der organischen Anteile von Abfallsäuren war es auch zu wissen, bei welchen Temperaturen der darin enthaltene geringe Gehalt an freier Schwefelsäure (1-2%) beim Erhitzen durch die organische Substanz neutralisiert wird. Wir stellten fest, dass bei 300° praktisch die gesamte Schwefelsäure und der an die Sulfosäure gebundene Schwefelsäuretest zerstört wird. Wir haben die bis 300° in den verschiedenen Temperaturbereichen freiwerdenden Gasmengen auf Schwefelwasserstoff und SO₂ untersucht und dabei festgestellt, dass der grösste SO₂-Gehalt im Temperaturbereich bis 175° liegt, oberhalb dieser Temperatur sind die Gase dann ausserordentlich arm an SO₂. Das Freiwerden von Schwefelwasserstoff setzt erst merkbar bei 200° ein, steigt über 300° an, ohne dass bei 375° ein Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung beobachtet wird.

B. Lubex

1. Leichter Lubex

a) für Metallbearbeitung

Der Einsatz von dünnem Lubex unter Zusatz von Schwefel als Hochdruckdopes hat sich auch in dem Berichtsjahr, insbesondere für Tiefbohrungen, gut bewährt. Angewendet wird ein Produkt wie wir es als Shell-Jumag für die Aluminium verarbeitende Industrie als Brandvorbeugungsmittel liefern.

b) Brandlöschmittel Magnexin

Unsere Gemeinschaftsarbeit mit der Minimax erforderte im vergangenen Jahr nur wenig Versuche, weil sich das Magnexin reibungslos eingeführt hat.

c) Gummiindustrie

Von der Gummiindustrie ist dünner Lubex als Weichmacher für kältebeständige Gummiwaren infolge seines tiefen Stockpunktes so gesucht, dass sein Bedarf nur schwer gedeckt werden konnte.

Geeignet ist dünner Lubex tel quel sowie seine Destillate.

Auch für Regenerierzwecke hat sich dünner Lubex gut eingeführt, wobei sich seine Löse- und Quelleigenschaften besonders bewähren.

d) Harzlösevermögen

Unsere Untersuchungen über das Harzlösevermögen von dünnem Lubex wurden fortgesetzt und auf neu erscheinende Harzstoffe ausgedehnt. Infolge seines guten Harzlösevermögens hat er sich für verschiedene praktische Anwendungszwecke gut eingeführt.

e) Imprägnieren

Unsere früheren Versuche, die sich damit beschäftigten, Fertigprodukte durch Aussenanstrich wasserfest zu machen, haben wir auf Vollimprägnierung sowohl von Zellulosefaser als auch von Holz weiter ausgedehnt. Der Einsatz zum Imprägnieren von den verschiedensten Gebrauchsgegenständen in Verbindung mit anderen Stoffen, z.B. Paraffin, lässt sich gut an.

f) Lederfett

Wir hatten schon vor Jahren ein Lederfett auf Basis von dünnem Lubex entwickelt, das im Laufe des Krieges wegen Mangel an dünnem Lubex auf die Verwendung von P-Rückstand und Zylinderölgatsch im Gemisch mit Lubex abgestellt werden musste. Wegen Mangel an P-Rückstand musste zeitweilig auf Zylinderöl-Paraffingatsch übergegangen werden.

Da sich inzwischen der Absatz auf 350 Motos erhöhte und unser Lederfett von der Reichsanstalt für Lederindustrie als gut befunden wurde, gingen wir wieder auf P-Rückstand zurück und liefern heute ein Produkt folgender Zusammensetzung:

- 22 % Zylinderölgatsch
- 10 % leichter Lubex (225206)
- 71 % P-Rückstand

2. Schwerer Lubex

a) Tarnfarben

Wie wir bereits im vorigen Jahresbericht bemerkt haben, ist die Eignungsprüfung von Lubex für Anstriche experimentell abgeschlossen. Die früheren Versuchsergebnisse wurden für den Absatz ausgewertet.

Wir haben uns während des Berichtsjahres hauptsächlich mit dem Einsatz von Lubex für Tarnfarben befasst, wobei das Problem der Lubex-Emulgierung, das auch für die Papierleimung wichtig ist, im Vordergrund stand.

Wir können heute mit Lubex-Emulsionen Tarnfarben herstellen, die allen Anforderungen entsprechen.

Unter der Bezeichnung Polymerol gehen zurzeit ca. 200 t Lubex in die Anstrichindustrie. Als Austauschstoff werden noch gewisse Mengen M-Rückstand eingeschleusst.

b) Druckfarben

Auf dem Druckfarbengebiet konnte sich unser Lubex weiterhin mit gutem Erfolg durchsetzen. Wir liefern zurzeit unter der Bezeichnung Citogen Z für Zeitungen 170 Motos Firnis folgender Zusammensetzung:

- 93 % schwerer Lubex (25390)
- 10 % Spindelöl (22806)

c) Chemischer Bürobedarf

Sehr eingeführt hat sich unser Lubex auch für den chemischen Bürobedarf, d.h. für die Herstellung von Farbbändern aller Art, Durchschlagpapier usw. Wir liefern dafür zurzeit ca. 50 t eines Produktes unter der Bezeichnung F 22, das hauptsächlich aus dünnem Lubex (29322) besteht.

d) Kittbinder

Der Einsatz von Lubex für die Kittbinderindustrie hat sich weiterhin so gut entwickelt, dass wir zurzeit unter der Bezeichnung "Kittbinder" ca. 500 motos eines Produktes folgender Zusammensetzung liefern:

- 77 % schwerer Lubex (25390)
- 13 % Vorlauf der Lubexdestillation oder leichter Lubex
- 7,7 % Testbenzin
- 2,3 % Trockenstoff

Weiter werden geliefert 400 motos "Einstellbinder" bestehend aus:

- 57 % Lubex (25390)
- 44 % Slops aus VOC-Extrakt (35599)
- 9 % Kobaltfreier Trockenstoff

Neu entwickelt haben wir einen Kittbinder auf Abietinsäurebasis, von dem unter dem Namen "Firnalien" monatlich ca. 450 t abgesetzt werden. Es besteht aus:

- 30 % Abietinsäure
- 65 % leichter Lubex
- 5 % Spindelöl

Im übrigen wurden von uns Konkurrenzprodukte laufend geprüft und untersucht und Massnahmen getroffen, den Lubex und insbesondere die Sikkative durch Austauschstoff zu ersetzen. Besondere Methoden für Kittuntersuchungen wurden entwickelt.

e) Imprägnierung

Sehr erfolgreich waren im vergangenen Jahr unsere Bestrebungen, durch Lubeximprägnierung Wasserfestigkeit zu erzielen. Insbesondere haben wir uns dabei für die Verpackung von Munition eingesetzt, wofür wir heute unter der Bezeichnung "Produkt 29362" ein Präpa-

rat liefern, das inzwischen frei von Lubex ist und besteht aus

- 80 % P-Rückstand
- 20 % Zylinderölgatsch (329904).

Die insbesondere für Munitionsverpackung schwierige Problemstellung, wie z.B. Vermeidung von Korrosion, Säurefreiheit usw. konnten zur Zufriedenheit gelöst werden.

f) Papierleimung

Zur Verwertung unserer Erfahrungen bei der Papierleimung mit Lubex beabsichtigen wir mit der Zellstoff-Fabrik Mannheim eine Gemeinschaftsarbeit aufzuziehen. Ausserdem hat sich das Amsterdamer Laboratorium intensiv mit dem Problem der Lubex-Papierleimung befasst (siehe dort). Die Amsterdamer Erfahrungen führten zu einer weiteren Patentanmeldung auf dem Papierleimungsgebiet gemäss Anlage 8.

Auch nach den Amsterdamer Erfahrungen besteht nunmehr kein Zweifel mehr darüber, dass man bestimmte Papiersorten ebensogut mit Lubex wie mit Naturharzen leimen kann. Die bei der Problembearbeitung gemachten allgemeinen Erfahrungen über Lubex-Emulsion konnten wir auch für andere entsprechende Einsatzzwecke (z.B. Tarnfarben, Emulsionsfarben) gut verwerten. Sobald genügende Lubex-Mengen zur Verfügung stehen, soll die Papierleimung in die Praxis übertragen werden.

3. Lubex für Schmierzwecke

Auch in diesem Berichtsjahr musste der Einsatz von Lubex für Schmierzwecke infolge des geringen Anfalls an Lubex nur am Rande verfolgt werden. Es hat sich erneut herausgestellt, dass Lubex insbesondere für Metallbearbeitungsöle, wie Schneid- und Bohröle, eine Komponente mit spezifischen und wertvollen Eigenschaften darstellt, so dass sich für diesen Zweck in Zukunft bestimmt grosse Aussichten bieten. Wertvoll sind auch die allgemeinen Erfahrungen über Lubexeignung als Schmieröl, wie sie unter dem Namen Dunkelöle während des Krieges von uns gesammelt und registriert werden.

C. Bleicherde

1) Extraktion

Auf dem Gebiete der Bleicherde-Extraktion war experimentelle Arbeit nicht mehr zu leisten, sondern nur die in Betrieb genommenen Betriebsanlagen, die zufriedenstellend arbeiten, zu ~~überwachen~~. Neu aufgenommen wurde die Extraktion von Syntheseöl-Bleicherden und nachgewiesen, dass sich auch Syntheseöl-Bleicherden - trotz der in der Erde vorhandenen Chlorverbindungen - ebenso befriedigend extrahieren lassen wie Öle der Schwefelsäureraffination.

2) Regenerierung

Die im Bau befindliche Regenerierungs-Grossanlage wurde infolge wichtigerer anderer Arbeiten erneut zurückgestellt. Wir haben trotzdem im Betrieb die Ammoniak-Neutralisation durchprüfen lassen, um wenigstens diesen Teil des Regenerierungsverfahrens zu sichern. Laboratoriumsmässig haben wir uns mit der Regenerierfähigkeit von Bleicherde aus der Schmierölsynthese, deren Menge ja inzwischen ziemlich angewachsen ist, beschäftigt und festgestellt, dass auch solche Erden sich regenerieren lassen. Im Rahmen der Bleicherde-Regenerierung beobachteten wir die Arbeiten im Amsterdamer Laboratorium, bei denen die Bleicherde durch Bauxit ersetzt wird, der durch Ausglühen wieder aktiviert wird.

3) Verwertung der entölten Bleicherde als Füllstoff

a) für Kitte

Unsere Versuche, die entölte getrocknete Bleicherde als Füllstoff für Kitte einzusetzen, müssen als gescheitert angesehen werden, da die gebrauchte Bleicherde infolge ihrer starken Aktivität wesentliche Komponenten des Kittbinders bevorzugt adsorbiert, was zu Rissbildungen führt.

b) für Gummiindustrie

Erfolgreich waren demgegenüber unsere Bestrebungen, ölhaltige gebrauchte Bleicherde in der Gummiindustrie einzusetzen. Nachdem unsere früheren günstigen Versuchsergebnisse beim Materialprüfungsamt durch Arbeiten der Metallgesellschaft bestätigt wurden, laufen zurzeit Betriebs-Grossversuche, bei denen ölhaltige

gebrauchte Bleicherden anstelle eines Füllmittels plus Weichmacher verwendet werden. Auch die Betriebsversuche verliefen bisher zufriedenstellend. Wir haben das Verfahren gemäss Anlagen 9 und 10 zum Patent angemeldet.

4) Erdölharze

Bei der Bleicherderegenerierung ist mit dem Anfall erheblicher Mengen von Erdölharzen zu rechnen. Wir haben deshalb vorsorglich gemeinschaftlich mit der Metallgesellschaft das Verhalten solcher Erdölharze in der Gummiindustrie geprüft und hoffen zu erreichen, dass dieselben als Alterungsschutz und gegen Rissbildung Wirkungen bringen, die über die unseres Naftolens hinausgehen. Wir hoffen dann die Erdölharze tel quel und im Gemisch mit Lubex einzusetzen. Gleichlaufende Laboratoriumsarbeiten über das chromatographische Verhalten von Erdölharzen waren für die erzielten Erfolge wertvoll. Der Gedanke ist gemäss Anlage 11 zum Patent angemeldet.

D. Schmieröl / Allgemein

1) Emulsion

Der Mangel an Emulgatoren auf Fettstoffbasis begünstigte unsere Bestrebungen, die neu entwickelten Emulgatoren insbesondere auf Sulfexbasis einzusetzen. Ein breites Feld nahm dabei auch die Entwicklung von Emulgatoren für hartes oder Salzwasser ein, wofür wir einen guten Emulgator in einem Gemisch von Sulfoseife A und Sulfexseife mit Lubex als Lösungsvermittler fanden. Die unter Sulfex bereits beschriebenen neu erschlossenen Einsatzmöglichkeiten beruhen fast durchweg auf der grossen Emulsionsneigung der Sulfexseifen. Ein Verfahren zur Herstellung salzfester Emulsionen ist gemäss Anlage 12 zum Patent angemeldet.

2) Torpedöle

Während wir im vergangenen Berichtsjahr mit der Chemisch-Physikalischen Versuchsanstalt Öle entwickelten, mit dem Bestreben, das bisherige Klauenöl durch ein Mineralöl mit nur 15% Fettgehalt zu ersetzen, musste wegen Mangel an Fettstoffen in diesem Jahr der Fettölgehalt noch weiter herabgedrückt werden. Gemein-

schaftsversuche mit der Chemisch-Physikalischen Versuchsanstalt der Marine beschäftigen sich mit der Herstellung spurfreier Öle. Es ist im Berichtsjahr gelungen, ein Torpedöl mit nur 3% Fettgehalt zu entwickeln, das auch bezüglich Spurarmut befriedigt.

3) Hochdruckschmiermittel

Die erhöhten Anforderungen der Kriegsindustrie an Schmiermittel mit Hochdruckwirkung sowohl auf dem Schmier- als auch dem Metallbearbeitungssektor machte viele Versuche erforderlich, wobei Fettstoffe zu ersetzen waren.

Wir haben mit dem Laboratorium Amsterdam zunächst einmal grundsätzlich die Frage der Verwendung von Phosphorverbindungen zur Erhöhung der Hochdruckeigenschaften von Ölen studiert. (siehe dort). Sehr intensiv haben wir uns mit der Frage beschäftigt, inwieweit sich Mineralöl-Sulfosäuren als Hochdruckdope eignen, konnten diese Frage jedoch bisher zu keiner endgültigen Entscheidung bringen. Gute Erfolge erzielten wir mit Sulfurierungsprodukten von Lubex, die jedoch noch nicht restlos befriedigen. Die Versuche gehen weiter.

4) Härteöle

Der Mangel an Legierungstoffen zwingt dazu, durch spezielle Härtungsmethoden dem Stahl Eigenschaften zu verleihen, die man früher nur durch Legierungszusätze erhielt.

Gemeinschaftlich mit ZOI haben wir die verschiedensten Zusatzmittel geprüft. Die Versuche brachten einen gewissen, aber noch nicht den gewünschten Erfolg.

5) Voltol

Die Frage der Voltolisierung als Erkenntnisforschung haben wir im Berichtsjahr nur gemeinsam mit dem Amsterdamer Laboratorium bearbeitet (siehe dort). Den Einsatz von Syntheseölen anstelle von Naturölen für die Endvoltolproduktion haben wir geprüft und gemäß Anlage 13 zum Patent angemeldet.

6) Starrschmieren

Im vorigen Jahresbericht haben wir bereits über neuartige Starrschmieren berichtet, bei denen die Konsistenz anstelle der üblichen Fettseifen durch ein Gel erzielt wird.

Wir haben uns im Berichtsjahr diesem Problem intensiv gewidmet und konnten erreichen, dass die "Gelfette" sich in der Praxis im ZOI-Sektor bereits gut einführen. Einer endgültigen Einführung steht noch der Mangel an dem von der Degussa gelieferten Silikagel (K 3 b) entgegen, es besteht jedoch Aussicht, dass uns aus einer semitechnischen Anlage demnächst einige 100 motos zur Verfügung gestellt werden. Wir hoffen dann unsere Laborerfahrungen bald durch praktische Erfahrungswerte zu ergänzen. In Fortführung unserer früheren Entwicklungsarbeiten haben wir festgestellt, dass man auch Öle, die sich bisher zur Gelfettherstellung nicht eignen, durch Zusatz von geringen wasser- oder sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen oder durch Wärmebehandlung in brauchbare Fette überführen kann. Über Gelfett haben wir zwei Patente angemeldet (Anlagen 14 und 15). Zusammenfassend ergeben obige Untersuchungen:

Bei dem kolloiden System: Kieselsäure in Mineralöl stellte sich eine Fettstruktur nur bei einem Teil der benutzten Öle von selbst ein. Mit manchen Ölen blieb das System flüssig.

Es wurde gefunden, dass diese flüssig bleibenden Anreibungen durch "Impfen" mit geeigneten Chemikalien (Flüssigkeiten) oder durch höhere Temperatur in den Gel(fett- bzw. Gallert-)zustand überführt werden können.

Je nach dem Wege ihrer Bildung (von selbst, durch Chemikalien oder durch Wärme) werden die Gele unterschieden als Auto-Gele, Chemo-Gele oder Thermo-Gele. Diese drei Gel-Typen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften stark voneinander.

Es wurde weiterhin beobachtet, dass durch Wärmebehandlung die Chemogeale in Thermogeale übergehen und deren Eigenschaften annehmen.

Autogele behalten nach Impfung ihren Grundcharakter, gleichen sich in gewissen Eigenschaften den Chemogelen an. Eine Methode zur Messung des Ölausschwitzens wird angegeben.

Von praktischer Bedeutung ist, dass durch das Impfen gerade die bei Mangellagen und für Spezialzwecke wichtigen Destillate und Extrakte zur Gelfettherstellung herangezogen werden können, wenn auch weiterhin das Ideal im Autogel zu suchen ist.

Wir hoffen, in Zukunft nach Fertigstellung von zurzeit laufenden praktischen Versuchen Gelfette auch für Motoren- und Luftfahrtschmierzwecke einsetzen zu können.

E. Bitumen

1) Säureharzpeche

Sehr viel Arbeit machte uns das nach dem Pape-Verfahren aus Säureteer gewinnbare Bitumen. In umfangreichen Untersuchungen haben wir - gemeinsam mit ZAL - die bei den Gemeinschaftsversuchen der für die Durchführung des Papeverfahrens ins Leben gerufenen Interessengemeinschaft angefallenen Bituminas nach jeder Richtung geprüft und untersucht. Unser früheres Urteil, dass solche Bituminas infolge Uneinheitlichkeit des Ausgangsmaterials nur für spezielle Zwecke und infolge ihres hohen Asche- und Koksgehaltes nur in beschränktem Umfang einsetzbar sein werden, hat sich bestätigt.

2) Blasen

Gemeinschaftlich mit ZA haben wir versucht, durch Zusatz von organischen Anteilen von Abfallsäuren Rückstandsöle durch Blasen in Bituminas besonderer Qualität zu überführen. Die Versuche brachten nur teilweisen Erfolg, weil erhöhte Koksbildung und damit unzureichende Löslichkeit der Reaktionsprodukte auftrat. Da sich jedoch die Reaktionsprodukte als besonders hochwertig erwiesen, werden diese Versuche fortgesetzt.

3) Bitumenrückstände aus Harzstoff

Bei der Gewinnung von Ölen aus den schwefelsäurefreien organischen Anteilen von Säurcharzen (Harzstoffe) erhielten wir bei unseren semitechnischen Versuchen in Monheim ein Hochvakuumbitumen, für das ZA gute Einsatzfähigkeit sieht. Es handelt sich um gut lösliche, sehr harte Produkte mit gutem Penetrationsindex. Die Verwertung der bei der Vakuumdestillation von Harzstoffen anfallenden Rückstände auf der Bitumenseite ist damit sichergestellt.

F. Analyse

1) Hochvakuumdestillation

Auch in diesem Jahr haben wir ~~durch~~ die Hochvakuumdestillation hochsiedender Mineralölprodukte, insbesondere auch von Hartparaffinen, weiter entwickelt, bei letzteren, um damit eine analytische Grundlage für die Verdampfungsfähigkeit solcher Stoffe zu schaffen. Wir haben die Apparatur weiter verfeinert und sind nunmehr in der Lage, von Hartparaffinen Siedekurven aufzustellen, die bezüglich der Verdampfbarkeit solcher Stoffe beim Spalten von Paraffinen wertvolle Anhaltspunkte liefern und von uns durchweg zur Beurteilung von Paraffingatschen für die Schmieröl-Synthese herangezogen werden.

2) Chromatographie

Mit der Analyse von Mineralölprodukten durch selektive Adsorption an Bleicherde haben wir uns intensiv beschäftigt. In Erweiterung unserer früheren Vorarbeiten ist es uns gelungen, durch die genannten Analysemethoden eine Inhaltsanalyse für Naturöle zu entwickeln, die es gestattet vorzubestimmen, welche Raffinatenmengen von der gewünschten Qualität, z.B. V.I., in einem Öl überhaupt enthalten sind und sich durch geeignete Methoden, z.B. selektive Extraktion, gewinnen lassen. Wir konnten feststellen, dass diese Analysemethode ebenso genau und manchmal noch exakter ist als die bisher bekannte Inhaltsanalyse mittels selektiver Extraktion und sich mit einem Bruchteil von Material und Zeitaufwand durchführen lässt.

Zusammenfassend ergaben diese Arbeiten:

1. Eine für eine Inhaltsanalyse praktisch ausreichende Trennschärfe der Zerlegung durch selektive Adsorption erhält man, wenn man das in der gleichen Menge Petroläther gelöste Öl über vorher bei 120° getrocknete Bleicherde im Verhältnis 1:10 chromatographiert. Die Trennschärfe ist dann grösser als nach der Tjijstra-Methode.
2. Mischt man die einzelnen Eluatfraktionen auf und vergleicht die Ausbeuten der Aufmischungen (Raffinate) mit entsprechenden Aufmischungen der Tjijstra-Extrakte, ergibt auch hierbei die selektive Adsorption eine schärfere Trennung und damit eingehendere Auskunft über die erzielbaren Ausbeuten an Raffinat einer bestimmten Qualität.
3. Zwischen dem Brechungsindex und V.I. eines Öles und seiner Fraktionen bestehen enge Zusammenhänge. Es wurde eine Graphik ermittelt, die es gestattet, aus dem Brechungsindex einer Aufmischung der Fraktionen den dazugehörigen Viskositätsindex abzulesen.
4. Eine Analysenvorschrift zur Aufstellung einer Inhaltsanalyse durch selektive Adsorption wird gegeben.

Inzwischen haben wir auch Syntheseöle nach derselben Methode analysiert und dabei festgestellt, dass man auch Syntheseöle weitgehend in einzelne Gemischkomponenten zerlegen kann. Damit wurde zum ersten Male die Möglichkeit geschaffen, Syntheseöle untereinander zu vergleichen. Wir hoffen, mit Hilfe der Chromatographie Syntheseöle, die sich nach den üblichen Analysemethoden nicht unterscheiden, so kennzeichnen zu können, dass sich deren verschiedenes motorisches Verhalten erklären lässt.

Zusammenfassend fanden wir:

- 1) Syntheseöle lassen sich - trotz ihres weitgehend paraffinischen Charakters - aufgrund der auf Strukturunterschieden beruhenden, verschiedenen Adsorp-

tionsaffinität der einzelnen Gemischkomponenten in Fraktionen mit unterschiedlichen analytischen Kennzahlen zerlegen.

2) Aus diesen Kennzahlen der einzelnen Fraktionen ergibt sich

betreffend Viskosität

a) bei hochviskosen Ölen (Viskosität über 44 E/50) schwankt die Viskosität der Fraktionen gegenüber dem Ausgangsöl ausserordentlich, während bei niedrigviskosen Ölen die Fraktionen eine ähnliche Viskosität aufweisen wie die Ausgangsöle.

b) Die Viskositätsschwankungen zwischen der ersten und der letzten Fraktion sind bei dünnviskosen Ölen geringer als bei hochviskosen.

Wie wir im zweiten Teil dieses Berichtes zeigen, trifft der Befund gemäss Punkt 1 und 2 für dünnviskose Öle jedoch nur beim Arbeiten mit einem Öl-Erde-Verhältnis 1:3 zu. Verschärft man durch Erhöhung des Erdesatzes die Trennungsbedingungen, kann man auch dünnviskose Öle in ähnlicher Weise auftrennen wie die hochviskosen. Daraus folgert, dass die Unterschiede der Adsorptionsaffinität zwischen den einzelnen Komponenten aufgrund von Struktur- und Molekulargewichtsunterschieden bei dicken Ölen grösser sind als bei dünnen Ölen.

c) bei Allen Ölen ist die Viskosität der ersten Fraktion am niedrigsten, die des Erdeextraktes am höchsten.

d) Infolgedessen zeigen die Anteile mit der geringsten Adsorptionsaffinität die niedrigste, die mit der grössten Adsorptionsaffinität die grösste Viskosität.

3) Betreffend Viskositäts-Index und Polhöhe

a) im Gegensatz zu Naturschmierölen zeigt der V.I. der Fraktionen im Vergleich zum Ausgangsöl nur geringe Unterschiede und dokumentiert damit die grössere Einheitlichkeit der chemischen Konstitution der Komponenten, aus denen sich ein Syntheseöl aufbaut.

b) Ein Vergleich der V.I. des Ausgangsöles mit dem seiner Fraktionen lässt eine gute Beurteilung der Syntheseöle bezüglich Einheitlichkeit zu und zeigt weiterhin, dass sich gute Syntheseöle durchgehend aus Komponenten mit hohem V.I. zusammensetzen.

4) Conradsontest

Syntheseöle von gleicher Viskosität, die aus aromaten- bzw. naphthenhaltigem Ausgangsmaterial hergestellt sind, (Ostmarköle 3 bzw. 2) zeigen stets einen höheren CKT, als die aus Ringkohlenwasserstoff-freiem Ausgangsmaterial gewonnenen Produkte (rumänische Öle 5 bzw. 6).

5) Mol.-Gewicht

Die Viskosität von Ölen gleicher Konstitution ist weitgehend abhängig von der Molekülgrösse. Umgekehrt muss aus der Tatsache, dass sich unter den untersuchten Ölen solche von gleicher Viskosität aber verschiedenen Molekulargewicht befinden, (Öle aus Ostmarkparaffin, gegenüber solchen aus rumänischem Paraffin) geschlossen werden, dass hier grundsätzliche strukturelle Unterschiede vorliegen. Es ist demnach anzunehmen, dass die aus rein n-paraffinischen, rumänischen Gatschen stammenden Öle, die bei gleicher Viskosität ein höheres Molekulargewicht haben als die Öle aus einem iso-Paraffin, aromaten- und naphthenhaltigem Ostmarkgatsch, weniger verzweigt und zyklisiert sind als die Ostmarköle.

6) Brechungsindex

Auch aus dem Ansteigen des Brechungsindex von der ersten zur letzten Fraktion mit fallendem Molgewicht ist auf ein Anwachsen des Verzweigungsgrades und einen Einbau von ringförmigen Gruppen unter Aufrechterhaltung des Paraffincharakters des Gesamtmoleküls zu schließen. Die Brechungsindices bestätigen somit, dass - wie bereits erwähnt - die Viskositätsunterschiede der einzelnen Fraktionen auf den oben genannten strukturellen Unterschieden beruhen.

7) Spezifisches Gewicht

Die Dichte ist mit dem Brechungsindex durch einfache, praktisch lineare Beziehung verknüpft, so dass alles früher bei der Besprechung des n_D Gesagte, genau so für die Dichte Gültigkeit besitzt.

Die sich aus diesen Versuchsergebnissen ergebenden Erkenntnisse haben wir im 2. Teil dieses Berichtes dazu verwendet, um unter Anwendung schärferer Bedingungen einer Inhaltsanalyse, die Syntheseöle verschiedener Herkunft und Herstellungsart aufgrund der konstitutionellen und analytischen Unterschiede der einzelnen Komponenten unterscheiden soll, aufzubauen. Dabei fanden wir:

1) Die 3 untersuchten Syntheseöle verschiedener Herkunft lassen sich durch selektive Adsorption infolge ihrer auf struktureller Grundlage beruhenden verschiedenen Adsorptionsaffinität in Fraktionen von verschiedenen analytischen Kennzahlen zerlegen.

2) Aus den Kennzahlen der einzelnen Fraktionen lässt sich ein deutlicher struktureller Unterschied in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial feststellen. Das aus Äthylen gewonnene Öl ist in Bezug auf die Struktur der Komponenten einheitlicher zusammengesetzt als ein Öl auf Paraffinbasis.

3) Gasanalyse

Die Gasanalyse nach Podbielniak haben wir weiter ausgestaltet und betriebsreif entwickelt. Über die Ergebnisse unserer analytischen Untersuchungen bei den Abgasen der Syntheseanlagen haben wir im Abschnitt Synthese schon ausführlich berichtet.

4) Aschebestimmung in Ölschlämmen und Ölrückständen.

Die Aschebestimmung in Ölschlämmen und Ölrückständen wird dazu herangezogen, um bestimmte Aussagen über den Schmierwert des Ausgangsöles aus dem solche Rückstände stammen, zu ziehen, indem man annimmt,

dass ein hoher Metallgehalt der Rückstände auf entsprechend hohem Abrieb infolge schlechter Schmierfähigkeit des Öles zurückzuführen sei. Voraussetzung zu solchen Rückschlüssen ist, dass die Aschebestimmung einwandfrei durchgeführt wird. Durch unsere Untersuchungen konnten wir zeigen, dass dies bisher nicht geschah.

Wir zeigten, dass man bei der Bestimmung von Asche in Ölrückständen durch die üblichen Analysemethoden schlecht reproduzierbare Werte erhält und wiesen einen Weg, wie man eine einwandfreie Bestimmung der Asche durchführen muss. Wir fanden:

1) Ölschlämme bzw. Ölrückstände müssen vor der Aschebestimmung von Öl befreit werden.

2) Da selbst durch starkes Glühen eine restlose Verbrennung des Kohlenstoffes nicht stattfindet, muss der Metallgehalt des Trockenschlammes dadurch bestimmt werden, dass man die Metalle mit Salpetersäure herauslöst, eindampft und den Eindampfrückstand in Salzsäure auflöst und den Metallgehalt in üblicher Weise bestimmt.

3) Bei bleihaltigen Ölschlämmen bzw. Rückständen destilliert beim Glühen ein grosser Teil des Bleies inform von Bleioxyd heraus. Der wirkliche Gehalt an Metallen kann deshalb auch hier nur nach der in 2 angegebenen Weise richtig bestimmt werden.

G. Zusammenarbeit mit dritten Firmen

1) Metallgesellschaft / Gummigebiet

Unsere Zusammenarbeit mit der Metallgesellschaft auf dem Gummigebiet (Naftolen) verlief im Berichtsjahr in jeder Beziehung zufriedenstellend und trug zur Absatzsteigerung bei. Wesentliche Arbeit leisteten wir für die Ausweitung der Rohstoffbasis sowie die Verfeinerung unserer bisherigen Produkte. Wir sind im Berichtsjahr auch dazu übergegangen, Produkte die ausserhalb des Mineralölsektors liegen, auf ihre Einsatzfähigkeit als Gummiweichmacher zu prüfen und haben die positiv verlaufenen Ergebnisse durch Patentanmeldungen geschützt, um Einbrüche in unsere Interessen abzuwehren. Geprüft wurden:

a) Erdölharze

wobei wir hauptsächlich an die bei der geplanten Bleicherde-Regenerierung anfallenden Erdölharzextrakte dachten, siehe Patentanmeldung Anlage 16.

b) Schieferteere

Auch Extrakte von Schieferteeren zeigten recht brauchbare Naftolen-Wirkung, siehe Patentanmeldung Anlage 17.

c) Kolophoniumöle

Die bei der Destillation von Kolophonium anfallenden Öle wurden ebenfalls durchgeprüft und führten zu Ergebnissen, die zwar nicht dem Naftolen gleichkommen, aber immerhin beachtlich sind, siehe Patentanmeldung Anlage 18.

d) Pechdestillat

In ähnlicher Weise wirkten auch die Komponenten die bei der Destillation von Pech anfallen. Wir haben diesen Gedanken gemäss Anlage 19 zum Patent angemeldet.

e) Kautschuk-Regenerierung

Gemeinschaftlich mit der Metallgesellschaft haben wir uns intensiv mit der Regenerierung von Kautschuk befasst und festgestellt, dass sich die bei der Mineral-

öl-Raffination anfallenden Sulföseifen zur Regenerierung gut eignen, weil sie nicht nur die Eigenschaft haben das Regenerat aufzuschliessen, sondern auch gleichzeitig die noch vorhandenen Gewebeanteile zu zerstören. Siehe Patentanmeldung Anlage 20.

f) Extrakte von Dritten

wurden laufend auf ihre Einsatzmöglichkeit, Qualität und Ausbeute untersucht. Bekanntlich verarbeiten wir heute recht grosse Mengen fremder Extrakte.

g) Füllstoff für Kautschuk

Die Einsatzmöglichkeit gebrauchter Bleicherde als Füllstoff für Gummi hat sich gut entwickelt. Die zurzeit laufenden Betriebsversuche zeigen, dass man mit gebrauchter Bleicherde ungefähr dieselben Resultate erzielt wie mit Bleicherde und 10 % eines Spezial-Weichmachers. Wir haben die Einsatzmöglichkeit von Bleicherde als Füllstoff für 2 Patentanmeldungen gemäss Anlagen 21 und 22 sichergestellt.

h) Allgemeine Patentanmeldungen

Ausserdem haben wir gemeinschaftlich mit der Metallgesellschaft 7 Patente speziellen Inhaltes angemeldet (Siehe Anlagen 22 bis 28).

2) Klöcknerwerke / Flotation

Unsere Zusammenarbeit mit Klöckner war durch die starke Feindeinwirkung auf Köln stark beeinträchtigt. Trotzdem gelang es uns, unsere früher entwickelten Präparate weiter zu verbessern und dieselben in einer Flotations-Grossanlage auf ihre Eignung zu prüfen. Die Versuche zeigten, dass unsere Produkte bezüglich Schäumer- und Trägerwirkung durchaus befriedigen, dass aber die Schäumerwirkung zu stark ist, so dass noch geeignete Schaumdämpfungsmittel gesucht werden müssen, womit wir zurzeit beschäftigt sind. Ein Gemeinschaftspatent wurde angemeldet, siehe Anlage 29.

3) Prof. Hopf / Pharmazeutische Erdölpräparate

Infolge Einziehung von Herrn Prof. Hopf mussten unsere Arbeiten auf dem pharmazeutischen Gebiet bis auf weiteres vertagt werden.

4) Stockhausen / Textil- und Waschindustrie,
Lederhilfsstoff

Die Zusammenarbeit mit der Firma Stockhausen war außerordentlich befriedigend. Das wesentliche über die erzielten Erfolge ist bereits unter dem Kapitel Sulflex festgehalten.

5) Degussa / Gelfett

Die Zusammenarbeit mit der Firma Degussa, mit der wir auf dem Gebiete der Starrschmierherstellung mit Silikagel zusammenarbeiten, verlief befriedigend. Wie bereits erwähnt, gelang es uns, mit dem zurzeit lieferbaren Gel Fette herzustellen und mit gutem Erfolg in die Praxis einzuführen. Patentfähige Ergebnisse der Zusammenarbeit sind in 4 Patenten niedergelegt. Es ist beabsichtigt, die angenehme Zusammenarbeit mit der Degussa auch noch auf andere, beide Partner interessierende Gebiete auszudehnen, worüber vorläufige Unterhaltungen bereits stattfanden.

6) Zellstoff-Fabrik Mannheim Waldhof (Papierleimung)

Mit obiger Firma steht ein Zusammenarbeitsvertrag auf dem gesamten Gebiet der Papierleimung und Papier-Imprägnierung vor dem Abschluss. Da die Zellstoff-Fabrik Mannheim Waldhof zu den grössten Papier-Produzenten Deutschlands gehört, versprechen wir uns aus der Zusammenarbeit für die Zukunft viel Erfolg.

7) Chemisch-technische Gesellschaft /
Firnagral-Spezialprodukte

Mit der Chemisch-technischen Gesellschaft in Leutkirch, die auf dem Gebiet der Faserplattenherstellung und Kunststoffgewinnung ^{über Erfahrungen} verfügt, haben wir einen Zusammenarbeitsvertrag abgeschlossen, wodurch die bereits bestehenden 4 Patente (siehe Anlagen 30-33) in die Gemeinschaft übergangen. Wir hoffen, dass sich die Zusammenarbeit in Zukunft fruchtbar gestaltet.

8) Thieme / Raupenleim

Mit der Firma Thieme arbeiten wir auf dem Gebiete der Fang- und Raupenleimherstellung zusammen. Ein vorhandenes Patent über Fangleim-Herstellung auf Firnagral-Basis ging in die Gemeinschaft ein, weitere Zusatzpatente, sowie in Zukunft noch kommende neue Schutzrechte sollen als gemeinsamer Besitz betrachtet werden.

9) Henkel / Emulgatoren

Mit der Firma Henkel arbeiten wir zurzeit auf dem Gebiet der Emulgatoren-Herstellung auf Basis synthetischer Fettsäuren, insbesondere für wasserlösliche Öle zusammen. Wir beabsichtigen, mit der genannten Firma ähnliche Zusammenarbeits-Abmachungen zu treffen wie mit den oben genannten Firmen.

H. Technische Bearbeitung von Patentanmeldungen

1) Anmeldungen der ZEA

Als Ergebnis der Arbeiten wurden von ZEA 22 Patente angemeldet, davon 8 in Gemeinschaft mit der Metallgesellschaft, 2 in Gemeinschaft mit der Degussa und 1 in Gemeinschaft mit Klöckner.

2) Firmen-Patente

Insgesamt laufen bei der Rhenania zurzeit 145 deutsche und ausländische Patente, darunter 24 Gemeinschaftspatente, für die wir federführend sind.

3) Einsprüche

wurden gegen 12 Patentanmeldungen erhoben.

214

Anlage 1

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von höhersiedenden, insbesondere viskosen Produkten durch Polymerisation niedrigsiedender, flüssiger Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe oder diese enthaltenden Gemische flüssiger Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls unter Zusatz von gasförmigen Olefinen oder solche enthaltenden Gasgemischen mit Aluminiumchlorid, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart von Halogen, insbesondere Chlor, vornimmt.

Anlage 2

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure aus den bei der Schwefelsäureraffination von Mineralölen, Teerölen, usw. anfallenden Säureteeren, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Behandlung gemäss der Hauptanmeldung freiwerdende SO_2 nach vorherigem Trocknen und Vorrreinigung einer Kontaktanlage zuleitet und in konzentrierte Schwefelsäure umwandelt.

Anlage 3

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Schälzmittel für Fasergut, bestehend aus Gemischen von neutralisierten Sulfonierungsprodukten von Mineralölen, die vor der Sulfonierung einer Selektivextraktion unterworfen wurden, einerseits und Feuchthaltemitteln in wässriger Lösung andererseits, gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer klärend wirkender Zusätze.

- 2) Schälzmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Mitverwendung bekannter Schälzmittel.

Anlage 4

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Herstellung von Schmiermitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man hochsiedende, überwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehende Verbindungsgemische, die reich an aktiven, mit konzentrierter Schwefelsäure zur Harzbildung neigenden Verbindungen sind, wie sie durch Destillation von sauren oder neutralisierten Abfallsäuren oder deren organische Anteile, die bei der Raffination von Mineralölen, Teeren, Destillations-, Rückstands-, Extraktions- und Hydrierungsprodukten von Kohle anfallen, zur Erhöhung ihres Schwefelgehaltes mit Schwefel sättigt oder mit einem Schwefelhaloid behandelt.

2) Herstellung von Schmiermitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Ausgangsmaterial vor der Schwefelung durch geeignete Raffination, z.B. mit Schwefelsäure, von unbeständigen Asphaltstoffen befreit.

Anlage 5

Fangleim aus Harz und Ölen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel für die Harze, die bei der Destillation von Säureteer anfallenden, überwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehenden, hochsiedenden Gemische, die reich an mit konzentrierter Schwefelsäure zur Harzbildung neigenden Verbindungen sind, verwendet.

Anlage 6

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von harzartigen Massen vom Typ der Phenol-Formaldehydharze, dadurch gekennzeichnet, dass man anstelle oder als Streckungsmittel für das Phenol Destillationsprodukte der organischen Anteile von Säureteeren / Harzen, wie sie bei der Raffination von Mineralölen anfallen, und die vorwiegend aus ungesättigten, mit konzentrierter Schwefelsäure zur Harzbildung neigenden Kohlenwasserstoffen bestehen, zusetzt.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kondensation der erfindungsgemässen Verbindungsgemische des Phenols **einseln oder im Gemisch** vornimmt.

- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem erfindungsgemässen Verbindungsgemisch die reaktionsfähigen Anteile durch Behandeln mit selektiven Lösungsmitteln, Destillation, Raffination oder andere geeignete Arbeitsweisen anreichert.

Anlage 7

P a t e n t a n s p r u c h

Hilfsmittel für die Lederindustrie, bestehend aus oder
enthaltend Sulfonierungsprodukte von Mineralölen, die
vor der Sulfonierung einer Selektivextraktion unterwor-
fen wurden.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung eines als Leim oder wasserabweisendes Mittel für Faserstoff, wie Papier und Pappe, Textilfäden oder -gewebe, Kunstleder u.ä., während oder nach deren Herstellung, gezeichneten Produktes, dadurch gekennzeichnet, dass vermischt werden etwa 5 bis 30 Gewichtsteile eines verseifbaren Naturharzes z.B. Kolophonium, etwa 95 bis 70 Gewichtsteile mittels selektiver Lösungsmittel für aromatische Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen, deren Fraktionen oder Rückständen extrahierbarer Kohlenwasserstoffe, sowie eine etwa 5 bis 30,-ige wässrige Lösung eines Alkalis, vorzugsweise Kaliumhydroxyde, in einer Menge, die zwischen ungefähr der Hälfte und dem Zweifachen der zur vollständigen Verseifung des Kolophoniums benötigten Quantität liegt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass erst die extrahierbaren Kohlenwasserstoffe, und das Naturharz unter Erwärmen innig vermischt werden und sodann der erhaltenen flüssigen Mischung die Alkalilösung unter Rühren beigegeben wird.
- 3) Verfahren zur Herstellung geleiteter oder wasserabweisender Faserstoffe, wie Papier und Pappe, Textilfäden und -gewebe, Kunstleder u.ä., wobei das nach Anspruch 1 oder 2 erhaltene Produkt, gegebenenfalls mit Wasser verdünnt, angewandt wird.
- 4) Faserstoffe, wie Papier und Pappe, Textilfäden und -gewebe, Kunstleder u.ä., die mit Hilfe des nach Anspruch 1 oder 2 erhaltenen Produktes, während oder nach deren Herstellung, geleimt oder wasserabweisend gemacht sind.

Anlage 9

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von emulgierbaren Ölen in konsistenter Form, dadurch gekennzeichnet, dass man Kohlenwasserstoffe, die etwa 10 - 12 % feste Seifen enthalten, durch Zusatz geringer Mengen von hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, hydrierten Phenolen oder höher molekularen Alkoholen verfestigt.

Anlage 10

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung von synthetischen Schmierölen durch Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu polymerisierende Ausgangsmaterial mit Aluminiumchlorid in Verbindung bringt, das durch Sublimation in Dampfform überführt ist.

- 2) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Aluminiumchlorid in das Ausgangsmaterial unter guter Durchmischung desselben einsublimiert, oder dass man das dampfförmige Sublimat auf der Oberfläche des in starker Turbulenz befindlichen Spaltdestillates einwirken lässt.

- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Aluminiumchloriddampf mit dem dampfförmigen Ausgangsmaterial in innige Berührung bringt.

- 4) Verfahren gemäss Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man dampfförmiges Aluminiumchlorid in ein bereits auspolymerisiertes Ausgangsmaterial einsublimiert und dieses Gemisch anstelle von Aluminiumchlorid für die Polymerisation verwendet.

224

Anlage 11

P a t e n t a n s p r u c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung von Starrschmierem, dadurch gekennzeichnet, dass man Nachlauffettsäuren mit Mengen von 10 - 70 % Natur- oder Synthesewachs, am besten 50%, vermischt und das Gemisch nach Überführung in Aluminiumseifen in Mineralöl verteilt.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Überführung in Aluminiumseifen dadurch vornimmt, dass man das Gemisch zunächst mit Lauge verseift und mit Alaun in Aluminiumseifen umsalzt.

Anlage 12

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Verfahren zur Herstellung von Emulsionen für stabile Öl- in-Wasser-Emulsionen mit salzreichem Wasser, z.B. Seewasser, dadurch gekennzeichnet, dass man als Emulgator Gemische von Mineralöl-Sulfoseifen (Mahagoniseifen) mit solchen Sulfoseifen verwendet, die man aus den bei der Raffination von Mineralölen mit Oleum anfallenden Säureteeren nach Abtrennung der freien Schwefelsäure und Neutralisation mit Alkalien und nachfolgender Reinigung erhält.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsvermittler Extrakte verwendet, die bei der Extraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln erhalten sind.

Anlage 13

Verfahren zur Herstellung von Schmierölen, dadurch gekennzeichnet, dass man fette Öle im Gemisch mit natürlichen oder synthetisch gewonnenen, viskosen Mineralölen, die vorwiegend aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen bestehen, stillen elektrischen Entladungen von hoher Frequenz unterwirft.

Anlage 14

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung konsistenter, transparenter Starrschmieren, dadurch gekennzeichnet, dass man in Mineralöl- oder synthetische Öle als Aerosol gewonnene hochdisperse amorphe Kieselsäure einbringt.
- 2) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die gemäss Anmeldung D 84 511 ICb/12g gewonnene, hochdisperse Kieselsäure verwendet.
- 2) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in die konsistenten Schmierstoffe Zusatzstoffe spezieller Wirkung, wie z.B. Höchstdruckzusätze, Korrosionsschutzzusätze, usw. einbringt.
- 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Öle zu Abdicht- oder anderen Zwecken eindickt.
- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Gele durch geeignete Schutzkolloide stabilisiert und/oder durch Elektrolyt-Zusätze peptisiert.

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung konsistenter, transparenter Starrschmieren gemäss Hauptanmeldung R 114 889 IVd/32σ, dadurch gekennzeichnet, dass man den Anreibungen von Mineral- und /oder Syntheseölen mit hochdispenser, amorpher, als Aerosol gewonnener Kieselsäure geringe Mengen Wasser und/oder solcher organischen Verbindungen aliphatischer oder aromatischer Art zusetzt, die Sauerstoff in Form von Alkohol-, Aldehyd-, Keton-, Carboxyl-, Ester-, Aether- oder Phenolgruppen enthalten.

Anlage 16

P a t e n t a n s p r u c h

Verwendung von Erdölharzen oder Erdölharzbildnern, die aus Mineralölen durch Adsorption an Adsorptionsstoffen, wie z.B. Bleicherde usw. gebunden werden und aus denselben durch Selektivextraktion mit Lösungsmitteln wiedergewonnen werden können als Zusatzstoff zur Herstellung von Mischungen aus Kautschuk oder kautschukartigen Stoffen für die Erzeugung von Gummiwaren.

Anlage 17

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verwendung von schweren; hochmolekularen Auszügen, wie sie durch Extraktion von Torf- oder Schieferteer mit selektiven Lösungsmitteln, wie SO₂, Furfurol, Benzol-SI₂ und Propan erhalten werden, als Weichmachungs- oder Streckmittel für natürlichen und / oder synthetischen Kautschuk, sowie Kunststoffe aller Art.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Fraktion der erfindungsgemässen Auszüge, indem die geeigneten Bestandteile angereichert sind.

Anlage 18

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von für die Erzeugung von Kautschukwaren geeigneten Mischungen aus Kautschuk, bzw. kautschukartigen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Weichmacher Ölgemische zusetzt, wie sie bei der spaltenden Polymerisation von Naturharzen über Katalysatoren und nachfolgender Vakuum-Destillation entstehen.

Anlage 19

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Kautschuk oder kautschukartigen Stoffen für die Erzeugung von Kautschukwaren, Kautschukersatzwaren und Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoffe Verbindungsgemische verwendet, wie sie bei der Destillation und Hydrierung von Pechen aller Art entstehen.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in den Zusatzstoffen die wirksamen Anteile durch Fraktionierung, Raffination oder Behandeln mit selektiven Lösungsmitteln anreichert.

Anlage 20

P a t e n t a n s p r u c h

Verwendung von organischen Sulfonierungsprodukten, wie sie bei der Behandlung von Mineralöl mit konzentrierter Schwefelsäure und / oder Oleum entstehen und die im wesentlichen von der freien Schwefelsäure befreit werden sind, zur Regenerierung von Kautschuk, Kunstkautschuk und Kautschuk-Nachfolgestoffen unter gleichzeitiger Zerstörung der Gewebeteile des zu regenerierenden Materials.

Anlage 21

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Verfahren zur Herstellung eines aktiven Hilfs- und Füllstoffes für die Kunststoff- und Kautschukindustrie, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Raffination von Ölen anfallende Bleicherde durch Behandlung mit Lösungsmittel ganz oder teilweise von anhaftenden und adsorbierten Öl und Harzstoffen befreit und die so \times vorbereitete Bleicherde als Hilfsstoff verwendet.

2) Herstellung und Verwendung einer Bleicherde als Hilfsstoff, die gemäss Anmeldung N 41 450 erhalten wurde.

Anlage 22

Patentanspruch

Verwendung von bei der Raffination von Ölen mineralischer, tierischer oder pflanzlicher Herkunft anfallenden ölhaltigen Bleicherden als aktive weichmachende Füllstoffe in Naturkautschuk- und Kunstkautschukmischungen, wobei zur Erreichung brauchbarer Vulkanisate die Schwefel- und Beschleunigerdosierungen entsprechend erhöht werden.

Anlage 22 a

P a t e n t a n s p r u c h

Verwendung von Einwirkungsprodukten des Schwefels oder Schwefel übertragender Mittel, wie Schwefelchlorür, Antimon- oder Phosphorpentasulfid u.ä. auf bei der Raffination von Mineralölen gewonnene, teilweise ungesättigte und schwefelsäurelösliche Kohlenwasserstoffgemische mit vorzugsweise niedrigen Schwefelgehalten als Zusatzstoffe, Weichmacher, Plastikatoren und Regeneriermittel für Kautschuk und insbesondere für Kunstkautschuk und Kautschukaustauschstoffe.

Anlage 23

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von Zusatzstoffen für Kautschuk und Kunstkautschuk, dadurch gekennzeichnet, dass man die organischen, mehr oder weniger sulfonierten Anteile der bei der Raffination von Mineralölen mit Schwefelsäure anfallenden Abfallsäuren abtrennt, aus denselben durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 200 bis 350° die Sulfogruppen abspaltet, und das so erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch als Zusatzstoff verwendet.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Gewinnung von in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffen aus Abfallsäuren (Säureharzen und Säureteeren) der Mineralölraffination, dadurch gekennzeichnet, dass man aus den Abfallsäuren die freie Schwefelsäure ohne vorherige Neutralisation z.B. durch Behandeln mit Wasser, abscheidet, aus den verbleibenden, teilweise sulfonierten, organischen Anteilen durch längeres Erhitzen auf Temperaturen von 200 bis 350° die Sulfogruppe abspaltet und gegebenenfalls aus dem bitumenartigen Reaktionsgemisch durch Destillation im Vakuum die öligen, in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffe abtrennt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man nur wenig sulfonierten organischen Anteilen ohne vorherige Wärmebehandlung durch Vakuumdestillation in konzentrierter Schwefelsäure lösliche, ölige Kohlenwasserstoffgemische abtrennt.
- 3) Verfahren gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Abfallsäuren, die nur wenig freie Schwefelsäure enthalten, mit Stoffen, die einen hohen Gehalt an Aromaten oder an mit Schwefelsäure zur Harzbildung neigenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten, wie sie durch Ausziehen von Mineralöl, z.B. Schmierölfractionen, mit flüssigem Schwefeldioxyd oder ähnlich wirkenden Lösungsmitteln erhalten werden, einer Temperaturbehandlung von 200 bis 350° unterwirft und das zurückbleibende Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Kautschuk- und Kunst-
kautschukmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass
man als Zusatzstoffe in konzentrierter Schwefel-
saure lösliche Verbindungsgemische oder Teile da-
von verwendet, die man durch Zersetzung der teer-
artigen Rückstände mit Wasser oder Alkalien er-
hält, die bei der Polymerisation von ungesättigten,
flüssigen oder gasförmigen, organischen Verbindun-
gen zu mineralölartigen Produkten in Anwesenheit
von kondensierend wirkenden anorganischen Halogen-
verbindungen anfallen.

Patentansprüche

1) Verwendung von zumindest teilweise ungesättigten und schwefelsäurelöslichen Kohlenwasserstoffen bzw. Gemischen solcher, wie sie bei der Aufarbeitung flüssiger oder fester Brennstoffe erhalten werden, als Plastikatoren, Elastikatoren, Weichmacher, Regenerier- und Streckmittel bei solchen Kautschukaustauschstoffen, die durch Polymerisation von aus flüssigen Brennstoffen durch dehydrierende Behandlung, z.B. Crackung, gewonnenen, im wesentlichen einfachen Olefinen mit geringen Mengen Diolen hergestellt worden sind.

2) Verwendung von zumindest teilweise ungesättigten und schwefelsäurelöslichen Kohlenwasserstoffen bzw. Gemischen solcher, wie sie bei der Aufarbeitung flüssiger oder fester Brennstoffe erhalten werden, als Plastikatoren, Elastikatoren, Weichmacher, Regenerier- und Streckmittel bei solchen Kautschukaustauschstoffen, die durch Polymerisation von Butylenen und geringen Mengen Diolen, wie sie bei der dehydrierenden Behandlung, z.B. Crackung von Erdölen und äquivalenten Stoffen erhalten werden, hergestellt worden sind.

3) Verwendung von solchen Kohlenwasserstoffen bzw. Gemischen solcher gemäss Anspruch 1 und 2, die als Abfallprodukte bei der Raffination von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln oder mit Schwefelsäure nach deren Abtrennung durch Neutralisation, Hydrolyse und/oder Destillation anfallen.

Anlage 27

Patentansprüche

1) Verfahren zur Herstellung faktisähnlicher Produkte, dadurch gekennzeichnet, dass Gemische von pflanzlichen Ölen und zum mindesten teilweise ungesättigten und in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffgemische, wie sie bei der Aufarbeitung flüssiger oder fester Brennstoffe anfallen, einer Schwefelung unterzogen werden.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Pflanzlichen Öle und der teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffgemische einer Einwirkung von elementarem Schwefel gemäss der Herstellung von dunklem Faktis unterzogen wird.

3 weitere Ansprüche

Anlage 28

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Regenerierung von Altmaterialien, die aus Kautschuk kautschukartigen Stoffen und Kunststoffen bestehen oder diese enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die vorzugsweise feingemahlene Abfälle mit einer Emulsion eines Weichmachers und gegebenenfalls sonstiger Hilfsstoffe, z.B. Regeneriermittel, vermischt, zwecks Regenerierung nach üblichen Methoden z.B. in Heissdampf erhitzt werden, worauf eine homogenisierung, ect. wie üblich erfolgt.

2) Regenerierung von Altmaterialien gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch eines Weichmachers bzw. Plastikers mit einem chemischen Abbaumittel, z.B. Hydrazinen oder aromatischen Sulphydraten, z.B. Naphtalinsulphydrat verwendet wird.

2 weitere Ansprüche

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung eines Flotationsmittels, insbesondere für die Schwimmaufbereitung von oxydischen Mineralien, z.B. Flusspat, dadurch gekennzeichnet, dass Mahagoniseife zu einer Sulfonsäure verseift wird.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Mahagoniseife mit verdünnter Schwefelsäure und der Wärme behandelt und nach der Behandlung die überschüssige Schwefelsäure abtrennt.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von zähelastischen bis plastisch-harten Harzkörpern aus Erdöldestillationsprodukten wie Verbindungsgemischen aus aromatischen und ungesättigten Verbindungen, die in Schwefelsäure weitgehend löslich sind, oder die mit konzentrierter Schwefelsäure zur Harzbildung neigen und die man erhält durch selektive Extraktion von Mineralölen mit Lösungsmitteln wie SO_2 , Furfurol usw., dadurch gekennzeichnet, dass aus den Erdölprodukten die löslichen Bestandteilen in Äthanol, Butanol, Eisessig, Δ

Δ Dichlorhydrin oder Acetaldehyd herausgenommen und bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise zwischen etwa 150 - 250° zu den gewünschten Produkten polymerisiert werden.

P a t e n t a n s p r u c h e

1) Verfahren zur Herstellung von zäh-elastischen bis plastisch harten Harzkörpern aus Erdöl-Destillationsprodukten wie Firnagral (eingetragenes Warenzeichen) nach Hauptpatent Nr. (Anm.Z 24 966 IVc/39c), dadurch gekennzeichnet, dass aus den Erdölprodukten die löslichen Bestandteile in Äthanol, Butanol, Eisessig, Alpha-Alpha-Dychlorhydrin oder Acetaldehyd, wie im Hauptpatent beschrieben, mit mehrwertigen Alkoholen und mehrwertigen Säuren, welche Doppelbindungen enthalten, vereinigt und erhitzt werden, vorzugsweise auf eine Temperatur von 100 - 200°.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Phtalsäure und Glycerin zugegeben werden und erhitzt wird vorzugsweise auf eine Temperatur von 120 - 200°.

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung trocknender Öle und zähelastischer Produkte, dadurch gekennzeichnet, dass Erdöldestillationsprodukte mit einem spezifischen Gewicht von 1,05 - 1,20, natürlichen oder synthetischen Ursprungs, die noch Doppelbindungen tragen und sich durch Trocknungsfähigkeit mit Sikkativen auszeichnen, mit Schwefel oder schwefelabgebenden, oder organischen, schwefeltragenden Verbindungen die noch Restvalenzen tragen, zu viscosen bis zähelastischen Produkten bei einer Temperatur zwischen 100 - 180° verarbeitet werden.

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von Harzkörpern aus Erdöldestillationsprodukten wie Firnagral, einerseits (eingetragenes Warenzeichen), und Kondensationsprodukten des Phenols, Kresols oder Xylenols, oder Mischungen dieser Bestandteile mit Formaldehyd, welche zu ihrer Kondensation pro Mol nicht mehr als 0,6 Mol Formaldehyd mit einem sauren Katalysator erhielten, andererseits, unter Zugabe von soviel Koloophonium, dass es mindest die Hälfte des anzuwendenden phenolischen Kondensationsproduktes beträgt, bei einer Temperatur von 150 - 200°.