

3996-30/301 *et al*

Tätigkeitsbericht

Z E A 1941

43

Eigentum der Ph - ania-Ossag  
Mineralöwerke A.G.

249

**Geheim**

Tätigkeitsbericht

Z E A 1941

Prof.Z/M

Von Z E A wurden im Jahre 1941 die gemäss nachfolgender Disposition nach Zweck und Inhalt kurz referierten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durchgeführt. Die Versuchsergebnisse der einzelnen Untersuchungen wurden - wie üblich - in ausführlichen und für die vorliegende Zusammenfassung infolgedessen zu umfangreichen Berichten niedergelegt. Wir begnügen uns deshalb in dem nachfolgenden Rechenschaftsbericht damit, nur kurze Auszüge der wesentlichen Untersuchungsergebnisse zu bringen, die den Fortgang und derzeitigen Stand unserer Entwicklungsarbeiten kennzeichnen. Soweit die Untersuchungsergebnisse zu Patentanmeldungen geführt haben, dienen diese als Referat.

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

Auch im Jahre 1941 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 abgeschlossenen Entwicklungsarbeiten erneut aufzunehmen und auf das nunmehr zur Verfügung stehende Ausgangsmaterial abzustimmen.

Das im Jahre 1940 neu hinzugekommene Arbeitsgebiet der Synthese von Schmierölen durch Spaltung von Paraffinen und Polymerisation der dabei anfallenden Spaltdestillate wurde mit besonderer Sorgfalt ausgebaut. Insbesondere widmeten wir dem Studium der Hartparaffine und ihren Eigenschaften, sowie der gesamten Frage der Entparaffinierung von Ölen, besondere Aufmerksamkeit. Die Inbetriebnahme der semitechnischen Anlage zur Spaltung von Paraffin

fin und Polymerisation der Spaltdestillate, insbesondere deren Abstimmung auf unsere Betriebsanlage erfordert - abgesehen von der Lösung vieler rein apparate- und maschinentechnischer Fragen - umfangreiche Laborarbeit. Dasselbe gilt von der in Bau befindlichen semitechnischen Entparaffinierungsanlage mit Benzol-SO<sub>2</sub>, die demnächst in Betrieb genommen wird.

Im Jahre 1941 arbeiteten wir an der Inbetriebsetzung der neu errichteten Extraktionsanlage für ölhaltige Bleicherde auf dem Werk Grasbrook mit und führten eingehende auf diese Anlage und der darin zu verarbeitenden Ausgangsmaterialien zugeschnittene Untersuchungen durch.

Auch im Jahre 1941 waren alle ZEA-Arbeiten durch Mangel an Arbeitskräften und Beschaffungsschwierigkeiten von Materialien besonders erschwert.

Besondere Aufmerksamkeit erforderte die Bearbeitung und technische Verteidigung der laufenden und neu angemeldeten Patente. Intensiv widmeten wir uns der sich weiterhin gut anlassenden Gemeinschaftsarbeit mit dritten Firmen.



Übersicht über die bearbeiteten Probleme:

	<u>Seite:</u>
<u>A. Synthese von Schmierölen</u>	7
Stand der Entwicklung und Ausblick	"
<u>I. Laborarbeiten</u>	9
a) Paraffin	"
1) Analyse und Struktur	"
2) Destillation	10
3) Entparaffinierung	11
a) Einfluss d. Lösungsmittelzusammensetzung	"
b) Filtrationsbeschleuniger	12
4) Paraffingatsch aus edeleanusierten Ölen	13
b) <u>Spaltung von Paraffin</u>	15
1) Einfluss des Ölgehaltes	"
2) Einfluss der Struktur	16
3) Einfluss des Siedeverhaltes	"
4) Einfluss von Ringkohlenwasserstoffen	"
5) Einfluss der Spaltapparatur	17
6) Einfluss der Verweilzeit	"
c) <u>Spaltdestillate</u>	18
1) Analyse	"
2) Entfernung der Ringkohlenwasserstoffe	20
d) Spaltgaszusammensetzung und Polymerisation	21
e) Polymerisation von Spaltdestillaten	22
1) Reaktionsmechanismus	"
a) Einfluss von Temperatur und Reaktionsdauer	23
b) Einfluss der Aluminiumchloridmenge	25
c) Aktivierung der Polymerisation	"
d) Aluminiumchloridverteilung	27
e) Aluminiumchloriddampfpolymerisation	"

2) Aufarbeitung der Seitenprodukte	28
a) Sludgeöl	"
b) Sludgeersetzung	29
3) Raffination des Polymerisates	30
a) Vergleich von Trocken- und Kontaktraffinat	"
b) Schwefelsäurebehandlung	"
c) Regenerierung gebrauchter Syntheseöle	31
4) Reinpolymerisat	"
<u>B. Verwertung von Seitenprodukten</u>	34
Stand der Entwicklung und Ausblick	"
<u>I. Abfallsäuren</u>	37
a) Verbrennung	"
1. auf Wgr.	"
2. auf Whr.	"
b) Aufspaltung durch Hydrolyse (eigenes Verfahren)	38
1. Säureharze	"
2. Säureteere	39
c) Aufspaltung nach dem Pape-Verfahren	"
d) Spezielle Verfahren	40
1. Rückgewinnung und Konzentration der Schwefelsäure	"
2. Verwertung der organischen Anteile aus Säureteer	"
a) Sulföseife A	41
b) Polymerisation zu Bitumen	"
c) Ichtyolartige Verbindungen	"
d) Schädlingsbekämpfung	"
e) Saures Ziehöl	"
f) Tarnfarben	42
g) Druckfarben	"
h) Flotationsmittel	"
i) Destillation auf Öle	"

3. Verwertung der organischen Anteile aus Säureharz	43
a) Destillation auf Öle	"
b) Kittbinder	44
c) Gummiindustrie	"
d) Druckfarben	45
e) Polymerisation zu Bitumen	"
f) Fangleim	"
g) Holzkonservierung	"

II. Lubex

1. Leichter Lubex	46
a) Bohröl	"
b) Brandlöschmittel (Magnexin)	"
c) Gummiindustrie	"
d) Harzlösevermögen	47
e) Imprägnierung	"
f) Lederfett	"
2. Schwerer Lubex	48
a) Lacke und Anstriche	"
b) Druckfarben	"
c) Kittbinder	"
d) Papierleimung	"
3. Lubex für Schmierzwecke	49

III. Bleicherde

1. Extraktion	50
2. Regenerierung	"
3. Verwertungsmöglichkeit der entölten Bleicherde	51
a) für Gummi	"
b) für Kitte	52
c) für Zement	"
4. Erdölharze	"

<u>C. Schmieröl-Allgemein</u>		53
1) Emulsion		"
2) Torpedo-Öle		"
3) Hochdruckschmiermittel		"
4) Voltol		"
5) Schlammträger		55
6) Starrschmierer		"
7) Chromatographische Raffination		56
<u>D. Bitumen</u>		60
a) Säurharzpeche		"
b) Blasen		"
<u>E. Analyse</u>		61
1) Hochvakuumdestillation		"
2) Chromatographie		"
3) Gasanalyse		63
<u>F. Zusammenarbeit mit dritten Firmen</u>		64
1) M.G./ Gummiindustrie		"
a) Säureharzdestillation		"
b) Sludgeöl		"
c) Extrakte von Dritten		"
d) Naphthensäure		"
e) Naftolen-Butyl-Kautschuk		65
f) Naftolen-Faktis		"
g) Schwefel-Naftolen		"
2) Klöcknerwerke / Flotation		"
3) Prof. Hopf / Pharmazeutische Erdöl-Produkte		66
4) Stockhausen / Textil- u. Lederhilfstoffe		"
5) Degussa / Gelfett		"
<u>G. Technische Bearbeitung v. Patentanmeldungen</u>		
1) Anmeldungen der ZEA		67
2) Firmenpatente		"
3) Einsprüche		"

## A. Synthese von Schmierölen

### Stand der Entwicklung und Ausblick

Die im Jahre 1940 begonnenen Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Schmierölsynthese mussten im vergangenen Jahr - um die für eine betriebsmässige Herstellung einwandfreier und konkurrenzfähiger Schmieröle erforderlichen Grundlagen zu schaffen - mit besonders starkem Einsatz bearbeitet werden. Interessante, aber weniger vordringliche Arbeiten auf anderen Gebieten mussten deshalb zurückgestellt werden.

- Es galt nicht nur, die Arbeitsbedingungen festzulegen unter denen in unserer Betriebsanlage anstelle des geplanten Motorenöles (Viskosität von ca. 12 E/50°) ein Brightstock (50 E/50°) hergestellt werden konnte, sondern es mussten auch noch - neben einer ganzen Anzahl von Fragen, die sich bei der Inbetriebnahme ergeben hatten - feste Grundlagen für die prinzipielle Arbeitsweise beim Spalten, Polymerisieren, Raffinieren und Konzentrieren der Syntheseöle geschaffen werden. Daneben wechselte die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials dauernd, so dass auch in dieser Beziehung eine laufende Überholung der Betriebs- und Laboratoriumsergebnisse erforderlich war. Gatsche dritter Firmen, die als Ausgangsmaterial infrage kamen, machten viele Eignungsprüfungen und Analysen erforderlich.

Selbstverständlich waren wir neben diesen grundsätzlichen Arbeiten auch bemüht, die Weiterentwicklung der Schmierölsynthese über den derzeitigen Stand der Technik hinaus zu fördern und experimentell in ihrer Grundlage sicherzustellen.

Neue, technisch wertvolle und aussichtsreiche Gesichtspunkte fanden in 8 Patentanmeldungen ihren Niederschlag.

Mit grosser Befriedigung können wir aus Unterhaltungen mit den Syntheseöl-Sachbearbeitern der I.G.-Farbenindustrie feststellen, dass es uns nicht nur gelang, in der kurzen Zeit den dortigen Stand der Erkenntnisse zu erreichen, sondern zu überholen und aufgrund von Patentanmeldungen als unseren Besitzstand sicherzustellen. Wir sind dadurch in der Lage, ein kommerziell wertvolles Pari-Verhältnis für den geplanten Erfahrungsaustausch und die zukünftige Zusammenarbeit zu schaffen.

## I. Laboratoriumsarbeiten

Unsere schon bei der Übernahme der Schmierölsynthese vorgenommene Unterteilung des Arbeitspensums in 3 Abteilungen, von denen sich eine lediglich mit der Gewinnung von Paraffin und seinen Eigenschaften als Ausgangsstoff, die andere mit der Spaltung von festen Paraffin-Kohlenwasserstoffen und die dritte mit der Polymerisation der Spaltprodukte zu Syntheseölen, deren Raffination, Analyse und Eignungsprüfung beschäftigte, hat sich ausserordentlich bewährt.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden in 22 ausführlichen Sonderberichten niedergelegt.

### a) Paraffin

#### 1) Struktur und Analyse

Nachdem wir bereits früher die Begriffe "ölfreies Paraffin" und "paraffinfreies Öl" klar definiert und einheitlich gekennzeichnet hatten, haben wir uns noch weiterhin mit den Zusammenhängen zwischen Viskosität und Paraffingehalt eines Öles beschäftigt und die früher für den Betrieb bereits ausgearbeiteten Kurven, aus denen der Zusammenhang zwischen Viskosität der paraffinhaltigen Destillate und der paraffinfreien Filtrate eindeutig ersichtlich ist, verfeinert.

Eingehend haben wir uns auch mit der Watermanalyse von Paraffinen beschäftigt und versucht festzulegen, inwieweit die Watermanalyse für reine und ölhaltige Paraffine zu brauchbaren Ergebnissen führt. Es gelang uns bisher nicht, diese Frage eindeutig zu klären. Die hierzu erforderliche, umfangreiche theoretische und experimentelle Kleinarbeit ist so gross, dass wir uns entschlossen, einen Teil der wichtigen und interessanten Fragenbausteine als Bearbeitungsthema für das Amsterdamer Laboratorium vorzusehen.

Dies umsomehr, weil die Nachprüfung der erforderlichen Zusammenhänge nicht nur uns allein interessieren, sondern allgemein für die Erdölchemie von grundlegender Bedeutung sind. Mit der Messung analytischer Kennzahlen wie Mol.-Gewicht, Anilinpunkt, Brechungsindex usw. haben wir uns eingehend beschäftigt.

Wir haben uns auch eingehend mit der Struktur der Verbindungen, aus denen sich ein Paraffingatsch zusammensetzt, befasst und sind bemüht, eine Methode zu finden, um n-Paraffine, Isoparaffine sowie Ringparaffine qualitativ und quantitativ zu unterscheiden. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, aber aussichtsreich. Es wird dann möglich sein, eine weit differenziertere Bewertung von Gatschen verschiedener Herkunft aufzustellen und viele auf ungenügender Kennzeichnung des Ausgangsmaterial beruhende Unklarheiten aususchalten.

2. Destillation von Hartparaffin

Der Siedepunkt von Paraffingatschen ist von großer bedeutung, weil davon die Rückstandsmengen bei der Verdampfung des Ausgangsmaterials abhängen. In einer speziell dafür ausgearbeiteten Hochvakuumapparat-ur ist es nunmehr gelungen, bei einem Vakuum von 0,01 mm selbst hochsiedende Paraffingatsche unzer- setzt zu destillieren und Siedekurven aufzustellen. Aus diesen Kurven kann man für den Betrieb rück- schliessen, wie sich Mischgatsche aus dünnen und dicken Ölen, die als Ausgangsmaterial in unseren Betrieb eingesetzt werden, verhalten werden und mit welchen Rückstandsmengen bei den Temperaturen, die für die Verdampfung im Betrieb angewendet werden können, entstehen werden. Die Destillation gestat- tet so, von jedem Gatsch die bei der Spaltung zu erwartende Rückstandsmenge vorauszubestimmen, was insbesondere bei Anwendung fremder Gatsche für die Syntheseanlage von grosser Bedeutung ist.



## 2) Entparaffinierung

260

### a. Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung

Der Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung bei der Entparaffinierung von Schmieröl mit Benzin-Aceton-Toluol haben wir eingehend studiert, weil die Lösung dieser Frage für die Kapazitätsausnutzung unserer Entparaffinierungsanlage von grosser Bedeutung ist. Wir haben dabei gefunden:

- 1) Zur Aufstellung der Kurven dürfen nur reine wasserfreie Lösungsmittel verwendet werden.
- 2) Die Entmischungskurven setzen sich aus 2 Kurvenästen zusammen, von denen der eine durch Auskristallisieren von Benzol, der andere durch Ausscheidung des Öles aus dem Lösungsmittel (Entmischung) bedingt wird.
- 3) Die Kurven durchlaufen in ihrem Schnittpunkt ein Minimum, das für den zugehörigen Acetongehalt bezüglich Benzol-Kristallisation und Entmischung jeweils die äusserste Grenze darstellt.
- 4) Die angewandte Menge des Lösungsmittels ist auf den Verlauf der Kurven von geringem Einfluss, wesentlich hingegen ist das angewandte Verhältnis Benzol-Toluol.
- 5) Der Zusatz von Aceton drückt den Kristallisationspunkt Benzol-Toluol herab, bei Zusatz von Öl erfolgt ebenfalls eine Depression, die jedoch - in Abhängigkeit von der Ölqualität - von der Kristallisation von der Entmischung der Lösung abgelöst wird.
- 6) Die Lage des Entmischungastes der Kurven ist von der Zusammensetzung und Molekülgrösse der Öle abhängig. Je höher der Gehalt an paraffinisch gebundenen C-Atomen und das mittlere Molekularge-

wicht ist, desto höher liegt die Entmischungstemperatur.

7) Bei Destillaten aus Paraffinfreien Rohölen setzen sich die Kurven aus 2 geraden Ästen, die sich etwa in einem rechten Winkel schneiden, zusammen. Bei Destillaten aus paraffinhaltigen Rohölen zeigen die Kurven demgegenüber einen flachen nicht linearen Verlauf.

8) Als Folgerung für den Betrieb wird die günstigste Lösungsmittelzusammensetzung festgelegt.

Obige Versuchsergebnisse haben wir durch Betriebsversuche zu bestätigen versucht. Infolge von zu Beginn des Jahres noch vorhandenen apparativen Schwierigkeiten, ergaben die Versuchsergebnisse kein einwandfreies Bild. Es ist beabsichtigt, die Betriebsversuche - nachdem nunmehr apparative Schwierigkeiten der Betriebsanlage überwunden sind, zu wiederholen.

#### b. Filtrationsbeschleuniger

Die Leistung unserer Entparaffinierungsanlage ist stark von der Filtrationsgeschwindigkeit des ausgeschiedenen Paraffins abhängig. Wir haben deshalb eingehend geprüft, wie man - durch Zusatz wirksamer Dopes - die Filtration beschleunigen kann. Es wurde gefunden:

1. Von den untersuchten Substanzen erwiesen sich neben Krackrückständen bestimmte Destillationsrückstände von Mineralölen (Bitumen) besonders wirksam. So wurde z.B. durch Zusatz von 0,5 % HVB (auf die Ölmenge berechnet) eine Beschleunigung der Filtrationsgeschwindigkeit um das 2-3 fache unter gleichzeitiger Senkung des Ölgehaltes des Paraffins von 50 auf 20 % erzielt.

2) Im Gegensatz zu Versuchen ohne Zusatz nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit durch die Filtrationsdopes mit Herabsetzung der Lösungsmittelkonzentration zu. Der Öl-

gehalt des Paraffins steigt dabei zwar an, liegt aber immer unter der Höhe, die man bei der Entparaffinierung ohne Filtrationsbeschleuniger selbst mit hoher Lösungsmittelkonzentration erzielt.

3) Zur Ermittlung der Wirkungsweise bitumenartiger Zusätze wurden dieselben in ihre Komponenten (Maltene und Asfaltene) zerlegt. Dabei ergab sich bei verschiedenen Bitumensorten, dass als die wirksamen Bestandteile nur die Asfaltene anzusehen sind. Die Maltene sind ohne Wirkung.

4) Der Dope-Zusatz kann zum Lösungsmittel oder zu dem zu entparaffinierenden Öl erfolgen.

5) Der Dope-Zusatz geht praktisch restlos in den Paraffingatsch über. Die Öle werden infolgedessen in ihrer Raffinierbarkeit nicht beeinflusst.

6) Ein Zusammenhang zwischen Filtrationsbeschleunigung und Stockpunktserniedrigung wurde festgestellt.

7) Bei allen Versuchen erfolgt die Abkühlung ohne Rühren. Über die Wirksamkeit der Filtrationsbeschleuniger unter Rühren wird getrennt berichtet.

Obige Versuchsergebnisse haben wir durch Betriebsversuche zu bestätigen versucht. Infolge von zu Beginn des Jahres noch vorhandenen apparativen Schwierigkeiten ergaben die Versuchsergebnisse kein einwandfreies Bild. Es ist beabsichtigt, die Betriebsversuche - nachdem nunmehr apparative Schwierigkeiten der Betriebsanlage überwunden sind - zu wiederholen.

#### 4) Paraffingatsch aus edeleanusierten Ölen

Zur Eignungsprüfung des in Zukunft aus edeleanusierten Ölen kommenden Paraffingatsches, haben wir verschiedene edeleanusierte Gatsche der semitechnischen Versuchsanlage untersucht, analytisch gekennzeichnet und einer Watermananalyse unterworfen.

Dabei ergab sich, dass auch Paraffingatsche aus edelcanusierten Ölen der Forderung eines niedrigen Ringkohlenwasserstoffgehaltes nicht entsprechen, weil durch die Edeleanusierung nur die Aromaten, nicht aber auch die Naphten-Kohlenwasserstoffe entfernt werden. Ölhaltige Gatsche aus edeleanu-sierten Ölen zeigen daher eine nur unzureichende Verminderung des in Ringbindung vorliegenden Kohlenstoffgehaltes.

---

## b) Spaltung von Paraffinen

### 1) Einfluss des Ölgehaltes

Wir hatten schon früher durch Versuche in unserer Laboratoriums-Spaltanlage festgestellt, dass man weit günstiger Resultate bezüglich Ausbeute und Qualität der Spaltdestillate erzielt, wenn man den Ölgehalt des Ausgangsparaffingatsches soweit herunterdrückt, dass der G halt an C-Atomen in naphtenischer und aromatischer Bindung unter 5 % liegt. Das Ausgangsmaterial verhält sich dann nicht nur günstiger beim Spaltungsvorgang, d.h. es treten wesentlich geringere Koksabscheidungen ein, sondern auch die aus den Spaltprodukten polymerisierten Öle zeigen weit günstiger Eigenschaften.

Diese früher nur laboratoriumsmässig gemachten Feststellungen haben wir durch semitechnische Ergebnisse unserer semitechnischen Spaltanlage vollauf bestätigen können. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass man durch Entfernung der Aromaten zwar eine Verbesserung erzielt, dass aber die naphtenischen Kohlenwasserstoffe, die durch die SO<sub>2</sub>-Behandlung nicht entfernt werden, noch stören, so dass die Gatsche aus edeleanisierten Ölen nur eine geringe Verbesserung der Spaltdestillate bringen. Zur Gewinnung von geeigneten Gatschen muss also nach wie vor ein möglichst geringer Ölgehalt angestrebt werden.

Inzwischen ist es im Laufe des Jahres 1941 gelungen, in der Betriebs-Entparaffinierungsanlage den Ölgehalt der Gatsche weitgehend herunterzudrücken. In Übereinstimmung mit unseren semitechnischen Versuchsergebnissen wurde auch im Betrieb bei der Polymerisation der aus solchen Gatschen gewonnenen Spaltdestillate eine entsprechende Verbesserung der Qualität der Syntheseöle erzielt.

Bezüglich des Einflusses des Ausgangsmaterials war auch zu prüfen, wie die sich betriebsmässig als Spaltungsausgangsmaterial eingesetzten Mischgatsche verhalten (aus Spi.Öl, l.Ma.Öl, schw.Ma.Öl und Zyl.Öl) und die z.Z. noch einen Ölgehalt von 15 - 25 % aufweisen. Wir haben solche Mischgatsche laufend analysiert und durch Versuchspolymerisationen gekennzeichnet.

### 2) Einfluss der Struktur

Durch Spaltung von reinen und Mischgatschen von verschiedenem Molekulargewicht in der semitechnischen Anlage studierten wir deren Verhalten bei der Spaltung und bei der Polymerisation und konnten feststellen, dass die Molekülgrösse des zur Spaltung verwendeten Ausgangsmaterial von sehr entscheidendem Einfluss auf die Viskosität des Syntheseöles ist. Niedermolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe geben wesentlich dünnflüssigere Öle als hochmolekulare Paraffine. Die Herkunft, Zusammensetzung und der Gehalt an Ringkohlenwasserstoffen beeinflusst diese Regel nicht. Der technisch eingesetzten Höhe des Molekulargewichts eines Ausgangsmaterials sind jedoch durch dessen mit steigendem Molekulargewicht zunehmenden Siedepunkt von seiten der Verdampfbarkeit bestimmte Grenzen gesetzt.

### 3) Einfluss des Siedeverhaltens

Der grosse Einfluss des Siedeverhaltens auf die Verdampfbarkeit und Rückstandsmenge wurde semitechnisch festgelegt und die Voraussagen aus unserer neu entwickelten Paraffin-Siedeanalyse bestätigt.

### 4) Einfluss der Ringkohlenwasserstoffe

Wir haben bereits erwähnt, dass der Gehalt des Ausgangsmaterials an Ringkohlenwasserstoffen die Spaltung ausserordentlich beeinflusst. Je ringärmer das Ausgangsmaterial, desto besser ist der Viskositätsindex, Conradsontest, sowie die übrigen Kennzahlen ei-

nes Syntheseöles und desto niedriger liegt dessen spezifisches Gewicht im Verhältnis zur Viskosität.

Der Einfluss des Gehaltes an Ringkohlenwasserstoffen eines Gatsches und die dadurch bedingte Aktivität eines Spaltdestillates kommt augenfällig in einem spontanen Freiwerden der Reaktionswärme zum Ausdruck. So muss man z.B. bei einem Spaltdestillate aus einem ringreichen Gatsch, die für eine Polymerisation bei 95° erforderliche Wärmemenge durch Heizung zuführen, während bei ringarmen Gatschen der Temperaturanstieg durch Kühlung gedämpft werden muss.

### 5) Einfluss der Spalttemperatur

Labormässig und in der semitechnischen Anlage haben wir eingehend den Einfluss der Spalttemperatur auf die Spaltungsreaktion untersucht und dabei festgestellt, dass die Viskosität der aus Spaltdestillaten zu erreichenden Polymerisate stark abhängig ist von der Spalttemperatur. Je höher die Spalttemperatur liegt, desto viskosere Polymerisate lassen sich aus den Spaltdestillaten herstellen. Diese Regel trifft für Gatsche jeden Molekulargewichtes, mit hohem und niedrigem Gehalt an Ringkohlenwasserstoffen zu. Die Höhe der Spalttemperatur ist - mit Rücksicht auf die Spaltdestillatausbeute - durch die bei steigender Spalttemperatur stark zunehmende Spaltgasbildung scharf begrenzt und für jedes Ausgangsmaterial spezifisch. Da wir im Betrieb Mischgatsche verwenden, ist es nicht möglich, die für die einzelnen Komponenten optimale Spalttemperatur auszunützen, durch einen Kompromiss muss jeweils das Optimum experimentell ermittelt werden.

### 6) Einfluss der Verweilzeit

Anhand der Untersuchungen im Laboratorium und in der semitechnischen Apparatur legten wir den grossen Einfluss der Verweilzeit auf die Spaltungsreaktion fest, wobei wir die Verweilzeit einmal durch Verkleinerung

der Reaktionsräume, das andere Mal durch Variierung des Dampfzusatzes änderten. Von der Verweilzeit ist auch die Gasbildung stark abhängig. Auch das Optimum der Verweilzeit ist stark von der Struktur des eingesetzten Gatsches abhängig. Für Mischgatsche muss das Optimum zwischen Spalttemperatur und Verweilzeit jeweils experimentell ermittelt werden.

c) Spaltdestillate

1) Analyse

Bekanntlich geben die heute zur Verfügung stehenden analytischen Kennzahlen von Spaltdestillaten ein nur unvollkommenes Bild über ihr Verhalten bei der Polymerisation, so dass man hierfür lediglich auf die Ergebnisse einer Versuchspolymerisation angewiesen ist. Das analytische Ziel muss es sein, in Spaltdestillaten neben Aromaten und Naphtenen auch  $\alpha$ , sowie  $\beta$  und  $\gamma$  Olefine neben Di-Olefinen zu unterscheiden.

Wir haben inzwischen versucht, uns durch die Waterman-Analyse ein Bild über den Gehalt eines Spaltdestillates an Paraffinkohlenwasserstoffen zu machen, indem wir die über  $150^{\circ}$  siedenden Anteile hydrierten und darin nach dem Waterman-Prinzip die Paraffinkohlenwasserstoffe bestimmten. Dabei haben wir festgestellt:

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 Naphtenen und Aromaten ist im Vergleich hierzu nur gering.

2) Unterteilt man ein Spaltdestillat in Anteile, die unter und über  $150^{\circ}$  siedend, so ist der Wasserstoffbedarf der unter  $150^{\circ}$  siedenden Anteile - bedingt durch die höhere Bromzahl - grösser als der der über  $150^{\circ}$  siedenden Bestandteile.



3) Bestimmt man in den über  $150^{\circ}$  siedenden Anteilen eines Spaltdestillates den Kohlenstoffgehalt in paraffinischer Bindung nach dem Prinzip der Watermananalyse, findet man zwischen temperaturempfindlichen und temperaturunempfindlichen Spaltdestillaten praktisch keine Unterschiede. Das unterschiedliche Verhalten dieser Ausgangsstoffe bei der Polymerisation ist also nicht auf Mengenunterschiede an Paraffinkohlenstoff zurückzuführen, sondern auf dessen Konstitution sowie auf die noch im Spaltdestillat befindlichen Aromaten und Naphtene.

4) Entfernt man aus einem Spaltdestillat die Aromaten durch  $\text{SO}_2$ -Behandlung, wird dessen Gehalt an Kohlenstoff in paraffinischer Bindung von z.B. 76,5 % auf 91 % angereichert.

5) Bei der Polymerisation eines aromatenfreien Spaltdestillates bei  $95^{\circ}$  werden durch Cyklisierungsreaktion ca. 3 % Ringkohlenwasserstoffe neu gebildet.

Gemeinschaftlich mit Prof. Goubeau von der Universität Göttingen untersuchen wir die Spaltdestillate nach dem Raman-Prinzip. Gemeinsam mit dem Amsterdamer Labor prüfen wir eine Oxydationsmethode mit Peressigsäure.

In umfangreichen Untersuchungen konnten wir feststellen, dass die Dienmethode zur Bestimmung konjugierter Doppelbindungen für Spaltdestillate keine scharf umgrenzten Anhaltspunkte für ihr Verhalten bei der Polymerisation gibt.

## 2) Entfernung der Ringkohlenwasserstoffe

Wir haben festgestellt, dass man aus Spaltdestillaten durch Edeleanisierung die Ringkohlenwasserstoffe weitgehend entfernen kann. Inwieweit auch andere ungesättigte Paraffin-Kohlenwasserstoffe in  $\text{SO}_2$  gelöst werden, ist Untersuchungen, die wir gemeinschaftlich mit dem Amsterdamer-Labor bearbeiten, vorbehalten.

Versuche deuten darauf hin, dass durch  $\text{SO}_2$ -Extraktion die Diene der Spaltdestillate weitgehend entfernt werden. Die Dienzahl eines Spaltdestillates fällt z.B. von 35 vor der  $\text{SO}_2$ -Behandlung auf 5 nach der Extraktion.

Da die Dienmethode auch auf Ringkohlenwasserstoffe bestimmter Konstitution stark anschlägt, erwarten wir - was sich durch Vorversuche bereits bestätigte - bei den in Zukunft zu erwartenden ringfreien Kohlenwasserstoffen bessere Resultate.

Wir beabsichtigen, auch durch Gemeinschaftsarbeit mit dem Amsterdamer Laboratorium gerade das wichtige Problem der Spaltdestillatanalyse eingehend zu bearbeiten. Mit den allgemeinen Kennzahlen wie Bestimmung der Bromzahl, des Molekulargewichtes sowie der Brechungsindices haben wir uns weiterhin beschäftigt, um jede Unsicherheit bei der Bestimmungsmethodik auszuschliessen.

d) Spaltgaszusammensetzung und Polymerisation

Die in der Betriebsanlage anfallenden Spaltgase wurden laufend auf ihre Zusammensetzung nach der Podbilniak-Analyse untersucht und dabei festgestellt, dass ihre Zusammensetzung nur wenig schwankt und dass man mit einem Gehalt von ca. 38,4 % gesättigter und 57 % ungesättigter Kohlenwasserstoffe rechnen kann. Von letzteren bestehen ca. 30 % aus Äthylen und 27 % aus höheren Homologen. Daneben enthält das Gas noch untergeordnete Mengen an Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Stickstoff.

Verdichtet man die Spaltgase bei 25 Atm. und 15°, lassen sich 50 % als Flüssigkeit abscheiden. Dampft man diese Flüssigkeit bei Raumtemperatur ab, verbleiben 8 bis 10 Gewichtsprozent Kondensat (berechnet auf Spaltdestillat), das bei 18 bis 137° siedet. Das bei Zimmertemperatur flüssige Kondensat lässt sich allein und im Gemisch mit Spaltdestillat polymerisieren. Will man die gesamten, bei 50 Atm. sich flüssig abscheidenden Olefine einsetzen, muss die Polymerisation bei 50 atü vorgenommen werden. (Polymerisiert man das bei Zimmertemperatur flüssige Kondensat allein ohne Druck, erhält man sehr zähflüssige Öle, deren Viskositätsindex jedoch schlecht ist.)

Komprimiert man das Spaltgas auf 100 atü, wobei sich rund 80 bis 90 % des Spaltgases verflüssigen, verbleibt beim Abdestillieren ein bei Zimmertemperatur flüssiger Rückstand von 20 bis 23 %, mit einer Bromzahl 180 und einem Siedebeginn bei 26°. Dieses Kondensat lässt sich - ebenso wie bei den Versuchen bei 25 atü - zu einem hochviskosen Öl polymerisieren, dessen V.I. ebenfalls schlechter liegt als bei üblichen Spaltdestillaten. Der schlechte V.I. dürfte auf den hohen Gehalt an Äthylen zurückzuführen sein und sich verbessern lassen, wenn man das Äthylen vorher entsprechend gut

reinigt, wodurch man gemäss Patentanmeldung der I.G. dann Öle mit gutem V.I. erhält.

Zusammenfassend zeigen die Versuche, dass man die Ausbeute an synthetischen Ölen unserer Betriebsanlage wesentlich verbessern kann, wenn man eine geeignete Kondensations- und Stabilisationsanlage für die im Gas noch enthaltenen flüssigen Olefine einschaltet. Die Versuche werden weitergeführt.

e) Polymerisation von Spaltdestillaten

1) Reaktionsmechanismus

Zum Studium des Reaktionsmechanismus der Polymerisation haben wir die Polymerisation verschiedener aktiver Spaltdestillate bei verschiedenen Polymerisationsstufen unterbrochen um festzustellen, ob die Polymerisation von vornherein bis zu einer bestimmten Viskositäts-Endstufe abläuft oder ob sich zuerst aus besonders reaktionsfähigen Anteilen des Spaltdestillates dicke Öle bilden und aus anderen, weniger aktiven Anteilen, dünnflüssige Produkte. Dabei ergab sich, dass die Zusammensetzung des Spaltdestillates von ausserordentlicher Bedeutung ist und dass bei hoher Polymerisationstemperatur je nach Art des Spaltdestillates bei unterbrochener gegenüber beendeter Polymerisation höher, bzw. tiefer viskose Öle anfallen. Die Differenz in der Viskosität ist umso grösser bei je höherer Bromzahl die Polymerisation abgebrochen wird. Die Wärmebehandlung bei der Kontakt-raffination beeinflusst die bei einer abgebrochenen Raffination nicht polymerisierten Anteile nicht, so dass diese nach Abtrennung in der üblichen Weise weiter polymerisiert werden können. Wir hoffen, auf dieser Erkenntnis ein Verfahren aufbauen zu können, nach dem man in einem Arbeitsgang dicke und dünne Öle herstellen kann, wobei wir hoffen, dass sich dabei bei geeigneter Arbeitsweise gleichmässig Ausbeute und Qualität verbessern lassen.

Der Sludge aus der unterbrochenen Reaktion ist noch hinreichend aktiv, um die nicht polymerisierten Anteile zu Ende zu polymerisieren, so dass also auch nicht mit grösseren Sludgemengen zu rechnen ist. Diese interessanten Beobachtungen bezüglich des Reaktionsmechanismus sind zunächst nur als Vorversuche zu werten, die wirz.Z. ausbauen.

Im übrigen haben wir festgestellt, dass die Vorgänge, die sich bei der Polymerisation abspielen, sich besser elektronentheoretisch deuten lassen als nach den üblichen Theorien.

a) Einfluss von Temperatur und Reaktionsdauer

Das Verhalten von Spaltdestillaten der verschiedensten chemischen Zusammensetzung bei der Polymerisation bei hoher und niedriger Temperatur wurde untersucht und der Einfluss der Aluminiumchloridmenge auf Ausbeute und Viskosität festgelegt. Dabei ergab sich:

1) Die "Temperaturempfindlichkeit" eines Spaltdestillates, d.h. sein Verhalten bei der Polymerisation bei hoher und niedriger Temperatur darf nicht nur nach der Qualität der Öle beurteilt werden, sondern auch nach deren Ausbeute. Infolgedessen ist zu unterscheiden zwischen einer w a h r e n und einer s c h e i n b a r e n Temperaturempfindlichkeit.

Eine w a h r e Temperaturempfindlichkeit liegt vor, wenn Spaltdestillate bei niedriger Temperatur mit gleicher Aluminiumchloridmenge und gleicher Ausbeute höherviskose Öle ergeben.

Eine s c h e i n b a r e Temperaturempfindlichkeit liegt vor, wenn bei niedriger Temperatur zwar höherviskose Öle gebildet werden, deren Ausbeute aber stark zurückgeht oder nur unter Anwendung wesentlich grösserer Aluminiumchloridmengen er-

reichbar ist.

2) Die Temperaturempfindlichkeit eines Spaltdestillates ist stark abhängig von dessen Gehalt an Ringkohlenwasserstoffen. Eine wahre Temperaturempfindlichkeit liegt vor, wenn deren Gehalt sehr klein ist wie z.B. bei Spaltdestillaten, aus denen die Ringkohlenwasserstoffe durch SO<sub>2</sub>-Behandlung entfernt sind. Sobald grössere Mengen von Ringkohlenwasserstoffen vorhanden sind, geht die wahre Temperaturempfindlichkeit in eine scheinbare über, d.h. die Ausbeuten gehen zurück oder grössere Aluminiumchloridmengen sind erforderlich.

3) Beim Polymerisieren bei hoher Temperatur ist die Aluminiumchloridmenge ohne Einfluss auf die Viskosität der Reinpolymerisate, allerdings gehen die Ausbeuten infolge erhöhter Sludgebildung zurück. An dieser erhöhten Sludgebildung sind sowohl paraffinische als auch Ringkohlenwasserstoffe gleichartig beteiligt, d.h. eine Raffinationswirkung durch Entfernung von Ringkohlenwasserstoffen tritt nicht ein.

4) Bei der Polymerisation bei Zimmertemperatur ist die Aluminiumchloridmenge von grossem Einfluss auf die Ausbeuten und die Qualität der erhaltenen Syntheseöle. Enthalten die Spaltdestillate noch Ringkohlenwasserstoffe, kann man bei Zimmertemperatur in der Regel nur mit grossen Aluminiumchloridmengen höherviskose Öle erzielen, dabei ist die Ausbeute in der Regel schlecht und die Viskositätszunahme gering. Mit der Abnahme der Ringkohlenwasserstoffe nähert sich <sup>man</sup> der wahren Temperaturempfindlichkeit, d.h., man bekommt bei niedriger Temperatur mit gutem Ausbeuten höherviskose Öle von guter Qualität. Am besten in dieser Richtung hat sich ein Spaltdestillat, bei dem alle Ringkohlenwasserstoffe durch SO<sub>2</sub>-Behandlung entfernt wurden, bewährt.

b) Einfluss der Aluminiumchloridmenge

Aus den Ausführungen des obigen Absatzes geht bereits der grosse Einfluss der Aluminiumchloridmenge auf die Polymerisation hervor. Durch die angewandte Aluminiumchloridmenge kann man - insbesondere bei tiefer Temperatur - nicht nur die Viskosität, sondern auch die Reaktionsdauer und Qualität des Ausgangsproduktes wesentlich beeinflussen. Wir haben deshalb bei allen Untersuchungen, die wir über Polymerisation durchführten, den Einfluss der Aluminiumchloridmenge besonders beobachtet, weil die Stärke dieses Einflusses für jedes Spaltdestillat spezifisch ist.

c) Aktivierung der Polymerisation

Den Polymerisationsablauf kann man durch Zugabe von gasförmiger Salzsäure stark beeinflussen. Wir haben dabei festgestellt;

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 infrage kommenden Chlorwasserstoffmengen ist der Einfluss der Chlorwasserstoffmengen 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 Chlorwasserstoff 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.

Wir haben weiterhin untersucht, inwieweit Chlor die Polymerisation von Spaltdestillaten beeinflusst und dazu bei verschiedenen Spaltdestillaten die Polymerisationsergebnisse einmal ohne jeden Zusatz, das andere Mal mit Chlorwasserstoff, bzw. Chlor allein und im Gemisch miteinander unter denselben Bedingungen mit Aluminiumchlorid polymerisiert und den Reaktionsablauf und die Zusammensetzung der Endprodukte miteinander vergleichen. Dabei fanden wir:

- 1) Ersetzt man bei der Polymerisation von Spaltdestillaten das HCl durch Cl<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> (z.B. 0,8%) gegenüber wenig Cl<sub>2</sub> (z.B. 0,1 %) die Viskosität der Polymerisate zurück.
- 3) Das zugesetzte Cl<sub>2</sub> geht im Verlauf der Polymerisation in HCl über und entweicht als solches.
- 4) Bei Anwendung niedriger Cl<sub>2</sub>-Mengen entspricht die Qualität der Öle denen, die man bei Anwendung von HCl erhält. Bei grossen Cl<sub>2</sub>-Mengen macht die Raffination der Polymerisate Schwierigkeiten, die Farbe der Öle ist schlechter, der Conradsontest höher, ein geringer Cl<sub>2</sub>-Gehalt bleibt im Öl, das höhere spez. Gewicht der Öle weist auf starke Chloreinwirkung hin.

Da bei Anwendung grösserer Cl<sub>2</sub>-Mengen gemäss Punkt 2 dünnere Öle entstehen, sind grössere Cl<sub>2</sub>-Mengen nicht zu empfehlen.

5) Die Polymerisationszeiten sind etwas länger als bei der Anwendung von HCl, was wohl z.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.



Wir haben die interessanten Ergebnisse obiger Untersuchungen gemäss Anlage 1 zum Patent angemeldet.

d) Aluminiumchloridverteilung

Wir hatten schon früher festgestellt, dass die Aluminiumchloridverteilung bezüglich der Reaktionsdauer eine wesentliche Rolle spielt. Um bei Laboratoriumsversuchen die Versuche unter einheitlichen Bedingungen durchzuführen, haben wir für unsere Laboratoriumsversuche die Rührgeschwindigkeit sowie die Art des Zusatzes des Aluminiumchlorids genormt. Im Betrieb ist die Reaktionsdauer noch wesentlich grösser als bei Laboratoriumsversuchen, was zum wesentlichen Teil auf die im Betrieb vorgenommene schlechtere Verteilung des Aluminiumchlorids zurückzuführen ist. Entsprechende Abänderungen sind geplant.

e) Aluminiumchloriddampfpolymerisation

Der feinste Verteilungszustand von Aluminiumchlorid liegt als dessen Sublimationsdampf vor. Wir haben deshalb versucht, die Polymerisation durch Einsublimieren von Aluminiumchlorid zu erzielen. Die Anwendung von Aluminiumchlorid in Dampfform hat daneben den Vorteil, dass in Dampfform das Aluminiumchlorid in bimolekularer Form vorliegt, während man bei Aluminiumchlorid in kristallisiertem Zustand mit Komplexen und undefinierter Molekülgrösse zu rechnen hat. Man beobachtet dabei eine starke Reaktionsfreudigkeit, die durch spontane Temperaturerhöhung zum Ausdruck kommt. Die Reaktionszeit wird dadurch wesentlich verkürzt und eine Aktivität der Reaktion beobachtet, wie man sie sonst nur durch Aktivierung z.B. der Salzsäure beobachtet.

Wir stellten weiter fest, dass man durch Einsublimieren von Aluminiumchlorid in Rohpolymerisat und Verwendung dieses Additionsproduktes nach Befreiung von

überschüssigem Aluminiumchlorid einen hochaktiven Polymerisationskontakt erhält. Die interessanten Untersuchungen sind noch im Gange. Das Prinzip der Arbeitsweise haben wir gemäss Anlage 2 zum Patent angemeldet.

## 2) Aufarbeitung von Seitenprodukten

### a) Sludgeöl

Wir haben das in unserer Schmieröl-Syntheseanlage durch Sludgezersetzung anfallende Sludgeöl untersucht und gefunden:

- 1) 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 %.
- 2) Der Rückstand zeigt harzartigen Charakter und ist praktisch frei von Asphaltenen.
- 3) Durch Säuerung und Erdebehandlung erhält man klare Raffinate von rotbrauner Färbung. Eine Kontakt-Raffination des gesäuerten Öles bringt gegenüber einer Trocken-Raffination keine Vorteile.
- 4) Ebenso bringt eine Raffination im Gemisch mit Erdöl-Destillaten keinen besonderen Effekt. Eine Raffination im Gemisch mit Syntheseölen ist möglich, jedoch für die Praxis nicht zu empfehlen.
- 5) 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.
- 6) Über den Schmierwert der Öle sollen Motorenversuche entscheiden.

Mit der Verwertung des bei der Sludgeverarbeitung anfallenden Sludgeöles haben wir uns intensiv beschäftigt. Wir haben nunmehr - in Gemeinschaft mit der M.G. - festgestellt, dass sich das Sludgeöl gut als Weichmacher für Kunstkautschuk eignet und diesen Gedanken gemäss Anlage 3 zum Patent angemeldet. Wir haben auch weiterhin geprüft, inwieweit sich das Sludgeöl nach Abtoppen niedrigsiedender Anteile auf ein Heißdampfzylinderöl verarbeiten lässt. Dabei haben wir gefunden, dass man nach Abtoppen eines Vorlaufes von ca 20% Produkte erhält, die sich als Heißdampfzylinderöl tel quel verwerten oder zum mindesten unserer aus Rohölen hergestellten Heißdampfzylinderölqualität beimischen lassen

#### b) Sludgezersetzung

Der bei der Polymerisation von Spaltdestillaten zu Schmierölen mit Hilfe von Aluminiumchlorid anfallende Sludge, der aus nicht verbrauchten Aluminiumchlorid und organischen Chlor-Aluminium-Komplexverbindungen besteht, wird zurzeit im Betrieb mit Hilfe von Kalkmilch in ein Sludgeöl und Aluminiumhydroxyd gespalten. Diese Aufarbeitung ist technisch unbefriedigend. Auch fällt ein stark mit Kalk und Öl verunreinigtes Aluminiumhydroxyd an. Wir haben deshalb untersucht, unter welchen Bedingungen man den Sludge mit Wasser, organischen Säuren und Basen zerlegen kann und welchen Einfluss das Zersetzungsmittel auf die Qualität des Sludgeöls und das Aluminiumhydroxyd ausübt. Dabei haben wir gefunden:

1) Sludge lässt sich mit Wasser quantitativ in ein Sludgeöl und in salzsäures Aluminiumhydroxyd zerlegen.

2) Auch mit Säuren lässt sich eine quantitative Zersetzung durchführen, wobei man insbesondere bei Verwendung von verdünnter Salzsäure ein schnelleres Einsetzen der Reaktion und bessere Schichtentrennung beobachtet.

3) Bei einer Zerlegung des Sludges mit Alkalien und Ammoniak hat man den Nachteil, dass das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd die Trennung zwischen Öl und Aluminiumhydroxyd erschwert, eine Überführung des Aluminiumhydroxyds in Aluminate durch Anwendung eines Überschusses obiger Neutralisationsmittel erscheint wirtschaftlich nicht durchführbar.

4) Die Sludgeöl-Qualität ist bei der Zerlegung nach 1 - 3 die gleiche.

5) Um ein reines Aluminiumhydroxyd zu gewinnen und die bisherigen bei der Kalkersetzung aufgetretenen technischen Schwierigkeiten zu vermeiden, wird vorgeschlagen, den Sludge im Betrieb mit Wasser zu zerlegen und nach Abtrennung des Öles das Aluminiumhydroxyd getrennt zu fällen.

6) Der Reinigungsgrad des gemäss 5) auf verschiedene Art gefällten Aluminiumhydroxyd wird festgelegt und festgestellt, dass man ein Produkt erzielt, das sich zum "Weissruss" aufarbeiten lässt

Es ist beabsichtigt, diese Sludgezersetzung nunmehr im Betrieb zu übernehmen, nachdem es inzwischen ziemlich sicher ist, dass die bei dieser Zersetzung anfallenden Aluminiumchloridverbindungen in saurer Lösung oder nach Neutralisation lukrativ zu verwerten sind.

3) Raffination des Rohpolymerisates

a) Vergleich von Trocken- und Kontaktraffination

Durch zahlreiche vergleichende Untersuchungen zwischen normaler Trockenraffination und Kontaktraffination haben wir festgestellt, dass man nur durch Kontaktraffination einwandfreie, insbesondere chlorfreie Syntheseöle erhält.

b) Schwefelsäurebehandlung

Wir haben uns auch eingehend mit der Einwirkung einer Schwefelsäurebehandlung auf Syntheseöle oder deren Gem-

sche mit Naturerdölen beschäftigt, weil eine solche Behandlung bei der Regenerierung gebrauchter Öle nicht zu umgehen ist. Man kann unsere Syntheseöle - insbesondere wenn sie mit Naturerdölen gemischt sind - nach vorhergegangener Schwefelsäure- und Bleicherdebehandlung raffinieren, jedoch nur, wenn man eine Kontakt-Erdebehandlung anwendet.

#### c) Regenerierung gebrauchter Syntheseöle

Aus obigen Ergebnissen ergab sich ohne weiteres der Weg zur Regenerierung von Syntheseölen, insbesondere Flugmotorenölen, die zurzeit aus einem Gemisch von Mineralöl und Syntheseölen bestehen. Die Regenerierung lässt sich durchführen, wenn man das Absetzen des Säureschlammes nach der Schwefelsäurebehandlung bei erhöhter Temperatur vornimmt und die Öle einer anschliessenden Kontaktraffination mit Bleicherde unterzieht. Die Öle sind dann zwar in Farbe und Korradsonstest etwas schlechter wie die ungebrauchten Öle, alle übrigen Kennzahlen, insbesondere der V.I. werden jedoch nicht verschlechtert.

#### 4) Reinpolymerisat

Im Laufe des Jahres sind wir - wie bereits erwähnt - von dünnviskosen Motorenölen auf die Herstellung von Brightstock übergegangen. Wir mussten uns deshalb eingehend mit der Zusammensetzung der Reinpolymerisate beschäftigen und die Anschauungen bezüglich der Struktur in Relation zu Viskosität, Molgewicht, Dichte, Viskositätsindex usw. festigen. Um die Einsatzmöglichkeit und Verwendung dünner Öle für Spezialzwecke, wie z.B. tiefstockende Einheitsmotorenöle und Spezialöle sicherzustellen, mussten auch diese durch Bestimmung der Zusammensetzung nach dem Watermanprinzip und nach anderen Kennzahlen beobachtet werden. Die allgemeinen Untersuchungen von Syntheseölen auf ihre Zusammensetzung erweiterten wir:

- 1) durch Hochvakuumdestillation
- 2) durch chromatographische Adsorptionsanalyse
- 3) durch erschöpfende  $\text{SO}_2$ -Extraktion

Während die Untersuchungen über die Möglichkeiten der ersten beiden Methoden noch laufen, konnten wir feststellen, dass man Syntheseöl verschiedener Herkunft durch ihr Verhalten bei einer  $\text{SO}_2$ -Extraktion gut kennzeichnen kann. Wir fanden:

1) Extrahiert man Syntheseöl mit  $\text{SO}_2$ , dessen Selektivität man durch die Höhe der Extraktions-Temperatur einstellt, so erhält man einen Maßstab über die Menge der aus dem Syntheseöl extrahierten Bestandteile.

2) Die Qualität der Extrakte hängt von der Höhe der Extraktionstemperatur ab. Je niedriger die Extraktionstemperatur ist, desto höher ist der Gehalt an Kohlenstoff in aromatischer Bindung und desto schlechter ist das Viskositäts-Temperaturverhalten.

3) Die Extrakte haben ein niedrigeres Molekulargewicht 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.

382

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  $SO_2$  zeigt jedoch, daß im 32943 5 % "Aromaten" enthalten sind, die im Ruhrchemieöl völlig fehlen.

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

## B. Verwertung von Seitenprodukten

### Stand der Entwicklung und Ausblick

Unsere seit Jahren betriebenen Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der Seitenprodukten-Verwertung der Mineralölindustrie haben sich auch im vergangenen Jahre befriedigend entwickelt.

Abfallsäuren können nunmehr mit befriedigenden Betriebsergebnissen in organische Anteile und freie Schwefelsäure zerlegt werden. Die Konzentration der abgeschiedenen Schwefelsäure und ihr Wiedereinsatz für die Raffination ist praktisch und wirtschaftlich durchführbar, die organischen Anteile können unter voller Ausnutzung ihres Heizwertes durch Verbrennung in Düsen als Heizstoff Verwendung finden. Damit ist - im Gegensatz zu der früher mit erheblichen Unkosten und z.Teil mit untragbarer Verschmutzung der Abwässer verbundenen Beseitigung der Abfallsäuren - eine mit bedeutendem Nutzen verbundene Beseitigungsmöglichkeit für die Zukunft sichergestellt. Darüberhinaus konnten wir das gesteckte Ziel, die organischen Anteile der Abfallsäuren nach Umwandlung in Öl bzw. bitumenartige Stoffe als neue und spezielle Hilfstoffe für die verschiedensten Industriezwecke einzusetzen, weiter gefördert werden. Die früher in dieser Richtung begonnenen Arbeiten wurden fortgeführt, neue Möglichkeiten entwickelt und als Besitzstand zum Patent angemeldet.

Unsere frühzeitig ergriffene Initiative zur Verwertung der organischen Anteile der Abfallsäuren und die hierzu entwickelten Verfahren ermöglichten es uns, den inzwischen behördlicherseits ausgesprochenen Zwang, die Abfallsäuren nach dem Papeverfahren aufzuarbeiten, auszuweichen und nach eigenen Verfahren zu arbeiten, was - abgesehen von Prestigenutzen - Ersparnisse an Lizenzgebühren und Sonderaufwendungen bedeutet.



284

Der aufgrund früherer Arbeiten für uns geschaffene Besitzstand an Patenten für den Einsatz von Seifenprodukten der Mineralölindustrie auf z.B. dem Gummigebiet, machte es uns möglich, unsere führende Stellung zu behaupten und Einbrüche Dritter abzuweisen. Durch inzwischen abgeschlossene Zusammenarbeitsverträge mit der Firma Gebrüder Stockhausen in Krefeld und den Klöcknerwerken hoffen wir, uns auch auf dem Gebiete der Textilhilfsstoffe und Flotationsmittel eine ähnliche Position wie auf dem Gummigebiet zu erringen und dadurch unsere konjunkturfesten und lukrativen Absatzgebiete zu erweitern.

Auf dem Lubexgebiet haben wir unsere Arbeiten für bereits weitgehend erschlossene Absatzgebiete (Gummi, Kitt, Druckfarben) weiter gefördert, um unseren Vorsprung zu halten. Zu diesem Ziel gehörten auch die Bestrebungen, den zu knappen Lubexanfall durch geeignete Austauschstoffe zu strecken, um eine Abwanderung der Verbraucher nach anderen Hilfsstoffen abzuwenden. Neue Anwendungsgebiete wurden bearbeitet, um für den bei normaler Beschäftigung unserer Extraktionsanlagen zu erwartenden Anfall von ca. 70.000 jatos Lubex, möglichst ausgedehnte Absatzmöglichkeiten zu schaffen. Auch hier gelang es uns, durch zahlreiche Patentanmeldungen unseren Besitzstand zu erweitern.

Die gebrauchten Bleicherden werden nunmehr restlos und befriedigend in den inzwischen in Betrieb genommenen Extraktionsanlagen extrahiert und i.M. 40 % der darin enthaltenen Öle wiedergewonnen. Die gebrauchten Erden der Syntheseanlage werden neuerdings mit einbezogen. Unser Ziel, die extrahierte Erde durch Regenerierung wieder zu ihrer ursprüng-

lichen Bleichkraft zu beleben, wurde durch entsprechende Laborarbeiten und eine Gross-Versuchsanlage, die demnächst in Betrieb kommt, weiter gefördert. Das von uns für unser Regenerierungsverfahren angemeldete Patent wurde inzwischen erteilt, wir hoffen, der erste Mineralölverarbeiter zu sein, dem es gelingt, die Bleicherde nach Regenerierung mehrmals wieder einzusetzen.

Für die schliesslich verbleibende Abfallerde suchten wir lukrative Verwertungsmöglichkeit als Füllstoff für Gummi, plastische Massen, Kitte, Linoleum usw. und haben verschiedene Möglichkeiten zum Patent angemeldet. Auf dem Gummigebiet sind unsere Arbeiten nach Prüfungsergebnissen bei dem Materialprüfungsamt und neuerdings in Zusammenarbeit mit der Metallgesellschaft bereits so weit gediehen, dass wir mit baldiger Einsatzmöglichkeit rechnen. Auf anderen Gebieten, z.B. als Füllstoff für Kitte, plastische Massen usw. ist der bisherige Versuchsstand günstig.

## I. Abfallsäure

### a) Verbrennung

#### 1) auf Wgr.

Die in den Jahren 1939 und 40 auf Wgr. bereits durchgeführte Düsenverbrennung für Säureharze der Trockenraffination wurde apparativ weiterverbessert und auch auf die betriebsmässige Verbrennung von Säureteeren ausgebaut, so dass nunmehr in Wgr. die organischen Anteile des gesamten derzeitigen Anfalls von Abfallsäuren - anstelle des bisher verwendeten Weichpoches - zur Dampferzeugung eingesetzt wird. Die Menge beträgt zwischen 450 bis 500 motos und hat damit die Höchstgrenze erreicht, die in den für Säureharzverbrennung geeigneten Dampfkesseln auf Wgr. verbrannt werden kann. Da die freie Schwefelsäure aus den Abfallsäuren (sowohl aus den Säureharzen als auch den Säureteeren) durch Auswaschen mit Wasser (Hydrolyse siehe dort) entfernt wird, konnte der Heizwert der organischen Anteile sehr gesteigert werden, wobei die Kosten der früheren Vernichtung den Kostenaufwand für die Vorbereitung der Säureharze ausgleichen.

#### 2) auf Whr.

Die für die Verbrennung von Säureharzen auf Whr. geplante Verbrennungsanlage ist inzwischen fertiggestellt. Sie wurde aber im Laufe des Jahres auf Gewinnung der organischen Anteile durch Auswaschen mit Wasser umgestellt, da wir die organische Substanz nach Destillation als Austauschstoff für den mengenmässig nicht ausreichenden Lubex als Weichmacher in der Gummiindustrie einzusetzen beabsichtigen. Zur Deckung des weiterhin noch steigenden Bedarfs an Weichmachern in der Gummiindustrie ist geplant, in Zukunft auch die organischen Anteile der Wgr.-Abfallsäuren für denselben Zweck einzusetzen, sobald dieselben als Heizstoff entbehrlich sind. Entbehrliche

Entbehrliche Mengen werden bereits schon heute in dieser Richtung verwendet.

b) Aufspaltung durch Hydrolyse (eigenes Verfahren)

1) Säureharze

Zur Entlastung der Kesselanlagen werden auf Wgr. die dort anfallenden Säureharze und Säureteere - wie bereits erwähnt - durch Wasser in freie Schwefelsäure und organische Anteile zerlegt und nur die letzteren verbrannt, so dass in Wgr. also nunmehr nur noch die organischen Anteile der Abfallsäuren als Heizstoff dienen. Die freie Schwefelsäure wird zurzeit noch in die Abwässer geleitet, es ist jedoch in Zusammenarbeit mit der Norddeutschen Affinerie geplant, dieselbe zu konzentrieren und im Kreislauf in die Raffination wieder einzusetzen.

Die Säureharze der Trockenraffination auf Wgr. werden ebenfalls durch Hydrolyse von der freien Schwefelsäure befreit. Um den Schwefelsäuregehalt der organischen Substanz möglichst niedrig zu halten, müssen die Säureharze vor der Hydrolyse verdünnt werden, da ein hoher Schwefelsäuregehalt derselben - z.B. beim Auswaschen ohne Verdünnungsmittel - zu Zersetzungsreaktionen bei der späteren Destillation der org. Verbindungen führen würde. Da wir die organische Substanz zur Gewinnung von Weichmachern einsetzen müssen, benutzen wir dünnen Lubex als Lösungsmittel. Wir haben leichten Lubex als Verdünnungsmittel gewählt, weil derselbe noch erhebliche Anteile höhersiedender Naftolenanteile enthält, die beim Abdestillieren gemeinsam mit den Naftolenanteilen der organischen Substanz gewonnen werden.

Sobald auf Wgr. Ersatz für die derzeit als Heizstoff dienende organische Substanz der Säureharze geschaffen ist, sollen auch die Säureharze auf Wgr. in der gleichen Weise nach Verdünnung mit Lubex gusgewaschen und zur Gewinnung von Naftolen herangezogen werden.

Die Arbeitsweise ist durch Grossversuche bereits sichergestellt.

## 2) Säureteere

Die Säureteere auf Wgr. werden - wie bereits erwähnt - durch Auswaschen mit Wasser von der freien Schwefelsäure befreit. Letztere soll in Zukunft konzentriert werden. Die organischen Anteile werden zurzeit verbrannt, es ist aber geplant, auch diese nach Destillation als Weichmacher für die Gummiindustrie nutzbar zu machen. Vor der Destillation müssen solche Produkte jedoch zur Spaltung der Sulfo Säure auf 300° erhitzt werden, wozu die erforderlichen Einrichtungen, die geplant sind, zurzeit noch fehlen. Wir haben uns die Weiterentwicklung unserer Hydrolyse-Verfahren durch eine Patentanmeldung gemäss Anlage 4 schützen lassen.

## c) Aufspaltung nach dem Papeverfahren

Auf Veranlassung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau haben wir uns eingehend mit dem Papeverfahren befasst, das bekanntlich als Gemeinschaftsverfahren für alle Raffinerien des Hamburger Bezirkes eingesetzt werden soll.

Wenn wir auch erreicht haben, dass wir nach unserem eigenen Verfahren weiterarbeiten, sind wir an dem Papeverfahren doch interessiert, weil von uns die bei diesem Verfahren anfallenden Säureharzpeche aufgefangen und auf Weichmacher für die Gummiindustrie nach unserem geschätzten Verfahren weiterverarbeitet werden sollen. In umfangreichen Untersuchungen haben wir uns über den Gang des Verfahrens und die Qualität der Reaktionsprodukte orientiert und dadurch die Grundlage für die von kaufmännischer Seite im Rahmen der "Säureteer-Interessen-Gemeinschaft" erforderlichen Abmachungen geliefert. Wir sind uns darüber klar, dass der Ausbau des Papeverfahrens noch viel Lehr-

geld kosten wird, dass seine Rentabilität nach Kriegzeiten mehr als bezweifelt werden und dass bei der Übernahme der Reaktionsprodukte mit grosser Vorsicht verfahren werden muss, insbesondere, dass scharf umgrenzte Abnahmebedingungen für die Reaktionsprodukte des Pape-Verfahrens festgelegt werden müssen.

Das Problem der Weiterverarbeitung der Pape-Säureharzpeche auf Weichmacher für die Gummiindustrie erforderte umfangreiche Untersuchungen zur Sicherung der technischen und Erlösmöglichkeiten.

#### d) Spezielle Verfahren

##### 1) Rückgewinnung und Konzentration der Schwefelsäure

Bezüglich der Rückgewinnung der Schwefelsäure aus Säureharzen und deren Konzentration haben wir Gemeinschaftsarbeiten mit der Norddeutschen Chemischen Fabrik und der Norddeutschen Affinerie durchgeführt, um alle vorhandenen Möglichkeiten zu sondieren. Abschliessend ist zu sagen, dass die Konzentration der Abfallsäure zu einer vollwertigen Schwefelsäure, die wieder in den Kreislauf unserer Raffination eingesetzt werden kann, zu Kosten, die man für die Beschaffung neuer Schwefelsäure aufbringen muss, möglich sein dürfte. Allerdings nur, wenn die Transportkosten von und zu der ~~xxxxx~~ Konzentrationsanlage zu unseren Lasten gehen. Spezielle Untersuchungen befassten sich mit den heute zur Verfügung stehenden Transportmöglichkeiten für die Eisen stark angreifende verdünnte Schwefelsäure.

##### 2) Verwertung der organischen Anteile

Die organischen Anteile unserer Abfallsäuren sollen - wie bereits erwähnt - während des Krieges weitgehend für die Gummi- und Weichmacherindustrie eingesetzt werden. Wir haben daneben - insbesondere für

die Nachkriegszeit - alle anderen Einsatzmöglichkeiten im Auge behalten:

a) Sulfoseife A

Unsere früher gemachten Beobachtungen der Gewinnung von Sulfoseife A aus den organischen Anteilen der Säureteere wurden weiter verfolgt und durch semitechnische Grossversuche untermauert. Wenn auch heute die Anlagen zur Aufarbeitung des Gesamtanfalls an organischen Bestandteilen aus Säureteer auf Sulfoseife A fehlen, sehen wir doch in Zukunft für dieses Verfahren grosse Möglichkeiten.

b) Polymerisation zu Bitumen

Gemeinsam mit ZAL haben wir die Möglichkeiten des Einsatzes der organischen Säureharzanteile auf der Bitumenseite, insbesondere durch Blasen, verfolgt. Nach den bisherigen Versuchsergebnissen erscheint es durchaus möglich, auf diesem Wege aus der organischen Substanz der Abfallsäure Bituminas mit speziellen Eigenschaften zu gewinnen.

c) Ichtyolartige Verbindungen

Unsere Gemeinschaftsarbeit mit Prof. Hopf vom Eppendorfer Krankenhaus auf diesem Gebiet ging weiter und führte zu einer Patentanmeldung mit den in Anlage 5 aufgeführten Patentansprüchen. Wir haben inzwischen mit Herrn Prof. Hopf einen Gemeinschaftsvertrag über Zusammenarbeit auf diesem Gebiet abgeschlossen. Infolge Einberufung von Herrn Prof. Hopf mussten die Untersuchungen lange Zeit unterbrochen werden, sind aber jetzt wieder aufgenommen.

d) Schädlingsbekämpfung

In dieser Richtung führten wir gemeinsam mit Herrn Dr. Zimmermann Versuche zur Bekämpfung des Kartoffelkäfers durch, die noch laufen. Dasselbe gilt für

e) saures Ziehöl,

worüber wir gemeinschaftlich mit ZOI weiterarbeiten.

### f) Tarnfarben

Den Einsatz der organischen Substanz der Abfallsäuren auf dem Gebiete der Tarnfarben betreiben wir mit besonderem Interesse, weil wir - allerdings nur für die Kriegsdauer - hier gute Möglichkeiten sehen.

### g) Druckfarben

Wir haben die Verwendung der Säureteerdestillate bekanntlich zum Patent angemeldet. Die praktischen Druckversuche sind abgeschlossen, das Patent ist erteilt.

### h) Flotationsmittel

Unsere begonnenen Arbeiten über Einsatz von Säureteerprodukten zur Flotation, die mit sehr guten Vorzeichen begonnen hatten, wurden unterbrochen, weil wir vorher mit den Klöcknerwerken vertragliche Abmachungen für dieses Arbeitsgebiet abschliessen wollen. Der Vertragsabschluss ist inzwischen erfolgt, so dass nunmehr erst unsere eigentliche Absicht des Einsatzes von Mineralölprodukten für Flotation verifiziert werden kann. Wir sind uns darüber klar, dass uns auf dem Gebiet der Flotation die Flotation von Kohle nicht interessiert, weil dieses dem Bergbau mit billigen Produkten, die bei der Teerverarbeitung anfallen, vorbehalten ist. Grosse Möglichkeiten dagegen sehen wir bei der Flotation von Erzen, , wofür man bisher mit nicht restloser Befriedigung Ölsäure verwendet, sowie das neuerdings von der Firma Klöckner erschlossene Gebiet der Trennung von Salzen, z.B. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, das Absatzmöglichkeiten für Flotationsmittel im recht grossen Umfange und zu guten Erlösen in Aussicht stellt.

### i) Destillation auf Öle

Wir beabsichtigen, auch die organische Substanz der Säureteere auf lubexartige Produkte aufzuarbeiten. Vorher müssten jedoch die Sulfogruppen, die sich



bei der Destillationstemperatur abspalten, entfernt werden. Wir haben in dieser Richtung eingehende Versuche durchgeführt und festgestellt, dass hierzu die Säureteerpeche unter starkem Rühren des sich bildenden Schaumes auf Temperaturen von mindestens 300° erhitzt werden müssen. Durch Destillation des dann verbleibenden Rückstandes kann man mit Ausbeuten bis zu ca. 40 % Öle erhalten, die in ihrer Viskosität unserem dünnen Lubex entsprechen.

3) Verwertung der organischen Anteile aus Säureharzen

a) Destillation auf Öle

Wir haben uns im Verlauf des Jahres sehr eingehend mit der Gewinnung von Ölen aus der organischen Substanz von Säureharzen als Weichmacher für die Gummiindustrie beschäftigt und durch Untersuchungen bezüglich Qualität und Ausbeute alle Möglichkeiten für sämtliche bei uns anfallenden Ausgangsmaterialien geprüft. Dabei haben wir festgestellt, dass man unter geeigneten Destillationsbedingungen aus den organischen Anteilen von Säureharzen - im Gegensatz zu den dünnflüssigen Ölen die man aus Säureteeren gewinnt - hochviskose Produkte erhalten kann, wie sie unserem schweren Lubex entsprechen. Dieselben wurden in Gemeinschaft mit der Metallgesellschaft auch gummitechnisch geprüft. Wir konnten feststellen, dass die Art der Säuerung (Separator oder Agiteursäuerung) die Destillate hauptsächlich bezüglich der Ausbeute beeinflussen, d.h. bei der Separatorensäuerung - die wir allmählich für die Gesamtproduktion auf allen Werken anwenden wollen weil der Säuerungsverlust kleiner ist - ergeben kleiner Ausbeuten an Destillaten, was auch durchaus verständlich ist, weil durch die angewandte höhere Säuerungstemperatur die organischen Verbindungsgemische stärker angegriffen und zum Teil zersetzt werden.

Die Destillation der organischen Substanz auf

auf Weichmacher wird z.Z. in Wmo. in Betrieb genommen. Die hierzu erforderlichen Laborarbeiten, insbesondere bezüglich der Arbeitsweise bei der Destillation und des Schutzes der Apparatur gegen Korrosion, bedurften schwieriger und vielseitiger Untersuchungen, wobei auch die Frage klargestellt werden musste, was mit dem als Verdünnungsmittel angewendeten Lubex während der Hydrolyse und der nachfolgenden Destillation geschieht.

In Zusammenarbeit mit ZAL haben wir uns auch mit Qualität und Verwertbarkeit der bei dieser Destillation anfallenden Rückstände beschäftigt, die sich grundsätzlich von unseren bisherigen Bituminas infolge ihrer Härte, pechartigen Struktur und teilweiser Unlöslichkeit unterschieden und infolgedessen nur in spezieller Richtung verwertet werden können. Eine befriedigende Lösung kann erst gefunden werden, wenn grosse Mengen dieser Produkte für praktische Versuche vorliegen. Bis zur Klärung dieser Frage haben wir bei der Kalkulation diese Rückstände lediglich als Heizmaterial bewertet.

#### b) Kittbinder

Durch Grossversuche haben wir unsere früheren Laboratoriumsuntersuchungen bezüglich Eignung der Säureharzdestillate für die Kittbinderindustrie bestätigt gefunden, so dass wir dieselben nunmehr technisch als Kittbinder verwerten können.

#### c) Gummiindustrie

In Gemeinschaft mit der Metallgesellschaft kamen unsere Untersuchungen über den Einsatz der Säureteerdestillate zu einem so befriedigenden Abschluss, dass wir uns entschlossen, die Säureharzdestillate, deren Menge ja im Vergleich zu den als Weichmacher verwendeten Extraktdestillaten nur gering ist, den letzteren zuzumischen.

Es besteht selbstverständlich auch die Möglichkeit, dieselben tel quel anstelle von schwerem Lubex einzusetzen. Wir haben gemäss Anlage 6 und 7 den Einsatz von Produkten, die aus Abfallsäuren gewonnen werden, in der Gummiindustrie, zum Patent angemeldet.

d) Druckfarben

Unsere Untersuchungen des Einsatzes solcher Produkte in der Druckfarbenindustrie haben wir bereits früher durch praktische Druckversuche abgeschlossen. Sofern wir die erforderlichen Destillatmengen zur Verfügung haben, können dieselben also ohne weiteres in der Druckfarbenindustrie eingesetzt werden.

e) Polymerisation zu Bitumen

Auch die Säureharzdestillate lassen sich mit gutem Erfolg durch Blasen in bitumenartige Produkte umwandeln. Gemeinsam mit ZAL wurde gefunden, dass man dabei Produkte erhält, wie man sie durch Destillation von Erdölen nicht herstellen kann und die in spezieller Anwendungsrichtung besondere Aussichten bieten. Sobald wir in Wmo. aus den Betriebschargen über größere Mengen verfügen, sollen in dieser Richtung Grossversuche angesetzt werden.

f) Fangleim

Infolge seines guten Harzlösevermögen wird dünner Lubex zur Herstellung von Fangleim verwendet. Da Säureharzdestillate dasselbe, ja noch ein wesentlich besseres Harzlösevermögen zeigen, haben wir die Verwendung von Säureharzdestillaten zu Fangleim gemäss Anlage 8 zum Patent angemeldet.

g) Holzkonservierung

Die Verwertung von Säureteerdestillaten zur Konservierung von Schalholz haben wir, gemäss Anlage 9 zum Patent angemeldet.

II. Lubex

1. Leichter Lubex

a) Bohröle

Wir hatten in früheren Versuchen bereits gezeigt, dass sich aus dünnem Lubex nach seiner Destillation ein ausgezeichnetes Bohröl herstellen lässt. Die Erfordernisse der Kriegsindustrie, insbesondere das Bohren von Kanonenrohren, Gewehrläufen usw. hat inzwischen ergeben, dass die auf Lubexbasis hergestellten Bohröle Qualifikationen aufweisen, wie sie mit Bohrölen auf Maschinenölbasis nicht erreicht werden. Wir sind überzeugt, dass auch die dünnen Destillate aus Abfallsäuren, die ja stark Lubexcharakter aufweisen, in derselben Richtung verwertbar sind und haben diesen Gedanken durch Patentanmeldung gemäss Anlage 10 geschützt. Die Möglichkeit, solche Öle in ihren Hochdruckeigenschaften durch Schwefelzusatz zu fördern, bearbeiten wir gemeinschaftlich mit ZOI.

b) Brandlöschmittel (Magnexin)

Unsere Gemeinschaftsarbeit mit der Minimax erforderte im vergangenen Jahr nur wenig Versuche, weil sich das Magnexin p aktivisch durchaus bewährt hat. Der Absatz zeigte eine steigende Tendenz.

c) Gummiindustrie

Da unser Anfall an schwerem Lubex zur Deckung des immer mehr steigenden Weichmacherbedarfs der Buna-industrie nicht ausreicht, haben wir in Gemeinschaftsarbeit mit der Metallgesellschaft damit begonnen, dünnen Lubex in der Gummiindustrie unter der Bezeichnung "Naftolen-NV" hauptsächlich für Regenerierzwecke einzuführen. Wir hoffen, dadurch einen bestimmten Anteil des Weichmacherbedarfs, der bisher durch schweren Lubex gedeckt werden musste, auf Naftolen NV ableiten zu können.

#### d) Harzlösevermögen

Unsere Untersuchungen für das Harzlösevermögen wurden fortgesetzt und auf neue synthetische Harze ausgedehnt.

#### e) Imprägnieren

Wir haben früher die Verwendung von Lubex in erster Linie zum Wasserfestmachen von Fertigprodukten betrieben. Neuerdings haben wir uns damit beschäftigt, Zellulosefaser vor der Einarbeitung zu imprägnieren, dadurch wasserfest zu machen und dann zu wasserfesten Endprodukten zu verarbeiten. Wir haben diesen Gedanken zum Patent angemeldet, ebenso die Herstellung von wasserdichten Lederfaderplatten im Gemisch mit Zellulosefasern durch Imprägnieren der letzteren.

#### f) Lederfett

Das früher auf dünner Lubexbasis aufgebaute, zur Lederfettung verwendete Produkt musste aus Mangel an Lubex zunächst auf die Verwendung von P-Rückstand und Zylinderölgatsch im Gemisch mit Lubex abgestellt werden. Da inzwischen der P-Rückstand auch nicht mehr zur Verfügung steht, wird neuerdings ein Gemisch von Lubex mit Zylinderöl-Paraffingatsch verwendet. Das Produkt wurde von der Deutschen Reichsanstalt und Fachschule für Lederindustrie in Freiberg geprüft und entspricht nach den Prüfungsergebnissen den Vorschriften der technischen Lieferbedingungen für Lederfette und Lederöle. Es bestehen keine Bedenken, das Produkt für die Herstellung von Lederfetten einzusetzen.

## 2) Schwerer Lubex

### a) Lacke und Anstriche

Die Einsatzmöglichkeit auf dem Gebiet für Lacke und Anstriche ist ansich abgeschlossen. Die Einsatzmöglichkeiten während des Krieges können jedoch aus Mangel an schwerem Lubex nicht verfolgt werden. Wir betreiben dafür das Gebiet der Tarnfarben, auf dem wir versuchen Lubex durch andere Stoffe, insbesondere - wie bereits erwähnt - z.B. durch die organischen Anteile von Säureteer und -harzen auszutauschen. (siehe Säureteer f).

### b) Druckfarben

Auf dem Gebiet der Druckfarben waren wir auch im vergangenen Jahre bestrebt, den z.Z. knappen Lubex durch andere Ersatzstoffe auszutauschen.

### c) Kittbinder

Auf dem Gebiet der Kittbinderherstellung auf Lubex-Basis wurden die Konkurrenzprodukte laufend untersucht und nichts unterlassen, um den Lubex durch Austauschstoffe zu ersetzen. Laufend wurden auch Ersatzstoffe für Sikkative untersucht, da das früher benutzte Soligen/Sikkativ nicht mehr in ausreichender Menge zur Verfügung stand.

### d) Papierleimung

Unsere Patentanmeldung über Papierleimung wurde inzwischen bekanntgemacht. Die Versuche mit Prof.Schwabe zeigten, dass Lubex zur Papierleimung von Spinnstoffpapieren gut brauchbar ist. Leider hat die Zusammenarbeit mit Herrn Prof.Schwabe nicht befriedigt, wir hoffen, im kommenden Jahr mit neuen Mitarbeitern weiterzukommen und die während des Krieges - infolge der Mangellage in der Papierindustrie - vorhandene Experimentierfreudigkeit auszunutzen.

### 3) Lubex für Schmierzwecke

Abgesehen von den guten Erfolgen, die wir mit dem Einsatz von Lubex für Bohr- und Schneidöle hatten, haben wir infolge der geringen Anfallmengen den Einsatz von Lubex für Schmierzwecke nicht weiter verfolgt. Aufgrund unserer chromatographischen Untersuchungen (siehe unter Analyse) gelang es uns jedoch, den Lubex weitgehend in Öl und Harzstoffe zu zerlegen und zu zeigen, dass im Lubex bis zu 80 % viskose, harzfreie Öle enthalten sind, die zwar aromatischen Charakter zeigen. Trotzdem sind wir überzeugt, dass solche Verbindungen auch für Schmierzwecke in spezieller Richtung wertvolle Effekte bringen dürften. Wir beabsichtigen, dieses Gebiet aktiv weiterzuverfolgen.

### III. Bleicherde

#### 1. Extraktion

Unsere während der Inbetriebnahme der Extraktionsanlage auf Whr. und Wgr. erforderlich gewordenen speziellen Untersuchungen sind befriedigend abgeschlossen. Es gelang zu zeigen, dass man durch Ausschaltung von Feuchtigkeit und Arbeiten mit trockenem Extraktionsbenzin aus der Bleicherde Öle gewinnen kann, die nach geringer Nachraffination als Raffinate wieder verwendbar sind. Die Anlagen wurden entsprechend umgeschaltet, die Betriebserfahrungen bei der Extraktion von Bleicherde in ausführlichen Berichten niedergelegt.

#### 2. Regenerierung

Wir haben uns auch im vergangenen Jahre weiter mit dem Problem der Regenerierung beschäftigt, für die bekanntlich eine semitechnische Anlage im Bau ist, die Anfang des Jahres fertiggestellt sein wird. Die Umstellung unserer Raffinerie auf Separatorensäuerung, bei der Öle mit wesentlich höherer Säurezahl anfallen, machte es erforderlich, das ganze Problem nochmals durchzuarbeiten. Dabei haben wir der Theorie der chemisch physikalischen Vorgänge bei der Extraktion von Bleicherde unser besonderes Interesse zugewendet und festgestellt, dass die Wirksamkeit eines Lösungsmittels auf "Verdrängerwirkung" der absorbierten Harze besteht und dass zwischen Lösevermögen und Verdrängerwirkung nur lockere Zusammenhänge bestehen, d.h. dass gute Lösungsmittel keine Verdrängerwirkung besitzen und umgekehrt. Die zur Regenerierung erforderliche Elution der Harze erfolgt dadurch, dass dieselben zunächst durch ein Lösungsmittel, in dem sie nur wenig löslich sind, verdrängt werden und dass die so freigemachten Harze dann von einem Lösungsmittel aufgenommen werden. In dieser Richtung wirkt Methylalkohol besser als Äthylalkohol, so dass wir uns



entschlossen, in unserer Versuchsanlage mit einem Gemisch Methylalkohol/Benzin 1:1 zu arbeiten. Das gesamte Harz befindet sich dann in der Benzinschicht. Die so regenerierten Erden aller Provenienzen werden wieder vollkommen aktiv.

Unsere Patentanmeldung zur Regenerierung von Bleicherde wurde inzwischen erteilt.

### 3. Verwertungsmöglichkeit der entölten Bleicherde

#### a) für Gummi

Unsere Bestrebungen, die entölte und auch ölhaltige Bleicherde als Füllstoff in der Gummiindustrie einzusetzen, haben wir, gemeinsam mit dem Materialprüfungsamt und den Deutschen Regenerierwerken in Harburg, zu guten Erden geführt und festgestellt, dass man durch Einsatz ölhaltiger und entölter Bleicherde denselben Effekt erzielt, wie mit einem normalen Füllstoff (Kaolin oder Kreide) plus 10 % Weichmacher.

Unsere Untersuchungen wurden hauptsächlich auf die Regenerierindustrie für bereits vulkanisierte Gummiabfälle abgestellt, weil bei Frischgummi die in der Erde stets noch enthaltenen sauren Anteile (Sulfosäuren und Schwefelsäure) die Vulkanisation stören. Nach Abschluss unserer Prüfungen mit dem Materialprüfungsamt wird nunmehr - gemeinschaftlich mit der Metallgesellschaft - das Problem in Grossversuchen weiter verfolgt, mit dem Ziel, ölhaltige oder entölte Bleicherde in der Regenerierindustrie unterzubringen, um dadurch die früher dort verwendeten Weichmachermengen (hauptsächlich Naftolen) einzusparen. Der Verwendung von Bleicherde in der Gummiindustrie haben wir gemäss Anlage 11 zum Patent angemeldet.

### b) für Kitte

Unsere Versuche, die entölte, getrocknete Bleicherde als Füllstoff für Kitte einzusetzen, ergaben dunkle Kitte, weil die gebrauchte Bleicherde bei Benetzung mit Ölen oder anderen harzlösenden Flüssigkeiten sich schwarz färbt. Durch Aufhellungsmittel, wie Litopone oder Titanoxyd, lassen sich die Kitte aufhellen.

Wir haben weiterhin festgestellt, dass man die Schwarzfärbung vermeiden kann, wenn man die Neutralisation der Saueröle vor der Erdebehandlung anstatt mit Kalk mit Ammoniak durchführt, wie wir es mit Rücksicht auf die Regenerierung der Erde in Zukunft betriebsmässig planen. Mit Ammoniakbleicherde kann man infolgedessen ohne weiteres helle Kitte herstellen. Wir haben diese wichtige Beobachtung zum Patent angemeldet (Anlage 12) und hoffen, entölte Bleicherde für die verschiedensten plastischen Stoffe, wie plastische Massen, Linoleum usw. verwerten zu können, was wir vorsorglich ebenfalls zum Patent angemeldet haben (siehe Anlage 13).

### c) für Zement

Unsere Versuche, die regenerierte Bleicherde für Zement einzusetzen, verliefen bisher negativ. Wir haben dieses Problem jedoch noch nicht aufgegeben und hoffen, durch enge Zusammenarbeit mit Zementfabriken doch noch eine befriedigende Lösung zu finden.

### 4) Erdölharze

An die Bleicherde werden in erster Linie Erdölharze gebunden, die sich durch Regenerierung wieder ablösen lassen. Solche Erdölharze kann man auch durch selektive Lösungsmittelverfahren gewinnen. Die Anwendung solcher Produkte als Weichmacher haben wir uns gemäss Anlage 14 schützen lassen.

## C. Schmieröl / Allgemein

### 1) Emulsion

Wir haben die von uns auf Säureteerbasis entwickelten neuen Emulgatoren allein und im Gemisch mit Sulfoseife A weiter geprüft und insbesondere festgestellt, dass die Emulsionen auch bezüglich Korrosion befriedigen.

### 2) Torpedoöle

In Zusammenarbeit mit der Chemisch-Physikalischen Versuchsanstalt der Marine haben wir an den Versuchen zur Herstellung von Torpedoölen auf Mineralölbasis mitgearbeitet, die vorläufig ihren Abschluss mit einem Ölfanden, das nur ca. 15 % Fettöl enthält. Weitere Gemeinschaftsversuche beschäftigten sich mit der Herstellung spurfreier Öle. Ein befriedigendes Ergebnis konnte bisher nicht erreicht werden, die Versuche gehen weiter.

### 3) Hochdruckschmiermittel

Zur Verbesserung der Hochdruckschmiermittel stellten wir verschiedene Verbindungen, hauptsächlich auf Phosphorbasis, her und prüften deren Wirkungsweise. Diese Versuche führten wir nur als Tastversuche aus, die die Grundlage zu der im Amsterdamer Laboratorium geplanten Gemeinschaftsuntersuchung über Hochdrucksteigerung von Phosphorzusätzen bilden sollen.

### 4) Voltol

Besonders intensiv haben wir uns mit Voltol und seiner Zusammensetzung beschäftigt, um den Einfluss der Herstellungsweise auf die Qualität des Endproduktes zu kennzeichnen. Unsere frühere Untersuchungsmethode, nach der wir feststellten, dass sich Voltol mit Methyl-Äthyl-Keton in eine Harz- und Ölkomponente zerlegen lässt, haben wir zu einer Fraktionier-Fällungsmethode in einem Temperaturbereich von + 30 bis -60° ausgebaut.

Dabei ergab sich:

- 1) Durch die fraktionierende Fällung kann man sowohl die Harzanteile noch in einzelne Komponenten trennen, als auch die Ölanteile noch weiterhin erneut in Harz und Öl zerlegen.
- 2) Dadurch ist es möglich, den Einfluss des Ausgangsmaterials und die Arbeitsweise während der Voltolisierung spezifisch zu charakterisieren und den Voltolisierungsvorgang deutlicher zu kennzeichnen.
- 3) Als besonders geeignet erwies sich hierzu zunächst die Verseifungszahl der ketonunlöslichen Harzanteile.

Diese Methode gestattet einen noch weitergehenden Einblick in die Zusammensetzung des Voltols und die sich bei der Voltolisierung abspielenden Vorgänge.

Wir haben uns auch intensiv mit dem Einbau von Syntheseölen in unser Endvoltol beschäftigt, von dem wir uns eine wesentliche Qualitätsverbesserung versprechen. Diese Versuche führen wir eingehend durch, den Gedanken des Einbaues von Syntheseöl in Voltol haben wir gemäss Anlage 15 zum Patent angemeldet.

Neuerdings beschäftigen wir uns auch mit der Hydrierung von Voltol, wobei wir feststellten, dass hierbei konsistente, fettähnliche Produkte von hohem Tropfpunkt entstehen, die sich gegebenenfalls als Starrschmieren spezieller Fähigkeiten einsetzen lassen. Daneben laufen Versuche über die thermische Behandlung von Voltolen. In Laboratoriumsversuchen haben wir weiter versucht, klarzustellen, wie die Voltolisierungsreaktion von Gemischen von Mineralölen und Rübölen abläuft und konnten in Verseifungszahlen zeigen, dass die Arbeitsweise in dieser Richtung von massgebendem Einfluss ist, dass aber stets Komplexverbindungen zwischen Rüböl und Mineralöl gebildet werden.

### 5) Schlammträger

Von der Erkenntnis ausgehend, dass der schlammtragenden Wirkung bestimmter Zusätze, insbesondere bei Flugmotorenölen, immer grössere Bedeutung zukommt, haben wir eine sehr grosse Zahl von infrage kommenden Stoffen auf ihre schlammtragende Wirkung untersucht und eine Versuchsmethodik zur Bestimmung der schlammtragenden Wirkung ausgearbeitet. Dabei haben wir festgestellt, dass in erster Linie voltolisierte Produkte schlammtragende Wirkung zeigen und dass deren Stärke von dem Voltolisierungsgrad stark abhängt, d.h. dass man um so bessere schlammtragende Wirkung erzielt, je höher ein Produkt voltolisiert ist. Wir sind damit beschäftigt, eine die Schlammträgerereigenschaft in exakten Zahlen zum Ausdruck bringende Methode mit Hilfe eines Nephelometers auszubauen und auch den zur Prüfung zu verwendenden Schlamm möglichst umfassend zu normen.

### 6) Starrschmier

Unsere schon früher geplante Idee, die Konsistenz von Schmierölen zu Starrschmier nicht durch Zusatz von Fettseifen, sondern durch gelierende Stoffe zu erzielen, bekam durch ein von der Degussa auf den Markt gebrachtes neues Silikagel ( $K_3b$ ) greifbare Formen. Es gelang, mit diesem Produkt Fette von speziellen Qualitäten herzustellen, die sich von den bisherigen Produkten dadurch unterscheiden, dass sie bei hoher Temperatur keinen Tropfpunkt zeigen, und dass sie bei tiefer Temperatur - im Gegensatz zu den bisherigen Fetten - nicht härter sondern dünner werden, was insbesondere zur Schmierung von Schmierstellen bei tiefen Temperaturen von besonderer Bedeutung ist. Unsere bisherigen Erfahrungen haben wir gemäss Anlage 16 und 17 zum Patent angemeldet. Wir bearbeiten dieses Gebiet gemeinschaftlich mit der Degussa weiter.

Da zurzeit grössere Mengen von K 30 von der Degussa nicht geliefert werden können, konnten praktische Versuche im grossen Umfang leider noch nicht gestartet werden. Die bisherigen Versuche, die wir vom praktischen Schmierstandpunkt aus gemeinsam mit ZOI führten, zeigen jedoch bereits, dass es möglich ist, diese Fette ohne weiteres für Gleitlager einzusetzen. Für hochbeanspruchte Wälzlager laufen noch gemeinschaftliche Untersuchungen mit den Vereinigten Kugellager-Werken, die auch in dieser Beziehung bestimmte Möglichkeiten aufzeigen. Das Problem, fettfreie Starrschmierer herzustellen, soll gemeinschaftlich mit der Degussa mit grösster Intensität weiterbearbeitet werden. Insbesondere im Einbau von Synthesölen in Gelfette zeigten sich laboratoriumsmässig gute Aussichten. Wir haben auch Untersuchungen laufen, die sich damit beschäftigen, Starrschmierer auf Basis organischer Gele herzustellen, die einen weiteren Fortschritt für dieses Problem bedeuten.

### 7) Chromatographische Raffination

Schickt man ein Mineralöl - in Petroläther gelöst - durch eine chromatographische Säule und wäscht erschöpfend mit Petroläther nach, erhält man ein von dunklen Harzen freies Filtrat. Die Arbeitsweise wurde durch Anwendung von Adsorptionsstoffen verschiedener Adsorptionskraft in 2 Arbeitsweisen unterteilt:

1) Bereitung von Ölen, die völlig frei waren von dunklen Harzstoffen. Als Adsorptionsmittel verwendeten wir hierzu eine Bleicherde LL, deren Aktivität für unsere Zwecke durch sechsstündiges Trocknen bei 120° im Trockenschrank erhöht wurde.

2) Bereitung von Ölen, die noch bestimmte Anteile von dunklen Harzen enthielten. Als Füllung der Säule verwendeten wir eine Bleicherde LL mit einem Wassergehalt von ca. 10 %.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir dieselben Öle (Spindelöl, Leichtmaschinenöl und Schwermaschinenöl), die wir auch für den ersten Teil unserer Untersuchungen angewendet hatten. Stellt man die Analysendaten der so erhaltenen Öle, Werten gegenüber, wie man sie durch Raffination derselben mit Schwefelsäure, Edelanusierung und eine weitere Schwefelsäure- und Bleicherdebehandlung erhält, ergibt sich folgendes:

a) Erde- I-Raffinat

1) Durch Entfernung der dunklen Harze geht die Viskosität eines Öles stark zurück.

2) das Erde I-Raffinat ist bei wesentlich geringerem Raffinationsverlust gegenüber einem E-Raffinat:

bei Sp.Öl	5 %	gegenüber	16,1 %
" 1.Ma.Öl	6 %	"	17,3 %
" s.Ma.Öl	15 %	"	21,0 %

in allen Analysendaten besser. Der V.I. liegt jedoch schlechter. Es wäre durch motorische Prüfung einmal festzustellen, wie solche Öle sich im Motor verhalten, um damit die Frage zu klären, ob es überhaupt erforderlich ist, die Aromaten aus einem Motorenöl zu eliminieren, oder ob der Aromatengehalt vielleicht in mancher Beziehung (Ringsticking) Vorteile bringt, die es berechtigen, den schlechteren V.I. in Kauf zu nehmen.

b) Erde II-Raffinat

Das Erde II-Raffinat entspricht im grossen und ganzen einem Raffinat, das man durch übliche Schwefelsäureraffination erhält. Die Verluste sind ungefähr die gleichen, ebenso der Viskositätsabfall. Der Viskositätsindex dagegen liegt gleich. Die Konradsonteste liegen günstiger, was die bereits ausgesprochene Beobachtung bestätigt, dass für die Konradsonteste in erster Linie die Harzbildner und Harze verantwortlich sind.

Die Mengen an Erde, die zur Herstellung von Erde I und Erde II erforderlich sind, steigen mit der Viskosität des Öles. Dadurch wird die bekannte Beobachtung bei der normalen Erdebehandlung von Ölen bestätigt, bei der man auch mit steigender Viskosität steigende Mengen Schwefelsäure und auch steigende Mengen von Erde verbraucht.



## D. Bitumen

### a) Säureharzpeche

Gemeinschaftlich mit ZAI haben wir hauptsächlich die bei der Weichmacherherstellung aus Säureteerdestillaten verbleibenden bituminösen Rückstände untersucht und dabei festgestellt, dass man dieselben trotz ihres bitumenartigen Aussehens besser als Säureharzpeche bezeichnet und dass nur ein Teil derselben gegebenenfalls als zweitklassiges Bitumen verwertet werden kann. Ein grosser Teil kommt wegen Unlöslichkeit und seinem hohen Koksgehalt für die Bitumenseite nicht infrage.

### b) Blasen

Man kann den Blasprozess von Ölrückständen zu Bituminas beschleunigen, wenn man als Kontakt Aluminiumchlorid zusetzt. Gemeinschaftlich mit ZAI haben wir festgestellt, dass man denselben Effekt mit den bei der Schmierölsynthese zurückbleibenden Sludge erreichen kann. Man erhält auf diese Art ein hochplastisches Bitumen. Wir haben dieses Verfahren gemäss Anlage 18 zum Patent angemeldet.

## E. Analyse

### 1) Hochvakuumdestillation

Zur Trennung von Mineralölen in einzelne Komponenten haben wir eine Spezialapparatur entwickelt, die es uns nunmehr ermöglicht, im Hochvakuum Schmieröle und auch Paraffine ohne Zersetzung zu destillieren und dadurch die Siedepunkte verschiedener Mineralölqualitäten festzulegen. Wir sind damit beschäftigt, bei Schmierölen die Zusammenhänge zwischen Siedeanalyse und Schmiervorgang, insbesondere in motorischer Beziehung zu studieren und daneben durch Untersuchung der einzelnen Fraktionen einen Einblick in die einzelnen Komponenten, die ein Schmieröl aufbauen, zu erhalten. Für Paraffine ist, wie wir bereits in Abschnitt Schmierölsynthese gezeigt haben, die Kenntnis des Siedeverlaufes wichtig, weil sich daraus bestimmte Rückschlüsse auf das Verhalten bei der Verdampfung ergeben. Selbstverständlich gestattet auch hierbei die Zerlegung in einzelne Fraktionen einen weiteren Einblick in die Zusammensetzung der einzelnen Hartparaffin-Komponenten.

### 2) Chromatographie

Die Möglichkeit, Mineralöle durch eine chromatographische Analyse in einzelne Bestandteile zu zerlegen, um dadurch einen besseren Einblick in chem. Zusammensetzung als durch die bisherige Analysemethodik zu erreichen, wurde geprüft. Die Untersuchungen, die lediglich als Vorversuche die Arbeitsweise und die Möglichkeiten der chromatographischen Analyse aufzeigen wollen, unterteilen sich nach zwei Gesichtspunkten in zwei Teile:

1. wurde versucht, inwieweit durch Chromatographieren die einzelnen eluierten Fraktionen Kennzeichen aufweisen, die für eine Trennungsmethodik eine Grundlage in Aussicht stellen,
2. wurde versucht, welchen Raffinationsgrad Verbindungen von Mineralölen zeigen, die - in einem

Lösungsmittel gelöst - eine chromatographische Säule als Filtrat passiert haben und als an Erde nicht adsorbierbare Verbindungen im Filtrat anfallen.

Dabei ergab sich:

I. Chromatographische Analyse von Spi.- l.Ma.- und schw. Maschinenöl

1) Durch Chromatographieren von Mineralölen lassen sich dieselben mit guten Ergebnissen und auch gut reproduzierbar - wie zunächst die Brechungsindices zeigen - recht weitgehend in einzelne Komponenten zerlegen. Es lassen sich dabei aus den Ölen mit steigender Viskosität zunehmende Mengen an Harzstoffen (Harzbildnern und Harzen) abtrennen. Nach deren Abtrennung nimmt die Viskosität der Fraktionen deutlich ab, so dass demnach die Harzbildner und Harze als massgebende Träger der Viskosität eines Öles anzusprechen sind.

2) Die zur Chromatographie verwendete hochaktive Bleicherde wirkt nicht nur rein physikalisch durch Oberflächenadsorption, sondern gleichzeitig als Kontakt, indem sie mit Petroläther eluierbare, hellfarbige Harzbildner in dunkle Harze verwandelt, die mit Petroläther von der Erde nicht mehr zu verdrängen sind.

3) Die Viskosität nimmt mit Entfernung der Harze und der Harzbildner ab, so dass diese Bestandteile als massgebliche Träger der Viskosität eines Öles anzusehen sind.

4) Durch Chromatographie ist es möglich, - wie die Brechungsindices zeigen - die einzelnen Komponenten eines Mineralöles gemäss ihrer Struktur (Paraffine, Naphthene, Aromaten) weitgehend zu trennen. Dabei werden die Paraffine am wenigsten, die Aromaten stärker und die Harze, denen weitgehende aromatische Struktur zuzusprechen ist, am stärksten adsorbiert.

- 5) Diese Regel bestätigen auch die spezifischen Gewichte, Anilinpunkte sowie Watermananalysen der einzelnen Fraktionen.
- 6) Die Molekulargewichte nehmen vom ersten bis letzte Ablauf ab, d.h. deutlich, vom paraffinischen zu aromatischen Charakter der Eluate.
- 7) Die E.P. der paraffinischen Fraktion waren höher als die der Aromaten
- 8) Die Konradsonteste der farblosen Öle gehen stark zurück. Der Konradsontest eines Öles wird also in erster Linie von den Harzen verursacht.
- 9) Der Schwefelgehalt steigt vom paraffinischen zum Aromatencharakter der Verbindungsgemische an.

### 3) Gasanalyse

Zwecks Untersuchung der bei der Synthese anfallenden Gase haben wir spezielle gasanalytische Methoden ausgearbeitet und auch die Podbilniak-Analyse weiter vervollkommnet, so dass wir nunmehr im Stande sind, die in der Syntheseanlage anfallenden Gase eingehend gemäss ihrer Zusammensetzung zu kennzeichnen.

## F. Zusammenarbeit mit dritten Firmen

### 1) M.G. / Gummigebiet

Unsere Zusammenarbeit mit der M.G. auf dem Gummigebiet (Naftolen) hat sich erfreulich entwickelt. Der Absatz ist inzwischen auf ca. 1000 motos angestiegen. Da wir solche Mengen aus unserem Lubexanfall nicht decken konnten, haben wir uns intensiv mit Austauschstoffen beschäftigt und zwar mit

#### a) Säureharzdestillate

In dieser Richtung wurden alle erforderlichen gummitecnischen Prüfungen durchgeführt und unsererseits - wie bereits erwähnt - Grossversuche zur Gewinnung von Naftolen aus Säureharzen durchgeführt. Um dieses Gebiet als unseren Besitzstand zu sichern, haben wir die noch nicht abgeriegelten Möglichkeiten durch 2 Patentanmeldungen gemäss Anlage 6 und 7 geschützt. Wir haben weiterhin die Brauchbarkeit von

#### b) Sludgeöl

als Austauschprodukt für Lubex mit gutem Erfolg geprüft und diese Möglichkeit durch Patentanmeldung gemäss Anlage 3 geschützt. Die derzeit anfallenden, allerdings nur geringen Sludgeölmengen werden bereits in die Gummiindustrie eingeschleust. Zur weiteren Streckung verwenden wir auch

#### c) Extrakte von Dritten,

die laufend auf ihre Einsatzmöglichkeit, Qualität und Ausbeute untersucht wurden.

#### d) Naphtensäure

Wir haben uns ferner ein Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschuk und Nachfolgestoffen schützen lassen, nach dem wir Naphtensäure, Naphtensäuredestillate, bzw. Naphtensäurereiche Mineralölfraktionen den zur Polymerisation gelangenden Ausgangsstoffen zusetzen wollen. Siehe Anlage 19.

### e) Naftolen-Butyl-Kautschuk

Gemeinschaftlich mit der M.G. haben wir uns ein Verfahren geschützt gemäss Anlage 20, nach dem durch Polymerisation von Olefinen sich neue kautschukartige Stoffe gewinnen lassen, bei denen sich als Weichmacher Naftolen ebenfalls gut bewährt. Wir haben die Absicht, diese Versuche mit Olefinen fortzusetzen, wie sie bei uns bei der Spaltung von Paraffinen erhalten werden und sehen in dieser Richtung grosse Möglichkeiten.

### f) Naftolen-Faktis

Durch Behandlung von Naftolen mit Schwefel geht dasselbe in ein faktisähnliches Produkt über, das zwar als solches für die Gummiindustrie nicht verwertbar ist, wohl aber in Mischung mit Pflanzenöl-Faktis. Diese gemeinschaftliche Faktisierung von Naftolen und Pflanzenöl haben wir uns gemäss Anlage 21 schützen lassen.

### g) Schwefel-Naftolen

Die 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 als Zusatzstoffe, Weichmacher, Plastifikatoren und Regeneriermittel für Kautschuk, Kunstkautschuk und Kautschukaustauschstoffe haben wir gemäss Anlage 22 zum Patent angemeldet.

## 2) Klöcknerwerke / Flotation

Durch frühere Versuche mit den Klöcknerwerken konnten wir feststellen, dass man aus Säureharzen recht gute Flotationsmittel herstellen kann. Um dieses Gebiet intensiv bearbeiten zu können, haben wir mit den

Klößnerwerken einen Zusammenarbeitsvertrag geschlossen, der jetzt abläuft.

### 3) Prof.Hopf / Pharmazeutische Erdöl-Präparate

Unsere früheren Versuche, ichtyolartige Verbindungen aus Abfallsäuren herzustellen, verliefen so positiv, dass wir zur Anmeldung eines Patentes gemäss Anlage 5 schreiten konnten. Um diese Ideen intensiv weiterzubearbeiten und auch generell den Einsatz von Erdölprodukten auf der pharmazeutisch kosmetischen Seite durchzuprüfen, haben wir mit Herrn Prof.Hopf vom Eppendorfer Krankenhaus einen Zusammenarbeitsvertrag abgeschlossen.

### 4) Stockhausen / Textil- und Lederhilfsstoffe

Mit gutem Erfolg wurden von der Firma Stockhausen in Krefeld Proben von sulurierten Mineralölen als Emulgatoren und Hilfsstoffe für die Textil- und Lederindustrie geprüft. Da sich in dieser Richtung für beide Firmen ein grosser Ausblick eröffnet, haben wir mit Stockhausen einen Zusammenarbeitsvertrag abgeschlossen.

### 5) Degussa / Gelfett

Ein von der Firma Degussa entwickeltes Silikagel mit bisher noch nicht bekannten Eigenschaften erwies sich zum Eindicken von Ölen z.B. zur Herstellung von Starrschmierem (siehe dort) als sehr interessant. Da wir auf dem Erdölgebiet auch in anderer Richtung Entwicklungsmöglichkeiten für das Degussa-produkt sehen, und die Degussa ihrerseits auch daran interessiert ist, alle Möglichkeiten auf dem Erdölgebiet für ihr neues Produkt zu sichern, wurde für dieses Problem ein Zusammenarbeitsvertrag abgeschlossen. Als Grundlage wurden die sich bisher ergebenden Möglichkeiten gemäss Anlage 16 und 17 zum Patent angemeldet.

G. Technische Bearbeitung von Patentanmeldungen

a) Anmeldungen durch ZEA

Als Ergebnis der Arbeiten wurden von ZEA 18 Patente angemeldet, davon 7 gemeinschaftlich mit der M.G.

b) Firmenpatente

Insgesamt laufen bei der Rhenania zurzeit 61 Patente, darunter 19 Gemeinschaftspatente mit der M.G., für die wir federführend sind.

Erteilt wurden 4 Patente, 3 Patente wurden bekanntgemacht.

c) Einsprüche

Einsprüche wurden gegen 7 Patente erhoben. 1 Einspruch (Fangleim) wurde zurückgezogen, und dafür Abmachungen für gemeinschaftliche Verwertung des Patentos getroffen.



316

Anlage 1

Verfahren zur Herstellung von Schmieröl.  
-----

Patentanspruch

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

317

Anlage 2

**Verfahren zur Herstellung von Schmierölen.**

**Patentanspruch**

Verfahren zur Herstellung von Schmierölen durch Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktionsbeschleuniger dampfförmiges Aluminiumchlorid verwendet.

Verfahren zur Herstellung von für die Erzeugung von Kautschukwaren geeigneten Mischungen.

-----

- 1) Verfahren zur Herstellung und Verbesserung von für die Erzeugung von Kautschukwaren geeigneten Mischungen aus Kautschuk bzw. kautschukartigen Stoffen und insbesondere Kunstkautschuk, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoffe Verbindungsgemische verwendet, wie man sie durch Zersetzung der teerartigen Rückstände, die bei der Polymerisation von ungesättigten, flüssigen oder gasförmigen, organischen Verbindungen zu mineralölartigen Produkten in Anwesenheit von kondensierend wirkenden anorganischen Halogenverbindungen anfallen, mit geeigneten Zersetzungsmitteln erhält und die in konzentrierter Schwefelsäure weitgehend oder restlos löslich sind.
- 2) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die besonders wirksamen Anteile der Zusatzstoffe durch Destillation, Raffination oder selektive Extraktion anreichert.
- 3) Verfahren gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man dem bei der Destillation verbleibenden asphaltfreien Rückstand als Zusatzstoff verwendet.

**Verfahren zur Zerlegung von Abfallsäuren.**  
-----**Patentansprüche**

1) Verfahren zur Zerlegung von Abfallsäuren, wie sie bei der Raffination von Mineralölen mit konzentrierter Schwefelsäure anfallen, dadurch gekennzeichnet, dass man den Abfallsäuren Kohlenwasserstoffgemische, wie man sie bei der Extraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln, wie z.B.  $\text{SO}_2$ , Furfurol usw., erhält, oder mit den Destillaten, die bei der Destillation der organischen Anteile von Abfallsäuren anfallen, als Lösungsmittel in solchen Mengen zusammsetzt, dass durch eine entsprechende Differenz der spezifischen Gewichte beider Komponenten eine Trennung erfolgen kann.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die org. Substanz zur Entfernung der darin noch vorhandenen geringen Mengen freien Schwefelsäure und zur Erzeugung eines bitumenartigen Charakters des Endproduktes längere Zeit - gegebenenfalls unter Einblasen von Luft oder sauerstoffarmen Gasen - auf Temperaturen von 150 bis 300° erhitzt.

3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Gewinnung technisch wertvoller Produkte und eines geeigneten Lösungsmittels für obiges Verfahren die abgeschiedene organische Substanz einer kontinuierlichen Destillation im Vakuum unterwirft.

Verfahren zur Gewinnung von Sulfosäuren und Sulfonen.

-----

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Gewinnung ichthyolartiger Sulfosäuren und Sulfonen oder deren Salze durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den chemisch gebundenen Schwefel in Mineralölen, dadurch gekennzeichnet, dass man die organischen Anteile der mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen wasserlöslichen Säuerungsgemische von Mineralöl in einem organischen Lösungsmittel löst und die Lösung mit gasförmigem Ammoniak behandelt.
  
- 2) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsmaterial die bei der Behandlung von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln entstehenden Extrakte oder die bei der Destillation von Säuerungsprodukten von Mineralölen mit Monohydrat anfallenden Säureharzdestillate verwendet und dieselben einer Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unterwirft.

Verfahren zur Herstellung von für die Erzeugung von Kautschukwaren geeigneten Mischungen.

-----

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von für die Erzeugung von Kautschukwaren geeigneten Mischungen aus Kautschuk bzw. kautschukartigen Stoffen, 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.
- 2) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Abfallsäuren, die nur geringe Mengen an freier Schwefelsäure enthalten, mit Stoffen mit einem hohen Gehalt an Aromaten bzw. an mit Schwefelsäure zur Harzbildung neigenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie sie durch Ausziehen von Mineralölen z.B. Schmierölfractionen mit flüssigem Schwefeldioxyd oder ähnlich wirkenden Lösungsmitteln oder mit Destillationsprodukten aus den organischen Anteilen von Säureteeren und Abfallschwefelsäuren erhalten werden, versetzt, die Mischung auf Temperaturen von 200 bis 350° erhitzt und die dabei entstehenden, bitumenartigen Reaktionsprodukte als Zusatzstoffe verwendet.
- 3) Verfahren gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zusatzstoffe vor der Einarbeitung in Kautschuk durch Zusatz von Mineralölen, Extrakten von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln, wie SO<sub>2</sub>, Phenol, Furfurol usw. oder mit Destillationsprodukten, wie man sie bei der Destillation der organischen Anteile von Säureteeren erhält, vermischt und auf eine für die Einarbeitung geeignete Zähflüssigkeit einstellt.

Verfahren zur Gewinnung von in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffen.

-----  
(Gemeinschaftspatent mit der M.G.)

### 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 aus 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 Kohlenwasserstoffen 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.

Verfahren zur Herstellung von Fangleimen  
aller Art.

-----

Patentanspruch

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.



**Behandelte Einschaltungsmittel für Beton.**  
-----**Patentanspruch**

Die Verwendung von Holz und / oder Metall, das mit einer wässrigen Lösung der bei der Schwefelsäure-Raffination von Mineralölen anfallenden wasserlöslichen neutralisierten Rückstände behandelt ist, als Einschaltungsmittel bei der Herstellung von Betonbauten oder Betonbauteilen.

## Verfahren zur Herstellung von Hochdruck- Schmiermitteln.

-----

### Patentansprüche

1) Herstellung von Schmiermitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man hochsiedende, überwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehende Verbindungsgemische, die reich an aktiven, mit konzentrierter Schwefelsäure zu 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.

**Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen für Kautschuk und Kunststoffe.**  
-----

**Patentansprüche**

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

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

3) Herstellung und Verwendung einer Bleicherde gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bleicherde mit geeigneten Weichmachern, Plastifikatoren und sonstigen Hilfsstoffen der Kautschuk- und Kunststoffindustrie benetzt.

Verwendung gebrauchter Bleicherden.  
-----

(Zusatz zur Anmeldung N 41.450 IVd/23b "Verfahren zur Raffination von Mineralölen")

Patentanspruch

Verwendung der gemäss dem Hauptpatent N 41.450 IVd/23b anfallenden gebrauchten, ölhaltigen, ölfreien, sowie regenerierten Bleicherden als Füllstoffe aller Art, z.B. in der Kitt-, Gummi- und Linoleumindustrie, sowie für formbare, plastische Massen aller Art.

Füllmittel für plastische Massen.  
-----Patentansprüche

- 1) Plastisch verarbeitete, aus Bindemittel und Füllstoff bestehende Masse, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff ganz oder teilweise aus Bleicherde besteht.
- 2) Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die als Füllstoff verwendete Bleicherde vorher schon zur Behandlung von tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Fetten, Ölen oder Kohlenwasserstoffen benutzt und durch eine Reinigung vom grössten Teil des in ihr zurückgebliebenen Behandlungsgutes befreit wurde.
- 3) Masse nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Aufhellungsmittel geeignete Stoffe, wie Lithopon, Titanoxyd usw., zusetzt.

**Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Kautschuk und kautschukartigen Stoffen und Kunststoffen.**

-----

**Patentansprüche**

1) Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Kautschuk oder kautschukartigen Stoffen für die Erzeugung von Kautschukwaren, Kautschuk-Ersatzwaren und Kunststoffen, mit aus Mineralölen gewinnbaren Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoffe Erdölharze oder Erdölharzbildner verwendet, die aus Mineralölen durch Absorption an geeigneten Absorptionsstoffen, wie z.B. Bleicherde usw., gebunden werden und aus denselben durch Selektiv-Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln wiedergewonnen werden.

2) Verfahren zur Gewinnung der Erdölharz-Verbindungsmische gemäss Anspruch 1 durch selektive Extraktion mit Lösungsmitteln.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wirksamen Anteile der gemäss Anspruch 1 und 2 zu verwendenden Zusatzstoffe durch fraktionierte Vacuumdestillation oder durch Raffination, z.B. mit Bleicherde, Säuren oder selektiven Lösungsmitteln, angereichert werden.

**Verfahren zur Herstellung von Schmierölen.**  
-----**Patentanspruch**

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.

Verfahren zur Herstellung konsistenter Schmiermittel.  
-----Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung konsistenter Schmierstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man in ein Mineralöl auf mechanischem, physikalischem, chemischem oder elektrischem Wege feinstzerteilte Trockenrückstände von Gallerten, z.B. Hydrogele, Alkogele, Sulfogele, Silicagel, Aluminiumgel usw., einbringt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Gele durch geeignete Schutzkolloide stabilisiert und / oder durch Elektrolyt-Zusätze peptisiert.
- 3) Verfahren nach 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in die konsistenten Schmierstoffe Zusatzstoffe spezieller Wirkung, wie z.B. Höchstdruckzusätze, Korrosionsschutzzusätze usw., einbringt.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Öle zu Abdicht- oder anderen Zwecken eindickt.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Suspensionsfähigkeit von Schmierölen für Schlamm und feste Zusatzstoffe erhöht.



Verwendung von fettfreien, konsistenten Schmiermitteln für Schmierstellen, insbesondere mit grossen Temperaturschwankungen.

Zusatz-Patentanmeldung

Patentansprüche

1) Anwendung von konsistenten Schmiermitteln gemäss der Hauptanmeldung R 11.859 IV d/23c zur Schmierung von Lagerstellen aller Art, insbesondere von solchen, die im praktischen Betriebe grossen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind.

2) Anwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemässen Schmierstoffe mit konsistenten Fetten mischt.

3) Anwendung gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der erfindungsgemässen, konsistenten Schmierstoffe kältebeständige Mineral- oder Fettöle benutzt oder deren Kälteviskosität durch Zusatz von Stockpunktserniedrigern, vortolisierten Mineral- oder Fettölen oder deren Gemische erhöht.

4) Anwendung von Mineralölen, die nach dem Verfahren der Anmeldung nur eingedickt sind zur Schmierung von Schmierstellen, für die eine mässige Konsistenz des Schmiermittels erwünscht ist, z.B. für Getriebe.

5) Anwendung der Schmierstoffe gemäss Anspruch 4 als Bremsflüssigkeit.

Verfahren zur Herstellung von bituminösen Stoffen mit geringer Temperaturempfindlichkeit.

-----

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von wenig temperaturempfindlichen bituminösen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Ausgangsmaterial mit Luft behandelt und dabei als Katalysator in Mengen bis zu 2 % Rückstände zusetzt, die bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen und Karbonsäuren bei Dehydrierungen, Additions- und Kondensationsreaktionen, Polymerisationen usw. mit Aluminiumchlorid anfallen.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion durch Zusatz geringer Mengen Chlor oder Halogenwasserstoffsäuren beschleunigt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Ausgangsmaterial mit Luft vorbehandelt und erst gegen Ende der Reaktion den Katalysator zusetzt und mit oder ohne Gegenwart von Luft, bzw. Chlor oder Halogenwasserstoffsäuren weiterbehandelt.

Anlage 19

Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschuk

(Gemeinschaftspatent mit der M.G.)

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschuk und sonstigen Kautschuknachfolgestoffen, gekennzeichnet durch einen Zusatz von aus Mineralölen gewonnenen Naphtensäuren, Naphtensäuredestillaten oder deren Salzen oder Derivate bzw. naphtensäurereicher Mineralölfractionen, zu den zur Polymerisation gelangenden Ausgangsstoffen, insbesondere als Emulgatoren zu den monomeren organischen Verbindungen.

**Zusatzmittel für Kautschukaustauschstoffe.**

-----  
(Gemeinschaftspatent mit der M.G.)

**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 Diolefinen 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, Elastikateren, Weichmacher, Regenerier- und Streckmittel bei solchen Kautschukaustauschstoffen, die durch Polymerisation von Butylenen und geringen Mengen Diolefinen, 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.

**Verfahren zur Herstellung faktisähnlicher Produkte.**  
-----**(Gemeinschaftspatent mit der M.G.)****Patentansprüche**

- 1) Verfahren zur Herstellung faktisähnlicher Produkte, dadurch gekennzeichnet, dass Gemische von pflanzlichen Ölen und zum mindesten teilweise ungesättigten und in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffgemischen, 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) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung einer Einwirkung von Schwefelchlorür und ähnlichen Schwefelverbindungen gemäss der Herstellung von weissem Faktis unterzogen wird.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsstoffe neben pflanzlichen Ölen die bei der Raffination von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln oder mit Schwefelsäure unter nachfolgender zumindest teilweiser Abtrennung derselben, z.B. Hydrolyse oder Neutralisation, anfallenden Extrakte, gegebenenfalls nach einer Fraktionierung, Verwendung finden.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Schwelung, Verkokung, Vergasung, Crackung, Hydrierung oder Druckextraktion fester Brennstoffe anfallenden, gegebenenfalls nach bekannten Methoden angereicherten, entphenolten oder entparaffinierten, zumindest teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffgemische neben pflanzlichen Ölen Verwendung finden.

**Zusatzstoffe für Kautschuk, Kunstkautschuk und  
Kautschuk-Nachfolgestoffe.**

-----

(Gemeinschaftspatent mit der M.G.)

Patentansprüche

- 1) 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 als Zusatzstoffe, Weichmacher, Plastikatoren und Regeneriermittel für Kautschuk, Kunstkautschuk und Kautschukaustauschstoffe.
- 2) Verwendung von Einwirkungsprodukten gemäss Anspruch 1, die aus mit selektiven Lösungsmitteln, wie Furfurol, Schwefeldioxyd, Schwefeldioxyd im Gemisch mit organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, u.a. gewonnenen Kohlenwasserstoffgemischen hergestellt worden sind.
- 3) Verwendung von Einwirkungsprodukten gemäss Anspruch 1, die aus Kohlenwasserstoffgemischen, wie sie aus Säureteeren durch Hydrolyse oder Neutralisation gewonnen werden, hergestellt worden sind.
- 4) Verwendung von Einwirkungsprodukten gemäss Anspruch 1, die durch Einwirkung von Schwefelchlorür oder ähnlichen Schwefel übertragenden Mitteln auf Säureteere hergestellt worden sind.