

Schmieröl aus Kerosin und Turpentindestillationsprodukten.

IV. Mitteilung.

(Kondensation von Gerauchtem Gatsch mit Naphthalin)

Die verhältnismäßig hohen Betriebskosten der Chlorierung und Entchlorierung des Kogersins bei dessen Kondensation mit Naphthalin zu Schmieröl legten die Frage nahe, ob das Kogersin nicht auf billigere Weise so reaktionsfähig gemacht werden kann, daß es mit Naphthalin sich zu Schmierölen verarbeiten läßt. Mit dieser Frage befaßt sich die vorliegende Untersuchung.

Eine solche Möglichkeit besteht grundsätzlich in der Cracking von Kogersin. Um möglichst hochmolekulare Olefine zu erhalten wurde zur Cracking Paraffingatsch verwendet, der bei 400° und 10 bis 20 at. mit 16 % Gasverlusten im Autoklaven gespalten wurde. (Versuch R 2 vom 22.1.29). Aus 1030 g Gatsch wurden erhalten 740 g Spaltprodukt folgender Zusammensetzung:

Fraktion 40 - 120° :	118,5 g Benzol	56 % Olefine
Fraktion 120 - 250° :	287,5 g Schwerbenzol	56 % Olefine
Fraktion 250 - 300° :	334,1 g Gatsch	

Zur Schmierölerhaltung sollte die Fraktion 120 - 250° herangezogen werden, die umgekehrt für sich ohne Naphthalin zu Schmieröl verarbeitet wurde, um ein Bild von der Verwendungsmöglichkeit dieses Produktes zu bekommen:

Versuch Nr. R 2, (Buch II, Seite 22 ff)

Einsatz: 144 g Crackprodukt 120 - 250° mit 56 Vol. % Olefinen,

8,2 g Aluminiumchlorid.

Verdüchtdauer: 6 Stunden von 50 - 100° C, vollständige Aufarbeitung.

Ansätze: 30,5 g Schmieröl = 21,2 % des Einsatzes,

30,2 g bezogen auf Olefin.

115,3 g Vorlauf = 81,1 % des Einsatzes.

Zur Herstellung eines Schmieröles wurden von diesem Schmieröl noch 5 % abdestilliert, so daß 66 g eines Öles mit folgenden Eigenschaften erhalten wurde:

Viskosität bei 20° = 101,7 oE
 bei 50° = 14,0 oE
 Polhöhe = 2,23

Die Polhöhe ist bei dieser Viskositätssteigerung angestiegen, was auf eine Anreicherung der aromatischen Bestandteile zurückzuführen ist. In dieser Form ist das Öl zu einer mittelmäßigen Qualität zu rechnen.

In Rahmen dieser Versuche sollte auch nun versucht werden, ob sich die Aluminiumchlorid-Doppelverbindung als Katalysator wiederverwenden läßt, wie dieses im allgemeinen immer möglich ist.

Überraschenderweise mußte jedoch festgestellt werden, daß dieses bei der Kondensation von Crackgasen und Naphthalin nicht möglich ist. Es wurden in zwei Fällen Schmieröle mit nur sehr geringer Viskosität erhalten, wie die nachfolgende Gegenüberstellung der Schmieröle über einen Aluminiumchlorid-Katalysator und über dessen Doppelverbindung zeigt.

Vers. Nr.	Ausgangsprodukt		Katalysator	%Schmieröl auf Kog+Napht.	Viskosität oE		Polhöhe	Verkok-rückst.
	%Crackoga.	%Naphth.			20°	50°		
R 2b	74	26	4,25% AlCl ₃	37,0	39	7,08	2,1	0,147
R 3	77,6	24,4	Doppelverb. von 2b	41,6	22,7	4,7	2,1	0,329
R 4	74,2	26,5	4,25% AlCl ₃	32,6	42,5	7,25	2,2	0,130
R 5	74,2	26,5	Doppelverb. von R 4	47,5	9,8	2,73	1,9	0,328

Zwar ist die Ausbeute an Schmieröl bei Verwendung der Doppelverbindung höher, da keine Reaktionsteilnehmer vom Katalysator aufgenommen werden, jedoch ist

der

der Verkohungsrückstand trotz der geringen Viskosität der Schmieröle fast um den dreifachen Betrag gestiegen. Alles deutet daraufhin, daß die Kondensation trotz 7 - 8 stündiger Dauer bei 100° noch unvollkommen war und daß die Kondensation von Olefinen mit Naphthalin einer größeren Aktivierung bedarf als diejenige von Chlorparaffinen mit Naphthalin.

Zur Erhöhung der Viskosität des Schmieröles auf der Doppelverbindung (R 5) wurden zunächst 15 % bei 15 mm bis 210° abdestilliert, nach Messung der Viskosität wurden Rückstand und Destillat wieder gemischt und nun 30 % bei 15 mm bis 250° abdestilliert. Die folgende Tabelle zeigt die Änderung der Viskosität und die Änderung der Polhöhe.

	Ausgangsöl R5 15% abdest. 30% abdest.		
Viskosität bei 20° :	9,85	59,7	186,1
" bei 50° :	2,73	9,0	20,77
Viskositätspolhöhe :	1,9	2,37	2,55

Nach Abdestillieren von 15 % des Schmieröles - wobei man ungefähr auf die Ausbeute des Vergleichsöles mit Aluminiumchlorid kommt - wird zwar die Viskosität von 2,7 auf 9,0 °E (bei 50°) gesteigert, die Polhöhe steigt jedoch von 1,9 auf 2,37. In noch stärkerem Maße gilt dies für das Schmieröl, das durch Abdestillieren von 30 % des Ausgangsöles hergestellt wurde, hierbei wurde zwar eine Viskosität von 20,77 °E (bei 50°) erreicht, die Polhöhe stieg jedoch auf den beinahe unzulässigen Wert von 2,55! Auch hier spricht alles dafür, daß - im Gegensatz zu den Schmierölen aus Olefinen allein oder aus Chlorkogasin und Naphthalin - in den höherviskosen bzw. höhermolekularen Anteilen die aromatische Komponente vorherrscht.

Diese kurzen Vorversuche hatten die Möglichkeiten einer derartigen Schmierölherstellung genügend aufgezeigt, so daß in den folgenden Versuchen die Nachteile dieser

Arbeitsweise behoben werden sollten.
Zunächst sollte versucht werden, die Viskosität der Schmier-
öle, die nicht über 70° (50°) hinausgehen, zu steigern.
Dieses kann durch Zusatz des Crackbenzins und des Gasols
von der Gattkcracking erfolgen, wobei jedoch zu bedenken
ist, daß dieses Benzin bereits so wertvoll ist, daß sich
eine Weiterverarbeitung auf Schmieröl nicht ohne weiteres
lohnt.

Die Wirkung des Zusatzes von Crackbenzin und
Gasol geht aus der folgenden Gegenüberstellung hervor:

Weyl. Nr.	Ausgangsprodukt			Schmieröl bez. auf Ge- samtzusatz	Viskosität Pol- höhe			
	Naphthalin	Gasol	Crackbenz. Crackprod. 40 - 120° - 250°		20°	50°		
R 2b	26,0	—	—	7,4	37	39,0	7,08	2,10
R 6	26,0	—	12,0	62,0	31	54,6	8,68	2,20
R 7	26	12,3	—	61,7	32	23,1	4,76	2,03
R 8	25	16,0	—	59	30	49,2	7,93	2,30

Hieraus ist zu entnehmen, daß eine wesentliche Erhöhung
der Viskosität durch Einführung von Olefinen des Gasols
oder Benzins nicht erreicht werden kann. Dieses ist in-
sofern interessant, als bei Kondensation der Olefine
ohne Zusatz von Naphthalin die Viskosität der erhalte-
nen Schmieröle umso größer ist, je leichter die Ausgangs-
stoffe siedeten. Es ist anzunehmen, daß bei Kondensation
mit Naphthalin die Benzin- bzw. Gasololefine als kurze
Seitenketten an Naphthalinkern gebaut werden, was da-
raus hervorgeht, daß mit Gasol das dünnste Schmieröl mit
schlechter Polhöhe erhalten wird und daß die Eigenschaften
des unter Zusatz von Crackbenzin 40 - 120° hergestellten
Schmieröles zwischen den beiden Extremen liegen.

Nachdem die gemeinsame Kondensation von Gasol
mit Crackprodukt und Naphthalin nicht zu der gewünschten
Viskositätssteigerung führte, sollte versucht werden, ob

die

die Viskosität der Schmieröle nicht durch Zusatz von zähen Gasolpolymerisaten erhöht werden kann. Zu diesem Zweck wurde Gasol bei Zimmertemperatur unter Druck mit Aluminiumchlorid umgesetzt (Versuch R 9 - R 10). In einer Ausbeute von 20 % wurden dabei Öle erhalten, deren Viskosität bei 10,5 - 15 E° (50°) liegen, die jedoch eine Polhöhe von 3,5 - 3,6 aufwiesen! Durch Abdampfen von 1,6 % wurde die Viskosität auf 14,0, von 3,1 % auf 12,75 E° (50°) erhöht, die Polhöhe stieg dabei auf 3,7. Mit einem solchen Gasol-Schmieröl von 12,75 E° wurde zu 55 % ein Schmieröl aus Crackprodukt und Naphthalin vermischt, so daß ein mittleres Sommeröl von 11,13 E° resultierte. Bei einer solchen Viskosität hat jedoch das Mischprodukt eine Polhöhe von 3,7, was für ein gutes Autoöl nicht annehmbar ist. Auch dieser Weg scheint also nicht aussichtsreich zu sein, zumal der nötige Zusatz an Gasolschmieröl viel zu hoch liegt.

Ein weiterer Nachteil der Gewinnung von Schmieröl aus Crackgasin und Naphthalin liegt darin, daß nur ein verhältnismäßig geringer Anteil an Naphthalin in das Schmieröl einzieht: nur etwa 25 % Naphthalin bezogen auf das angewandte Crackgasin werden zu Schmieröl umgewandelt, während bei der Schmierölherstellung aus Chlorokogasin und Naphthalin etwa 70 % Naphthalin bezogen auf das angewandte Kogasin reagieren!

Es sollte nun versucht werden, durch Erhöhung des Naphthalinansatzes den Anteil derselben am Schmieröl zu vergrößern. Nachfolgende Gegenüberstellung zeigt die Wirkung dieses erhöhten Naphthalinansatzes:

	angewandt: 35 g Naphthalin	70 g Naphthalin
g Crackprodukt 120 - 250°	100 g	100 g
g Katalysator Al-Cl ₃	6 g	6 g
Versuchsdauer	7 Stdn.	6 Stdn.
g Schmieröl	44 g	40 g
Viskosität bei 20°	42,5 °E	32,2 °E
" bei 50°	7,25 "	5,38 "
Viskositätspolhöhe	2,21	2,78

Wie zu erwarten war, stieg bei vermehrtem Naphthalinanzsatz die Viskosität stark an; die Viskosität fiel erheblich, eine Ausbeutesteigerung tritt nicht ein, da sehr wahrscheinlich molekular gesehen ein Olefin nicht mehr als ein Naphthalin binden kann.

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

1. Es ist grundsätzlich möglich, gute Schmieröle aus ge-cracktem Kogasin und Naphthalin bzw. anderen Teerprodukten herzustellen. Die Ausbeute beträgt 30 - 40 % Schmieröl bezogen auf den Einsatz an ge-cracktem Kogasin + Naphthalin, bzw. 65 - 70 % bezogen auf die reaktionsfähigen Bestandteile.
2. Bei einem Verhältnis von Crackkogasin zu Naphthalin von 75 zu 25 zeigen die Schmieröle folgende Eigenschaften: Viskosität bei 20° = 30 - 40 cE, bei 50° = 7 - 8 cE (Winteröl), Dichte: 0,91 - 0,92, Pellhöhe: 2,1 - 2,2, Verkockungs-rückstand: 15 %, Stockpunkt: - 17 bis - 20°. Qualitätsmäßig entspricht ein solches Öl einem "Rheinpreußen - Gold 8" Öl mit einem Einkaufspreis von etwa 50.-- RM je 100 kg und einem Verkaufspreis von 80 - 110.--^{RM} je 100 kg.
3. Die Herstellung zäherer Sommeröle gestaltet sich schwierig, da durch Erhöhung der Siedetemperatur des Schmieröles die Viskositätszahl einen zu großen Wert annimmt. Durch Mitverwendung von Benzin und Gasol läßt sich eine Viskositätssteigerung kaum erreichen.
4. Obwohl eine wirtschaftliche Ausnutzung dieses hier geschilderten und ausgearbeiteten Verfahrens lohnend erscheint, ist die Herstellung von Schmieröl aus C h l o r - K o g a s i n und Naphthalin interessanter, da der Crackverlust fortfällt und die Ausbeute an Schmieröl - als maßgeblichster Faktor - bedeutend höher liegt.

~ freiburgerwerk-Versuchsanlage.