

Eigentum der Rhenania-Ossag
Mineralfilwerke A.G.

Tätigkeitsbericht

Z E A 1939

3996-30/301 ev. e

45

407

Prof. Z/D

Hamburg, den 20. Juni 1940

Tätigkeitsbericht

Z E A 1939

Von Z E A wurden im Jahre 1939 die gemäss nachfolgender Disposition nach Zweck und Inhalt kurz referierten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durchgeführt. Die Versuchsergebnisse der einzelnen Untersuchungen sind wie üblich in ausführlichen und für die vorliegende Zusammenfassung infolgedessen zu umfangreichen Berichten niedergelegt. Wir begnügen uns deshalb in der nachfolgenden Zusammenstellung damit, nur kurze Auszüge der wesentlichen Untersuchungsergebnisse zu bringen. Soweit die Untersuchungsergebnisse zu Patentanmeldungen geführt haben, dienen diese als Referat.

Die seit September durch den Krieg eingetretene besondere Situation hat uns gezwungen, auch die Entwicklungsarbeiten entsprechend umzustellen und teilweise auf Probleme, die nur auf den Krieg zugeschnitten sind, abzurichten, worauf bei den einzelnen Kapiteln besonders hingewiesen wird. Grundsätzlich mussten jedoch fast alle Untersuchungen, die im Jahresbericht 1938 zusammengefasst sind, mit Kriegsausbruch überholt und auf das inzwischen zur Verarbeitung gekommene andersartige, deutsche Rohmaterial umgestellt, d.h. also praktisch neu überarbeitet werden.

Übersicht über die bearbeiteten Probleme.

	<u>Seite</u>
<u>I. Verwertung von Nebenprodukten</u>	5
<u>1) Abfallsäure</u>	"
<u>Mengen-Situation</u>	"
<u>Verwertungsmöglichkeiten</u>	"
<u>a) Universelle Verfahren</u>	"
1. Verbrennung in Düsen	"
2. Verfahren der Firmen Säureharz-Verwertung und Pape & Co.	8
3. Zerlegung der Abfallsäuren mit Wasser ..	9
<u>b) Spezielle Verfahren</u>	10
<u>Rückgewinnung der Schwefelsäure</u>	"
1. Ammonsulfat-Verfahren	"
<u>Verwertung des organischen Anteils</u>	11
a) Sulfoseife A	"
b) Verarbeitung auf Öle	"
c) Polymerisation zu Bitumen	12
d) Ichtyolartige Verbindungen	13
e) Schädlingsbekämpfung	14
f) Beizmittel	"
<u>c) Zusammenfassung und Ausblick</u>	15
<u>2) Gasophalt</u>	16
a) Strassenbau	"
b) Emulgator	17
c) Krackung	"
<u>3) Lubex</u>	17
<u>Anfallmengen</u>	"
<u>Verwertungsmöglichkeiten</u>	18
<u>1) Leichter Lubex</u>	"
a) Bohröl	"
b) Shell Jumag	"
c) Magnexin	"
d) Imprägnierung	19
e) Gummi-Regenerierung	"

	<u>Seite</u>
<u>2) Schwerer Lubex</u>	19
a) Lacke und Anstriche	"
b) Druckfarben	20
1. Zeitungsdruckfarben	"
2. Buchdruckfarben	21
c) Kittbinder	"
d) Papierleimung	"
e) Bitumenartige Produkte	22
f) Weichmacher für Gummi	"
g) Poly-Öle	23
h) Weichmacher für Kunstharze	24
i) Blasen von Lubex	"
<u>3) Lubex für Schmierzwecke</u>	25
<u>4) Achsenöl aus Lubex</u>	"
<u>5) Benzinherstellung aus Lubex</u>	"
<u>4) Bleicherde</u>	26
a) Extraktion	"
b) Regenerierung	"
<u>5) Naphtensäure</u>	27
a) aus Gasöl	"
b) aus Gasophalt	28
c) Sulfonierung	"
d) als Lösungsmittel für Farbbasen ...	"
<u>II. Bitumen</u>	29
a) Chlorierung	"
b) Blasen	"
c) Thermische Empfindlichkeit	"
d) für Strassenbau	"
e) Extraktion aus Mineral-Gemischen ..	30
f) Shell-Mac	"
g) Anfärbung	"
h) Säureharz-Bitumen	"
i) Abkühlung	"

	<u>Seite</u>
<u>III. Schmieröl</u>	32
1) Raffination	"
2) Säureharzfällung bei E-Raffinaten mit Wasser	"
3) Emulsion	"
4) Destillation	33
5) VOC-Extrakt	"
6) Paraffin	34
7) Regenerierung	"
8) Voltol	"
a. Allgemeines	"
b. Schlamm Bildung	35
9) Wasserlösliche Öle	"
a. mit Gasophalt Naphtensäure als Emulgator	"
b. Salzbeständige Emulsionen	36
10) Korrosionsschutz	"
11) Brauerpech	"
12) Bohnerwachs	37
13) Graphitierte Öle	"
14) Kosmetische Öle	"
15) Hochdruckschmiermittel	"
 <u>IV. Analytische Arbeiten</u>	 38
a) Eisenbestimmung in Ölschlamm	"
 <u>V. Technische Bearbeitung von Patentanmeldungen</u>	
a) Anmeldung durch ZEA	39
b) Firmen-Patente	"

I. Verwertung von Nebenprodukten.

1) Abfallsäure:

Mengen-Situation

Bei Überlegungen bezüglich der Verwertungsmöglichkeit von Abfallsäure, die sowohl bei der Oleum-Nassraffination (Säureteer) als auch bei der Monohydrat-Trockenraffination (Säureharz) anfallen, wurde für das Jahr 1939 mit ungefähr folgenden Anfallmengen gerechnet:

Nassraffination-Säureteer (Wgr.)	ca. 23 000 t
Trockenraffination-Säureharz (Whr. + Wmo.)"	10 000 t
E-Raffinations-Säureharz (Wgr.)	" 2 000 t
	<u>" 35 000 t</u>

Durch den Krieg haben sich die Anfallmengen an Säureteer auf Wgr. völlig zu Gunsten von Säureharzen der Trockenraffination von E-Raffinaten verschoben, da die Produktion grosser Mengen an Weissölen für Export wegfiel und dafür grosse Mengen an Aero, Einheits- und Motorenöle, hergestellt wurden. Die Säureharzmenge auf Whr. blieb bei ungefähr 5 000 t, in Wmo. fiel - infolge Ausfall der Produktion des Werkes kurz nach Beginn des Krieges - das Säureharz praktisch ganz weg

Verwertungsmöglichkeiten

a) Universelle Verfahren

Verbrennung in Düsen.

Während für das Jahr 1939 die Verwertung von Abfallsäuren nach den weiter unten beschriebenen speziellen Verfahren, getrennt nach Säureteer und Säureharz, geplant war, musste bei Kriegsausbruch das Problem schnellstens den Erfordernissen des Krieges angepasst

werden. Dazu gehört vordringlich, dass die Versorgung der Kesselanlagen des Wgr. mit Heizöl - wofür bisher Lubex diente - schnellstens auf ein anderes flüssiges Heizmaterial umgestellt wurde, da der Lubex dringend für andere, kriegswichtige Zwecke benötigt wurde. Eine Umstellung der Kessel auf Kohle war wegen der nur mit langen Fristen zu beschaffenden Wanderroste und des mit der Verwendung fester, heizwertarmer Brennstoffe verbundenen Kapazitätsrückgangs der Kesselanlagen nicht möglich.

Praktisch kamen als Heizölersatz in erster Linie die Abfallsäuren infrage, wenn es gelang, für deren wärme-wirtschaftlich ausserordentlich unwirtschaftliche Verbrennung in Drehrohröfen, ein Verfahren auszuarbeiten, nach dem die Abfallsäuren mit Hilfe einfacher, auch im Kriege schnell zu beschaffender Apparaturen, wärme-wirtschaftlich einwandfrei ausgenützt werden konnten. Dafür kam nur eine Verbrennung der Abfallsäuren in Düsen in Betracht.

Durch ein neues Verfahren, dessen Arbeitsweise in der Patentanmeldung (Anlage 1) ausführlich referiert ist, gelang es uns, durch Zusatz bestimmter Mengen Wasser die in den Säureharzen vorhandene freie Schwefelsäure, die sonst bei der zur Verpumpung und Verdüsung erforderlichen hohen Temperatur zu einer vollkommenen Eindickung und sogar zur Koksbildung der organischen Anteile führte, so reaktionsunfähig zu machen, dass die letztgenannten Erscheinungen völlig ausblieben. Das Verfahren wurde in kürzester Zeit so durchgearbeitet, dass es bereits seit einigen Monaten im Grossbetrieb übernommen werden konnte. Damit sind die früher nur unter grossen Unkosten und schwer zu beseitigenden Abfallsäuren der Mineralöl-Industrie zu einem wertvollen, flüssigen Heizmaterial aufgestiegen.

Für Wgr. kommen für dieses Verfahren mit wenig Wasserzusatz nur die bei der Trockenraffination anfallenden Säureharze, (die etwa 40 % freie Schwefelsäure enthalten) in Betracht. Für die Säureteere, (die bis zu 40 % freie Schwefelsäure enthalten) wurde ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem man durch Zusatz von gleichen Teilen Wasser die gesamte freie Schwefelsäure abtrennt und dann nur den schwach schwefelsäurehaltigen, organischen Anteil in Düsen verbrennt. Dass auch bei diesem Verfahren die Verbrennung praktisch einwandfrei durchführbar ist, wurde durch semitechnische Versuche soweit sichergestellt, dass für die Düsenverbrennung von Säureteeren inzwischen eine grosstechnische Apparatur in Bau genommen werden konnte.

In Zukunft werden also die gesamten Abfallsäuren des Wgr. in Düsen verbrannt.

Für die inzwischen durchgeführte Raffinerieerweiterung des Wgr. reicht die vorhandene Drehofen-Säureharz-Verbrennungsanlage nicht mehr aus. Für die Schaffung einer neuen Drehofenanlage wäre die Aufbringung von RM 600 000.-- gegenüber RM 70 000.-- für eine Düsen-Verbrennungsanlage erforderlich gewesen, wobei bei der Drehofenanlage noch der Nachteil hätte in Kauf genommen werden müssen, dass das Säureharz wärmewirtschaftlich nicht ausgenützt wird und infolgedessen der an die Drehofenanlage gekoppelte Dampfkessel für die Dampferzeugung praktisch wegfällt.

Es wurde deshalb beschlossen, ebenso wie auf Wgr. auch auf Wgr. den Gesamtanfall an Säureharzen in Düsen zu verbrennen. Die Apparaturen sind soweit fertiggestellt, dass in allernächster Zeit mit der Düsenverbrennung begonnen werden kann.

Nimmt man an, dass in normalen Zeiten auf Wgr. und Whr. ca. 40 000 t Abfallsäuren anfallen und legt man für diese den Heizwert von Kohlen (RM 23.-- pro Tonne) zugrunde, bringt die Umstellung jährlich einen Gewinn von RM 920 000.--

Verfahren der Firmen Säureharz-Verwertung und Pape & Co

a) Säureharz-Verwertung.

Bekanntlich werden von dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau die beiden oben genannten Verfahren stark propagiert. Wir haben gemeinsam mit der Firma Schliemann das Verfahren der Säureharz-Verwertung in Versuchen, die sich über 3 Monate hinstreckten, nachgeprüft und das Ergebnis unserer Nachprüfung in Form eines Gutachtens, dessen Zusammenfassung Anlage 2 enthält, dem Reichsamt zugeleitet.

Nach unseren Versuchsergebnissen kommt das Verfahren der Säureharz-Verwertung für uns und Schliemann nicht infrage, ein Ergebnis, das sich - wenn auch nur langsam - auch beim Reichsamt für Wirtschaftsausbau durchsetzt.

b) Pape-Verfahren.

Das Verfahren der Firma Pape & Co., dessen Arbeitsweise sich im Laufe des Jahres öfters und grundsätzlich änderte, wurde durch Fühlungnahme mit der Firma Pape beobachtet. Zu einer endgültigen Nachprüfung des Verfahrens, die durch uns gemeinsam mit der Firma Schliemann vom Reichsamt vorgewehen war, kam es bisher nicht.

Zerlegung der Abfallsäuren mit Wasser.

Das Ziel der beiden oben genannten Verfahren besteht praktisch darin, die organischen Anteile und die freie Schwefelsäure der Abfallsäuren von einander zu trennen. Wir haben uns auch eingehend mit diesem Problem befasst.

Für Säureteere haben wir, wie bereits beschrieben, eine Abtrennung der Schwefelsäure durch Verdünnen mit Wasser erreicht.

Während es bei den aus Venezuela-Rohölen anfallenden Säureharzen nicht gelang, durch Wasserzusatz die Schwefelsäure abzuscheiden, ist dies bei den aus Reitbrook-Rohölen anfallenden Harzen ohne weiteres möglich. Nach eingehenden Laboratoriums- und semi-technischen Versuchen ist dieses Verfahren soweit entwickelt, dass es in Grossbetrieb übernommen werden kann. Zurzeit findet eine Nachprüfung dieses Verfahrens durch das Materialprüfungsamt in Berlin statt, da das Reichsamt für Wirtschaftsausbau die Inbetriebnahme unseres Verfahrens von dieser Nachprüfung abhängig macht.

Unser Verfahren bedeutet gegenüber den Verfahren der Säureharz-Verwertung und Pape & Co., die nur mit komplizierten Mitteln denselben Effekt erreichen, in wirtschaftlicher und apparativer Hinsicht einen wesentlichen Fortschritt. Für die Kriegszeit hat es den Vorteil, dass es unter weitgehender Ausnutzung vorhandener Apparaturen ohne grossen Materialaufwand schnell in Betrieb genommen werden könnte. Wir hoffen, dass dies in einigen Monaten möglich sein wird.

b) Spezielle Verfahren

Rückgewinnung der Schwefelsäure

Ammonsulfat-Verfahren.

Das bereits im Jahre 1938 zur Verwertung der Säureteere ausgearbeitete Ammonsulfat-Verfahren, das im Jahre 1939 in Betrieb genommen werden sollte, wurde durch zahlreiche und sorgfältige Versuche bezüglich der Kristallform und Reinheit des Ammonsulfates, sowie aller anderen Phasen des Verfahrens, weiter bearbeitet. Daneben wurden durch eingehende semitechnische Versuche die für den Aufbau der Grossbetriebsapparatur sich ergebenden Fragen studiert. Bei der Planung der Grossapparatur durch ZT wurde mitgearbeitet. Gemeinsam mit ZOD wurde die Lieferung von Ammoniak-Wasser durch die Hermann Göring-Werke bearbeitet.

Bei Kriegsausbruch musste der geplante Bau der Ammonsulfat-Anlage aufgegeben werden, weil uns - infolge Materialknappheit - vom Reichsamt die Errichtung der Anlage versagt wurde und der wesentlich geringere Anfall an Säureteer uns die nur bei Grossproduktion rentable Herstellung von Ammonsulfat unmöglich machte.

In der früheren Kalkulation des Ammonsulfat-Verfahrens war der Säureteer wertmässig als Unkosten bringendes Abfallprodukt eingesetzt. Die anfallenden, organischen Anteile wurden als "Heizmaterial" bewertet. Nachdem nunmehr jedoch durch unser neues Verfahren der Roh-Säureteer bereits als vollwertiges Heizmaterial anzusprechen ist, sind für eine eventuelle Planung nach dem Kriege neue Kalkulationen erforderlich, bei denen nur der Gewinn, den die Überführung der freien Schwefelsäure in Ammonsulfat bringt, als besonderer Erlös zu buchen ist.

Verwertung des organischen Anteils.

a) Sulfoseife A.

Im Jahre 1938 war geplant, vor der Ammonsulfat-Gewinnung dem Säureteer die öllöslichen Sulfoseifen A durch Extraktion mit Gasöl zu entziehen. Infolge des geringen Anfalls an Säureteer musste auch dieses Verfahren, für das inzwischen ebenfalls eine grosstechnische Anlage geplant war, für die Dauer des Krieges fallengelassen werden. Es wurde jedoch festgelegt, welche Art und Mengen von Sulfoseifen A aus dem deutschen Säureteer gewonnen werden. Sobald über die ungefähren, regelmässig anfallenden Mengen Klarheit herrscht, kann überlegt werden, auf welche Weise man auch während des Krieges hieraus in beschränktem Umfange Sulfoseife A gewinnt.

b) Verarbeitung auf Öle.

Die Bestrebungen des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau gehen dahin, grundsätzlich die organischen Anteile der Abfallsäuren auf Öle oder Bitumen zu verarbeiten und sie nicht mehr durch Verbrennung zu vernichten. Wir haben deshalb untersucht, wie sich die organischen Anteile der Säureteere und Säureharze bei einer Hochvakuumdestillation auf Öl oder bei einer Polymerisation zu bitumenartigen Produkten verhalten. Wie das als Anlage 3 beiliegende Referat zeigt, kann man aus Säureharzen bis zu 80 % harzartige Öle gewinnen, die in ihrer Beschaffenheit ungefähr dem Lubex gleichkommen, bezüglich Harzgehalt denselben noch übertreffen. Im Gegensatz zu Lubex sind die aus Säureharz gewonnenen Öle alkohollöslich und eröffnen infolgedessen Verwertungsmöglichkeiten auf manchem speziellen Anwendungsgebiet, das dem Lubex bisher noch verschlossen war. Wir haben bereits mehrere Tonnen dieser Öle hergestellt und studieren gemeinsam

mit ZOD ihre spezielle Verwertbarkeit, wobei aber darauf hingewiesen sei, dass z.B. in der Gummiindustrie von vornherein ein mehr als ausreichender Absatz gewährleistet ist.

Säureteere dagegen verhalten sich ungünstig. (siehe Anlage 4) Wir schlagen deshalb für die Kriegszeit vor, die aus Kohlenwasserstoffen bestehenden, organischen Anteile der Säureharze auf Öle, die aus Sulfosäuren bestehende, organische Substanz der Säureteere auf bitumenartige Produkte zu verarbeiten.

c) Polymerisation zu Bitumen.

1) Säureteer.

Da, wie oben gezeigt wurde, eine Ölgewinnung aus den praktisch aus Sulfosäuren bestehenden organischen Anteilen des Säureteers zu keinem erfreulichen Resultat führt, haben wir versucht, die organische Substanz durch Polymerisation in der Wärme, d.h. durch längeres Erhitzen auf ca. 250 bis 300^o in bitumenartige Produkte zu verwandeln. Die Ergebnisse und die Arbeitsweise, die in Anlage 4 kurz referiert sind, zeigen, dass es wohl möglich ist, aus der organischen Substanz des Säureteers brauchbare, im Krieg wertvolle bitumenartige Produkte herzustellen. Eine Übertragung des Verfahrens im Betrieb kommt aber zurzeit nicht infrage, da wir die organische Substanz dringend als Heizölersatz für Wgr. benötigen.

2) Säureharz.

Für die Aufarbeitung der organischen Anteile aus Säureharzen auf Bitumen wurden 2 Arbeitsmöglichkeiten ausgearbeitet, einmal mit, das andere Mal ohne vorherige Abtrennung der Schwefelsäure.

Trennt man die Schwefelsäure vorher nicht ab, muss man durch Zusatz von geeigneten organischen Verbindungen dafür sorgen, dass dieselbe beim Erhitzen nicht mit dem Säureharz, die sie zur Koksbildung bringt, reagiert, sondern mit den reaktionsfreudigeren Zusatzstoffen. Wir haben ein Verfahren zum Patent angemeldet, für das wir als Zusatzstoffe Lubex oder sonstige aromatische Verbindungen z.B. des Steinkohlenteers empfohlen. Als Zusatzstoffe eignen sich auch die mit Wasser aus Säureharz abgeschiedenen organischen Anteile, so dass unser Verfahren also ohne Zusatz fremder Hilfsstoffe im Säureharz-Kreislauf arbeitet. Es gelingt dann auch, Bituminas herzustellen, die in ihrer Qualität unseren geblasenen Produkten entsprechen. Patentanmeldung siehe Anlage 5.

Gute bitumenartige Stoffe kann man auch gewinnen, wenn man die Schwefelsäure durch Wasserzusatz vorher abscheidet und nur die organische Substanz in der Wärme polymerisiert.

Wir haben diesen Verfahren besondere Aufmerksamkeit geschenkt, weil das Reichsamt für Wirtschaftsausbau aufgrund der Verfahren der Firmen Pape & Co. und Säureharz-Verwertung auf eine vorherige Abscheidung der Schwefelsäure und anschließende Gewinnung bitumenartiger Produkte aus Abfallsäuren Wert legt. Arbeitsweise und Art der bitumenartigen Produkte beschreibt das Referat der Anlage 6.

d) Ichthyolartige Verbindungen.

Die bereits im Jahre 1938 aufgenommenen Versuche, aus der organischen Substanz des Säureteers ichthyolartige Verbindungen herzustellen

len, wurden gemeinsam mit der Hautstation des Eppendorfer Krankenhauses weitergeführt und einwandfrei festgestellt, dass es durchaus möglich ist, aus Säureteer Präparate herzustellen, die in ihrer Wirkung dem Ichthyol (aus Schieferteer) gleichkommen. Die Weiterentwicklung dieses durch viele Versuche erhärteten Resultats musste bei Ausbruch des Krieges infolge Überlastung der Eppendorfer Hautstation zunächst unterbrochen werden. Sie sind aber inzwischen wieder aufgenommen und wir hoffen, später über endgültige günstige Resultate berichten zu können.

e) Schädlingsbekämpfung.

Auf unsere Anregung hin wurden gemeinsam mit dem Laboratorium in Amsterdam sowie mit Herrn Dr. Zimmermann, die wasserlöslichen Sulfosäuren des Säureteers zur Schädlingsbekämpfung herangezogen. Auch bei den für Deutschland infrage kommenden behördlichen Stellen wurden dahingehende Versuche aufgenommen. Durch den Krieg wurden die Versuche jedoch unterbrochen. Sie werden augenblicklich, soweit es die Situation erlaubt, in der verschiedensten Richtung weitergeführt. Über endgültige Resultate kann noch nichts gesagt werden, die Aussichten erscheinen jedoch nicht ungünstig.

f) Beizmittel.

Die Versuche, die saure organische Substanz als Beizmittel in der Eisenindustrie zu verwenden, wurden gemeinsam mit ZOI weitergeführt. Aus einem Gutachten des Eisen-Forschungsinstitutes in Düsseldorf geht hervor, dass es wohl möglich erscheint, auf diesem Wege weiterzukommen. Gemeinsam mit ZOI laufen zurzeit Versuche bei der einschlägigen Industrie.

c. Zusammenfassung und Ausblick.

Für die Verwertung von Säureteeren und Harzen stehen uns als betriebsreife Verfahren folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

- 1) Vollwertiges Heizmaterial durch Düsenverbrennung
- 2) Gewinnung von Sulföseife A
- 3) Trennung in org. Bestandteile und freie Schwefelsäure
- 4) Aufarbeitung der org. Anteile auf Öl, bitumenartige oder Spezialprodukte
- 5) Verwertung der Schwefelsäure als Ammonsulfat

Zur Anwendung werden empfohlen:

a) Während des Krieges:

- 1) Alle auf Wgr. anfallenden Abfallsäuren (sowohl Säureteere als Harze) sind als Heizmaterial in Düsen zu verbrennen.
- 2) Aus den Säureharzen des Wgr. werden die org. Bestandteile mit Wasser abgetrennt. Die org. Anteile sind auf harzartige, bei der heutigen Lubex-Knappheit willkommene Öle aufzuarbeiten.

b) Nach dem Kriege:

- 1) Im Vordergrund steht für alle Werke die Düsenverbrennung, die einen dem Heizwert des Materials entsprechenden Gewinn bringt.
- 2) Sollte sich eines der während des Krieges aus organischen Anteilen der Abfallsäuren gewonnenen öl- oder bitumenartigen Produkte auch bei Vorhandensein grosser Mengen an Lubex oder Bitumen für spezielle Zwecke lukrativ unterbringen lassen, bleiben die entsprechenden Spezial-Verfahren in Betrieb.

2) Gasophalt:

Anfallmengen und bisherige Verwendung.

Bis zum Austruch des Krieges fielen auf den Werken Harburg und Monheim jährlich ungefähr 6000 t Gasophalt an. Nach Ausbruch des Krieges hörte der Anfall von Gasophalt auf, da nur deutsche, naphtensäurefreie Öle verarbeitet wurden.

Verwendungsmöglichkeiten.

a) für Strassenbau.

Wir haben im Jahre 1939 die Verwendungsmöglichkeiten des Gasophalts im Strassenbau durch den Bau von Versuchsstrassen auf Wkr. weitergetrieben, und zwar in Richtung Pflastervergussmasse sowie Gussasphalt. Die Strassen hielten, wie das als Referat beiliegende Gutachten der ZAL zeit (Anlage 7) sehr gut und zeigten auch nach den starken Frost des vergangenen Winters keinerlei Schäden. Sie werden durch die Asphalt-Abteilung weiter beobachtet, um die Erfahrungen für die Zukunft festzulegen. In Verbindung mit dem Generalinspektor für Strassenbau wurden Gutachten über Gasophalt als Pflastervergussmasse ausgearbeitet, die so günstig ausfielen, dass kurz vor Kriegsausbruch eine Zulassung des Gasophalts als Pflastervergussmasse für den Strassenbau durch den Generalinspektor zu erwarten war und ebenso eine Abänderung der dafür infrage kommenden DIN-Vorschriften.

Wir werden, trotzdem wir zurzeit keinen Gasophalt zur Verfügung haben, dieses Problem so abschliessen, dass bei einem zukünftigen Anfall von Gasophalt seine Unterbringung im Strassenbau sofort möglich ist. Wir beabsichtigen dies umsomehr, als wir damit rechnen, dass wir auch während des Krieges einen - wenn auch nur kleinen - Anfall von kalkhaltigen, bitumenartigen Rückständen bei der oben beschriebenen Säureharzverwertung haben werden.

b) Emulgator.

Die Verwendungsmöglichkeit von Gasophalt für Emulgierzwecke, insbesondere von Strassenbaubitumen, haben die Grossversuche in Gemeinschaft mit der Colas einwandfrei erwiesen. Leider mussten wir unsere Absichten während des Krieges wegen Fehlens von Gasophalt aufgeben.

c) Hochvakuum-Destillation und Krackung.

Wir haben die im Jahre 1938 begonnenen Versuche der Hochvakuum-Destillation und des Krackens von Gasophalt aufgegeben, da sich bei einer Weiterbearbeitung des Problems zeigte, dass fruchtbare Ergebnisse nicht zu erwarten sind.

3) Lubex.

Anfallmengen

Für das Jahr 1939 war von Wgr. mit einem Lubexanfall von ca. 40 000 t zu rechnen, von dem ein gewisser Anteil für Heizzwecke verwendet werden musste. Ferner war von seiten der in Wgr. geplanten Edeleanu-Anlage ein weiterer Anfall von 40 000 t zu erwarten.

Bei Kriegsausbruch ging der Lubex-Anfall um etwa $\frac{2}{3}$ zurück, auch wurde von dem Bau der geplanten Extraktionsanlage in Wgr. abgesehen.

Wir haben trotzdem im ganzen Jahre 1939 alle im Jahre 1938 begonnenen Verwertungsmöglichkeiten weiterverfolgt, um nach dem Kriege über ausreichende Absatzmöglichkeiten zu verfügen. Da der aus deutschem Material anfallende Lubex in verschiedener Richtung gegenüber dem Venezuela Lubex andere Eigenschaften zeigt, mussten praktisch alle früheren Verwendungsgebiete auf das neue Material abgestimmt werden.

Verwertungsmöglichkeiten

1) Leichter Lubex:

a) Bohröl.

Die im Jahre 1938 begonnenen Grossversuche , Bohröle auf Lubexdestillat aufzubauen, wurden 1939 in Verbindung mit ZOI und den Verbraucherkreisen fortgesetzt. Es haben sich keinerlei Nachteile gezeigt, auch Hautschädigungen wurden nicht beobachtet. Der Herstellung von Bohröl auf Lubexbasis steht somit nichts mehr im Wege.

b) Brandverhütungsmittel (Shell-Jumag).

Die gemeinsam mit den Junkerswerken im Jahre 1938 durchgeführten Versuche, ein brandverhütendes Schneidöl für Magnesiumlegierung herzustellen, sind abgeschlossen und das Produkt als Shell-Jumag in die Praxis eingeführt. Das Produkt hat sich sehr bewährt, so dass das Jahr 1939 mit einem Absatz von rund 25,4 t abgeschlossen werden konnte. Der Absatz befindet sich weiterhin im Ansteigen.

c) Brandlöschmittel (Magnexin).

Im Jahre 1939 haben wir gemeinsam mit der Minimax A.G. versucht, Lubex als Brandlöschmittel für Magnesiumlegierungen heranzuziehen. Da das Verhalten von Lubex bei dem in den Löschgeräten erhöhten Luftdruck in Richtung Verharzung erst nach längerer Zeit entschieden werden kann, haben wir das Magnexin für den Verbrauch zunächst auf Maschinenöl-Raffinatbasis aufgebaut. Sobald bezüglich Lubex ein klares Bild vorliegt soll auf dünnen Lubex umgestellt werden.

Bezüglich der Weiterentwicklung des Magnexins besteht zwischen der Minimax und uns eine Gemeinschaftsarbeit, dergestalt, dass wir nach gemeinsamer Verabredung der Versuchsrichtung die Ausgangsöle herstellen, während

Minimax die brandtechnischen Versuche durchführt. Als Endziel schwebt uns vor, das Magnexin in Form eines Ölschaumlöschmittels zu entwickeln, das bezüglich Ausgiebigkeit und Löschwirkung Vorteile erwarten lässt.

d) Imprägnierung.

Die im Jahre 1938 aufgenommenen Versuche, den Lubex als Imprägnierungsmittel für Holz zu verwerten, wurden Anfang 1939 abgeschlossen. Nachdem wir viele kommerziell einträgliche Verwertungszwecke für Lubex gefunden haben, hat die Verwertung als Imprägnierungsmittel nur untergeordnetes Interesse, weil eine Konkurrenz mit den billigen und für diesen Zweck ausgezeichneten Teerölen einen interessanten Erlös in Zukunft nicht erwarten lässt.

e) Regenerierungsmittel für Gummi.

Gemeinsam mit der M.G. haben wir die Versuche, den dünnen Lubex als Regenerierungsmittel zu verwenden, weitergeführt und den Gedanken in Form einer Gemeinschaftsanmeldung mit der M.G. geschützt. (siehe Anlage 8). Seit Kriegsausbruch wird von den Behörden angestrebt, die bisher üblichen sauren und alkalischen Regenerierungsverfahren für Altkautschuk auf Regenerierungsverfahren mit Lösungsmitteln, die eine Erhaltung der Gewebe möglich machen, umzustellen. Dazu wird, wie wir hörten, heute das aus schwerem Lubex hergestellte "Naftolen" mit bestem Erfolg verwendet, wir sind bemüht, unser Verfahren durchzusetzen.

2) Schwerer Lubex:

a) Lacke und Anstriche.

Die Versuche, Lacke und Anstriche mit Hilfe von Lubex herzustellen, haben wir mit der Feststellung abgeschlossen, dass zu normalen Zeiten in der Lack- und Anstrichindustrie nur beschränkte und spezielle Unterbrin-

gungsmöglichkeiten für Lubex bestehen, der sich wegen starker Nachdunkelungsneigung und zu geringer Trockenfähigkeit nur für minderwertige Anstriche eignen dürfte. Während des Krieges kann man Lubex trotzdem ohne weiteres in der Lack- und Anstrichindustrie unterbringen. Wir beabsichtigen, diese Situation zum Sammeln von weiteren Erfahrungen auszunützen.

b) Druckfarben.

1. Zeitungsdruckfarben.

Die Einführung von Lubex als Firnis für Zeitungsdruckfarben war schon vor Ausbruch des Krieges so weit entwickelt, dass die früheren Widerstände gegen unser Material praktisch beseitigt waren. Infolge des Fehlens anderer für Druckfarbenfirnis geeigneter Mittel, decken wir heute praktisch den deutschen Gesamtbedarf an Druckfarbenfirnis, mit einem Absatz von ca. 4 bis 500 t pro Monat.

Durch Umstellung auf das deutsche Material waren erhebliche Versuchsarbeiten erforderlich, weil aus drucktechnischen Gründen für Zeitungsfirnis eine Viskosität von ca. 35 E⁰ bei 50⁰ eingehalten werden muss, was bei dem deutschen Lubex infolge seiner flacheren Viskositätskurve nicht möglich ist. Durch Zumischen von Bitumen ist es uns gelungen, dieser Anforderung nachzukommen, so dass wir heute auch mit dem deutschen Lubex einen geeigneten Zeitungsfirnis herstellen. Gemeinsame Versuche mit Druckfarbenfabriken ergaben beim Grossdruck einiger Berliner Zeitungen recht befriedigende Ergebnisse. Unsere Bestrebungen gehen dahin, den Asphaltzusatz möglichst gross zu wählen, d.h. also, mit der Viskosität des Lubexmaterials soweit wie möglich herunterzugehen, um nicht nur die etwas reichlicher vorhandenen dünnen Lubexqualitäten einsetzen zu können, sondern auch für den zugesetzten Asphalt den wesentlich höheren Preis für Druckfarbenfirnis zu bekommen.

2. Buchdruckfarben.

Unsere Untersuchungen, Lubex als Firnis für Buchdruckfarben zu verwenden, haben wir befriedigend fortgesetzt, wobei Lubex wohl in erster Linie als Streckmittel infrage kommt. Wir hoffen, durch die augenblickliche Situation und den durch die Knappheit an guten Firnissen geschaffenen guten Willen der einschlägigen Industrie, unsere Versuche so ausbauen zu können, dass sich uns auch für normale Zeiten ein klares Bild über die Absatzmöglichkeit ergibt.

C. Kittbinder.

Unsere schon vor dem Krieg sich recht gut anlassenden Bestrebungen, Lubex in der Kittindustrie unterzubringen, haben durch den Krieg infolge der Knappheit anderer Materialien dahin geführt, dass heute praktisch die gesamte Menge des in Deutschland hergestellten Kittes auf Lubexbasis hergestellt wird. Ohne Zweifel hat der "Firnagralkitt" gegenüber dem "Leinölkitt" Nachteile, die aber mehr auf vorgefasster Meinung und insbesondere in der dunklen Farbe beruhen. Dafür hat der "Firnagralkitt" gegenüber dem "Leinölkitt" auch seine Vorteile, so dass wir hoffen, dass er sich auch nach dem Krieg - insbesondere durch das Vorliegen von reichlichem Erfahrungsmaterial - im bestimmten Ausmasse wird halten können. Es waren auch hier eine grosse Anzahl von neuen Untersuchungen erforderlich, um auf das deutsche Material, das gegenüber Venezuela-Lubex eine etwas geringere Trockenneigung zeigt, umzustellen. Alle Schwierigkeiten sind jedoch überwunden.

d. Papierleimung.

Die Versuche, den Lubex zur Papierleimung heranzuziehen, haben wir bis zum Ausbruch des Krieges durch enge Zusammenarbeit mit Papierfabriken weitergeführt. Ein endgültiges Ergebnis konnte nicht erzielt werden,

da es infolge der grossen Empirie auf dem Gebiete der Papierleimung ausserordentlich schwer ist, eindautige Ergebnisse festzulegen. Die Erfolgsaussichten halten wir für günstig.

Bei Ausbruch des Krieges haben wir die Grossversuche wegen Materialmangel aufgeben müssen, insbesondere auch, weil die Umstellung auf deutschen Lubex auch für die Papierleimung eine völlig neue Situation schaffte. Wir beabsichtigen, die Versuche im geeigneten Rahmen wieder aufzunehmen, um auch hier die heutige Experimentierfreudigkeit der Papierindustrie auszunutzen.

e. Bitumenartige Produkte. siehe Abschnitt "Bitumen"

f. Weichmacher und Streckmittel für Gummi.

Schon vor dem Kriege gelang es uns, gemeinsam mit der Metallgesellschaft, Frankfurt a.M., Lubex unter der Bezeichnung "Naftolen" in der Gummiindustrie als Weichmacher und Streckmittel für Kunstkautschuk einzusetzen. Unser Produkt, (ein Destillat aus schwerem Lubex) hatte sich recht gut bewährt und wurde vor dem Kriege von der Kautschukindustrie schon als einer der besten Weichmacher angesprochen. Allerdings war das Bedürfnis nach Weichmachern in der Gummiindustrie so lange nicht vordringlich, als noch ausreichende Mengen Naturkautschuk vorhanden waren, da man bei Zusatz von letzterem zu Kunstkautschuk auch mit minderwertigeren Weichmachern auskommen konnte. Nachdem durch den Kriegsausbruch die Gummiindustrie praktisch nur noch Kunstkautschuk verarbeitet, konnte erfreulicherweise, auch durch Gutachten der Fachindustrie und des Materialprüfungsamtes (siehe Anlage 9) festgestellt werden, dass Naftolen heute der unbestritten beste Weichmacher für Kunstkautschuk darstellt. Infolgedessen gelang es, den Absatz auf 400 t pro Monat zu steigern, ein noch grö-

sserer Absatz wäre ohne weiteres möglich, wenn uns genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung stände.

In Gemeinschaft mit der M.G. entwickeln wir das Produkt weiter, wobei nach jeweiliger Festlegung eines Arbeitsprogramms von uns die Versuchsqualitäten hergestellt und die gummitechnischen Versuche von der M.G. damit durchgeführt werden. Unsere Bestrebung ist es, das Naftolen in jeder Richtung so weiter zu entwickeln, dass wir die heutige Führung auch in Zukunft behalten. Im Verlauf der Gemeinschaftsarbeit kam es zur Anmeldung von 8 Patenten, deren Ansprüche in der Anlage 10 zusammengestellt sind und aus denen die Versuchsrichtung und das angestrebte Versuchsziel hervorgeht.

Die Umstellung auf deutschen Lubex machte viel Arbeit, weil dessen Viskositätskurve viel flacher verläuft und die Verbraucherkreise erst von der Brauchbarkeit des neuen Materials überzeugt werden mussten. Es war auch erforderlich, die Naftolenherstellung auf die während des Krieges in grösseren Mengen anfallenden Lubexqualitäten umzustellen und die Eignung einzelner Sorten durch entsprechende Versuche sicherzustellen.

Die Umstellung ist inzwischen ohne Schwierigkeiten erfolgt, die Eignungsbeurteilung des deutschen Lubex ist in Verbraucherkreisen ebenso günstig wie für das frühere ausländische Material.

g) Poly-Öle.

Unter der Bezeichnung Poly-Öl wird neuerdings ein für die Gummiindustrie brauchbarer Weichmacher propagiert, der nach unseren Feststellungen aus ca. 80 % Bitumen und 20 % Lubex besteht. Gemeinschaftlich mit der M.G. haben wir ähnliche Mischungen hergestellt. Sollte

die gummitechnische Prüfung günstige Resultate ergeben, bestände die Möglichkeit, unser Naftolen durch Zusatz von Bitumen zu strecken. Wir haben dabei in Aussicht genommen, insbesondere die aus Säureharz herstellbaren, bitumenartigen Produkte zu diesem Zweck heranzuziehen.

h) Weichmacher für Kunstharze.

Die Möglichkeit, Lubex als Weichmacher für Kunstharze einzusetzen, haben wir auch im Laufe des Jahres 1939 gemeinsam mit der Fachindustrie untersucht, konnten aber noch zu keinem positiven Ergebnis kommen. Während des Krieges sind die Verbraucherkreise jedoch so experimentierfreudig, dass wir an vielen Stellen Gelegenheit und gute Aussicht haben, unsere Absichten durchzusetzen. Gemäss Anlage 11 haben wir den Einsatz von Lubex in der Kunstharzindustrie zum Patent angemeldet.

i) Blasen von Lubex.

In unserem früheren Bericht haben wir über das Blasen von Lubex berichtet, wobei wir aus schwerem Lubex bitumenartige Produkte herstellen wollten. Diese Versuche sind inzwischen abgeschlossen und führten insofern zu einem negativen Ergebnis, als die geblasenen Produkte mehr Pech als Bitumencharakter haben und infolgedessen nur den weit niedrigeren Pecherlös gegenüber Bitumen bringen.

Inzwischen haben wir versucht, auch dünnen Lubex zu blasen, um ihn durch die beim Blasen sich dabei abspielenden Oxydations- und Polymerisationsvorgänge auf die Viskosität des heute knappen schweren Lubex zu bringen. Die Versuche, die noch im Gange sind, zeigen, dass dies ohne weiteres möglich ist. Wir hoffen, in Zukunft in der Lage zu sein, einen evtl. Überschuss an dünnem Lubex in den mehr gefragten und wertvolleren schweren Lubex zu verwandeln.

3) Lubex für Schmierzwecke.

Um für den künftig zu erwartenden grossen Lubexanfall jede Verwendungsmöglichkeit auszuschöpfen, haben wir auch versucht, ob und in welcher Weise man bestimmte Mengen von Lubex unseren Schmierölen wieder zusetzen kann, ohne deren Qualität zu verschlechtern. Wir haben dabei festgestellt, dass man ohne Verschlechterung der Analysendaten, Farbe und Stabilität den Harburger Destillaten ca. 10 % Lubex zumischen kann, und dass man am besten so verfährt, dass man die Destillation und die Raffination des Lubex und des beizumischenden Öles getrennt vornimmt.

Referat siehe Anlage 12.

4) Achsenöl aus Lubex.

Wir haben geprüft und festgelegt, unter welchen Bedingungen man aus dünnem Lubex Axenöle herstellen kann, die den Spezifikationen der Reichsbahn entsprechen.

5) Benzinherstellung durch Behandlung von Lubex mit Aluminiumchlorid.

Um festzustellen, in welcher Menge und Qualität sich aus Lubex durch Behandlung mit Aluminiumchlorid Benzin und die früher bereits beobachteten, stark fluoreszierenden Produkte herstellen lassen, haben wir in ausführlichen Versuchsreihen studiert, wie sich Lubex bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid in der Wärme verhält. Wir konnten feststellen, dass man aus Lubex durch Behandeln mit Aluminiumchlorid bis zu 50 % Benzine herstellen kann, wobei man bei Zusatz von 10 % Aluminiumchlorid ein Maximum an Ausbeute erreicht. Bei dem erhaltenen Benzin bleibt der aromatische Charakter des Ausgangsmaterials auch nach der Spaltung erhalten, so dass die Benzine eine Oktanzahl von rund 80 zeigen.

233

Die Benzine wurden motorisch und bezüglich Bleiem-
pfindlichkeit von ZMP geprüft und als einwandfrei be-
funden. Die Bromzahl ist bemerkenswert niedrig, das
spezifische Gewicht infolge des hohen Gehaltes an
Aromaten verhältnismässig hoch.

4) Gebrauchte Bleicherde.

a) Extraktion:

Durch Inbetriebnahme der Bleicherdeextraktions-Anlage
in Wmo. haben die Laboratoriumsversuche in dieser Rich-
tung ihren Abschluss gefunden. Bei dem Einfahren der
Monheimer Anlage ergaben sich Schwierigkeiten, weil
im Gegensatz zu den Laboratoriumserfahrungen, der für
die Anlage garantierte Rest-Ölgehalt der extrahierten
Bleicherde nicht erreicht werden konnte. Wir stellten
bei der Nachprüfung dieser Schwierigkeiten, gemäss der
als Anlage 13 beiliegenden Aktennotiz fest, dass die
in der Erde stets enthaltenen benzinunlöslichen Harz-
anteile durch die zum Austreiben des Benzins im Be-
trieb nach der Extraktion erforderlichen Behandlung
mit Dampf, in benzinlösliche Form übergehen. Der Rest-
Ölgehalt, den man im Laboratorium erst nach der Dampf-
behandlung der Erde bestimmt, enthält somit Harzantei-
le, die vor der Dampfbehandlung unlöslich waren. Die
Bestimmung des Rest-Ölgehaltes der extrahierten Erde
muss daher vor der Dampfbehandlung der Erde erfolgen.
Wenn man so verfährt, werden die Garantieleistungen
für die Extraktionsanlage erfüllt. Anlässlich der
Nachprüfung obiger Schwierigkeiten ergaben sich auch
noch andere Vorschläge für den Betrieb, die in dem
Referat festgelegt sind.

b) Regenerierung.

Für die Regenerierung der Bleicherde ist eine Gross-
anlage im Bau, in der die laboratoriums- und semitech-
nischen Ergebnisse, die in diesem Bericht von 1938

1234

festgelegt sind, im grossen Ausmass nochmals sichergestellt werden sollen. Inzwischen haben wir das Verhalten neuer Erdesorten mit den neuen Ölen deutscher Herkunft nachgeprüft und festgestellt, dass von dieser Seite keine Schwierigkeiten bei der Regenerierung zu erwarten sind.

Wir haben auch versucht, das von uns als Lösungsmittel in Aussicht genommene Benzin-Alkohol-Gemisch durch Aceton zu ersetzen. Wie aus Anlage 14 hervorgeht erreicht man durch 2malige Extraktion mit Benzin-Alkohol mehr als durch 5malige Extraktion mit Aceton.

Nach dem ameriaknischen Patent 2 102 341 sollen aus entölter Bleicherde mit Benzin-Alkohol die absorbiereten Harzanteile besser gelöst werden, wenn man Ammoniak zusetzt. Wir haben festgestellt, dass die Beobachtung zutrifft. Da wir die Neutralisation der sauren Öle vor der Erdebehandlung mit Ammoniak vornehmen, enthält die bei uns anfallende Erde bereits so viel Ammoniak, dass ein gesonderter Zusatz keine weiteren Vorteile mehr bringt.

Im Zusammenhang mit den neu errichteten Extraktionsanlagen tauchte die Frage auf, ob man nicht durch Einschaltung einer geeigneten Filtration den Arbeitsprozess verkürzen und den Verbrauch an Lösungsmitteln einschränken kann. Dahingehende Versuche sind im Gange.

5) Naphtensäure.

a) aus Gasöl

Die vor dem Krieg gemeinsam mit den Deutschen Hydrierwerken unternommenen Versuche, die Naphtensäuren nach dem von uns zum Patent angemeldeten Verfahren dem Gasöl mit Ammoniak zu entziehen und für spezielle Zwecke zu verwerten, wurden durch den Tod des Leiters der

Deutschen Hydrierwerke, Herrn Prof. Dr. Schraut, unterbrochen und mit Beginn des Krieges aufgegeben, da in den deutschen Ölen keine Naphtensäuren mehr enthalten sind. Die Verfahrensgrundlagen sind sichergestellt, so dass das Problem in Zukunft jederzeit wieder aufgenommen werden kann.

b) aus Gasophalt.

Zur Gewinnung von Naphtensäure aus Gasophalt haben wir nunmehr ein betriebsreifes Verfahren vorliegen. Da während des Krieges kein Gasophalt anfällt, kann das Problem erst nach dem Kriege weiter verfolgt werden.

c) Sulfonierung von Naphtensäure.

In der Literatur herrscht grosse Unklarheit darüber, ob Naphtensäuren zu sulfonieren sind oder nicht, eine Frage, die wichtig ist, weil sulfonierte Naphtensäuren sich ausgezeichnet als Emulgator eignen müssten. Durch eingehende und sorgfältige Versuche musste festgestellt werden, dass es nicht möglich ist, Naphtensäuren zu sulfonieren, und dass alle Literaturangaben, die von sulfonierten Naphtensäuren sprechen, auf falschen Beobachtungen beruhen.

d) Lösungsmittel für Farbbasen.

Bekanntlich wird z.B. bei Zeitungsdruckfarben der zur "Schönung" zugesetzte Farbstoff in Fettsäuren gelöst. Wir haben versucht, anstelle von Fettsäuren, Naphtensäuren als Lösungsmittel für Farbstoffe zu verwenden. Leider ergaben unsere Versuche, dass Naphtensäure nur bei bestimmten Farbstoffen und damit nur in beschränktem Umfange anwendbar ist.

II. Bitumen.

a) Chlorierung.

Die von uns zum Patent angemeldete Chlorierung von Bitumen wurde auch während des ganzen Jahres 1939 weiter bearbeitet und durch systematische Untersuchungen die Einwirkung von Halogenen auf bituminöse Stoffe festgelegt, mit dem Ziel, durch chemische Einwirkung eine Bitumenveredlung zu erreichen. Die Ergebnisse enthält das Referat Anlage 15.

b) Blasen von Bitumen.

Da sich das deutsche Bitumen beim Blasen anders verhält wie das frühere Venezuela Bitumen, können bestimmte frühere Bitumensorten durch Blasen von deutschem Weichbitumen nicht hergestellt werden. Ausserdem ist bei deutschen Bituminas ein wesentlich grösserer Luft und damit auch Zeitaufwand erforderlich. Wir haben deswegen versucht, den Blasvorgang durch Zusatz geringer Chlormengen zu beschleunigen. Gleichzeitig wollen wir damit erreichen, dass man zur Herstellung geblasener Bituminas von einem harten Bitumen ausgehen kann, um dadurch die Ölmengen, die bei Verwendung von Weichbitumen als Ausgangsmaterial verlorengehen, erhalten zu können. Die Versuche sind noch im Gange, ein vorläufiges Versuchsergebnis liegt als Referat in Anlage 16 bei.

c) Thermische Empfindlichkeit.

Bei der Umstellung auf deutsches Material haben wir die thermische Empfindlichkeit von Bitumen deutscher Provenienz im Vergleich von Venezuela Produkten gleicher Härte untersucht. Wie beiliegendes Referat, Anlage 17 zeigt, verhalten sich die deutschen Bitumina in dieser Richtung recht günstig.

d) Verwendung von deutschem Bitumen für Strassenbauzwecke.

Schon vor Ausbruch des Krieges haben wir in grossem Rahmen die Verwendung von deutschem Bitumen für Strassenbauzwecke studiert, um einen Überblick über die Eig-

437

nung des deutschen Materials gegenüber Venezuela-Bitumen zu gewinnen, da grundsätzlich die Ansicht vertreten war, dass deutsche Bituminas weniger geeignet seien, als aus Venezuela Rohöl. Unsere Versuchsergebnisse zeigen, dass diese Anschauung nicht zutrifft, was die inzwischen gemachten praktischen Erfahrungen durchaus bestätigen.

e) Bitumenbestimmung durch Extraktion von Mineralgemischen.

Die Extraktionsmethode zur Bestimmung von Bitumen in Strassendecken haben wir überprüft und festgestellt, dass die Genauigkeit der üblichen Extraktionsmethoden für die Praxis ausreicht.

f) Shellmac.

Das Verhalten von Shellmac beim Abdunsten haben wir untersucht um festzustellen, ob das in Deutschland bei der Herstellung von Shellmac verwendete Kerosotöl durch Kerosen ersetzt werden kann, ohne die Eigenschaften des Shellmac wesentlich zu beeinflussen. Wir haben dabei gefunden, dass bei allen für Shellmac zur Anwendung infrage kommenden Verschnittmitteln sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 100° während des Abdunstens eine Verhärtung des Shellmac eintritt, die so gross wird, dass trotz noch reichlich vorhandenen Lösungsmittelgehaltes, die Verdunstungsrückstände höhere Tropfpunkte aufweisen, als das zur Herstellung des Shellmac verwendete Reinbitumen. Das Ausmass der verhärtenden Wirkung ist bei jedem verwendeten Lösungsmittel verschieden. Kerosen ist geeignet.

g) Aufhellung und Anfärbung von Bitumen.

Ein Verfahren, Bitumen aufzuhellen und dann zu färben, ist gesucht. Wir haben deshalb in Gemeinschaft mit der I.G. Farben versucht, Bitumen durch Zusatz von ZiO_2

488

aufzuhellen und dann durch Zusatz geeigneter, organischer Farbstoffe gefärbte Bitumenlacke herzustellen. Die Versuche zeigten, dass mit normalen Bitumen eine Aufhellung und Färbung nur in bestimmten Grenzen möglich ist, mit den sogenannten hellfarbigen Bitumen, die bei uns als Rückstand bei der Destillation von Lubex anfallen, (Lubexbitumen) lässt sich jedoch die Färbung recht gut durchführen. Wir haben daraus ein Verfahren entwickelt, farbige Bitumenlacke herzustellen, wofür wir augenblicklich den Gesamtanfall unseres Lubexbitumens absetzen. (Referat s. Anlage 18)

h) Säureharzbitumen.

Über die Herstellung bitumenartiger Stoffe als Säureharz haben wir bereits unter dem Kapitel "Säureharz" berichtet. Gemeinsam mit ZAL haben wir die Eigenschaften der Säureharz-Bituminas geprüft und gefunden, dass man je nach der Arbeitsweise aus Säureharz Bituminas herstellen kann, die nach ihrer Analyse unseren normalen, H.V.B. oder geblasenen Qualitäten entsprechen.

i) Abkühlung von Bitumen.

Um einen Überblick darüber zu bekommen, ob Bitumen so schnell abkühlt, dass man dasselbe gegebenenfalls in zerlegbare Formen in Blöcke giessen könnte, haben wir die zur Abkühlung erforderliche Zeit bei einem Mexphalt 80 gemessen. Wir stellten fest, dass z.B. Mexphalt in Trommeln innerhalb 36 Stunden von 370 auf 105 abkühlt.

III. Schmieröl.

1) Raffination.

Die Umstellung unserer Produktion auf deutsche Rohöle machte es erforderlich, die Reitbrookdestillate auf ihre Raffinationsfähigkeit und die dazu geeigneten Arbeitsweisen usw. zu untersuchen. Wir stellten dabei fest, dass man praktisch nach demselben Verfahren arbeiten kann, wie bei den Venezuela-Ölen. Eine Ausnahme macht das bei der Hartasphaltdestillation anfallende Zylinderöl (Deflektorprodukt), wofür wir festlegten, mit welchen Mengen Säure und Erde auch hiermit ein einwandfreies Raffinat zu erhalten ist.

2) Säureharzfällung bei E-Raffinaten mit Wasser.

Nachdem sich die früher von uns ausgearbeitete Fällung der Säureharze mit Wasser bei der Raffination von Destillaten in Harburg und Monheim bei jahrelangem Betrieb gut bewährt hat, haben wir nach Durchführung der erforderlichen Raffinations- und Korrosionsversuche auch diese Methode für die Trockenraffination von E-Raffinaten des Wgr, anstelle der bisherigen Kalkfällung, eingeführt. Das Verfahren bewährt sich einwandfrei. Die Umstellung war erforderlich, um eine Verbrennung der anfallenden Säureharze zu ermöglichen, die als Heizmaterial für die Kesselanlagen des Wgr. keinen Kalk enthalten dürfen.

3) Emulsionen.

Zur Herstellung von Zylinderöl-Emulsionen mit Wasser ohne Zusatz von Emulgatoren haben wir in langen Versuchsreihen ein geeignetes Verfahren ausgearbeitet, das zuerst auf Venezuela-Öle abgestimmt und später auf Reitbrook-Öle umgestellt werden musste. Die Emulsionen haben sich einwandfrei bewährt, es ist beabsichtigt, gemeinsam mit zoi das Verfahren im grossen durchzuführen.

4) Destillation.

Die Umstellung der Destillationsanlage von Whr. auf Reitbrook-Öle macht es erforderlich, durch Versuche in unserer semitechnischen Anlage, die Arbeitsbedingungen zu studieren. Gemeinschaftlich mit Herrn Burgdorf vom Verein für Feuerungstechnik wurden bei mehreren Grossversuchen genaue Messungen durchgeführt, bei der Anwendung von

- a) Hochvakuum ohne Dampfzusatz
- b) niedriges Vakuum (40mm) mit Zusatz von viel Dampf.
- c) niedriges Vakuum ohne Dampfzusatz

Es wurde festgestellt, dass man die günstigsten Ergebnisse erhält, wenn man die Destillation bei möglichst hohem Vakuum unter Zusatz von möglichst viel Dampf durchführt.

5) VOC-Extrakt.

Wir haben von der VOC 2000 t eines Duosol-Extraktes gekauft. Da wir Aussicht haben, in Zukunft noch weitere Mengen dieses Materials zu bekommen, haben wir dasselbe auf seine Verwertbarkeit bezüglich Öl und Bitumen untersucht und festgestellt, dass man durch Destillation ungefähr 50 % harzartiger Öle erhalten kann, die in ihrer Qualität unserem Lubex entsprechen. In semitechnischen Versuchen wurde festgestellt, dass man den Phenolgehalt durch Anwendung von viel Dampf so weit entfernen kann, dass er durch Geruch nicht mehr wahrnehmbar ist. Der anfallende Bitumen-Rückstand wurde von ZAL untersucht und dabei ^{gemäss Anlage 19} festgestellt, dass er - ähnlich wie die bei der Destillation von Lubex anfallenden Rückstände - in die Klasse der "hellfarbigen" Bitumina fällt und damit für uns besonders günstig verwertbar ist. Aufgrund unserer semitechnischen Versuche wird das Material nunmehr in Wmo. im grossen aufgearbeitet.

6) Paraffin.

Für das in unseren Werken Harburg und Floridsdorf anfallende Paraffin planen wir - neben seiner Verwendung zur Herstellung von synthetischen Ölen - auch dessen Überführung in Fettsäuren durch Oxydation. Wfl. macht in dieser Richtung bereits semitechnische Versuche. Wir arbeiten an dem Problem mit und sind nach Aufstellung einer lückenlosen Literaturübersicht über die Fettsäureherstellung aus Paraffin damit beschäftigt, zu prüfen, wie man die in Wfl. hergestellten Proben geruchfrei machen kann.

7) Regenerierung von Aero-Shell.

Die Regenerierung von Aero-Shell machte Schwierigkeiten, weil es durch die üblichen Methoden nicht möglich ist, den suspendierenden Ölschlamm zu entfernen. Nachdem wir festgestellt haben, dass durch Zusatz von Absorptionsmitteln aller Art bei normaler und erhöhter Temperatur, mit und ohne Zusatz von Wasserdampf, eine Entfernung des Schlammes nicht möglich ist, laufen Versuche, durch hochgespannte Ströme eine Ausfällung des Schlammes zu erzielen. Der augenblickliche Stand der Versuche ist aussichtsreich.

8) Voltol.

a) Allgemeines.

Über die Wirkungsweise des Voltols herrscht keine ausreichende Kenntnis. Im Gegenteil hat die von uns vorgenommene Literaturnachprüfung ergeben, dass bei Stellen, die kein Voltol produzieren, weit grössere Kenntnisse über den Voltolisierungsprozess vorliegen, als bei uns. Wir haben deswegen begonnen, den Voltolisierungsprozess in seinen einzelnen Stufen zu studieren und die dazu erforderlichen Laboratoriumsgeräte entwickelt. Das Ziel unserer Untersuchungen soll sein, durch Voltolisierung eines geeigneten Ausgangsstoffes ein Produkt zu entwickeln, das bei Zusatz geringster

144

Mengen ebenso günstige Wirkungen, z.B. bezüglich Inlösunghaltung von Schlamm zeigt, wie unser augenblickliches Voltol, das wir in Mengen bis zu 10 % zusetzen und das bezüglich Rückstandsbindung, Ringsticking, usw. unangenehme Nebenerscheinungen zeigt.

Die bisherigen Versuchsergebnisse sind erfreulich, insbesondere gelang es uns, Laboratoriumsmethoden auszuarbeiten, die es gestatten, mit geringsten Materialmengen das Schlammhaltungsvermögen festzulegen. Auch gelang es uns, durch unsere Versuche zu erklären, wie man sich die günstige Wirkungsweise des Voltols bezüglich Schlamm vorstellen kann.

b) Schlammbindung.

Bekanntlich verhalten sich unsere voltolhaltigen Aero-Öle bezüglich Schlamm insofern günstig, als letzterer durch eine spezifische Wirkung des Voltols in Lösung gehalten wird. Dadurch wird die bei voltolfreien Ölen gefürchtete schnelle Verschlammung der Maschinen verhindert. Gegen dieses günstige Verhalten des Voltols wird ins Feld geführt, dass mit dem Schlamm auch die durch Abrieb im Schlamm befindlichen Metallteile in Lösung gehalten würden, so dass dadurch durch "Schmiergelwirkung" eine stärkere Abnutzung der Maschinen einträte.

Wir konnten durch eingehende Versuche nachweisen, dass in voltolhaltigen Ölen nur der aus Kohlenstoff bestehende Schlamm in Suspension gehalten wird, während sich der Metallabrieb glatt absetzt. Bezüglich Schmiergelwirkung bringt Voltolzusatz keine Gefahr.

9) Wasserlösliche Öle.

a) mit Gasophalt-Naphtensäure als Emulgator.

Wir haben versucht, die aus Gasophalt hergestellten Naphtensäuren zur Herstellung von Bohrölen zu verwenden und festgestellt, dass sich reine Rohnaphtensäure



ren durchaus eignen. Infolge Fehlens von Gasophalt-Naphtensäuren mussten die Versuche unterbrochen werden.

b) Salzbeständige Emulsionen.

Wir haben weiterhin versucht, gegen salzlösungen beständige wasserlösliche Öle herzustellen, und dabei gefunden, dass man mit Emulgatoren der Emulfor-Klasse auch gegen Salzlösungen beständige wasserlösliche Öle herstellen kann. Es hat sich sogar gezeigt, dass manche Emulgatoren in Salzlösung besser wirken, als mit reinem Wasser. Die Untersuchungen gaben einen wertvollen Hinweis zur Herstellung von wasserlöslichen Ölen für hartes Wasser.

10) Korrosionsschutz.

Gemeinsam mit ZOI wurden Untersuchungen bezüglich Korrosionsschutz in verschiedenster Richtung durchgeführt. Die Einwirkung von emulgierenden Zusätzen zu Dieselölen zur Verhinderung von Rostbildung bei Gegenwart von Salzwasser wurde nachgeprüft und gezeigt, dass sich in dieser Richtung unsere Sulfoseife A günstig verhält.

Ferner wurde die Beständigkeit unseres Korrosionsschutzöles gegen Glykol nachgeprüft.

Für die M.G. wurde ein Konservierungsöl für gebonderte Bolzen entwickelt.

11) Brauerpech.

Im Jahre 1938 wurde von uns ein Patent zur Herstellung von Brauerpech angemeldet, dadurch gekennzeichnet, dass man das zum Auspichen von Bierfässern verwendete Pech durch Zusatz von hochsiedenden Mineralölen oder Lubex streckt. Die bisherigen praktischen Erfahrungen waren günstig. Zur Verteidigung des von

144

uns angemeldeten Patent es waren jedoch noch spezielle Untersuchungen erforderlich. Wir glauben, dass sich auf lange Sicht, das von uns gewünschte Ziel wird verwirklichen lassen.

12) Bohnerwachs.

Wir haben ein Patent angemeldet zur Herstellung von Bohnerwachs mit Paraffin anstelle von Ozokerit unter Zusatz von Mineralölen, die einen bestimmten Gehalt an Kunstharzen enthalten. Zur Verteidigung des Patent es waren ausgedehnte Versuche erforderlich, um die Unterschiede unseres Verfahrens gegenüber bekannten Verfahren klarzustellen.

13) Graphitierte Öle.

Um für einen evtl. in Zukunft zu erwartenden Bedarf an graphithaltigen Ölen über geeignete Herstellungsverfahren zu verfügen, sind Versuche im Gange mit dem Ziel, durch geringe Zusätze von Voltol eine ideale Suspension des Graphits zu erreichen.

14) Kosmetische Öle.

Gemeinsam mit dem Eppendorfer Krankenhaus haben wir Versuche aufgenommen, um Paraffin- und anderen geeigneten Mineralöle für die Kosmetik heranzuziehen. Gearbeitet wird in Richtung der Herstellung von Hautschutzölen, sowie Verwendung von Mineralölzusätzen als Salbengrundlage und Bademilch. Infolge der grossen Infiltrationsneigung, insbesondere von Paraffinölen, versprechen die Versuche guten Erfolg.

15) Hochdruckschmiermittel.

Gemeinsam mit ZOI haben wir ausgedehnte Versuche über Hochdruckschmiermittel angestellt und insbesondere schwefel- und chlorhaltige Verbindungen als Dope-Zusatz zur Erhöhung der Schmiereigenschaften untersucht. Eine grosse Zahl geeigneter Produkte wird zurzeit geprüft.

445

IV. Analytische Arbeiten.

a) Eisengehalt in Ölschlamm.

Wir haben uns eingehend auch mit der Zusammensetzung des sich im Motor bildenden Schlammes beschäftigt. Bekanntlich wird der Eisengehalt eines solchen Schlammes für die Schmierfähigkeit eines Öles herangezogen, indem man annimmt, dass das aus dem Motor abgeriebene Metall, das der Ölschlamm enthält, Rückschlüsse auf die Schmierfähigkeit eines Öles zulässt. Bestimmt wurde der Eisengehalt bisher dadurch, dass man den Schlamm veraschte und den nicht verbrennbaren Anteil als "Abrieb" bezeichnete. Wir haben festgestellt, dass diese Analysenmethode falsch ist, denn bei bleihaltigen Kraftstoffen, die heute ja praktisch für alle Motoren infrage kommen, enthält der Schlamm immer noch recht ansehnliche Mengen an Blei. Bei der Veraschung destilliert dieses Blei weg und verhindert dadurch von vornherein eine einwandfreie Bestimmung des Ausgangsgewichtes des unverbrennbaren Ascherückstandes und damit auch des darin enthaltenen Eisengehaltes.

Wir konnten feststellen, dass dadurch Fehler bis zu 80 % eintreten können, und dass infolgedessen alle bisher aus der Abriebmenge gezogenen Schlüsse falsch sind. Vergrössert wird der Analysenfehler noch dadurch, dass auch ein grosser Teil des Kohlenstoffgehaltes des Schlammes bei der Veraschung nicht verbrennt, was zu einer weiteren falschen Ausgangsgewichtsannahme des nicht verbrennbaren Rückstandes führt.

Wir haben eine neue Analysenmethode zur Bestimmung des Eisengehaltes im Schlamm ohne dessen vorherige Veraschung ausgearbeitet, die eine einwandfreie Quantitative des im Schlamm enthaltenen Eisens zulässt. Eine ausführliche Beschreibung unserer Methode enthält das Referat, Anlage N. 20

440

V. Technische Bearbeitung von Patentanmeldungen.

a) Anmeldungen durch ZEA.

Als Ergebnis der Arbeiten von ZEA wurden seit 1938 16 Verfahren zum Patent angemeldet, die sich alle noch im Prüfungsverfahren befinden (davon 8 Verfahren in Gemeinschaft mit der M.G.)

Von den Anmeldungen musste die Anmeldung bezüglich Herstellung von Druckfarben mit Lubex zurückgezogen werden, weil eine inhaltlich gleiche, ältere Anmeldung vorlag. Der Stand der Prüfung der übrigen Anmeldungen lässt eine Erteilung erwarten.

b) Firmen Patente.

Insgesamt laufen bei der Rhenania 32 Patente, deren technische Bearbeitung bisher gemeinsam mit der Patentabteilung im Haag durch ZEA erfolgte. Seit Kriegsausbruch erfolgt die Bearbeitung durch ZEA mit Unterstützung der Patentanwälte Dr. Hegel und Dr. Schwarhans in Berlin. Durch ZEA erfolgt auch die technische Bearbeitung der Gemeinschaftsanmeldungen mit der M.G. sowie die Anmeldungen der Firmen Minimax A.G. und Junkers Motorenwerken betreffend "Shell Jumag" und "Magnexin".

VI. Zusammenarbeit mit anderen Firmen.

Eine technische Zusammenarbeit für Entwicklungsarbeiten findet zwischen ZEA und der Metallgesellschaft A.G. Frankfurt a.M., der Minimax A.G., Berlin, sowie den Junkers Motorenwerken in Dessau, in der Weise statt, dass in gemeinsamen Besprechungen ein Versuchsprogramm festgelegt und von den Laboratorien der Partner die Versuche durchgeführt werden. Diese Zusammenarbeit hat sich in jeder Beziehung fruchtbar erwiesen, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, für die Arbeiten die geeignetsten Laboratorien, Einrichtungen, Erfahrungen und Sachbearbeiter heranzuziehen. Es ist beabsichtigt, solche Möglichkeiten soweit als möglich durch Zusammenarbeit mit noch weiteren Firmen auszubauen.

(42)

A n l a g e 1

Verfahren zur Herstellung eines durch Düsen verfeuerbaren Heizmittels aus Säureteer.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines durch Düsen verfeuerbaren Heizmittels aus Säureteer.

Die bei der Raffination von Benzolen, Teeren, Mineralölen und ähnlichen Destillations- und Rückstandsprodukten mit Monohydrat oder Oleum anfallenden Abfallsäuren, die man nach ihrer Herkunft und dem zur Raffination verwendeten Arbeitsverfahren als Goudron, Säureteer, Abfallsäure oder Säureharz bezeichnet, enthalten neben den bei dem Raffinationsvorgang aus den organischen Verbindungen gebildeten Polymerisations-, Oxydations- und Sulfurierungs-Produkten stets noch mehr oder minder grosse Mengen freier, bei der Raffination nicht verbrauchter, konzentrierter Schwefelsäure.

Diese in den Abfallsäuren enthaltene freie Schwefelsäure wirkt auf die abgeschiedenen Abfallsäuren weiter ein, so dass letztere mehr oder weniger schnell eindicken und bei Abfallsäuren, die von einer Raffination mit Oleum stammen, sogar oft bis zu koksartigen Verbindungen abgebaut werden. Infolge dieser fortschreitenden Reaktion können die Abfallsäuren nicht gelagert oder verpumpt werden, da hierzu wegen ihrer Zähflüssigkeit höhere Temperaturen angewendet werden müssen und diese Erwärmung wiederum die Eindickungsreaktion der freien Schwefelsäure so sehr beschleunigt, dass Koksabscheidung in Röhren und Pumpen eintritt. Aus diesem Grunde war eine Verbrennung solcher Säureteere durch Düsen bisher unmöglich, Eine Beseitigung der Abfallsäuren durch Verbrennen konnte daher nur in Spezial-Drehrohröfen unter grossem Luftüberschuss und damit unwirtschaftlich durchgeführt werden.

148

Es wurde nun gefunden, dass man die weitere Einwirkung der in den Abfallsäuren enthaltenen freien Schwefelsäure auf den Säureteer verhindern und aus den Abfallsäuren ein durch Düsen verfeuerbares Heizmittel herstellen kann, indem man den bei der Raffination von Kohlenwasserstoffgemischen aller Art, vorzugsweise aber von viskosen Kohlenwasserstoffgemischen, anfallenden Säureteer mit kleinen Mengen Wasser oder Neutralisationsmittel versetzt und gegebenenfalls durch Zusatz von Lösungsmitteln aller Art, z.B. von Kohlenwasserstoffgemischen, auf die gewünschte Viskosität bringt.

Die Lösungsmittel sollen entweder die Abfallsäuren lösen oder im Stande sein, bei leichter Durchmischung mit den Abfallsäuren gut emulgierte, kolloide Gemische zu geben.

Die zuzusetzenden Mengen Wasser bzw. des Neutralisationsmittels sind gering, da die Schwefelsäure nur auf 70 - 80 % der Stärke zurückgebracht werden darf. Dazu genügen z.B. Wassermengen, die 10 % des Säureharzes nicht überschreiten. Man kann aber auch wässrige Lösungen von anorganischen bzw. organischen Basen, z.B. rohe Stickstoffbasen, zusetzen, wobei die organischen Basen den Vorteil haben, dass sie ohne Asche verbrennen.

Es ist kennzeichnend für das Verfahren, dass durch die zugesetzten Wassermengen keine Zweischichtenbildung eintritt, und folglich auch keine verdünnte Säure enthaltende Schicht abgetrennt wird.

Auch kann man einzelne Basen, wie die organischen, in unglöstem Zustande, andere in gasförmigem Zustande zusetzen. Als anorganische Basen benutzt man



z.B. die Hydroxyde und Carbonate der Alkalimetalle des Mg und Ca.

Wie günstig ein geringer Zusatz von z.B. Wasser wirkt, d.h. wie schon durch einen geringen Wasserzusatz der freien Schwefelsäure jede weitere Reaktionsmöglichkeit auf die Abfallsäure nicht nur genommen, sondern sogar eine weitere Verringerung der Zähflüssigkeit der Abfallsäure bei längerer Erwärmung herbeigeführt wird, zeigt nachfolgende Zusammenstellung, in der die Änderung der Zähflüssigkeit mit der Zeit für Säureteere mit und ohne Zusatz von Wasser angegeben ist. Als Lösungsmittel wurde in beiden Fällen ein bei der Extraktion von Mineralölen mit flüssiger schwefliger Säure erhaltener Extrakt, oder ein beim Blasen von Bitumen anfallendes mittel-viskoses Öl verwendet.

Eindicken von Abfallsäure mit und ohne Wasser und Lösungsmittel-Zusatz. Ausgangsmaterial: Säureharze von der Raffination von Maschinen-Ölen mit Monohydrat.
 Lösungsmittel : SO_2 - Extrakt $E^0_{3/100}$.

Ver- such Nr.	Säureharz von	Lö- sungs- mittel	Wasser % des ange- wandten Harzes	Auslaufzeit ^x in Sekun- den nach Lagerung bei 80° Stunden				
				0	16	40	112	260
1	leicht.Mach.Öl	ohne	ohne	200	eingedickt			
2	"	"	10 %	26	15	16	18	
3	"	10	ohne	200	eingedickt			
4	"	10	10	150	120	120	120	
5	"	40	10	27	27	34	33	
6	Cyl.Öl $E^0_{3/100}$	ohne	ohne	plastisch				
7	"	40	20	105	52	60	60	

^xDie Auslaufzeit wurde mit einer Pipette bestimmt, bei der 33 Sekunden $E^0_{14/100}$ entsprechen.

Beispiel.

500 kg Säureharzgemisch, stammend von der Raffination von schweren und leichten Mineralölen (Schwer-
spindelöl bis Zylinderöl E⁰4/100), das einen Gehalt
an freier Schwefelsäure von ca. 35 % aufweist, wird
mit 50 kg Wasser versetzt und mit 100 kg eines Ex-
traktes, der von der Raffination von Mineralölen mit
flüssiger Schwefelsäure stammt (Viskosität E⁰2,8/100)
innig vermischt.

Die Mischung zeigt selbst bei tagelangem Erhitzen auf
70 bis 80°C praktisch keine Viskositätserhöhung, lässt
sich gut und ohne Rückstandsbildung durch Pumpen und
Rohre fördern und durch Düsen ohne Rückstandsbildung
und mit theoretischer Heizwertausnutzung verbrennen.

Das Verfahren ist grundsätzlich auf Säureteere jeder
Herkunft anwendbar, denn alle solchen Säureteere nei-
gen zur Eindickung; jedoch wird es vorzugsweise auf
die Harze der Trockenraffination angewandt. Selbst-
verständlich ist das Verfahren nicht anwendbar auf
solche Säureteere, deren Gehalt an freier Schwefel-
säure so hoch ist, dass sie überhaupt nicht brennbar
sind. Solche Säureteere treten bei der Nassraffina-
tion dann und wann auf, Sobald aber der Gehalt an
freier Säure unterhalb 40 % liegt, können sie nach
dem beschriebenen Verfahren verarbeitet werden.

Falls dem behandelten Harz noch Öl zugesetzt wird,
wählt man dessen Viskosität so, dass als Heizmittel
ein Endprodukt von der gewünschten Zähflüssigkeit her-
gestellt wird, d.h. zu dicken Harzen gibt man dünne
Öle zu und umgekehrt.

Es empfiehlt sich selbstverständlich, die Harze so-
fort nach Anfall zu verwenden, um von vornherein eine
Eindickung des Harzes zu vermeiden, die ja auch ein-

tritt, wenn die Harze mit der freien Schwefelsäure lange Zeit bei Zimmertemperatur in Berührung sind. Man kann selbstverständlich auch Harze verwenden, die länger gelagert und damit schon etwas eingedickt sind, man muss dann nur die zur Verdünnung zugesetzte Ölmenge der Viskosität entsprechend wählen.

Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zur Herstellung eines durch Düsen verfeuerbaren Heizmittels aus Säureteer, dadurch gekennzeichnet, dass man den bei der Raffination von Kohlenwasserstoffgemischen mit Schwefelsäure anfallenden Säureteer mit kleinen Mengen Wasser oder Neutralisationsmittel versetzt und gegebenenfalls durch Zusatz von Lösungsmitteln aller Art, z.B. von Kohlenwasserstoffmischungen, auf die gewünschte Viskosität bringt.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung des Heizmittels einen Säureteer verwendet, dessen Gehalt an freier konzentrierter Schwefelsäure nicht über 40 % beträgt.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoff Harze der Trockenraffination verwendet.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man höchstens 10 % Wasser (auf Säureteer bezogen) zusetzt.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Neutralisationsmittel anorganische bzw. organische Basen, zweckmässig in wässriger Lösung, zusetzt.

(45)

A n l a g e 2

Gutachten über die Zerlegung von Säureharzen nach dem
Kunze - Verfahren.

1) Apparatur.

Für eine Übertragung des Verfahrens in den Grossbetrieb lässt sich bezüglich der apparativen Seite (Material der Apparatur usw.) auf Grund der Kleinversuche kein Urteil abgeben. Sicher ist jedoch, dass die Materialfrage wegen der Korrosionsmöglichkeit noch eingehend untersucht werden müsste.

2) Arbeitsweise.

Da bei allen Versuche ein Wasserzusatz nötig ist, erfolgt die Trennung nach dem Prinzip einer Auswaschung unter Druck. Da sich aber auch in offenen Gefässen ohne Druck durch einfaches Verrühren mit Wasser bei höherer Temperatur die meisten Harzsorten in ein säure-armes organisches Produkt und eine verdünnte Schwefelsäure trennen lassen, bringt eine Trennung unter Druck, wenn man Wasser zusetzen muss, keinen besonderen Effekt, denn der einzige Vorteil einer Drucktrennung ohne Wasser wäre, wenn eine hohe oder doch zum mindesten einigermaßen konzentrierte Säure hierbei erzielt werden könnte.

Ebenso halten wir die nachträgliche Zuführung von Druckluft, lediglich um einen Autoklavendruck von 10 Atü zu erreichen, nicht nur für die Trennung für überflüssig, sondern auch für ein unnötiges Befahrenmoment, da es erfahrungsgemäss gefährlich ist, in geschlossenen Gefässen ein Gemisch von Sauerstoff- und Kohlenwasserstoff-Dämpfen einer erhöhten Temperatur auszusetzen. Eine Kühlung im Sinne des Abschreckens ist ebenfalls unnötig, da es die Trennung nicht beeinflusst. Da bei einem Teil der Harze eine Trennung überhaupt nicht erzielt wurde, wird eine Verarbeitung in der Praxis auf Schwierigkeiten stossen, weil die bei der Raffination anfallenden Harze nicht getrennt aufbewahrt und abgefangen werden können und ausserdem bei der Fabrikation in stets wechselnder Zusammensetzung je nach den augenblicklichen Anforderungen anfallen. Eine län-

gere getrennte Lagerung ist auch insofern nicht angängig, als sich gewisse Harze so verändern, dass eine Verarbeitungsmöglichkeit nicht mehr besteht. Aus dem gleichen Grund kommt auch eine Transportmöglichkeit nicht in Frage, falls man das Harz an von der Raffinerie entfernten Orten aufarbeiten wollte.

Ein zur Verarbeitung von Säureteeren brauchbares Verfahren müsste so arbeiten können, dass a l l e bei der Fabrikation anfallenden Säureharz-Gemische gleichgültig welcher Zusammensetzung verarbeitet werden können. Es ist aber tatsächlich so, dass z.B. von den bei der Fa. Schliemann anfallenden Teeren lediglich die bei Raffinationsbeginn anfallenden trennfähig waren, während die übrigen (der grössere Teil des Anfalls) nicht verarbeitet werden konnte. Ebenso konnte bei dem Cylinderöl-Harz aus Werk Harburg der Rhenania - Ossag keine Trennung erzielt werden. Der Anfall gerade dieses Harzes ist aber ausserordentlich gross und beträgt fast die Hälfte der Gesamtmenge.

3) Schwefelsäure.

Durch den Wasserzusatz kann eine Schwefelsäure in einer Konzentration von 45 - 65% abgetrennt werden. Eine solche Säure bedingt aber, wenn sie zur Raffination wieder verwendet werden soll:

- a) unverhältnismässig hohe Kosten zur Konzentrierung auf 98 %;
- b) schwierige Transportmöglichkeiten, da eiserne Gefässe bei der niedrigen Konzentration nicht mehr benutzt werden können.

Ausserdem bedeutet die in der Säure noch enthaltene organische Substanz bei der Konzentrierung eine Erschwerung und Verluste an Schwefelsäure. Ob es sich überhaupt lohnt, die anfallenden Säuren zu konzentrieren, müsste in einer speziellen Untersuchung geprüft werden.

4) Organischer Anteil.

Für die Bewertung der organischen Substanz dient das auf Grund der beigefügten Analyse vom Asphalt-Laboratorium der Rhenania-Ossag ausgestellte Gutachten. Es kann für die bitumenarigen Produkte keinen bestimmten Verwendungszweck angeben.

Aus dem als Anlage beiliegenden Gutachten sei auszugsweise folgender Absatz hier angeführt:

"Die Frage nach der Verwendungsmöglichkeit der bemusterten Produkte ist dahin zu beantworten, dass sie für alle Verwendungszwecke ausscheiden, bei denen die DIN-Vorschriften 1995 (Bitumen) massgebend sind. Darüber dürfte aber der hohe Brechpunkt und der hohe Verdampfungsverlust auch bei Anwendungsgebieten Schwierigkeiten zur Folge haben, wo genaue Analysenvorschriften für das Bitumen noch nicht bestehen.-

Auf Grund ihres pechartigen Charakters dürfte man die Proben aus den Versuchen 1 und 2 am ersten da verwenden können, wo man seither mit Pech arbeitet.

Die mehr teerartige Probe aus Versuch 5 fällt mit ihren Analysenwerten ausserhalb der normalerweise hergestellten Bitumensorten. Die Probe aus Versuch 7, die auf Grund des hohen Erweichungspunktes für Lackzwecke geeignet wäre, kommt für diese Verwendungsmöglichkeit aber nicht in Frage, da die Löslichkeit selbst in sehr guten Lösungsmitteln schlecht ist."

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass die Ergebnisse der vorliegenden Versuche eindeutig zeigen, dass eine Aufbereitung der bei den unterzeichneten Firmen anfallenden Säureharze und - teere nach dem Verfahren "Kunze" nicht ausführbar ist.

Rhenania - Ossag
Mineralölwerke Akt.-Ges.

Techn. Direktion

Ernst Schliemann
Ölwerke G.m.b.H.

Brief von ZEA an Wmo. vom 23. Mai 1940 Brief-No. 1259.

Betrifft: Destillation von organischen Anteilen aus Säureharz.

Wie wir Ihnen bereits mitteilten, haben wir in unserer Versuchsanlage 1 t der aus Säureharz abgeschiedenen organischen Bestandteile, von denen Ihnen 2 Kesselwagen zugehen, bei 8 mm Vakuum unter Zusatz von 10 bis 20 mm Dampf destilliert. In der Anlage geben wir Ihnen Zahlen über den Destillationsverlauf. Wie Sie aus den Zahlen (Fraktion 7) entnehmen wollen, neigt das Produkt bei Temperaturen über 360° leicht zur Spaltung.

Unsere Werte bitten wir Sie nur als Anhaltspunkte anzusehen, da erfahrungsgemäss die Destillation bei Ihnen viel glatter verläuft als in unserer Versuchsanlage. Es ist zu empfehlen, die Destillation möglichst schonend, unter Zusatz von viel Wasserdampf, durchzuführen und eine Blasentemperatur von 370° nicht zu übersteigen. Die abzudestillierende Ölmenge dürfte dann 50 bis 70 % betragen und mit einem Erweichungspunkt von ca. 130° anfallen.

Anlage!

Destillation von organischen Anteilen aus Säureharz
bei 8 mm Vakuum und 10-20 mm Dampf.

Fraktion	Blasen- temp.	Geist- temp.	Vakuum mm	Dampf mm	Ausbeute Gew. %
1	225	200	8	10	113 kg
2	240	210	8	10	170 kg
3	255	215	8	10	102 kg
4	285	230	8	10	107 kg
5	300	250	8	10	110 kg
6	325	275	8	15	80 kg
7	370	310	8	20	<u>120 kg</u>

Destilliert: 802 kg (61,5%)
Rückstand: 249 kg (19,25%)
Verlust: 241 kg (19,25%)

Der Rückstand hatte einen Erweichungspunkt R.u.K. von 127°C, einen Flammpunkt o.T. = 343°C; sein Aschegehalt betrug 16,2 %. Der Rückstand hatte einen gilsonitähnlichen braunen Ton, wobei allerdings der hohe Aschegehalt zweifellos etwas aufhellend gewirkt hat. Bei der Analyse der Ölfraction wurden folgende Daten erhalten:

Analysendaten.

Frak. Nr.	d/20	E/20	E/50	E/75	E/100	o.T.	N.Z.	Wp	Vi
1	0.955	3,5	1,65	-	-	148°	1,5		
2	0.986	15,5	2,81	-	-	175°	1,3		
3	0.999	57,2	5,8	-	-	195°	1,0		
4	1.007	-	12,7	3,45	1,70	207°	0,7		
5	1.016	-	26,9	5,29	2,16	215°	0,4		
6	1.025	-	99,2	13,4	3,80	231°	0,3		
7	1.030	-	-	17,45	4,57	187°	0,2		

Die Öle haben ein unserem Lubex aus deutschem Rohöl ähnliches Viskositäts-Temperatur-Verhalten (Wp über 6 - Vi = - 120°). Über die weiteren Eigenschaften ist in der Zusammenstellung unserer Arbeiten über Säureharze vom 24. Januar 1940 ausführlich berichtet. Eine Gesamtaufmischung der Fraktionen 1-7 zeigt folgende Daten: d/20 100, E/50 7,5, E/100 1,6, o.T. 186.

Bitumenherstellung aus der organischen Substanz von Säureteer und -harz.

Ziel der Versuche:

Es war zu kären, welche Produkte bei der Erhitzung schwefelsäure- bzw. sulfosäurehaltiger Säuerungsrückstände entstehen und unter welchen Bedingungen durch Erhitzen eine Reduktion der Säuren zu SO_2 unter Bitumenbildung zu erreichen ist.

Die Ausgangsstoffe:

Für die Reaktionsweise stehen zur Verfügung:

- 1) Nassraffinationsteer im Folg.kurz bezeichn.
(Schwefelsäure u. Sulfosäuren) als Säureteer
- 2) Nassraffinationsteer entsäuert Sulfex
(nur noch Sulfosäuren)
- 3) Trockenraffinationsharz Säureharz
(nur Schwefelsäure)
- 4) Trockenraffinationsharz ents. Säureharz
(säurefrei)

Die Reaktion:

Bei der Erhitzung der 4 Ausgangsstoffe für sich oder in Kombination miteinander wirkt die Schwefelsäure und in hoher Konzentration auch die Sulfosäure derart stark, dass es zu einer Bildung von Pech (geringe Penetration), unter Umständen zur Verkokung kommt.

Zur Erzielung der notwendigen gemilderten Oxydation ist es notwendig, ein säurefreies, nur aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Material zuzugeben.

Beobachtungen, die wir machten, deuten darauf hin, dass

- 1) die Schwefelsäure bzw. die Sulfogruppe nur in mässiger Konzentration im Reaktionsgemisch enthalten sein darf (5-10%)
- 2) dass die Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoffen in Berührung gebracht werden muss, die sulfonierbar sind,

so dass sich in einer Zwischenreaktion erst Sulfosäure bilden kann, die dann milde oxydierend gespalten wird.

Es zeigt sich, dass Paraffine, Mineralöl-Raffinate, Naphtensäuren und mineralölfremde organische Stoffe eine milde Oxydation nicht begünstigen, dass dagegen Edeleanu-Extrakt, ents. Säureharz sowie die von der Sulfogruppe durch Druckspaltung befreiten "Autoklavöle" aus Sulfex die Reaktion positiv beeinflussen. Eine Ausnahme von dieser Beobachtung, die an Venezuela-Rückständen gewonnen worden, macht das Reitbrooker Oel.

Wir fanden, dass Reitbrooker Rohöl sich wie Venezuela E-Extrakt verhält und dass Säuerungsrückstände aus Reitbrooker Oelen auch dann noch recht milde oxydieren, wenn die Säuren und Sulfogruppen in verhältnismässig hoher Konzentration vorliegen.

Die Anwesenheit von Ammonsulfat, wie sie bei Extraktion von Säurettter mit konzentrierter Ammonsulfatlösung unvermeidlich ist, stört stark. Bei Anwesenheit von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lassen sich auch nur einigermaßen brauchbare Bitumina nicht erzielen.

Die Eigenschaften der Erzeugnisse:

Die bei den besten Kombinationen gewonnenen Bitumina ähneln im Charakter dem entsprechenden Hochvakuumbitumen; Produkte mit hoher Penetration (entsprechend geblasenem Bit.-Mexphalt R) konnten nicht erhalten werden.

Der Schwelgehalt bewegt sich in normalen Grenzen (3-5%). Bei extrem hohen Temperaturen, über 275° , geht die Reduktion der H_2SO_4 und $-\text{SO}_3\text{H}$ bis zum freien Schwefel, der bei geschlossenem System zu Rohrverstopfungen Anlass gab.

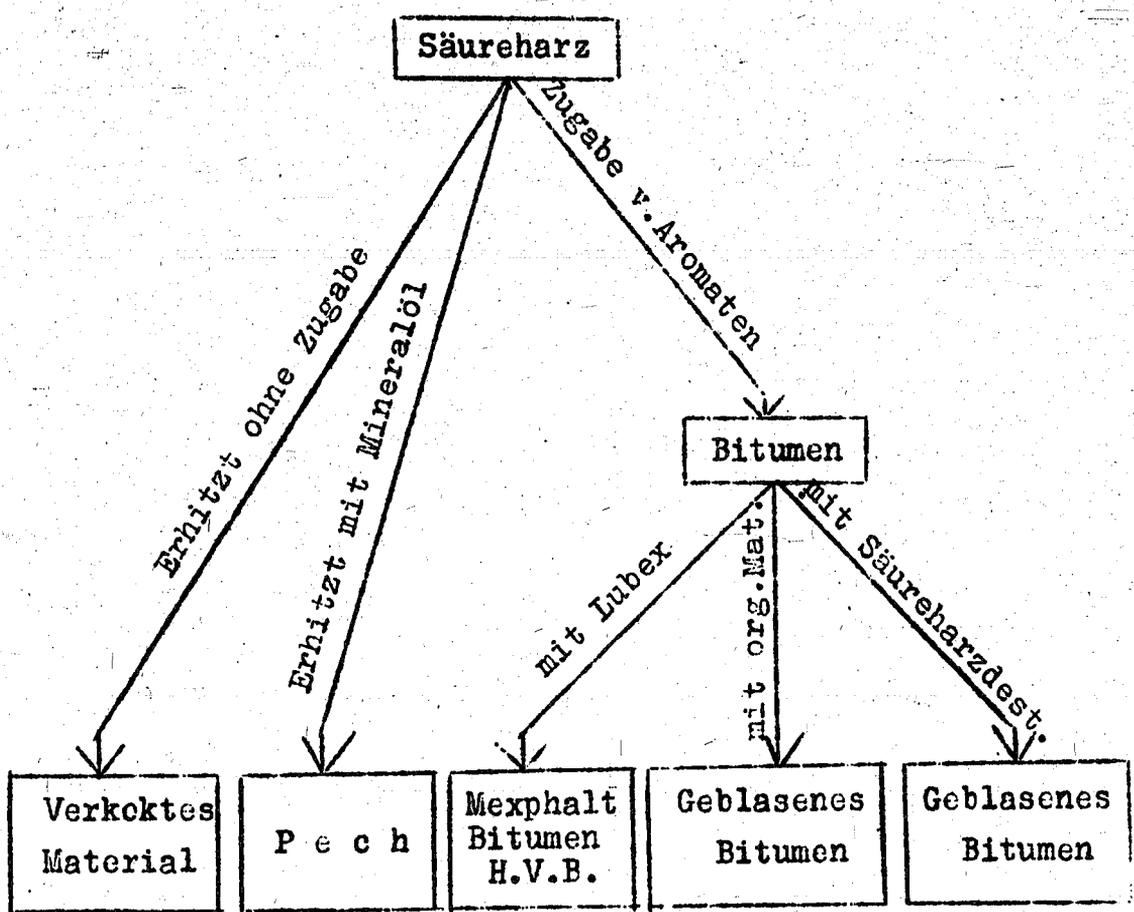
In der Tafel sind die Versuche mit den charakteristischsten Kombinationen und die Eigenschaften der erhaltenen Reaktionsprodukte aufgeführt.

Anlage 5

Herstellung verschiedener Bitumen-Typen.

Zusammenfassung.

Je nach der Arbeitsweise kann man aus Säureharzen Bitumensorten gemäss nachfolgenden Schemas herstellen:



Gutachten des Materialprüfungsamtes über Zerlegung von Säureharzen mit Wasser und Gewinnung bitumenartiger Produkte aus den organischen Säureharz-Anteilen.

Zusammenfassung

- 1) Säureharze der Monohydratsäuerung wurden mit Wasser innig gemischt und bei 80 - 100°C absitzen lassen. Laboratoriumsmässig wurden verschiedene Mischungsverhältnisse vorgeführt, um zu zeigen, dass man durch die Wahl des Mischungsverhältnisses die Absitzzeit bei der Trennung beeinflussen kann. Bei den semitechnischen Versuchen wurden für alle Ausgangsmaterialien ohne "Rücksichtnahme auf die jeweils günstigen Arbeitsbedingungen" mit einem Mischungsverhältnis 1:1 gearbeitet, um mit wenigen Versuchen die Brauchbarkeit des Verfahrens nachzuweisen. Die Versuche wurden in vorhandenen Apparaturen durchgeführt, die sich insbesondere bezüglich der Absitzzeit infolge ihrer Ausmasse ungünstig auswirken müssten.
- 2) Es wurde festgestellt, dass sich unter obigen Versuchsbedingungen eine Zerlegung der Säureharze in 2 Schichten, eine obere und eine untere Schicht, praktisch vollständig durchführen lässt. Die obere Schicht bestand aus den organischen Bestandteilen des Ausgangsmaterials, die untere aus der rohen Mineralsäure.
- 3) Die Abtrennung der organischen Anteile erfolgte in praktisch befriedigender Weise. Ihr Gehalt an freier Schwefelsäure lag bei 1 % - 2,4 %. Dieselbe wurde durch 2¹/₂ stündiges Erhitzen der organischen Anteile auf 185°C reduziert, so dass ein mineralfreies, bitumenartiges Produkt erhalten wurde.
- 4) Die abgeschiedene rohe Schwefelsäure war klar und frei von festen Bestandteilen. Sie wurde den Norddeutschen Chemischen Werken zur weiteren Untersuchung zur Verfügung gestellt.
- 5) Laboratoriumsmässig wurde gezeigt, dass sich auch die Abfallsäure von der Säuerung mit Oleum durch Zusatz von Wasser einwandfrei in 2 Schichten zerlegen lässt.

Gutachten der ZAL vom 9. Mai 1940

Betrifft: Gasophalt.

Die Gasophalt-Versuchsstrecke in Whr. besteht aus 4 Abschnitten mit verschiedenen Bindemitteln. Sie ist nicht besonders stark, aber mit schweren Fahrzeugen befahren und liegt in ost-westlicher Richtung grösstenteils zwischen grösseren Gebäuden und Tanks. Dadurch entstehen besondere Verhältnisse, die bei ihrer Beurteilung berücksichtigt werden müssen.

Abschnitt 1 - Bindemittel Mexphalt 25:

Lage: Der Abschnitt liegt verhältnismässig frei und hat Nachmittagssonne.

Zustand: frei von Rissen, Blasen und Eindrücken, Ränder und Fugen sind in Ordnung.

Abschnitt 2 - Bindemittel: Gemisch aus $\frac{2}{3}$ Mexphalt 25
 $\frac{1}{3}$ Gasophalt

Lage: Am entgegengesetzten Ende des Abschnittes 1, ziemlich frei, mit Morgensonne.

Zustand: wie Abschnitt 1.

Abschnitt 3 - Bindemittel: Gemisch aus $\frac{1}{3}$ Mexphalt 25
 $\frac{2}{3}$ Gasophalt

Lage: Der grösste Teil des Abschnittes liegt zwischen Gebäuden und vollkommen im Schatten, ein Teil hat Mittagssonne.

Zustand: frei von Rissen und Blasen, Ränder und Fugen sind in Ordnung. In der Schattenlage sind keine merklichen Eindrücke festzustellen, die Sonnenlage hat Eindrücke von Pferdostollen und gummibereiften Fahrzeugen.

Abschnitt 4 - Bindemittel Gasophalt.

Lage: Grösstenteils zwischen Gebäuden im Schatten, ein Teil hat Morgensonne. Dieser Teil ist in

462

einwandfreiem Zustand. Der grösste Teil dieses Abschnittes liegt neben einer Bitumenaufschmelzanlage und ist mit einer 1 - 2 cm starken Schicht von Bitumenabfällen überdeckt, so dass von dem Gussasphaltbelag praktisch nichts zu sehen ist.

Pflasterverguss:

Diese Grosspflasterstrecke liegt auf der Hauptstrasse am Werkseingang. Sie ist stark befahren mit eisen- und gummibereiteten, fast durchweg schweren Fahrzeugen, wie Fuhrwerken, Tankwagen und Zugmaschinen. Der Verguss ist vollkommen in Ordnung. Er ist sichtlich etwas weich und daher ziemlich breitgefahren, haftet aber ausgezeichnet am Gestein.

Den gleichen Eindruck macht der Fugenverguss in den Trennfugen der oben beschriebenen Gussasphaltabschnitte.

Patentanmeldung gemeinschaftlich mit der Metallgesellschaft.

Betr.: Lösungsmittel-Regenerierung von Gummiwaren aus Kunstkautschuk und natürlichem Kautschuk.

Es ist schon lange bekannt, Altgummi oder Vulkanisate aus natürlichem Kautschuk nach den verschiedensten Verfahren zu regenerieren. Neben den chemischen Regenerierungsmethoden sind auch schon reine Plastifizierungs-Verfahren empfohlen worden. Es ist ferner teilweise üblich, den Altkautschuk mit Lösungsmitteln aufzuschliessen und ihn nach Trennung von den Nichtkautschukbestandteilen durch Zentrifugieren oder Filtrieren aus der Lösung durch Verdampfung des Lösungsmittels oder Ausfällung mit einem Fällungsmittel zu isolieren. Als Lösungsmittel wurden dann die verschiedensten Lösungsmittel wie Benzin, Benzol, Mineralöle und ähnliche vorgeschlagen.

Auf Altmaterial, das Kunstkautschuk enthält, z.B. Vulkanisate oder Mischpolymerisate aus Butadien und Styrol, sind diese Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar, da diese Produkte sich ihrer gegenüber Naturkautschuk anderen chemischen Zusammensetzung entsprechend auch bei diesen Prozessen anders verhalten als der Naturkautschuk-Altgummi. Beispielsweise ist es bisher nicht möglich, das beim Naturkautschuk technisch leicht durchführbare Alkali-Regenerierungsverfahren auf die Regenerierung der genannten Kunstkautschuksorten zu übertragen, da dabei statt einer Aufschliessung eine Verhärtung der Vulkanisate eintritt.

Es gibt nun Mittel, die nicht nur die Verarbeitbarkeit von Mischungen aus Kunstkautschuk erleichtern, sondern selbst bei verhältnismässig grossen Zusätzen bei denselben eine bemerkenswerte Verbesserung der Qualität

der damit hergestellten Vulkanisate bewirken. Solche Mittel sind die aus den Säureteeren der Mineralölindustrie stammenden oder durch selektive Lösungsmittel aus der Hauptmasse der Grenzkohlenwasserstoffe abgetrennten, zum grossen Teil aus ungesättigten und in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffgemische, die sich als geeignete Hilfsstoffe bei der Verarbeitung von Rohkautschuk und von Polymerisaten und/oder Mischpolymerisaten aus Butadien und seinen Homologen und aus Styrol oder anderen zur Mischpolymerisatbildung fähigen, monomeren, ungesättigten organischen Verbindungen erwiesen haben.

Es hat sich nun gezeigt, dass die oben erwähnten Substanzen oder deren Fraktionen, sowohl die niedriger als die höhersiedenden Anteile, in hervorragendem Masse geeignet sind zur Regenerierung von Vulkanisaten aus den genannten Mischpolymerisaten nach dem Lösungsmittel-Verfahren. Man verfährt dabei derart, dass man die zu regenerierenden Kunstkautschuk-Vulkanisate oder Altwaren gegebenenfalls nach Entfernung der Gewebeteile mit einem Überschuss ca. der 10-fachen der erfindungsgemässen Substanzen in der Wärme evtl. unter Druck behandelt. Der Kunstkautschuk-Altgummi wird dadurch aufgeschlossen. Die gesamte Masse geht dabei bei gleichzeitiger leichter mechanischer Bearbeitung in einen flüssigen Zustand über. Die gebildete Lösung kann dann filtriert oder zentrifugiert und so weitgehend von mineralischen Bestandteilen befreit werden. Aus der gebildeten Lösung kann das aufgeschlossene Mischpolymerisat, sofern niedriger siedende Lösungsmittel-Anteile angewendet werden, durch Verdampfen des Lösungsmittels evtl. unter Verwendung von Vakuum oder Dampf gewonnen werden. Bei höher und hoch-siedenden zur Aufschliessung angewendeten erfindungsgemässen Substanzen ist es jedoch zweckmässig, die aufgeschlossenen Mischpolymerisate durch fällende oder selektive Lösungsmittel, die mit den erfindungsgemässen Substanzen mischbar sind, aber die aufgeschlossenen Mischpolymerisate nicht lösen, zu isolieren. Geeignet sind hierzu beispielsweise Aceton oder wasserfreie Alkohole.

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

- 1) Verfahren zur Regenerierung von Vulkanisaten oder Altgummi von Mischpolymerisaten aus Butadien und seinen Homologen mit Styrol, dadurch gekennzeichnet, dass man die Vulkanisate oder die entsprechenden Altwaren mit Lösungsmitteln behandelt, die vorzugsweise aus aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen und die in konzentrierter Schwefelsäure weitgehend unter Harzbildung löslich sind und die aufgeschlossenen Vulkanisate aus dieser Lösung isoliert.

Auszug aus dem Gutachten des Staatlichen Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem vom 30.5.1939.

Betrifft: Prüfung von Naftolen Z D.

Das Studium des Gesamtbildes ergibt somit durch Zusätze von 5, 10 und 15 Gewichtsteilen Naftolen Z D, bezogen auf je 100 Gewichtsteile Buna S der eingangs genannten Grundmischung

1. eine deutliche Steigerung der Zerreißfestigkeit
2. eine Verbesserung der Dehnungswerte
3. eine Verbesserung der Alterungseigenschaften
4. eine Erhöhung der Kerbzähigkeit
5. eine Verringerung der Elastizität bei größeren Zusätzen von Naftolen Z D.

Patentansprüche der getätigten Gemeinschaftsanmeldungen mit der Metallgesellschaft, Frankfurt a.M.

1) Lösungsmittel-Regenerierung von Gummiwaren aus Kunstkautschuk und natürlichem Kautschuk.

Verfahren zur Regenerierung von Vulkanisaten oder Altgummi von Mischpolymerisaten aus Butadien und seinen Homologen mit Styrol, dadurch gekennzeichnet, dass man die Vulkanisate oder die entsprechenden Altwaren mit Lösungsmitteln behandelt, die vorzugsweise aus aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen und die in konzentrierter Schwefelsäure weitgehend unter Harzbildung löslich sind und die aufgeschlossenen Vulkanisate aus dieser Lösung isoliert.

2) Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschuk.

Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschuk bzw. Kautschuknachfolgestoffen, gekennzeichnet, durch den Zusatz von bei der Raffination von Mineralölen mittelst selektiven Lösungsmitteln oder aus den bei der Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Säureharzen durch Neutralisation, Extraktion oder Destillation gewonnenen, teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffgemischen zu den zur Polymerisation gelangenden Ausgangsstoffen spätestens im Frühstadium des Polymerisationsvorganges.

3) Verfahren zur Verbesserung und leichteren Verarbeitung von Kunstkautschuk.

Verfahren zur Verbesserung und leichteren Verarbeitung von Kunstkautschuk und Kautschuknachfolgestoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die dispergierten Polymerisate gemeinschaftlich mit solchen emulgierten Produkten koaguliert, die als Extraktionsrückstände bei der Raffination von Mineralölen mit selekt-

tiven Lösungsmitteln anfallen oder die aus den bei der Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure anfallenden Säureteeren durch Neutralisation, Extraktion und Destillation gewinnbar sind.

4) Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschukprodukten.

1. Verfahren zur Herstellung von Kunstkautschuk-Fertig- oder Zwischenprodukten, gekennzeichnet durch den Zusatz von aus Mineralölen stammenden rohen Naphtensäuren oder Naphtensäuredestillaten zu Kunstkautschuk oder sonstigen Kautschuknachfolgestoffen oder diese enthaltenden Mischungen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch den Zusatz von rohen Naphtensäuren oder Naphtensäuredestillaten mit vorzugsweise mittleren und höheren Siedepunkten insbesondere zu den Polymerisaten des Butadiens, seiner Homologen und Perivate, oder Mischpolymerisate derselben mit Vinylverbindungen wie Acrylnitril oder Styrol.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die rohen Naphtensäuren oder Naphtensäuredestillate einer geruchsverbessernden Behandlung mit Formaldehyd oder Polymeren desselben oder Formaldehyd abspaltenden Substanzen, mit Halogenen oder solche abspaltenden Substanzen, oder mit nitrosen Gasen u.dgl. oder mit Salzbildnern unterzogen worden sind.

5) Naftolen-Buna-Thermoplastizierung.

1. Verfahren zur thermischen Behandlung von Polymerisaten des Butadiens und seiner Homologen und deren Mischpolymerisaten mit Styrol, Acrylnitril und ähnlichen, zur Mischpolymerisation fähigen, monomeren Aetylen- oder Vinyl-Verbindungen oder von Gemischen solcher Polymerisate oder Mischpolymerisate, dadurch

gekennzeichnet, dass man die thermische Behandlung dieser Polymerisate in Gegenwart von auf sie quellend wirkenden, organischen schwerflüchtigen Substanzen vorzugsweise mit in konzentrierter Schwefelsäure ganz oder teilweise löslichen, polyzyklischen Kohlenwasserstoffen vornimmt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die thermische Behandlung vornimmt in Gegenwart von aus den bei der Raffination von Mineralölen anfallenden Säureteeren durch Hydrolyse und/oder Neutralisation und gegebenenfalls anschliessende Destillation gewinnbaren Produkten.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die thermische Behandlung vornimmt in Gegenwart von aus den bei der Raffination von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln, wie Schwefeldioxyd, Gemische von Schwefeldioxyd und Benzol, Furfurol u.a., anfallenden gegebenenfalls destillierten Extraktionsrückständen.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die zu behandelnden Polymerisate in Form ihrer Emulsionen mit den erfindungsgemäss wirksamen Substanzen mischt, koaguliert und dann thermisch weiterbehandelt.

6) Verfahren zur Gewinnung in Schwefelsäure löslicher Kohlenwasserstoffe.

Verfahren zur Gewinnung von schwefelsäurelöslichen Kohlenwasserstoffen aus Säureteeren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Säureteere durch Extraktion mit einer Ammonsulfatlösung von freier Schwefelsäure befreit und die zurückbleibenden organischen Verbindungen einer Destillation im Hochvacuum unterwirft.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle der Vacuumdestillation eine Vacuumwasserdampfdestillation anwendet.

3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Säureteer mit vorzugsweise wässrigem Ammoniak neutralisiert und beim Versetzen des Säureteere mit Ammoniak die Flüssigkeit schwach sauer hält.

7) Füll- und Streckmittel zur Herstellung von Gummwaren und ähnlichen Erzeugnissen.

1. Hilfs- und Zusatzmittel zur Herstellung von Produkten aus natürlichem oder Kunstkautschuk oder ähnlichen Erzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoffe unveränderte natürliche Kohlenwasserstoffe, die in ihrem ursprünglichen Zustand mit konzentrierter Schwefelsäure zu starker Harzbildung neigen und/oder in konzentrierter Schwefelsäure weitgehend löslich sind und die vorzugsweise aus höher molekularen, aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, oder Produkte, die solche Kohlenwasserstoffe in wesentlichen Mengen enthalten, verwendet.

2. Hilfs- und Zusatzmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mit conc. Schwefelsäure zur Harzbildung neigenden vorzugsweise höher molekularen aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch einfache physikalische Massnahmen wie Destillation oder Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln in den gebildeten Fraktionen oder Extrakten angereichert werden.

3. Zusatz- und Hilfsstoff gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man vorzugsweise Erdöle vom Charakter der Miri-Öle (Borneo) verwendet.

8) Verfahren zur Verarbeitung von Altkautschuk zu vulkanisierten Formgegenständen.

Verfahren zur Verarbeitung von Altkautschuk zu vulkanisierten Formgegenständen nach D.R.P.
(Patentanmeldung M 131 914 IVc/39 b), dadurch gekennzeichnet, dass vor, während oder nach dem Niederschlagen des Kautschuks bzw. Kunstkautschuks auf den Altkautschukteilchen, die bei der Raffination von Mineralölen mittels selektiven Lösungsmitteln oder bei der Raffination mit konz. Schwefelsäure aus den hierbei entstehenden Säureharzen durch Neutralisation, Extraktion oder Destillation gewonnen, teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffgemische gesetzt werden.

H a m b u r g

A n l a g e 11

P a t e n t a n m e l d u n g

Verfahren zur Herstellung von Kunststoffserzeugnissen.

Es hat sich bei der Herstellung von Kunststoffserzeugnissen, insbesondere bei geschichteten und regellosen Spritzmassen sowie bei Lack- und Isolierstoffen aus Kunstharzen als vorteilhaft erwiesen, zur Verbesserung der Qualität und Verarbeitungsmöglichkeit verschiedene Stoffe als Kontakt-Weichmachungs- oder Streckmittel zuzusetzen.

Wir haben nun gefunden, daß man als derartige Mittel mit Vorteil die schweren, hauptsächlich aus hochmolekularen, aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehende, mit konzentrierter Schwefelsäure zur Harzbildung neigende Mineralölauszüge, wie sie insbesondere beim Ausziehen von schweren Mineralölen, wie Schmierölfraktionen, mit selektiven Lösungsmitteln für aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe anfallen, verwendet werden können. Anstelle von Mineralölauszügen kann man auch Erdöltypen, die reich an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, verwenden oder Destillate, die man aus dem bei der Raffination von Schmierölen anfallenden Abfallsäuren nach Neutralisation oder vorheriger Abscheidung der darin enthaltenen freien Schwefelsäure erhält.

Beispielsweise lassen sich die sogenannten Edeleanuuszüge verwenden, welche durch Ausziehen von hochsiedenden Oelfraktionen bis hinauf zu den Zylinderölen mit flüssigem Schwefeldioxyd erhalten werden. Auch die Auszüge mit anderen selektiv wirkenden Lösungsmitteln für aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe kommen für den vorliegenden Verwendungszweck in Betracht.

Die Verwendbarkeit der bei der Raffination der schweren Mineralöle anfallenden Auszüge als Zusatzmittel kann durch fraktionierte Destillation dieser Auszüge, zweckmäßig unter vermindertem Druck, noch erheblich gesteigert werden.

Hierbei kann man entweder einen Vorlauf abscheiden und die nicht destillierte Masse als Kautschukzusatz verwenden, oder die ganze Menge unter Hinterlassen eines Rückstandes fraktioniert destillieren und nach Abscheidung des Vorlaufes die Hauptmenge des schweren Destillates als Kautschukzusatz verwenden. Hierbei werden die gesättigten Kohlenwasserstoffe und im allgemeinen die für den vorliegenden Zweck weniger geeigneten, leichten Bestandteile als Vorlauf ausgeschieden, während die dunkelfarbigen, asphaltartigen Bestandteile als Destillationsrückstand verbleiben. Will man mit solchen Zusätzen lediglich einen Weichmachungs- und Plastifizierungseffekt erzielen, setzt man 2 bis 10% der entsprechenden Mineralölauszüge zu, bei der Verwendung als Streckmittel kann der Zusatz mehr als 10% betragen.

Man kann auch so verfahren, daß man bei der Polymerisation von z.B. Phenol-Formaldehyd, die Mineralölauszüge dem Phenol zusetzt und dasselbe mit Formaldehyd einpolymerisiert. Man erhält dann Produkte, die von vornherein etwas weicher sind, als die reinen Phenol-Kondensationsprodukte, sich aber trotzdem für verschiedene Anwendungsgebiete ausgezeichnet eignen.

Als Zusatzmittel für Kunstharze, die nach dem Spritzverfahren verarbeitet werden, sind die von uns vorgeschlagenen Zusatzmittel auch vorteilhaft, weil sie neben ihren trocknenden Eigenschaften die Versprödungsneigung der Überzüge mildern. Der Zusatz ist günstig bei Phenol- und Aminopasten, die auf trockenem oder nassem Wege oder nach dem Emulsionsverfahren aufgearbeitet werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Streckung, Plastifizierung und Weichmachung von härtbaren und nicht härtbaren Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man denselben schwere, hauptsächlich aus hochmolekularen, aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehende, mit konzentrierter Schwefelsäure zur Harzbildung neigende Mineralölauszüge zusetzt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Destillation von Säureharzen anfallenden Destillate anwendet.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Auszügen durch Raffination, Destillation und Extraktion die geeigneten Bestandteile anreichert.

Aktennotiz

Betr.: Beimischung von Lubex zu Mineralöl.

Zusammenfassung

- 1) Man kann ohne Qualitätsminderung den Schmierölen bis zu 10 % destillierten Lubex zusetzen.
- 2) Von der Qualität der Öle aus gesehen ist eine getrennte Destillation und Raffination des Öles und des beizumischenden Lubex unbedingt zu empfehlen.
- 3) Will man betrieblich die Verarbeitung erleichtern, so ist eine gemeinsame Raffination der Spindelöl-Redestillate aus dem Mineralöl und der entsprechenden Redestillate aus dem Lubex möglich.
- 4) Eine gemeinsame Destillation von Mineralöl und Lubex bedingt eine starke Verschlechterung des Maschinenöles und kann nur empfohlen werden, wenn man diese Verschlechterung in Kauf nehmen kann.

Aktennotiz vom 11. Dezember 1939

Betrifft: Bleicherde-Extraktion Werk Monheim.

In der Zeit vom 22. bis 24. November 1939 fand gemeinsam mit Herrn Otto Wilhelm aus Stralsund ein Besuch in Werk Monheim statt, um noch vorhandene Schwierigkeiten bei der Bleicherde-Extraktions-Anlage zu beseitigen. Diese bestanden laut einem Schreiben von Wmo. vom 18. November 1939 in der Hauptsache darin, dass der Ölgehalt der extrahierten Bleicherde über der Garantiebedingung (2%) und oft sogar über der zollamtlich für Zollfreiheit zugelassenen Grenze von 5 % lag.

Situation:

Die Benzin-Extraktions-Anlage kam am 18. September 39 unter der Leitung und Aufsicht eines mit der Montage beschäftigten Spezialmonteurs der Firma Otto Wilhelm in Betrieb. Da es diesem nicht gelang, die Bleicherde bis auf 2 % Ölgehalt zu extrahieren, wurden am 30. Oktober 1939 erneut Versuche unter Leitung von Herrn Fuchert (Prokurist der Firma Otto Wilhelm) durchgeführt. Trotz aller Mühe gelang es auch diesem nicht, die Bleicherde auf den garantierten Ölgehalt von ca. 2 % herunterzubringen. Dabei ergab sich folgendes Bild: Selbst nach viermaliger Extraktion enthielt die Bleicherde noch ca. 6 % Öl. Schloss man daran noch weitere 3 bis 4 Extraktionen an, gelang es auch nicht, den Ölgehalt zu reduzieren und das Extraktionsbenzin nahm keinerlei Öl mehr auf.

Am 22. November 1939 fuhren deswegen Herr Otto Wilhelm und Herr Dr. Zerbe nach Monheim, um die Ursachen dieser unerklärlichen Erscheinung festzustellen.

Da das Extraktionsbenzin bereits nach der 3. Extraktion einerseits kaum noch Öl aufnahm, andererseits

die extrahierte Erde nach der Laboratoriums-Analyse noch ca. 6 % Öl enthielt, führte Herr Wilhelm diese Erscheinung darauf zurück, dass die Filterkuchen im Extrakteur nicht genügend zerrieben würden, so dass immer noch ölhaltige Knollen erhalten blieben, an die das Extraktionsbenzin nicht heran kam. Zerreibt man diese Knollen dann im Laboratorium, erhält man das darin enthaltene Öl. Herr Wilhelm schlug zur Abhilfe vor, in die Extrakteure gitterartige Roste einzubauen, damit die Erde beim Rotieren gründlich durchgekämmt und damit zerkleinert wird. Eilhelm wollte diese Roste anstelle der Filtrierstutzen in den Extrakteur, nach einer von ihm bereits vorbereiteten Zeichnung, einbauen. Da wir jedoch die Filterstutzen, die sich praktisch bewährten, erhalten wollten, wurde bei einer Besprechung in Monheim festgelgt, die Gitterroste unter Erhaltung der Filtrierstutzen an den Heizschlangen der Extrakteure anzubringen. Dieser Einbau wurde am 23. November 1939 vorgenommen. Inzwischen wurden im Laboratorium die Analysenmethoden durchgearbeitet.

Analysenmethoden:

In Wmo. wird der Ölgehalt in der Regel durch Verschwehlen der entölten Erde in einem Aluminium-Schwel-Apparat nach Fischer bei 440 bis 480° vorgenommen. Diese Methode war früher für die Soda-Auskoch-Anlage ausgearbeitet worden und als Zoll-Analyse mit der Monheimer Zollstelle festgelegt worden. Nach Monheimer Erfahrungen stimmen diese Analysen-Resultate mit eine Benzin-Kalt-Extraktions-Analyse überein.

Die Schwel-Analyse musste jedoch von vornherein abgelehnt werden, weil dabei nicht nur die Öl-Anteile aus der Erde herausgeschwelt werden, sonder - unter entsprechender Zersetzung - auch die Säureharzanteile.

477

Wenn die Analyse auch öfters mit der Benzin-Extraktion übereinstimmte, kann dieses daher nur Zufall sein. Diese Annahme erwies sich als richtig, wie die vergleichenden Versuchsergebnisse, Spalte 3 und 4 der Anlage, zeigen, bei denen einmal annähernde Übereinstimmung mit der Benzin-Extraktion (Versuch 2), das andere Mal Differenzen von z.B. 0,7 % zu 5,1 % (Versuch 4) gefunden wurden. Es wurde daraufhin festgelegt, die Schwel-Analyse durch Benzin-Kalt-Extraktion wie folgt zu ersetzen:

50 g der zu prüfenden Erde werden in einem Mörser mit Benzin zerrieben und auf der Nutsche so lange mit kaltem Waschbenzin 65/95 nachgewaschen, bis das Waschbenzin kein Öl mehr enthält. Wie die Erfahrung lehrt, genügt dazu eine dreimalige Waschung. Das Extraktionsbenzin wird dann verdampft, das zurückbleibende Öl unter Vakuum von den letzten Spuren Benzin befreit und gewogen. Gleichzeitig wird nach der Xylol-Methode der Wassergehalt bestimmt und der Ölgehalt, auf trockene Erde bezogen, daraus berechnet.

Beobachtungen:

Bestimmt man in der Erde, die im Extrakteur dreimal mit Benzin extrahiert, dann mit Wasser gedämpft und auf einen Wassergehalt von 30 % getrocknet war, nach obiger Analysenmethode den Ölgehalt, erhält man in der Regel ein tief schwarzes, als säureharzreiches Rückstandsöl in Mengen von ca. 6 %. Da ein solches Öl in der Extraktions-Anlage, wie viele Versuche zeigten, nicht erhalten werden kann, musstendurch das Trocknen und Dämpfen der Erde Anteile der in der Erde enthaltenen benzin u n l ö s l i c h e n Harzprodukte in benzin l ö s l i c h e Form übergegangen sein. Diese Annahme erklärt auch die Beobachtung, dass Monheim in der gedämpften Erde durch Extraktion mit Benzin-Alkohol nur ca. 3 % Harz findet, während wir

in extrahierten, nicht gedämpften Erden immer ca. 7 % Harz fanden.

Den Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme lieferte folgender Versuch:

In der Extraktions-Anlage wurde Bleicherde wie üblich mit Benzin extrahiert. Nach jeder Extraktion wurde der Extrakteur geöffnet und eine Durchschnittsprobe der benzinhaltigen Bleicherde entnommen. Von diesen Proben wurde das Benzin abgedampft, das im Extraktbenzin enthaltene Öl ging als - ebenso wie ⁱⁿ der Extraktions-Anlage - in den Erderückstand über. Die Erde wurde dann getrocknet und Wasser- und Ölgehalt bestimmt. Wie die Zahlen der Anlage zeigen, enthält die Erde dann nach dreimaliger Waschung noch 2,2 %, nach viermaliger Waschung nur noch 0,7 % Öl. Dieses so laboratoriumsmässig erhaltene Öl war hell und einwandfrei, enthielt also keinerlei Harzanteile. Dämpfte man dann nach der 4. Waschung die Erde im Extrakteur wird bei der Laboratoriums-Analyse wiederum 4 % eines harzhaltigen, dunklen Ölrückstandes erhalten.

Damit ist also der Beweis erbracht, dass durch die Dampfbehandlung der Erde - die in der Grossanlage erforderlich ist, um die Erde in einer gut manipulierbaren Form aus dem Extrakteur austragen zu können - die vor dem Dämpfen in der Erde enthaltenen benzinunlöslichen Harzanteile in eine benzinlösliche Form übergehen. Zur Kontrolle der Extraktion muss also der Ölgehalt in der Erde vor dem Dämpfen bestimmt werden. Herr Wilhelm schlägt vor, dazu den untersten Abziehhahn, (der praktisch zum Abziehen von Waschben-

zin doch nicht verwendet wird) als Kontrollhahn auszubilden, um dadurch die zur Analyse zu verwendende Erdeprobe abzuziehen. ZEA wird gemeinschaftlich mit ZZB die erforderlichen Schritte unternehmen, um den Zoll von dieser Notwendigkeit zu überzeugen. Es wurde auch versucht, den Ölgehalt der Erde dadurch zu berechnen, dass man die jeweils im Extraktionsbenzin enthaltene Ölmenge mit der in der Erde ursprünglich vorhandenen analytisch bestimmten Ölmengen vergleicht. Diese Methode hätte den Vorteil, dass man zur Kontrolle der Extraktionsanlage nur die Dichte des Extraktionsbenzins bestimmt, (die ja von der darin enthaltenen Ölmenge abhängig ist, siehe Anlage, Spalte 11) und mit den Dichten von Benzinlösung bekannten Ölgehaltes gleicher Qualität vergleicht. Diese einfache Methode führt jedoch nicht zum Ziel, weil es nicht möglich ist, eine Durchschnittsprobe der ölhaltigen Filtererde so zu nehmen, dass man den wirklichen durchschnittlichen Ölgehalt mit genügender Genauigkeit bestimmen kann. Trotzdem dürfte sich diese Methode mit der Zeit als praktisches Hilfsmittel aufgrund längerer Erfahrungen auswerten lassen.

Wirkung des Gittereinbaues:

Wenn der Einbau des Gitters in den Extrakteur, bezüglich Ölgehalt der extrahierten Bleicherde, nicht den erhofften Erfolg bringen konnte, weil die Erde ja auch ohne den Gittereinbau bereits im Ölgehalt in Ordnung war, so hatte der Einbau dieses Gitters, - soweit man nach den kurzen Versuchen feststellen konnte - doch den Effekt, dass sich die Erde schneller und besser absetzt. Wmo. hat es übernommen, diese Erscheinung noch gründlich zu prüfen. Je nach dem Ergebnis hat sich die Firma Wilhelm bereit erklärt, in unsere näch zu liefernden Extrakteure, dann solche Gitter einzubauen, was ohne Schwierigkeiten nachgeholt werden könnte.

Ölqualität:

Die Ölqualität, die man in der Extraktionsanlage erhält, stimmt mit der Qualität überein, die wir früher im Laboratorium gefunden hatten. Die Öle sehen gut aus und haben eine klare, rotstichige Farbe. Wmo. hat bei der Aufarbeitung dieser Öle durch normale Raffination festgestellt, dass die Raffinate zwar nach der Raffination in einwandfreier Farbe anfallen, bei der Farb-Test-Prüfung mit Eisen in der Wärme jedoch stark abfallen. Dieses stimmt mit unseren Erfahrungen überein. Wir wissen jedoch, dass die Öle stabil bleiben, wenn man sie vor der Farb-Test-Prüfung mit Lauge stabilisiert. Wmo. hat es übernommen, solche Versuche noch durchzuführen, einen Bericht über unsere früheren Versuchsergebnisse leiten wir Wmo. zu diesem Zwecke zu.

Im übrigen besteht auch in Wmo. kein Zweifel, dass man die Extraktöle bei normalem Betrieb den gesäuerten Ölen der Raffinerie zusetzen kann, ohne dass die Raffinate dadurch leiden, denn auf die Kapazität der Raffinate berechnet, betragen die Extraktionsöle ja nur wenige Prozente. Bei normalem Betrieb kann man daher die Extraktöle, wie wir früher annahmen, mit dem Wert eines gesäuerten Öles einsetzen.

Wie aus der Anlage, letzte Spalte hervorgeht, fällt die Hauptölmengung bei den ersten beiden Waschungen an. Die Ölmengung im Extraktionsbenzin nach der dritten Waschung beträgt nur noch 165 kg. Da nun anzunehmen ist, dass die Öle bei tiefgreifender Waschung an Qualität abnehmen, ist zu überlegen, ob man nicht die kleinen Mengen der dritten Waschung getrennt hält, um die grossen Mengen der beiden vorhergehenden Waschungen nicht zu verschlechtern. Wmo. übernimmt es, dahingehende Versuche zu machen.

Es ist beabsichtigt, bis zur Fertigstellung der Anlagen in Wgr. und Wgr., die Soda-Auskoch-Anlage mit heranzuziehen, da die Benzin-Extraktion in ihrer Kapazität nicht ausreicht. Bei der Soda-Anlage bleibt weit mehr Öl in der Erde, als bei zweimaliger Waschung mit Benzin. Es wäre deshalb zu überlegen, ob man sich in der Benzin-Anlage nicht damit begnügt, die Erde nur zweimal zu extrahieren, um dadurch die Kapazität zu erhöhen. Man erhält dann bessere Öle als in der Soda-Anlage, und der Ölgehalt der extrahierten Erde ist kleiner. Wir bitten ZC um Entscheidung, Die Zollklausel spielt ja bei Inlandsölen keine Rolle.

Vorgang bei der Extraktion:

Bei unseren kurzen Versuchen haben wir auch versucht, ein Bild über die Vorgänge der Extraktion zu gewinnen, d.h., festzustellen, in welcher Reihenfolge gemäss ihrer Polarität die in der Erde enthaltenen Anteile durch Extraktion extrahiert werden. Wie die Anlage zeigt, bleibt während der Benzinextraktion das Wasser in der Erde enthalten und es werden nur die nicht polaren Kohlenwasserstoffe extrahiert. Durch Extraktion mit Alkohol werden neben dem Wasser dann solche Harzanteile frei, die nur eine niedrige Säurezahl haben, also nicht sehr polar sind. Durch eine Behandlung mit Benzin-Alkohol gehen dann erst die hochpolaren Harzanteile in Lösung. Man kann also durch Wahl der Extraktionsmittel die verschiedenen Anteile getrennt gewinnen, eine Erkenntnis, die wir vielleicht bei der geplanten Regenerierung insofern ausnützen können, um dadurch noch verwertbare Produkte zu gewinnen.

Sonstige technische Schwierigkeiten:

Als weitere technische Schwierigkeit war von Wmo. die nicht befriedigende Arbeitsweise der horizontalen Austragsschnecke für die filtrierte Filtererde bemängelt, weil die Erde an den Wandungen des Schneckenge-

häuses anhaftet und dadurch der Schneckendrehung grossen Widerstand entgegensetzt. Herr Wilhelm hat sich bereit erklärt, anstelle der Schnecke Schaufeln einzubauen, und er ist überzeugt, dass damit die Schwierigkeiten ohne weiteres behoben werden.

Grundsätzlich ist dazu zu sagen, dass in Wmo. so gearbeitet wird, dass die Erde aus dem Extrakteur in einen Fülltrichter fällt, der mit der Austragschnecke verbunden ist. Ausserhalb des Gebäudes wird dann die Erde mit einem Elevator hochgehoben und in einen Vorratsbunker geschafft, der so hoch liegt, dass ein Lastwagen-Anhänger darunter geschoben werden kann, der die Erde wegbringt. Da die Extrakteure in Wmo. so hoch liegen, dass ein Anhänger darunter fahren könnte, hält es Herr Rumpf in Zukunft vielleicht für richtiger, den ganzen Schneckentransport wegfällen zu lassen und die Erde direkt aus dem Extrakteur, gegebenenfalls mit einem Spezialanhänger, wegzubringen. Diese Anregung dürfte vielleicht auch für die Neuanlagen in Grasbrook und Harburg zutreffen.

Gesamt-Konstruktion:

Konstruktiv macht die Anlage in jeder Beziehung einen sehr guten Eindruck. Man kann sagen, dass alle Probleme, wie Füllung des Extrakteurs, Filtereinrichtungen, Destillation usw. einwandfrei gelöst sind. Schwierigkeiten sind Anfangs nur dadurch entstanden, dass für Flanschen nicht das geeignete Dichtungsmaterial verwendet wurde. Es dürfte sich daher empfehlen, bei Neuanlagen von vornherein Jkubgerutdichtungen einzusetzen.

Im übrigen teilt ja Wmo. im Schreiben vom 18. November 1939 mit, dass hinsichtlich der Garantiebedingungen, Dampfverbrauch, Stromverbrauch, und Benzinverlust, im Rahmen der angegebenen Grössen liegen.

Nach den letzten Ergebnissen liegt der Benzinverbrauch mit 0,5% noch über der Garantiebedingung.

Nachdem nunmehr auch der Ölgehalt der extrahierten Erde in Ordnung ist, kann gesagt werden, dass die Anlage in jeder Beziehung den Garantiebedingungen entspricht.

Z E A

Benzin-Extraktion von 4500 kg ölhaltiger Bleicherde aus Kabol-Isolieröl (Mo. Charge 21.)
 (Ölgehalt nach Schwelanalyse 44,5 %, dreimal mit Benzin extrahiert 40,5 %)

Verchs- Nö.	Ölgehalt der extrahierten Bleicherde % dreimal kalt mit Benzin gemaschen bei 180 feuchte Erde	trockene Erde	Wasser- gehalt % bei 100°	alkohol- lösliche Extrakt %	Benzin- Extrakt %	Benzin- Extrakt Menge 1	Abgezogenes Waschbenzin Menge d 20 1	Ölge- halt %	Gesamt- Ölmenge kg		
										18,0	3,2
1	22,2	17,4	18,0	3,2	4,9	1,5	9490	8000	0,743	25,6	1510
2	8,3	7,1	7,4	3,5	5,9	1,5	8000	8500	0,711	8,8	530
3	6,2	2,2	2,3	3,5	-	-	7750	7800	0,697	3,1	165
4	5,1	0,7	0,8	3,2	3,4	2,5	7700	-	0,692	1,2	-
5	4,8	-	4,1	-	-	-	-	-	-	-	-

Aktennotiz vom 20. Juli 1939

Betr.: Regeneration von Bleicherde /Verwendung von Aceton als Lösungsmittel zur Regeneration.

Bei der Regeneration unserer Bleicherden haben wir zu unseren sämtlichen Versuchen ein Gemisch von Benzin/Alkohol 1:1 als Lösungsmittel benutzt. Da dieses Gemisch durch das in der Bleicherde enthaltene Wasser jedoch leicht zerfällt, - allerdings ohne dabei an Extraktionsfähigkeit zu verlieren - , ferner Alkohol mit Wasser ein aceotropisches Gemisch bildet, haben wir die Verwendungsmöglichkeit von Aceton, das mit Wasser kein aceotropisches Gemisch bildet, für die Regeneration geprüft.

Eine im Betrieb angefallene Bleicherde wurde mit Benzin erschöpfend extrahiert. Diese entölte Bleicherde wurde nun jeweils 5 mal mit der doppelten Menge von

- a) Aceton
- b) Aceton/Benzin 1 : 1
- c) Alkohol/Benzin 1 : 1

extrahiert und die bei den einzelnen Extraktionen erhaltenen Harzmengen gewogen.

Harzmenge in Gew.% entölter Bleicherde.

Extraktion:	Acoton	Aceton/Benzin	Alkohol/Benzin
	a)	b)	c)
1	2,85	3,64	4,60
2	1,52	1,69	1,79
3	0,62	0,55	0,69
4	0,28	0,25	0,35
5	0,17	0,12	0,17
<u>Gesamt:</u>	<u>5,44%</u>	<u>6,25%</u>	<u>7,60%</u>

Vorstehende Tabelle zeigt eine klare Überlegenheit der Alkohol/Benzin-Mischung. Eine 2-malige Extraktion mit Alkohol/Benzin hat bereits mehr Harz aus der entölten Bleicherde gelöst als eine 5-fache Extraktion mit Aceton oder mit Aceton/Benzin. Für die Praxis, die vor allem eine schnelle Extraktion der Harzteilechen erfordert, kann daher Aceton oder auch eine Mischung von Aceton/Benzin 1:1 nicht empfohlen werden.

Über den Einfluss von Halogen auf bituminöse Stoffe.Zusammenfassung.

1. Der Einfluss von Halogen (Cl_2, J_2) auf bituminöse Stoffe sowie die Einwirkung von S_2, Cl_2 -Dampfes auf Halb-Asfalte (Penetration 300, 500 und 800 bei 25°C) wurde untersucht.
2. Es ergaben sich folgende chemische und physikalische Grundlagen:
 - a) Das Halogen wird von Bitumen nur in geringem Masse gebunden, dabei ist noch unentschieden, ob der geringe Halogengehalt des Endproduktes auf eine Substitutions- oder Additionsreaktion zurückzuführen ist. In der Hauptsache wirkt das Halogen dehydrierend, da mehr als 90 % der angewendeten Menge als Halogen-Wasserstoffe wieder abgeschieden werden. Die Folge der Dehydrierung ist eine Kondensationsreaktion, analog der Synthese von Friedel-Crafts, deren Effekt als prozentuale Erhöhung des Asfalten-Gehalts in Erscheinung tritt.
 - b) Die chemische Veränderung der einzelnen Komponenten hat eine Umbildung der ursprünglichen Mizelle zur Folge. Die aus Öl und Harz neu entstandenen Asfaltene vereinigen sich mit den bisher vorhandenen zu einer neuen Mizelle, die dem Endprodukt durch ihre spezifischen Eigentümlichkeiten plastische, sogar elastische Eigenschaften verleiht.
 - c) Die Physikalischen Eigenschaften des Umwandlungsproduktes werden von folgenden Faktoren bestimmt:
 - I. Weichheitsgrad des Ausgangsmaterials (Ölgehalt)
 - II. Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer
 - III. Art und Konstitution des angewendeten Halogens
 - IV. Chemismus der Basis des betr. Ausgangsmaterials

Blasversuche mit getopptem Reittrocker Öl unter Zusatz geringer Mengen Chlor.

1) Der Einfluss geringer Mengen von Chlor auf den Blasvorgang von Bitumen wurde untersucht. Es wurde gefunden:

- a) ganz geringe Mengen von Chlor beschleunigen den Blasvorgang. Die Grundlagen zu diesen Vorgängen sind dieselben, wie sie in dem Bericht über die Einwirkung von Halogen auf Bitumen niedergelegt sind.
- b) man kann auch so arbeiten, dass man das Bitumen zunächst vorchloriert und dann durch Blasen mit Luft weiterbearbeitet.
- c) der Zusatz ganz geringer Mengen Chlor beschleunigt den Blasvorgang ausserordentlich, so dass man mit geringeren Mengen Luft und günstigeren Blaszeiten auskommt.
- d) die durch den Chlorzusatz im Bitumen enthaltenen chlorhaltigen Bitumenanteile sind ausserordentlich reaktionsfähig und reagieren insbesondere beim Erwärmen weiter. Infolgedessen sind die unter Chlorzusatz hergestellten Bituminas nicht homogen.

Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Bericht über die Empfindlichkeit von Bitumen deutscher Provenienz im Vergleich zu Venezuela-Produkten gleicher Härte.

Als wesentlichster Unterschied zwischen den Bitumen aus Southern Fuel und den deutschen Bitumen gleicher Härteklassen ist immer der schlechtere Brechpunkt der deutschen Bitumen und ihre grössere Temperaturempfindlichkeit hervorgehoben worden.

Für Strassenbauzwecke kamen zunächst folgende grundsätzliche Fragen zur Bearbeitung:

- 1) Von welchen Temperaturen an ist deutsches Bitumen empfindlicher als Venezuela-Bitumen?
- 2) Bei welcher Erhitzungsdauer ist deutsches Bitumen empfindlicher als Venezuela-Bitumen?

Zusammenfassend können die eingangs gestellten Fragen für die untersuchten Sorten Salzbergen B 300 und B 200 sowie für Reitbrook B 200 dahingehend beantwortet werden, dass bei den im Heissmischverfahren üblichen Temperaturen bis 220°C die genannten Bitumensorten nicht empfindlicher sind als die korrespondierenden Härteklassen aus Southern Fuel und ebenso die Erhitzungsdauer keinen wesentlichen Unterschied ergibt. Dagegen ist die gesamte Qualität durch den Ausgangszustand der einzelnen Härteklassen bestimmt, der an und für sich bei deutschen Sorten unter Bezugnahme auf die Temperaturempfindlichkeitsspanne Brechpkt./Tropfpkt. ungünstiger liegt als bei den entsprechenden Venezuela-Produkten.

Aktennotiz vom 6. Dezember 1939

Betr.: Herstellung von fertigen Bitumenlacken unter Verwendung von Polymerol-Bitumen aus Wmo.

1) Herstellung:

Es hat sich gezeigt, dass der maximale Aufhellungsgrad des Pigmentes nur dann erzielt werden kann, wenn man nicht das Pigment in den Bitumenlack einrührt, sondern den umgekehrten Weg geht. Zugleich ist es notwendig, das Pigment und den Farbstoff vorher innig miteinander zu mischen, um auch hier irgendwelche Klumpenbildung zu vermeiden.

In das Gemisch Pigment/Farbe wird die Bitumenlösung eingerührt. Das Einrühren geschieht zweckmässig so, dass die Bitumenlösung (Kristallöl 30 : Bitumen wie 30 : 70) unter ständigem Rühren langsam zufließt. Es entsteht zuerst bei eifrigem Kneten eine teigähnliche Masse, bei weiterer Zugabe eine Paste, die nach Möglichkeit homogen durchgearbeitet sein müssen, bevor die Hauptmenge der Bitumenlösung zugegeben wird. Nur auf diese Art ist es möglich, die aufhellende Wirkung des Pigmentes tatsächlich in Erscheinung treten zu lassen. Der auf diese Weise hergestellte Lack ist noch nicht streichfertig. Er muss zwecks vollständiger Homogenisierung entweder mittels eines Walzenstuhles oder mit einem sehr guten Mischer verarbeitet werden. Die beste Apparatur letzterer Art ist der Petzold-Kreiselmischer, der gezeigt hat, dass bei sehr kurzer Laufdauer ein höherer Aufhellungsgrad erzielt wird als bei gründlichen Durcharbeiten auf dem Dreiwalzenstuhl. Der so homogenisierte Lack ist dann zwecks Stabilisierung - insbesondere bei Pergut-Zusatz noch 1 Stunde auf 100° bis 110°C zu erwärmen.

Wenn Pergut zugesetzt wird, dann ist allerdings das Lösungsmittel etwas zu variieren, da Pergut von Paraf-

finkohlenwasserstoffen allein nicht gelöst wird. (Siehe Pergut-Broschüre). Die vorgesehene Menge Pergut wird in Xylol oder Lackbenzol eben gelöst und etwas Amylacetat zugegeben. Die Pergutlösung ist zweckmässig vor Zusatz der Bitumenlösung in das Gemisch Pigment - Farbstoff einzurühren. Sollte bei der nachfolgenden Bitumenzugabe Ausflockung von Pergut eintreten, so fügt man ein Gemisch aus

90 T. Xylol oder Lackbenzol
und 10 T. Amylacetat

zu, bis sich die Ausflockung wieder löst.

Da der Lackfilm aus Polymerolbitumen allein sehr rasch durch Einwirkung der Luft und des Lichtes versprödet und springt, ist der Pergut-Zusatz vorderhand noch unerlässlich. In Wasser dagegen ist Polymerolbitumen sehr beständig. Zurzeit sind Versuche im Gange, das Pergut durch geringe Zusätze von Weichmachern zu ersetzen.

2) Zusammensetzung der Lackmuster:

<u>Nummer:</u>	<u>16</u>	<u>62</u>	<u>61</u>	<u>14</u>
G.T. Polymerolbitumen Wmo.	50	50	40	40
" Pergut N:	10	10	20	20
" Rubiox 1277:	40	40	40	40
" Heliogenblau:	5	-	5	-
" Pernamentrot:	-	5	-	5

Die Muster sind ohne Grundierung auf Eisenblech gestrichen und 2 Monate der Bewitterungsprobe ausgesetzt worden.

Betrifft: Hellfarbiges Bitumen.

Eine neue Möglichkeit für die Beschaffung von hellfarbigem Bitumen sehen wir in den von der V.O.C. übernommenen 2000 Tonnen Phenolextrakt. ZEA-Whr. übergab uns eine Probe eines aus diesem Extrakt mit einer Ausbeute von 50 % hergestellten Bitumens, an dem wir folgende Eigenschaften ermittelten:

Muster Nr. 338/40:

spez. Gew. /25°:	1,026
Erwpkt. R.u.K.:	54,5°
" K.S.:	42°
Tropfpkt. n. Ubb.:	66°
Brechpkt. n. Fraass:	-1°
Pen. /0°:	2
" /15°:	10
" /25°:	29
" /40°:	164
" /50°:	üb. 250
Dukt. /0°:	0 cm
" /15°:	üb. 100 cm
Viskosität in cst. bei 125°:	760
" 150°:	240
" 175°:	100
" 200°:	50
Flammpkt. c.T.:	362°
Lösl. in CS ₂ :	99,6%
" " CCl ₄ :	99,6%
" " Benzin 60/80:	95,1%
Paraffin n. A'dam:	1,7% (Ep. 52°)
Schwefel:	1,2%
Asche:	0,32%
Verd. verlust DIN:	0,04%
<u>danach:</u>	
Erwpkt. R.u.K.:	57°
" K.S.:	45°
Brechpunkt	-1°

492

Pen./25°:	22
Dukt./25°:	über 100 cm

Veränderungen dabei:

Anstieg R.u.K.:	2,5°
" K.S.:	3°
" Brechpkt.:	0
Rückgang d.Pen./25°:	24%
" d.Dukt.:	0
Diazoreaktion:	negativ

Das Bitumen entspricht dem Erweichungspunkt nach einem Bitumen 45, hat aber eine um $\frac{1}{3}$ niedrigere Penetration. Gegen seine übrigen Eigenschaften ist nichts einzuwenden. Seine Färbbarkeit ist sehr gut, es liefert, im Verhältnis 1 : 1 mit Eisenoxydrot gemischt, eine Farbe, die nur um eine Schattierung dunkler ist als die Farbe des früheren VOC-Extraktes, den wir als hellfarbiges Bitumen weich verkauften. Hier hätten wir also in guter Färbung die fehlende Qualität hellfarbiges Bitumen hart, die wir als Ersatz für unsere seit Jahren ausgegangene eingeführte harte Sorte anbieten könnten.

Theoretisch besteht die Möglichkeit, aus dem VOC-Extrakt auch ein hellfarbiges Bitumen weich und wahrscheinlich auch ein hellfarbiges Bitumen extra hart zu machen, das in der Färbbarkeit dem Rückstand aus deutschem Lubex weit überlegen sein müsste. Gegen die Herstellung eines harten Destillationsrückstandes werden von Seiten der ZOD wahrscheinlich keine Bedenken bestehen; wegen der Herstellung des weichen Rückstandes müsste auf den Wünsche dieser Abteilung Rücksicht genommen werden. Für das ZA-Geschäft werden die harte und extra harte Sorte wohl interessanter sein als die weiche. Für die mittelharte Sorte sind wir preislich wohl nicht gebunden.

Bestimmung von Eisen in Ölschlamm.

Analysenmethode

a) Bestimmung des Ölgehaltes:

1 g oder weniger eines vollhaltigen oder vollfreien Ölschlammes wird in etwa 40 - 50 ccm Petroläther bei normaler Zimmertemperatur gelöst und durch einen vorher bei 105° getrockneten und mit Asbestschlamm überschichteten Glasfiltertiegel filtriert. Der Rückstand wird bei 105° getrocknet und gewogen.

b) Herstellung des Trockenschlammes:

Eine beliebige Menge eines vollfreien Ölschlammes wird in so viel Petroläther gelöst, dass eine homogene Suspension entstehen kann. In einer Zentrifuge setzt sich der Trockenschlamm am Boden des Zentrifugenglases ab. Die überstehende klare, aber durch das Öl etwas gelb gefärbte Petrolätherlösung wird abgossen und durch neues Lösungsmittel ersetzt. Der am Boden des Gefäßes befindliche Schlamm wird aufgerührt und wieder ausgeschleudert. 3 bis 4-malige Erneuerung der Petrolätherlösung genügt, um einen vollkommen ölfreien Schlamm zu erhalten, der einige Zeit im Trockenschrank bei 100° gelassen wird, um die Reste des Lösungsmittels zu entfernen.

Bei vollhaltigen Ölschlammern wird das überstehende Lösungsmittel nicht klar, weil Teile des Kohlenstoffes in Suspension gehalten werden. Aber alle Metalle und der grösste Teil des Kohlenstoffes setzen sich am Boden des Gefäßes ab und werden, wie oben angeführt, weiter behandelt. Der auszuzentrifugierende Ölschlamm wird vorher gewogen. Da sich die Metalle quantitativ absetzen, erhält man, wenn der Ölgehalt bekannt ist, den Metallgehalt des Trockenschlammes.

c) Metallbestimmung:

Der abzentrifugierte Trockenschlamm wird in einem Becherglas mit 50 - 70 ccm konz. Salpetersäure etwa 3/4 Stunde gekocht und darauf durch normales quantitatives Filtrierpapier filtriert. Die Salpetersäure wird abgedampft und der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen. Die Metalle werden nach den üblichen Methoden bestimmt.

Ausrechnung des Metallgehaltes im Trockenschlamm:

a = eingewogene Ölschlammmenge in g

b = Prozent Trockenschlamm im Ölschlamm (100-Ölgehalt)

c = gefundener Metalloxydgehalt in g

$$\% \text{ Metall} = \frac{c \cdot 10000}{a \cdot b} \cdot \text{Faktor}$$