

2544

Bericht Dr. Kölbl

Nr. 77 vom 17.5.38.

Schmieröl aus Kogasin und Teerdestillationsprodukten.

III. Mitteilung.

1. Untersuchungen zur Herstellung chlorfreier Schmieröle	Seite	1
2. Entchlorierung der Schmieröle		
a) Nachkondensation mit Zinkstaub	"	5
b) Wasserdampfdestillation	"	5
c) Behandlung mit A-Kohle bei 200°	"	5
d) Behandlung mit Nickel bei 200°	"	5
e) Hydrierung unter Atmosphärendruck	"	6
3. Chlorierung von Schwerkogasin unter Zuhilfenahme einer Quarzlampe	"	9
4. Kondensation von größeren Mengen in einer eisernen Blase	"	12
5. Verarbeitung größerer Naphthalinmengen	"	13
6. Aufarbeitung der Doppelverbindung	"	14
7. Zusammenfassung	"	16

Untersuchungen zur Herstellung chlorfreier Schmieröle.

Die bisher in Verbindung mit Schwerbenzin hergestellten Schmieröle (2. Bericht) weisen alle einen ziemlich verschiedenen Chlorgehalt auf. In einigen Fällen gelang es sogar chlorfreie (Versuch 136) oder wenigstens nahezu chlorfreie Schmieröle zu erhalten. Zweck der neuen Untersuchung sollte es deshalb sein die Bedingungen für die Herstellung chlorfreier Schmieröle zu ermitteln.

Es wurde zunächst vermutet, daß die Ursache für den verschiedenen Chlorgehalt der Schmieröle in Feuchtigkeitssparten des Ausgangsmaterials zu suchen ist. Durch diese Feuchtigkeit würde ein Teil der Doppelverbindung zersetzt werden und dadurch der weitere glatte Verlauf der Reaktion gehemmt werden. Um diese Feuchtigkeitsspuren zu entfernen, wurde das Ausgangsmaterial in der Wärme mit 2% Tensil behandelt und anschließend durch Tensil filtriert. Hierdurch wurde zwar nicht der gleiche Raffinationsgrad wie bei der Destillation des Naphthalin-Schwerbenzingemisches (Bericht 2) erreicht, wie sich aber bei der Durchführung des Versuches zeigte genigte diese Behandlung völlig für die Herstellung von hellgefärbten Schmierölen.

Versuch Nr. 160

Ausgangsmaterial:	Schwerkerosin, Naphthalin, Schwerbenzin 1:0,69:1,7
Teil Chlor (auf Teil Kerosin):	1,5
Katalysator:	Al
Schmieröl:	67,5%
Verlauf:	55,9%
In Teer verbleiben:	4,5%
Farbe:	hellgelb
Viskosität:	bei 50° 19,88°E bei 100° 2,87°E
Polhöhe:	2,14
Conradsontest:	0,757
Chlorgehalt	0,236

Die Chlorwasserstoff-Abspaltung war bei diesem Versuch noch heftiger als bei den anderen Versuchen. Infolgedessen war auch die Reaktion schnell beendet, dafür war das entstandene Schmieröl auch dünnflüssiger als bei den anderen entsprechenden Versuchen. Trotz des glatten Reaktionsverlaufes enthielt das Schmieröl noch 0,238 % Chlor.

Man mußte also annehmen, daß die Trocknung mit Fensil nicht genügt hatte, um das Ausgangsmaterial wasserfrei zu machen. Deshalb wurde derselbe Versuch wiederholt, nachdem das Schwerbenzin-Naphthalin-Gemisch mit Natrium und die Chlorverbindung mit P_2O_5 getrocknet worden war.

Versuch Nr. 16A

Ausgangsmaterial:	Schwerbenzin, Naphthalin, Schwerbenzin 1:0,69:1,7
Mol Chlor (auf Mol Kohlenstoff):	1,5
Katalysator:	Al
Schmieröl:	55,4 %
Verlauf:	49, 35 %
Im Teer vorliegen:	5,5 %
Farbe:	rotbraun
Viskosität:	bei 50° 46,2°E bei 100° 5,07°E
Dichte:	1,93
Conradsonwert:	0,859

Die Reaktion verlief im Gegensatz zur vorhergehenden ruhig und gleichmäßig. Infolgedessen war sie nach 5 Stunden auch noch nicht beendet, so daß noch während der Nachkondensation Chlorwasserstoff entwickelt wurde. Auch das fertige Schmieröl enthielt noch ziemlich viel Chlor. Hervorzuhoben wäre die hohe Viskosität des Oeles (46,2°E bei 50°) und seine starke Nachpolymerisation. Die Nachpolymerisation ist so stark, daß das Schmieröl bei 100° nach 40 Minuten bereits die doppelte Viskosität erreicht hat. Die Viskositätssteigerung ist wahrscheinlich auf eine chemische Veränderung des Ausgangsmaterials beim Trocknen

zurückzuführen.

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, daß der hohe Chlorgehalt der Schmieröle nicht auf den Wassergehalt des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist. Es konnte demnach nur an dem Verlauf der Reaktion selbst liegen. Hierbei spielt aber besonders der Katalysator eine maßgebende Rolle. $AlCl_3$ als Katalysator begünstigt zwar einen glatten und schnellen Verlauf der Reaktion, jedoch enthalten die Schmieröle immer verhältnismäßig viel Chlor. Das aktivierte Aluminium reagiert schwerer und bei höheren Temperaturen, erleichtert aber die Entchlorierung wesentlich. Es liegt also nahe, durch Mischen der beiden Katalysatoren miteinander die günstigen Eigenschaften beider zu vereinigen.

Versuch Nr. 163

Ausgangsprodukt:	Schwerkogasol, Naphthalin, Schwerbenzin 1:0,69:1,7
Mol Chlor (auf Mol Kogasin):	1,5
Katalysator:	$AlCl_3$ (10:3) + <i>Al</i>
Schmieröl:	64,3 %
Vorlauf:	55,1 %
In Teer verblieben:	6,0 %
Farbe:	gelb-rot
Viskosität:	bei 50° 16,28°E bei 100° 2,52°E
Polhöhe:	2,2
Conradsontest:	1,142
Chlor-Gehalt	0,0191 %

Die Reaktion setzte schon bei 50° ein, ohne daß Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Trotz des schnellen und glatten Verlaufes der Reaktion blieb ein großer Teil der Doppelverbindung gelöst, wodurch sich die Raffination ziemlich schwierig gestaltete. Der Chlorgehalt im fertigen Schmieröl ist als sehr gering anzusehen, jedoch ist durch diese Behandlung der Conradsontest auf das Doppelte ge-

stiegen.

stiegen. Da außerdem die Viskosität niedriger ist als sonst, kann diese Behandlung nicht als günstig angesehen werden.

Die bisherigen Versuche konnten keinen Aufschluß darüber geben, weshalb bei Versuch 136 ein chlorfreies Schmieröl entstanden war. Es besteht noch die Möglichkeit, daß dieser Erfolg durch die Nachkondensation mit Schwerbenzin hervorgerufen wurde. Deshalb wurde ein Versuch durchgeführt bei dem 50 % des angewandten Schwerbenzins nach der Hauptreaktion zugesetzt wird.

Versuch Nr. 161

Ausgangsprodukt:	Schwerkogasin, Naphthalin, Schwerbenzin 1:0,69:1,7
50 % Schwerbenzin 2 Stdn. nach der Reaktion zugesetzt.	
Mol Chlor (auf Mol Kogasin):	1,5
Katalysator:	Al
Schmieröl:	63 %
Vorlauf:	42 %
In Teer verblieben:	7,38 %
Farbe:	rötbraun
Viskosität:	bei 50° 32,3°E bei 100° 3,93°E
Polhöhe:	2,05
Conradsontest:	0,792

Der Versuch verlief ungünstiger als der entsprechende Versuch 136. Die Chlorwasserstoffabspaltung verlief langsam und konnte auch nicht völlig beendet werden, denn das entstandene Schmieröl hatte eine dunkle Farbe und war chlorhaltig. In Bezug auf Ausbeute und Viskosität wurden die gleichen Beobachtungen gemacht wie bei dem Versuch 136.

Da diese Versuche nicht zum Ziel geführt hatten, wurde versucht, das Schmieröl nachträglich zu entchlorieren.

Katalysierung der Schmieröle.

a) Nachkondensation mit Zinkstaub.

Das Kondensationsgemisch aus dem Versuch 160 wurde 2 Stunden bei 160° mit Zinkstaub behandelt. Durch diese Behandlung wird der Chlorgehalt ungefähr auf die Hälfte herabgesetzt. Außerdem wird die Viskosität niedriger, was wahrscheinlich auf eine teilweise Cracking des Schmieröls zurückzuführen ist. Irrendwelche Vorteile gegenüber der Nachkondensation mit Al scheint dieses Verfahren nicht zu besitzen.

b) Wasserdampfdestillation.

Aus dem Kondensationsprodukt Versuch 160 wurde eine der sonst üblichen Vacuumdestillation bis 200° bei 15 mm entsprechender Menge an Vorlauf mit überhitztem Wasserdampf abdestilliert. Dadurch wurden Viskosität und Conradsonwert des Oeles herabgesetzt. Der Chlorgehalt fiel jedoch ebenfalls nur um 50 %!

c) Behandlung mit A-Kohle bei 200°.

Nach Literaturangaben zersetzen sich die Chlor-Kohlenwasserstoffe insbesondere die höher molekularen bei Temperaturen oberhalb 200°. Diese Zersetzung kann z.B. durch A-Kohle oder Bleicherde beschleunigt werden. Deshalb wurde versucht das Schmieröl durch dreistündiges Erhitzen mit A-Kohle auf 200° vom Chlor zu befreien. Das Schmieröl wie nach der Behandlung wohl eine geringere Viskosität und Polichte aber keine wesentliche Änderung des Chlorgehaltes auf.

d) Behandlung mit 10 % Ni 2 Stunden bei 200°.

Da das Schmieröl bei normalem Druck mit Ni als Katalysator hydriert werden soll, mußte zunächst untersucht werden.

werden, welche Wirkung das Nickel allein bei 200° auf das Schmieröl hat. Das Schmieröl änderte sich dabei in seinen Eigenschaften kaum, dagegen wurde der Chlorgehalt auf 1/5 seines ursprünglichen Wertes herabgesetzt.

e) Hydrierung mit einem Nickelkatalysator unter Atmosphärendruck.

Nachdem schon eine Behandlung mit Ni ohne Zuführung von Wasserstoff den Chlorgehalt stark herabgesetzt hatte, mußte man erwarten, daß in Gegenwart von Wasserstoff das Chlor restlos entfernt werden würde.

Die Hydrierung wurde zunächst mit dem Kondensationsprodukt aus dem Versuch 160 bei 180° in einer Schottsche Flasche vorgenommen. Nachdem 5 Stunden Wasserstoff durch das Gemisch geleitet worden war, war das Chlor zwar nicht restlos beseitigt, jedoch von 0,238 auf 0,045 % gesunken. Von den anderen Eigenschaften des Schmieröles änderten sich Viskosität und Polhöhe kaum geändert, dagegen war der Conradsontest besser geworden.

Um eine bessere Durchmischung von Öl und Wasserstoff zu erreichen, wurde die nächste Hydrierung bei 200° in einer Schüttelente vorgenommen. Das Schmieröl wurde mit 50 % einer Kogasinfraction (220 - 280°) und 10 % Nickel gemischt und 3 Stunden mit Wasserstoff geschüttelt. Dabei wurden 417,4 ccm Wasserstoff verbraucht. Nach der Hydrierung war das Chlor restlos beseitigt, die dunkle Farbe des Öles aufgehellt und der Conradsontest von 0,76 auf 0,541 gefallen. Der Viskositätsabfall ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die zugegebene Kogasinfraction auch durch Destillation bis 200° bei 15 mm nicht restlos entfernt werden konnte. Die Hydrierung wurde bei einem anderen Schmieröl (Versuch 135) wiederholt. Der Erfolg war der gleiche. Dabei wurde festgestellt, daß schon nach 1 1/2 Stunden das Chlor beseitigt worden war. Da die gebildete Salzsäure sofort durch den Katalysator gebunden wird, geht bei der Hydrierung ein bedeutender Prozentsatz Nickel verloren. Damit muß aber auch die Wirksamkeit des Katalysators

sators nachlassen. Dies wurde bei nochmaliger Verwendung des Katalysators bestätigt. Das Chlor konnte diesmal nicht restlos aus dem Schmieröl entfernt, sondern nur auf 45 reduziert werden. Die Entchlorierungsversuche wurden in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vers. Nr.	Art d. Behandlung	Farbe	bei 50°	bei 100°	Polhöhe	Conradsonstest	Chlorgehalt	Ausgangsprodukt	Vermindg. d. Cl-Geh. auf:
160a	norm. Aufarbeitung	hellgelb	19,83	2,87	2,14	0,757	0,238%	1,5 Cl Kog.- C ₁₀ H ₈ -Schwerbi 1:0,69:1,7	der urspr. Menge
160b	mit An-Staub mechanisiert	"	12,82	2,24	2,04	0,524	0,124	" "	52,0 %
160c	mit Was-serdampf destill.	"	10,67	2,2	1,87	0,430	0,0915	" "	38,4 %
135	norm. Aufarbeitung	"	11,24	2,16	2,15	0,434	0,252	" "	---
135b	3 Stan. n. 10% Ni auf 200° erhit.	"	12,85	2,28	2,22	0,409	0,002	" "	24,6 %
135c	3 Stan. n. 1-Kollekt. n. 200° erhit.	"	10,78	2,5	2,01	0,3608	0,241	" "	---
160d	mit Ni bei 200° in d. Schottsch. Anschfl.-sche	"	12,41	2,91	2,12	0,589	0,045	" "	17,9 %
125e	mit 10% Ni bei 200° unter Schutzgas erhit.	"	8,7	1,996	1,92	0,409	0,0	" "	0,0 %
165	norm. Aufarbeitung	"	2,25	2,015	2,07	0,528	0,284	1,0 Cl Kog.- C ₁₀ H ₈ -Schwerbi 1:0,69:1,7	---
165	n. ver. in Vers. 135d beschrieb. mechanisiert	"	0,54	2,006	2,16	0,410	0,0674	" "	23,8 %
164	norm. Aufarbeitung	blau-grün	18,8	3,92	1,85	0,760	0,1	1,5 Cl Kog.- C ₁₀ H ₈ -Schwerbi 1:1,23:1,7	"
164	mit 10% Ni bei 200° unter Schutzgas erhit.	hellgelb	20,69	2,82	2,20	0,541	1,0	" "	0,0 %

Chlorierung von Schwerkogasin unter Zuhilfenahme einer Quarzlampe.

Im Bericht wurde festgestellt, daß eine Chlorierung des Schwerkogasins in flüssiger Phase nur unter der Einwirkung von ultraviolettem Licht möglich ist. Bisher wurden die Chlorierungen immer mit Hilfe des Sonnenlichtes durchgeführt. Bei Überführung dieses Verfahrens in den Versuchsbetrieb mußte dieses jedoch durch eine künstliche Lichtquelle (Quarzlampe) ersetzt werden. Da die Chlorierung des Schwerkogasins einen maßgebenden Einfluß auf die entstehenden Schmierole hat, mußten die Bedingungen für die Chlorierung des Schwerkogasins unter den Einfluß einer Quarzlampe ermittelt werden.

Die Chlorierung wurde in einem Quarzkolben bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Chlor wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 17 Liter je Stunde eingeleitet und durch Röhren des Schwerkogasins für eine gute Durchmischung gesorgt. Der Prozentgehalt an Chlor wurde durch Gewichtszunahme des Schwerkogasins und durch eine Analyse in der Kalorimetrischen Bombe bestimmt.

	<u>Chlorgehalt in %</u>		
1 Cl Kogasin	12,9 errechnet,	13,43	gefunden
1,1 Cl Kogasin	14,01	"	14,10 "
1,2 " "	15,08	"	14,85 "
1,3 " "	16,18	"	15,73 "
1,5 " "	17,9	"	18,11 "

Außerdem wurde eine Chlorierung (Monochlorkogasin) bei 100° durchgeführt, um die Abhängigkeit der Chlorierung von der Temperatur festzustellen. Der Chlorgehalt betrug bei diesem Versuch 12,75 %. Die Chlorierung verlief sehr glatt. Die HCl Abspaltung begann sofort nach dem Einleiten von Chlor. Schwieriger gestaltete sich dagegen die Chlorierung wenn statt des Quarzgefäßes ein Glasgefäß genommen wurde, das ein Teil der ultravioletten Strahlen

absorbierte. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung begann unter diesen Bedingungen erst oberhalb 40° C.

Die Chlorverbindungen wurden unter den bisher üblichen Bedingungen mit Schwerbenzin und Naphthalin umgesetzt. Eine Übersicht über die Versuche bringt die Tabelle 2.

Ausbeuten

Vers. Nr.	Ausgangsmaterial	Katalys.	Farbe	Vorlauf	Naphthalin	Schmieröl	Viskosität bei 50°	Pöhhöhe	Conradson-test	Chlorgehalt
165	1 Cl Koh.-Naphth.-Schweröl. 1:0,69:1,7	Al	gelb	53,9	4,2	64,2	9,35	2,07	0,528	0,284 %
166	1,101 Koh.-Naphth.-Schweröl. 1:0,69:1,7	Al	"	49,9	5,15	65,2	9,36	2,07	0,376	0,1417 %
167	1,201 Koh.-C ₁₀ H ₈ -Schweröl. 1:0,69:1,7	Al	"	42,8	5,9	57,1	9,21	2,12	0,374	0,1213 %
168	1,201 Koh.-C ₁₀ H ₈ -Schweröl. 1:0,69:1,7	Al	"	48,6	5,1	71,1	11,26	2,11	0,431	0,315 %
170	1,501 Koh.-C ₁₀ H ₈ -Schweröl. 1:0,69:1,7	Al	"	50,15	5,9	69,7	10,9	2,22	0,428	0,1332
171	1 Cl Koh.-C ₁₀ H ₈ -Schweröl. 1:0,69:1,7	Al	rot-gelb	49,8	7,4	67,2	10,06	2,1	0,434	

Die aus 1 bis 1,5 Cl Kogasin hergestellten Schmieröle weisen im Bezug auf Viskosität und Polhöhe keine Unterschiede auf. Wahrscheinlich gehen die Änderungen im Verlauf der drei Kondensationsversuche um die geringe Unterschiede, die sich bei der Anwendung verschiedener Co. erprodukte ergeben müßten, aufzuführen. Daß die Reaktion in allen drei Versuchen einen anderen Verlauf genommen hat, kann man daraus ersehen, daß der Conradsonwert und Chlorgehalt verschieden sind. Der niedrigere Conradsonwert und Chlorgehalt in Versuch 165 und 167 deuten darauf hin, daß die Kondensation in beiden Fällen schneller verlaufen ist, was auch die Erzeugnisse auch eine niedrigere Viskosität bezeugt. Von 1,2 bis 1,5 Cl Kogasin steigt demnach die Viskosität und Polhöhe in dem auch bisher beobachteten Maße an. Im Anbetracht von Schmieröl ist bei Verwendung von Monochlorkohgasin am geringsten. Es mehr niedrigeren Co. Kondensationsprodukte gebildet werden, die als Verlaufsmittelelliert werden. Mit steigendem Chlorgehalt abnimmt auch die Ausbeute an Schmieröl, allerdings nur bis zum 1,2 Cl Kogasin, dann es fällt sie wieder steigt.

Die in den Versuchen 168 - 170 hergestellten Schmieröle sind im Bezug auf Viskosität (z.B. Marke, Polhöhe, Conradsonwert) den aus im Sonnenlicht chloriertes Kogasin hergestellten Schmierölen sehr ähnlich. Allerdings liegen die Viskositäten immer niedriger als bei den entsprechenden Schmierölen aus früheren Versuchen (Versuch 147-151).

Verwendet man ein bei höherer Temperatur (100°) chloriertes Kogasin (Versuch 171) so erhält man ein viskoseres Schmieröl und eine größere Ausbeute als bei der Verwendung von bei Raumtemperatur chloriertem Kogasin. Das deutet darauf hin, daß bei höherer Temperatur höher chlorierte Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Kondensation

Kondensation von größeren Mengen in einer eisernen Blase.

Für die Durchführung der Kondensation in größeren Mäßen müssen wahrscheinlich eiserne Behälter verwendet werden. Um festzustellen, wie weit Eisenbehälter durch die Reaktion angegriffen werden und wie sich dadurch womöglich die Zusammensetzung des Schmieröles verändern, werden drei Versuche mit 8 kg Ausgangsprodukt und Al , $AlCl_3$ und Doppelverbindung als Katalysator in einer schmiedeeisernen Blase durchgeführt.

Die Versuche werden mit 1,5 Cl -Kopien durchgeführt. Der Versuch 173 mit Al als Katalysator verlief sehr träge und dementsprechend unvollständig. Der Grund hierfür lag in der schlechten Verteilung des aktivierten Aluminiums. Dieses blieb am Boden liegen und haftete zum Teil sogar an Eisen fest. Das fertige Schmieröl zeigte dementsprechend viel Chlor und eine verhältnismäßig dunkle Farbe.

Deutend besser verlief dagegen derselbe Versuch mit $AlCl_3$ als Katalysator. Zu Anfang war die Reaktion sehr so heftig, daß nicht gerührt werden durfte. Im Übrigen nahm die Reaktion den gleichen Verlauf wie bei der Umsetzung von kleineren Mengen in Glasgefäßen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Sodälauge gewaschen. Jedoch erwies sich die Abtrennung des im Öl emulgierten Wassers als äußerst schwierig. In der Zentrifuge wurde keine Trennung erreicht. Beim Schütteln mit Bleicherde (CaO) wurde das Öl zwar getrocknet, aber nicht raffiniert, da die Bleicherde für die Wasseraufnahme verbraucht wurde. Das fertige Schmieröl zeigte eine dunklere Farbe, sonst aber ähnliche Eigenschaften wie die in kleineren Mengen in Glasgefäßen hergestellten Schmieröle. Das Chlorgehalt des Schmieröles betrug ohne Nachkondensation nur 0,111 %. Die bei der Kondensation anfallende Doppelverbindung wurde zur Durchführung eines neuen Versuches (174) benutzt. Wie bei dem Versuch 172 so wurde auch hier festgestellt, daß die Durchmischung nicht ausreicht um die Reaktion vollständig zu gestalten. Für die ersten

zwei Stunden war die Chlorwasserstoffentwicklung ziemlich stark; dann verlief die Reaktion sehr träge. Das entstehende Schmieröl hatte eine dunkelgrüne Farbe und einen Chlorgehalt von 1,7%. Viskosität und Polhöhe liegen wie erwartet höher als bei dem Versuch mit $AlCl_3$. Die drei Versuche wurden in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Ausbeuten

Vers. Nr.	Ausgangsmaterial	Katalysator	Farbe	Vorlauf	Naphthalin	Schmieröl	Viskosität	Polhöhe	Conradsonstest	Chlorgehalt
172	1,301 Kg. - 1:9,69:1,7	Al	grün	40,5	8,2	71,2	1,7	2,03	0,563	0,357 %
173	"	Al Cl_3	rot	49,2	3,5	61,5	12,72	2,09	0,6841	0,111 %
174	"	Kop- sol- vor- wird.	dun- kel- grün	52,2	5,5	42,8	15,98	2,22	1,412	1,75

Die Verarbeitung größerer Naphthalinmengen.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt hauptsächlich von der Menge des zur Verarbeitung kommenden Naphthalins ab, weil dieses das billigste von den drei Ausgangsmaterialien ist. Je mehr Naphthalin für die Schmierölverarbeitung herangezogen werden kann, um so niedriger wird der Preis für die Erzeugung des Schmieröles liegen.

Ein Versuch mit einem größeren Naphthalinüberschuß (50 % mehr als sonst) zeigte, da sich nur wenig Naphthalin mehr als sonst verarbeiten läßt.

Versuch 164

Ausgangsprodukt:	Schwerkogasol, Naphthalin, Schwerbenzin 1:1,23:1,7
Mol Chlor (auf Mol Kogasol):	1,5
Katalysator:	Al/Al Cl ₃
Schmieröl:	62,5 %
Vorlauf:	50 %
Naphthalin:	10,5 %
Im Teer verflüchtigt:	8 %
Farbe:	blaugrün
Viskosität:	bei 50° 28,8°E bei 100° 3,92°E
Polhöhe:	1,85
Conradsonstest:	0,760

Es wurden ungefähr 15 - 20 % Naphthalin mehr verarbeitet als sonst. Dadurch stieg auch die Ausboute um ungefähr 11 % an. Auch die Eigenschaften des Schmieröles hatten sich verändert. Farbe und Conradsonstest waren vorteilhafter, die Viskosität höher und die Polhöhe niedriger geworden. Die gute Polhöhe des Öles dürfte allerdings auf Nachpolymerisation im Viskosimeter bei 100° zurückzuführen sein. Bemerkenswert ist auch noch der größere Raffinationsverlust, der bei diesem Versuch 8 % betrug.

Anarbeitung der Doppelverbindung.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von Schmierölen aus Chlorprodukten des Kogasins in Verbindung mit Teerdestillationsprodukten ist im hohen Maße von der Verwendungsmöglichkeit der anfallenden Neben-

produkte abhängig. Die Verwendungsmöglichkeit des Vorlaufes wurde bereits in einem früheren Bericht besprochen. Das Naphthalin, welches nach der Kondensation wieder zurückgewonnen wird, hat keinen scharfen Schmelzpunkt und ist außerdem chlorhaltig. Es muß also wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Für die Doppelverbindung ließ sich bisher keine Verwendung finden. Zur Raffinierung von Naphthalin konnte es nicht benötigt werden, da die Abtrennung des Raffinierungsmittels zu schwierig war. Es mußte also versucht werden, das in der Doppelverbindung vorhandene Teeröl von dem Aluminiumchlorid zu trennen, und dadurch beide oder wenigstens eine Komponente zurückzugewinnen.

In Amerika existieren mehrere Verfahren zur Aufarbeitung eines Teeres, der beim Cracken von Erdöl mit $AlCl_3$ gebildet wird (McCaffee Verfahren). Z. B. wird der Teer in möglichst fein verteilter Form in eine Atmosphäre gebracht, deren Temperatur über dem Siedepunkt (160°) von $AlCl_3$ liegt. Dabei destilliert das $AlCl_3$ ab und der Teer fließt als Rücklauf zurück. Ein solches Verfahren läßt sich in Laboratorium jedoch schlecht durchführen. Durch einfache Destillation ließ sich das $AlCl_3$ auch nicht aus der Doppelverbindung entfernen, da das $AlCl_3$ mit viel zu großen Oelmengen behaftet ist, die einem Sublimieren des $AlCl_3$ zu großen Widerstand entgegenzusetzen. Deshalb wurde die Doppelverbindung mit einer hochsiedenden Kohlenfraktion gemischt und destilliert. 67 % des im Teer enthaltenen Oeles destillierten mit dem Koksstrom über. Im Kolben blieb ein Gemisch von Koks und $AlCl_3$ zurück. Das Destillat war aber ebenfalls so chlorhaltig, daß es als Dieselöl nicht verwandt werden könnte.

Günstiger gestaltete sich eine Wasserdampfdestillation des Teeres. Das Destillat war ein dunkelgrün gefärbtes Öl, welches durch Vacuumdestillation in Naphthalin und Schieferöl zerlegt wurde. Auf diese Art und Weise konnten 70 % der im Teer enthaltenen Oelmengen gewonnen werden.

Eigenschaften des durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Schmieröles:

Viskosität:	bei 50° 0,190E
	bei 100° 1,730E
Pell. No:	7,94
Chlorgehalt:	0,459 %

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen chlorarme bzw. chlorfreie Schmieröle erhalten werden.
2. Die Beseitigung des Chlors in fertigen Schmierölen geschieht am wirksamsten mit einem Nickelkatalysator, der jedoch durch Chlorwasserstoffverhältnismäßig schnell vergiftet wird.
3. Es wurden die optimalen Bedingungen ermittelt, unter denen sich das Koggenin unter Ausschluß von Tageslicht mit Hilfe einer Quarzlampe gleichmäßig chlorieren läßt.
4. Vorversuche zu halbertechnischen Arbeiten zeigten, daß eine wirksame Verteilung des Katalysators Grundbedingung für die Herstellung einwandfreier Schmieröle ist. Die Reaktion wird durch eiserne Gefäße katalytisch in keiner Weise beeinflusst.
5. Durch Erhöhung des Naphthalin-Anteiles konnte die Ausbeute an Schmieröl, bezogen auf Koggenin, ganz wesentlich gesteigert werden.
6. Die Wiedererwinnung des bei die Doppelverbindung gebundenen Chlors geschieht am besten durch Destillation mit Wasserdampf.