

2740

Schmieröl aus Kogasin und Teerdestillationsprodukten.

XI. Mitteilung

(Dr. Herbert Kölbl und Dr. Albert Neusel)

I n h a l t :

	Seite
Einleitung .....	1
Über die Chlorierung von Schwerkogasin	
1.) Einfluß der äusseren Bedingungen auf die Chlorierung .....	1
a) Licht .....	1
b) Temperatur .....	2
c) Chlorierungsgeschwindigkeit .....	3
Zusammenfassung Teil 1) .....	5
2.) Chlorumsatz bei der Chlorierung .....	7
a) Halbtechnische Chlorierung .....	7
b) Chlorierung in Kleinversuch .....	10
Zusammenfassung Teil 2) .....	15
3.) Über die Beziehung zwischen Chlorgehalt und spez. Gewicht von Chlorkogasin und über die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Schwerkogasin und Chlorkogasin .....	17
4.) Chlorierung von Schwerkogasin - Gatsch .....	19
a) Einfluß der Siedegrenzen der Gatschfraktion .	19
b) Gemischt-getrennte Chlorierung von Schwerkogasin - Gatsch .....	23
Zusammenfassung Teil 4) .....	26
5.) Schwerkogasin - Naphthalin - Mischchlorierung ..	27
Zusammenfassung .....	29

## E i n l e i t u n g

Mit der vorliegenden XI. Mitteilung beginnt eine zusammenfassende Berichterstattung über teilweise schon länger zurückliegende Versuchsarbeiten, die nach verfahrensmässigen Gesichtspunkten geordnet werden sind. Die vorliegende Mitteilung berichtet über die Chlorierung von Schwerkogasin.

### Über die Chlorierung von Schwerkogasin.

#### 1.) Einfluß der äusseren Bedingungen auf die Chlorierung.

Die bei der Chlorierung variablen Bedingungen sind Licht, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des eingeleiteten Chlors. Eine Versuchsreihe von 7 Versuchen ist nach diesen Gesichtspunkten tabellarisch in Tafel 1 zusammengestellt worden, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit die einzelnen Versuche mehrmals auftreten, je nachdem, welche Versuchsbedingung betrachtet werden soll.

#### a) Licht.

Bekanntlich ist das energiereiche kurzwellige U-V-Licht der Quecksilberdampf Lampen ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Aktivierung der Chlormoleküle. Es wäre deshalb denkbar, daß die Chlorierung in Gegenwart von U-V-Licht leichter, schneller und gleichmässiger vorstatten ginge.

Nach Tafel 1 sind jeweils bei 40° und 120° zwei Chlorierungen

durchgerührt worden, von denen eine als Dunkelreaktion, die zweite unter Bestrahlung mit U-V-Licht angestellt wurde. Die Chlorierungsgeschwindigkeit war in allen Versuchen die gleiche. Die aus den erhaltenen Chlorkogasinproben durch Umsetzung mit Naphthalin unter Anwendung von Schwerbenzin als Lösungsmittel gewonnenen Schmieröle lassen unter Zugrundelegung gleicher Temperaturverhältnisse kaum Unterschiede in ihren Eigenschaften erkennen. Zwar liegen Zähigkeit und Viskositätspolhöhe bei gleichem Chlorierungsgrad etwas höher, wenn die Chlorierung in Gegenwart von U-V-Licht stattfand. Die Unterschiede sind jedoch so gering, daß sie innerhalb der Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung bzw. der Meßgenauigkeit liegen. Schmierölausbeute und Verkokungsneigung werden jedenfalls durch U-V-Licht nicht beeinflusst.

b) Temperatur.

Eingangs sei bemerkt, daß es vorteilhaft ist, Schwerkogasin bei Temperaturen oberhalb  $100^{\circ}$  zu chlorieren, da die Reaktion im Vergleich zum Arbeiten bei tieferen Temperaturen schneller einsetzt. Man beobachtet nämlich, insbesondere bei niederen Temperaturen, eine gewisse Anlaufzeit, während welcher das Schwerkogasin mit Chlor gesättigt wird, und wobei nur ein Teil des eingeleiteten Chlors in Reaktion tritt. Erst nach Erreichen eines gewissen Sättigungsgrades setzt die Chlorierungsreaktion voll ein. In ganz kurzer Zeit wird das gesamte gelöste Chlor umgesetzt. Die Kettenreaktion hat ihren Anfang genommen, alles nunmehr eingeleitete Chlor reagiert sofort. Während des Sättigungsvorganges geht ein kleiner Teil des eingeleiteten

Chlors nicht umgesetzt verloren. Mit Erhöhung der Reaktions-  
temperatur kann die Anlaufzeit wesentlich abgekürzt werden.  
Das abziehende Chlorwasserstoffgas enthält dann auch zu Be-  
ginn der Chlorierung nur wenig Chlor (1 % in der ersten 1/4  
Stde.).

Die hier zu besprechenden Versuche sollten Aufschluß geben,  
ob, unabhängig vom Chlorumsatz, die Chlorierungstemperatur  
Einfluß auf die Schmieröleigenschaften hat. Vergleichsweise  
wurde bei 40° und 120° chloriert. Innerhalb eines Versuchs-  
paares wurden die übrigen Reaktionsbedingungen gleichgehal-  
ten. Die einzelnen Versuchspaare in Tafel 1 unterscheiden  
sich untereinander einmal durch Verwendung von U-V-Licht,  
das andere Mal durch größere Chlorierungsgeschwindigkeit.  
Bei Anwesenheit von U-V-Licht bei der Chlorierung (Verss. 266/  
267) erhält man aus dem bei 120° erhaltenen Chlorkogasin ein  
Schmieröl mit höherer Verkokungsneigung als bei 40° bei sonst  
übereinstimmenden Eigenschaften (Ausbeute, Zähigkeit und Pol-  
höhe).

Führt man die Chlorierung bei gleicher Chlorierungsgeschwin-  
digkeit (50 g/Std.) als Dunkelreaktion durch, so tritt ein  
Einfluß der Temperatur nicht zutage, desgleichen nicht, wenn  
man unter Beibehaltung der Dunkelreaktion eine größere Chlor-  
Strömungsgeschwindigkeit (134 g/Std.) wählt.

### c) Chlorierungsgeschwindigkeit

Die beiden zuletzt besprochenen Versuchspaare sind noch unter  
dem Gesichtspunkt der Chlorierungsgeschwindigkeit zusammen-  
gestellt worden. Anstelle des Ver. 260 ist hier der als

Reproduktion angesetzte Vers. 262 eingesetzt worden, der einen etwas niedrigeren Conradsontest aufweist. Man erkennt hieraus, daß derart geringe Unterschiede (0,56 gegen 0,63) innerhalb der Reproduzierbarkeit der Versuche liegen.

Zur Chlorierung wurden jeweils 500 g Schwärkogasolin (Kp. 280 - 340°) angewandt. Bei einer Chlorströmungsgeschwindigkeit von 50 g/Std. entspricht dies einer Chlorierungsdauer von 4 Stdn. Die Erhöhung der Chlor-Strömung auf 134 g/Stde. bedeutet eine Verkürzung der Chlorierungsdauer auf 1 1/2 Stde.

Bereits bei Betrachtung des Temperatureinflusses in Tafel I fällt auf, daß die mit hoher Chlor-Strömungsgeschwindigkeit durchgeführte Chlorierung sich in einer Senkung der Verkokungsneigung auswirkt (Verss. 269/270 gegen Verss. 260/263).

Eine als Reproduktion gedachte neue Kondensation (262) mit gleichem Chlorprodukt wie 260 führte jedoch zu einem Öl mit etwas besserer Verkokungsneigung (Tafel I, 0,56 gegen 0,63), so daß die Möglichkeit einer Senkung der Verkokungsneigung durch Erhöhung der Chlorierungsgeschwindigkeit zumindest bei einer Chlorierungstemperatur von 40° in Frage gestellt ist.

Derartig verhältnismäßig geringe Unterschiede im Conradsontest liegen offenbar innerhalb der Grenzen der Reproduzierbarkeit der Schmierölkondensation.

Ob man unter Berücksichtigung dieser Umstände noch berechtigt ist, aus dem Vergleich der bei 120° mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durchgeführten Chlorierungen (Verss. 263 und 270)

den Schluß zu ziehen, daß die Erhöhung der Chlor-Strömungsgeschwindigkeit die Verkokungsneigung wirklich senkt (Conradsontest 0,54 gegen 0,63), ist fraglich, zumal die übrigen Eigenschaften der Öle 263 und 270 so gut miteinander übereinstimmen.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g :

Die Verwendung von U-V-Licht bietet bei der Chlorierung keine Vorteile. Die Chlorierungstemperatur ist im Bereich von 40° bis 120° von keinem oder doch nur von sehr geringem Einfluß auf die Verkokungsneigung der Schmieröle. Der bei 120° zu beobachtende geringe Anstieg des Conradsontestes bei niedriger Chlorierungsgeschwindigkeit (4 Stdn. Dauer) scheint, sofern er nicht überhaupt auf geringe Abweichungen bei der Kondensationsreaktion zurückzuführen ist, durch Verkürzung der Chlorierungsdauer auf 1 1/2 Std. wieder ausgeglichen zu werden. Schmierölausbeute, Viskosität und Viskositätspolhöhe werden durch die äußeren Chlorierungsbedingungen nicht beeinflusst.

2746

Tafel 1: Einfluß der äußeren Bedingungen auf die Chlorierung.

zur Chlorierung angewandt: 500 g Schwefelkogasol Kp. 280-340

Schmieröl-Normalansätze

Katalysator: 1,8 g aktiv. Al.

Einfluß	Vers.- Nr.	Cl-Kos. d <sub>20</sub>	U-V- Licht	Temp.	Cl- Strömung g/Std.	Schmieröl- rückstand	E/50°	Vp.	Chlor- Nachweis	Conradson- test frisch	Conradson- test gealt.
<u>Licht</u>	267	0,910	+	40	50	141	11,73	2,08	-	0,53	0,57
	262	0,900	-	40	50	141	8,22	2,04	-	0,56	0,61
	266	0,902	+	120	50	141	12,45	2,06	-	0,63	0,70
	263	0,902	-	120	50	141	9,35	2,00	-	0,63	0,73
<u>Temperatur</u>	267	0,910	+	40	50	141	11,73	2,08	-	0,53	0,57
	266	0,902	+	120	50	141	12,45	2,06	-	0,63	0,70
	260	0,900	-	40	50	141	10,38	2,07	-	0,63	0,71
	263	0,902	-	120	50	141	9,35	2,00	-	0,63	0,73
	269	0,902	-	40	134	141	8,91	2,02	-	0,52	0,57
	270	0,907	-	120	134	140	9,69	2,06	-	0,54	0,61
<u>Chlorierungs- geschwindigkeit</u>	262	0,900	-	40	50	141	8,22	2,04	-	0,56	0,61
	269	0,902	-	40	134	141	8,91	2,02	-	0,57	0,57
	263	0,902	-	120	50	141	9,35	2,00	-	0,63	0,73
	270	0,907	-	120	134	140	9,69	2,06	-	0,54	0,61

2747

2.) Chlorumsatz bei der Chlorierung.

a) Halbtechnische Chlorierung.

Bei einer halbtechnischen Chlorierung (Einsatz 150 kg Schwerkogasin) wurde durch Analyse des abziehenden Chlorwasserstoffs der Chlorumsatz ermittelt.

Die Chlorierung fand in einem Turm statt von 2530 mm Höhe und 390 mm innerem  $\emptyset$  (300 ltr. Inhalt), der mit säurefesten Steinen ausgemauert war. Das Chlor trat am Boden des Turmes durch 5 Filterkerzen von 190 mm Höhe und 50 mm Breite ein. Heizung (Dampf) bzw. Kühlung (Kaltwasser) erfolgte durch eine in den Turm eingehängte Bleischlange. Blei hat sich für diesen Zweck nicht bewährt. Nach etwa 1-jährigem Betrieb war die Korrosion so weit vorgeschritten, daß die Bleischlange unbrauchbar geworden war. Die Chlorierung selbst wurde jedoch durch Blei nicht beeinflusst. Der bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoff verließ den Chlorierungsturm am oberen Deckel durch ein 50 mm weites Glasrohr und gelangte über ein eisernes Zwischengefäß in die auf diesem befindliche Esse.

Versuchsbedingungen: Temperatur:  $120^{\circ}$

Chlorgeschwindigkeit: 11,25 kg/h. 100 kg  
Schwerekogasin

Dauer der Chlorierung: 4 Stdn.

Untersuchung des HCl-Abgases auf Chlor und Chlorwasserstoff.

Ein Teilstrom des abziehenden HCl-Gases wurde in eine verdünnte KJ-Lösung (200 ccm  $H_2O$  + 10 ccm n/10 KJ-Lösung) geleitet. Zur Sicherheit wurde noch eine zweite, kleine Waschflasche



mit KI-Lösung nachgeschaltet, um aus der ersten Waschflasche gegebenenfalls durchbrechendes Chlor erkennen zu können. Es wurde so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die zweite Waschflasche schwache Gelbfärbung zeigte.

Der Inhalt der beiden Waschflaschen wurde vereinigt und mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. In 50 ccm dieser Lösung wurde mit n/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das ausgeschiedene Jod titriert (Indikator: Stärkelösung), die entfärbte Lösung dann auf 2000 ccm verdünnt und in 10 ccm dieser Lösung mit n/10 NaOH die Salzsäure bestimmt (Indikator: Methylrot).

Die Auswertung der Analyseergebnisse führte zu den in Tafel 2 wiedergegebenen Ergebnissen.

Tafel 2: Chlorumsatz und Chlorgehalt in HCl-Abgas bei halbertechnischer Chlorierung.

	Chlor-Umsatz	Gew.% Cl in HCl	Gew.-% Cl in konz.HCl (36%)
nach 1/4 Std.	99,90	0,190	0,068
nach 3/4 Std.	99,96	0,085	0,031
nach 1 1/2 Std.	99,90	0,187	0,067
nach 2 1/4 Std.	99,94	0,116	0,042
unterbrochen	-	-	-
sofortige Probe	97,5	5,07	1,83
nach 1/4 Std.	99,0	1,99	0,716

Der Chlorumsatz bewegte sich während der ersten 2 1/4 Stunden zwischen 99,90 und 99,96 %. Die Chlorierung wurde dann unterbrochen und die Chlorflasche gewechselt. Bei Wiedereinleiten von Chlor wurde sofort eine Untersuchung des Abgases vorgenommen. Die Kettenreaktion war abgebrochen. Der Chlorumsatz betrug nur noch 97,5 % und stieg nach einer weiteren 1/4 Std. nur auf 99,0 % an. Ein Abbruch der Kettenreaktion muß somit während der Chlorierung unbedingt vermieden werden.

In Tafel 2 sind weiterhin Angaben über den Chlorgehalt des Chlorwasserstoffs aufgeführt und die unter Zugrundelegung dieser Zahlen resultierenden Chlorgehalte einer wäßrigen Salzsäure von 36 % HCl-Gehalt. Diese Werte senken sich noch, wenn nur eine 30 %ige Salzsäure gewonnen wird. Wie man aus Tafel 2 erkennt, wird sich der Chlorgehalt der 36 %igen Salzsäure zwischen 0,05 und 0,06 % bewegen.

Bilanz der halbtechnischen Chlorierung.

eingesetzt:	Schwerkogasin	150 kg
	Chlor	67,5 kg
erhalten:	Chlorkogasin mit 17,3 % Chlor	180,7 kg

Schwerkogasinbilanz.

angewandt:		150 kg
	in Cl-Kogasin 82,7 % von 180,7 kg	149,5 kg
	zuzüglich H in HCl, bei Anlage- rung von 31,3 kg Cl	0,88 "
		<u>150,38 kg</u>
zuviel		0,38 kg

Chlorbilanz.

angewandt:

Cl in Cl-Kogasin

67,5 kg

31,3 kg

Cl in HCl theor.

31,3 kg

62,6 kg

fehlen:

4,9 kg

Während die Schwerkogasinbilanz ein befriedigendes Ergebnis liefert, ist die Chlorbilanz nur sehr unbefriedigend. Zwecks Aufklärung der Verhältnisse wurde die Chlorierungsreaktion im Laboratorium in Kleinversuchen untersucht.

b) Chlorierung im Kleinversuch.

Versuchsordnung:

Als Chlorierungsgefäß diente ein mit schwarzem Papier lichtdicht umhüllter Kondensationskolben von 1,5 ltr. Inhalt. Die Füllung betrug 800 g Schwerkogasin. Das Chlor trat durch eine Fritte in das Kogasin ein. Die Chlorierungsdauer betrug 3 1/2 Stdn., (19 % Cl-Aufnahme bez. auf angew. Schwerkogasin), die Temperatur 120°, die Chlorgeschwindigkeit 88 g/Std. = 11 g/Std. je 100 g Kogasin. Durch Rühren wurde für eine gute Durchmischung gesorgt.

Das Chlor wurde einer Stahlflasche entnommen, passierte eine Waschflasche mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und gelangte über einen geeichten Strömungsmesser (Füllung konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in das Kogasin. Das Abgas wurde durch einen wassergekühlten Kühler geleitet. Als

2751

Absorptionsmittel für das Abgas dienten 2 hintereinander geschaltete, mit Eiswasser gekühlte, auswechselbare Waschflaschen mit 350 ccm verd. KI-Lösung (50 ccm n/10 KI). An die letzte Waschflasche war ein  $\text{CaCl}_2$ -Röhrchen angeschlossen. Die Absorptionsgefäße wurden so rechtzeitig gewechselt, daß die zweite Waschflasche einschließlich  $\text{CaCl}_2$ -Rohr keine Gewichtsänderung gegenüber der Einwaage zeigten. Die Umschaltung erfolgte nach jeweils 1 Std. über einen Dreiweghahn. Nach Beendigung der Chlorierung wurde das in Chlorkogasin gelöste Chlorwasserstoffgas in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage abgesaugt. Die Vorlage wurde alsdann aufgetaut und der entweichende Chlorwasserstoff in KI-Lösung absorbiert.

Der Chlorumsatz wurde von Stunde zu Stunde bestimmt, um festzustellen, ob mit fortschreitender Chlorierung eine Änderung in der Aufarbeitung des eingeleiteten Chlors eintritt. Durch Wägung der Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße wurde die Gesamtmenge an Chlor und HCl ermittelt. Diese Werte dienen zur Kontrolle der durch Titration einzeln ermittelten Chlor- und HCl-Mengen. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tafel 3 zusammengestellt.

Tafel 3

Tafel 3: Chlorierung von Schwerkogasin im Kleinversuch.

Vers.dauer i/Std. Einz. Ges.	Gew.-zunahme d.Absorpt.- Vorlage 1/g	titrimetrisch ermittelt		Gew.% Cl in HCl	Gew.% Cl in konz.HCl(36%)	Chlor- Umsatz
		g Cl	g HCl			
1 1	41,5	0,10	41,2	0,24	0,09	99,87
1 2	47,5	0,24	47,2	0,51	0,18	99,74
1 3	47,3	0,26	47,1	0,55	0,20	99,73
1/2 3 1/2	23,8	0,19	24,7	0,77	0,28	99,61
abgesaugt aus Chlor- kogasin	2,2	0,00	2,2	0,00	0,00	-
	162,3	0,79	162,4	0,49	0,18	99,75

In der 1. Längsspalte ist die Versuchsdauer aufgeführt, und zwar links der Zeitraum, der jeweils zwischen dem Wechseln der Absorptionsgefäße lag, rechts die Gesamtdauer der Chlorierung. Nach 1-stündiger Chlorierung betrug die Gewichtszunahme der Absorptionsvorlage 41,5 g. In der zweiten Stunde war die Abgasmenge größer (47,5 g). Sie blieb während der letzten 1 1/2 Stdn. konstant, 47,3 g in der dritten Stunde und 23,8 g in der letzten halben Stunde. Aus dem Chlorkogasin wurden nach Beendigung der Chlorierung 2,2 g Chlorwasserstoff abgesaugt. Die geringere Abgasmenge in der ersten Stunde ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß sich das Schwerkogasin zunächst mit Chlorwasserstoff sättigte (2,2 g am Schluß abgesaugt). Die titrationsmäßig

ermittelten Chlor- und HCl-Mengen in den Absorptionsvorlagen stimmen mit dem gewichtsmäßig bestimmten Gesamtgehalt an Cl + HCl im allgemeinen befriedigend überein. Lediglich in der letzten halben Stunde ist eine Differenz von 1,1 g zu beobachten. Insgesamt steht einer Gewichtszunahme von 162,3 g Cl + HCl ein durch Titration ermittelter Wert von 163,2 g gegenüber, also 0,9 g zuviel.

In der nächsten Längsspalte ist das Verhältnis Cl zu HCl, ausgedrückt in Gew.% Cl in HCl, wiedergegeben. Grundlage zur Berechnung bildeten die Titrationsergebnisse. Man erkennt mit fortschreitender Chlorierung eine Zunahme des Chlorgehaltes im Abgas. Während das abziehende Chlorwasserstoffgas in der ersten Stunde 0,24 Gew.% Chlor enthielt, stieg der Chlorgehalt in der letzten halben Stunde auf 0,77 % an. Im Mittel betrug der Chlorgehalt des HCl-Abgases 0,49 %. Nach Absorption des Chlorwasserstoffs in Wasser würde die entstehende wäßrige Salzsäure, unter Annahme einer 36 %-igen Säure, einen Chlorgehalt von 0,18 % aufweisen.

Die letzte Spalte gibt Auskunft über den Chlorumsatz. Dieser geht von anfänglich 99,87 % (in der ersten Stunde) auf 99,61 % in der letzten halben Stunde zurück. Im Mittel betrug der Chlorumsatz während der gesamten Chlorierung 99,75 %.

Bilanz der Chlorierung im Kleinversuch.

eingesetzt: Schwerkogasin	800 g
Chlor (gemäß Strömungsmesser)	308 g
	<hr/>
	1108 g

2754

Produkte:	Chlorkogasin	949,5 g
	Chlorwasserstoff	162,4 g
	Chlor	0,8 g
		<hr/>
		1112,7 g
		<hr/>
zuviel:	(= 0,42 % bez. angew. Prod.)	4,7 g

Chlorbilanz.

angewandt:	(gemäß Strömungsmesser)	308,0 g
		<hr/>
	Cl in Cl-Kogasin, gewichtsmäßig ermittelt	154,0 g
	Cl in HCl	158,0 g
	Cl unverändert im Abgas	0,8 g
		<hr/>
		312,8 g
		<hr/>
zuviel:		4,8 g

Auf Grund der Analysenergebnisse und der Gewichtszunahme des Schwerkogasins nach der Chlorierung wurden 312,8 g Chlor nachgewiesen. Diesen stehen 308 g gegenüber, die aus dem Ausschlag des Strömungsmessers und der Chlorierungsdauer errechnet wurden. Während genau die Hälfte der gemäß Strömungsmesser angewandten Chlormenge (308g) in Chlorkogasin als Gewichtszunahme (154 g) zu verzeichnen ist, - die durch Austausch Cl gegen H bedingte Gewichtsminderung wurde dabei berücksichtigt, - sind in Form von HCl 158 g Cl im Abgas enthalten. Theoretisch müßten Cl in Chlorkogasin und HCl die gleichen Werte liefern. Selbst unter Berücksichtigung dessen, daß die durch Titration ermittelte Gesamtmenge Cl + HCl die gewichtsmäßig in den Ab-

sorptionsvorlagen bestimmte um 1,1 g übersteigt, was auf einen Fehler der Titration hindeuten würde, würden immer noch 2,9 g Cl in HCl mehr vorhanden sein als im erzeugten Chlorkogasin.

Die erwähnten Differenzen könnten dadurch verursacht sein, daß aus primär gebildetem Chlorkogasin Chlorwasserstoff abgespalten wird unter Bildung von Olefinen. Dies erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, da bekanntlich die Anlagerung von Chlor an allerdings niedermolekulare Olefine schneller verläuft als die Substitutionsreaktion. Ein Vergleich der Jodzahlen von Schwerkogasin (5,35) und Chlorkogasin (1,32) beweist im übrigen diese Annahme. Die beobachteten Differenzen müßten demnach eher umgekehrt liegen, da ja bei der Anlagerung von Chlor an Olefine kein Chlorwasserstoff abgespalten wird.

Eine weitere Erklärung wäre die, daß das angewandte Chlor (Flüssigchlor in Stahlflaschen) Chlorwasserstoff enthielte. Untersuchungen hierüber ergaben anscheinend eine allerdings geringe Menge von etwa 0,21 Gew% HCl in Flüssigchlor. Aber auch hierdurch sind die beobachteten Differenzen von 4 g (analytisch bestimmt) bzw. 2,9 g (gewichtsmäßig ermittelt) nur zum Teil (maximal etwa 1 g im eingesetzten Chlor) zu erklären.

Vergleicht man den Chlorumsatz in der halbtechnischen Chlorierung mit der Chlorierung in Kleinversuchen (Tafeln 2 u. 3),



2758

so stellt man fest, daß die Aufarbeitung des Chlors in den  
 3.) über die ~~Spez. Gewicht~~ <sup>Spez. Gewicht</sup> halbertechnischen Versuchen (99,90 - 99,96 %) weitgehender er-  
 folgte als im Kleinversuch (im Mittel 99,75 %). Es ist dies  
 offenbar auf die längere Verweilzeit des Chlors im Schwer-  
 kogasin bei der technischen Chlorierung zurückzuführen. Während  
 die Schichthöhe des Schwerkogasins im Kleinversuch etwa 80  
 bis 100 mm betrug, hatte das Chlor bei der halbertechnischen  
 Chlorierung eine Schwerkogasinschicht von etwa 1800 mm Höhe  
 zu passieren. Die Chlorierungsreaktion unterbrochen und das spez.  
 Gewicht des Chlorierten Produktes festgestellt.

**Zusammenfassung:**

Es wurde, der Chlorumsatz bei der Chlorierung sowohl im halb-  
 technischen als auch im Kleinversuch im Laboratorium unter-  
 sucht. Im halbertechnischen Versuch wurden 99,90 - 99,96 % des  
 eingeleiteten Chlors mit Schwerkogasin umgesetzt. Der Umsatz  
 lag beim Laborversuch, vermutlich wegen der geringeren Verweil-  
 zeit des Chlors im Schwerkogasin, niedriger bei etwa 99,75 %.  
 Das HCl-Abgas enthielt im Großversuch zwischen 0,085 und 0,19  
 Gew.% Chlor. Da der bei der Kondensation in gleicher Menge  
 entstehende Chlorwasserstoff chlorfrei

ist, würde eine durch Absorption erhaltene wässrige Salzsäure  
 mit 36 % HCl unter Zugrundelegung obiger Chlorwerte einen  
 Chlorgehalt von 0,015 bis 0,034 % aufweisen. Eine Unterbrechung

der Chlorierung ist wegen Abbruchs der Kettenreaktion unbedingt  
 zu vermeiden, da der Chlorumsatz nach einer Unterbrechung  
 nicht mehr die alte Höhe erreicht. In Kleinversuch wird ab-  
 weichend von der halbertechnischen Chlorierung, mit fortwähren-  
 tender Chloraufnahme, ein Rückgang im Chlorumsatz beobachtet.

21	0,895	0,884	0,875	0,862
----	-------	-------	-------	-------

3.) Über die Beziehung zwischen Chlorgehalt und spes. Gewicht von Chlorkogasin und über die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Schwerkogasin und Chlorkogasin.

Um die Beziehung zwischen Chlorgehalt und spes. Gewicht von Chlorkogasin zu ermitteln, wurde Schwerkogasin chloriert und nach einer gewichtsmäßig bestimmten Chloraufnahme von 7, 14 und 21 Gew.%, bez. auf das angewandte unchlorierte Schwerkogasin, die Chlorierungsreaktion unterbrochen und das spes. Gewicht des chlorierten Produktes festgestellt.

In Abb. 1 ist das spes. Gewicht in Abhängigkeit von Chlorgehalt bei vier verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Es sind lineare Funktionen zu erkennen. Die einzelnen Zahlenwerte sind der Tafel 4 zu entnehmen. Man kann demnach das Fortschreiten der Chlorierungsreaktion in einfacher Weise durch Ermittlung der Dichte des Chlorkogasins verfolgen. Man wird die Messung zweckmäßig bei einer bestimmten konstanten Temperatur vornehmen, anderenfalls der Temperaturfaktor berücksichtigt werden muß.

Tafel 4: Beziehung zwischen Chlorgehalt und spes. Gewicht von Chlorkogasin

Chlorgehalt	spes. Gewicht von Chlorkogasin bei			
	20°	35°	50°	65°
0 %	0,779	0,768	0,758	0,748
7 %	0,815	0,806	0,796	0,785
14 %	0,855	0,845	0,834	0,824
21 %	0,895	0,884	0,875	0,862

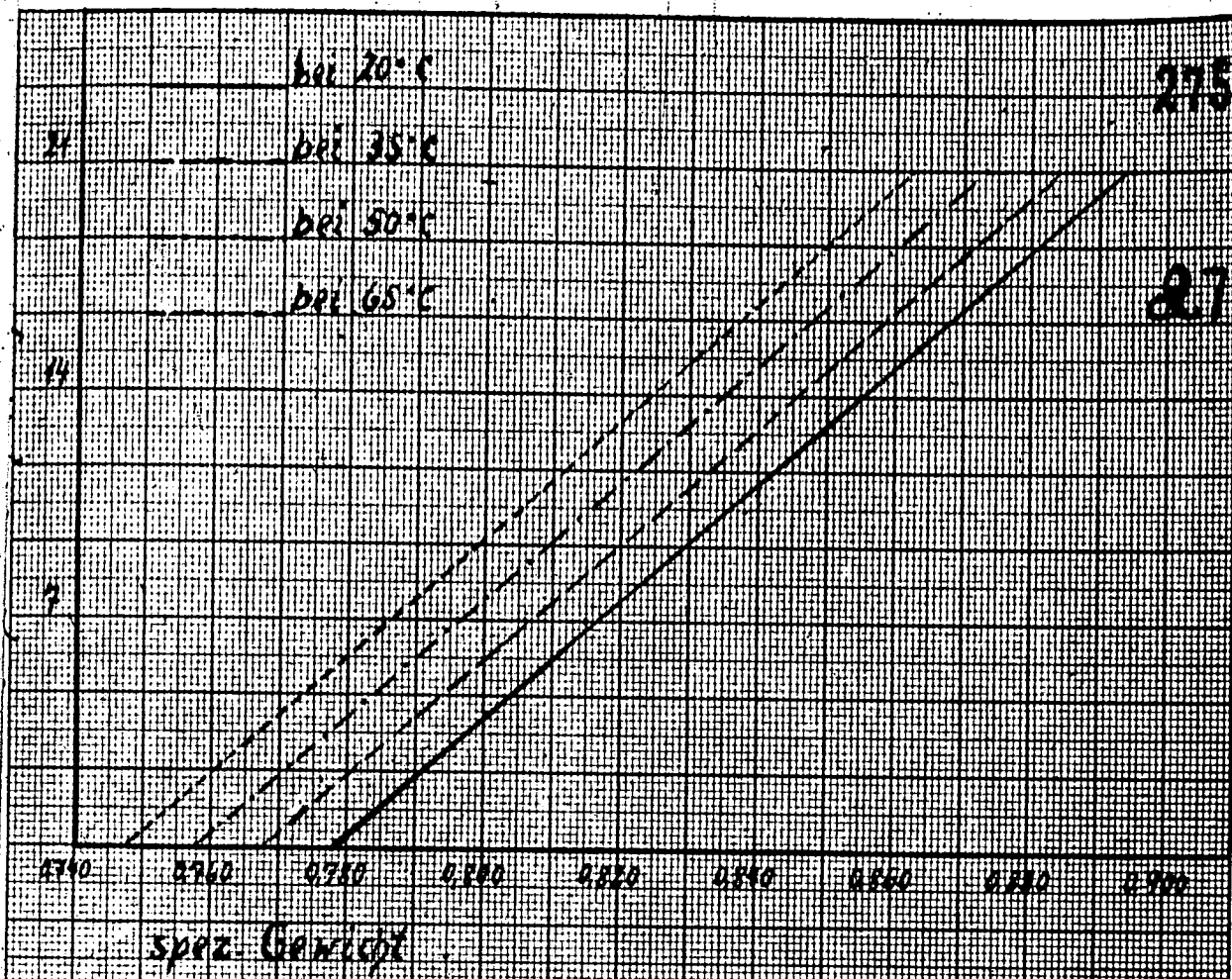


Abb. 1. Beziehung zwischen Chlorgehalt und spez. Gewicht von Chloroform.

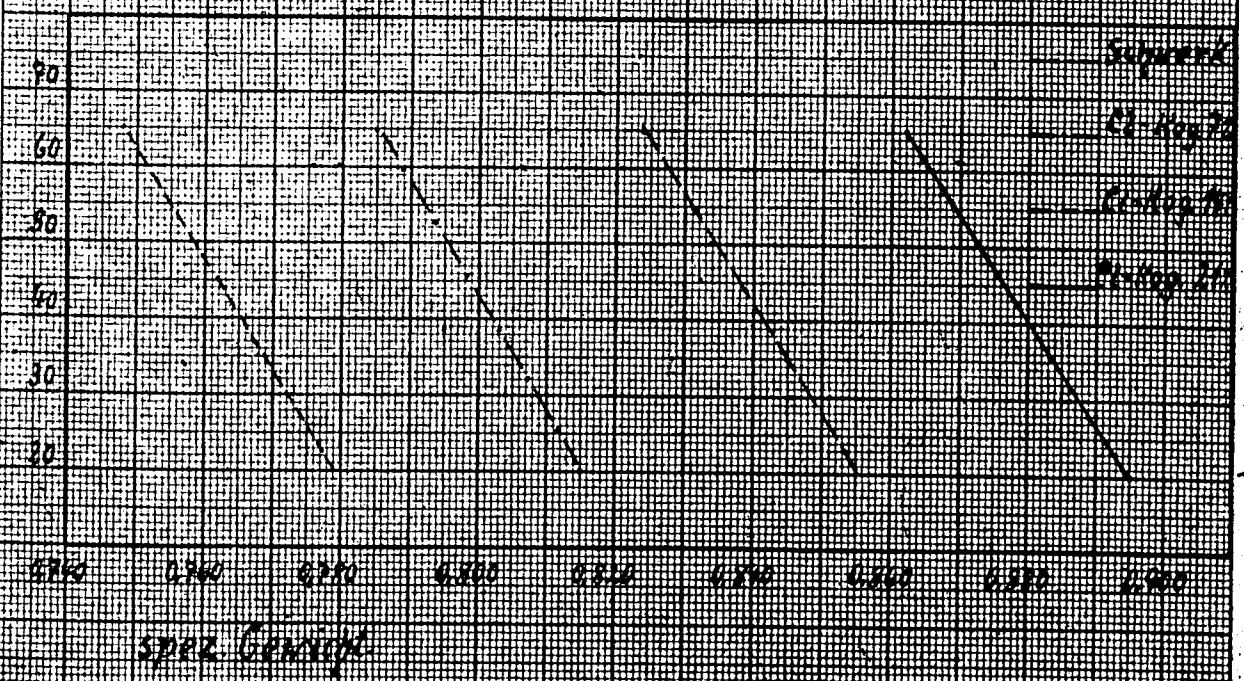


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Dichte von Superheated Steam und Chloroform verschiedenen Chlorgehalten.

Um festzustellen, ob Schwerkogasin und die verschiedenen hoch chlorierten Chlorkogasine den gleichen Temperaturkoeffizienten der Dichte haben, wurde die Dichteänderung von Schwerkogasin und Chlorkogasin mit 7, 14 und 21 % Chlor (bez. auf Schwerkogasin) in Abhängigkeit von der Temperatur versuchsmäßig ermittelt. Zu diesem Zweck wurde das spez. Gewicht bei den Temperaturen 20°, 35°, 50° und 65° mittels Aräometer gemessen.

In Abb. 2 sind die Dichtekurven für die verschiedenen Produkte in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Man erkennt einen parallelen Verlauf, d.h. die Dichteänderung beträgt nach Tafel 5 im Temperaturbereich 20 - 65° je 1° Temperaturunterschied, im Mittel 0,0007, unabhängig davon, ob es sich um Schwerkogasin oder chloriertes Schwerkogasin handelt.

Diese Tatsache ist von großem Vorteil, da es nunmehr möglich ist, den Chlorgehalt von Chlorkogasin durch Bestimmung des spez. Gewichtes auch bei wechselnden Temperaturen genau zu ermitteln, weil die Dichteänderung mit der Temperatur (0,0007 je 1°) unabhängig vom Chlorierungsgrad immer gleich ist.

**Tafel 5: Temperaturabhängigkeit der Dichte von Schwerkogasin und Chlorkogasin verschiedenen Chlorgehaltes**

Chlorgehalt	Dichteänderung in g/ccm /1° im Temperaturbereich		
	20 - 35°	35 - 50°	50 - 65°
0 %	0,00073	0,00067	0,00067
7 %	0,00060	0,00067	0,00073
14 %	0,00067	0,00073	0,00067
21 %	0,00073	0,00073	0,00073

#### 4.) Chlorierung von Schwerkogasin - Gatsch.

Bereits in der VI. Mitteilung wurde über die Vorteile berichtet, die durch Mitverwendung von Gatschfraktionen neben Schwerkogasin hinsichtlich der Verbesserung des Viskositäts-temperaturverhaltens erzielt werden. Nachstehend werden Versuche beschrieben, über den Einfluß der Siedegrenzen der Gatschfraktion ohne und unter Mitverwendung von Schwerkogasin. Des weiteren wurde untersucht, ob durch eine getrennte Chlorierung von Schwerkogasin und Gatsch eine Verbesserung gegenüber einer Mischchlorierung beobachtet werden kann.

##### a) Einfluß der Siedegrenzen der Gatschfraktion.

Der für die vorliegende Untersuchung verwendete Gatsch hatte einen Siedeanfangspunkt von  $327^{\circ}$ , 40 % gingen bis  $364^{\circ}$  über (Siedeanalyse in Tafel 6). Von diesem Gatschprodukt wurden durch Vacuundestillation bei 14 mm Hg-Druck verschieden hoch siedende Destillate gewonnen. Die Fraktionierung erfolgt an einem 30 cm hohen Claisenaufsatz ohne Füllkörper. Die einzelnen Destillate, die bei verschieden hohen Siedetemperaturen abgenommen wurden, sind mit Siedeanalyse und %-Gehalt, bezogen auf angewandten Gatsch, in Tafel 6 aufgeführt.

Tafel 6: Einfluß der Siedegrenzen der Gatschfraktion  
Siedeanalysen der Gatschdestillate

Gatschdestillat		Siedetemperatur in °C bei											
dest. bis C/mm Hg	% bez. Gatsch	Be- ginn	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	9%
Gatsch		327	340	351	356	361	364	+	-	-	-	-	-
218/14	37	284	309	315	322	326	329	333	336	339	344	350	355
221/14	41	285	310	319	327	330	333	335	340	344	349	356	360
226/14	48	284	317	323	328	331	336	339	342	345	351	357	364
235/18	51	299	320	329	332	336	339	343	345	348	354	363	370
Schwer- kogasin	-	284	286	292	295	298	301	303	307	311	317	327	343

Mit diesen Gatschfraktionen wurden nach erfolgter Chlorierung (19 % Cl bez. auf Gatsch) Schmierölnormalansätze durchgeführt. Die gewonnenen Schmieröle sind in Tafel 7 aufgenommen. Der in der Tafel angegebene Siedebereich bezieht sich auf den 5 %- und 90 %-Punkt der Siedeanalyse. Die Schmierölausbeute liegt bei allen Ölen sehr hoch (135 bzw. 138 % bez. auf angew. Gatschdestillat). Das Viskositätstemperaturverhalten zeigt mit steigendem Siedebereich eine nur sehr geringe Verbesserung (von 1,90 auf 1,88). Die Stockpunkte liegen verhältnismäßig hoch, ohne daß sich jedoch eine wesentliche Verschlechterung mit steigender Siedelage der verwendeten Gatschfraktion bemerkbar macht, wenn man von Vers. 235 absieht, der zu einem zäheren Schmieröl mit tieferem Stockpunkt führte. Eine gewisse Parallelität zwischen Stockpunkt und Viskositätspolhöhe ist demnach festzustellen. Mit steigendem Stockpunkt wird die Viskositätspolhöhe verbessert, wobei jedoch in gewissem Sinne

für die hohe Ausbeute, den hohen Stockpunkt und die niedrige Polhöhe die Anwesenheit von freien Gatschbestandteilen im Schmieröl verantwortlich gemacht werden kann, die entsprechend ihrer hohen Siedelage bei der Schmieröledestillation nicht vollständig entfernt werden können und in der Fraßöl-Fraktion verbleiben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine Erhöhung der Gatschdestillatmenge von 41 % auf 51 % bez. auf Gatsch, entsprechend einer Steigerung des 95 %-Destillationspunktes der Gatschfraktion von 360 auf 370°, keine besonderen Vorteile bringt.

**Tafel 7:** Einfluß der Siedegrenzen der Gatschfraktion, Schmieröle aus Chlorgatsch mit 19 % Cl bez. auf Gatsch und Naphthalin

Normalansätze

Vers. Nr.	Gatsch-Destillat bis °C/mmHg	Siedebereich 5-90%	E/50	Vp.	Stockpunkt	Cl	Conradsontest frisch gealt.	Clausbeute % bez. Gatsch
235	218/14	309-350	11,75	1,99	- 5,5	-	0,52 0,67	-
234	221/14	310-356	7,28	1,90	+ 2	-	0,40 0,47	135
236	226/14	317-357	9,10	1,89	0	-	0,38 0,57	138
254	235/18	320-363	9,26	1,88	+ 2	-	0,46 0,57	138

Drei von den besprochenen Gatschfraktionen wurden mit Schwerekogasin (Siedeanalyse in Tafel 6) in Gewichts-Verhältnis 1 : 1 gemischt und dann auf 19 % Cl, bez. auf das Gatsch-Kogasin-Gemisch, chloriert. Die aus diesen Chlorprodukten

erhaltenen Schmieröle sind in Tafel 8 aufgeführt. Naturgemäß ist die Polhöhe durch die Mitverwendung des niedriger siedenden Schwerkogasins von etwa 1,90 auf 2,06 angestiegen. Die Parallelität von Stockpunkt und Polhöhe zeigt sich auch hier wieder; allgemein hat der Stockpunkt eine Verbesserung erfahren. Die Ausbeute ist in den Versuchen 238 und 239 auf 128 % zurückgegangen, nur in Versuch 255 erreicht sie eigenartiger Weise die alte Höhe von 138 %.

**Tafel 8:** Schmieröle aus Schwerkogasin + Gatsch-Fractionen verschiedener Siedegrenzen. Schwerkogasin : Gatsch = 1 : 1, gemischt chloriert, 19 % Cl bez. auf Schwerkogasin-Gatsch Normalansätze

Vers. Nr.	Siedebereich °C		E/50	Vp.	Stockpunkt	Cl	Conradsonstest		Olausbeute % bezogen Schwerkog. - Gatsch
	Schwerkogasin 5 - 90%	Gatsch 5 - 90%					frisch	gealt.	
238	286-327	309-350	10,19	2,06	-9,5	-	0,51	0,57	128
239	286-327	310-356	13,17	2,07	-10,5	-	0,55	0,76	128
255	286-327	320-363	12,51	2,04	-6	0,2	0,50	0,59	138

Die Versuche unter Mitverwendung von Schwerkogasin bestätigen die bereits oben bei der Verwendung der Gatschfraktionen allein gemachte Feststellung, daß eine geringe Erhöhung des Siedepunktes des Gatschdestillates keinen nennenswerten Einfluß auf das Viskositätstemperaturverhalten der Schmieröle ausübt. Die früheren Beobachtungen über die Verbesserung der Polhöhe durch Mitverwendung von Gatschbestandteilen konnten in gleichem Umfange vollauf bestätigt werden.



b) Gemischt-getrennte Chlorierung von Schwerkogasin - Gatsch.

Die bei der Mitverwendung der hochsiedenden Gatschfraktionen beobachtete Verschlechterung des Stockpunktes der synthetischen Schmieröle, die offenbar auf der Anwesenheit nicht umgesetzter freier Gatschbestandteile im Schmieröl beruht, veranlaßte uns, die Frage zu prüfen, ob durch eine getrennte Chlorierung der Bestandteile Kogasin und Gatsch, wobei das niedriger siedende Kogasin niedrig, der höher siedende Gatsch dafür entsprechend stärker chloriert wird, eine Verringerung der freien Gatschbestandteile im Schmieröl und damit eine Verbesserung des Stockpunktes erzielt werden kann.

Vergleichsweise wurden Schwerkogasin und Gatsch zunächst im Gemisch (1 : 1) chloriert auf einen Chlorgehalt von 19,8 %, bez. auf das unchlorierte Gemisch, was im Mittel etwa 1,45 Grammton Chlor je Mol Kogasin - Gatsch entspricht. Dann wurden Schwerkogasin und Gatsch getrennt chloriert, und zwar Schwerkogasin auf 14,8 % Cl (1,0 Cl-Kogasin), Gatsch auf 24,8 % Cl (2,0 Cl-Gatsch), so daß sich nach dem Vermischen der beiden getrennt chlorierten Bestandteile im Verhältnis Kogasin : Gatsch = 1 : 1 der gleiche mittlere Chlorgehalt wie bei obiger Mischchlorierung ergab.

**Tafel 9: Gemischt - Getrennte Chlorierung**

Vers. Nr.	Mischung		% Cl-Gehalt		S-Atom Cl in Cl-Kogasin		Chlorierung	E/50	Vp.	Stockpunkt	Cl	Conradsonfest		Ölabsenke % bez. auf Schwerkog.
	I	II	I	II	I	II						frisch	gealt.	
250	1	1	19,8		1,45		gemischt	8,84	1,97	- 8,5	-	0,52	0,56	122
251	1	1	14,8	24,8	1,0	2,0	getrennt	8,75	2,08	- 10	-	0,47	0,52	119
253	1	1,4	20,7		1,52		gemischt	14,61	2,13	- 10	-	0,65	0,72	128
252	1	1,4	14,8	24,8	1,0	2,0	getrennt	15,78	2,13	- 15	-	0,65	0,78	120

2765

Die Versuche 250 (misch-chloriert) und 251 (getrennt-chloriert) in Tafel 9 führten zu Schmierölen gleicher Viskosität. Die Unterschiede im Stockpunkt sind nur sehr gering,  $-8,5^{\circ}\text{C}$  und  $-10^{\circ}\text{C}$ . Es könnte dies daran liegen, daß das verwandte Schwerkogasin einen verhältnismäßig hohen Siedepunkt aufwies. Dadurch überschneiden sich die beiden Siedeanalysen, wie Tafel 10 zeigt.

Die beiden Komponenten wurden deshalb gemischt und neu fraktioniert. Es wurden nun nach Tafel 10 (Vers. 252/253) zwei Fraktionen mit scharfem Schnitt erhalten in einer allerdings von den Versuchen 250/251 abweichenden mengenmäßigen Zusammensetzung 1 : 1,4.

Tafel 10: Gemischt-getrennte Chlorierung

Siedeanalysen von Schwerkogasin und Gatsch

Vers. Nr.	Produkt	Be-ginn	Siedetemperatur in $^{\circ}\text{C}$ bei										
			5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95%
250/51	Schwerkogasins	281	287	289	292	294	298	303	307	313	320	332	346
250/51	Gatsch	315	-	323	327	330	334	337	341	346	352	360	368
252/53	Schwerkogasins	222	-	282	284	287	290	293	296	300	305	314	321
252/53	Gatsch	270	322	323	326	328	330	336	336	340	344	353	361

Das im Gemisch chlorierte Produkt (Vers. 253) hatte einen Chlorgehalt von 20,7 % Cl bez. auf Kogasin-Gatsch-Gemisch. Bei der getrennten Chlorierung wurden die Kogasin-Komponente auf 14,8 % Cl, entsprechend einem 1,0 Cl-Kogasin, chloriert.

die Gatschkomponente auf 24,8 % Cl, entsprechend einem 2,0 Cl-Kogasin. Die Mischung der beiden Chlorierungsprodukte (Vers. 252) im Verhältnis Kogasin : Gatsch = 1 : 1,4 hatte den gleichen mittleren Chlorgehalt von 20,7 % wie in Versuch 253.

Die aus diesen Chlorprodukten erhaltenen Schmieröle (Vers. 252/253) weisen im Vergleich zu den Ölen 250/251 entsprechend dem höheren Chlorierungsgrad eine höhere Viskosität auf; untereinander weichen sie im Zähigkeitsverhalten etwas voneinander ab. Die Maßnahme der getrennten verschieden hohen Chlorierung der Fraktionen hat zu einer Senkung des Stockpunktes um 5°C (-10° und -15°) geführt. Die Clausbeute liegt jedoch im Falle der Mischchlorierung wesentlich höher (128%) als bei der getrennten Chlorierung (120%). Unterschiede dieser Art sind, wenn auch in geringem Maße (122 % gegen 119 %), bei den Versuchen 250/251 gleichfalls zu beobachten. Vermutlich wird die Ausbeute durch die niedrigere Chlorierung der Kogasin-Komponente so stark gesenkt, daß ein Ausgleich durch den höheren Chlorierungsgrad des Gatsches nicht möglich ist.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g :

Durch Abdestillieren von 41 % vom Gatsch wird ein Produkt erhalten, daß bei Einsatz in der Schmierölsynthese zu Ölen mit besonders gutem Viskositätstemperaturverhalten führt (Vp. 1,9). Eine Steigerung der Destillatmenge auf 51 % bringt keine Vorteile. Die genannte Fraktion siedet zwischen 310° und 356° und liefert im Gemisch mit normalem Schwerkogasin

der Siedelage 286 - 327° Schmieröle mit einer Polhöhe von 2,06.

Der bei Mitverwendung von Gatschbestandteilen beobachtete schlechte Stockpunkt der synthetischen Schmieröle kann verbessert werden, wenn das niedrigsiedende Schwerkogasin niedrig und das hochsiedende Gatschdestillat dafür um so höher chloriert wird.

#### 5.) Schwerkogasin - Naphthalin - Mischchlorierung.

Es sollte festgestellt werden, mit welchem Erfolg die Chlorierung des Schwerkogasins im Gemisch mit Naphthalin durchgeführt werden kann. Schwerkogasin und Naphthalin wurden im gleichen Verhältnis (120 : 125) gemischt, in welchem sie zur Synthese verwendet werden.

Im ersten Versuch (397) wurde die Mischung auf einen Chlorgehalt von 27 %, bezogen auf das Gesamtgemisch, chloriert. Bezogen auf Schwerkogasin allein entspräche dies einen Gehalt von 55 % Chlor. Es war also im Hinblick auf den hohen Chlorierungsgrad zu erwarten, dass das nach der Kondensation erhaltene Schmieröl sehr viskos werden würde. Die Chlorierung erfolgte bei 70° quantitativ.

Nach der Kondensation wurde ein sehr zähes und dunkles Schmieröl erhalten in sehr schlechter Ausbeute (Tafel 11). Die Ausbeute betrug, bezogen auf das eingesetzte Schwerkogasin, nur 58 %. Die Viskositätsmessung ergab 310°E bei 50°. Interessant ist, dass trotz der geringen Ausbeute nur der Anfall an Doppelverbindung sich in gleicher Grössenordnung bewegte, wie bei der Normalsynthese. (41 g / Normalansatz)

Es sind offenbar neben sehr hochviskosen Schmierölprodukten in erheblichem Umfange niedrigsiedende Kondensationsprodukte entstanden, die jedoch nicht näher untersucht wurden.

In einem weiteren Versuch (399 in Tafel 11) wurde die Mischung auf den üblichen Chlorgehalt des Chlorokogasins (20 % bezogen Kogasin) chloriert. Trotz der um mehr als 50 % geringeren Chloraufnahme lag die Ölausbeute in gleicher Höhe (55 % bezogen Kogasin) wie beim Vorversuch. Die Viskosität war entsprechend dem Chlorierungsgrad normal mit 6,17<sup>o</sup>E bei 50°. Die hohe Viskositätshöhe von 2,71 und der erheblich hohe Verkokungsrückstand von 6,0 % gaben neben der geringen Ölausbeute Veranlassung, die Versuche nicht mehr weiter fortzusetzen.

**Tafel 11: Schwerkogasin - Naphthalin - Mischchlorierung**

120 g Schwerkogasin + 125 g Naphthalin

Vers. Nr.	% Chlor bez. auf Gemisch	% Cl bez. auf Schwerkogasin	R/50	Vp.	Stockp.	Conrad-sentest	Ölausbeute % bez. Kogasin
397	27	55	310		+ 3,5		58
399	10,2	20	6,17	2,71	+ 4,5	6,04	55

Zusammenfassung:

Die vorstehende Mitteilung bringt eine zusammenfassende Darstellung der verschiedenen auf dem Gebiete der Chlorierung des Schwerkogasins in den letzten Jahren durchgeführten Versuchsarbeiten, über die bisher noch nicht berichtet worden war. Die Ergebnisse sind folgende:

- 1.) Die äusseren Bedingungen bei der Chlorierung, wie Licht, Temperatur und Chlorierungsgeschwindigkeit üben in dem untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Güte der Schmieröle aus.
- 2.) Der Chlorumsatz lag bei der halbtechnischen Durchführung der Chlorierung höher (99,90 - 99,96 %) als im Laborversuch (99,75 %), was auf die längere Verweilzeit zurückgeführt wurde. Eine Unterbrechung der Chlorierung ist unbedingt zu vermeiden, da der Chlorumsatz nach Abbruch der Kettenreaktion die alte Höhe nicht mehr erreicht.
- 3.) Der Chlorgehalt und das spez. Gewicht des Chlorkogasins sind eine lineare Funktion. Da ausserdem das Chlorkogasin, unabhängig vom Chlorgehalt, den gleichen Temperaturkoeffizienten der Dichte besitzt wie das Schwerkogasin, kann der Chlorierungsgrad während der Chlorierung durch einfache Ermittlung des spez. Gewichts bei jeder Temperatur verfolgt werden.
- 4.) Durch Verwendung von Gatschdestillat (etwa 40 % des Rohgatsch) im Siedebereich 310 - 356 werden bekanntlich Schmieröle mit sehr gutem Viskositätstemperaturverhalten (Polhöhe 1,9) erhalten. Gemische von Gatschdestillat mit

normalem Schwerkogasin ergeben Schmieröle mit einer Polhöhe von 2,06. Die Mitverwendung von hochsiedenden Gatschbestandteilen bewirkt eine Erhöhung des Stockpunktes. Durch getrennte Chlorierung des Kogasins und Gatschs, wobei das niedrigsiedende Kogasin niedriger und der höhersiedende Gatsch entsprechend höher als normal chloriert wird, gelingt es, den Stockpunkt der Schmieröle zu senken.

5.) Die Chlorierung von Schwerkogasin im Gemisch mit Naphthalin führt zu Schmierölen geringer Ausbeute, hohen Verkokungsrückständen und schlechter Viskositätspolhöhe.