

*Winkler!*

2791

Schmieröle auf Steinkohlensbasis

Einleitung

Bei Ausbruch des ersten Weltkrieges, es als Teil der Kriegsvorbereitung von jeder Industriemaschine abgeschaltet war, war man gezwungen, durch Einsatz von Ölen aus anderen natürlichen Rohstoffen die Industrie und die Verkehrstechnischen Betriebe vor Stillsetzungen und Ausfällen zu bewahren. Insbesondere war es die Steinkohlenteerindustrie, die durch Herstellung von sog. Teerfettölen wesentlich zur Entlastung der deutschen Mineralölwerke beitrug. Nach Angaben von Schneider<sup>1)</sup> wurden im Jahre 1918 aus Steinkohlenteer über 50 000 t Schmieröl hergestellt. Davon besaß die Reichsbahn allein ca. 15 000 t.

Die Verwendung des sog. Teerfettöls ist infolgedessen nicht beschränkt auf die Anwendung als Schmieröl. Besonders im Bergbau ist die Verwendung als Förderwagen-Schmierfett sehr verbreitet. Außerdem werden im beträchtlichen Maße Stempelfette z.B. Stauffen- und Maschinenfette aus den Teerölen hergestellt.<sup>2)</sup>

Daß die Teerfettöle auch heute noch hergestellt und verbraucht werden, geht daraus hervor, daß von dem Vorkaufvereinigung für Teerernährungsse Normen aufgestellt sind, in denen die an Teerfettölen zu stellenden Anforderungen festgestellt sind.<sup>3)</sup>

Die wirtschaftliche Seite des ganzen Problems ergibt sich daraus, daß bei einer gleichmäßigen Erzeugung des deutschen Reiches an Kohlen-Teer von durchschnittlich etwa 2.000.000 t<sup>4)</sup> etwa 300 - 350.000 t an Teerfettölen

1) Z. angew. Chemie 34, (1921) 425

2) Vgl. Schmidt 1925, 305

3) Vgl. auch S. Ilker, Kohlen- u. Teerprodukte 9. A. Juli 1933 S. 130

in normalen Zeiten erhalten werden, wenn man mit einer Ausbeute von 15 - 20 %, wie es bei der normalen Schwerdestillation üblich ist, rechnet. Wenn von dieser Fraktion die über 200° bei 15 mm siedenden von kristallinen Ausscheidungen befreiten Anteile als Ausgangsmaterial für Schmieröle eingesetzt würden, so ergibt sich eine Menge von 60 - 70.000 t. Hieraus könnten rd. 40 - 45.000 t Schmieröl mit einem Flammpunkt von 190 - 200° erhalten werden. Bei richtiger hohen Anforderungen an den Flammpunkt könnten noch wesentlich größere Mengen hergestellt werden.

Bei der Verarbeitung von Breiltsch mit einem ER (Erweichungspunkt) von 65 - 70° durch Krabber-Sarnow auf Hartbrech mit einem ER von etwa 150° fallen sog. Pechöle an. Die Haupterzeugung, die im deutschen Reich etwa 300.000 t im Jahre beträgt, liefert als Nebenprodukt sog. Pechöle, für die man bisher angeblich einen vernünftigen Verwendungszweck gesucht hat. Der Anfall an diesen Pechölen dürfte wenigstens etwa 50 - 60.000 t jährlich betragen. 5) Schmelzetwa hiervon wieder die über 200° bei 15 mm siedenden von kristallinen Ausscheidungen befreiten Anteile heraus, so ergibt sich als weiteres Rohprodukt für die Schwerdestillation ein Öl in etwa gleicher Menge von 35.000 t, die etwa 20 - 22.000 t fertiger Schmieröle mit einem Flammpunkt von 190-300° entspricht.

4) Die deutsche Teererzeugung betrug nach Neumann, Jahrb. d. chem. Technologie u. Metallurgie 5. A. Bd. 1. 1939, 1937/37 mit Einschluß der Erzeugung des Cassewitzer 1.897.000 t. Rechnet man dazu noch die Erzeugung der tschechischen bzw. polnischen Kohereien bis 1936 mit 73.000 bzw. 55.000 t so erhält man eine Gesamterzeugung für das deutsche Reich von 2.036.000 t. Die tatsächliche Erzeugung dürfte indessen noch etwas höher liegen, da die Teererzeugung seit 1936 bzw. 1937 beträchtlich zugenommen hat und zu den genannten 2.036.000 t Teer noch die erzeugte Teermenge der tschechischen bzw. polnischen Cassewitzer hinzuzurechnen ist.

5) Nach privater Mitteilung von Herrn Dr. Laymann.

Die beiden Quellen ergeben also zusammen

aus Anthracenöl	60 - 70.000 t
aus der Hartpecherzeugung	<u>35.000 t</u>
insgesamt Ausgangsmaterial	95 - 105.000 t

für die Herstellung von Teerschmierölen. Demnach könnten, ohne große Schwierigkeiten etwa 60 - 65.000 t fertiger, hochwertiger Schmieröle hergestellt werden.

Literaturzusammenstellung

Als Ausgangsmaterial für die im ersten Weltkrieg und in den darauf folgenden Friedensjahren hergestellten Teerfettöle dienten ebenfalls hochsiedende Teeröle, die durch Ablagerung von kristallinen Ausscheidungen befreit waren. Da derartige Öle keine große Schmierfähigkeit aufwiesen, versuchte man dieselbe durch Polymerisation zu erhöhen. Besonders leicht unterliegen hierbei höhere Basen und Phenole der Kondensation. Die Polymerisation wird in der Hitze durchgeführt, wobei man unter Druck in Autoklaven oder unter Rückfluss bei Atmosphärendruck arbeiten kann. Dieses Erwärmen kann sowohl in Gegenwart, als auch unter Ausschluss von Luft vorgenommen werden. Auch wird die Polymerisation in Gegenwart von Zusätzen, wie basischen Oxyden oder basisch wirkenden Substanzen, Bleicherde, Kieselgur, Quarzpulver, Schwefel, Chloriden, die für die Friedel-Crafts'sche Synthese Verwendung finden, Säuren und dergleichen vorgenommen. Die so behandelten Teeröle, die viele Asphaltstoffe gelöst enthalten, finden naturgemäß nur für geringwertige Schmierzwecke z.B. zur Schmierung von Achsenlagern, als Seilschmierer und zur Herstellung von Spritzfetten im Bergbau usw. Verwendung. 6)

---

6) DRE 301 773, 301 774, 301 775, 301 776, 301 777, 301 634, 310 713, 330 970, 347 395, 350 301, 353 497, 364 210, 372 939, 384 645, 405 255.

Ferner ist verursacht worden, Teeröle mittels indifferenten Lösungsmittel, wie Benzol, von festen Ausscheidungen zu befreien.

Durch nachträgliches Behandeln dieser Öllösung mit Natronlauge und Schwefelsäure kann man die Öle von Phenolen und Basen befreien. 7)

Das so gewonnene Öl weist aber, wie alle unvorbehandelten Teeröle, nur eine geringe Schmierwirkung auf. Allen diesen auf die eine oder andere Art aus Steinkohlenteer gewonnenen Schmierölen ist jedoch eine geringe Stabilität eigen. Schon nach Lagerung von einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus den Asphaltbildnern neuer Asphalt. 3)

Aus diesen Grunde sind auch Verfahren bekannt geworden, die versuchten, die Alterungsbeständigkeit von Teerölen zu erhöhen. In diesem Zusammenhang ist z.B. die Behandlung von Teerölen bei erhöhter Temperatur mit leicht schmelzenden Metallen oder Metallegierungen zu erwähnen. So wird z.B. durch Behandeln mit Natriumrein Benzolwaschöl erhalten, das in viel geringerer Masse als gewöhnliches Waschöl die sog. Verpehung zeigt. Praktische Bedeutung dürfte diesen Verfahren wegen des hohen Preises des Natriums jedoch nicht zukommen. 9) Schließlich ist als besonderer Nachteil aller Teeröle noch die Neigung festzustellen, daß bei längeren Stehen Kristalle ausgeschieden werden. Dieses hat man durch Zugabe, wie z.B. Rizinusöl usw., zu verhindern versucht. 10)

7) DRP 452 935  
8) Droche, Ehrmann und Scheer, Glückauf 1932, 270  
9) DRP 735 270  
10) DRP 430 546, 536 509, 534 137, 535 530.

Es ist jedoch nicht bekannt geworden, ob und wie weit diese Substanzen als Zusatzstoffe für Schmelze aus Steinschmelzen Bedeutung erlangt haben.

Da die Verwendung von Borsäure allein, wie ausgedrückt, mit Schwierigkeiten verschiedener Art verbunden ist, wendet man schon im ersten Weltkrieg, versucht, Mischungen aus Borsäure und Mineralölen, u. a. Schmelzöl, u. a. zu verwenden. (11)

Hierbei sind nun ebenfalls verschiedene Nachteile aufgetreten.

Besonders häufig derartige Mischungen vielfach Ausscheidungen, die wegen ihrer feinkörnigen Beschaffenheit eine schnelle Verschleimung der Saugrohren usw. verursachen. (12)

Man muß also, um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, dafür Sorge tragen, dass das Schmelzöl Zeit und Ruhe hat zur Bildung der Ausscheidungen sowie zum Absetzen derselben. Ein derartiges Verfahren ist aber sehr unpraktisch und wegen des benötigten grossen Lagerraums sehr teuer.

#### Eigene Arbeiten

Wie schon bei unseren eigenen Arbeiten zunächst auf Anthracenöl, später auf Pechnöl, wie es bei dem Verblasen von Briquettsch auf Hartpech anfällt, wichtige Rissen und die Entwicklung bewußt in dem Sinne betrieben nicht nur minderwertige Ersatzschmelzstoffe, sondern besonders auch brauchbare Schmelze herzustellen.

11) Feuertagestechnik V, 104

12) Stahl und Eisen 1919, 466

I Ausgangsmaterialien

a) Anthracenöl

Das für die Versuche benutzte Anthracenöl zeigte eine grünlliche Fluoreszenz und war nicht klar durchsichtig. Die physikalischen Daten des angelieferten Öles zeigt die folgende Zusammenstellung

Tabelle 1

A 20	1,010
4	
V 50	1,270E
Saure Öle	0,43 %
Geruchsrest	0,145%

Siedeanalyse:

Siedebereich	218°		
5 %	237°		
15 %	240,5°		
25 %	255°	10 %	243°
35 %	270°	50 %	309,5°
45 %	299°		
55 %	318°		
65 %	333,5°		
75 %	353°		

beginnende Herabsetzung 365,5° (30 %)

Da das angelieferte Öl außer im Flammpunkt noch in der Viskosität die notwendigen Eigenschaften aufwies, wurde ein Teil desselben abdestilliert. Es erwies sich als vorteilhaft, als Rohmaterial für die weitere Aufarbeitung, die über 210° bei 15 mm stehenden Anteile des Anthracenöls zu verwenden. Diese Fraktion macht etwa 25 % des eingesetzten Materials aus, sie wurde etwa bei 12-15° einige Tage ausgekühlt und von den kristallinen Abscheidungen, die ca 13 bis 22 %, bezogen auf das Rückstandsöl, ausreichten, abgesaugt.

Als Rohprodukt für die Schmierölherstellung erhielt man auf diese Weise 20 % des eingesetzten Öles mit folgenden Eigenschaften:

Tabelle 2

2797

d	20	
	4	1,16
V	50	3,5°E
Flammpunkt		188°
Asphaltgehalt'		ca 12,3%
Conradsontest		
	frisch	0,51 %
	gealtert 13)	6,3 %

b) Pechöl

Da bei der Herstellung von Hartpech im Vakuum Luft in das erhitzte Weichpech eingesaugt wird, und die flüchtigen Pechöle hierbei abdestillieren, 14) war anzunehmen, dass durch die Einwirkung des Sauerstoffs die besonders leicht zur Verpechung neigenden Substanzen in dem Öldestillat zerstört wurden. Aus diesem Grunde wurde das Pechöl bevorzugt zur Herstellung von Schmierölen eingesetzt. Das bei dem Verblasen zuerst erhaltene Rohdestillat stellte eine dunkle, fast schwarze, ölige, wasserhaltige Masse dar, die einer nochmaligen Destillation unterworfen werden musste. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Vorlauf	(bis 210°/15 mm)	10 %	60 - 65% kristallfreies Öl
Hauptfraktion	(210-350°/15 mm)	85 %	
Rückstand und Verlust		5 %	20 - 25% kristalline Ausscheidungen

Die Hauptfraktion wurde, wie beim Anthracenöl, einige Tage ausgekühlt und von kristallinen Ausscheidungen abgesaugt. Hierbei wurde 60 - 65 % kristallfreies Destillat auf % bezogen Pechöl erhalten, das folgende Eigenschaften aufwies:

-----

13) Durchleiten von 10 ltr Luft/Std., 12 Std. bei 172°

14) It. Patent 396 296

Tabelle 3

2798

d 20	1,16 - 1,17
4	
V 50	4,5°E
Flammpunkt	187°
Stockpunkt	-8 bis -10°
Schradsonst	
frisch	0,46
gealtert	6,8

II Versuche mit Anthracenöl

b) chemische Raffination

Das redestillierte und von dem beim Auskühlen ausgefallenen Kristallen abgetrennte Rückstandsöl mit einem Siedebereich von 210 - 330°/15 mm wurde zunächst auf verschiedene Art und Weise chemischen Einwirkungen unterworfen, um so zu versuchen, ein als Schmieröl brauchbares Produkt zu erhalten. Diese Versuche sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Bei den Versuchen 1 - 4 wurde das Teeröl mit einem Schwefelbenzol 150 - 230° aus der Fischer-Tropsch-Synthese verdünnt. Dieser Kohlenwasserstoff war schon einmal bei der Schmieröl-Synthese als Verdünnungsmittel eingesetzt worden. Infolgedessen enthält er keine bzw. nur noch wenige ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die mit der konz. Schwefelsäure in Reaktion treten könnten. Der Mischverhältnis halber wurde in allen Fällen dasselbe Verdünnungsmittel benutzt.

Die Durchführung von Versuch 1 gestaltete sich im einzelnen folgendermaßen: Das Anthracenöl-Schwefelbenzol-Gemisch wurde mit 20 Vol.-% einer 20%-igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/4 Std. bei Raumtemperatur mechanisch gerührt, der Teer im Scheidetrichter abgezogen, dann zweimal mit Wasser gewaschen, anschließend mit 20 Vol.-% 20%-iger NaOH behandelt, 4 mal mit Wasser gewaschen, über Ca Cl<sub>2</sub> getrocknet und mit 10 % Tonsil 1/4 Std. gebleicht. Zum

Schluß



2739

Reaktion mit 100% bei 100°C

Reaktion	Temperatur	Zeit	Yield	Yield	Yield
1. Reaktion mit 100% bei 100°C	100°C	10 min	1.147	0.339	0.275
2. Reaktion mit 100% bei 100°C	100°C	10 min	1.147	0.339	0.275
3. Reaktion mit 100% bei 100°C	100°C	10 min	1.147	0.339	0.275
4. Reaktion mit 100% bei 100°C	100°C	10 min	1.147	0.339	0.275
5. Reaktion mit 100% bei 100°C	100°C	10 min	1.147	0.339	0.275
6. Reaktion mit 100% bei 100°C	100°C	10 min	1.147	0.339	0.275
7. Reaktion mit 100% bei 100°C	100°C	10 min	1.147	0.339	0.275

Reaktion

Vers. Nr.	Behandlungsort	Verfahren	Verdun- nungs- mittel auf 1 Teil Rohöl	Wärme- un- verlust	Neutrali- sations- u. Siedever- lust	Gesamt- verlust	Eigenschaften des Raffinats	Genradsonstest	frisch	gealtert
7		Raffination mit 20 Vol. % 20liger $SO_2$ und Verbräulage mitschl. 72 Std. mit 1 g. $AlO_3$ bei 45° behandelt	0,75 Granben	14,9		1,14 2,07	0,106	3,714		
8		Verbräulung mit 2,1 g. konz. $H_2SO_4$ (Vers. 2) Raffination mit 5% $AlCl_3$ 7/4 Std. bei 50° Wesp. auf $HClO_2$ einwirken, Ruhe erk. ab- gesetzt u. Comp. 7/4 Std. erhalten				23,5	1,15 2,61	0,145	3,40	
9		Verbräulung mit 20 Vol. % 20liger $SO_2$ u. Verbräulung (Ver- such 1) 7 Std. bei 50° Wesp. mit 10 g. $Al_2O_3$ 3 Stunden bei 50° Wesp. 1 g. $Al_2O_3$	1 Granben			4,58	1,143 2,14	0,134	2,36	
10		Auf Verbräulung mit 20 Vol. % 20liger $SO_2$ u. Verbräulung (Vers. 3) 7 Std. bei 50° Wesp. mit 10 g. $Al_2O_3$ 3 Stunden bei 50° Wesp. 1 g. $Al_2O_3$				1,15 2,31	0,347	3,54		

wurde das abdestilliert. Der gesamte Raffinationsverlust betrug ca. 34 - 35%. Gegenüber dem Ausgangsöl war die Viskosität bei 50° von 3,5°E auf 2,4°E gefallen, desgleichen fiel die Dichte von 1,158 auf 1,147. Was den Conradsontest anbelangt, so sank der Frischwert von 0,51 % des unbehandelten Öles auf 0,28 % des Raffinates. Noch grösser war der Unterschied des Conradsontestes nach der Alterung. Die entsprechenden Werte lagen bei 6,3 % bzw. 3,7 %. Bei der Raffination des Öles mit konz.  $H_2SO_4$  in Gegenwart von etwas weniger Schwerbenzin als Verdünnungsmittel als bei Versuch 1. (Versuch 2 - 4) wurde mit Ausnahme von Versuch 2 kein so guter Effekt wie bei Versuch 1 erzielt. Abgesehen von der schlechteren Alterungsbeständigkeit der erhaltenen Öle waren auch die Raffinationsverluste bei allen drei Versuchen wesentlich grösser. In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen daß die Öle nach dem Abtrennen der konz.  $H_2SO_4$  mit Ätzkalk neutralisiert, getrocknet und mit 10 % Tonsil gebleicht wurden. Der Gesamtverlust bei der Raffination stieg von 47,7 % bei 2,1 % konz.  $H_2SO_4$  auf 70,7 % bei 16 % konz.  $H_2SO_4$ . Kennzeichnend für die bei diesen Versuchen erhaltenen Öle ist der niedrige Conradsontest der Frischöle.

Die Anwendung von Aluminiumchlorid als Raffinationsmittel alleine, sowohl mit als auch ohne Verdünnungsmittel, zeigen die Versuche 5 und 6 in der Tabelle. Bei der Anwendung von Schwerbenzin als Verdünnungsmittel und 1 %  $AlCl_3$  (Versuch 5) liegt der Raffinationsverlust mit 26,4 % sehr niedrig. Auch der Conradsontest weist einen sehr niedrigen Wert auf. Die Alterungsbeständigkeit war ebenfalls einigermaßen. Wird mit 2,5 %  $AlCl_3$  ohne Verdünnungsmittel (Versuch 6) gearbeitet, so steigt der Raffinationsverlust auf 47,8 %. Das erhaltene Öl wies indessen eine unzureichende Alterungsbeständigkeit auf (Conradsontest nach der Alterung 5,8 %).

Des Weiteren wurde mit verdünnter 20 %-iger  $H_2SO_4$  und NaOH vorbehandeltes Öl mit 1 %  $AlCl_3$  1/4 Std. bei  $45^\circ$  in Gegenwart von Schwerbenzin nachbehandelt. (Versuch 7) Hierbei trat ein nochmaliger Raffinationsverlust von 28,3 % auf. Bei dieser Behandlung sank zwar die Dichte etwas und zwar von 1,147 auf 1,140. Ebenfalls fiel die Viskosität bei  $50^\circ$  von 2,39°E auf 2,07°E sowie der Conradson Frischtest von 0,278% auf 0,105 %. Die Alterungsbeständigkeit jedoch wies gegenüber dem Ausgangsöl keine Verbesserung auf.

Bei Versuch 8 wurde mit 2,1% konz.  $H_2SO_4$  vorbehandeltes Öl mit 5 %  $AlCl_3$  1/4 Std. bei  $50^\circ$  behandelt. Anschliessend wurde die Temperatur auf  $110^\circ$  gesteigert, das Rührwerk abgesetzt und während 2 Stdn. der Teer absitzen gelassen. Hierbei trat ein nochmaliger Raffinationsverlust von 28,5 % auf. Gegenüber dem Ausgangsöl wies nur die Alterungsbeständigkeit eine geringe Verbesserung auf (Conradson test nach der Alterung 5,4 % nach der Behandlung gegen 3,94 % des unbehandelten Öles.)

Als Hinweis hinsichtlich der Eigenschaften des erhaltenen Öles erwies sich die Behandlung von mit verd. 20 %-iger  $H_2SO_4$  und Natronlauge vorbehandeltem Öl mit 10% Na. Dieser Versuch brachte 2 Stdn. bei  $110^\circ$  einen Raffinationsverlust von 58 % ein. Bei dieser Behandlung fiel die Dichte von 1,147 auf 1,143. Die Viskosität fiel von 2,39°E auf 2,21°E, der Conradson Frischtest von 0,278 auf 0,154, der Conradson test nach der Alterung von 3,69 auf 2,56. Dieser Alterungswert stellt den niedrigsten erhaltenen Wert dar.

Schliesslich wurden auch noch mehrere Proben gealterten Öles (aus Versuch 2,3,4,5,6,7,8,) destilliert, und das Destillat einer Untersuchung unterworfen.

Die Versuchsergebnisse sind in Spalte 10 zusammengestellt. Sowohl die Viskosität mit  $2,51^{\circ}\text{E}$  als auch der Conradson test mit  $3,54\%$  lag erheblich niedriger der des Ausgangsöles. Dagegen zeigte der Conradson test von Frischem Öl ( $0,347\%$ ) einen nicht so niedrigen Wert, wie bei den anderen Versuchen.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen zeigte sich ein Abfallen der Dichte sowie der Viskosität. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass durch die bei den einzelnen Versuchen durchgeführten chemischen Behandlungen in erster Linie sauerstoffhaltige oder hochmolekulare Verbindungen entfernt werden.

#### a) physikalische Raffination.

Im Gegensatz zu den später zu beschreibenden Versuchen, die sich chemischer Mittel bedienen, um das Anthracenöl zu veredeln, wurde auch noch versucht, mit Hilfe von selektiven Lösungsmitteln einen Effekt zu erzielen. Als Lösungsmittel wurden angewandt: Methanol-Ameisensäure (4:1), Isopropylalkohol und Eisessig. Von diesen Mitteln zeigte Eisessig keinen Effekt, da keine Zweischichtenbildung eintrat.

#### Methanol-Ameisensäure.

600 ccm Anthracenöl wurde im Scheidetrichter bei Zimmertemperatur 6 mal mit je 300 ccm Lösungsmittel extrahiert. Die Extrakte sowie das Raffinat wurden durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Sowohl von den Extrakten, wie auch von dem Raffinat wurden die Conradson teste bestimmt. Das Ausgangsöl hatte einen Conradson Frischtest von  $0,300\%$  und einen entsprechenden Wert nach der Alterung von  $5,6\%$ . Die Ergebnisse des Versuches zeigt die folgende Zusammenstellung

angewandt 600 ccm = 680 g Anthracenöl

Tabelle 5

		Ausbeute		Conradsontest	
Raffinat	275 g	Extrakt 1	42,5)	0,440)	
Conradsont.		" 2	60,0)	0,306)	0,338 (ber.)
frisch	0,26	" 3	59,0)	0,301)	
gealtert	4,90	" 4	55,0)	0,258)	
Destillationsverlust	15 g	" 5	43,0)	0,207)	0,253 (ber.)
		" 6	28,0)	0,314)	

Destillationsverlust 102,5 g

Gesamtverlust 117,5 g = 17,25%

Wie die Gegenüberstellung der Zahlen zeigt, trat ein Effekt zwar ein, doch war derselbe nicht sehr ausgeprägt. Vom ersten bis zum fünften Extrakt zeigte der Conradsontest eine fallende Tendenz von 0,440 % auf 0,207 %, um dann wieder anzusteigen. Wahrscheinlich nähert sich der Conradsontest der aufeinanderfolgenden Extrakte einem Grenzwert, der dem des Raffinates entspricht (0,253 %). Dieser Grenzwert ist schon bei dem 4. Extrakt erreicht.

Isopropylalkohol.

85 ccm = 95,6 g Anthracenöl wurden 9 mal mit 42,5 ccm techn. Isopropylalkohol in der gleichen Weise wie beim vorigen Versuch extrahiert. Die Extrakte 1-3, 4-6 und 7-9 wurden vereinnigt. Davon wurde ebenso wie von Raffinat der Conradsontest bestimmt. Folgende Zusammenstellung gibt näheren Aufschluss über den Versuch.

Tabelle 6

angewandt 85 ccm = 95,6 g Anthracenöl

		Ausbeute		Conradsontest	
Raffinat	51,9 g	Extrakt 1-3	14,0 g	0,554	
Conradsontest	2,1 g	" 4-6	14,0 g	0,350	
		" 7-9	13,0 g	0,720	

Das Frischöl hatte vergleichsweise einen Conradson Frischtest von 1,24  $\%$ . Der Isopropylalkohol wirkte also selektiv als Methanol-Ameisensäure-Gemische. Wenn dieser Versuch auch mehr qualitativer Art ist, so kann man doch erkennen, dass es wenig Sinn hat, das Ausgangsöl mehr als 3 mal mit Isopropylalkohol zu waschen, da die dann folgenden Extrakte wieder eine zunehmende Tendenz im Conradsonstest zeigen. Im übrigen wirkt der Isopropylalkohol dem Methanol-Ameisensäure-Gemisch genau entgegengesetzt, indem er die erwünschten Anteile extrahiert.

c) Versuche, durch Zusätze die Alterungsbeständigkeit zu erhöhen.

Mit 20%iger  $H_2SO_4$  und NaOH vorbehandeltes und mit 1  $\%$   $AlCl_3$  nachraffiniertes Anthracenöl (Versuch 7 Tabelle 4) wurde mit verschiedenen Chemikalien versetzt. Auf diese Weise sollte eine Erhöhung der Alterungsbeständigkeit erreicht werden. Die folgende Tabelle 7 zeigt dass die angewandten Zusätze ohne Einfluß auf die Alterungsbeständigkeit sind.

Tabelle 7

Einfluß verschiedener Zusätze auf Alterungsbeständigkeit von Anthracenöl

Vers. Nr.	Stoff	Menge $\%$	Conradsonstest n.d. Alterung $\%$	Bemerkungen
1	-	-	3,71	
2	Hydrazinhydrat	0,343	4,90	
3	Harnstoff	0,205	5,85	
4	Parastol	1,023	4,42	
5	Phenol	0,158	5,23	
6	Kresol	0,301	4,53	
7	Hydrochinon	0,242	5,35	
8	Pyrogallol	0,242	6,59	
9	Anilin	0,244	5,04	
10	$\beta$ -Naphthol	0,071	4,14	
11	$\beta$ -Naphthol	0,147	4,11	
12	$\beta$ -Naphthol	0,517	4,80	
13	d-Naphthylanin	0,247	6,59	
14	reines Anthracen ohne Zus.		2,09	Als Vergleichswert. Wurde bei 222° ermittelt, also etwas oberhalb des Schmelzpunktes (217°).

Sämtliche Conradsonteste nach der Alterung lagen höher als die des Öles ohne Zusatz.

d) Mischungen mit synthetischem Heißdampfzylinderöl

Das Öl aus den Versuchen 2 u. 3 der Tabelle 1, daß mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt worden war, wurde mit synthetischem Heißdampfzylinderöl gemischt. (Tabelle 3 Nr. 1-2). Ferner wurde Anthracenöl zunächst mit der 40-fachen Menge A.K. Bzn. entspiältiert, dann mit 20 Vol% 20 %-iger  $H_2SO_4$  und Natronlauge behandelt und schliesslich getrocknet, dann A.K. Bzn. abdestilliert, von Kristallen durch Auskühlen befreit und mit HV IV gemischt. (Nr. 3). Beim nächsten Versuch (Nr. 4) wurde Anthracenöl in Gegenwart von Schwerbenzin mit 20 Vol% 20 %-iger  $H_2SO_4$  und Natronlauge behandelt, anschliessend gebleicht, vom Schwerbenzin getrennt und mit HV IV gemischt. In diesem Fall wurden die nach der Raffination ausgefallenen Kristalle nicht abgesaugt, die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 8

Mischungen aus Anthracenöl mit synthetischem Heißdampfzylinderöl.

Nr.	Gew.Tl. HV IV auf 1 Tl. Anthracenöl.	d 20 4	V <sub>50</sub> <sup>°E</sup>	Conradsontest frisch	Conradsontest gealtert	Stp. °C	Flp.	MAN- Test Hart- asph.
1	1,31	1,031	12,7	0,348	1,730	-	-	-
2	1,25	1,034	12,78	0,347	1,908	-	-	-
3	1,5	1,028	17,15	0,438	-	- 13	225	0,66
4	1,5	1,027	15,67	0,426	-	- 13	218	-

Man erkennt aus der Tabelle, dass die hergestellten Mischöle als Schmieröle durchaus zu verwenden sind, wenn man keine übertriebenen Anforderungen stellt. Die Alterungsbeständigkeit war hinreichend (Versuch 1 u. 2). Ebenso war der Stock- und Flammpunkt durchaus zufriedenstellend. Insbesondere gilt dies von dem Stockpunkt des Öles aus Versuch 4, obwohl die ausgeschiedenen Kristalle nicht abgesaugt werden.



3. Versuche mit Pechöl

a) Physikalische Raffination mit selektiven Lösungsmitteln.

Die bereits früher erwähnte von Kristallen befreite Fraktion Kp 15 210 - 330° des Rohpechöls, wurde Methanol und Äthylalkohol behandelt. Bei dieser Extraktion stieg das Extraktionsmittel durch eine Glasfritte in dem Teeröl in feinsten Verteilung von unten nach oben. Die Apparatur war so gebaut, dass kontinuierlich extrahiert werden konnte. Gleichzeitig war es möglich, durch Kühlen bzw. Erwärmen die Extraktion bei verschiedener, während eines Versuches jedoch konstanter Temperatur, durchzuführen.

Die Apparatur hatte jedoch den Nachteil, dass sich nicht die Menge des Lösungsmittels feststellen ließ, mit der während der Versuchsdauer das Öl extrahiert wurde. Diese ließ sich nur angenähert durch Regelung der Destillationsgeschwindigkeit konstant halten.

Die Versuchsergebnisse zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9

Ergebnisse der Extraktion von Pechöl mit selektiven Lösungsmitteln

Nr.	Extr.Mit.	Extr. Dauer Std.	Extr. Temp. °C	%Extr.	% Rückst.	Rückst. Extr.	Eigenschaften des Extrakts					
							d	20 °E	V 50	Flp. °C	Stp. °C	Conradsont. fri. gealt.
1	Methanol	12	+12	62,8	35,8	0,57	1,170	8,19	190	+2	0,43	7,53
2	Äthylalkoh. m. 15% Methanol vergällt	12	+12	51,0	36,8	0,72	1,181	7,6	187	+1	0,26	6,94
3	"	12	+13	70,1	15,9	0,23	1,175	7,3	193	-5	0,33	5,49
4	"	10,5	+16	-	-	0,52	1,177	8,27	187	+3	0,40	7,79

Da, wie bereits ausgeführt, bei diesen Versuchen weder die Menge des angewandten Lösungsmittels, noch die Anzahl der aufeinanderfolgenden Extraktionen festzustellen waren, so bleibt als einziger Massstab das Verhältnis von Rückstand: Extrakt. So betrachtet ergibt sich unter

vergleichbaren Bedingungen eine weitgehende Übereinstimmung in der Wirksamkeit von Methanol und Äthylalkohol (Versuch 1 und 4). Wird die Extraktion mit Äthylalkohol sehr weit getrieben, sodass auf 1 Tl. Extrakt nur 0,23 Tle. Rückstand kommen (Versuch 3), so gewinnt man ein Öl, das bezgl. der Alterungsbeständigkeit gegenüber dem Ausgangsöl eine Verbesserung des Conradsontestes aufwies (5,5 % gegenüber 6,8 % des Ausgangsöls). Umgekehrt gewinnt man bei nur geringer Extraktion (Versuch 2 und 4) einen Extrakt mit schlechten Alterungseigenschaften (Conradsonteste der Extrakte 6,9 bzw. 7,8 %).

Zu den Versuchen mit Hilfe selektiver Lösungsmittel ein brauchbares Schmieröl zu gewinnen ist auch ein Versuch zu rechnen, gewöhnliches Brikettpech mit Hilfe von Esbon zu extrahieren. Es wurde so gearbeitet, dass auf 1 g Pech 1 cm<sup>3</sup> Esbon angewandt wurde. Die Mischung wurde abgegossen, einige Tage ausgekühlt, von den ausgeschiedenen Kristallen abgesaugt und anschliessend Esbon abdestilliert. Der erhaltene Ölextrakt wurde destilliert und in drei Fraktionen zerlegt:

- I Kp<sub>15</sub> 130-210°,
- II Kp<sub>15</sub> 210-330°,
- III Rückstand.

Die Fraktion I war schon stark schwerbenzinhalzig. Der Rückstand wurde ebenfalls durch Destillation vom Schwerbenzin befreit und ebenfalls in drei entsprechende Fraktionen wie der Extrakt zerlegt. Die Fraktion II des Rückstandes wurde durch Auskühlen von Kristallen befreit. Die folgende Übersicht zeigt den Gang des Versuches.

Pech EP 65°			
100 %			
Extrakt 15,7 %	Verlust 2,5 %	Rückstand 81,8 %	
Fr. II Kp <sub>15</sub> 210-230		Fr. II Kp <sub>15</sub> 210-330	
8,2 %		9,6 %	
Öl I 6,2 %	Kristalle 1,3 %	Öl II 5,6 %	Kristalle 1,9%

Das erhaltene Öl I wurde näher untersucht, von dem Öl II wurde mangels Material nur der Conradsontest vor und nach der Alterung untersucht. Die Versuchsergebnisse zeigt die folgende Tabelle 10.

Tabelle 10

Eigenschaften von Teerölen aus der Pechextraktion

	Öl I	Öl II
d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	1,175	-
V <sub>50</sub> <sup>°E</sup>	7,28	-
Flp. °C	201	-
Stp. °C	-13	-
Conradsontest frisch	0,63	0,16
gealtert	5,34	6,41

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, zeigt das Esbon gegenüber dem Pech eine gewisse auswählende Löslichkeit, doch ist der Effekt nicht sehr ausgeprägt, sodass man kaum an eine praktische Anwendung dieses Verfahrens denken könnte.

Da Teeröle bekanntlich sehr zur Nachkristallisation neigen, nach dem üblichen Auskühlen beim Absaugen eine erhebliche Menge Öl in den Kristallen zurückbleibt und zudem das Auskühlen selbst eine erhebliche Zeit in Anspruch nimmt, wurde versucht, durch Zusatz von Lösungsmitteln die Befreiung der Teeröle von den kristallinen Ausscheidungen durch kurzzeitiges Auskühlen zu erreichen. Das Verfahren ließ analog der Entparaffinierung von Erdöl erhoffen, dass einerseits die Ausbeute an Öl durch Anwendung von Lösungsmitteln ansteigt und andererseits die Ausscheidung der Kristalle sehr viel schneller erfolgt.

Es soll vorweg genommen werden, dass dieses Verfahren nicht den erhofften Erfolg brachte. Die Kristalle konnten zwar in kurzer Zeit bei nicht zu tiefer Temperatur abgetrennt werden, doch zeigte in allen Fällen das von dem Lösungsmittel befreite Öl nach längerem Stehen Nachkristallisationen. Die Einzelheiten des durchgeführten Versuches zeigt die folgende Tabelle II.

Tabelle II

Versuche zur Befreiung von Pechöl von kristallinen Ausscheidungen.

Nr.	Lösungsmittel.	Pechöl: Lösungsm.	Temperatur: °C	Dauer:	Kristalle: %	Stockpunkt:
4	Aceton	1 : 3	- 15	2 Stdn.	36,6 %	- 10
1	Esbon	1 : 3	- 15	2 "	32,0 %	-
1a	"	1 : 3	- 30	2 "	39,0 %	- 12
2	Benzol	1 : 3	- 5	2 "	31,3 %	- 5
3	Isopropyl- alkohol	1 : 3	- 15	2 "	11,5 %	-
3a	"	1 : 3	- 30	2 "	35,6 %	- 5

Am ungünstigsten wirkt bei der Entkristallisierung Isopropylalkohol. Schwerbenzin und Benzol zeigen etwa gleiche Wirksamkeit, wobei das letztere dem ersten wegen der höheren Temperatur bei der Abkühlung überlegen ist. Sehr vorteilhaft ist die Anwendung von Aceton besonders auch hinsichtlich des Stockpunktes des resultierenden Öles. Auch hinsichtlich der Nachkristallisationsneigung war dieses Öl am besten. Da bei gewöhnlichem Auskühlen das angewandte Öl ca 35 % kristalline Ausscheidungen liefert, so hat das Aceton praktisch alle Kristalle ausgefällt. Im Übrigen sei hinsichtlich des Acetonversuchs noch hinzugefügt, dass dasselbe auch hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit des Öles eine gewisse Selektivität aufwies. Der Conradson-test des acetonbehandelten Öles nach der Alterung betrug 5,3 % gegenüber 6,2 % des auf gewöhnlicher Weise auskühlten Ausgangsmaterials.



13 (54)

At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

14 (57) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

15 (58) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

16 (59) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

17 (60) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

18 (61) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

19 (62) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

20 (63) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

21 (64) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

22 (65) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

23 (66) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

24 (67) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

25 (68) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

26 (69) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

27 (70) At 10:30 AM 3 stall 2500  
soot at 10:30 AM 7  
at 10:30 AM 7

2812



b) Chemische Raffination

Bei der chemischen Raffination des Pechöls wurde davon ausgegangen, dass ebenso wie beim Anthracenöl vermutlich besonders sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige, sowie ungesättigte Verbindungen die schlechte Alterungsbeständigkeit bedingen. Aus diesem Grunde können die im folgenden beschriebenen Versuche in verschiedene Gruppen eingeteilt werden.

Die Raffination mit verdünnter  $H_2SO_4$  und Natronlauge in Gegenwart von einem aliphatischen K.W. bewirkt in erster Linie die Ausfällung der Asphalte und asphaltähnlicher Stoffe; daneben wurden auch Basen und Phenole entfernt. Während der letztere Vorgang rein chemischer Natur ist, stellt die Ausfällung der Asphaltstoffe einen mehr physikalischen Vorgang dar.

Die Einwirkung von Metallen auf Pechöl bewirkt hauptsächlich einen Angriff auf die sauerstoffhaltigen, daneben auch auf die schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen. Die Asphaltstoffe bleiben z.T. bei der anschließenden Destillation zurück, z.T. setzen sie sich zusammen mit dem verbrauchten Metall als unlöslicher Niederschlag ab.

Bei der Behandlung mit Friedel-Crafts'schen Katalysatoren -  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  - tritt eine Polymerisation ungesättigter Verbindungen ein. Daneben werden sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen verharzt. Sehr wahrscheinlich werden auch die asphaltähnlichen Körper angegriffen. Die genannten Verbindungen scheiden sich mit dem Katalysator als Doppelverbindung am Boden in Form eines zähen, gut abtrennbaren Teers ab.

Basische Oxyde wirken vermutlich nicht nur auf einige sauerstoffhaltige, sondern besonders auch auf schwefelhaltige Verbindungen von Teeröl.



Im Gegensatz zu den zuletzt genannten Stoffen wirken  $As_2O_3$  und Natriumplumbit in erster Linie auf die schwefelhaltigen Verbindungen ein. Schliesslich ist noch die Einwirkung von Wärme und von Luft in Gegenwart von Wärme auf das Teeröl mit und ohne Kupferhydroxyd zu erwähnen. Hierbei werden in erster Linie sich leicht veränderte Verbindungen (polymerisiert bzw. oxydiert) angegriffen, die bei der anschliessenden Destillation im Rückstand bleiben.

Die Einwirkung von Schwefel dürfte nicht ganz eindeutig vonstatten gehen. Vermutlich werden hierbei gesättigte und ungesättigte Ringe in aromatische Verbindungen übergeführt (dehydriert) und auch Seitenketten angegriffen.

1.) Raffination mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge in Gegenwart eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs. Von allen angewandten Verfahren ist dieses wohl mit das einfachste, das zu zufriedenstellenden Produkten hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit führt. In der Tabelle 12 sind unter 1 - 4 die Ergebnisse der Versuche angeführt. Die Raffination wurde genau so wie beim Anthracenöl zuerst in Gegenwart von Leichtkogasin als Lösungsmittel ausgeführt (1). Dies erwies sich indessen als wenig vorteilhaft, weil mit einem niedriger siedenden Kohlenwasserstoff (Esbon) ein alterungsbeständiges Öl erhalten wurde (Conradsontest nach der Alterung 4,43 bzw. 3,79 gegenüber 5,45 mit Leichtkogasin Versuch 1, 2, 3). Es erwies sich, dass man auch bei der Raffination nach diesem Verfahren im grösseren Massstab leicht ein Öl erhalten kann, dessen Conradsontest nach der Alterung zwischen 3,5 und 3,8 % liegt.

Weiter zeigte es sich, dass das raffinierte Pechöl ebenso wie das Anthracenöl auf Zusatz von alterungshemmenden Stoffen nicht reagiert. Im Gegenteil bewirkte der Zusatz von 0,1 %  $\beta$ -Naphthol (Versuch 4) eine Verschlechterung des Conradson Testes nach der Alterung auf 4,5 %.

2.) Einwirkung von Metallen bei erhöhter Temperatur. Es wurde zunächst die Einwirkung von Alkalimetallen untersucht (Versuch 5 und 6). Im Gegensatz zu den Versuchen mit Anthracenöl wurde mit niedrigerer Temperatur gearbeitet. Dementsprechend wiesen die erhaltenen Öle aus Pechöl auch eine geringere Alterungsbeständigkeit auf. Die erzielten Conradson teste nach der Alterung lagen bei 185° Behandlungstemperatur bei 4,84 %, bei 220° Behandlungstemperatur bei 3,84 %. Zu dem ersten Versuch bei 185° (Versuch 6) ist noch hinzuzufügen, dass er ohne Verdünnungsmittel ausgeführt wurde. Aus diesem Grunde schwamm das Natrium auf dem Öl und es erfolgte während der Reaktion keine so gute Durchmischung. Wahrscheinlich wäre bei Anwendung von einem Kohlenwasserstoff als Verdünnungsmittel unter den gleichen Bedingungen ein Öl mit besserer Alterungsbeständigkeit erzielt worden.

Sehr günstig erwies sich die Behandlung mit metallischem Zink und zwar sowohl vom Standpunkt der Wohlfeilheit des anzuwendenden Mittels aus. Versuch 7 - 11 zeigt die Einwirkung von 10 % Zink bei einer Temperatur von 300°, wobei die Versuchsdauer von 1/4 Stunde auf 3 Stunden gesteigert wurde. In einzelnen wurden die Versuche so durchgeführt, daß das Öl auf 300° aufgeheizt wurde. Dann wurde das Zn in Form von Staub zugegeben und unter kräftigem Rühren die Reaktionstemperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf etwa 100° wurde vom Rückstand abgeseugt und das Filtrat destilliert. Die Versuchsdaten zeigen, dass mit zunehmender Dauer die Alterungsbeständigkeit des Öles zunimmt. So betrug der Conradson test nach der Alterung bei 1/4-stündiger Einwirkungsdauer 4,13 % (Versuch 7), bei 3-stündiger Einwirkungsdauer 2,72 %.

2817

(Versuch 11). Der Raffinationsverlust stieg mit zunehmender Reaktionsdauer etwas an; im grossen und ganzen ist der Verlust jedoch ziemlich niedrig. Auffallend ist bei diesen Versuchen noch die Zunahme der Viskosität mit zunehmender Reaktionsdauer und zwar von 3,53°E/50° bei 1/4-stündiger Einwirkungsdauer auf 6,01°/90° bei 3-stündiger Einwirkungsdauer.

Schliesslich wurde noch versucht, einen Teil des Zinkstaubes durch Natronkalk zu ersetzen, weil bekannt ist, dass so die Reduktionen mit Zn-Staub sehr viel energischer verlaufen können. Die Erwartung wurde in gewissem Masse erfüllt wie Versuch 12 zeigt. Es wurde bereits bei einstündiger Einwirkungsdauer bei nur 250° ein Öl mit einem Conradsonstest nach der Alterung von 3,43 % erhalten.

Die weiterhin noch zur Anwendung gebrachten Metalle wie Mg und Al (Versuch 13 - 14) zeigten bei der Versuchstemperatur (250°) keinen besonderen bzw. gar keinen Effekt.

3.) Behandlung mit Friedel-Crafts'schen Katalysatoren. Die Versuchsergebnisse sind unter der Nummer 15 - 21 zusammengestellt und wurden so durchgeführt, dass  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  oder  $AlCl_3$  bei Reaktionstemperatur zugegeben wurden. Nach dem Ende der Einwirkungsdauer wurde noch etwa 1/2 Stunde der Teer absitzen gelassen, abgetrennt, neutralisiert, gebleicht und destilliert. Sämtliche Versuche wurden mit Esbon als Verdünnungsmittel durchgeführt. Wurde Doppelverbindung aus der Schmierölsynthese verwandt, so wurde sie schon in der Kälte zugegeben und das Reaktionsgemisch zusammen aufgeheizt.

$ZnCl_2$  und  $FeCl_3$  zeigen nur einen durchschnittlichen Effekt (Versuch 15 und 16). Etwas günstiger stellt sich die Anwendung von

$\text{AlCl}_3$  (Versuch 17). Der erzielte Conradsontest nach der Alterung beträgt 3,96 %. Demgegenüber steht allerdings der ausserordentlich hohe Raffinationsverlust von 70 %. Ein recht brauchbares Öl wurde bei der Behandlung mit Doppelverbindung aus der Schmierölsynthese erhalten (Versuch 18 - 21). Der Conradsontest nach der Alterung lag zwischen 3,47 und 3,81 %. Was die Raffinationsverluste anbelangt, so hielten diese sich bei Anwendung von Doppelverbindung in erträglichen Grenzen. Sie lagen zwischen 43,0 und 51,3 %.

4.) Einwirkung basischer Oxyde. Das zu behandelnde Öl wurde mit der entsprechenden Menge Oxyd versetzt, unter kräftigem Rühren aufgeheizt und die entsprechende Zeit auf Temperatur gehalten. Hiernach wurde abkühlen gelassen und bei etwa 80 - 100% von Unlöslichem abfiltriert. Obwohl ohne Verdünnungsmittel gearbeitet wurde, wurde anschliessend noch destilliert.

Als unwirksam erwies sich  $\text{Mg O}$  (Versuch 23). Einen mittelmässigen Effekt zeigten  $\text{Ca O}$  (Versuch 22) und Natronkalk (Versuch 25). Die Conradsonteste nach der Alterung zeigten einen Wert von 4,23 % bzw. 4,07 %. Entgegen allen Erwartungen zeigte Kupferoxyd (Versuch 24) einen ausserordentlich günstigen Einfluss (Conradsontest nach der Alterung 3,47 %). Allerdings steht dem nur eine niedrige Ausbeute an kristallfreiem Öl (26,0%) gegenüber. Es ist deshalb auch anzunehmen, dass der Raffinationsverlust, der nicht bestimmt wurde, sehr hoch liegt. Die Wirkungsweise des  $\text{Cu O}$  erklärt sich vielleicht daraus, dass besonders den Schwefelverbindungen der Schwefel entzogen wird und auch wohl Umlagerungen eintreten.

5.) Arsenige Säure und Natriumplumbit (Doctor-Lösung).  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurde genau in derselben Weise angewandt wie die anderen unter 4)

genannten Oxyde (Versuch 26). Der erzielte Erfolg war nicht übermässig, da das erhaltene Öl nur einen Conradsontest nach der Alterung von 4,56 % aufwies. Dagegen erwies sich die Behandlung von Pechöl mit 20 % Doctorlösung (Versuch 27) als günstiger, da das gealterte Öl einen Conradsontest von 3,59 % aufwies. Besonders zu erwähnen ist noch der niedrige Raffinationsverlust von 16,4 %. Wird mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge vorraffiniertes Öl mit Plumbitlösung behandelt (Versuch 28), so wird ein Öl mit einem Conradsontest von 2,90 % erhalten.

#### 6.) Wärmebehandlung.

Die Wärmebehandlung wurde derartig durchgeführt, dass das Öl mit bzw. ohne Zusatz von 0,1 %  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Versuch 29 u. 30) unter kräftigem Rühren erwärmt wurde. Bei Versuch 31 und 32 wurde ausserdem noch Luft durchgeleitet. Anschliessend wurde das behandelte Öl einer Destillation unterworfen.

Am günstigsten wirkte die Wärmebehandlung allein. Der erzielte Wert des Conradsontestes bei 4,32 bzw. 4,40 %. Weniger günstig wirkte das Einleiten von Luft. Es wurde kein bzw. nur ein geringer Effekt erzielt. Die Raffinationsverluste lagen bei allen Versuchen zwischen 9,3 und 15,2 (Versuch 29 kann zum Vergleich nicht herangezogen werden, da von Rohpech ausgegangen wurde).

#### 7.) Einwirkung von Schwefel.

Das zu behandelnde Öl wurde mit 10 % Schwefelblüte und 1 Teil Esbon versetzt, auf 200° erhitzt, die Temperatur 2 Stunden gehalten, abfiltriert und das Öl destilliert. Dieser Versuch wurde deshalb durchgeführt, weil nach einem D.R.P. 330 970 der Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse auf diese Art besonders hochwertige Teeröle erhalten werden sollen. Die Versuchsergebnisse (Versuch 33) zeigen jedoch, dass dies in keiner Weise der Fall ist. Das Öl wies gegenüber dem

Ausgangsprodukt keine nennenswerten Verbesserungen auf.

Überblickt man die eben geschilderten Versuche zur chemischen Raffination des Pechöls, so erkennt man, dass die Behandlung mit verdünnter  $H_2SO_4$  und Natronlauge sowie die Behandlung mit Zn-Staub am aussichtsreichsten erscheint. Dieses trifft sowohl hinsichtlich des erzielten Effektes zu als auch in Hinsicht auf die Billigkeit der Materialien und der Einfachheit der Durchführung. Bezüglich der Behandlung des Pechöls mit Zn ist noch besonders hervorzuheben, dass das nach der Raffination anfallende Raffinat beim 5 tägigen Auskühlen bei 12 bis 15° nur sehr wenig Kristalle ausschied. Die Ausscheidungen machten im Allgemeinen nur 2,0 - 7,5%, im Durchschnitt ca. 5% des zur Auskühlung eingesetzten Öles aus. Demgegenüber bewegte sich der Wert der kristallinen Ausscheidungen bei der Raffination mit verd.  $H_2SO_4$  und Na OH zwischen 13,0 - 20,0%, im Durchschnitt etwa 15%.

c) Mischungen von verschieden behandelten Pechöle mit synth. Heißdampfzylinderöl (Erhöhung der Schmierfähigkeit von Teerölen).

Wie beim Anthracenöl, so wurden auch aus Pechöl und HV IV Mischungen hergestellt und zwar zumindest um die Schmierfähigkeit zu erhöhen. Die Eigenschaften dieser Mischungen sind in der folgenden Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13 (s. Anlage)

Aus den Versuchen ist zu erkennen, dass abgesehen von dem Mischöl, das aus HV IV und Alkalimetallen behandeltes Pechöl (Versuch Nr. 3,4) erhalten wurde, die Alterungsbeständigkeit sämtlicher hergestellten Proben in den Grenzen zwischen 2,63 und 2,98% (Conradsonstest nach der Alterung) bewegte (Versuch 1,2,5,6). Ferner ist zu ersehen.

Tabelle 12

Eigenschaften von Verschnungen aus verschiedenen raffinierten  $\alpha$ -Olefen und synth. Hoipdenzylinderöl.

Vers. Nr.	Behandl. d. Lechöls	Zusammensetz. d. Lechöls	Eigenschaften	Stp. Wp.	50°	100°	Visk. °E bei	Alterungsbeständigkeit	Bemerkungen	
	% Pechöl	Stp. Wp.					(Conradsonstest)			
1	Ref. n. verd. 1:20	55,2	44,8	1,045	-10	219	19,8	2,48	0,46	2,98
2	u. verd. Patronanlage In 10 v. Schwärzbn.	57,3	42,7	1,036	-11	210	17,8	2,32	0,57	2,96 mit 0,1% $\beta$ -Naphthol versetzt
3	Vorratf. n. 20 % bei 200° nachbehandelt	56,5	43,5	1,056	-4	221	26,0	-	0,36	1,51
4	Von Phenolen u. Basen befreit, mit Naphtol bei 200° behandelt	61,5	38,5	1,023	-15	218	19,5	2,49	0,57	1,36
5	Vorratf. mit 10 % Zn-Staub bei 200° behandelt	57,5	42,4	1,036	-13	-	20,1	2,44	0,55	2,63
6	Mit 10 % Zn-Staub bei 300° behandelt	56,6	43,4	1,037	-11	-	27,8	2,24	0,84	2,79

2821

dass der Zusatz eines Antioxydans (Versuch 2) in Form von  $\beta$ -Naphthol keinen Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit (vgl. Versuch 1) ausübt. In beiden Fällen waren die Conradsonteste nach der Alterung praktisch gleich, nämlich 2,98 % ohne Zusatz und 2,96 % mit Zusatz.

Bevor die Mischöle maschinentechnisch in einem Kompressor erprobt wurden, wurde zunächst die Mischung Nr. 1 aus Tabelle 13 in der Almenmaschine einer Prüfung unterzogen. In der folgenden Tabelle 14 sind die Versuchsergebnisse von einem Mischöl aus mit verd.  $H_2SO_4$  und Natronlauge raffiniertem Pechöl und synthetischem Heißdampfzylinderöl, dieser beiden Komponenten alleine sowie von einigen anderen Ölen zusammengestellt.

Tabelle 14

Verhalten von verschiedenen Ölen auf der Almenmaschine

Nr.	Bezeichn. des Öles	Kritischer Lagerdruck in Kg	Kraft, die am Umfang der Welle angreift in kg. (Reibungswert).
1	Pechöl	180	109
2	HV IV	510	101
3	Mischöl	540	155
4	Gr 27	180	119
5	Rheinpreußen Gold 10°D	440	85

Die Druckbeständigkeit des Ölfilms liegt bei Pechöl bei 180 kg. Dieses entspricht etwa dem Öl Gr. 27. Allerdings liegt der Reibungswert wesentlich höher. Das Mischöl aus HV IV und Pechöl zeigt eine sehr hohe Druckbeständigkeit des Ölfilms, die noch über derjenigen des HV IV liegt. Auch in diesem Falle liegt der Reibungswert über demjenigen des HV IV. Der Vollständigkeit halber ist auch noch ein



Markenöl "Rheinpreußen Gold" 10°E in der Tabelle aufgenommen. Wenn es auch nicht so druckbeständig wie das Mischöl ist und zum Vergleich nur bedingt herangezogen werden kann, so kann man doch ersehen, daß auch in diesem Falle der Reibungswert etwas niedriger als der des Mischöls liegt.

Auf alle Fälle lassen die Versuche auf der Almenmaschine erkennen, daß die erhaltenen Mischöle eine sehr hohe Druckbeständigkeit aufweisen und daß keine Bedenken bestehen, dasselbe zur Schmierung druckbeanspruchter Maschinen einzusetzen.

Hatten die bisherigen Versuche den Zweck, ein Maschinenöl für hochbeanspruchte Maschinen (Kompressoren usw.) zu schaffen, so sollen im folgenden der Vervollständigung halber noch zwei Versuche anderer Art erwähnt werden und zwar die Herstellung von leichtem und schwerem Maschinenöl. Die beiden Versuche sind in der folgenden Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15

Eigenschaften von leichtem und schwerem Maschinenöl

Bezeichnung	Zusammensetzung			Eigenschaften				Conradsontest			
	% Pechöl	% HV III	% HV IV	$d_{4}^{20}$	V	50°E	V <sub>100</sub> °E	Std°C	Flp°C	frisch	alt
leichtes Masch.öl	75	20	5	1,094	3,8	1,40	-24	199	0,12	0,78	
schweres Masch.öl	77	-	23	1,101	7,35	1,67	-14	197	0,33	1,04	

Die beiden Versuche zeigen, daß es möglich ist, ein allen Ansprüchen gerecht werdendes Maschinenöl herzustellen. Besonders hervorzuheben ist noch in beiden Fällen der hohe Teerölgehalt.

Substanz verschiedener Art zur Verhinderung der Nachkristallisation

Wers. Nr.	Art des Glases	Zusatz in %	Erste Kristall- ausscheidung nach Tagen	zweite Kristall- ausscheidung nach Tagen
1	100 III	1,0;2,5;5,0 Salzenat	1	-
2	"	1,0;2,5;5,0 Salzenat	1	-
3	"	1,0;2,5;5,0 Salzenat und Salzenat (1:1)	1	-
4	"	1,0;2,5;5,0 m-Nephtyl- Tetrahydro-nephtylketon	1	-
5	"	1,0;2,5;5,0 p-Nephtyltetra- hydro-nephtylketon	2	-
6	"	0,1;0,2;0,3;0,4;0,5 Paraffinacetat	1	-
7	"	0,1;0,2;0,3;0,4;0,5 Diparaffin	1	-
8	"	30,40,50, Paraffinacetat	-	232
9	"	30,40,50, Diparaffin	-	232
10	"	50 Paraffinacetat und Diparaffin	-	231
11	"	50 Paraffinacetat	-	203
12	"	30,40,50 Paraffinacetat	-	202
13	"	25,35,45 IV I	-	154
14	"	30,40,50 IV II	-	240
15	"	25,35,45 IV III	-	154
16	"	30,40,50 IV III	-	240
17	"	25,35,45 IV IV	-	154
18	"	30,40,50 IV IV	-	240
19	"	10,15,20 V I	3	-
20	"	25 V II	4	-
21	"	50 V III	5	-
22	"	10,15 V III	3	-
23	"	20 V III	4	-
24	"	30 V III	5	-
25	"	40 V III	6	-
26	"	50 V III	6	-
27	"	10 V IV	3	-
28	"	15,20 V IV	4	-
29	"	25,30 V IV	5	-

d) Herstellung von Mischölen mit dem Zweck, die Nachkristallisation zu verhindern.

In dem vorstehenden Abschnitt wurden die Herstellung und Eigenschaften von Mischölen geschildert, die zu dem Zweck hergestellt wurden, um Öle mit guten Schmiereigenschaften zu erhalten. Neben nicht ausreichender Schmierfähigkeit weisen die Teeröle aber auch noch eine andere, schon vorstehend häufig erwähnte unangenehme Eigenschaft auf, nämlich nach längerem Stehen Kristallausscheidungen zu zeigen.

Aus diesem Grunde wurde versucht, durch Zusätze verschiedener Art dieses Übel zu beseitigen. Die Versuche sind in der folgenden Tabelle 16 zusammengefasst. Als unwirksam erwiesen sich Ammonsulfonat (Versuch 1), Chlorparaffin (2), Sulfonat und Chlorparaffin (1:1) (3), n-Heptyl- $\beta$  Tetrahydronaphthylketon (4), Äthyl- $\beta$ -Tetrahydronaphthylketon, (5), Paraffinatsch (6) und Hartparaffin (7). Wirksam zeigten sich beim Pechöl die Zusätze von 30 - 50 % Maschinenöl (8), Kompressorenöl (9), Extrakt aus Doppelverbindung (10), Wextragol (11), Wextragen (12). Als besonders günstig nicht nur im Hinblick auf die Verminderung der Nachkristallisation, sondern auch hinsichtlich der Erhöhung der Schmierfähigkeit - erwies sich der Zusatz von synthetischen Ölen zum Pechöl (13,14,15). Diese Öle bewährten sich indessen nicht als Zusatz zu Anthracenöl (16,17,18). Selbst dann, wenn dieselbe Menge zugesetzt wurde, wie beim Pechöl (25 und 30 %) trat schon nach wenigen Tagen Kristallausscheidung auf. Es wurde weiter noch auf eine andere Art versucht, die Kristallausscheidung der Teeröle bei längerem Lagern zu unterbinden. Die beim Stehen abgeschiedenen Kristalle aus mit verd.  $H_2SO_4$  und Natronlauge vorraffiniertem Pechöl wurden nach dem Absaugen in Esben gelöst und mit Propylchlorid (n + 1) in Gegenwart von

- Al Cl<sub>3</sub> alkyliert (1 bzw. 1/2 Mol Alkylchlorid auf ca 1 Mol Kristalle). Die Kondensation wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Anschliessend wurde vom Saer abgesssen, mit Kalk neutralisiert, mit Tonsil gebleicht und destilliert. Die erhaltenen Kondensationsprodukte waren Öle, Ihre Herstellung und Eigenschaften zeigt die folgende Tabelle 17.

Tabelle 17 (s. Anlage).

Wie die Tabelle zeigt waren die erhaltenen Öle ziemlich zähflüssig und hatten einen Stockpunkt von -5 bis -7. Die Reproduktion von Versuch 2 stieß wegen der hohen Flüchtigkeit des Propylchlorids auf Schwierigkeiten. Die so erhaltenen Öle wurden nun dem Pechöl als Kristallisationsverhinderer zugesetzt. Den erzielten Effekt zeigt die folgende Tabelle 18.

Tabelle 18

Propylierte Kristalle aus Pechöl als Kristallisationsverhinderer.

Vers. Nr.	Art d. Öles	Zusatz in % aus Versuch in Tabelle 12	Erste Kristallaus-scheidung nach Tagen	Keine Kristallaus-scheidung nach Tagen
1	Pechöl	5 aus Vers. 1	4	-
2	"	10 " "	6	-
3	"	15 " "	9	-
4	"	20 " "	-	202
5	"	25 " "	-	202
6	"	100 " "	-	206
7	"	100 " " 2	"	203
8	"	100 " " 3	-	202
9	"	100 " " 4	-	196

Man erkennt, daß bei einem Zusatz von 20% alkylierten Produkt keine Auskristallisation mehr auftritt. Diese Produkte sind also praktisch lagerfähig.

Zu weiterer Verfeinerung dieses Bodensatzes wurde versucht, das Wechöl, ohne die Kristalle zu waschen, direkt zu propylieren. Es hätte dann die Teilzahl 2000 sein, bei der Al-Fläche nur die Kristalle in Reaktion getreten wären. Auf diese Weise wäre ein leichter und leicht er zu ein Öl ohne Ausscheidung möglich. Leider erwies es sich, daß man auf diese Art nicht nur viel schont, denn das so behandelte Öl zeigte schon nach dem ersten Tag ein Kristallisationsverhalten.

Für die Arbeitsweise bei der Propylierung abgetriedet, so wurde die gewöhnliche durchgeföhrt, wie bei der Verarbeitung der Kristallabscheidungen. Die ansetzende Propylchloride wurden so bemessen, dass die etwa 10% erhaltene Öl in Kristalline Ausscheidungen (etwa 40%) enthalten. Ebenso wurde die Menge des verwandten  $AlCl_3$  entsprechend bemessen. Diese betrug auf 200 g Öl 4,4 g  $AlCl_3$  gegenüber 11 g bei der Verarbeitung von Kristallen. Die Ausbeute an propyliertem Produkt betrug 80% d. Th. und wies folgende Konstanten auf:

$d_4^{20}$	= 1,157	Stoßpunkt	-12°
$V_{50}$	= 4,60 °C	Geometrischer Frisch	0,38%
$V_{100}$	= 1,45 °C	"	alt 3,09%

Man sieht also, daß ein Öl mit ganz hervorragenden Eigenschaften erhalten wurde, wenn es auch hinsichtlich der Satsfreiheit nicht ganz den Anforderungen entspricht.

e) Maschinentechnische Prüfung der Mischung.

Das Öl wurde in einem Kompressor der Kleinschanzlin-Pumpen-A.G. praktisch erprobt. Diese hatten bei 1450 Upm eine Ausleistung von rd. 25 m<sup>3</sup> Luft/Std.. Sie arbeiteten auf einem Druckbehälter,

dessen Druck zwischen 4 und 7 atü je nach Belastung schwankte. Nach dem Ziehen einer Ölprobe wurde die entsprechende Menge Öl (etwa 100 cm<sup>3</sup>) durch Frischöl ersetzt. Normalerweise betrug die Betriebsdauer 120 Stdn., jedoch wurde ein Versuch bis auf 504 Stdn. ausgedehnt, um noch weitere Anhaltspunkte für das Verhalten des Frischöls zu gewinnen. Zur Prüfung gelangten Öle bzw. Mischöle, von denen die Frischölkomponente der folgenden Raffination unterworfen wurde:

- 1) Mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Patronlauge in Gegenwart von Esbon.
- 2) Dasselbe Öl mit einer von 120 Stdn. auf 504 Stdn. verlängerten Betriebsdauer.
- 3) Mit 10 % Zn-Staub.
- 4) Mit Zn-Staub, anschließend mit verdünnter Schwefelsäure und Patronlauge.
- 5) Als Vergleichsversuch unvermishtes ZAM 6.
- 6) Als Vergleichsversuch unvermishtes handelsübliches Kompressorenöl.

Die einfüllte Ölmenge bewegte sich zwischen 730-790 cm<sup>3</sup>-Öl. Die Betriebstemperatur war bei allen Versuchen nur geringen, praktisch zu vernachlässigenden Schwankungen unterworfen. Sie lag zwischen 39 und 41°C. Außer den chemischen Untersuchungen des Öles wurde nach jedem Versuch der Kompressor auseinander genommen, die inneren Teile in Augenschein genommen und die Gewichtsabnahme der Kolbenringe bestimmt. Der Versuch, den Abrieb an der Zylinderwandung in mm zu bestimmen, konnte leider nicht durchgeführt werden, da die Temperatur in dem Raum, in dem die Maschine aufgestellt war, starken Schwankungen unterworfen war. Hierdurch traten Schwankungen im Zylinderdurchmesser auf, die größer waren als der Abrieb.

Die Ergebnisse der Kompressorenversuche sind in der folgenden Tabelle 19 übersichtlich zusammengestellt und auf der beiliegenden Zeichnung graphisch dargestellt.

Zunächst ist aus den Versuchsergebnissen ganz allgemein zu erkennen, daß sowohl die Dichte als auch die Viskosität während des Betriebes keinen Änderungen unterworfen sind. Diese beiden Kenngrößen scheiden also für die chemische Charakterisierung der Alterung des Öles aus. Sehr schön kann man jedoch die Alterung des Öles an der Säurezahl, am Hartasphaltgehalt und am Conradsontest erkennen. Mit zunehmender Betriebsdauer steigen die Werte der drei letztgenannten Kenngrößen an. Diese Zunahme ist jedoch bei einem Versuch für jede der drei Größen unterschiedlich. Absolut genommen ist die Zunahme beim Conradsontest am größten, prozentual zeigt indessen fast immer die größte Zunahme die Säurezahl und der Hartasphalt.

Versuch 1 und 2 zeigen das Verhalten eines Mischöles, dessen Teeröl-Komponente mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge in Gegenwart von Esbon raffiniert wurde. Man erkennt, daß während des Betriebes eine geringe Zunahme der Säurezahl eintritt. Ebenso liegt es bei dem Hartasphaltgehalt und dem Conradsontest. Praktisch dürften nach 120 Stdn. bei Versuch 1 der geringe Hartasphaltgehalt von 0,039 % und die kleine Säurezahl von 0,079 % bedeutungslos sein. Die relative Zunahme des Conradsontestes von 0,86 % auf 0,98 % beträgt nur 14 %, bewegt sich also in sehr engen Grenzen. Die Abnutzung der Kolbenringe war äusserst gering. Sie betrug bei dem obersten Ring 10 mg, bei dem mittleren 7,5 mg und bei dem unteren 10 mg.

Wird der Versuch mit dem gleichen Öl auf 504 Std. ausgedehnt, so verschlechtern sich zwar die Kenngrößen des Öles noch weiter, jedoch nicht in dem Maße als nach der verlängerten Betriebsdauer zu erwarten wäre. Anders liegen die Verhältnisse beim Abrieb der Kolbenringe. Während die Betriebsdauer gegenüber Versuch 1 auf das 42-fache verlängert

wurde, betrug nur beim unteren Ring der Abrieb das 4,5-fache. Sowohl beim mittleren als auch beim oberen Kolbenring war der Abrieb gegenüber dem 120-Stundenversuch auf das 6,4 bis 6,5-fache gestiegen. Im Gegensatz zu dem 120-Stunden-Versuch saßen die Kolbenringe nach 504 Stunden fest, obwohl die Inaugenscheinnahme der inneren Teile des Kompressors keine besonderen Kennzeichen zeigte.

Versuch 3 zeigt die Ergebnisse eines mit Zn-Staub behandelten Öles. Im großen und ganzen sind die Ergebnisse nicht so günstig wie bei den beiden vorerwähnten Versuchen. Vor allen Dingen wies das Öl von Anfang an eine Säurezahl (0,107 %) und einen Hartasphaltgehalt (0,256 %) auf. Die Verschlechterung des Conradsontestes bewegte sich ebenfalls in erträglichem Grenzen. Dieser stieg von 0,77 % auf 0,95 %, was einer prozentualen Zunahme von 23 % entspricht. Immerhin ist deutlich erkennbar, daß ein mit Zn-Staub behandeltes Öl sich maschinentechnisch nicht ganz so günstig wie ein mit verd.  $H_2SO_4$  und Natronlauge behandeltes Öl verhält.

Schließlich wurde auch noch ein mit Zn-Staub behandeltes Öl, das mit verd.  $H_2SO_4$  und Natronlauge nachbehandelt wurde, einer maschinentechnischen Prüfung unterzogen (Versuch 4). Durch diese Behandlung konnte der anfängliche Hartasphaltgehalt und die anfängliche Säurezahl des nur mit Zn behandelten Öles auf 0 gesenkt werden. Die Alterungsbeständigkeit während des Betriebes war jedoch ungünstiger als die von einem nur mit verd.  $H_2SO_4$  und Natronlauge behandelten Öl und günstiger als die von einem nur mit Zn-Staub behandeltem Öl. Die Säurezahl nach 120 Betriebsstunden lag mit 0,112 % etwa 1,5 mal so hoch wie bei Versuch 1, während der Hartasphaltgehalt mit 0,100 % etwa das 2,5-fache betrug.



2331

Im Conradsontest war der Unterschied nach 120 Std. gegenüber Versuch 1 nur ganz unwesentlich erhöht. Er betrug 1,05 gegenüber 0,98 %.

Die vergleichsweise eingesetzten Öle ZDM 6 und handelsübliches Kompressorenöl - zeigten gegenüber den Teermischölen ein etwas günstigeres Verhalten (Versuch 5 u. 6). Besonders ist hervorzuheben, daß in beiden Fällen während der Dauer des Versuches keine Säure gebildet wurde. Bezüglich der Hartasphaltbildung war beim handelsüblichen Kompressorenöl nach 120 Betriebsstunden der Befund negativ, während ZDM 6 mit 0,172 % etwa den Teermischschmierölen entsprach. Der Conradsontest von ZDM 6 stieg von 0,64 % auf 0,72 % an, was einer Zunahme von rd. 11 % entspricht.

Obwohl der Conradsontest beim handelsüblichen Kompressorenöl sowohl beim Frischöl als auch nach 120 Std. gegenüber den anderen Ölen weit aus niedriger lag, verschlechterte sich der Conradsontest während des Betriebes prozentual um rund 112 %. Der Wert stieg von 0,050 % auf 0,106 %.

Bezüglich des Abriebs der Kolbenringe ist zu Versuch 3 - 6 noch hinzuzufügen, daß sich keine wesentlichen Unterschiede bei den einzelnen Ölen zeigten.

#### D) Zusammenfassung.

Im vorstehenden ist gezeigt worden, daß es möglich ist, aus Teerölen Schmieröle herzustellen, die nicht nur geringeren Anforderungen, z.B. Schmierung von Achsenlagern, als Seilschmieren, Spritzfett usw. genüge leisten. Es konnte mit Hilfe einer neuartigen Raffinations-

2832

methode ein Teeröl erhalten werden, das in Mischung mit synthetischen Schmierölen auch für die Schmierung von hochbeanspruchten Maschinen (Luftkompressoren) ohne Schwierigkeiten Verwendung finden konnte.

Es zeigte sich, daß besonders das Fenchöl, wie es beim Verblasen von Brikettpech mit Luft zu Hartpech erhalten wird, ein vorteilhaftes Ausgangsmaterial für die Herstellung solcher Öle darstellt.

Die bei den Teerölen vorhandene Neigung beim längeren Lagern Kristallausscheidungen zu zeigen, konnte in wirksamer Weise durch Zugabe von synthetischen Schmierölen verhindert werden. Hierbei wurde gleichzeitig noch in wünschenswerter Weise die an und für sich geringe Schmierfähigkeit der reinen Teeröle wesentlich verbessert.

Schnieröl aus Teeröl

Ausgangsfraction, siedend von 200° bis 300° bei 15 mm

Wieviel %	von Teer (Rheinpreußen)	5,3 %
"	" Anthracenöl:	34,6 %
"	" Ausscheidungen nach Auskühlen:	Annahme 15 % bezogen auf Fraktion 200° - 300°
"	" Öl bezogen auf Anthracenöl:	65 %
"	" Raffinationsverlust durch Schwefelsture:	} 35 %
"	" " " " " Bleichen:	
"	" Raffinat bezogen auf ausgekühltes Anthracenöl:	65 %

Anthracenöl	10,7 1/2 / 100 kg		100 kg
Destillationskosten	2,- / 100 kg		
Fraktion 200-300°	geschätzt	100 kg	12,-- RM
Ausscheidungen	- 15 %	35 kg	
Raffinat	65	<u>55 kg</u>	
Schwerbenzin		5 kg	2,-- "
Raffinationskosten	6,- / 100 kg		6,-- "
Destillationskosten	2,- / 100 kg		2,-- "
			<u>22,-- RM</u>
minus 15 kg Rohanthracen			<u>- ,65 "</u>
		55 kg	<u>21,35 RM</u>
		100 kg	<u>39,-- RM</u>
			=====

Augenblickliche Produktion Rheinpreußen: 26.10.45

mit Vorräte etwa 40 t Anthracenöl  
d.i. Fraktion 200-300° 14 motos  
ohne Vorräte 25 t  
Fraktion 9 t

Versuche: Anthracenöl auskühlen, nicht auskühlen, Standversuche A.-öl