

Schmieröl aus Kogasin und Teerdestillationsprodukten

VI. Mitteilung

(Dr. Herbert Kölbel u. Dr. Albert Neusel)

Inhalt:

	Seite
Einleitung	1
1. Schmieröl-Aufarbeitung	1
a) Einfluß der Drosselverbindung auf die Alterungsbeständigkeit	1
b) Nachbehandlung mit Tonsil	2
c) Abänderung der Tonsilbehandlung	3
d) Nachbehandlung mit Silicagel	6
e) Bleichen von teilweise ge cracktem Schmieröl	7
2. Entchlorierung des Kondensationsproduktes	10
a) Nachkondensation mit aktiviertem Aluminium	12
b) Nachkondensation mit Aluminiumchlorid	19
3. Einfluß des Chlorierungsgrades	20
4. Einfluß der Siedegrenzen des Schwerekogasins	24
a) Verwendung von Gatsch zur Schmierölsynthese	35
5. Eisen bei der Schmierölsynthese	38
a) Eisen bei der Chlorierung	38
b) Eisen bei der Kondensation	41
c) Eisen bei der Tonsilbehandlung	42
d) Eisen bei der Destillation	43

	Seite
6. Naphthalin-Reinigung	48
7. Wiederverwendung der Doppelverbindung	56
8. Wiederverwendung von rückgewonnenem Naphthalin	60
9. Thermische Chlorierung und Werkstoffproblem	61
10. Halotechnische Durchführung der Schmierölsynthese	64
a) Chlorierung des Schweregasins	67
b) Kondensation	68
c) Aufarbeitung	77
d) Destillation	80
Zusammenfassung	84

Einleitung

In der V. Mitteilung über die Herstellung von Schmieröl aus Kogasin- und Teerdestillationsprodukten (Bericht Dr. Kölbl Nr. 91 vom 19.9.36) war über eine neue Arbeitsweise berichtet worden, nach der es gelingt, hochalterungsbeständige Schmieröle herzustellen. Einige in Zusammenhang mit den damaligen Versuchen stehende Untersuchungen über die Schmieröl-Aufarbeitung seien der vorliegenden Mitteilung vorangestellt.

1. Schmieröl-Aufarbeitung

a) Einfluß der Doppelverbindung auf die Alterungsbeständigkeit

Die bei der Schmierölkondensation sich bildende Aluminiumchloriddoppelverbindung setzt sich nach Beendigung der Kondensation in einigen Stunden fast vollständig ab. Im allgemeinen wurde das Kondensationsprodukt nach etwa 10 - 12 Stunden von der Doppelverbindung abgedrögt.

Gelegentlich einer größeren Versuchsreihe, bei der u. a. verschiedene Fragen der Aufarbeitungsweise gelöst werden sollten, stellten wir nun fest, daß ein mehrtägiges Stehenlassen des Kondensationsproduktes über der Doppelverbindung sich äußerst ungünstig auf die Alterungsbeständigkeit des erhaltenen Schmieröls auswirkte. In Versuch IV 20 (Tafel 1) hatte das Reaktionsprodukt 8 Tage mit der Doppelverbindung in Berührung gestanden. Wie aus einem Vergleich mit Versuch IV 2 hervorgeht, der aus der gleichen Kondensation stammt und unmittelbar nach Beendigung der Kondensation

aufgearbeitet worden war, nimmt der Verkokungsrückstand nach einer künstlichen Alterung (1,41) gegenüber Versuch IV 2 (0,81) erstensichtlich zu. Während der langen Berührungsdauer mit der Doppelverbindung müssen offenbar aus dieser unerwünschte Bestandteile in das Schmieröl übergegangen sein.

Tafel 1: Einfluß von Doppelverbindung und Aufarbeitungsweise

Vers.Nr.	Aufarbeitung	E ₅₀₀	% Cl	Conradsontest	
				frisch	gealtert
IV 2	Al + Tonsil	12,8	0,32	0,71	0,81
IV 2 o	wie IV 2, jedoch 8 Tage über Doppelverbindung	13,4	0,32	0,67	1,41
IV 2 a	nur Tonsil	13,9	0,28	0,70	0,81

Sofern bezüglich Herstellung der Schmieröle keine näheren Angaben gemacht sind, sind die in der vorliegenden Arbeit aufgeführten Schmieröle in bekannter Weise aus 1,3 bzw. 1,5 Cl-Kogadin, Reinnaphthalin und Schwerbenzin unter Verwendung von aktiviertem Aluminium als Katalysator hergestellt worden. (1,8 g Al bez. auf 120 Schwerekogadin).

b) Nachbehandlung mit Tonsil.

Bereits in Mitteilung V (S. 4) ist Grund des Ergebnisses von Versuch M.175 die Vermutung ausgesprochen worden, daß

eine Erhitzung des Kondensationsproduktes unter Rückfluß mit Tonsil die Aluminium-Nachkondensation unter Rückfluß ersetzen kann. Versuch IV 2 a in Tafel 1 bestätigt die damalige Beobachtung vollkommen. Das genannte Schmieröl stammt, ebenso wie IV 2 und IV 2 c (Tafel 1), aus einer halbtechnisch durchgeführten Kondensation. Während die Probe IV 2 noch in der bisher üblichen Weise (erst Al, dann Tonsil-Erhitzung) aufgearbeitet wurde, wurde IV 2a nur mit Tonsil behandelt. Die beiden Öle stimmen bezüglich Verkokungsrickstand und Alterungsbeständigkeit vollkommen überein. Wir haben deshalb in weiteren Verlauf unserer Untersuchungen auf eine Nachbehandlung mit Al verzichtet. Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß der Nachbehandlung mit aktiviertem Aluminium unter Rückfluß eine entchlörrende Wirkung nicht zukommt, wie die in Tafel 1 aufgeführten Cl-Gehalte erkennen lassen.

c) Abänderung der Tonsilbehandlung.

Die Nachbehandlung des Schmierölkondensationsproduktes mit Tonsil erfolgt bei den Kleinversuchen in der Weise, das mit 2 % Tonsil (bezogen auf benzinisches Gesamtprodukt, unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht wird. Anschließend wird das Produkt zur weiteren Reinigung durch ein Tonsilkissen (2 % wie oben) filtriert.

Da bei der halbtechnischen Durchführung des Verfahrens bei Verwendung von Filterpressen die Anwendung des Tonsilkissens rein apparativ nicht möglich war, haben wir die Rück-

flußnachbehandlung in Gegenwart der gesamten sonst verwendeten Tonsilmenge (4 % bezogen auf benzin. Gesamtprodukt) vorgenommen. Wir haben dabei festgestellt, wie aus einem Vergleich der Versuche XIV 2 und XIV 2a in Tafel 2 hervorgeht, daß diese Variation der Aufarbeitungsweise die Schmieröleigenschaften hinsichtlich Verkokungsneigung und Alterungs-

Tafel 2: Abänderung der Tonsil-Nachbehandlung.

Vers.Nr.	Tonsil-Nachbehandlung	E 500	Vp.	Conradsontest	
				frisch	gealtert
XIV 2	2% Rückfl. 2% Tonsil-Kissen	12,25	2,13	0,65	0,76
XIV 2a	4% " —	11,40	2,13	0,64	0,74
XIV 2b	6% " —	11,20	2,13	0,60	0,72
V 2	2% " 2% Tonsil-Kissen	8,65	2,19	0,62	0,66
V 2a	2% " zweimal —	8,66	2,20	0,70	0,75
VII 3	2% " 2% Tonsil-Kissen	9,86	2,29	0,62	0,65
VII 4	Schmierrückstand, 4% Tonsil bez. verd. Lsgg., 200°, 1 Std.	8,99	2,17	0,54	0,63

beständigkeit nicht verändert. Interessant ist der Hinweis, daß durch die Anwendung einer größeren Tonsilmenge von 6 % (Vers. XIV 2b in Tafel 2) keine Verbesserung des Schmieröles bewirkt wird.

Eine weitere Variation, an Stelle des Tonsilkissens eine abermalige Behandlung mit der gleichen Tonsilmenge (2 %)

unter Rückfluß vorzunehmen, bietet gleichfalls keine Vorteile. Auf Grund des allerdings einmaligen Versuchs V 2a in Tafel 2 scheint sie sich eher nachteilig auszuwirken (vgl. Vers. V 2).

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde die Tonsilnachbehandlung stets in der verdünnten schwerbenzin-naphthalinhaltigen Schmieröllösung vorgenommen. Es ist aber auch denkbar, zunächst die leichtsiedenden Bestandteile (Schwerbenzin u. Naphthalin) durch Destillation abzutrennen und die Tonsil-Nachbehandlung am Schmierölrückstand vorzunehmen. Vor- und Nachteile dieser Arbeitsweise sollen im Anschluß an das Ergebnis dieser Vergleichsversuche besprochen werden.

Versuch VII 3 (Tafel 2) wurde in der bisher üblichen Weise durch Rückflußerhitzen mit 2 % Tonsil und anschließendes Filtrieren über 2 % Tonsil aufgearbeitet. Im Vergleichsversuch VII 4 wurden die leichtsiedenden Bestandteile des Reaktionsproduktes zunächst in Vacuum bei 15 mm Hg bis 200° abdestilliert, und der Schmierölrückstand mit der üblichen Tonsilmenge (4 % bez. auf benzinhaltige verdünnte Lösung = etwa 11 % bezogen auf Schmieröl) bei 200° unter Röhren in CO₂-Atmosphäre 1 Stunde behandelt.

Wie aus dem Vergleich der beiden Versuche VII 3 und VII 4 in Tafel 2 hervorgeht, kann die Tonsilnachbehandlung auch am Schmierölrückstand mit gleichem Erfolg vorgenommen werden wie in der verdünnten Lösung. Unterschiede hinsichtlich Verkokungsrückstand bzw. Alterungsbedürftigkeit sind gegenüber dem Arbeiten in verdünnter Lösung nicht festzustellen.

Die bisher übliche Arbeitsweise (Nachbehandlung in verdünnter Lösung) bietet, insbesondere für die Labor-Versuche, insofern Vorteile, als die Filtriergeschwindigkeit der verdünnten Schmieröllösung größer ist, und dadurch die Aufarbeitung des Schmieröles schneller vor sich geht. Zudem ist der relative Raffinationsverlust, worunter das Zurückbleiben von brauchbaren Schmierölanteilen in der Bleicherde zu verstehen sei, beim Arbeiten in verdünnter Lösung verhältnismäßig gering, so daß der ermittelte Raffinationsverlust ziemlich genau dem Anteil an nicht brauchbaren Schmierölbestandteilen entspricht, die durch die Bleicherdebehandlung entfernt werden sollen. Anders verhält es sich, wenn man den Schmierölrückstand der Bleicherdebehandlung unterzieht. Es bleibt hierbei stets ein beträchtlicher Teil des Schmieröls im Tonsil zurück, so daß der Raffinationsverlust u.U. 10 % und mehr betrug.

Nachteile der Arbeitsweise in verdünnter Lösung treten im großtechnischen Betrieb insofern auf, als die großen Flüssigkeitsmengen wärmewirtschaftlich als Ballast wirken. Hier wird es vorteilhaft sein, die leichtsiedenden Anteile zuvor durch Destillation abzutrennen und die Tonsil-Nachbehandlung am Schmierölrückstand vorzunehmen. Die oben besprochenen, in Laborversuchen festgestellten hohen Raffinationsverluste lassen sich vielleicht weitgehend vermeiden, wenn man zur Rückgewinnung der im Tonsil verbliebenen Schmierölanteile hydraulische Pressen verwendet.

d) Nachbehandlung mit Silicagel.

Bei der Nachbehandlung des Kondensationsproduktes mit-

Tonsil zum Zwecke der Herstellung alterungsbeständiger Schmieröle handelt es sich offenbar um einen katalytischen Vorgang, der sich in Gegenwart der oberflächenaktiven Bleicherde abspielt. Es wäre nun denkbar, daß unter dieser Annahme andere oberflächenaktive Körper das Tonsil ersetzen könnten.

Wir haben in einem kurzen orientierenden Versuch feststellen können, daß dem Silicagel für diesen Zweck eine gleiche Wirksamkeit zukommt, wie der Bleicherde. Die Nachbehandlung mit Silicagel (4 %) wurde in der verdünnten Lösung unter Rückfluß vorgenommen. Da dem Silicagel eine bleichende Wirkung fehlt, mußte noch bei etwa 80° eine Bleichrödebehandlung angeschlossen werden. Die Verkokungsrückstände vor und nach einer künstlichen Alterung betragen bei Nachbehandlung mit Tonsil (Vers. VII 3) 0,62 und 0,65, bei Nachbehandlung mit Silicagel (Vers. VII 5) 0,60 und 0,65.

c) Bleichen von teilweise gekracktem Schmieröl.

Bei der Durchführung halbertechnischer Versuche, auf die an anderer Stelle noch näher eingegangen wird, wurde die Feststellung gemacht, daß neben einer geringen Zunahme des Verkokungsrückstandes die Alterungsbeständigkeit der Schmieröle ganz beträchtlich abnimmt, wenn die Gewinnung des Schmierölrückstandes durch Abdestillieren der leichtsiedenden Bestandteile in eisernen Gefäßen erfolgt. Das Eisen übt, wie später noch näher ausgeführt wird, bereits bei Temperaturen von wenig oberhalb 200° auf das Schmieröl eine teilweise spaltende Wirkung aus. Die entstehenden

Spaltprodukte geben nach einer künstlichen Alterung Veranlassung zu der hohen Verkokungsneigung. Wir haben versucht, durch eine übermäßige Bleicherdebehandlung diese Spaltprodukte aus dem Schmieröl zu entfernen, um dadurch Verkokungsneigung und Alterungsbeständigkeit zu verbessern. Die Bleicherdebehandlung wurde mit 2% Tonsil bei 80° bzw. 200° unter Rühren (1/2 Stde) vorgenommen.

Tafel 3: Bleichen von teilweise geackertes Schmieröl.
2% Tonsil bez. auf Schmieröl.

Vers. Nr.	Bleichtemperatur	K ₅₀₀	Conradsonstest	
			frisch	gealtert
XIII	—	15,8	0,91	1,55
XIII A	80	15,8	0,77	0,91
XIII B	200		0,76	0,91

In Tafel 3 sind die Ergebnisse dieser Versuche wiedergegeben. Die Tafel zeigt, daß man mit gutem Erfolg ein zuvor schlechtes Öl (XIII) von geringer Alterungsbeständigkeit durch eine Bleicherdebehandlung weitgehend verbessern kann. Unabhängig von der Temperatur der Bleicherdebehandlung wird der Verkokungsrückstand von 0,91 des Frischöls (XIII) auf 0,77 (XIII A u. B) herabgesetzt und entspricht so in der Größenordnung dem Verkokungsrückstand (0,73) eines in Glas

gefaßten schonend destillierten Schmieröl-Rückstandes aus der gleichen Kondensation und Aufarbeitung. Bemerkenswert sind die Unterschiede in Verkokungsrückstand nach einer künstlichen Alterung (1,95 des vor und 0,91 des nach der Tonsil-Behandlung gealterten Öles). Der Conradsontest des gealterten, vor der Alterung mit Bleicherde behandelten Öles (0,91) entspricht ebenfalls dem eines schonend destillierten Öles gleicher Herstellung nach der Alterung (0,86).

Man sieht also, daß es grundsätzlich möglich ist, ein durch Destillation in Eisengefaßen in seinen Eigenschaften verschlechtertes Öl durch eine anschließende Bleicherdebehandlung wieder zu verbessern und zwar zu einer Ölte, die der eines schonend destillierten Öles gleicher Herstellung gleichkommt.

Wie die Tafel 2 weiterhin erkennen läßt, ist die Viskosität des Schmieröles durch die Bleicherdebehandlung nicht verändert worden. Die Raffinationsverluste liegen bei Anwendung von 2 % Tonsil in der Größenordnung von 6 - 7 %. Wie schon in Abschnitt d) erwähnt wurde, sind die relativ hohen Verluste allein dadurch bedingt, daß es nicht gelingt, die letzten bräunlichen Schmierölbestandteile aus der Bleicherde durch einfaches Abpressen zu entfernen.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen es im Zusammenhang mit den in Abschnitt d) gemachten Beobachtungen als unbedingt vorteilhaft erscheinen, die Bleicherdenachbehandlung zur Erzielung der Alterungsbeständigkeit erst nach der Destillation am Schmierölrückstand vorzunehmen. Es würde auf diese

Weise gelingen, gleichzeitig die durch die Destillation u.ä. bedingten Verschlechterungen des Schmieröles wieder rückgängig zu machen.

Zusammenfassung.

Langeres Stehen des Kondensationsproduktes über der Doppelverbindung ist zu vermeiden. Tensilmittelbehandlung ersetzt Nachbehandlung mit aktiv. Aluminium unter Rückfluß zur Herstellung alterungsbeständiger Schmieröle. Nachbehandlung mit Fonsil bei 200° auch an Schmierölrückstand möglich. Verbesserung schwach gekrauter Öle durch Bleicherdebehandlung. Silicaegel eignet sich in gleicher Weise wie Fonsil zur Herstellung alterungsbeständiger Öle.

2. Entchlorierung des Kondensationsproduktes.

Im allgemeinen führt die Schmierölkondensation in Gegenwart von aktiviertem Aluminium zu weitgehend chlorfreien Produkten. Trägt man durch Wahl einer genügend hohen Reaktions-temperatur (90° hat sich als ausreichend erwiesen) für eine heftige Reaktionswelle Sorge, so ist normalerweise mit einem entchlorierten Kondensationsprodukt zu rechnen. In einem solchen Falle ist die Chlorwasserstoffentwicklung meist schon nach etwa 2 Stunden beendet.

Bisweilen treten jedoch bei der Kondensation Schwierigkeiten auf. Sie sind gekennzeichnet durch eine langsamere, über

einen längeren Zeitraum sich erstreckender Chlorwasserstoffentwicklung. Auch nach längerer Versuchsdauer ist dann eine Entchlorierung nicht zu erzielen. Vermutlich sind diese Störungen im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß der Aluminokatalysator bei der Aktivierung mit Quecksilber nicht immer den gleichen Aktivitätsgrad erreicht.

Bei der großtechnischen Durchführung des Verfahrens u. U. mit Schwierigkeiten dieser Art gerechnet werden muß, ist die Lösung des Problems der Entchlorierung des Kondensationsproduktes von großer Bedeutung.

Wie aus Mitteilung V hervorgeht, und wie eingangs dieser Arbeit bereits erwähnt wurde, kommt der Nachbehandlung des salzsäuren Kondensationsproduktes durch Erhitzen mit aktiv. Aluminium unter Rückfluß eine entchlorierende Wirkung nicht zu. Empfohlen ist aus früheren Arbeiten bekannt, daß eine an die Hauptkondensation unmittelbar angeschlossene Nachkondensation mit aktiviertem Aluminium bei gleicher oder wenig erhöhter Temperatur eine Entchlorierung ermöglicht.

Man kann sich die unterschiedliche Wirkungsweise wohl wie folgt erklären: Im ersten Falle ist der Katalysator der Hauptreaktion, die Doppelverbindung, abgetrennt worden. Die geringe Salzsäurekonzentration des Kondensationsproduktes reicht aber nicht aus, das aktiv. Aluminium in Reaktion treten zu lassen. Im zweiten Falle ist die Doppelverbindung zugegen, die den frisch zugefügten Katalysator anregt.

Ein Nachteil dieser Arbeitsweise (Nachkondensation) ist jedoch die geringe bzw. schlechte Alterungsbeständigkeit

der erhaltenen Schmieröle (vgl. Mitteilung V). Es war dies der Grund, weshalb wir von einer Nachkondensation des Kondensationsproduktes bisher grundsätzlich Abstand genommen haben. Wir konnten dies um so eher, als die mit aktiv. Aluminium kondensierten Schmieröle, wie eingangs erwähnt, im allgemeinen weitgehend chlorfrei sind.

Da jedoch in letzter Zeit, insbesondere bei der halbtechnischen Durchführung des Verfahrens, bei der Schmierölkondensation bisweilen Schwierigkeiten auftraten derart, daß das Kondensationsprodukt nach Beendigung der Reaktion immer noch geringe Mengen Chlor (0,3 - 0,5 %) aufwies, sahen wir uns gezwungen, die Nachkondensation wieder aufzugreifen.

A) Nachkondensation mit aktiviertem Aluminium.

In Tafel 4 ist das bisher vorliegende Versuchsmaterial zusammengefaßt worden. Für jeden Versuch sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schmieröls vor und nach der Nachkondensation angegeben. Das nachkondensierte Produkt steht stets an zweiter Stelle. Da die Proben gleicher Versuchs-Nr. stets aus der gleichen Hauptkondensation stammen, ist der Einfluß der Nachkondensation also einwandfrei festzustellen.

Bei der Besprechung der Ergebnisse kann man zunächst die Versuche V, VI und VI LK herausgreifen. V und VI sind im halbtechnischen Maßstab kondensiert worden, während VI LK die zu VI gehörende Labor-Kondensation darstellt. Diese

Tafel 4: Entchlorierung durch Nachkondensation mit aktiv. Aluminium.

Nr.	Naphthalin	Hauptkondensat.			Nachkondensat.			Viscosität%			Conradson test		
		gal/120g	Temp	DaUER	gal/120g	Temp	DaUER	20°	50°	Vp.	%Cl	frisch	gealt.
I	resin	2,2	90°	5 $\frac{3}{4}$	0,85	120°	2	57,0	9,06	2,20	0,16	0,66	0,86
					0,68	114°	1 $\frac{3}{4}$	53,3	8,65	2,19	0,17	0,62	0,66
ILK	"	2,2	90°	4	0,68	114°	1 $\frac{3}{4}$	51,4	8,35	2,23	0,12	0,53	0,62
					0,60	110°	1 $\frac{3}{4}$	58,2	9,14	2,23	0,11	0,55	0,62
145a	"	1,8	90°	4	0,60	110°	1 $\frac{3}{4}$	62,5	9,72	2,21	0,16	0,48	0,53
					0,60	110°	1 $\frac{3}{4}$	60,1	9,47	2,19	0,14	0,55	0,55
b	"	1,8	90°	5	1,0	125°	3	83,6	12,21	2,18	0,12	0,52	0,58
					1,0	125°	3	77,5	11,49	2,19	0,10	0,65	0,74
II	rohger.	2,2	90°	4	0,6	120°	2	87,2	12,48	2,23	—	0,65	0,75
					0,6	120°	2	87,2	12,61	2,19	—	0,81	0,89
III	"	2,2	90°	4	0,6	120°	2	113,0	15,30	2,21	0,25	0,81	0,92
					0,6	120°	2	97,2	13,64	2,20	—	0,83	0,90
1183a	"	1,8	65-70°	3 $\frac{3}{4}$	0,6	90°	2	76,2	11,39	2,19	0,28	0,53	0,77
					0,6	90°	2	56,9	9,03	2,22	—	0,52	0,70
b	"	2,2	100°	4	0,6	126°	3	56,0	9,15	2,12	0,25	0,60	0,87
					0,6	126°	3	50,2	8,30	2,17	—	0,58	0,68
IV	"	1,8	80°	10	0,6	125°	4 $\frac{1}{2}$	191,6	22,19	2,32	1,12	0,70	1,65
					0,6	125°	4 $\frac{1}{2}$	142,1	17,83	2,28	0,16	0,70	1,27
1133b	"	1,8	70-90°	5	0,6	125°	6 $\frac{1}{4}$	70,7	10,87	2,12	0,19	0,51	0,77
					0,6	125°	6 $\frac{1}{4}$	60,8	9,65	2,15	0,03	0,64	1,50
1184a	resin	3,6	60-80°	6	0,6	100°	2	53,0	8,66	2,17	—	0,53	0,57
					0,6	100°	2	52,0	8,51	2,18	—	0,80	1,25

wurde mit dem gleichen Ausgangsprodukt unter den gleichen Bedingungen wie der Großversuch durchgeführt. Die Chlorgehalte der genannten Versuche liegen mit weniger als 0,2 % innerhalb der für Schmieröle zulässigen Grenzen. Aus der Tatsache, daß die Chlorgehalte nach der Nachkondensation keine Veränderung erfahren haben, kann man schließen, daß aus solchen bereits weitgehend durchkondensierten Ölen die letzten Spuren Chlor nur recht schwer zu entfernen sind. Insgesamt betrachtet, haben sich Verkokungsrückstand, Alterungsbeständigkeit und Viskosität nach der Nachkondensation nicht geändert. Bei Versuch M 145 wurden bezüglich des Chlorgehaltes die gleichen Beobachtungen gemacht. Hier hat sich die Nachkondensation jedoch nachteilig auf die Eigenschaften des Schmieröls ausgewirkt. Die Viskosität ist bei 50° um 0,7 °E gesunken, der Verkokungsrückstand ist sowohl vor wie auch nach der Alterung jeweils um etwa 0,14 angestiegen. In der gleichen Größenordnung liegt das Ansteigen des Verkokungsrückstandes auch bei Versuch XIII K. Dagegen ist die Viskosität hier die gleiche geblieben.

Bei diesem Versuch und bei einigen weiteren in Tafel 4 wurde von einer zeitraubenden quantitativen Chlor-Bestimmung Abstand genommen, nachdem sich gezeigt hatte, daß der qualitative Chlor-Nachweis mit der Kupferdrahtprobe bei einiger Übung sich auch quantitativ auswerten läßt. Chlorgehalte unter 0,2 %, die sich in den für Schmieröle zulässigen Grenzen bewegen, sind qualitativ mit dem Kupferdraht nicht mehr festzustellen. 0,2 % Chlor sind schon nachweisbar. Es gelingt mit einiger Übung aus der Intensität

der Flammenfärbung den Chlorgehalt ziemlich genau anzugeben. In Tafel 4 bedeutet ein Minuszeichen, daß Chlor qualitativ nicht mehr festzustellen war, der Chlorgehalt demgemäß unter 0,2 % liegen muß. Mit dem Zeichen ~ versetzte Zahlen stellen geschätzte Werte dar.

In den 3 nächsten Versuchen XII, M 188 und XI enthielt das Schmieröl nach der Hauptkondensation noch geringe, qualitativ nachweisbare Mengen Chlor in der Größenordnung 0,2 bis 0,3 %. Hier hat sich die Nachkondensation zum Zwecke der Entchlorigung erfolgreich erwiesen. Chlor war nun in keinem Falle mehr nachzuweisen. Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit sind unverändert geblieben. Dagegen ist in allen 3 Versuchen die Viskosität nach der Nachkondensation zurückgegangen, in XII von 15,3 auf 13,6, in M 188 von 11,4 auf 9,0 und in XI von 9,15 auf 8,30 E bei 50°. Mit Ausnahme von VI und XII LK zeigen übrigens sämtliche Öle in Tafel 4 nach der Nachkondensation in mehr oder weniger starkem Maße eine Abnahme der Viskosität.

Eine Cracking des Kondensationsproduktes ist als Erklärung wohl nicht heranzuziehen, da dann das nachkondensierte Öl unzulässig eine so gute Alterungsbeständigkeit aufweisen könnte. Es wäre eher zu überlegen, ob nicht unter dem Einfluß des Katalysators eine molekulare Umlagerung, beispielsweise eine Verschiebung der paraffinischen Seitenkette am Naphthalinring, erfolgt sein kann. Es wäre sehr gut denkbar, daß sich eine solche Änderung der Struktur des

Schmierölmoleküle auch auf das Zähigkeitsverhalten auswirkt.

Versuch IX hatte infolge einer schlecht verlaufenen Kondensation, was vermutlich auf die Anwesenheit von Feuchtigkeit (Kühler der Stopfbüchse war undicht) zurückzuführen war, zu einem Schmieröl geführt, das noch über 1 % Chlor enthielt. Wie häufig beobachtet werden konnte, zeigen solche unvollständig kondensierten Schmieröle mit hohem Chlorgehalt eine sehr schlechte Alterungsbeständigkeit (s. Tafel 4). In einem solchen Falle bewirkt die Nachkondensation nicht nur eine weitgehende Entchlorierung, sondern auch eine geringe Verbesserung der Alterungsbeständigkeit. Hinzuweisen ist bei diesem Versuch noch auf die erhebliche Abnahme der Viskosität nach der Nachkondensation von 22,19 Z auf 17,63 bei 50°.

Am ungünstigsten wirkte sich die Nachkondensation auf Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit in Versuch M 139 aus. Dieser Versuch wurde in der früher üblichen Weise durchgeführt. An eine 5-stündige Hauptkondensation schloß sich noch eine Nachkondensation von etwa 6 Stunden Dauer an. Der Verkokungsrückstand des nachkondensierten Öles erreicht nach der Alterung den ungewöhnlich hohen Wert von 1,50.

In Tafel 4 sind für jeden Versuch die äußeren Versuchsbedingungen wie Katalysatormenge, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer aufgenommen. Der Vollständigkeit wegen

ist auch noch der Naphthalinreinheitsgrad angegeben worden, obwohl er, ebenso wie der Chlorierungsgrad des Schwefelkohlenstoffs (1,3 bzw. 1,5 Cl-Kog.) auf die hier zu betrachtenden Beziehungen zwischen Nachkondensation und Alterungsbeständigkeit keinen Einfluß hat. Katalysatormenge, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer der Hauptkondensation stimmen für die meisten Versuche innerhalb gewisser Grenzen überein. Sie können also zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens der Öle nach der Nachkondensation nicht herangezogen werden.

Jedoch scheinen die wechselnden Versuchsbedingungen bei der Nachkondensation, und hierbei besonders die Dauer der Nachkondensation, eine Deutung zuzulassen. Wenn man unter diesem Gesichtspunkt die in Tafel 4 aufgeführten Öle betrachtet, kann man folgende Feststellung machen:

Dehnt man die Dauer der Nachkondensation nicht über 2 Stunden aus, so erhält man Schmieröle, die sich hinsichtlich Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit kaum oder nur unwesentlich von dem nicht nachkondensierten Vergleichsöl unterscheiden. (Vers. V, VI, VI LK, XII, M 188). Eine Ausnahme bildet lediglich Versuch XII LK. Die überaus geringe Alterungsbeständigkeit von Öl M 139 a ist offenbar allein auf die auf 6 Stunden ausgedehnte Nachkondensation zurückzuführen.

Dieser Befund steht in Einklang mit unserer bereits früher geäußerten Anschauung, daß die geringe Alterungsbeständigkeit der Öle nach der Nachkondensation darauf zurückzuführen

führen ist, daß bei der mehrstündigen Nachkondensation eine teilweise Spaltung des Schmieröls eintritt. Wertvoll ist nun die Feststellung, daß man diese Spaltreaktion weitgehend hintanhaltend kann, wenn man die Dauer der Nachkondensation abkürzt.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß man auch bei noch kürzerer Reaktionsdauer von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde durch Nachkondensation eine Entchlorierung erzielen kann, wie aus einigen in allerletzter Zeit gemachten Versuchen hervorgeht, die aber in der Tafel 4 noch nicht aufgenommen worden sind.

Ob die Höhe der Reaktionstemperatur bei der Nachkondensation auch einen Einfluß auf das Alterungsverhalten der Öle ausübt, ist im Augenblick noch nicht zu entscheiden. Nach unseren bisherigen Erfahrungen kann die Nachkondensation bei Temperaturen um 120° mit gleichem Erfolg wie bei 110° durchgeführt werden, ohne daß sich die höhere Temperatur nachteilig auswirkt.

Zum Schluß sei noch Versuch M 184 in Tafel 4 erwähnt, bei dem zur Hauptkondensation die doppelte Katalysatormenge verwendet wurde. Die trotz der nur 2-stündigen Nachkondensation geringe Alterungsbeständigkeit des nachkondensierten Öles M 184 b ist allein auf die Anwesenheit der großen Katalysatormenge zurückzuführen.

b) Nachkondensation mit Aluminiumchlorid.

In einigen orientierenden Versuchen ist noch eine Entchlorierung durch Nachkondensation mit Aluminiumchlorid untersucht worden. Das Kondensationsprodukt wurde nach Beendigung der Hauptkondensation von der Doppelverbindung abgezogen und dann anschließend mit 1 g Aluminiumchlorid bei 60 bzw. 100° in gewohnter Weise unter Röhren zur Nachkondensation angesetzt.

Tafel 5: Nachkondensation mit Aluminiumchlorid (1 g AlCl₃).

Vers. Nr.	Tempo	Dauer Std.	Viscosität ^{°E}		Vp.	%Cl	Conradsontest	
			20°	50°			frisch	gealtert
III 4	—	—	81,9	12,08	2,14	0,13	0,54	0,63
III 5 a	60°	2	—	—	—	0,06	0,48	0,66
b	100°	2	—	—	—	0,14	0,53	0,62
IV 2	—	—	90,7	12,84	2,23	0,32	0,71	0,81
IV 2 b	60°	2	—	—	—	0,32	0,60	0,94

In Tafel 5 ist das Ergebnis dieser Versuche mit Aluminiumchlorid wiedergegeben. Das Kondensationsprodukt hatte nach der Hauptkondensation (III 4) nur noch 0,13 % Chlor. Während

nach einer Nachkondensation mit $AlCl_3$ bei 100° (III 5b) keine Veränderung des Chlorgehaltes festzustellen war, war der Chlorgehalt nach einer $AlCl_3$ Behandlung bei 60° auf 0,06 % zurückgegangen.

Das vorliegende Ergebnis konnte jedoch in einem weiteren Versuche (IV 2 u. IV 2b in Tafel 5) nicht bestätigt werden.

Zusammenfassung.

Eine Entchlorierung des Kondensationsproduktes durch Nachkondensation mit aktiviertem Aluminium erweist sich bei Chlorgehalten über 0,2 % als erfolgreich. Es ist vorteilhaft im Hinblick auf die Alterungsbeständigkeit der Öle die Nachkondensation nicht über 2 Stunden auszudehnen; neuere Versuche haben gezeigt, daß eine Reaktionsdauer von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde bereits ausreichend ist. Nachteilig ist, daß die Nachkondensation fast stets mit einer teils geringen, teils erheblichen Abnahme der Viskosität verbunden ist.

3. Einfluß des Chlorierungsgrades.

Der Einfluß des Chlorierungsgrades des Schwefelkiesins ist bereits in früheren Arbeiten untersucht worden. Es erschien jedoch interessant, die damaligen Versuche unter dem neuen Gesichtspunkt der Alterungsbeständigkeit und unter Verwendung von aktiviertem Aluminium als Kondensations-Kataly-

sator in einer kurzen Versuchsreihe zu wiederholen.

Chloriert wurde die übliche Schwerekogasinfraktion 280 - 320°. Die in Tafel 6 gemachten Angaben über g-Atom je Mol Kogasin beziehen sich auf ein mittleres Molekulargewicht von 240 (C_{17} Kp. 3039). Um die Ergebnisse der einzelnen Versuche vergleichbar zu gestalten, wurde unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet. Die Katalysatormenge betrug 1,8 g aktiviertes Aluminium bezogen auf den Normalansatz von 120 g Schwerekogasin. Die Anfangstemperatur für die Kondensation lag bei 90°; lediglich Versuch 162 in Tafel 6 wurde zwecks Erzielung einer größeren Viskosität bei tieferer Temperatur (70°) kondensiert. Die Versuchsdauer betrug etwa 5 Stunden, bei Versuch 162 8 Stunden. Von einer Nachkondensation wurde in allen Fällen Abstand genommen, da die Kondensation mit Ausnahme von Versuch 162 zu praktisch chlorfreien Schmierölen führte.

Tafel 6: Einfluß des Chlorierungsgrades.

Vers. Nr.	g-Atom Cl auf Mol Kog.	% Cl bez. Kog.	d 20 Cl-Kog.	B/50°	vp.	Cl	Conradsentest frisch	genlt.	% Schmieröl bez. auf Kogasin
M 155	1,1	16,3	0,880	6,78	2,27	0,07	0,37	0,45	118
M 158	1,3	19,2	0,891	8,23	2,24	0,11	0,41	0,49	122
M 160	2,0	29,6	0,952	19,72	2,33	0,09	0,51	0,76	130
M 162	2,0	29,6	0,952	36,2	2,48	0,25	0,86	0,98	132

Die in Tafel 6 aufgeführten Ergebnisse dieser Versuchsreihe bestätigen die früheren Beobachtungen. Mit steigendem Chlorierungsgrad nehmen Viskosität, Polhöhe und Verkokungsrückstand zu. Die Unterschiede sind in Bereiche niedriger Chlorierungsstufe allerdings noch nicht so deutlich. Die Schmierölausbeuten zeigen ebenfalls mit steigendem Chlorierungsgrad eine zunehmende Tendenz. Jedoch wurde bei Verwendung von 1,5 Cl-Kogasin die optimale Ausbeute nicht erreicht. Die Alterungsbeständigkeit ist auch bei Anwendung hochchlorierten Kogasins (2,0 Cl-Kog.) als sehr gut zu bezeichnen. Hervorzuheben ist Öl M 162, das mit einer Viskosität von 36°E bei 50° einen bezüglich Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit ganz hervorragenden Brightstock darstellt. Beachtenswert ist der tiefe Stockpunkt von -15,5°, der vornehmlich durch die Viskositätszunahme bei der Abkühlung und nicht durch Paraffinausscheidung bedingt ist.

Tafel 7: Einfluß des Chlorierungsgrades.

Rehölfraktion Kp. 340 - 375.

Vers. Nr.	g-Atom Cl/Mol Kogas.	% Cl bezl. Kog.	E/50°	Vp.	Cl	Conradson-test frisch gealt.	Stockp.	% Schmieröl bezogen auf Kogasin	
M 209	2,0	22,6	24,0	1,94	-	0,74	0,84	+ 3°	131
M 219	2,5	28,7	77,5	2,01		1,05	1,10	- 4°	129

Der Einfluß des Chlorierungsgrades kann noch recht deutlich an zwei Versuchen gezeigt werden, die in Tafel 7 aufgenommen worden sind. Verwendet wurde zu diesen Versuchen eine hochsiedende Rohölfraktion, die dem Siedebereich nach schon zum Gatsch gehört.

Die vorliegende Fraktion 340 - 375° wurde, wie bereits angedeutet, aus dem Rohöl durch halbertechnische Destillation im Vacuum (Kp. 240-256 bei 30 mm) gewonnen. Für die Angaben g-Atom Chlor je Mol Kogasin in Tafel 7 wurde mit einem mittleren Molekulargewicht 296 ($C_{21}H_{44}$ Kp. ~ 352°) gerechnet. Unter Berücksichtigung der Siedelage der verwendeten Fraktion wurde das Kohlenwasserstoffgemisch gleich beim ersten Versuch höher chloriert (Vers. 209 2,0 Cl-Kog.), um durch einen höheren Chlorierungsgrad die Aussicht auf eine Schaerbildung zu erhöhen. Wie der Stockpunkt (+ 3°) dieses Öles in Tafel 7 erkennen läßt, war jedoch noch ein Teil der Fraktion unchloriert geblieben, bzw. aus der Kondensation als solcher wieder hervorgegangen. Wir haben deshalb das Chlorprodukt weiter chloriert auf einen Chlorgehalt von 29,7 % Cl bez. auf Kogasin, das einem 2,5 Cl-Kog. entspricht. Der höhere Chlorierungsgrad wirkte sich in einer bemerkenswerten Viskositätssteigerung aus (Versuch 219). Die Viskosität stieg von 24 °E auf 77,5 E bei 50°. Der Verkokungsrückstand ist unter Berücksichtigung der hohen Viskosität nach als gut anzusprechen, während die Alterungsbeständigkeit hervorragend ist.

~~Der höhere Chlorierungsgrad wirkte sich auch günstig auf den~~

Viskosität von 24 E bei 50° der Stockpunkt + 3° betrug, bedingt durch die Ausscheidung von nicht umgesetzten Paraffinkohlenwasserstoffen, sank der Stockpunkt in Versuch 219 infolge der, wegen des höheren Chlorierungsgrades begünstigten Kondensationsmöglichkeit auf - 4°. Dabei war der Stockpunkt im wesentlichen bedingt durch die Zunahme der Zähigkeit bei der Abkühlung und weniger durch Paraffinausscheidung.

Zusammenfassung.

Mit steigendem Chlorierungsgrad der paraffinischen Komponente nimmt die Viskosität der Öle zu. Mit der Viskositätszunahme ist verbunden eine Erhöhung der Polnhe und des Verkokungsrückstandes.

4. Einfluß der Stoddegrenzen des Schwerkogasins.

Als Ausgangsprodukt diente für diese Versuchsreihe (Tafel 8) Rohöl 1. und 2. Stufe, aus dem die gewünschten Fraktionen durch gewöhnliche Destillation herausgeschnitten wurden. Da die Destillation in einfachen Fraktionierkolben ohne Kolonnenaufsatz erfolgte, war die Fraktionierwirkung nicht besonders gut, zunächst seien die zu den einzelnen Versuchen verwendeten Rohölfractionen näher gekennzeichnet:

Vers. 142. Rp. > 220°, 0° entparaffiniert. Der gesamte ober-

das ausgeschiedene Paraffin abfiltriert.

Vers. 163. Kp. > 280°, 0° Aceton entparaffiniert. Die oberhalb 280° siedenden Rohölbestandteile wurden mit der 3 bis 4-fachen Menge Aceton versetzt, auf 0° gekühlt und vom ausgeschiedenen festen Paraffin durch Filtration befreit. Nach dem Abdestillieren des Acetons zeigte der entparaffinierte Rückstand folgende Siedeanalyse:

% : Beginn	5	30	45	60	75	86	
°C:	279	286	298	306	317	333	350

Der oberhalb 350° siedende Rückstand war bei Zimmertemperatur flüssig. Da n-Paraffine dieser Siedelage bei Raumtemperatur fest sind, liegen in dem vorliegenden Produkt vermutlich i-Paraffine vor, die durch Entfernung der n-Paraffine durch Auskühlung in diesem Siedebereich angereichert worden sind.

Vers. 171 Kp. 280 - 320°

Vers. 173 " 320 - 340°

Diese beiden Fraktionen wurden nacheinander aus dem Rohöl herausgeschnitten.

Vers. 198 Kp. 320 - 340° entparaffiniert 0° Aceton; das Chlorprodukt von Versuch 173 wurde mit der 3-fachen Menge Aceton bei 0° ausgekühlt.

Versuchsbedingungen:

Die Chlorgehalte der einzelnen Chlorierungsprodukte bewegen sich zwischen 7,1 und 20,9 % in verhältnismäßig nicht

zu weiten Grenzen, so daß die Versuche untereinander recht gut vergleichbar sind. Die äußeren Versuchsbedingungen bei der Schmierölkondensation waren in allen Versuchen die gleichen. Die Anfangstemperatur betrug 90° , die Katalysatormenge 1,6 g Al, die Versuchsdauer 5 Stunden. Von einer Nachkondensation wurde allgemein Abstand genommen, da die Kondensation mit Ausnahme von Versuch 183 bereits zu weitgehend chlorfreien Schmierölen führte. Die übereinstimmenden Versuchsbedingungen wirken sich aus im Zähigkeitsverhalten der Öle. Sämtliche Öle mit Ausnahme von 183 weisen annähernd die gleiche Viskosität bei 50° auf.

Ergebnisse: Aufschlußreich sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe hinsichtlich des Einflusses der Siedelage des Schwerkogasins auf Polhöhe, Stockpunkt und Ölausbeute. (Tafel 8).

Mit steigendem mittleren Siedepunkt der verwendeten Kogasinfraction zeigt die Polhöhe eine fallende Tendenz. Dies ist einfach zu erklären, da mit zunehmender Molekülgröße, d.h. mit wachsender Länge der paraffinischen Seitenkette im Schmieröl-Molekül, der paraffinische Charakter dieser „gemischt-basischen“ Öle vorstärkt wird.

Interessant ist die fast sprunghafte Änderung der Polhöhe im oberen Siedebereich Kp. $320-340^{\circ}$ (Versuch 173, Vp. 1,92) gegenüber Kp. $280-320^{\circ}$ (Versuch 171, Vp. 2,22). Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß bei Kondensation eines Gemisches (1:1) beider Fraktionen mit Naphthalin (Vers. 176),

Tafel B: Einfluß der Siedetemperaturen des Schwerkogasins.

Labor-Destillation; schlechte Fraktionierungswirkung.

Vers. Nr.	% Cl bez. Kog.	Schwerkogasins- Siedebereich	E/50	Vp.	Cl	Conradsontest		Stockp.	Klaus- beute bez. Kog.
						frisch	gealt.		
142	19,1	Kp. > 220° entparaf. 0° ausgekühlt	7,3	2,28	0,15	0,40	0,43	- 9,5°	122
171	"	Kp. 280 - 320°	8,32	2,22	0,09	0,38	0,48	- 11°	123
183	20,9	Kp. > 280 entparaff. 0°, Aceton	16,45	2,09	0,34	0,91	1,39	- 26°	125
176	18,1	Kp. (280 - 320) + (320 - 340)	7,08	1,98	0,05	0,46	0,48	- 1,5°	133
173	17,1	Kp. 320 - 340°	7,93	1,92	0,05	0,5	0,5	+ 1,5°	132
198	"	Kp. 320 - 340° Cl- Kog. entp. 0°, Aceton	8,06	1,92	—	0,49	0,56	- 10°	133

die höhersiedende Fraktion einen stärkeren, günstigen Einfluß auf das Viskositätstemperaturverhalten des im Gemisch kondensierten Schmieröls ausübt. Die Polhöhe des Gemisches liegt mit 1,98 (Vers. 176) nur um 0,06 Einheiten höher als bei alleiniger Verwendung der Fraktion 320 - 340° (Vers. 173), aber um 0,24 Einheiten niedriger als in Versuch 171, bei dem

nur die Fraktion 280 - 320° kondensiert wurde.

Ganz parallel mit den Viskositätspolhöhen gehen die Stockpunkte der Öle in dem Sinne, daß mit abnehmender Polhöhe der Stockpunkt der Öle ansteigt. Während das Schmieröl aus der niedriger siedenden Fraktion 280 - 320° (Vers. 171) einen Stockpunkt von - 11° aufweist, steigt der Stockpunkt für die Fraktion 320 - 340 auf + 1,5° an. In ebenso geringen Maße, wie sich das Viskositätstemperaturverhalten im Falle der Mischung beider Fraktionen (Vers. 176) gegenüber der hochsiedenden Fraktion allein (Vers. 173) ändert, verändern sich die Stockpunkte (+1,5 ° Vers. 173 gegen - 1,5° der Mischung Vers. 176). Die relativ hohen Stockpunkte sind bedingt durch die Ausscheidung von Paraffinkristallen der Kohlenwasserstoffe, die bei der Chlorierung nicht erfaßt worden waren.

Zum Beweis dieser Anschauung wurde das zu Versuch 173 verwendete Chlorkogasin 320 - 340° mit Aceton bei 0° entparaffiniert. Hierbei wurden 4 % nicht chloriertes Paraffin ausgeschieden. Der Stockpunkt sank jetzt bei Verwendung dieses entparaffinierten Chlorkogasins auf - 10°.

Jedoch kann zwecks Erzielung eines tiefen Stockpunktes auf die umständliche Entparaffinierung des Chlorproduktes verzichtet werden, wenn man dem paraffinhaltigen Schmieröl Stockpunktverbesserer zusetzt. Bereits 0,5 % Parafflow drücken den Stockpunkt von Öl 173 von + 1,5° auf - 15° herab. Ein noch günstigeres Ergebnis wurde mit Öl 176 durch Zusatz

von 1 % Paraffin erzielt. Der Stockpunkt wurde hier von 1,5° auf - 23,5° verbessert.

Im Vergleich zu Öl 176 (Kp. 280 - 340°) scheint die Polhöhe von Öl 183 (Kp. > 280° entparaff.) mit 2,09 gegen 1,98 verhältnismäßig hoch zu liegen. Dieser Unterschied ist jedoch leicht zu erklären, wenn man bedenkt, daß bei der Entparaffinierung des Rohöls Kp. > 200° mit Aceton bei 0° die zwischen 320 und 340° siedenden polhöheverbessernden n-Paraffine zum großen Teil wegen ihrer oberhalb 0° liegenden Schmelzpunkte mit ausgefällt und so der Chlorierung bzw. Kondensation entzogen werden. Das erhaltene Schmieröl 183 weist demgemäß auch einen sehr niedrigen Stockpunkt von - 26° auf.

Das Ausgangsprodukt zu Versuch 142 (Kp. > 220°) war wie bereits einleitend erwähnt, ohne Anwendung von Aceton lediglich durch Auskühlung bei 0° entparaffiniert worden. Unter diesen Umständen war die Entparaffinierung auch längst nicht so vollständig (Stockp. - 3,5°), so daß ^{das} erhaltene Schmieröl unter Berücksichtigung der mitverwendeten niedrigsiedenden Bestandteile des Kogasins eine noch verhältnismäßig gute Polhöhe (2,28) aufweist.

Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit bewegen sich bei allen Ölen in engen Grenzen. Lediglich Versuch 183 macht eine Ausnahme. Vielleicht hängt das unterschiedliche Verhalten dieses Öles mit der Tatsache zusammen, daß hier vornehmlich hochsiedende i-Paraffine zur Kondensation verwendet wurden, über deren Verhalten bei der Schmierölkondensation

wir gegenwärtig noch keine Aussagen machen können.

Die Ölausbeuten in Tafel 8 in % bezogen auf Kogasin zeigen mit steigendem mittleren Siedepunkt, d.h. mit zunehmenden Molekulargewicht der verwendeten Kogasinfraction eine steigende Tendenz.

Nach den bisher besprochenen Versuchen gelingt es also durch Mitverwendung der bereits gatschartigen Bestandteile des Rohöls (Kp. 320 - 340°) die Polhöhe unserer Schmieröle ganz erheblich zu verbessern. Die parallel mit der Verbesserung der Polhöhe einhergehende Erhöhung des Stockpunktes kann durch einen geringen Zusatz von etwa 0,5 % Paraffin in einfacher Weise behoben werden.

Da die Fraktion 320 - 340° mengenmäßig etwa in der gleichen Größenordnung anfällt, wie unsere bisher zur Schmierölsynthese verwendete Fraktion 280 - 320°, würde die Mitverwendung der höhersiedenden Fraktion gleichzeitig die Rohstoffbasis für unser Schmierölverfahren ganz erheblich erweitern.

Wir sind deshalb dazu übergegangen, die gewünschte Fraktion 280 - 340° im halotechnischen Umfange durch Destillation aus dem Rohöl 1. und 2. Stufe herauszuschneiden. Um eine Cracking des Produktes zu vermeiden, wurde die Destillation im Vacuum vorgenommen. Da die Destillation im halotechnischen Maßstab an einer hohen, gut arbeitenden Kolonne vorgenommen wurde, war die Fraktionierung eine wesent-

lich bessere, als bei den Destillationen im Laboratorium. Bei den Labor-Destillationen waren unter den vorliegenden Bedingungen höher siedende Anteile mitgerissen worden, so daß die Angaben in Tafel 8 über den Siedebereich einer gewissen Korrektur bedürfen. Auf diese Tatsache ist bereits eingangs dieses Abschnittes hingewiesen worden.

Mit solchen durch Vacuumbestillation im halbertechnischen Maßstab hergestellten Rohölfraktionen verschiedenen Siedebereichs sind einige Kondensationen durchgeführt worden, deren Ergebnisse in Tafel 9 zusammengestellt sind.

Der Chlorierungsgrad des Kogasins war in den ersten fünf Versuchen gleich. Der Chlorgehalt betrug bezogen auf Kogasin etwa 19 %.

Wir erkennen, daß bei Verwendung der Fraktion 280 - 340 ° (Versuch 205) die Polhöhe (2,12) wesentlich höher liegt, als bei Verwendung der durch Destillation im Laboratorium erhaltenen Fraktion (Vers. 176 in Tafel 8). Dieser Unterschied ist allein durch die bessere Fraktionierung der halbertechnischen Destillationsapparatur zu erklären. Erst durch Ausdehnung des Siedebereichs auf 350° bzw. 375° gelingt es, Polhöhen von 2,07 und 2,0 zu erreichen.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen in Tafel 8 zieht die Verbesserung der Polhöhe eine Erhöhung des Stockpunktes nach sich.

Tafel 9: Einfluß der Siedegrenzen des Schwerkogasins.
 Halbtechnische Destillation, gute Fraktionierwirkung.

Nr.	% Cl bez. Kog.	Schwerkogasin- Siedebereich	E/50	Vp.	Cl	Conradsonstest		Stockp.	% Öl aus- beute bez. Kog.
						frisch	gealt.		
05	19	Kp 230-340° 164-212°/20mm	11,13	2,12	—	0,49	0,54	- 16°	125
08	19	Kp 230-350 164-225°/30mm ges. chloriert	13,04	2,09	—	0,51	0,67	- 10,5°	129
06	19	K 260-350° getr. chloriert	11,4	2,07	—	0,51	0,54	- 12°	126
13	19	Kp 280-375° 179-256°/30mm ges. chloriert	16,61	2,0	—	0,47	0,51	- 4°	128
14	19	Kp 260-375° getr. chloriert	13,56	2,01	—	0,51	0,52	- 3°	128
209	22,5	Kp 340-375° 245-256/30mm 2,0 Cl-Kog.	24,0	1,94	—	0,74	0,84	+ 3°	131
219	28,7	Kp 340-375° 2,5 Cl-Kog.	77,5	2,01	0,2	1,05	1,09	- 4°	129

Bezüglich des Chlorierungsverlaufes lieferten die beiden Versuchsspare 203/206 und 213/214 interessante Ergebnisse. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß die Chlorierung eines Kohlenwasserstoffigenisches verteilt dann fraktioniert vorgehen wird, wenn, unter Beachtung eines mittleren Chlorgehaltes von beispielsweise 19 %, die niedrigsiedenden Anteile niedriger chloriert werden (16 % Cl) und die höhermolekularen entsprechend höher (22 % Cl). Gegenüber einer Gemischchlorierung mit 19 % Chlor zeigen Schmieröle aus derartig fraktioniert chloriertem Kogasin gleichen mittleren Chlorgehaltes einen wesentlich besseren Stockpunkt.

Dieses unterchiedliche Verhalten wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der fraktionierten Chlorierung unter den vorstehenden Bedingungen die hochsiedenden Kogasinanteile höher chloriert (22 %) werden als bei der Gemischchlorierung (19 % Cl). Wie in Abschnitt 3 (S.20) dieser Mitteilung gezeigt wurde, führt die Erhöhung des Chlorierungsgrades zu einer Verbesserung des Stockpunktes.

In den vorliegenden Versuchen wurde in Abänderung der obigen Arbeitsweise bei der fraktionierten bzw. gemischten Chlorierung jeweils auf den gleichen Chlorgehalt von 19 % chloriert. In den Versuchen 206 u. 213 wurden die verwendeten Rohölfraktionen 260-350° bzw. 280-375° in einer Stufe chloriert, während die gleichen Fraktionen in den Versuchen 206 u. 214, in 4 bzw. 5 enge Fraktionen unterteilt, getrennt chloriert wurden. Es zeigte sich nun, daß unter den vorliegenden Bedingungen des gleichen Chlorgehaltes (19%) Unterschiede hinsichtlich des Stockpunktes bei getrennter bzw. gemischter Chlorierung nicht auftreten. Diese Feststellung ist für die technische

Durchführung des Verfahrens von großem Wert, insofern, als sie den ganzen Chlorierungsprozeß wesentlich vereinfacht. Die beiden letzten in Tafel 9 aufgeführten Versuche 209 und 219 sind bereits gelegentlich der Besprechung des Einflusses des Chlorierungsgrades kurz erwähnt worden.

Für diese Versuche wurde eine hochsiedende Fraktion Kp. 340-375 verwendet. Die nachstehende Siedeanalyse dieser Fraktion, läßt die gute Fraktionierung der halbtechnischen Destillationskolonne erkennen.

Siedeanalyse der Fraktion 340-375°

90	320	340	350	360	370	373	375
% Beginn	8	32	61	79	90	95	

219 unterscheidet sich von 209 durch die Verwendung eines höherchlorierten Chlorproduktes. Entsprechend der hohen Siedehöhe der versendeten Rohölfraktion liegt die Polhöhe für Öl 209 bei 1,94, sie steigt in Versuch 219 auf 2,01, wofür die erhebliche Viskositätszunahme auf 77/50° eine Erklärung bietet.

Interessant ist der Befund, daß der Stockpunkt durch höhere Chlorierung des Kogasins merklich verbessert werden kann. Dabei ist der Stockpunkt von Versuch 219 fast ausschließlich auf die Zunahme der Viskosität zurückzuführen, im Gegensatz zu 209, wo die Ausscheidung von Paraffinkristallen für den hohen Stockpunkt verantwortlich zu machen ist.

a) Verwendung von Gatsch zur Schmierölsynthese.

In Fortsetzung unserer Untersuchung über den Einfluß des Siedebereichs des Schwerkogasins wurde auch noch Gatsch in die Untersuchung einbezogen.

Gatsch wurde zunächst auf einen Chlorgehalt von 21 % (bez. auf Gatsch) chloriert, der Chlorgatsch wurde dann in bekannter Weise bei 0° mit Azeton entparaffiniert. Wie die Angaben in Tafel 10 (Versuch 189) erkennen lassen, wurden 13 % ausgekühlt. Der Chlorgehalt des Cl-Gatsches betrug nach der Entparaffinierung etwa 20 %, d. h. 25 % bezogen auf Gatsch.

Das aus diesem Cl-Gatsch mit Naphthalin bei 90 bzw. 110° erhaltene Kondensationsprodukt (Vers. 189) bereitete wegen schlechter Filtrierbarkeit großer Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung. Das fertige Produkt hatte eine schmierfettähnliche Konsistenz (20 E/100°), es enthielt nach 0,5 % Chlor. Der Verkokungsrückstand betrug 2,92 %.

Da die hohe Viskosität offenbar auf eine zu weitgehende Chlorierung zurückzuführen war, wurden 2 weitere Gatschproben auf einen niedrigeren Chlorgehalt chloriert und in gleicher Weise wie oben entparaffiniert (Vers. 193 und 194 in Tafel 10). Die Verluste beim Auskühlen waren hier recht erheblich; in einem Falle 46%, in anderen 71 % des chlorierten Gatsches. Die Chlorgehalte betragen nach dem Entparaffinieren 18,1 % bzw. 16 % bezogen auf Gatsch. Die Kondensation wurde bei etwa 100° durchgeführt. Auch hier

Tafel 10: Schmieröl aus Gatsch und Reinnaphthalin.

Cl-Gatsch, bei 0° mit Aceton entparaffiniert.

1,8 g Al auf 120 g Gatsch.

Nrs. Nr.	% Cl auf Gatsch		% aus- ge- kühlt	d ₂₀	Viscosität		Vp.	%Cl	Conradsontest		%Cl- aus- beute bez. Gatsch
	nach Chlorie- rung	nach Entparaf- analys.			20°	50°			friech	gealt.	
189	21	25	13		(50°)(100°) 350	20,01	2,15	0,53	2,92		140
194	16	18,1	46	0,920	129,7	19,41	1,85	0,20	1,05	1,35	137
193*	12,5	16	71	0,915	70,0	11,95	1,83	0,32	1,02	1,27	132
*Stockpunkt -3°											

machte die schlechte Filtrierbarkeit bei der Aufarbeitung Schwierigkeiten. Es erwies sich zweckmäßig, die Schleimstoffe nach dem Aufkochen des von der Doppelverbindung abgezogenen Kondensationsproduktes durch Zentrifugieren abzutrennen.

Hervorzuheben ist die bemerkenswert niedrige Polhänder erhaltenen Schmieröle von 1,83 bzw. 1,85. Die Viskosität bewegt sich in der üblichen Größenordnung. Beide Öle enthielten trotz Nachkondensation noch etwas Chlor. Die hohen Verkokungsrückstände um 1% lassen in Zusammenhang mit den

Beobachtungen am Versuch 193 in Tafel 8 die Annahme berechtigt erscheinen, daß die Verkokungsneigung der Schmieröle mit zunehmender Molekülgröße der paraffinischen Komponente ansteigt. Die guten Anbeuten stehen ebenfalls in Einklang mit den gelegentlich der Besprechung von Tafel 8 gemachten Feststellungen, daß die Schmierölabbeuten mit zunehmender Molekülgröße des paraffinischen Kohlenwasserstoffes ansteigen. Der gute Stockpunkt von -8° (Versuch 193) beweist, daß wir es weitgehend mit paraffinfreien Ölen zu tun haben, und daß die guten Polhöhen auf keinen Fall auf die Anwesenheit von nichtchlorierten Gatschbestandteilen zurückgeführt werden können.

Zu erwähnen sei noch, daß eine abermalige Tosilbehandlung (2 %) eines Gemisches der beiden Öle 193 und 194 bei 80° (1/2 Stde.) die Verkokungsneigung nur wenig verbesserte (0,94 vor, 1,14 nach der Alterung).

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Die Beziehungen zwischen Kogasin siedebereich, Viskositäts-polhöhe und Stockpunkt wurden untersucht. Durch Ausdehnung des Siedebereiches des Schwerkogasins über die übliche Fraktion $280 - 320^{\circ}$ hinaus, d.h. durch Mitverwendung bereits gatschartiger Bestandteile, (Kp. $280 - 350$ bzw. 375°) gelingt es, Schmieröle mit Polhöhen von 2,0 und darunter herzustellen. Die verhältnismäßig hohen Stockpunkte können durch geringen Zusatz von Paraffin weitgehend verbessert

werden. Aus Gatsch und Naphtalin wurden Schmieröle mit einer Polhöhe von 1,83 gewonnen. Die Schmierölausbeuten steigen mit zunehmender Molekülgröße der paraffinischen Komponente.

5. Eisen bei der Schmieröl-Synthese.

Für eine großtechnische Durchführung der Schmieröl-Synthese ist die Werkstofffrage von großer Bedeutung. In folgenden sind die Erfahrungen wiedergegeben, die wir bei der Verwendung von Eisen bei den verschiedenen Stufen der Synthese gemacht haben.

a) Eisen bei der Chlorierung.

Bei der Aufnahme der halbttechnischen Versuche wurde Schwärkogenin (Kp. 200 - 220°) in einen großen Eisenbehälter chloriert. Das Chlor wurde einer Stahlflasche entnommen und trat von unten in den Eisenbehälter ein. Durch Einbau von Filterkerzen war für eine gute Gasverteilung Sorge getragen.

Das erhaltene Chlorokogenin stellte eine tiefschwarze Lösung dar, aus der sich nach einigem Stehen ein schwarzer Niederschlag absetzte. Das Innere des Eisengefäße war nach den

Abziehen des Chlorproduktes mit einer schwarzen, koksähnlichen Schicht bedeckt.

Mit diesem Chlorkogasins wurde unter Verwenung von Reinnachthalin eine Schmierölkondensation in Gegenwart von 1,5 g aktiv. Aluminium bezogen auf 120 g Schwerekogasin vorgenommen. Die Anfangstemperatur betrug 90°, die Reaktionszeit 6 Stunden.

Das erhaltene Schmieröl (N 120 in Tafel 11) enthielt noch 0,75 % Chlor. Die Kondensation war also trotz einer 6-stündigen Reaktionsdauer und obgleich eine starke Reaktionswelle mit lebhaften Temperaturanstieg eingetroten war, nicht zu Ende gegangen. Die Salzsaurentwicklung war bereits nach 4 Stunden praktisch zum Stillstand gekommen. Die Viskosität des Öles war mit 12 E bei 50 ° als normal anzusprechen. Die Dichte lag mit 0,94 verhältnismäßig hoch. Hervorzuheben ist die ungewöhnlich hohe Verkokungsneigung (1,6) und die geringe Alterungsbeständigkeit. Auch eine abermalige Tensilbehandlung konnte den Verkokungsrückstand nur unmerklich verbessern (1,5).

Mit muß aus den Ergebnis dieses Versuches schließen, daß das Eisen auf die Chlorierung des Kogasins einen katalytisch ungünstigen Einfluß ausübt. Bei den beobachteten schwarzen Ausscheidungen handelt es sich vermutlich um Chlor-Oxydationsprodukte des Kogasins. Die vorliegenden Beobachtungen konnten in Kleinversuchen bestätigt werden, bei denen Schwerekogasin in Glasgeräten in Gegenwart von Schmelzeisen

Tafel 11: Eisen bei der Schmelzöl-Synthese.

Vers. Nr.	Verfahrensstufe	Versuchsbedingungen	E/50°	Vp.	Chlor	Conradsontest frisch	gealt.
M 130	Chlorierung	techn. Chlorierung i. gr. Eisenbehälter	12,54	2,36	0,75	1,60	2,26
III 2	Kondensation	in Glasgefäß	11,03	2,10	0,14	0,53	0,56
III 1	"	" " /1,8g Fe-Span	12,12	2,10	0,14	0,53	0,60
M 182	"	" " /1g FeCl ₂ · H ₂ O trocken	12,61	2,23	0,09	0,61	0,65
IV a	Tensilbeh.	in Glasgefäß	12,78	2,22	0,28	0,75	0,82
IV c	"	in Eisenblase (1 Ltr.)	13,57	2,23	-	0,80	0,87
V 2	"	in Glasgefäß	8,65	2,19	0,17	0,62	0,66
V	"	in Eisenblase (200 L)	9,70	2,17	-	0,67	0,68
VI 2a	"	in Glasgefäß	9,14	2,23	0,11	0,62	0,67
VI	"	in Eisenblase (200 L)	9,23	2,28	-	0,60	0,70
V	Destillation	in Glasgefäß	9,7	2,17	-	0,67	0,68
V	"	in Eisenblase (1 Ltr.)				0,57	1,42
VI	"	in Glasgefäß	9,23	2,28	0,12	0,60	0,66
VI 2d	"	in Eisenblase (Übad)				0,67	1,06
VI 2e	"	" " /Wasserglas				0,55	0,68
VIII	"	in Glasgefäß	9,98	2,29	0,14	0,65	0,74
		in Eisenbl. Ni-Uberzog.				0,64	0,72
		" " Cd- "				0,73	0,71
M 148	"	Rep. Gold 10				0,41	0,54
		" " " in Eisenbl. destilliert				0,46	1,20

bzw. Gußeisendrehspänen bei Temperaturen zwischen 30 und 80° chloriert wurde. Auch hier wurden schwarze schlammartige Ausscheidungen erhalten.

b) Eisen bei der Kondensation.

Bei der halbtechnischen Durchführung des Schmierölverfahrens wurde die Beobachtung gemacht, daß der Verkokungsrückstand der erhaltenen Schmieröle auch bei sorgfältigster Versuchsdurchführung, im allgemeinen nur etwa 0,1 höher liegt als bei den aus dem gleichen Ausgangsprodukt im Laboratorium in Glasgefäßen kondensierten Ölen.

Die Ursache hierfür könnte u.U. in der Verwendung eines eisernen Röhrens zu suchen sein. Die übrigen Teile des Kondensationsgefäßes waren emailliert. In 2 Laboratoriumsversuchen sind wir dieser Frage nachgegangen und haben den Einfluß des Eisens auf die Schmierölkondensation geprüft.

Im ersten Falle wurde die Kondensation in Gegenwart von 1,8 g Eisenspänen vorgenommen (Vers. III 1 in Tafel II). Zum Vergleich ist in Tafel II ein in normaler Weise durchgeführter Versuch mit aufgenommen worden. Die beiden erhaltenen Öle waren in allen ihren Eigenschaften derartig übereinstimmend gleich, daß man schließen kann, daß metallisches Eisen auf die Kondensation keinen nachteiligen Einfluß ausübt.

In einem weiteren Versuch (M 182 in Tafel 11) wurde Eisenchlorid dem Kondensationsgemisch zugesetzt. Die zugefügte Menge betrug $1 \text{ g Fe Cl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$; sie war im Trockenschrank bei 105° entwässert worden.

Das Ergebnis stimmt hinsichtlich Verkohlungsrückstand mit den bei den halbertechnischen Versuchen gemachten Beobachtungen überein. Der Conradsonstest liegt bei Zusatz von FeCl_2 mit 0,61 um etwa 0,1 höher.

Auf der Rührwelle des großen Autoklaven wird sich im Laufe der Zeit eine Schicht von Eisenchlorid gebildet haben. Für die etwas höhere Verkohlungsneigung der halbertechnisch hergestellten Schmieröle wäre somit u.U. eine Erklärung gefunden.

c) Eisen bei der Tonsilbehandlung.

Die zur Erzielung alterungsbeständiger Schmieröle erforderliche Tonsilbehandlung wird bekanntlich durch Erhitzen des Kondensationsproduktes unter Rückfluß vorgenommen. In Tafel Nr. 11 sind 3 Doppelversuche aufgenommen worden, in denen der Einfluß des Eisens bei der Tonsil-Nachbehandlung untersucht wurde. Bei dem jeweils an erster Stelle aufgeführten Versuch wurde die Tonsilbehandlung in Glasgefäßen durchgeführt. Darunter steht das vergleichbare Ergebnis einer Nachbehandlung in Eisengefäßen. IV c wurde im Laboratorium in einer 1 ltr. Eisenblase mit Tonsil behandelt. V und VI

sind in halbtechnischen Maßstab in einer 200 l Eisenblase nachbehandelt worden.

Nach den Ergebnissen dieser Versuchsreihe ist ein nachteiliger Einfluß des Eisens bei der Tonsilbehandlung auf Verköckerungsgrad und Alterungsbeständigkeit nicht festzustellen. Geringe Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenzen des Conradsontestes.

Es sei jedoch betont, daß das Kondensationsprodukt vor der Nachbehandlung in Eisengefäßen weitgehend chlor- und salzsäurefrei sein muß.

d) Eisen bei der Destillation.

Bekanntlich wird bei der Schmieröl-Synthese aus chlorierten Schwerekogasin und Naphthalin als Verdünnungsmittel Schwerbenzin zugegeben. Dieses muß, ebenso wie das im Überschuß vorhandene Naphthalin, nebst dem niedrigsiedenden Kondensationsprodukt durch Destillation vom Schmieröl abgetrennt werden.

Bei der Durchführung halbtechnischer Versuche machten wir die Beobachtung, daß der nach der Destillation in einer eisernen Blase verbliebene Schmieröl-Rückstand eine sehr schlechte Alterungsbeständigkeit aufwies. Das Schmieröl war bei der noch verhältnismäßig niedrigen Blasentemperatur von 230 - 250° unter dem katalytischen Einfluß des Eisens

bereits teilweise gecrackt worden. Außerlich war dies durch den charakteristischen Geruch und durch eine dunkle rotbraune Farbe des Öles zu erkennen. Während der Verkokungsrückstand des Frischöles durch die Destillation im Eisengefäß nur wenig verändert worden war, stieg der Conradsontest nach einer künstlichen Alterung ganz beträchtlich an, beispielsweise von 0,6 auf 1,5 und darüber. In Tafel II ist das Ergebnis einer Reihe von Kleinversuchen wiedergegeben, in denen der Einfluß des Eisens bei der Destillation näher untersucht wurde. Darüber hinaus sind Wege angedeutet, wie man den schädlichen Einfluß des Eisens ausschalten kann.

Bei jeder Versuchsreihe ist zum Vergleich das Ergebnis einer schonenden Destillation in Glasgefäßen mit aufgenommen worden.

Versuch V bestätigt die bei der halbtechnischen Destillation gemachten Feststellungen. Die Destillation wurde in einer 1 Ltr. Eisenblase durchgeführt, die von einem Gasbrenner direkt beheizt wurde. Der Anstieg des Verkokungsrückstandes nach einer künstlichen Alterung von 0,57 auf 1,42 steht in merklichen Gegensatz zum Ergebnis einer schonenden Destillation in einem Glasgefäß (Verkokungstest nach der Alterung 0,68).

Die Cracking des Öles konnte infolge der direkten Beheizung an den überhitzten Wandungen der Eisenblase erfolgt sein. Wir haben nun versucht, durch schonende Erhitzung der Eisenblase in einem Ölbad eine Überhitzung der Wände zu vermeiden.

Obwohl diese Destillation (Vers. VI 2d in Tafel 11) mit einer anderen Diecharge (Großvers. VI) durchgeführt wurde, ist das Ergebnis doch recht gut mit der vorigen Destillation vergleichbar, da die entsprechenden im Glasgefäß destillierten Proben (VI u. V in Tafel 11) in ihren Eigenschaften weitgehend übereinstimmen. Infolge der schonenden Erhitzung der Eisenblase im Ölbad war die Cracking des Öles jetzt nicht so weitgehend erfolgt (Verkokungsrückstand nach der Alterung 1,06), die Alterungsbeständigkeit des Öles ist aber noch als schlecht anzusprechen. Man erkennt daraus, daß auch ohne Überhitzung der Wände bereits eine Temperatur der Eisenblase von 230 - 250° genügt, um das Öl in Gegenwart des katalytisch wirkenden Eisens zu cracken.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, einen Versuch (M 148) zu erwähnen, bei dem ein Markenöl Rpr. Gold 10 einer gleichen Behandlung in einer Eisenblase unterzogen wurde. Das Öl wurde zu diesem Zweck mit unserem Schmieröl-Vorlauf (Schwerbenzin und Naphthalin) verdünnt, und dieses dann in einer gasbeheizten Eisenblase abdestilliert. Die in Tafel 11 aufgenommenen Daten (M 148) lassen erkennen, daß auch das Markenöl in gleicher Weise wie unsere synthetischen Öle seine anfänglich gute Alterungsbeständigkeit verliert, wenn es zwecks Destillation niedrigerer Anteile in einer Eisenblase erhitzt wird. Der Anstieg des Verkokungsrückstandes nach einer künstlichen Alterung von 0,45 auf 1,20 liegt in der Größenordnung unserer in gleicher Weise behandelten Öle. Dieser Versuch hat gezeigt, daß es sich bei den vorliegenden Crackerscheidungen nicht um eine

nachteilige Eigenschaft unserer Schmieröle handelt, sondern, daß sich der schädliche Einfluß des Eisens in gleicher Weise auch auf Öle natürlicher Herkunft auswirkt.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse haben wir versucht, durch Auskleidung der Eisenblase mit einem inertem Material, die Crackreaktion hintanzuhalten. In Anlehnung an die im Laboratorium übliche Destillation in Glasgefäßen ist es naheliegend, die Destillation in emaillierten Eisengefäßen vorzunehmen.

Als Vorversuch wurde eine 1 Ltr.-Eisenblase durch Ausstreichen mit einer dünnen Schicht Talcum-Wasserglas ausgekleidet. Wie das Ergebnis dieser Destillation (VI 2e, Tafel 11) im Vergleich zu einer in einem Glasgefäß durchgeführten Destillation (VI in Tafel 11) erkennen läßt, führt diese verhältnismäßig primitive Lösung bereits zum Ziel. Es ist anzunehmen, daß bei Verwendung emaillierter Blasen der schädliche Einfluß des Eisens bei der Destillation vollständig ausgeschaltet werden kann.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Eisenoberfläche mit solchen Metallen, z. B. elektrolytisch, zu überziehen, die sich dem Schmieröl gegenüber bei der Destillationstemperatur indifferent verhalten. Zwei Versuche in dieser Richtung, die unter VIII in Tafel 11 aufgeführt sind, zeigen, daß sowohl Nickel als auch Cadmium hierfür in Frage kommen. Die Destillationsrückstände sind in ihrer Alterungsbeständigkeit der im Glasgefäß destillierten Probe gleichwertig.

Wie vorstehend gezeigt wurde, kann die Bildung von Crackprodukten, die für die schlechte Alterungsbeständigkeit verantwortlich zu machen sind, vermieden werden, wenn die eisernen Destillationsgefäße mit einem gegenüber Schmieröl inertem Material ausgekleidet sind.

Die Bildung dieser Crackprodukte ist jedoch insofern nicht so tragisch zu nehmen, als es möglich ist, das angecrackte Schmieröl durch eine Bleicherdebehandlung wieder aufzubessern, Hierauf ist bereits im Abschnitt 1 e) dieser Mitteilung auf Seite 7 näher eingegangen worden.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Über den Einfluß des Eisens und seine Verwendbarkeit in den einzelnen Verfahrensstufen der Schmierölsynthese kann zusammenfassend gesagt werden:

- a) Bei der Chlorierung im hohen Maße schädlich, deshalb vollständiger Ausschluß des Eisens erforderlich.
- b) Bei der Kondensation scheint das Eisen nur in Gestalt seines Chlorids einen nachteiligen Einfluß auszuüben.
- c) Die Nachbehandlung mit Tonsil kann ohne Schädigung des Schmieröls in eisernen Behältern erfolgen, vorausgesetzt, daß das Kondensationsprodukt chlor- und salz-

- d) Destillation des Schmierölvorlaufes in Eisengefäßen führt zu ge-crackten Schmierölen von sehr schlechter Alterungsbeständigkeit. Die Cracking des Schmieröls kann vermieden werden, wenn die Destillation in emaillierten Blasen bzw. in solchen Eisengefäßen erfolgt, deren Oberfläche mit Nickel oder Cadmium überzogen ist.

6. Naphthalin-Reinigung.

In Mitteilung V war im Abschnitt über den Naphthalinreinheitsgrad festgestellt worden, daß die Qualität unserer synthetischen Schmieröle bezüglich Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit sehr stark vom Reinheitsgrad des Naphthalins abhängt. Es ergab sich damals folgende Reihenfolge: Reinnaphthalin, dieses etwa gleichwertig das tonsillierte Rohnaphthalin (in Schwerbenzinlösung mit Tonsil gekocht), entphenolisiertes und schließlich unbehandeltes Rohnaphthalin.

Das einfachste Verfahren zur Reinigung von Rohnaphthalin stellt ohne Zweifel die gewöhnliche Entphenolierung dar. Der Verkokungsrückstand dieser Öle liegt jedoch in der Größenordnung um etwa 0,1 höher als beim tonsillierten Produkt. Als Erklärung für dieses Verhalten kann man annehmen,

2631

daß im entphenolierten Rohnaphtalin noch Harz- bzw. Asphaltbildner vorhanden sind. Bei einer künstlichen Alterung in Gegenwart von Sauerstoff werden diese zu hochmolekularen Körpern verknüpft, die ihrerseits den hohen Verkokungsrückstand verursachen.

Es lag nun der Gedanke nahe, diese Harz- bzw. Asphaltbildner durch eine Luftbehandlung des Rohnaphtalins vor der Kondensation zu entfernen. Zu diesem Zwecke wurde 1 kg Rohnaphtalin bei 150° 3/2 Stunden lang mit einem Luftstrom von etw 30 l/Stde. behandelt. Eine Temperatur von 150° erwies sich als ausreichend, da bei höherer Temperatur (200°) keine besseren Ergebnisse erzielt wurden. Zudem sind bei höherer Temperatur die Verdampfungsverluste größer. Das geblasene Produkt wurde entphenoliert, mit Säure gewaschen und schließlich destilliert.

In Tafel 12 ist an erster Stelle (Vers. M 161) ein Öl aufgeführt, daß unter Verwendung von tonsiliertem Rohnaphtalin hergestellt wurde. Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit liegen in der Größenordnung der mit Reinnaphtalin erhaltenen Schmieröle.

Die nächsten drei Versuchspaare in Tafel 12 M 196/197, M 200/201 und M 204/202 ermöglichen einen Vergleich der mit Luft geblasenen Naphtalinproben mit solchen, die nur entphenoliert wurden. Das lediglich entphenolierte Produkt steht stets an erster Stelle. Das zu den einzelnen Versuchspaaren verwendete Rohnaphtalin wurde in mehrteiligen Ab-

Tafel 12: Naphthalin-Reinigung.

Vers. Nr.	Reinigungsart	Siedebereich	E/50°	Chlor %	Conradsontest frisch gealt.	
M 161	tonsiliert	bis 225°	7,35	+) 0,09	0,50	0,53
M 196	entphenoliert	220-220°	10,57	-	0,62	0,80
M 197	150°Luft + entph.	"	10,72	-	0,57	0,70
M 200	wie M 196	"	11,07	-	0,55	0,69
M 201	wie M 197	"	8,62	-	0,57	0,63
M 204	wie M 196	"	8,38	-	0,56	0,68
M 202	wie M 197	"	9,69	-	0,54	0,67
M 165	Luft/entphen./dest.	bis 228°	8,28	0,09	0,56	0,61
M 166	Luft/dest./entphen.	"	8,40	0,09	0,55	0,56
M 163	entphen./Luft/dest.	"	10,78	0,16	0,54	0,68
M 169	dest./Luft/entphen.	"	10,28	0,21	0,60	0,80

+) Ein - Zeichen bedeutet, daß qualitativ Chlor nicht nachzuweisen war.

Abständen der Teerdestillation entnommen, um es damit gleichzeitig auf etwaige Änderungen in der Qualität zu prüfen.

Ein eindeutiger Einfluß der Luftbehandlung ist nur in Versuch M 197 festzustellen. Bei gleicher Viskosität der erhaltenen Schmieröle (M 196/197) liegt der Verkokungsrückstand im Frischöl um 0,05, nach der Alterung um 0,1 niedriger als im Vergleichsöl M 196. Im Versuchspaar M 200/201 ist in gewissem Sinne ein ähnlicher Effekt zu beobachten, jedoch muß hier die um 2,5 E bei 50° geringere Viskosität der aus mit Luft behandeltem Naphthalin erhaltenen Ölprobe berücksichtigt werden. Ohne Einfluß erwies sich die Luftbehandlung im Versuch M 202. Nach der Alterung sind die Verkokungsrückstände der vergleichbaren Öle (204 u. 202) gleich. Bei den Frischölen schneidet sogar das nur entphenolierte Naphthalin etwas besser ab. Diese geringen Unterschiede sind jedoch im wesentlichen auf den nicht immer ganz gleichmäßigen Verlauf der Kondensation zurückzuführen.

Nach dem Ergebnis dieser Versuchsreihe scheint es immerhin vorteilhaft zu sein, das Rohnapthalin einer Luftbehandlung zu unterziehen, obgleich die Unterschiede in den Verkokungseigenschaften verhältnismäßig gering sind.

In einer weiteren Versuchsreihe (Tafel 12) ist untersucht worden, in welcher Reihenfolge die verschiedenen Stufen der Naphthalinreinigung zweckmäßig vorzunehmen sind. Für die

Versuche M 165, 166, 163, 159 wurde als Ausgangsprodukt stets das gleiche Rohnaphtalin eingesetzt.

In Versuch M 165 ging die Reinigung des Rohnaphtalins in der eingangs geschilderten Weise vor sich. Das Rohnaphtalin wurde erst mit Luft geblasen, dann mit 10 %iger Natronlauge entphenoliert, mit 10 %iger Schwefelsäure gewaschen und am Schluß destilliert.

Im nächsten Versuch M 166 wurde das geblasene Rohnaphtalin zuerst destilliert, dann entphenoliert und mit Säure gewaschen. Die Verkokungsrückstände der beiden Öle M 165 und 166 liegen bei den Frischölen in gleicher Höhe, nach der Alterung scheidet Öl M 166 etwas besser ab. Der Unterschied liegt jedoch noch innerhalb der Fehlergrenzen des Conradsonstestes. Die letztere Arbeitsweise ist jedoch nicht empfehlenswert, da das Naphtalin nach dem Waschen zwecks Entwässerung wieder aufgeheizt werden muß.

Einen deutlichen Unterschied in der Alterungsbeständigkeit gegenüber den beiden vorstehenden Versuchen zeigt Versuch M 163. Hier wurde das Rohnaphtalin zunächst entphenoliert, dann mit Luft geblasen und destilliert. Durch die nach der Entphenolierung vorgenommene Luftbehandlung ist ein Teil des entphenolierten Naphtalins wieder oxydiert worden, wodurch der Verkokungsrückstand nach der Alterung auf 0,68 ansteigt. Dieser Befund steht im Einklang mit unseren früheren Erfahrungen, wonach phenolhaltiges Naphtalin zu Ölen geringer Alterungsbeständigkeit führt.

Zu noch ungünstigeren Resultaten kommt man, wenn zunächst aus dem Rohnaphtalin die Naphtalin-Fraktion durch Destillation herausgenommen, diese mit Luft behandelt und entphenoliert wird (Vers. 169)

Nebenbei sei erwähnt, daß die Verwendung eines Katalysators (Fe_2O_3) bei der Luftbehandlung keine merklichen Vorteile bietet.

Die in Tafel 12 aufgeführten Versuche sind, wie aus den Angaben der 3. Spalte hervorgeht, mit Naphtalinproben verschiedenen Siedebereichs durchgeführt worden. Zu einer Reihe von Versuchen wurde eine verhältnismäßig enge Fraktion 210 bis 220° herangezogen, während in den anderen Fällen auch ein Teil des Nachlaufes mitverwendet wurde.

Um zu erfahren, inwieweit Vor- und Nachlauf zur Schmierölsynthese ohne Nachteil mit herangezogen werden können, wurde das zwischen 212 und 228° siedende Produkt in 3 enge Fraktionen unterteilt und aus diesen ebenso wie aus dem bis 212° übergehenden Vorlauf Schmieröle hergestellt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tafel 13 zusammengestellt. Das zu den vorliegenden Versuchen verwendete Rohnaphtalin stammte aus der Carbolölfraction. Es wurde vor der Destillation mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen, jedoch nicht mit Luft geblasen.

Wie die Versuche 168 und 170 in Tafel 13 erkennen lassen, weisen die aus den Fraktionen 212 - 215° und 215 - 220° gewonnenen Schmieröle bezüglich Verkokungsrückstand und

Tafel 13: Einfluß des Naphthalin-Siedebereiches.

Vers. Nr.	Siedebereich	E/50°	Chlor %	Conradsontest	
				frisch	geult.
M 167	Kp. bis 212	11,96	0,35	0,56	1,00
M 168	" 212-215	11,33	0,09	0,55	0,61
M 170	" 215-220	8,80	0,07	0,53	0,59
M 172	" 220-228	10,10	0,16	0,60	0,75

Alterungsbeständigkeit keine Unterschiede auf. Hinsichtlich dieser Eigenschaften sind die beiden Öle als recht gut zu bezeichnen.

Die Fraktion 220 - 228° (Versuch M 172) führt bereits zu einer geringen Zunahme des Verkokungsrückstandes im Frischöl; die Alterungsbeständigkeit ist im Vergleich zu den beiden vorgenannten Ölen etwas schlechter. Mengenmäßig ist die Fraktion 220 - 228° an der Gesamtfraktion 212 - 228° mit etwa 25 - 28 % beteiligt, vorausgesetzt, daß das Rohnaphtalin aus der Carbolölfraktion stammt. Rohnaphtalin aus der Waschölfraktion ist weniger geeignet, da dann die Fraktion

220 - 228° schon ölhaltig ist und etwa 40 % der Gesamtfraktion ausmacht.

Eine sehr schlechte Alterungsbeständigkeit zeigt das aus dem Vorlauf (Kp. bis 212°) hergestellte Kondensationsprodukt (Versuch M 167). Trotz heftiger Reaktionswelle ist hier die Kondensation bei einem Chlorgehalt von 0,35 % zum Stillstand gekommen, im Gegensatz zu den beiden unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen M 186 und 170.

Man wird nach dem Ergebnis dieser Versuchsreihe zweckmäßig die Fraktion 212 - 228° aus dem Rohnaphtalin (aus Carbolölfraktion) zur Schmierölsynthese heranziehen. Obgleich die Verkokungseigenschaften der Fraktion 220 - 228° (Vers. 172) schlechter waren als bei der Kernfraktion 215 - 220° (Vers. 170), erscheint die Mitverwendung der höhersiedenden Fraktion doch unbedenklich, wenn man sich die guten Ergebnisse der Versuche M 165 und 166 in Tafel 12 vor Augen führt. Wirtschaftlich gesehen ist die Mitverwendung der Fraktion 220 - 228° insofern von Vorteil, als sie, wie oben erwähnt, 25 - 28 % der Gesamtfraktion 212- 228 ausmacht und so die Rohstoffbasis für die Schmierölsynthese günstiger gestaltet.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Ein einfaches, erfolgreiches Verfahren zur Reinigung von

Roßnaphthalin besteht aus folgenden Stufen:

- 1.) Luftbehandlung des Roßnaphthalins 3/2 Stunden bei 150°,
- 2.) Entphenolierung mit Natronlauge und Schwefelsäure-Wäsche,
- 3.) Destillation.

Verwendet wurde die Fraktion 210 - 228°. Die aus derart gereinigten Roßnaphthalin mit Schwerkogasin gewonnenen Schmieröle kommen hinsichtlich Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit den aus Reinnaphthalin hergestellten Ölen annähernd gleich.

7. Wiederverwendung der Doppelverbindung:

Bei der Kondensation von Chlorkogasin mit Naphthalin in Gegenwart von aktiviertem Aluminium geht das letztere bekanntlich in eine Aluminiumchlorid-Doppelverbindung über. Während der Kondensationsreaktion reagiert der Aluminium-Katalysator mit der bei der Kondensation entstehenden Salzsäure unter Bildung von Aluminiumchlorid, wobei Wasserstoff frei wird. Diesen naszierenden Wasserstoff, der experimentell nachgewiesen werden konnte, können offenbar hydrierende Eigenschaften zu. Denn die in Gegenwart von aktiviertem Aluminium synthetisierten Schmieröle zeichnen sich gegenüber den rotbraunen, mit $AlCl_3$ hergestellten Ölen durch eine

hellgelbe Farbe mit grünlicher Fluoreszenz aus.

Bereits in früheren Mitteilungen ist über die Wiederverwendung der $AlCl_3$ -Doppelverbindung berichtet worden. Sie bietet insofern Anreiz, als bei Verwendung der Doppelverbindung wesentlich höhere Ölausbeuten erzielt werden können. Die damaligen Versuche wurden fast ausschließlich in Gegenwart von $AlCl_3$ durchgeführt. Es war nun von Interesse, wie sich die aus aktiviertem Aluminium entstandene Doppelverbindung bei einer Wiederverwendung als Kondensationskatalysator verhält. Außerdem stand das Ergebnis einer Alterungsprüfung der auf Basis Doppelverbindung erhaltenen Schmieröle noch aus.

Tafel 14: Wiederverwendung der Doppelverbindung.

Vers.Nr.	Katalysator bez. 120 g Schwerkog.	Vers. Dauer Std.	E/50°	Vp.	% Cl	Conradson test		% Ölaus- beute bez. Kog.
						frisch	gealt.	
VIIIa LK	1,9 g Al	4	8,84	2,27	0,10	0,52	0,59	127
VIIIb LK	Doppelverb. + 0,2 g Al, 0,6 g Al nachkon- densiert	12	12,84	2,40	0,39	0,85	1,10	135
VIIIa 1	1,8 g Al	5	10,84	2,31	0,12	0,57	0,61	—
VIIIb 2	Doppelverb. + 0,2 g Al, 0,2 g Al nachkon- densiert	12	12,59	2,34	0,35	1,05	1,50	—

In Tafel 14 sind zwei Versuchspaare aufgeführt, VIIIa LK und VIIIb LK-bzw. VIIIa₁ und VIIIb₂. Die beiden erstgenannten Versuche stellen Labor-Kondensationen dar. Die letzteren sind die diesen entsprechenden halbtechnischen Versuche unter Verwendung des gleichen Ausgangsproduktes.

Versuch VIIIb LK wurde auf der Doppelverbindung von VIIIa LK angesetzt. Gleichzeitig wurden 10 % der bei diesem Versuch verwendeten Al-Menge (0,2 g) zugegeben. Nach einer Versuchsdauer von 6 1/2 Stunden wurde mit 0,6 g aktivierten Aluminium nachkondensiert. Die Gesamtversuchsdauer beträgt 12 Stunden. Die Salzsäureentwicklung verlief in Art der mit AlCl₃ kondensierten Öle. Sie verteilte sich über den ganzen Zeitraum. Das Schmieröl enthielt trotz Nachkondensation noch 0,59 % Chlor. Im Gegensatz dazu war das Vergleichsöl VIIIa LK in Gegenwart von aktivierten Aluminium bereits nach 4 Stunden ohne Nachkondensation bis auf 0,1 % Cl entchlort worden. Ein weiterer Vergleich der beiden Öle ergibt für das auf Basis Doppelverbindung erhaltene Produkt eine höhere Blöhe und vor allem einen wesentlich höheren Verkokungsrückstand und eine schlechte Alterungsbeständigkeit. Die hohe Ölansbeute bestätigt die früheren Beobachtungen.

Zu einem ganz ähnlichen Ergebnis kommt man beim Vergleich der beiden halbtechnisch hergestellten Schmieröle (VIIIa₁ und VIIIb₂). Der Verkokungsrückstand liegt hier bei Anwendung der Doppelverbindung vor und nach der Alterung noch weit höher. Interessant ist übrigens die sonst gute

Übereinstimmung der entsprechenden im Labor und halbbtechnischen Maßstab gewonnenen Schmieröle.

Das recht unterschiedliche Verhalten der über der Doppelverbindung hergestellten Schmieröle gegenüber den mit aktiviertem Aluminium erhaltenen Ölen ist leicht zu erklären.

Die höhere Ausbeute ergibt sich einfach aus der Tatsache, daß bei Verwendung vorgebildeter Doppelverbindung natürlicher Weise die Verluste, die bei Anwendung von aktiviertem Aluminium durch Bildung der Doppelverbindung verursacht werden, teilweise fortfallen.

Für die hohe Verkokungsneigung und schlechte Alterungsbeständigkeit können gleich 2 Erklärungen herangezogen werden. Infolge der Abwesenheit von naszierendem Wasserstoff bei der Kondensation ist eine Hydrierung des Kondensationsproduktes nicht möglich gewesen. Außerlich ist dies an der tiefroten Farbe des Schmieröls zu erkennen. Erfahrungsgemäß haben solche typischen $AlCl_3$ -Schmieröle neben einem etwas höheren Verkokungsrückstand auch eine geringere Alterungsbeständigkeit. Weiterhin kann auf die eingangs dieser Mitteilung im Absatz „Einfluß der Doppelverbindung auf die Alterungsbeständigkeit“ gemachten Feststellungen Bezug genommen werden. Es ist ohne weiteres denkbar, daß aus der Doppelverbindung sehr wenig alterungsbeständige Stoffe bei der Wiederverwendung vom Naphthalin-Schwerbenzin-Gemisch herausgelöst worden sind.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wenig vorteilhaft erscheint, die AlCl_3 -Doppelverbindung nochmals zur Kondensation heranzuziehen. Es muß versucht werden, die Doppelverbindung auf andere Weise zu verwerten. Es ist beispielsweise schon daran gedacht worden, die Doppelverbindung zu cracken. Versuche in dieser Richtung sind jedoch noch nicht angestellt worden.

8) Wiederverwendung von rückgewonnenem Naphthalin.

Bei der Schmierölsynthese wird bekanntlich mit einem Überschuß an Naphthalin gearbeitet, da hierdurch die Schmierölausbeute erhöht wird. Das überschüssige Naphthalin geht mit dem Schwerbenzin in den Vorlauf bei der Vacuumdestillation. Es kann durch Auskühlen zurückgewonnen werden. Etwa 35 % der eingesetzten Naphthalinmenge gehen so wieder aus dem Prozeß hervor.

In einem Versuch ist das zurückgewonnene Naphthalin auf seine Eignung für eine Wiederverwendung bei der Schmierölsynthese untersucht worden. Das erhaltene Schmieröl zeigte in seinen Eigenschaften keinen Unterschied gegenüber den üblichen aus Naphthalin hergestellten Ölen. Nachstehend sind

die Daten für dieses Öl (Versuch Nr. M 150) wiedergegeben.

Viskosität bei 20°	: 83,5
" " 50°	: 12,0
Vp.	: 2,24
% Cl	: 0,12
Conradsontest	: 0,58
nach der Alterung	: 0,64

Das rückgewonnene Naphtalin kann also ohne Nachteil wieder in den Prozeß eingeführt werden.

9. Thermische Chlorierung und Werkstoffproblem.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Chlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen durch ultraviolettes Licht angeregt wird. Die Chlorierung des Schwerkogasins wurde deshalb immer unter Zuhilfenahme einer Quecksilberdampflampe vorgenommen. Für eine technische Chlorierung, die zweckmäßig wohl in großen Türmen durchgeführt wird, bedeutet der Einbau von U-V-Lampen jedoch neben einer Kompliziertheit der ganzen Apparatur eine fühlbare Erhöhung der Anlage- und Betriebskosten.

Die Chlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen stellt eine typische Kettenreaktion dar, die beispielsweise durch U-V-Licht einmal ausgelöst, weiterschreitet, auch wenn die

Lichtquelle hernach entfernt wird. Es kommt also darauf an, die Reaktion zunächst einmal in Gang zu setzen. Dies gelingt, wie erwähnt, bei Raumtemperatur am einfachsten durch U-V-Licht.

Wir haben nun feststellen können, daß die Chlorierung des Schwerkogasins auch ohne Lichtzutritt im Dunkeln möglich ist, wenn man zum Ingangsetzen der Reaktion eine höhere Anfangstemperatur anwendet. Bei 90° z.B. geht die Chlorierung im Dunkel genau so leicht vor sich, wie bei Zimmertemperatur in Gegenwart von U-V-Licht.

Eine mit diesem Chlorprodukt durchgeführte Schmierölkondensation zeigt, daß die thermische Chlorierung ohne Lichtzutritt den gleichen Verlauf genommen hat, wie in Gegenwart von U-V-Licht. Die Eigenschaften des erhaltenen Schmieröls sind nachstehend wiedergegeben.

Versuch M 137 : Thermische Chlorierung.

1,3 Cl.-Kogasin + Reinnaphthalin.

d ₂₀	: 0,920
Viscosität 20°	: 60,1
50°	: 9,56
Vp.	: 2,17
% Cl	: 0,17
Coaradsontest	: 0,41
gealtert	: 0,47

Das Ergebnis dieses Versuches zeigt, daß man durch Anwendung einer höheren Anfangstemperatur bei der Chlorierung auf die U-V-Lichtquelle verzichten kann.

Gelegentlich der Besprechung des Einflusses des Eisens bei der Chlorierung in Abschnitt 5 a dieser Mitteilung ist die Werkstofffrage bereits gestreift worden. Es war gezeigt worden, daß das Eisen auf die Chlorierung des Kogasins einen überaus schädlichen Einfluß ausübt. Das Eisen scheidet deshalb für den Bau von Chlorierungsbehältern aus.

In Laboratorium wird die Chlorierung des Schwerkogasins ausschließlich in Glasgeräten vorgenommen. Glas verhält sich bei der Chlorierung vollkommen indifferent. Ein ähnliches Verhalten wird vermutlich Steinzeug zeigen, weshalb man dieses zum Auskleiden der Chlorierungstürme für eine technische Chlorierung heranziehen wird.

Man geht die Chlorierung des Kogasins unter beträchtlicher Wärmetönung vor sich (HCl-Bildung). Man wird deshalb bei einer technischen Durchführung der Chlorierung durch Einbau von Kühlschlangen für Abführung der Reaktionswärme Sorge tragen müssen. Als Werkstoff kommen Bleirohre bzw. stark verbleite Eisenrohre in Betracht. In einem orientierenden Versuch konnte nämlich festgestellt werden, daß Blei auf die Chlorierung des Kogasins im Gegensatz zum Eisen keinen Einfluß ausübt.

150 g Schwirkogasin wurde in einem 50 cm hohen und 30 mm weiten Glasgerät in Gegenwart von 200 g Bleispänen im Temperaturbereich 30 - 100° ohne Lichtzutritt thermisch chloriert. Das erhaltene Chlorprodukt zeigte eine hellbraune Farbe, war klar durchsichtig und unterschied sich äußerlich in nichts von anderen Proben, die ohne Blei chloriert worden waren.

Zusammenfassung.

An Stelle einer Bestrahlung des Schwirkogasins während der Chlorierung mit U-V-Licht, tritt die thermische Chlorierung bei Temperaturen um 90°. Als Werkstoff für den Bau von Chlorierungsapparaturen kommen Blei, Steinzeug und u.U. auch Glas in Frage.

10. Halbtechnische Durchführung der Schmierölsynthese.

Nachdem die Laboratoriumsarbeiten über die Schmierölsynthese einen gewissen Stand erreicht hatten, konnte Mitte September vergangenen Jahres die halbtechnische Durchführung des Verfahrens in Angriff genommen werden.

Die Versuchsdurchführung lehnte sich, namentlich im späteren Verlauf der halbertechnischen Arbeiten, eng an die bekannte im Laboratorium übliche Arbeitsweise an. Wir können deshalb, ebenso wie dort, folgende Zwischenstadien unterscheiden: Kondensation, Aufarbeitung und Destillation. Sowohl nach der Kondensation, als auch nach der Aufarbeitung wurden der Großcharge jeweils Proben entnommen, die im Laboratorium in der üblichen Art weiterverarbeitet wurden. Auf diese Weise war es möglich, jedes Versuchsstadium genau zu überprüfen.

Die bis Mitte März d. J. durchgeführten 20 Großversuche sind in Tafel 15 zusammengestellt worden. Die Tafel enthält in den Spalten 2 - 4 nähere Angaben über das verwendete Ausgangsprodukt, über den Siedebereich des Schwerkogasins, den Cl-Gehalt des Chlorkogasins in % bezogen auf Schwerkogasin und über den Reinheitsgrad des Naphthalins. Die nächste Spalte (5) bietet ein Maß für die Größe des einzelnen Ansatzes. Die tatsächlich erhaltenen Schmierölmengen waren wegen der durch die Eigenart der Versuchsführung bedingten Verluste geringer. Die Spalten 6 bis 11 geben die äußeren Versuchsbedingungen während Haupt- und Nachkondensation wieder. Die Kontaktmenge ist auf 150 kg Schmieröl umgerechnet worden. Der übrige verhältnismäßig umfangreiche Teil der Tafel ist den verschiedenen Versuchsstadien der Synthese gewidmet.

Die Spalten 12 - 19 (Labor-Aufarbeitung) kennzeichnen die eigentliche Kondensation. Die hier aufgeführten Daten sind

von Proben erhalten worden, die vor bzw. nach der Nachkondensation, d.h. also im Anschluß an die Schmierölkondensation vom Kondensationsprodukt abgezogen, und in bekannter Weise im Laboratorium aufgearbeitet und destilliert worden sind. Die mit I bezeichneten Spalten geben das Verhalten des Öles vor der Nachkondensation, die mit II versehenen Spalten nach der Nachkondensation wieder.

Das nächste Versuchsstadium, die Aufarbeitung des Kondensationsproduktes, ist ebenfalls für sich erfaßt worden. (Spalten 20 - 23, Labor-Destillation). Eine Probe des Reaktionsproduktes wurde nach der Groß-Aufarbeitung zu diesem Zweck im Laboratorium in Glasgefäßen destilliert. Ein Vergleich dieser Zahlenangaben mit denen der Spalten 15, 18 und 19 bietet die Möglichkeit, Aussagen über das Gelingen der Aufarbeitung der Großcharge zu machen.

Die Spalten 24 - 28 (Großdestillation) geben die Eigenschaften des fertigen Schmierölrückstandes nach dem Abdestillieren der leichtsiedenden Bestandteile wieder. Durch Vergleich mit den Ergebnissen der Labordestillation werden die mit der Groß-Destillation verbundenen Änderungen der Schmieröleigenschaften deutlich.

In mehreren Versuchen ist der nach der Destillation erhaltene Schmierölrückstand wegen seiner schlechten Alterungseigenschaften abermals einer Bleicherdebehandlung unterzogen worden (vgl. hierzu Abschnitt 1 d der vorliegenden Mitteilung). Angewendet wurde allgemein 1 % Tonsil, die Bleichtemperatur bewegte sich zwischen 80 und 100 ° (Spalte 29-30).

Schließlich sind für die halbertechnisch erhaltenen Schmieröle Rückstände nach Angaben über Stockpunkt und Verdampfungstest (Noack) aufgenommen worden.

Es würde ohne Zweifel zu weit führen, die zahlreichen in Tafel 15 aufgeführten Großversuche im einzelnen zu besprechen. Es erscheint zweckmäßiger, wenn die bisher gesammelten Erfahrungen nach allgemeinen Gesichtspunkten zusammengefaßt werden. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich im Sinne obiger Einteilung der Schmierölsynthese mit den einzelnen Versuchsstadien der Kondensation, Aufarbeitung und Destillation. Zuvor seien kurz einige Worte über die Chlorierung des Kogasins gesagt.

a) Chlorierung des Schwerkogasins.

Bei Aufnahme der halbertechnischen Schmierölversuche war geplant, die Chlorierung des Kogasins in einem großen mit Rührer versehenen Eisenbehälter vorzunehmen. Wie wir bereits im Abschnitt 5 a der vorliegenden Mitteilung (S. 38) gesehen haben, war dieser Weg jedoch nicht zu beschreiten. Das Eisen übte auf die Chlorierung des Kogasins einen überaus schädlichen Einfluß aus. Das erhaltene Chlorprodukt war tief schwarz gefärbt. Außerdem setzte sich nach einigen Stunden ein, offenbar durch Oxydation in Gegenwart des katalytisch wirkenden Eisens entstandener, schwarzer, vermutlich kohlenstoffhaltiger Schlamm ab.

Da zur Aufstellung eines mit Steinzeug ausgemauerten Chlorierungsturmes waren wir deshalb gezwungen, die Chlorierung einstweilen noch in großen, außen mit Wasser gekühlten Glasgefäßen von 20 Ltr. Inhalt durchzuführen. Bei Anwendung von 15 kg Schwefelkohgasin dauert eine solche Chlorierung bei einer Chlorierungstemperatur von 60 - 70° etwa 3 bis 4 Stunden. Erwähnt sei, daß bisher noch in Gegenwart einer U.V.-Lampe chloriert wurde.

b) Kondensation.

Als Kondensationsgerät diente für die halbtechnischen Versuche ein großer Rührautoklav mit 200 Ltr. Nutzraum. Durch einen äußeren Behälter von 75 Ltr. Inhalt konnte der Autoklav sowohl mit Dampf geheizt, wie auch mit Wasser gekühlt werden. Der Rührautoklav war innen zum Schutz gegen Salzsäure emailliert. Lediglich durch den nicht emaillierten Rührer kam das Kondensationsprodukt mit Eisen in Berührung.

Wie im Abschnitt 5 b (S. 41) der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, verhält sich das Eisen in metallischem Zustand ziemlich indifferent bei der Schmierölkondensation. Jedoch scheint die Anwesenheit von bereits vorgebildetem Eisenchlorid die Verkokungseigenschaften des erhaltenen Schmieröls ungünstig zu beeinflussen. Der Verkokungsrückstand lag in diesem Falle in der Größenordnung um etwa 0,1 höher. Da anzunehmen ist, daß sich der Eisenrührer

unter dem Einfluß der Salzsäure mit der Zeit mit einer dünnen Schicht Eisenchlorid überdeckt hat, wäre eine Erklärung gefunden für die in allgemeinen bei den halotechnischen Versuchen gefundenen höheren Verkokungsrückstände (Spalte 16 u. 18 in Tafel 15).

Was die Durchführung der Kondensation anbelangt, so erwies sich eine peinlich genaue Einhaltung der Laboratoriumsarbeitweise als unbedingt erforderlich. Hier ist zuerst zu nennen die Verwendung vollkommen trockener Ausgangsprodukte. Hierauf ist in den ersten vier Versuchen noch nicht das nötige Augenmerk gerichtet worden. Der Erfolg war der, daß die Ole II und IV trotz 5 1/2 stündiger Reaktionsdauer noch 0,25 bzw. 0,32 % Chlor aufwiesen (Spalte 12) neben einem schlechten Conradsontest (Spalte 16) und einer geringen Alterungsbeständigkeit (Öl II, Spalte 17).

Am stärksten wirkte sich die Feuchtigkeit des Ausgangsproduktes auf Versuch I aus. Dieser Versuch war als orientierender Vorversuch gedacht und wurde mit $AlCl_3$ als Katalysator unter Zusatz von Aluminiumgrieß durchgeführt. $AlCl_3$ wurde deshalb gewählt, weil die Kondensation in seiner Gegenwart erfahrungsgemäß weicher vor sich geht und es deshalb besser als das stürmisch reagierende aktivierte Aluminium geeignet war, um die bisher noch unbekanntesten Verhältnisse im halotechnischen Betrieb kennen zu lernen. In Tafel 16 ist der Reaktionsverlauf dieses Versuches wiedergegeben worden.

Tafel 16: Halbtechnische Kondensation mit AlCl_3 .

Vers.Stdn.	AlCl_3 kg/150kg Öl	Vers.Temp.	% Cl i/Schmieröl
—	2	60°	—
2 1/2	1,4	66°	—
13 1/2	1,5	100°	1,81
22	1,5	122°	0,94
42	—	132°	0,92

Zu Beginn des Versuches wurden 2 kg AlCl_3 , bezogen auf 150 kg Schmieröl, gemeinsam mit 1,5 kg Aluminiumgrieß bei 60° eingefüllt. Da die Reaktion jedoch nur schlecht in Gang kam, was, wie sich später herausstellte, auf Feuchtigkeit des Ausgangsproduktes zurückzuführen war, wurden nach 2 1/2 Stunden weitere 1,4 kg AlCl_3 bei 60° zugegeben. Nach 13 1/2 Stunden enthielt eine abgezogene Probe im Schmierölrückstand noch 1,81% Chlor. Die Kondensation wurde dann nach nächstlicher Unterbrechung nach einem weiteren Zusatz von 1,5 kg AlCl_3 bei 100° weiter fortgesetzt. Nach 22 Stunden Versuchsdauer enthielt eine Schmierölprobe noch 0,94 % Chlor. Nach mehrstündiger Unterbrechung wurde nach Zugabe von weiteren 1,5 kg AlCl_3 der Versuch bei 122 - 132° fortgesetzt. Als nach insgesamt 42 Versuchsstunden der Chlorgehalt des Schmieröles trotz Anwesenheit von insgesamt 5,3 kg AlCl_3

immer noch 0,92 % betrug, wurde die Kondensation beendet.

Die infolge der Anwesenheit von Wasser schlecht verlaufene Kondensation hatte zu einem Schmieröl geführt, das, neben einem hohen Chlorgehalt, einen hohen Verkokungsrückstand und eine schlechte Alterungsbeständigkeit aufwies. (Spalte 18/19 in Tafel 15). Träger der Feuchtigkeit waren Cl-Kogasin und Schwerebenzin. Ersteres hatte nach mehrtägigen Stehen an der Luft Wasser angezogen, letzteres kam wasserhaltig aus der Destillationsanlage. Für die weiteren Versuche (ab V) wurde deshalb das Schwerebenzin durch Erhitzen und Abschneiden eines Siedevorlaufes entwässert. Das Chlorkogasin wurde vor Beginn der weiteren Versuche durch Erhitzen auf 100 - 120° und Absaugen der Dämpfe wasser- und salzsäurefrei gemacht. Ein weiterer Feuchtigkeitsträger war die bisweilen wasserhaltige Bomben-Kohlensäure. Vor Eintritt in das Kondensationsgemisch wurde die Kohlensäure deshalb durch Einleiten in konz. Schwefelsäure getrocknet.

Der Schwerkogasinsiedebereich lag bei den Versuchen I bis XIV, XVIII und XIX zwischen 280 und 320°. Als Ausgangsprodukt diente für die Gewinnung dieser Fraktion das sog. Kogasin aus der Rohöl-Destillationsanlage. Die unterhalb 280° siedenden Anteile wurden abdestilliert. Je nach dem Siedende des verwendeten Kogasins wurde die gewünschte Fraktion entweder durch Destillation gewonnen oder aber der Rückstand insgesamt nach vorhergehender Chlorierung auf Schmieröl verarbeitet.

Wie in Abschnitt 4 der vorliegenden Arbeit (S. 24) gemutet werden konnte, ist die Viskositätspolhöhe unserer Schmieröle im wesentlichen bestimmt durch die Siedelage der verwendeten Kogasinfraktion. Die schwankenden Polhöhen (Spalte 21) sind nur darauf zurückzuführen, daß das als Ausgangsprodukt dienende Kogasin nicht immer gleichmäßig anfiel. Bisweilen lag der Siedeendpunkt des Kogasins so tief (um 300°), daß die für Polhöhen um 2,15 erforderlichen höher-siedenden Kohlenwasserstoffe überhaupt fehlten. Die Polhöhen der aus solchen niedrigsiedenden Schwerkogasin erhaltenen Schmieröle lagen dann oberhalb 2,20 (Spalte 21).

Für die Versuche XV bis XVII wurden Rohölfraktionen im Siedebereich $280 - 350^{\circ}$ herangezogen. Die oberhalb 320° siedenden, bereits gatschartigen Bestandteile des Rohöls wirkten sich dabei recht günstig auf die Polhöhe der Schmieröle aus (Spalte 21). Eine Erniedrigung der Polhöhe von 2,15 auf etwa 2,0 bedeutet eine wesentliche Verbesserung der Schmierölqualität.

Der Chlorierungsgrad bewegte sich mit Ausnahme von Versuch XX in verhältnismäßig engen Grenzen. 19 % Chlor, bezogen auf Kogasin, entsprechen nach früherer Schreibweise etwa einem 1,3 Cl.-Kogasin, 22 % Chlor einem 1,5 Cl.-Kogasin.

Der höhere Chlorierungsgrad (Spalte 3) in Versuch XX hatte eine beachtliche Steigerung der Viskosität zur Folge. Dem Zähigkeitsverhalten nach gehört das Öl in die Klasse der Heißdampfzylinderöle ($6,75 \text{ E}/100^{\circ}$). Jedoch genügt der Flam-

punkt von 226° bei weitem nicht den an diese gestellten Anforderungen. Überhaupt ist erwähnenswert, daß der Flammpunkt, trotz der erheblichen Viskositätssteigerung, gegenüber dem der übrigen Ölen unverändert geblieben ist. Die gleiche Feststellung macht man beim Verdampfungstest (Spalte 31).

Zum Naphthalinreinheitsgrad ist zu bemerken, daß das zu den Versuchen IX bis XII verwendete Rohnaphthalin mit Luft geblasen (3. Abschnitt 6, S. 48), entphenoliert, aber im Gegensatz zu den weiteren Versuchen nicht mit Schwefelsäure basenfrei gewaschen worden war. Die verhältnismäßig hohe Verkokungsneigung dieser Öle (Spalten 16 und 18) ist u.U. hierauf zurückzuführen.

Das zu den Versuchen XIII bis XVII verwendete Naphthalin-gemisch gereinigt roh $C_{10}H_8$: rein $C_{10}H_8$ 2:1 entspricht in seiner Zusammensetzung den späterhin im großtechnischen Betrieb zu erwartenden Verhältnissen, da ja stets 1/3 der eingesetzten Naphthalinmenge nach der Destillation aus dem Schmierölvorlauf in einem Reinheitsgrad zurückgewonnen wird, der etwa dem des Reinnaphthalins gleichkommt.

Die Spalte 5 " kg Schmieröl " bietet ein Maß für die Größe des Ansatzes. Nach Versuch VIII A und einem weiteren in Tafel 15 nicht berücksichtigten Versuch können in dem vorhandenen 300 Ltr.-Rohrautoklaven je Ansatz maximal etwa 70 kg Schmieröl hergestellt werden. Das bedeutet bei einem Einsatz von 225 kg Kondensationsgemisch eine Steigerung

gegenüber den Laborversuchen um das 500 fache.

Die Kontaktmenge für Haupt- und Nachkondensation entspricht mit Ausnahme von Versuch I und II der in Laborversuchen üblichen. Unterschiede in der Wirkungsweise sind bei Anwendung von 2,2 kg gegenüber 1,8 kg Aluminium (bezogen auf 150 kg Schmieröl) nicht festzustellen. Dagegen scheint sich eine Verdoppelung der Katalysatormenge (Versuch II), offenbar infolge von Crackreaktion^{en}, unangenehm auf die Alterungsbeständigkeit (Spalte 17) auszuwirken.

Die Reaktionstemperatur lag bei den meisten Versuchen bei 90°, um durch ein gutes Ingangkommen der Kondensationsreaktion für eine weitgehende Entchlorierung Sorge zu tragen. Die eintretende Reaktionswelle führte unter lebhafter Wärmeentwicklung zu einer Temperatursteigerung von etwa 10 bis 15 °. Jedoch kann man, namentlich wenn eine Nachkondensation stattfindet, auch bei Temperaturen zwischen 80 und 85° beginnen. Vorteile bietet die Arbeitsweise bei tieferer Temperatur jedoch nicht.

Die Nachkondensation wurde bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 100 - 125° vorgenommen. Von einer optimalen Temperatur kann nicht gesprochen werden. Die Entchlorierung (Spalte 12/13) verlief bei 100° (Vers. XIX) ebensogut wie bei 125° (Versuch IX).

Interessante Feststellungen konnten hinsichtlich der Reaktionsdauer gemacht werden. Während in den ersten Ver-

suchen die Hauptkondensation auf etwa 5 - 10 Stunden ausgedehnt wurde, konnte späterhin festgestellt werden, daß man auch in wesentlich kürzerer Reaktionszeit eine vollständige Kondensation erreicht. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß der zur Kondensation verwendete Aluminiumkatalysator in höchstwirksamer Form zur Anwendung gelangt.

Bis einschließlich Versuch XII war der Kontakt nach der Aktivierung durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol, und einer anschließenden einmaligen Behandlung mit Äther von anhaftenden Wasserresten befreit worden. Der Kontakt wurde dann in äther-feuchtem Zustand eingefüllt. Die Wirksamkeit des Aluminiumkontaktes konnte nun merklich gesteigert werden dadurch, daß der äther-feuchte Kontakt in einem trocknen Kohlensäurestrom vollkommen getrocknet wurde. Bei Anwendung eines so getrockneten Kontaktes konnte die Anlaufzeit, die früher bisweilen 1 Stunde gedauert hatte, auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde verkürzt werden. Für die Hauptkondensation ließ sich die Reaktionszeit nach Einsetzen der Reaktion auf 2 Stunden und darunter erniedrigen. Diese erhebliche Verkürzung der Versuchsdauer bedeutet für die technische Durchführung des Verfahrens einen großen Fortschritt insofern, als man mit einer geringeren Zahl von Kondensationsagregaten auskommt.

Das Schmieröl war in den Versuchen XV und XVII bereits nach der Hauptkondensation, in den übrigen Versuchen nach einer $\frac{1}{2}$ stündigen Nachkondensation, praktisch chlorfrei (Spalte 12/13). Chlorgehalte bis 0,2 % liegen innerhalb der

für Schmieröl zulässigen Grenzen.

Auf den Einfluß der Nachkondensation und ihrer Dauer ist bereits eingangs dieser Mitteilung (Abschnitt 2 a S. 12) eingegangen worden. Das dort erzielte Ergebnis, daß die Nachkondensation mit aktiv. Aluminium bei kurzfristiger Behandlung des Kondensationsproduktes unter 2 Stunden bei einer praktisch vollständigen Entchlorierung keine Schädigung des Schmieröles bezüglich Verkokungseigenschaft und Alterungsbeständigkeit bewirkt (Spalten 16/17 vor, 18/19 nach Nachkondensation), kann hier durch weitere Versuche halbertechnischer Art bestätigt werden. Hinsichtlich der Entchlorierung macht lediglich Versuch XX eine Ausnahme, was offenbar mit den, durch die höhere Chlorierung bedingten, veränderten Verhältnissen (hohe Viskosität) zusammenhängt. Wie in Abschnitt 2 a kann man auch hier nach der Nachkondensation eine Abnahme der Viskosität feststellen (Spalte 14/15). Dies ist die einzige bisher nicht zu vermeidende unangenehme Begleiterscheinung der Nachkondensation.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Bei Anwendung vollkommen trockener Ausgangsprodukte und eines mit CO_2 sorgfältig getrockneten Aluminium-Katalysator ist die Schmierölkondensation bei einer Anfangstemperatur von 90° einschließlich Anlaufzeit des Katalysators und Nachkondensation bei $100 - 120^\circ$ in etwa 3 bis $3\frac{1}{2}$ Stdn. beendet. Für die Hauptkondensation werden je 150 kg Schmieröl 1,8 kg Aluminium, für die Nachkondensation 0,6 kg Alu-

minium verwendet. Die nach der Nachkondensation erhaltenen Schmieröle sind praktisch chlorfrei und weisen bei 1/2 bis 1-stündiger Nachkondensation bezüglich Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit keine Schädigung auf. Jedoch stellt man nach der Nachkondensation eine Abnahme der Viskosität fest.

c) Aufarbeitung.

Nach beendeter Kondensation und mehrstündigem Absitzenlassen der Doppelverbindung wurde das Kondensationsprodukt abgezogen und zwecks Entfernung der letzten Reste von Doppelverbindung mit 1 bis 2 % Tonsil bei 80 - 100° 1/2 Stunde behandelt. Ab Versuch IX wurden zur Neutralisation der gelösten Salzsäure gleichzeitig 2 bis 3 % Kalk zugegeben. Die weitere Aufarbeitung (Tonsilnachbehandlung) erfolgte in weiter unten näher beschriebener Weise.

Eine Probe des aufgearbeiteten Kondensationsproduktes wurde im Laboratorium destilliert und der erhaltene Schmierölrückstand auf Viskosität, Verkokungseigenschaften und Alterungsbeständigkeit untersucht. Die in Tafel 15 unter der Rubrik "Labor-Destillation" (Spalten 20 - 23) aufgeführten Ergebnisse erlauben durch Vergleich mit den Zahlenwerten der Spalten 14 - 19 (Labor-Aufarbeitung) Aussagen über die Wirkungsweise der Aufarbeitung der Großcharge zu machen.

Hierbei interessieren vornehmlich die Daten für den Verkokungsrückstand vor und nach einer künstlichen Alterung (Spalten 22/23 und 18/19 bzw., sofern nicht nachkondensiert wurde, 16/17).

In den Versuchen III und IV zeigte die Aufarbeitung der Großcharge gegenüber der Labor-Aufarbeitung neben einer Zunahme des Verkokungsrückstandes im Frischöl vor allem eine sehr schlechte Alterungsbeständigkeit. Die Nachbehandlung mit Tonsil, die ebenso wie bei den Laborversuchen unter Erhitzung des Kondensationsproduktes unter Rückfluß erfolgte, war hier also nicht gelungen. Die Ursache hierfür war vermutlich in der Verwendung nicht vorgetrockneter Bleicherde zu suchen. Das Tonsil hatte offenbar während des Transportes bzw. bei der Lagerung Feuchtigkeit angezogen. Für die weiteren Versuche wurde deshalb das Tonsil vorher im Trockenschrank bei etwa 150° getrocknet. Bei Versuch IV kommt als weitere Möglichkeit für das Mißlingen der Nachbehandlung der relativ hohe Chlorgehalt in Frage. Während der Nachbehandlung wurde nämlich noch Salzsäure abgespalten, was im Hinblick auf die Tatsache, daß die Nachbehandlung in einer Eisenblase vorgenommen wurde (Bildung von Eisenchlorid), unter Umständen mit zu einer Schädigung (Crackung?) des Kondensationsproduktes führen konnte.

In den nächsten 3 Versuchen (V - VII) war die Nachbehandlung mit Tonsil unter Rückfluß von Erfolg. Die angewandte Tonsilmenge betrug 4 %, bezogen auf die verdünnte Schmieröllösung, die Erhitzungsdauer 1/2 Stunde. Damit wurde bewiesen,

daß die Nachbehandlung mit Bleicherde in Eisengefäßen grundsätzlich möglich ist.

Im weiteren Verlauf der Großversuche trat jedoch wieder eine Verschlechterung des Öles nach der Aufarbeitung ein, was sich am stärksten im Versuch XII auswirkte. Bei Öffnung der Destillationsblase, in der die Nachbehandlung mit Tonsil erfolgte, wurde nun festgestellt, daß sich im Laufe der Versuche Bleicherde auf dem Boden der Eisenblase abgesetzt hatte und teilweise verkockt war. Es ist einleuchtend, daß sich diese angecrackten Bleicherderückstände auf die Verkokungseigenschaften und Alterungsbeständigkeit der Öle nachteilig auswirken mußten.

Die weiteren Versuche (ab XIV) wurden deshalb, um ein Absitzen des Tonsils zu vermeiden, unter Röhren mit Bleicherde nachbehandelt. Aber trotz dieser Maßnahme zeigen die Versuche XIV bis XVII nach der Aufarbeitung der Großcharge eine geringe Zunahme des Conradsontestes. Die Ursache ist bisher noch nicht geklärt.

Bei den Versuchen XVIII und XIX wurde die Tonsilnachbehandlung erst nach der Destillation des Schmierölvorlaufes an Schmierölrückstand vorgenommen. Die angewendete Tonsilmenge betrug 4 %, bezogen auf Schmieröl. Sie war also wesentlich geringer als in den Versuchen vorher. Nach halbständigem Erhitzen unter Röhren bei 150° zeigt das Öl bezüglich Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit (Spalte 27/28) ein ähnliches Verhalten wie das im Laboratorium in üblicher Weise aufgearbeitete Produkt (Spalte 18/19).

Zusammenfassend kann über die zweckmäßigste Art der Aufarbeitung folgendes gesagt werden:

Nach etwa 3 - 4-stündigem Absitzenlassen der Doppelverbindung wird das Kondensationsprodukt abgezogen. Das salzsäurehaltige Produkt wird, vorteilhaft in einem emaillierten Behälter, zunächst durch Zusatz von gemahlenem Kalk (etwa 2 - 3 % Ca(OH)_2) neutralisiert und dann mit 1 % Tonsil bei 80° unter Rühren von den letzten Resten der Doppelverbindung befreit und filtriert. Das so behandelte Produkt stellt bereits eine klare, verhältnismäßig helle Lösung dar. Die Tonsilnachbehandlung kann nun in einer Menge von 3 %, bezogen auf verd. Lösung, anschließend unter Rückfluß vorgenommen werden. Das mit 1 % Tonsil und Kalk vorbehandelte Produkt kann jedoch auch zunächst destilliert werden. Die Tonsilnachbehandlung wird dann am Schmierölrückstand durch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen unter Rühren bei 150° durchgeführt. Die Tonsilmenge liegt mit 4 %, bezogen auf Schmieröl (gleich 1,6 % bez. auf verdünnte Lösung) um etwa die Hälfte unter der beim Arbeiten in verdünnter Lösung erforderlichen Menge.

d) Destillation.

Die Gewinnung des Schmierölrückstandes durch Abdestillieren der leichtsiedenden Bestandteile war anfänglich mit einer erheblichen Verschlechterung der Alterungsbeständigkeit (Spalte 28 im Vergleich zu 23, Tafel 15) der anfallenden Öle verbunden, weil die Destillation in einer Eisenblase

erfolgte. Der schädliche Einfluß des Eisens bei der Destillation ist bereits in Abschnitt 5 d) (S. 43) dieser Mitteilung eingehend besprochen worden, so daß sich an dieser Stelle nähere Ausführungen erübrigen.

Während in den Versuchen II bis IV die Alterungsbeständigkeit bereits vor der Destillation wegen der mißglückten Nachbehandlung gering war (Spalte 23), trat die Verschlechterung der Öleigenschaften hinsichtlich Alterungsbeständigkeit eindeutig in den Versuchen V und VI in Erscheinung, wie ein Vergleich der Spalten 28 (Großdestillation) und 23 (Labordestillation) zeigt.

Eine merkliche Verbesserung der Alterungsbeständigkeit trat ein, als die Destillation in einer mit Wasserglas ausgekleideten Eisenblase vorgenommen wurde (Vers. VII).

Die nächsten Destillationen (VIII bis XIII) wurden in einer verkupferten Blase durchgeführt. Anfänglich bewährte sich die Verkupferung, späterhin trat jedoch wieder eine Verschlechterung der Alterungsbeständigkeit ein (Vers. XII und XIII), da der Kupferüberzug infolge schlechter Verarbeitung abblätterte.

Gute Ergebnisse konnten auch mit einer Emaille-Blase erzielt werden (Versuch XV). Die schlechten Alterungseigenschaften der Öle XVI und XVII sind dadurch bedingt, daß aus dem nicht emaillierten eisernen Ansatzrohr, das zum Liebigkühler führt, korrodiertes Eisen in die Emaille-Blase gelangte, wie sich beim Öffnen der Blase herausstellte.

Recht interessant sind die Daten in den Spalten 29 und 30, die zeigen, daß man durch nachträgliche 1/2 stündige Behandlung des Schmierölrückstandes mit Bleicherde (1 %) bei 80 bis 100° (vgl. Abschnitt 1 e), S. 7) Verkokungsrückstand und Alterungsbeständigkeit so weitgehend aufbessern kann, daß sie in der Größenordnung mit den entsprechenden Daten einer schonend durchgeführten Destillation (Spalte 22 und 23) übereinstimmen.

Vorteilhafter ist es jedoch, nach den Ergebnissen der Versuche XVIII und XIX, anstelle einer zweimaligen Bleicherdebehandlung, die Tonsilbehandlung überhaupt erst nach der Destillation am Schmierölrückstand vorzunehmen. (Spalte 27/28 in Vergleich zu 18/19). Die angewandte Tonsilmenge betrug, wie an anderer Stelle bereits erwähnt, 4 % bez. auf Schmieröl, die Dauer der Bleicherdebehandlung 1/2 Stunde, die Temperatur 150°.

Ein Vergleich der Viskositäten der Schmierölrückstände aus der Großdestillation (Spalte 25) und Labordestillation (bis 200°/15 mm) (Spalte 20) gibt Aufschluß darüber, ob die Destillation der Großcharge im richtigen Zeitpunkt beendet wurde. Da die Destillation der Großchargen unter wechselnden Drücken durchgeführt werden mußte, wurde die Destillation weniger auf Erreichung eines bestimmten Siedepunktes abgestellt, als auf eine bestimmte, im Laboratorium maßig ermittelte Destillationsmenge. Trotzdem war in den Versuchen IX, XI, XIV, XV und XVIII die Destillation zu früh abgebrochen worden, erkenntlich an der zu geringen Viskosität

und den zu hohen, die zulässige Grenze (15 %) weit überschreitenden Verdampfungstest (Spalte 32). Umgekehrt war die Destillation in den Versuchen II, III, IV, VII und XIII zu weit getrieben worden (Viskositätszunahme). Diese Änderungen im Zähigkeitsverhalten müssen natürlich bei der Beurteilung der Verkohungseigenschaften berücksichtigt werden.

Zusammenfassend ist zur Destillation zu bemerken, daß in Eisenblasen Öle geringerer Alterungsbeständigkeit erhalten werden, daß sich solche Öle jedoch durch eine anschließende Behandlung mit 1 % Bleicherde weitgehend aufbessern lassen. Vorteilhafter ist es, die Destillation in emaillierten Behältern durchzuführen und die Bleicherdebehandlung des Kondensationsproduktes nach der Destillation am Schmierölrückstand vorzunehmen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden 6. Mitteilung über die Herstellung synthetischer Schmieröle werden eingangs in Abschnitt 1 verschiedene Probleme der Aufarbeitung des Kondensationsproduktes behandelt. Die dortigen Ergebnisse sind nach dem Stand unserer Arbeiten von Anfang März d.J. zusammengestellt worden. Einige neuere Erkenntnisse sollen einer weiteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Abschnitt 2 beschäftigt sich mit der Entchlorierung des Kondensationsproduktes, wobei gefunden wurde, daß bei kurzfristiger Nachkondensation (1/2 - 1 Stde.) eine weitgehende Entchlorierung erzielt wird, ohne daß eine Schädigung des Schmieröls hinsichtlich seiner Alterungsbeständigkeit eintritt.

Der Einfluß des Chlorierungsgrades des Schwerkogasins wurde in Abschnitt 3 untersucht mit dem Ergebnis, daß mit steigendem Chlorierungsgrad Viskosität, Viskositätspolhöhe und Verkokungsrückstand ansteigen. Bemerkenswerte Ergebnisse lieferte eine Untersuchung über den Einfluß des Kogasin-siedebereiches. Durch Mitverwendung bereits gutschartiger Bestandteile (Kp. bis 350 bzw. 360°) werden Öle mit Polhöhen von 2,0 und darunter erhalten.

In Abschnitt 5 wurde der Einfluß des Eisens auf die verschiedenen Stufen der Schmierölsynthese eingehend untersucht.

In Abschnitt 6 wurde über eine verhältnismäßig einfache Reinigung des Rohnaphtalins berichtet. Die Abschnitte 7 und 8 enthalten Untersuchungen über die Wiederverwendung der Doppelverbindung und des rückgewonnenen Naphtalins. Abschnitt 9 beschäftigt sich kurz mit der thermischen Chlorierung und den Werkstoffen, die für den Bau von Chlorierungsgeräten in Frage kommen.

Abschnitt 10 enthält schließlich eine Zusammenstellung über die bisher durchgeführten halotechnischen Versuche. Als Ergebnis der bisherigen halotechnischen Arbeiten kann festgehalten werden, daß nach anfänglichen Schwierigkeiten verschiedenster Art es späterhin gelang, Öle herzustellen, die, bis auf einen bisweilen etwas höheren Verkokungsrückstand, in ihren sonstigen Eigenschaften den besten im Laboratorium hergestellten Ölen gleichkommen.

Treibstoffwerk "Rheinpreußen"

Abtg. Versuchsanlage, den 5. Mai 1939.

Groß-Aufarbeitung		Groß-Destillation										01 1/2 Tonsil		
Labor-Destillation		Groß-Destillation										01 1/2 Tonsil		
E750	Vp.	Conradson test frisch gealt.	Destilliert in:	E/50	Vp.	Conradson test frisch gealt.	Conradson test frisch gealt.	Conradson test frisch gealt.	Stockpunkt	Stock-Notgk-test	Conradson test frisch gealt.	Conradson test frisch gealt.	Stockpunkt	Stock-Notgk-test
20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	31	32
---	---	---	---	Eisen-Blase	20,44	2,11	1,00	1,66	---	---	---	---	---	---
8,91	2,19	0,85	1,20	"	10,24	2,28	0,84	1,69	---	---	---	---	---	---
12,44	2,18	0,61	1,50	"	15,46	2,24	0,58	1,60	---	---	-20	---	---	---
11,37	2,23	0,81	1,55	"	12,85	2,25	0,80	1,63	---	---	---	---	---	---
9,70	2,17	0,67	0,68	"	9,85	2,19	0,66	1,34	0,61	0,68	-23	14,8	---	---
9,13	2,25	0,60	0,71	"	9,56	---	0,77	1,40	0,72	0,84	-31	13,7	---	---
9,72	2,23	0,70	0,78	Wasserglas-Blase	13,31	2,30	0,73	0,86	0,72	0,78	---	---	---	---
9,47	2,26	0,65	0,74	verkupf.-Blase	10,21	2,21	0,74	0,93	0,75	0,80	---	13,7	---	---
16,32	2,24	0,98	1,26	"	10,66	2,14	0,98	1,77	---	---	---	20,9	---	---
7,61	2,16	0,65	0,74	"	6,40	2,15	0,75	0,81	---	---	---	19,6	---	---
13,06	2,19	1,04	1,14	"	12,74	2,19	0,84	1,30	0,69	0,90	---	13,5	---	---
12,51	2,20	0,73	0,86	"	15,80	2,21	0,91	1,55	0,60	0,72	-26	---	---	---
12,25	2,11	0,76	0,84	emall.-Blase	10,57	2,12	0,61	0,97	0,69	0,82	---	16,6	---	---
8,32	2,06	0,47	0,53	"	6,70	2,02	0,47	0,66	0,43	0,57	-10	22,6	---	---
10,94	2,01	0,59	0,63	"	11,75	2,03	0,51	1,33	0,51	0,69	-13	14,6	---	---
11,30	2,05	0,55	0,70	"	11,85	2,03	0,51	1,35	0,59	0,65	---	---	---	---
Tonsilbehandlung nach														
der Destillation														
---	---	---	---	"	7,93	2,03	0,57	0,70	---	---	---	15,2	---	---
---	---	---	---	"	11,40	2,09	0,59	0,64	---	---	---	14,8	---	---
---	---	---	---	"	88,8	2,28	---	---	1,20	2,61	-8	16,8	---	---

2068A

Tafel 15: Halbtechnische Schmierölversuche.

Schwerkogasin:Naphthalin:Schwerbenzin 120:125:203.

Vers. Nr.	Kp.-Schwer-Kogasin	Cl-Kog. % Cl bez. Kog.	Naphthalin	kg Schmieröl	Hauptkondensation			Nachkondensation			Labor-Aufarbeitung							
					kg. Al f. 150kg Öl	Temp.	Dauer Stdn.	kg Al f. 150kg Öl	Temp. °C	Dauer Stdn.	% Chlor I ⁺ II ⁺	E/50° I II	I frisch gealt.	I Conradsontest II frisch gealt.	17	18	19	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
I	280 - 320°	20	Rein	36	AlCl ₃	60-120	42	AlCl ₃	120	—	—	0,92	—	11,75	—	—	0,73	1,51
II	"	"	"	47	3,6	90	5 1/2	—	—	—	0,25	—	9,01	—	0,80	1,24	—	—
III	"	"	"	38	2,2	"	"	—	—	—	0,14	—	12,08	—	0,54	0,63	—	—
IV	"	"	"	"	1,8	"	"	—	—	—	0,32	—	12,84	—	0,71	0,81	—	—
V	"	"	"	"	2,2	"	6	0,85	120	2	0,16	0,17	9,06	8,65	0,66	0,86	0,62	0,66
VI	"	"	"	"	"	"	4	0,68	110	1 3/4	0,12	0,11	8,35	9,14	0,53	0,62	0,55	0,62
VII	"	22	"	"	1,8	80	7	—	—	—	0,21	—	9,96	—	0,66	0,85	—	—
VIII	"	"	"	64	"	90	11	—	—	—	0,13	—	9,04	—	0,52	0,60	—	—
IX	"	"	Roh-ger.	38	"	80	10	0,60	125	4 1/2	1,12	0,16	22,19	17,83	0,70	1,65	—	—
XI	"	19	"	"	2,2	100	4	"	"	3	0,25	—	9,15	8,30	0,60	0,87	0,58	0,68
XII	"	22	"	"	"	90	4 1/2	"	120	2	0,25	—	15,30	13,64	0,81	0,92	0,83	0,90
XIII	"	"	Roh:rein 281	"	"	85	3	"	105	1	—	—	12,84	13,17	0,68	0,79	0,62	0,74
XIV	"	"	"	"	"	90	1 1/2	"	110	1	0,3	—	13,22	12,25	0,64	0,73	0,69	0,81
XV	280 - 350°	19	"	"	"	"	1 3/4	"	115	1/2	—	—	8,32	7,21	0,35	0,45	0,42	0,44
XVI	"	"	"	"	"	"	1 1/2	"	110	"	0,3	0,20	14,48	13,04	0,50	0,74	0,49	0,53
XVII	"	"	"	50	"	"	2	"	"	"	—	—	13,96	10,68	0,60	0,66	0,52	0,57
XVIII	280 - 320°	22	Rein	"	1,8	"	1 3/4	0,45	"	"	0,24	0,15	17,34	15,21	0,58	0,64	0,57	0,80
XIX	"	"	"	"	"	"	2 1/4	0,60	100	"	0,39	0,17	17,58	11,86	0,63	1,55	0,51	0,59
XX	280 - 360°	28	"	58	"	"	2 1/2	"	110	"	0,53	0,50	109,5	86,8	1,39	1,69	1,33	1,69

† I vor Nachkondensation
 II nach Nachkondensation
 †† - Zeichen = Chlor qualitativ nicht nachweisbar