

2705

Schmieröl aus Kogasin und Teerdestillationsprodukten

X. Mitteilung

(Dr. Herbert Kölbel und Dr. Albert Meusel)

I n h a l t :

	Seite
Einleitung	
1. Nachbehandlung der Doppelverbindung .....	1
a. Einfluß der Temperatur.....	3
b. Einfluß der Schwerbenzinmenge.....	6
c. Einfluß des Lösungsmittels.....	6
2. Naphthalinreinigung.....	10
3. Einfluß der Naphthalinmenge auf die Schmieröl- synthese.....	14
4. Einfluß der Schwerbenzinmenge auf die Schmier- ölsynthese.....	17
5. Entchlorierung von chlorhaltigem Schmieröl.....	21
a. Grundöl 12 E/50.....	21
b. Kabelisolieröl.....	24
6. Schmieröl aus Schwerbenzin und Naphthalin (Spezialkabelisolieröl).....	26
Zusammenfassung.....	30

Als Nachtrag zur vorigen IX. Mitteilung „Über Katalysatoren“ wird im 1. Abschnitt der vorliegenden Mitteilung über die Nachbehandlung der bei der Schmierölsynthese sich bildenden Aluminiumchlorid-Doppelverbindung berichtet. Durch Anwendung von Lösungsmitteln gelingt es noch nennenswerte Mengen an brauchbarem Schmieröl aus der Doppelverbindung zu extrahieren.

In Abschnitt 2 schließt sich eine weitere Untersuchung an über die Reinigung von Rohnaphtalin, die eine Ergänzung zu früheren Arbeiten über die Naphtalinreinigung darstellt. Im Anschluß daran ist der Einfluß der zur Kondensation verwendeten Naphtalinmenge auf Ausbeute und Eigenschaften der synthetischen Schmieröle eingehend untersucht worden. Der Einfluß der Schwerbenzinmenge wird in Abschnitt 4 behandelt.

In Ergänzung zu früheren Untersuchungen über die Entchlorierung des Schmieröl-Kondensationsproduktes wird im 5. Abschnitt über die Entchlorierung von fertigem, chlorhaltigem Schmieröl berichtet. Wie darin gezeigt wird, sind einige neuartige, durch Patent geschützte Katalysatoren der von uns bisher als Katalysator verwendeten Bleicherde Tonsil AC keineswegs überlegen. Unter Verwendung eines chlorhaltigen Kabelisolieröls ist schließlich eine völlige Entchlorierung durch Verseifung und anderen Methoden angestrebt worden.

Zum Schluß wird über Versuchsarbeiten zur Herstellung eines Spezialkabelisolieröls, ausgehend von chloriertem Schwerbenzin und Naphtalin berichtet.

### 1. Nachbehandlung der Doppelverbindung.

Bei der Umsetzung von Chlorkogasin mit Naphthalin zu Schmieröl in Gegenwart des Aluminium-Katalysators bildet sich als Nebenprodukt eine Aluminiumchlorid-Doppelverbindung. Diese Doppelverbindung besteht im wesentlichen aus hochmolekularen Schmierölmolekeln, die durch Absorptionskräfte an das Aluminiumchlorid in Form einer Molekülverbindung gebunden sind. Darüber hinaus enthält die Doppelverbindung noch verwertbare Schmieröl-Bestandteile gelöst, desgleichen etwas Naphthalin und das als Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendete Schwerbenzin.

Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, lassen sich die in der Doppelverbindung gelösten Schmierölbestandteile durch eine Nachbehandlung mit Lösungsmitteln bei höherer Temperatur herauslösen. In Tafel 1 ist eine Versuchsreihe zusammengestellt worden, in der neben der Temperatur auch der Einfluß der Menge und Art des Lösungsmittels untersucht wurde. Die verwendete Doppelverbindung war nicht in allen Versuchen die gleiche. Für die ersten Versuche (I bis IX) wurde die aus der halbtechnischen Kondensation Gr. 64 stammende DV benutzt, für X und XI die DV von Gr. 63 und schließlich für die letzten Versuche die DV von Gr. 65. Unterschiede im Öl- und Benzingealt erklären sich durch das verschiedene Alter der DV-Produkte. Bei längerem Stehen scheidet die DV nämlich von selbst eine geringe Menge einer Benzin-Öl-Lösung ab. Wegen der Übersicht sind die mit gleicher DV durchge-

fürten Versuche von den anderen durch eine gestrichelte Waagerechte abgetrennt.

Zu jedem Versuch wurden 800 g DV angewendet. Die Behandlung erfolgte in einem im Luftbad beheizten Glas-Kondensationskolben. Die Doppelverbindung wurde unter intensivem Rühren langsam in das Lösungsmittel eingetragen. Trotzdem ließ sich nicht vermeiden, daß sich die Doppelverbindung an den Wandungen absetzte. Nach 1 Std. wurde die Rührung abgestellt und nach 1/4-stündigem Absitzen die obenstehende Lösung abgossen. Der Extrakt wurde in üblicher Weise in der Siedehitze mit 1,5 g  $\text{Ca(OH)}_2$  neutralisiert und mit 6 g Tonsil gebleicht. Beim Absaugen der heißen Benzinlösung durch eine Nutsche waren Lösungsmittelverluste unvermeidbar. Sie sind in der Tafel I in Spalte 9 aufgeführt. Diese Absaugverluste sind bei Aufstellung der Lösungsmittelbilanz in Spalte 19 dem bei der Destillation anfallenden Vorlauf (Spalte 10) zugezählt worden. Die geringen bei der Destillation auftretenden Verluste (zwischen 1 und 6 g) sind hierbei nicht berücksichtigt worden, desgleichen nicht die zwischen 8 und 10 g schwankenden Verluste in der Bleicherde.

Bei der Behandlung der DV mit olefinhaltigem Schwerbenzin werden die Olefine zum Teil zu Schmieröl polymerisiert. Unter der Annahme, daß 50 % der Olefine zu Schmieröl umgesetzt werden, ergibt dies bei Einsatz von 800 g Schwerbenzin mit etwa 18 % Olefinen eine Bildung von 72 g Schmieröl. Zwecks Ermittlung der aus der DV extrahierten Schmierölmenge (Spalte 17) sind bei Anwendung von 800 g Schwerbenzin als Lösungsmittel diese 72 g Schmieröl von dem Destillations-

rückstand in Abzug gebracht worden.

In einigen Versuchen wurde eine Mischung von Schwerbenzin mit einer schmieröhlhaltigen Schwerbenzinlösung (Öbon) verwendet, die bei der Extraktion des Kalk-Bleicherde-Filtrationsrückstandes mit Schwerbenzin im Gange der normalen Aufarbeitung des Kondensationsproduktes anfällt. Der Ölgehalt dieser Lösung betrug 6 %. Er ist bei der Bestimmung der Ölausbeute in den Spalten 17 und 18 bei den betreffenden Versuchen ebenfalls berücksichtigt, d.h. abgezogen worden.

In der letzten Spalte ist eine Lösungsmittelbilanz aufgestellt. Hier ist lediglich der Gewinn bzw. Verlust gegenüber dem Einsatz an Lösungsmitteln aufgeführt, ohne zu berücksichtigen, daß z.B. bei Anwendung von Schwerbenzin als Lösungsmittel 72 g der Olefine zu Schmieröl umgesetzt wurden. Diese Olefinmenge wurde also bei Aufstellung der Bilanz als Verlust gewertet. Man sieht aus der Tabelle, daß dieser zwangsläufige Verlust in vielen Fällen durch das aus der DV stammende Lösungsmittel mehr als ausgeglichen wurde. Die prozentualen Angaben sind auf angewandte Menge Doppelverbindung bezogen.

a.) Einfluß der Temperatur.

800 g Doppelverbindung wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Schwerbenzin bei 100°, 130°, 150° und 200° (Rückfluß) jeweils 1 Std. lang unter intensivem Rühren behandelt. Man erkennt aus den Spalten 5 bis 8 mit steigender Temperatur eine fortschreitende Abnahme der DV und eine annähernd entsprechende Zunahme des Extraktes gegenüber der angewandten Schwerbenzin-

menge. Da bei der Nachbehandlung noch Chlorwasserstoff abgespalten und von diesem etwas Schwerbenzin mitgerissen wird, liegt die Gewichtsabnahme der DV durchweg etwas höher als die Gewichtszunahme des Extraktes. Bei 150° und 200° wurden die Versuche doppelt ausgeführt.

Die Ausbeute an Schmieröl aus der DV, ausgedrückt in % bez. auf die angewandte Menge DV (Spalte 17), ist bei 130 und 150° (Vers. VIII, I und V) praktisch gleich, etwa 12 bis 12,5 %. Unterhalb und oberhalb dieser Temperatur geht sie zurück. Sie beträgt bei 100° (Vers. VII) 8,8 %, bei 200° 6,9 % (Vers. III) bzw. 8,6 % (Vers. VI). Die Lösungsmittelbilanz in Spalte 19 vergleicht den bei der Destillation wiedererhaltenen Vorlauf, zuzüglich dem in Spalte 9 aufgeführten Absaugverlust, mit der eingesetzten Schwerbenzinmenge. Bei 100° ist, gleichfalls bezogen auf die angew. Menge DV, eine Lösungsmittelabnahme von 16,4 % zu verzeichnen. Davon sind 9 % durch Clefinpolymerisation in Schmieröl überführt worden. Die restlichen 7,4 % sind gegen die 8,8 % (Spalte 17) aus der DV extrahierten Schmierölbestandteile ausgetauscht worden. Es hat also bei 100° lediglich ein Austausch von Schmieröl gegen Schwerbenzin stattgefunden.

Auch bei 130° ist eine stärkere Abnahme (11,9 %) an Lösungsmittel zu verzeichnen, als dem Verbrauch von Olefinen für die Schmierölpolymerisation (9 %) entsprechen würde. Hier sind also auch 2,9 % von der DV aufgenommen worden.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 150° bringt zwar hinsichtlich der Schmierölausbeute keine Vorteile (Spalte 17,

Verss. I und V), dagegen wird nun mehr Lösungsmittel von der DV abgespalten. Obwohl mit der Olefinpolymerisation zwangsläufig eine Abnahme der Schwerbenzinmenge verbunden ist, (9 % bez. auf DV), ergibt die Bilanz nur in einem Falle einen geringen Verlust von 1,3 %, im anderen Fall gar einen Gewinn von 4,0 %. Es wären demnach im zweiten Falle  $9 + 4 = 13$  % Lösungsmittel und 12,7 % Schmieröl, zusammen 25,7 % aus der DV extrahiert worden. Während also trotz Olefinpolymerisation die gleiche Menge Lösungsmittel zurückerhalten wird, Verluste also nicht entstanden, hat man nach Spalte 18 insgesamt einen Gewinn von 20,9 bzw. 21,8 % Schmieröl, bezogen auf angew. Menge DV, zu verzeichnen (Öl aus DV und Olefin).

Bei  $200^{\circ}$  geht die Gesamtölausbeute wieder zurück, sie beträgt nur noch 15,9 bzw. 17,6 % (Spalte 18), davon stammen 6,9 bzw. 8,6 % (Spalte 17) aus der DV. Dagegen ist über die durch Olefinpolymerisation bedingten Verluste hinaus ein Gewinn von 13,0 bzw. 13,6 % Lösungsmittel eingetreten. Trotz der hochprozentigen Aufarbeitung der DV ist die Arbeitsweise bei hoher Temperatur doch nicht empfehlenswert. Naturgemäß wird die DV bei Abgabe größerer Mengen Lösungsmittel immer zäher. Bei  $200^{\circ}$  ist sie schon nicht mehr fließbar, wodurch das Austragen des DV-Rückstandes erschwert bzw. unmöglich wird. Zudem ist das extrahierte Schmieröl qualitativ und quantitativ dem bei  $150^{\circ}$  gewonnenen unterlegen (Spalten 15 bis 18). Der um etwa 11 %, bez. auf angew. DV, höhere Gewinn an Lösungsmittel wird wertmäßig durch die bei  $150^{\circ}$  um 5 %, bez. auf DV,

höhere Ausbeute an zudem hochwertigerem Schmieröl mehr als ausgeglichen.

b.) Einfluß der Schwerbenzinmenge.

Um den Einfluß der Menge des Lösungsmittels festzustellen, wurden in Vers. II 800 g DV mit der doppelten Gewichtsmenge Schwerbenzin bei 150° behandelt. Die Ausbeute an aus der DV extrahiertem Schmieröl (Spalte 17) lag um etwa 5 % höher (17,4 % gegenüber im Mittel 12,3 % in den Versuchen I und V) als bei Anwendung der einfachen Schwerbenzinmenge. Berücksichtigt man, daß infolge der Olefinpolymerisation etwa 18 %, bez. auf DV, an Lösungsmittel verbraucht wurden, so ist der Verlust von nur 7,4 % Lösungsmittel als sehr gering anzusprechen. Die hohe Gesamtausbeute an Schmieröl aus DV und Olefinen von 35,4 % (Spalte 18), bez. auf angew. DV, könnte bei dem geringen Schwerbenzinverbrauch von nur 7,4 % als Vorteil gewertet werden, wenn nicht das erhaltene Schmieröl im Vergleich zu den Verss. I und V eine so geringe Alterungsbeständigkeit besitzen würde. (Spalten 15 und 16.)

c.) Einfluß des Lösungsmittels.

Die Verwendung eines olefinfreien Schwerbenzins in Versuch IV (Enabon = naphthalinfreies Schwerbenzin aus der Schmierölkondensation) bestätigt bezüglich Schmierölausbeute (12,1 % aus DV) die Richtigkeit der bei den Versuchen mit Schwerbenzin gemachten Annahme, daß von der Gesamtausbeute an Schmieröl

von 20,9 bzw. 21,8 % (Vers. I und V in Spalte 18) etwa 9 % auf die Olefinpolymerisation entfallen. Der Gewinn an Lösungsmittel (4,6 %) liegt im Vergleich zu den Versuchen mit Schwerbenzin niedriger, wenn man berücksichtigt, daß ein Verbrauch an Olefinen, wie dort, hier nicht eintreten konnte.

Im Verlauf der normalen Aufarbeitung des Schmieröl-Kondensationsproduktes wird der in der Filterpresse abgetrennte Kalk-Bleichende-Kuchen zwecks Gewinnung der in ihm enthaltenen brauchbaren Schmierölbestandteile mit Schwerbenzin gewaschen. Es wurde untersucht, ob dieses schmieröhlhaltige Schwerbenzin (Öbon) zur Nachbehandlung der Doppelverbindung Verwendung finden kann.

In Versuch IX wurde eine Mischung von Schwerbenzin (Esbon) mit Öbon im Verhältnis 2:1 verwendet. Der Schmierölgehalt des Öbon betrug 6 %. Er wurde bei Ermittlung der Schmierölausbeute in Spalten 17 und 18 vom Destillationsrückstand in Spalte 11 abgezogen. Bei Errechnung der Ölausbeute aus der DV (Spalte 17) wurden selbstverständlich die Olefinpolymerisate aus dem Öbon ebenso wie die aus dem Esbon in Abzug gebracht. Die Ausbeute an aus der DV extrahiertem Schmieröl betrug 10 % und liegt unter den mit Esbon allein erhaltenen Werten. Die gleiche Beobachtung macht man hinsichtlich der Gesamtausbeute. Die Lösungsmittelbilanz stimmt mit den Vers. I und V überein.

Ein weiterer Versuch mit einer Esbon- : Öbon-Mischung 5 : 1 wurde mit einer anderen Doppelverbindung angestellt (Vers. X). Zum Vergleich wurde eine übliche Nachbehandlung mit

Schwerbenzin durchgeführt (Vers. XI), die zu ähnlichen Ergebnissen führte wie die Verss. I und V. Hinsichtlich Ausbeute an Schmieröl und Lösungsmittel treten Unterschiede zwischen den Versuchen X und XI nicht zutage, lediglich in der Alterungsbeständigkeit schneidet der unter Mitverwendung von Öbon erhaltene Schmierölextrakt schlechter ab.

Schließlich enthält Tafel 1 noch 2 Versuche, die mit einer wiederum neuen Doppelverbindung angesetzt wurden, und zwar einmal mit Esbon, das andere Mal mit reinem Öbon. Die verwendete DV war noch sehr frisch, sie enthielt mehr Öl und Lösungsmittel als die vorhergehenden. Abweichend von dem vorbesprochenen Ergebnis zeigen die gewonnenen Schmierölextrakte in qualitativer Hinsicht keine Unterschiede. Auch die Ausbeuten an Schmieröl, bez. auf DV, sind annähernd gleich. In der Lösungsmittelbilanz schneidet der Öbon-Versuch etwas schlechter ab.

Zusammenfassung: Durch Nachbehandlung der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung mit Lösungsmitteln, wie Schwerbenzin, olefinfreies Schwerbenzin und ölhaltiges Wasch-Schwerbenzin, gelingt es, abhängig vom Zustand der Doppelverbindung, zwischen 12 und 17 Gew.-% Schmieröl aus der DV zu extrahieren. Die Gesamtausbeute an Schmieröl beträgt unter Mitberücksichtigung der Olefinpolymerisation etwa 21 - 26 %. Nennenswerte Verluste an Lösungsmittel treten nicht ein, da der durch die Schmierölbildung bedingte Olefinverbrauch durch Abgabe von Lösungsmittel aus der DV gedeckt wird.

Tafel 1: Nachbehandlung der Doppelverbindung

Angew. Doppelverbindung: 800 g

Betriebsdauer: 1 Stunde

Aufarbeitung mit: 1,5 g Ca(OH)<sub>2</sub>, 6 g Tonsil:

Fr.	Lösungsmittel	Temp. C	Extrakt g	DV-Rückst. Abn. % bz. DV g	g Absaug-Verlust	Destillation Vorl. g	g Rückst. g	E/20	E/50	Vp.	Conradsonstest frisch gealt.	Schmieröl in % bez. angew. DV aus DV u. Clefinen	Lösungsmittelbilanz % bez. DV				
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
II	Esbon	100	826	3,3	766	4,3	22	647	142	59,7	6,84	2,24	0,94	1,36	8,8	17,7	- 16,4
III	Esbon	130	889	11,1	710	11,2	14	691	169	25,4	4,80	2,40	0,85	0,99	12,1	21,1	- 11,9
IV	Esbon	150	1020	27,5	566	29,2	21,5	811	174	24,35	4,62	2,49	1,08	1,52	12,7	21,8	+ 4
V	Esbon	150	970	21,2	621	22,4	2,5	787	167	28,0	4,98	2,61	1,00	1,49	11,9	20,9	- 1,3
VI	Esbon	200	1046	30,8	525	34,4	17,5	887	127	85,1	10,68	2,90	2,58	4,91	6,9	15,9	+ 13,0
VII	Esbon	200	1067	33,4	490	38,7	14,0	895	141	51,3	7,65	2,66	1,79	3,47	8,6	17,6	+ 13,6
VIII	Esbon	150	1842	30,2	555	30,6	40,8	1500	283	26,5	4,93	2,44	1,01	2,82	17,4	35,4	- 7,4
IX	Enabon	150	951	18,9	630	21,2	12,5	825	97	47,2	7,69	2,74	0,78	1,86	12,1	12,1	+ 4,6
X	Esbon:Übon 2:1	150	945	18,1	644	19,5	34	732	167	29,0	5,15	2,55	0,93	1,53	10,0	18,9	- 1,6
XI	Esbon	150	966	20,7	603	24,4	29,5	743	182	44,0	6,82	2,69	1,63	2,16	13,7	22,8	- 2,5
XII	Esbon:Übon 5:1	150	971	21,4	593	25,9	21	753	183	46,45	7,41	2,43	1,78	3,40	13,0	21,9	- 2,2
XIII	Esbon	150	1032	29,0	535	33,1	39	752	210	-	4,98	-	1,13	1,46	17,2	26,2	- 1,1
XIV	Übon	150	975	21,9	621	22,4	46	666	250	-	6,50	-	1,03	1,51	16,7	25,2	- 5

## 2. Naphthalin-Reinigung.

Im Nachgang zu früheren Untersuchungen über die Reinigung des Rohnaphtalins sind einige Versuchsreihen zusammengestellt worden, die im Hinblick auf die bevorstehende technische Durchführung der Schmierölsynthese darüber Auskunft geben sollten, mit welchem Reinheitsgrad das Naphthalin vorteilhaft angewandt wird. Die hier zu besprechenden Versuche liegen bereits zeitlich über 1 1/2 Jahre zurück.

Die erste Versuchsreihe (Nr. 380-389) in Tafel 2 behandelt verschiedene Reinigungsmethoden von Rohnaphtalin. Jeder Versuch wurde zwecks Prüfung der Reproduzierbarkeit doppelt ausgeführt. Zum Vergleich wurden zwei Kondensationen mit Reinnaphthalin angesetzt. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe in Tafel 2 zeigen hinsichtlich der Verkokungsneigung und Alterungsbeständigkeit mit Ausnahme der Verss. 388 und 389 keine Unterschiede. Unabhängig davon, ob das Rohnaphtalin sublimiert, gewaschen und destilliert oder nur gewaschen und entwässert wurde, sind die aus diesen verschiedenen Naphthalin-Qualitäten gewonnenen Schmieröle in ihrem Verhalten vollkommen gleichwertig und in nichts von den aus Reinnaphthalin hergestellten Ölen verschieden. Unterschiede in der Alterungsbeständigkeit machen sich erst bemerkbar, wenn das Rohnaphtalin lediglich entwässert, also basen- und phenolhaltig, angewandt würde (Verss. 388/89).

Das von den früheren Untersuchungen abweichende Ergebnis

erklärt sich durch den höheren Reinheitsgrad der in der Teerdestillation enger geschnittenen Naphthalinfraktion.

Nach dem Waschen mit Lauge und Schwefelsäure werden beispielsweise bei der Destillation über 85 % des eingesetzten Roh-naphthalins als brauchbares zwischen 215 und 220° siedendes Naphthalin zurückerhalten. Man möchte nach dem Ausgang dieser Versuche geneigt sein, auf die Destillation des gewaschenen Naphthalins zu verzichten und das Produkt lediglich zu entwässern. Eine solche Maßnahme erscheint jedoch nicht ratsam, da bei einer Störung in der Teerdestillation sogleich wieder die alten Verhältnisse vorliegen werden. Auf die Redestillation ist deshalb allein aus Gründen der Sicherheit nicht zu verzichten.

Hervorzuheben wäre noch die bei Verwendung des gleichen Chlorogasins bemerkenswert gute Reproduzierbarkeit der Viskosität.

In einer weiteren Versuchsreihe in Tafel 2 (Vers.Nr. 351 bis 360) wurde neben Reinnaphthalin und gewaschenem und destilliertem Rohnaphthalin, Wampreßgut in gewaschenem und unbehandeltem Zustand untersucht. Auch hier sind Unterschiede in der Güte der erhaltenen Schmieröle nicht festzustellen.

Tafel 2 : Naphthalin-Reinigung

Katalysator: 1,8 g Al + 5,2 g DV, Normalansätze

Vers. Nr.	Naphthalin-Reinheitsgrad	Schmieröl g	Viscosität <sup>0,1</sup> E		Vp.	Chlor	Conradsontest	
			20°	50°			frisch	gealt.
380	rein-C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	145	70,1	10,81	2,14	-	0,50	0,59
381	"	148	73,0	11,18	2,14	-	0,49	0,54
382	roh-sublim. +)	147	74,3	11,13	2,17	-	0,52	0,58
383	"	151	75,4	11,29	2,19	-	0,46	0,59
386	roh-gew.dest.	148	74,0	11,16	2,19	-	0,52	0,54
387	"	149	60,4	9,69	2,12	-	0,51	0,58
384	roh-gew.entw.	150	85,0	12,42	2,17	-	0,50	0,56
385	"	146	70,5	10,94	2,11	-	0,52	0,57
388	roh-entwäss. ++)	145	89,6	13,09	2,13	-	0,48	0,75
389	"	150	77,0	11,58	2,14	-	0,50	0,72
351	rein-C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	147	62,9	9,76	2,21	-	0,49	0,58
357	"	143		9,73		-	0,54	0,63
353	W-Preßgut gew.	139	63,2	9,82	2,20	-	0,53	0,57
359	"	151		9,43		-	0,51	0,60
352	W-Preßgut	151	64,6	10,00	2,20	-	0,52	0,59
358	"	140		9,23		-	0,52	0,58
356	roh-C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> gew.dest.	147	57,2	9,20	2,16	-	0,54	0,60
360	" "	152		8,71		-	0,54	0,63

+ ) Sublimat enthält 0,014 % H<sub>2</sub>O

++ ) Roh-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> vor Entwässerung 0,05 % H<sub>2</sub>O

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man bei Betrachtung der Versuche 2078 - 2086 in Tafel 3.

Tafel 3 : Naphthalinreinigung mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration  
Katalysator: 1,8 g aktiv. Al, Normalansätze

Vers. Nr.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration %	Schmieröl g	E/50	Chlor	Conradsontest	
					frisch	gealt.
2086	Rein C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	143	13,17	-	0,57	0,63
2078	20	139	13,98	-	0,55	0,68
2080	30	148	12,64	-	0,53	0,64
2082	40	140	11,99	-	0,56	0,61
2084	konz.	145	12,25	-	0,55	0,63

Hier sollte der Einfluß der Säurekonzentration auf die Raffination geprüft werden. Rohnaphthalin wurde mit jeweils 20 Gew.% einer 20, 30 und 40 %igen Schwefelsäure sowie schließlich mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen. Unterschiede treten beim Vergleich mit Reinnaphthalin nicht zu Tage. Es gilt auch hier die eingangs gegebene Erklärung, daß der höhere Reinheitsgrad des Rohnaphthalins einen Unterschied in der Wirksamkeit der verschiedenen starken Schwefelsäuren nicht aufkommen läßt.

Zusammenfassung: Seit in der Teerdestillation die neue Fraktionierkolonne in Betrieb ist, fällt das Rohnaphthalin in einer Reinheit an, daß schon nach dem Waschen mit Säure und Lauge und anschließendem Entwässern ein Produkt erhalten

wird, das bei Verwendung für die Schmierölsynthese dem Reinnaphthalin durchaus gleichwertig ist. Unter diesen Umständen führten die verschiedenen Reinigungsmethoden, wie Sublimieren, Waschen und Destillieren und Waschen allein zu gleichwertigen Naphthalinprodukten. Desgleichen konnte eine Verwendung höher konzentrierter Schwefelsäuren bei der Reinigung zu keinen neuen Erkenntnissen führen.

### 3.) Einfluß der Naphthalinmenge auf die Schmierölsynthese.

Die bei der Schmierölkondensation verwendete Naphthalinmenge beträgt, bezogen auf den Normalansatz mit 120 g Schwerkogasin, 125 g = 104 %, bez. auf angewandtes Schwerkogasin. Diese Menge ist bei Beginn der Schmierölarbeiten empirisch als optimal ermittelt worden. Uns interessierte jetzt, ob diese Zahlen noch heute Gültigkeit haben, darüber hinaus erschien es reizvoll, einmal festzustellen, welchen Einfluß die Naphthalinmenge überhaupt auf Ausbeute und Eigenschaften der synthetischen Schmieröle ausübt.

Jeweils 120 g Schwerkogasin = 144 g Chlorkogasin wurden in Gegenwart von 203 g Schwerbenzin unter gleichen Versuchsbedingungen mit steigenden Mengen Naphthalin kondensiert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tafel 4 zusammengestellt und in Abb. 1 graphisch ausgewertet worden.

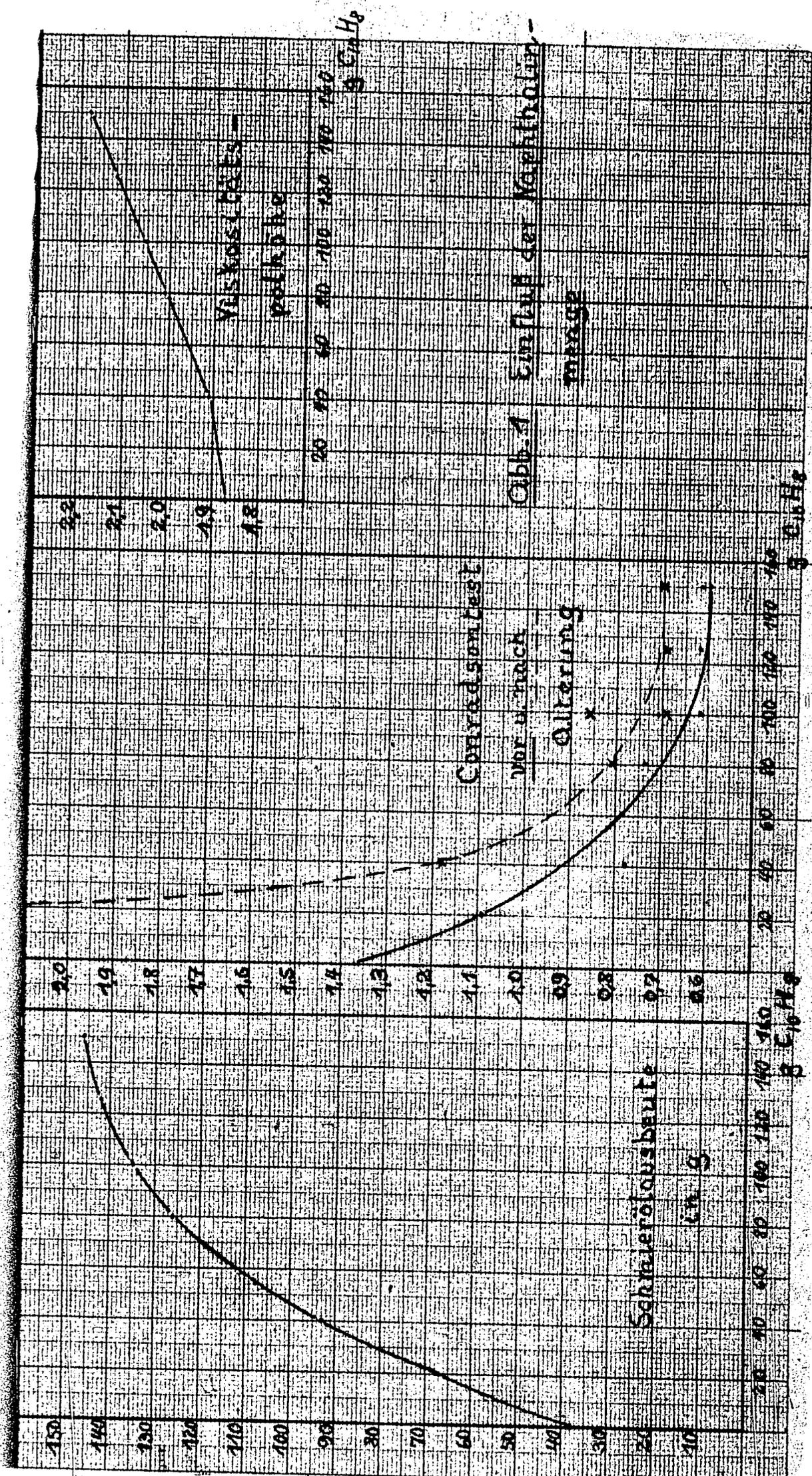


Abb. 1 Einfluß der Kaphthalinmenge

Tafel 4 : Einfluß der Naphthalin-Menge

Ansatz: 120 g Schwerkogasin

203 g Schwerbenzin

1,8 g aktiv. Al

Vers. Nr.	Naphthalin g	Schmieröl g	Schmieröl-ausbeute % bez. Schwerkogasin	Viscosität °E		Vp.	Cl	Conradsontest	
				20°	50°			frisch	gealt.
392	-	38	31,7	23,3	5,00	1,87		1,37	
301	20	67	55,9					1,09	2,17
300	40	93	77,6	100,8	15,48	1,91	-	0,78	1,18
299	80	126	105	89,7	13,52	2,01	+	0,74	0,81
283	100	135	112,5	109,9	15,73	2,05	-	0,71	0,86
287	100	134	111,5	93,4	13,83	2,06	+	0,62	0,69
285	125	142	118,5	107,3	15,09	2,12	-	0,63	0,69
284	150	146	121,7	95,7	13,54	2,18	-	0,62	0,70
286	150	146	121,7	85,5	13,04	2,12	-	0,60	0,72

Ohne Mitverwendung von Naphthalin (Vers. 392) werden nur 38 g Schmieröl gebildet, das sind 31,7 %, bez. auf angewandtes Schwerkogasin. Das Öl hat im Vergleich zu den übrigen mit Naphthalin kondensierten Schmierölen eine geringe Viskosität von nur 5°E bei 50°. Entsprechend der rein paraffinbasierten Natur des Schmieröls liegt die Polhöhe mit 1,87 sehr günstig. Erstaunlich hoch ist die Verkokungsneigung, besonders, wenn man die geringe Viskosität berücksichtigt.

Ein Zusatz von nur 20 g Naphthalin bewirkt bereits eine bemerkenswerte Erhöhung der Schmierölausbeute um 29 g gegenüber dem Vers. 392 ohne Naphthalin. Eine Steigerung der Naphthalinmenge um weitere 20 g (Vers. 300) erhöht die Schmierölausbeute weiter um 26 g gegenüber dem vorhergehenden Versuch (301).

In Abb. 1 ist die Schmierölausbeute in g je Normalansatz in Abhängigkeit von der Naphthalinmenge graphisch aufgetragen. Die Kurve steigt im Gebiet geringer Naphthalinzusätze zunächst steil an und nimmt, beginnend bei einem Zusatz von etwa 80 g Naphthalin, einen mehr asymptotischen Verlauf. Die optimale Ausbeute ist bei 150 g Naphthalinzusatz = 125 % bez. auf Schwerkogasin, noch nicht ganz erreicht. Eine Steigerung der Naphthalinmenge ist jedoch oberhalb 150 g nur noch mit einer geringen Erhöhung der Ölausbeute verbunden.

Neben der überaus günstigen Ausbeutesteigerung bewirkt der Zusatz von Naphthalin noch eine erhebliche Verbesserung der Schmieröleigenschaften. Die Verkokungsneigung wird durch die Mitverwendung von Naphthalin beträchtlich gesenkt. Sie nähert sich, ebenso wie die Ölausbeute, einem Endpunkt. Oberhalb eines Zusatzes von 100 g  $C_{10}H_8$  bleibt der Conradsonstest unverändert.

Bemerkenswert ist die Verbesserung der Alterungsbeständigkeit durch Steigerung des Naphthalinzusatzes. Auch diese Kurve nimmt einen asymptotischen Verlauf.

Erwartungsgemäß wird das Viskositätstemperaturverhalten

(Abb. 1, Viskositätspolhöhe) durch den Aromatenzusatz ungünstig beeinflusst. Es zeigt sich hier eine lineare Abhängigkeit von der Menge des Naphthalinzusatzes. Nur im unteren Bereich (unter 40 g Naphthalinzusatz) wird die Polhöhe unwesentlich verändert.

Die Zähigkeit der Schmieröle wird vornehmlich durch den Chlorgehalt des Chlorkogasins bestimmt. Das Naphthalin zeigt bei Zusätzen zwischen 40 und 150 g keinen Einfluß auf die Viskosität.

Zusammenfassung: Steigerung des Naphthalinzusatzes bewirkt Erhöhung der Schmierölausbeute und Erniedrigung der Verkokungsneigung. Graphisch gesehen nehmen die Kurven einen asymptotischen Verlauf. Oberhalb 120 g Naphthalin wird der Conradsontest nicht mehr beeinflusst, die Schmierölausbeute nimmt nur noch um ein Geringes zu. Die Viskositätspolhöhe ist eine lineare Funktion der zur Kondensation verwandten Naphthalinmenge und steigt mit wachsendem Naphthalinzusatz an.

#### 4.) Einfluß der Schwerbenzinmenge auf die Schmierölausbeute.

Die Schmierölsynthese wird bekanntlich vorteilhaft in Gegenwart eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels durchgeführt.

Ohne Verwendung eines Lösungsmittels führt die Kondensation

leicht zu hochviskosen Schmierölen mit hoher Verkokungsneigung.

Als Lösungsmittel wird normales, olefinhaltiges Schwerbenzin verwandt, jedoch ist auch olefinfreies Schwerbenzin geeignet.

Die Menge beträgt, bezogen auf den Normalansatz mit 120 g

Schwerkogasin, 203 g, das sind 170 %, bez. auf angew. Schwerkogasin. Das Schwerbenzin enthält etwa 18 % Olefine, von denen bei der Schmierölkondensation erfahrungsgemäß etwa 50 % durch Polymerisation in Schmieröl überführt werden. Auf den Normalansatz bezogen wären dies etwa 18 g Schmieröl, d.h. etwa 12 % der Gesamtschmierölausbeute.

Eine Erhöhung der Schwerbenzinmenge wird naturgemäß durch Polymerisation der Olefine die Schmierölausbeute erhöhen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Kondensationsreaktion in der verdünnteren Lösung in ihrem Ablauf beeinflußt wird. Weiterhin könnte man auf Grund der Ergebnisse des 1. Abschnitts der vorliegenden Mitteilung erwarten, daß der Anfall an Aluminiumchlorid-Doppelverbindung in verdünnterer Lösung eine Änderung erfährt. Zweck der in Tafel 5 aufgeführten Versuchsreihe war, auf diese Fragen eine Antwort zu geben.

Jeweils 120 g Schwerkogasin wurden, nach voraufgegangener Chlorierung, mit 125 g Reinnaphthalin unter Zusatz wechselnder Mengen Schwerbenzin (1, 1 1/2, 2 und 3-fache Menge des Normalansatzes) unter sonst vergleichbaren Versuchsbedingungen kondensiert. Die Versuche führten nach Tafel 5 zu folgenden Ergebnissen:

Tafel 5 : Einfluß der Schwerbenzinmenge auf die Schmierölausbeute.

Ansätze: 120 g Schwerekogasin mit 20,5 % Chlor

125 g Reinnaphthalin

1,8 g aktiv. Al

Nr.	Schwerbenzin g	Vorlauf C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> - frei	DV g	Schmieröl		E/20	E/50	Vp.	Cl	Conradsontest	
				g	%Ausb. bez. Schwerekög.					frisch	gealt.
5	203	-	36	142	118,5	107,3	15,09	2,12	-	0,63	0,69
3	305	-	32	157	131	59,2	9,52	2,12	-	0,50	0,55
8	406	-	29	185	154,2	73,7	11,55	2,04	+	0,67	0,71
2	609	-	14,5	226	188,5	64,6	10,44	2,04	+	0,48	0,48
0	102	102	45	136	113,5	103,3	14,22	2,22	-	0,63	0,69
6	-	406	36	127	106	69,7	10,57	2,20	-	0,45	0,52

Mit zunehmender Schwerbenzinmenge nimmt die Doppelverbindung ab, und zwar, wie Abb. 2 erkennen läßt, stärker als linear. Die Schmierölausbeute ist eine lineare Funktion der angewandten Schwerbenzinmenge. (Abb. 2). Die Vermehrung der Ölausbeute ist vornehmlich auf den mit steigendem Schwerbenzinzusatz verbundenen stärkeren Anfall an Olefinpolymerisaten (mehr als 50 % der eingesetzten Olefine) aus dem Schwerbenzin zurückzuführen, weniger auf einen veränderten Reaktionsverlauf, bei dem auf Kosten von niedermolekularen Kondensationsprodukten mehr schmierölartige Verbindungen entstehen würden.

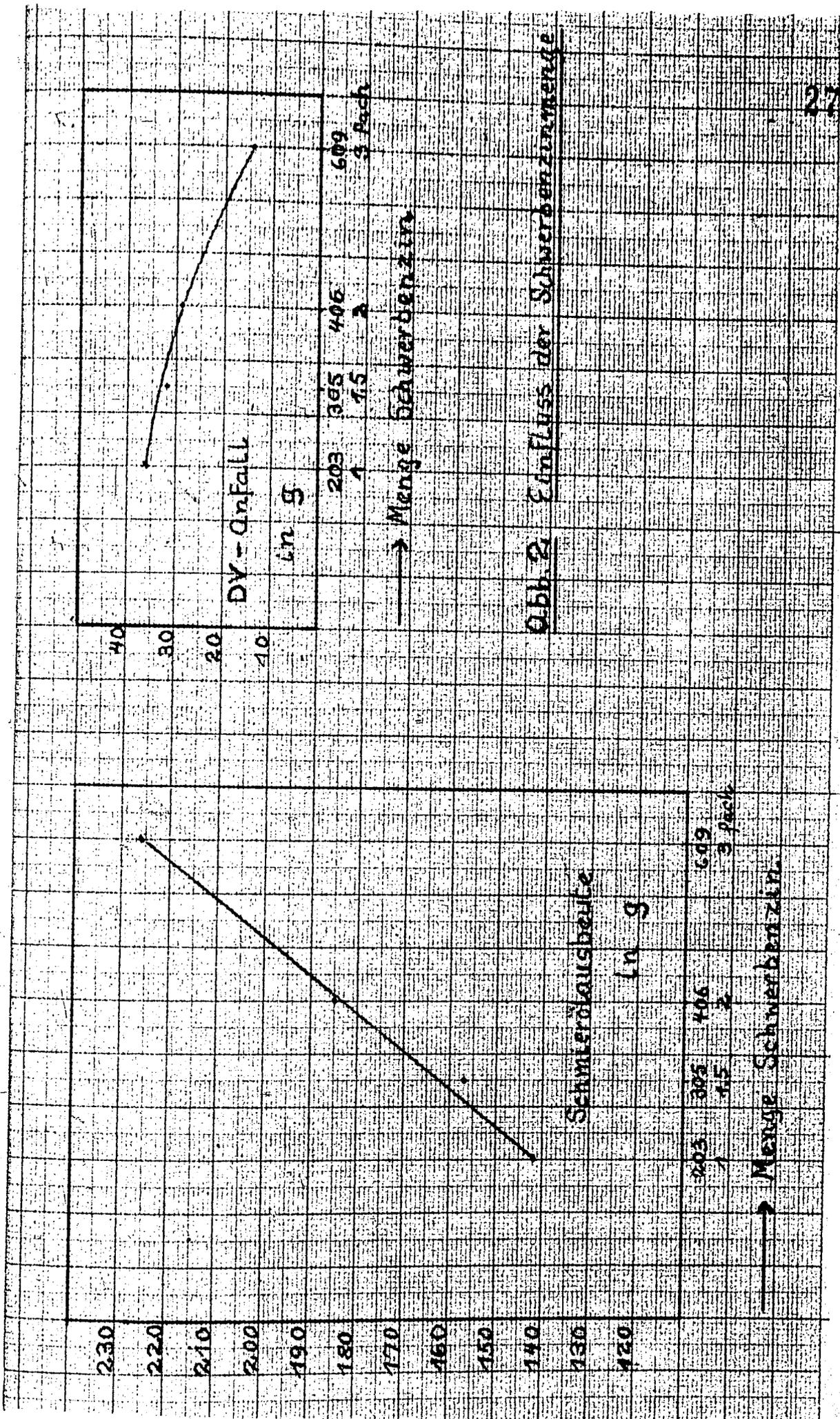


Abb. 2 Einfluss der Schwefelrausbeute

Bestätigt wird dies durch Vers. 316 in Tafel 5. Als Lösungsmittel wurde naphthalinfreier Vorlauf der Schmierölsynthese, frei von Olefinen, in doppelter Menge des Normalansatzes (406 g) angewandt. Die Schmierölausbeute betrug nur 127 g = 106 %, bez. auf angew. Schwerkogasin.

Die Ölausbeute steigt schon bei Verwendung der halben olefinhaltigen Schwerbenzinmenge (102 g) in Versuch 290 auf 136 g, wobei das am Normalansatz fehlende restliche Lösungsmittel (102 g) durch olefinfreien Vorlauf ersetzt wurde.

Der höhere Gehalt an Olefinpolymerisaten im fertigen Schmieröl bewirkt eine merkliche Verbesserung der Viskositätspolhöhe von 2,12 (Verss. 285 und 323) auf 2,04 (Verss. 308 und 322).

Die in starker Verdünnung kondensierten Öle 308 und 322 enthielten noch nachweisbare Mengen Chlor, woraus man schließen kann, daß die Entchlorierung in verdünnter Lösung mangels ausreichender Reaktionsheftigkeit Schwierigkeiten macht.

Zusammenfassung: Durch Erhöhung der Schwerbenzinmenge auf das 1 1/2, 2 und 3-fache des Normalansatzes wird die Schmierölausbeute, bez. auf eingesetztes Schwerkogasin, von 118,5 % (Normalansatz) auf 131, 154,2 und 188,5 % gesteigert. Die Mehrausbeute ist im wesentlichen auf den erhöhten Anfall an Olefinpolymerisaten aus dem Schwerbenzin zurückzuführen.

Die Verdünnung selbst bewirkt über die durch Verringerung der Doppelverbindung bedingte Mehrausbeute hinaus keine nennenswerte Steigerung der Schmierölausbeute.

5. Entchlorierung von chlorhaltigem Schmieröl.

Der Ruhrchemie ist ein Verfahren geschützt, nach welchem es gelingen soll, die durch Olefinpolymerisation an Aluminiumchlorid erhaltenen chlorhaltigen Schmieröle durch eine Behandlung mit ZnO, MgO allein oder im Gemisch mit oberflächenaktiven Körpern, wie Bleicherde, bei Temperaturen zwischen 140 und 180° zu entchlorieren.

Auch uns beschäftigt dieses Problem schon seit Aufnahme der Schmierölarbeiten. Für den Fall, daß der Kondensationsverlauf irgendwie gestört wird, wodurch die Entchlorierung unvollständig bleiben würde, müßte ein Weg gefunden werden, das chlorhaltige Schmieröl nachträglich zu entchlorieren. Wir fanden seinerzeit, daß oberflächenaktive Bleicherde, z.B. Tonsil AC, geeignet ist, das im fertigen Schmieröl enthaltene Chlor durch Erhitzen auf etwa 250° abzuspalten.

Die niedrige Reaktionstemperatur und die andersartigen Katalysatoren gaben uns Veranlassung, die Anwendbarkeit des Ruhrchemieverfahrens auf unsere Verhältnisse zu prüfen.

a.) Grundöl 12 E/50°.

Für diese Entchlorierungsversuche wurde ein aus einer halotechnischen Kondensation (Gr. 58 I) stammendes Schmieröl (12 E/50°) mit etwa 0,5 % Chlor verwendet. Die Versuchsergebnisse in Tafel 6 lassen erkennen, daß den von der Ruhrchemie benannten Katalysatoren in dem patentgemäßen Temperaturbereich, auf unser Schmieröl angewandt, keine entchlo-

rierende Wirkung zukommt, auch nicht bei Ausdehnung der Versuche auf 6 Stdn. Dauer. Erst bei 250° ist nach 6-stündiger Behandlungsdauer eine Abnahme des Chlorgehaltes feststellbar. Dabei ist ein Unterschied in der Wirksamkeit der verschiedenen angewandten Katalysatoren nicht zu beobachten. Tonsil AC ist den Ruhrchemie-Katalysatoren durchaus gleichwertig. Es gelingt nicht, den Chlorgehalt unter 0,12 - 0,15 % zu senken. Es ist dies die gleiche Chlormenge, die auch bei gut verlaufener Kondensation im Schmieröl verbleibt.

Ab Nr. 13 wurden Doppelversuche angesetzt, von denen einer unter Rühren, der zweite (a) ohne Rühren, unter heftigem Durchleiten von Kohlensäure, durchgeführt wurde. Die Ergebnisse waren nach beiden Durchmischungsarten gleich.

In einigen Versuchen wurden auch Verkokungsneigung und Alterungsbeständigkeit ermittelt, um festzustellen, ob die namentlich bei hoher Temperatur durchgeführte Behandlung sich nachteilig auf die Schmieröleigenschaften auswirken würde. Die Verkokungsneigung ist gegenüber dem angewandten chlorhaltigen Öl praktisch unverändert geblieben, die Alterungsbeständigkeit hat sich nach erfolgter Chlorabspaltung im allgemeinen etwas gebessert.

Tafel 6 : Entchlorierung von chlorhaltigem Schmieröl  
(Grundöl 12 E/50°)

2731

Vers. Nr.	Katalysator		Temp.	Dauer Stdn.	Rühren	CO <sub>2</sub> durchgeläitet	Chlor %	Conradsontest	
	\	% bez. Öl						frisch	gealt.
	Ausgangsprodukt						0,54	1,01	1,53
1	ZnO Tonsil	0,7 1,5	140	2	+		0,55		
2	ZnO Tonsil	0,7 1,5	140	6	+		0,49		
3	ZnO MgO Tonsil	0,7 1,5 1,5	160	2	+		0,47		
4	ZnO MgO Tonsil	0,7 1,5 1,5	160	6	+		0,35		
5	ZnO MgO Tonsil	1,0 1,5 1,5	160	2	+		0,52		
6	ZnO MgO Tonsil	1,0 1,5 1,5	160	6	+		0,46		
7	MgO Tonsil	1,5 1,5	180	2	+		0,53		
8	MgO Tonsil	1,5 1,5	180	6	+		0,51		
9	MgO	1,0	200	1/2	+		0,51		
10	ZnO	1,0	200	1/2	+		0,52		
11	Tonsil	1,0	200	1/2	+		0,53		
12	Tonsil	5,0	185	6	+		0,19	1,11	1,41
13	ZnO MgO	1,0 1,5	250	6	+		0,25		
13a	ZnO MgO	1,0 1,5	250	6	+		0,19		
14	ZnO MgO Tonsil	1,0 1,5 1,5	250	6	+		0,15		
14a	ZnO MgO Tonsil	1,0 1,5 1,5	250	6	+		0,18		
15	Tonsil	2,0	250	6	+		0,14	1,12	1,24
15a	Tonsil	2,0	250	6	+		0,18	0,77	1,33
16	Tonsil	5,0	250	6	+		0,18	0,97	1,14
16a	Tonsil	5,0	250	6	+		0,12	0,93	1,33

2732

b.) Kabelisolieröl.

Nachfolgend werden noch einige Versuche zur Entchlorierung von Kabelisolieröl besprochen. Bei den Untersuchungen der Fa. Siemens-Schuckert-Kabelwerk über die Eignung unseres Transformatorenöls als Höchstspannungskabelöl wurde bemängelt, daß die dielektrischen Verlustmessungen zu hohe Werte ergeben hätten. Wir führten dies auf den verhältnismäßig hohen Chlorgehalt der eingesandten Proben von 0,4 % zurück und wollten versuchen, das Trafoöl vollends chlorfrei zu machen.

Tafel 7 : Entchlorierung von Kabelisolieröl.

Vers. Nr.	Druckbedingungen	Entchlorierungsmittel	Temp. °C	Dauer Stdn.	Chlor %
	Ausgangsöl				0,42
1.	150 atü	Hydrierung-Cobalt	200	8	0,35
2	Normaldruck	5 % Na	200	1 1/2	0,20
3	Normaldruck	5 % Na	250	3	0,34
4	Normaldruck	Na-Amalgam	200	1 1/2	0,27
5	Druck	alkohol. KOH	200	3	0,41
6	Druck	alkohol. KOH	225	4	0,26
7	Druck	1 n KOH	250	3	0,17
8	Normaldruck	5 % Tonsil	250	2	0,38

Wir hofften, dies anfänglich durch eine erschöpfende Hydrierung erreichen zu können. Transformatoröl wurde zweimal (das zweite Mal nach Zugabe frischen Katalysators) in Anwesenheit von Kobaltkontakt bei etwa 200° und 150 atü Druck hydriert. Das hydrierte Öl war wasserklar, enthielt jedoch noch 0,35 % Chlor, (Tafel 7).

Weiterhin wurde das chlorhaltige Öl mit 5 % Natrium unter Rühren zunächst auf 200° 1 1/2 Stunde, dann auf 250° 3 Stdn. bei Normaldruck erhitzt. Der Chlorgehalt wurde im ersten Falle auf die Hälfte reduziert, im zweiten Falle nur wenig verändert. Eine 1 1/2-stündige Erhitzung mit Natriumamalgam auf 200° bewirkte lediglich eine Erniedrigung des Chlorgehaltes auf 0,27 % (Tafel 7).

Zum gleichen Ergebnis führte eine Behandlung mit überschüssiger alkohol. Kalilauge unter Druck im Schüttelautoklaven bei 225° nach 4 Stunden, nachdem eine 3-stündige Erhitzung auf 200° ohne Erfolg geblieben war.

1 n KOH senkte den Chlorgehalt nach 3-stündigem Erhitzen bei 250° auf 0,17 % herab (Tafel 7).

Schließlich ist in Tafel 7 noch ein Versuch mit 5 % Tonsil AC bei 250° aufgeführt, der, vermutlich wegen der nicht lang genug ausgedehnten Behandlungsdauer (2 Stunden), ohne Erfolg geblieben war.

Es gelingt demnach nicht, unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen den Chlorgehalt des Transformatoröls unter 0,17 % zu senken, geschweige denn, eine vollständige Entchlorierung zu erzielen.

2734

Zusammenfassung: Eine Anwendung der gemäß Ruhrchemie-Patent vorgeschlagenen Katalysatoren ZnO, MgO mit Bleicherde zur Entchlorierung unserer synthetischen Schmieröle, war unter den in der Patentschrift angegebenen Bedingungen ohne Erfolg. Erst bei Temperaturen um 250° kann eine Entchlorierung festgestellt werden, ohne daß die Katalysatoren der Ruhrchemie der Bleicherdequalität Tonsil AC überlegen wären. Unter 0,12 - 0,15 % ließ sich der Chlorgehalt nicht senken.

Entchlorierungsversuche an Kabelisolieröl zeigten, daß weder eine Hydrierung noch eine Behandlung mit Natrium bei Temperaturen bis 250° zur Abspaltung von Chlor führen. 1 n wäßrige Kalilauge erniedrigte den Chlorgehalt bei 250° auf 0,17 %. Eine restlose Entchlorierung gelang nicht.

6.) Schmieröl aus Schwerbenzin und Naphthalin (Spezial-Kabelisolieröl.

Die Kabelindustrie benötigt ein Spezialkabelisolieröl mit steiler Viskositätstemperaturkurve. Das Öl soll bei hoher Temperatur möglichst dünnflüssig, bei tiefer Temperatur sehr zäh sein; Eigenschaften also, die den sonst an Schmierölen gestellten Anforderungen diametral entgegengesetzt sind.

Wir haben auf Anregung der Firma Siemens-Schuckert-Kabelwerk die Möglichkeiten zur Herstellung eines solchen Öles auf synthetischem Wege geprüft. Erfahrungsgemäß kommen hierfür als aliphatische Komponente Kohlenwasserstoffe mit möglichst niedriger C-Zahl in Frage. Wir haben auf Schwerbenzin zurückgegriffen.

Orientierende Vorversuche zeigten, daß die gewünschte hohe Viskosität nur durch eine sehr hohe Chlorierung des Schwerbenzins erreicht werden konnte. Aus Tafel 8 sind die Eigenschaften verschiedener aus Schwerbenzin und Naphthalin gewonnener Schmieröle zu ersehen.

Sofern die Reaktionskomponenten in einem vom Normalansatz abweichenden Mengenverhältnis angewandt wurden, ist dies in der Tafel vermerkt worden. In 445 wurde mit der doppelten Naphthalinmenge gearbeitet, in 448 und 449 wurde die Kondensation ohne Verdünnungsmittel (Schwerbenzin) durchgeführt.

Bei gleichem Chlorierungsgrad (Cl gerechnet in % bez. auf angew. Kohlenwasserstoff) sind Ausbeute und Viskosität der aus Chlorschwerbenzin synthetisierten Schmieröle im Vergleich zu den aus Chlorschwerkogasins erhaltenen wesentlich geringer. Schwerbenzin muß etwa doppelt so hoch chloriert werden (Vers. 443), bis Ausbeute und Zähigkeit den Normal-Kogasins-Schmierölen gleichkommen.

Die von Siemens-Schuckert gestellten Viskositätsanforderungen (15500 E/20° und 7,3 E/100°) waren selbst bei Anwendung von sehr hoch chloriertem Schwerbenzin (78 % Cl bez. Schwerbenzin) nicht zu erreichen.

Obgleich die Schmierölausbeute mit steigendem Chlorierungsgrad stark zunimmt (146 % bez. auf angew. Schwerbenzin in Vers. 455), ist doch die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens wegen der hohen Chlorkosten in Frage gestellt. Wir haben deshalb die Versuchsarbeiten zur Herstellung eines Spezialkabelisolieröls als für uns uninteressant abgebrochen.

2136

Tafel 8 : Schmieröl aus Schwerbenzin und Naphthalin (Spezial-Kabel-Isolieröl).

Ansatz: 120 g Schwerbenzin (chloriert)  
125 g Naphthalin  
203 g Schwerbenzin (Lösungsmittel)

Katalysator: 1,8 g Aluminium + 5,2 g DV.

Vers. Nr.	Cl-Esbon g	%Cl bez. Esbon.	DV g	Schmieröl g	Öl bez. Esbon	d <sub>20</sub>	E/20	E/50	E/100	Vp.	%Cl	Conradson test frisch	Conradson test gealt.	Stockp.	Flammp.
447	138	15	39	101	84	0,946	15,73	3,10	-	3,75	0,09	0,29	0,32	- 38°	
448	150	25	51	107	89	0,942	33,2	5,23	-	3,19	0,11	0,39	0,51	- 37°	203°
445 <sup>1)</sup>	150	25	60	134	112	0,962	27,2	4,19	-	4,48	0,11	0,49	0,79		
448 <sup>2)</sup>	150	25	49	118	98	0,951	52,1	7,20		3,18	0,14	1,03	2,84		
443	167	39	46	155	129	0,964	142,1	14,48	2,04	3,32	0,39	0,75	0,94	- 24°	206°
449 <sup>2)</sup>	167	39	72	125	104	0,973	261	22,5	2,52	3,25	0,09	1,14	1,51		
444	193	61	58	165	138	1,02	1428	65,7	4,02	4,38	0,32	2,00	4,10	- 7°	218°
451	202	68	71	167	139		2308	91,7	4,72	4,44	3,48	2,05	3,72		
455	214	78	71	175	146		3451	111,5	5,21	4,18	3,76	3,96			

1) doppelte Naphthalinmenge : 250 g

2) ohne Verdünnungsmittel

Einige Ergebnisse der Tafel 8 verdienen noch festgehalten zu werden.

Mit zunehmendem Chlorierungsgrad steigt neben der Schmierölausbeute auch der Anfall an Doppelverbindung an. Die Dichte der aus Schwerbenzin und Naphthalin gewonnenen Öle ist sehr hoch. (0,95 - 1,00). Die Viskositätstemperaturkurve verläuft bei zäheren Ölen steiler als bei niedrigviskosen Ölen. Eine Erhöhung der Naphthalinmenge auf das doppelte bewirkt ebenfalls einen starken Anstieg der Viskositätspolhöhe, desgleichen eine erhebliche Steigerung der Schmierölausbeute (vgl. Verss. 440 und 445). Der Stockpunkt der Schwerbenzin-Schmieröle liegt sehr tief ( $-37$  und  $-38^{\circ}$ ). Der höhere Stockpunkt der höherviskosen Schmieröle beruht auf der starken Viskositätssteigerung bei tieferen Temperaturen, nicht auf Paraffinausscheidung. Bei Anwendung von hochchloriertem Schwerbenzin (78 % Cl bez. Schwerbenzin) erhält das Schmieröl nach normalem Kondensationsverlauf noch etwa 3,5 % Chlor. Es müßte hier zur Entchlorierung eine Nachkondensation angeschlossen werden, die erfahrungsgemäß die Viskosität erniedrigen würde.

Zusammenfassung: Bei Verwendung von prozentual gleich hoch chloriertem Schwerbenzin liegt die Schmierölausbeute im Vergleich zu den aus dem Kogasin gewonnenen Ölen wesentlich niedriger. Die Viskositätspolhöhe liegt wegen der geringeren Kettenlänge des Schwerbenzinmoleküls höher, sie steigt lebhaft an bei Erhöhung der Naphthalinmenge und bei Erhöhung des Chlorierungsgrades (zähere Öle). Die synthetische Herstellung

eines Spezialkabelisolieröls mit steiler Viskositätskurve ist, ausgehend von Chlor-Schwerbenzin und Naphthalin, wirtschaftlich uninteressant.

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

- 1.) Durch Nachbehandlung der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung mit Lösungsmitteln werden zwischen 12 und 17 Gew.% Schmieröl aus der DV extrahiert. Die Gesamtölausbeute beträgt bei Verwendung von olefinhaltigem Schwerbenzin 21 - 26 % bez. auf angew. DV. Die durch Olefinpolymerisation bedingten Lösungsmittelverluste werden durch Abgabe von Lösungsmittel aus der DV gedeckt.
- 2.) Seit Inbetriebnahme der neuen Fraktionierkolonne in der Teeröldestillation fällt das Rohnaphtalin in einem höheren Reinheitsgrad an. Unter diesen Umständen wirken sich die verschiedenen Reinigungsverfahren, wie Sublimieren, Waschen und Destillieren und Waschen allein, auf die Qualität der aus derart behandelten Naphthalinproben gewonnenen Schmieröle nicht aus.
- 3.) Eine Erhöhung der Naphthalinmenge bei der Kondensation bewirkt eine Steigerung der Schmierölausbeute und eine Erniedrigung der Verkokungsneigung. Graphisch betrachtet nehmen die Kurven einen asymptotischen Verlauf, d.h. bei einem Zusatz von mehr als 125 % Naphthalin, bezogen auf angewandtes Schwerkogasin, nimmt die Schmierölausbeute (122 % bez. auf Schwerkogasin ausschließlich DV-Öl) nur noch sehr wenig zu, während der Conradsontest konstant bleibt.

- 4.) Eine Erhöhung der Schwerbenzinmenge bewirkt wegen der damit verbundenen Steigerung des Olefinzusatzes eine Erhöhung der Schmierölausbeute. Die Verdünnung selbst bewirkt über die durch Verringerung der Doppelverbindung (Lösungseffekt) bedingte Mehrausbeute hinaus keine nennenswerte Steigerung der Schmierölausbeute.
- 5.) Eine völlige Entchlorierung chlorhaltiger Schmieröle ist bisher, auch unter Verwendung von verschiedenen, hierfür als besonders geeignet, empfohlenen Katalysatoren, nicht möglich gewesen. Es gelingt nicht, den Chlorgehalt unter 0,12 - 0,15 % zu senken.
- 6.) Aus Chlorschwerbenzin und Naphthalin hergestellte Schmieröle zeichnen sich durch eine besonders steile Viskositätstemperaturkurve aus. Schmierölausbeute und Viskosität liegen bei gleichem prozentuaem Chlorgehalt des Schwerbenzins niedriger als bei den Kogasin-Schmierölen. Die synthetische Herstellung eines Spezialkabelisolieröles mit hoher Viskositätspeilhöhe und hoher Zähigkeit ist auf der Basis Schwerbenzin-Naphthalin wegen des erforderlichen hohen Chlorierungsgrades des Schwerbenzins (über 78 % Cl bez. Schwerbenzin) unwirtschaftlich.

Treibstoffwerk „Rheinpreußen“  
Abt. Versuchsanlage

*Fritz Meusel*