

Schmieröle aus Kogasin und Teerdestillationsprodukten.

(Dr. Herbert Kölbl und Dr. Harry Welz).

I. Mitteilung

Inhalt:

	Seite	
Einleitung	1	
<u>I. Schmieröle aus chloriertem Kogasin</u>	"	2
a) Schmieröl aus Schwerbenzin	"	4
b) Schmieröl aus Schwerkogasin:	"	5
1) aus Dichlor-Schwerkogasin	"	5
2) aus Monochlor-Schwerkogasin	"	8
c) Ergebnisse des Teiles I	"	9
<u>II. Schmieröle aus Kogasin und Teerprodukten</u>	"	10
a) Schmieröl aus Schwerbenzin und Naphtalin	"	10
b) Schmieröl aus Schwerkogasin u. Teerprodukten	"	12
1) aus Monochlorkogasin und Naphtalin	"	12
2) aus Monochlorkogasin und Schwerbenzol	"	13
3) aus Monochlorkogasin und Waschöl	"	14
4) aus Dichlorkogasin und Naphtalin	"	14
5) aus Dichlorkogasin und Schwerbenzol	"	16
6) aus Dichlorkogasin und Waschöl	"	19
7) aus 1,5-Chlorkogasin und Naphtalin	"	20
8) aus 1,5-Chlorkogasin und Anthracen	"	21
c) Schmieröl aus Gatsch und Teerprodukten	"	21
d) Ergebnisse Teil II	"	23
<u>III. Die Eigenschaften der Schmieröle und deren Beeinflussung.</u>	"	24
a) Einfluß des Chlorgehaltes v. Ausgangskogasin	"	24
1) Viskosität und Viskositätspolhöhe	"	24
2) Spezifisches Gewicht	"	26
3) Stockpunkt	"	26
4) Verkokung	"	26
5) Alterung	"	28
b) Einfluß der Molekülgröße des Ausgangsstoffes und des Kogasin-Teeröl-Verhältnisses	"	29
c) Einfluß des Katalysators	"	30
d) Einfluß von Verdünnungsmitteln	"	32
e) Uberschlagsmäßige Materialkosten	"	32
Kurze Zusammenfassung	"	34

Schmieröle aus Kogasin und Teerdestillationsprodukten.

Deutschlands Verbrauch an Schmieröl betrug im Jahre 1936 357 352 t. Nur 10% dieser Menge konnten durch Destillation aus deutschem Erdöl gewonnen werden. Für die Herstellung von synthetischem Schmieröl - die in nennenswertem Maße heute in Deutschland noch nicht durchgeführt wird - stehen wiederum dieselben Verfahren zur Verfügung, die heute die Herstellung der Treibstoffe aus Kohle beherrschen: das Fischer-Verfahren und die J.G.Hochdruckhydrierung. Aus dem Fischer-Erzeugnis können Schmieröle auf zwei Arten gewonnen werden:

1. Verarbeitung der bereits vorhandenen bzw. durch Kracken hergestellten ungesättigten Bestandteile, wobei Schmieröle mit unerreicht guten Eigenschaften erhalten werden.
2. Verarbeitung von chloriertem Kogasin entweder mit oder ohne Zusatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

In ihren Eigenschaften sehr gut untersucht und als hervorragend brauchbar befunden sind die nach dem erstgenannten Weg erhältlichen Schmieröle. Nachteilig ist hierbei die geringe Ausbeute bei Verwendung der bereits vorhandenen Olefine bzw. der Verlust, der beim Aufkracken zu höherem Olefingehalt eintritt. Von unserer Seite ist in einer früheren Arbeit (Anmeldung St 55725 IV c/12 0) die Schmierölsynthese aus Kogasin dahin weiterentwickelt worden, daß auch die gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Kombination mit - als Treibstoff ungeeignetem - Schwerbenzin zu guten Schmierstoffen umgeformt werden können, unter bewußter Vermeidung irgendwelcher Verluste durch Crackreaktionen. Ein allen diesen Verfahren gemeinsamer Nachteil ist der hohe Preis des Ausgangsmaterials: des Kogasins. Es lag daher ganz im Sinne unserer bisherigen Bestrebungen, die gegeben günstige Verbindung der Kokerei mit dem Treibstoffwerk auch in bezug auf die Verwendung ihrer Erzeugnisse auszunutzen, d.h. im engeren Sinne: Kogasin mit Produkten der Teerdestillation zu Schmieröl umzuwandeln. Der Weg war durch die unter 2) angedeutete Methode vorgezeichnet, die - wie betont werden muß - schon häufig bearbeitet und zum Teil auch patentiert worden ist (J.G.Farben). In Arbeiten aus dem Kohlenforschungs-Institut

in Mülheim ist bereits die Kondensation von Chlorkogasinen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben worden. Die Versuche wurden mit dem Ergebnis abgeschlossen, daß es zwar möglich ist, auf diesem Wege zu Schmierölen zu gelangen, daß jedoch weiter der schnelle Viskositätsabfall mit steigender Temperatur (große Viskositätspolhöhe) die Verwendung dieser Produkte als Autoöle in Frage stellt. Als aromatische Ausgangsanteile wurden in Mülheim hauptsächlich: Benzol, Toluol, Xylol verwandt, die jedoch als Rohstoffgrundlage von vornherein wegen hohen Preises und Ausnutzung für andere Zwecke von uns nicht in Betracht gezogen wurden. Durch die Mülheimer Arbeiten war also die Richtung, in der unsere Versuche anzustellen waren, schon angedeutet: Verwendung eines billigeren Ausgangsstoffes wie z. B. Naphtalin, Anthracen, Waschöl, Schweröl unter Erzielung einer ausreichenden Temperaturbeständigkeit der Viskosität.

Wie die orientierenden - in dem vorläufigen Bericht 53 vom 17.9.37 niedergelegten - Versuche ergaben, ist es uns gelungen, diese Forderungen zu erfüllen; darüber hinaus ergab sich ein Ausblick auf ein Arbeitsgebiet von großen Variationsmöglichkeiten, so daß es nicht unmöglich scheint, praktisch jede Kogasinfraction auf die angedeutete Art zu Schmieröl zu verarbeiten, wobei auch in bezug auf die Produkte größte Anpassungsfähigkeit des Verfahrens gegeben zu sein scheint; konnten doch Öle von der Viskosität leichtflüssiger Spindelöle, über Maschinenöle, Autoöle, bis zu den zähsten Getriebeölen oder gar dem Staufferfett ähnliche Substanzen erhalten werden.

I. Schmieröle aus chloriertem Kogasin.

Bevor die Verarbeitung des Chlorkogasins mit aromatischen Verbindungen durchgeführt wurde, haben wir uns zunächst mit den Eigenschaften der Schmieröle befaßt, die man aus Chlorkogasin allein erhalten kann. Gegenüber der Schmierölherstellung aus den Kogasinolefinen bedeutet dieser Weg insofern einen Fortschritt, als die Ausbeute bei etwa 50% des Ausgangsmaterials liegt, während bei der Aufarbeitung des Kogasins nur etwa 60% der Olefine als Schmieröl erhalten werden, was

eine

eine Verwendung der olefinarmen, höher siedenden Kogasine ausschließt. Zurzeit erschien die Verarbeitung eines sogenannten Schwerkogasins (280 - 320°) deswegen besonders günstig, weil für dieses Produkt bisher keine Verwendungsmöglichkeit bestand, da es wegen zu hohem Paraffingehalt als Dieselöl in der kalten Jahreszeit nicht zu verwenden war. Trotz des hohen Einstandspreises des Kogasins bietet dieser Weg einen Anreiz durch die ausgezeichneten Eigenschaften der dabei entstehenden Öle und den für diese erzielbaren hohen Erlös.

Der Arbeitsgang dieses Verfahrens ist kurz folgender: Kogasin wird unter ausreichender Kühlung mit gasförmigem Chlor solange verrührt, bis der gewünschte Chlorgehalt erreicht ist. Die Reaktion geht sehr leicht vor sich, wobei ein Atom des Chlormoleküls an das Kogasin geht, das andere Atom sich mit dem aus dem Kogasin verdrängten Wasserstoff zu Salzsäure verbindet. Mit Hilfe von Aluminiumchlorid oder von mit Quecksilber aktiviertem Aluminium werden die Chlorverbindungen bei Temperaturen um 100° entchlort, wobei sich die entchlorten Kogasinmoleküle zu Schmieröl vereinigen und das Chlor als Salzsäure entweicht. So geht das angewendete Chlor nicht verloren, sondern kann als Salzsäure wiedergewonnen werden, was für die Wirtschaftlichkeit von großer Bedeutung ist. Diese Kondensationsreaktion verläuft, wenn sie durch starkes Rühren gefördert wird, bei Raumtemperatur schon so heftig, daß für ausreichende Kühlung gesorgt werden muß. Das Aluminiumchlorid wirkt bei dieser Reaktion nicht nur als Katalysator, sondern es verbindet sich auch mit einem Teil der entstehenden Produkte. Deshalb bleibt nach der Kondensation auch kein Aluminiumchlorid, sondern eine schwarze, zähe, teerartige Masse zurück. Dieser Teer ist sehr reaktionsfähig, so daß er leicht mehrmals an Stelle des Aluminiumchlorids als Katalysator für die Kondensation benutzt werden kann.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt durch Abtrennung des Aluminiumchloridteeres, Bleicherde-Behandlung des Polymerisates und Abtrennung der leichtflüssigen Öle durch Destillation unter vergleichbaren Bedingungen, wobei

das

das Schmieröl als über 200° bei 15 mm siedender Rückstand erhalten wird.

Bei Wiederverwendung des Aluminiumchloridäthers beträgt die Ausbeute an Schmieröl, bezogen auf die angewandte Menge Kogasin, 40 - 50%; etwa 4 - 5% gehen als Teer verloren, der Rest ist evtl. als Dieselöl bzw. Spindelöl oder Paraffinöl zu verwenden, wenn er nicht wieder von vorne in den Prozeß eingegliedert wird.

Bevor über die Ergebnisse dieser Versuchsreihe berichtet wird, sollen zunächst die Einzelversuche kurz erörtert werden.

a) Schmieröl aus Schwerbenzin ($150-220^{\circ}$). Versuch Nr. W 103.

Ausgangsprodukt:	Schwerbenzin ($150-220^{\circ}$)
Mol Chlor(auf Mol Kogasin):	2,0
Katalysator:	$AlCl_3$
Schmieröl:	19,8% des Kogasins
Vorlauf:	43,4% "
Im Teer verblieben:	35,8% "
Farbe:	gelb, grüne Fluoreszenz
Dichte:	0,8965
Refraktion:	$n_D^{25^{\circ}} = 1,5028$
Viskosität $^{\circ}E$:	6,8 bei $50^{\circ}C$, 1,698 bei $100^{\circ}C$
Polhöhe:	2,77
Stockpunkt:	- 39°
Conradsontest:	0,862%
dto. nach 6 u. 12 Std. Alterung:	1,701%, 1,897
Viskosität " " " $^{\circ}E$ $50^{\circ}C$:	: 9,08 13,06
Säurezahl " " " :	0,1773 0,2626

Die Reaktion war sehr heftig, Hauptreaktion schon nach 2 Stunden beendet. Zur vollständigen Entchlorung wurde noch 11 Stunden auf 130° erhitzt. Die Schmierölausbeute von 19,8% kann bei Wiederverwendung der Doppelverbindung auf 50% gesteigert, der Verlust auf etwa 5% herabgesetzt werden. Der Stockpunkt von $-39^{\circ}C$ ist sehr gut, der Verkrackungsrückstand zu hoch. Die Viskosität ist die eines leichten Winteröles. Oxydationsbeständigkeit ist gut.

b) Schmieröl aus Schwerkogasin. Versuch Nr. W 109.1. aus der Dichlorverbindung.

Ausgangsprodukt:	Schwerkogasin (280-320°)
Mol Chlor auf Mol Kogasin:	2,0
Katalysator:	AlCl ₃
Schmieröl:	27,0%
Vorlauf:	16%
Im Teer verblieben:	43%
Farbe :	Gelb, grüne Floreszenz
Dichte:	-
Refraktion:	-
Viskosität: °E:	6,84 bei 50°, 1,836 bei 100°
Polhöhe:	1,78
Stockpunkt:	- 24°
Conradsontest:	0,862
dto.nach 6 u.12 Std.Alterung:	1,701 u. 1,897
Viskosität " " " :	9,08 u. 13,06 °E 50°
Säurezahl " " " :	0,0 -

Die Reaktion verlief ebenfalls bei Raumtemperatur, aber nicht so lebhaft wie beim Schwerbenzin. Infolgedessen war auch die Reaktionsdauer länger. Bei der Destillation fehlten die bis 200° siedenden Anteile überhaupt. Dagegen fallen in der darauf folgenden Vakuumdestillation 16% an niedrigsiedenden Kondensationsprodukten an. Die Schmierölausbeute (27%) ist wesentlich höher als beim Schwerbenzin, während die restlichen 57% von dem gebildeten Aluminiumchloridteer verbraucht wurden. Je größer also das paraffinische Molekül ist, um so größer erscheint auch der Verlust durch die Doppelverbindung zu sein. In der Viskosität (6,84°E bei 50°C) und der Farbe gleicht das Schmieröl völlig dem Schwerbenzinschmieröl. Die Polhöhe (1,78) ist jedoch wesentlich besser und entspricht schon den besten natürlichen Schmierölen. Da auch die Dichte bei diesem Schmieröl niedriger als bei dem Schwerbenzin-Schmieröl ist, muß man annehmen, daß in diesem Beispiel wahrscheinlich die Anzahl der gebildeten Naphtenringe im Vergleich zur Länge der Paraffinkette geringer ist, als

2495

als beim Schwerbenzin-Schmieröl. Die gleichen Ergebnisse wie beim Aluminiumchlorid lassen sich durch Anwendung von aktiviertem Aluminium erreichen, wobei das Aluminium noch den Vorteil der größeren Billigkeit für sich hat. Deshalb wurde der Versuch mit 2% aktiviertem Aluminium wiederholt:

Versuch Nr. W 111.

Ausgangsprodukt:	Schwerkogasin (280-320°)
Mol Chlor(auf Mol Kogasin):	2,0
Katalysator:	mit Quecksilber aktiviertes Aluminium 2%
Schmieröl:	22%
Vorlauf:	18,25%
Im Teer verblieben:	59,75%
Farbe:	gelb, grün fluoreszierend
Dichte:	0,8749
Refraktion:	$n_D^{25^\circ} = 1,4880$
Viskosität °E:	6,33 bei 50°C 1,775 bei 100°
Polhöhe:	1,90
Stoekpunkt:	- 22°

Die Kondensationsreaktion brauchte dieses Mal 2 Stunden, bis sie einsetzte. Während dieser Zeit musste das Reaktionsprodukt dauernd auf 100° gehalten werden. Mit dem Einsetzen der Reaktion wurde diese so heftig, daß nur durch starkes Kühlen ein Überschäumen verhindert werden konnte. Diese heftige Reaktion ist schon nach 1 Stunde abgeklungen. Zur Beendigung der Reaktion ist eine ebenso lange Zeit erforderlich wie beim Aluminiumchlorid. Die stürmische Reaktion erklärt sich daraus, daß bei der Umsetzung des Aluminiums zum Aluminium-Chlorid eine erhebliche Wärmemenge frei wird, welche die an und für sich schon heftige Reaktion noch beschleunigte. Das Aluminium ist nach der Kondensation vollkommen in die Doppelverbindung übergegangen. Berücksichtigt man den Reaktionsverlauf und die höhere Temperatur, so ist es eigentlich erstaunlich, daß sich das entstandene Öl in seinen Eigenschaften wie Farbe, Viskosität, Polhöhe u.s.w. kaum von dem mit Aluminiumchlorid hergestellten Schmieröl unterscheidet.

Der

Der Vorlauf (18,25%) war etwas höher, die Schmieröl-Ausbeute (22%) dadurch geringer als bei der Verwendung von Aluminiumchlorid. Der Verlust durch die Doppelverbindung war genau so groß, da 2% Aluminium ungefähr 10% Aluminiumchlorid entsprechen.

Die bisher erzielten geringen Ausbeuten lassen sich bedeutend verbessern, wenn der bei der Kondensation gebildete Aluminiumchloridteer an Stelle des Aluminiumchlorids verwendet wird, da diese Doppelverbindung bereits genügend Ölmengen in sich aufgenommen hat. Dies zeigt der nächste Versuch: Nr. W 115:

Ausgangsprodukt:	Schwärkogasin (280-320°)
Mol Chlor (auf Mol Kogasin):	2,0
Katalysator:	Doppelverbindung aus Versuch 111
Schmieröl:	52,5%
Vorlauf:	45%
Im Teer verblieben:	2,5%
Farbe:	gelb-grün, fluoreszierend
Dichte:	0,9009
Refraktion:	$n_{D25} = 1,5077$
Viskosität °E:	16,12 50°C
Polhöhe:	1,97
Stockpunkt:	- 38°

Der Versuch wurde mit dem aus aktiviertem Aluminium gebildeten Teer von Versuch 111 durchgeführt. Die Reaktionstemperatur (130-150°) war höher als beim aktiviertem Aluminium. Auch die Chlorwasserstoff-Entwicklung war gleichmäßiger und verteilte sich über einen größeren Zeitraum. Der Prozentsatz der niedrigsiedenden Kondensationsprodukte (45%) war größer als in dem vorhergehenden Versuch. Die Schmieröl-Ausbeute beträgt 52,5%, da nur 2,5% Öl durch die Doppelverbindung verloren gehen. Das Schmieröl hat eine grünliche Farbe und fluoresziert stark. Die Viskosität ist mit 16,12 °E auf das Doppelte gestiegen. Die Polhöhe (1,97) hatte sich nur unwesentlich verschlechtert. Nach dieser Arbeitsweise lassen sich unter Verwendung der Doppelverbindung 50-55% des Kogasins in Schmieröl umwandeln, mit einem Substanzverlust von 4-5%.

b 2) Schmieröl aus Monochlor-Schwerkogasin.

In Verfolg der systematischen Versuche sollte nun geprüft werden, ob aus weniger hochchloriertem Schwerkogasin z. B. dem Monochlor-Schwerkogasin im Vergleich zum Dichlor-Schwerkogasin ebenfalls brauchbare Schmieröle erhalten werden können, was wegen des geringeren Aufwandes an Chlor von besonderem wirtschaftlichen Vorteil wäre. Es war zu erwarten, daß derartige Schmieröle zwar eine bessere Polhöhe und eine noch höhere Oxydationsbeständigkeit aufweisen, jedoch in der Absolutviskosität und damit auch in der Ausbeute hinter den Dichlor-Schmierölen zurückstehen. Diese Vermutungen wurden durch die folgenden Versuche bestätigt:

Versuch Nr. W 121.

Ausgangsprodukt:	Schwerkogasin 280-320°
Mol Chlor (auf Mol Kogasin):	1,0
Katalysator:	AlCl ₃
Schmieröl:	12,5%
Vorlauf:	62%
Im Teer verblieben:	25,5%
Farbe:	gelb, grün fluoreszierend
Dichte:	0,8499
Refraktion:	n _D 25 = 1,4728
Viskosität °E:	2,82 bei 50°C, 1,431 bei 100°C
Polhöhe:	1,40
Stockpunkt:	+ 3
Conradsontest:	0,149

Das Ergebnis war, wie erwartet, kurz folgendes: schlechte Ausbeute von 12,5%, geringe Viskosität von 2,8 E° bei 50°, hohe Verkokungsbeständigkeit, extrem kleine Polhöhe und hoher Stockpunkt von + 3°C infolge des geringen Chlorierungsgrades.

Bei Umsatz des gleichen Produktes über die Doppelverbindung resultiert folgendes Ergebnis:

Versuch

Versuch Nr. W 122:

Ausgangsprodukt: Schwerkogasin 280-320°
Mol Chlor (auf Mol Kogasin) : 1,0
Katalysator: Doppelverbindung Versuch 121
Schmieröl: 35,5%.
Vorlauf: 63,5%
Im Teer verblieben: 1%
Farbe: gelb, grüne Fluoreszenz
Dichte: 0,8741
Refraktion: $n_{D25} = 1,4912$
Viskosität °E: 5,57 bei 50° 1,730 bei 100°
Polhöhe: 1,73
Stockpunkt: - 2°

Die Verwendung der Doppelverbindung bringt also den gleichen Effekt wie beim Dichlor-Schwerkogasin: Erhöhung der Ausbeute (12 auf 35,5%), Erhöhung der Viskosität (2,82 auf 5,57 °E 50°C), Steigerung der Polhöhe (1,40 auf 1,73) und Dichte (0,8499 auf 0,8741), Senkung des Stockpunktes (+ 3° auf - 2°).

o) Ergebnisse.

I. Schmieröle aus chloriertem Schwurbenzin.

1. Aus chloriertem Kogasin lassen sich mit einer Ausbeute von durchschnittlich 50-55% Autoöle geeigneter Qualität herstellen.
2. Neben dem Schmieröl entstehen zu etwa 40% in der Höhe des Ausgangskogasins siedende Kondensationsprodukte, die als Dieselöl oder Leuchtöl aufzuarbeiten sind.
3. Die Verluste an Kogasin betragen bei Verwendung frischen Katalysators bis zu 60%, bei Anwendung der Doppelverbindung jedoch nur etwa 10%.
4. Als Katalysator dienen Aluminiumchlorid oder mit Quecksilber aktiviertes Aluminium mit gleichem Erfolg.
5. Mit steigendem Chlorgehalt des Ausgangskogasins steigt die Viskosität der Schmieröle, deren Dichte, Viskosität, Refraktion, Polhöhe und Verkokungsneigung. Der Stockpunkt sinkt mit steigendem Chlorgehalt.

6. Bei Verwendung der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung, wie sie bei der Kondensation entsteht, steigt die Viskosität des Schmieröles bis um 100%, die Ausbeute von 20% auf etwa 50-55%. Ebenso steigt die Dichte, die Refraktion, Polhöhe, Farbtiefe, Verkokungsneigung sowie die erforderliche Kondensationstemperatur.
7. Die Eigenschaften der erhaltenen Schmieröle im Vergleich zu natürlichen Schmierölen sind kurz folgende: hohe Oxydationsbeständigkeit, ausreichende und einstellbare Viskosität, sehr gute Polhöhe, ausreichender Stockpunkt, mittlere Verkokungsneigung, starke Viskositätserrhöhung bei längerem Gebrauch, jedoch ohne Bildung schädlicher, asphaltartiger Produkte. Im analytischen Gesamtbild kommen diese Schmieröle aus chloriertem Kogasin den besten natürlichen Schmierölen gleich.

II. Schmieröle aus Kogasin u. Teerprodukten.

Der Vorteil des eben geschilderten Verfahrens gründete sich hauptsächlich auf die ausgezeichneten Eigenschaften der erhaltenen Schmieröle. Das nun zu beschreibende Verfahren, welches eine Darstellung von Schmierölen durch Kondensation von Chlorkogasinen mit Teerdestillationsprodukten unter Einwirkung von Aluminiumchlorid oder aktiviertem Aluminium vorsieht, bietet im Gegensatz dazu den Vorteil der größeren Billigkeit. Die so hergestellten Schmieröle kommen in ihrer Konstitution und in ihren Eigenschaften den natürlichen Schmierölen sehr nahe.

Die Arbeiten von Fischer und Koch über die Kondensation von Kogasin mit Aromaten ergeben ein sehr ^{un}ünstiges Bild. Ihre Versuche erstrecken sich hauptsächlich auf reines Xylol und Benzol, die natürlich für eine technische Verwendung nicht in Frage kommen. Mit Naphtalin, Methylnaphtalin und Tetralin wurden zwar einige Versuche durchgeführt, jedoch ist über die Ergebnisse nichts weiter bekannt, als daß die Viskosität der Schmieröle sehr hoch und ihre Polhöhe sehr schlecht ist.

Die Versuche, welche darauf von uns in dieser Richtung unternommen wurden, zeigten bald, daß diese Behauptung nur zum Teil richtig war und daß es möglich ist, bei richtiger

Wahl der Reaktionspartner und Versuchsbedingungen brauchbare Öle von der gewünschten Viskosität und mit guten Eigenschaften herzustellen.

Zu diesen Versuchen wurden vier Teerdestillationsprodukte benutzt, und zwar: Schwerbenzol, Naphtalin, Waschöl und Anthracen. Von diesen ist das Naphtalin das günstigste Produkt, weil es verhältnismäßig rein, billig und in genügendem Maße vorhanden ist. Das Verhältnis von Kogasin zu Teerdestillationsprodukt war in allen folgenden Versuchen 1 Mol zu 1,3 Mol.

II a. Schmieröl aus Schwerbenzin u. Naphtalin.

Als Vergleich zu der Kondensation des Dichlor-Schwerbenzins, die ein Schmieröl mit mittelmäßiger Polhöhe ergeben hatte, sollte zunächst das gleiche Dichlor-Schwerbenzin mit einem aromatischen Partner, und zwar mit Naphtalin umgesetzt werden:

Versuch Nr. 7 102:

Ausgangsprodukt:	Schwerbenzin 160-220°, Naphtalin
Mol Chlor (auf Mol Kogasin):	2,0 1:1,3
Katalysator:	10% AlCl ₃
Schmieröl:	49%
Vorlauf:	20-30% (als Naphtalin)
Im Teer verblieben:	etwa 20%
Farbe:	gelb grün, bei gewöhnlicher Temperatur fest, salbenartig
Dichte:	0,8965
Refraktion:	n _D 25° 1,5646
Viskosität °E:	3 bei 100°
Polhöhe:	4,5
Fließpunkt:	49°C
Tropfpunkt:	55,8°C
Reaktionsdauer:	5,5 Std.

Die Kondensationsreaktion setzte auch hier schon bei Raumtemperatur ein und verlief ebenso heftig, wie bei den Kondensationen der ersten Versuchsreihe. Zur restlosen Entfernung des Chlorwasserstoffes war nur eine Temperatur von 50° erforderlich.

Bei

Bei der Destillation wurde im Vorlauf ein Teil des Naphtalins (20-30%) zurückdestilliert. Die Schmieröl-Ausbeute (48,8%) ist höher als bei der Versuchsreihe 1. Die vom Aluminiumchlorid für die Doppelverbindung verbrauchte Ölmenge (15%) ist geringer. Das Schmieröl bestand aus einer dunkelgrünen, bei Raumtemperatur festen, zähen Masse von vaselinähnlicher Konsistenz. Die dunkle Farbe des Schmieröls ist auf Verunreinigungen des Naphtalins zurückzuführen. Auch die anderen Eigenschaften, insbesondere die Polhöhe (über 4), sind schlechter als bei dem nur aus Schwerbenzin allein gewonnenen Schmieröl, was durch das Eintreten des aromatischen Kernes zu erwarten war. Das Produkt könnte als Vaseline verwendet werden, wenn es auf Grund seines Fließpunktes (49°) und Tropfpunktes (55,8°) geeignet erscheint.

IIb. Schmieröl aus Schwerkogasin u. Teerprodukten.

Nach unseren Erfahrungen fällt die Viskositätspolhöhe der aus Paraffinkohlenwasserstoffen und Aromaten hergestellten Schmieröle mit zunehmender Länge der paraffinischer Seitenkette. Es war daher zu erwarten, daß bei Verwendung von Schwerkogasin (280-320°) mit einer Kette von etwa 17 Kohlenstoffatomen Schmieröle mit besserer Polhöhe herzustellen sind, als mit Schwerbenzin, das eine Kette mit nur etwa 11 Kohlenstoffatomen aufweist. Diese Annahme hat sich, wie die folgenden Versuche zeigen, bestätigt:

1. Schmieröl aus Monophlor-Schwerkogasin und Naphtalin.

Versuch Nr. # 117:

Ausgangsprodukt:	Schwerkogasin 280-320, Roh-
Mol Chlor (auf Mol Kogasin):	1,0 naphtalin 1:0,815
Katalysator:	10% AlCl ₃
Schmieröl:	56,7%
Vorlauf:	21,6%
Im Teer verblieben:	21,7%
Farbe:	hellgrün
Dichte:	0,9279

Re-

2502

Refraktion:	n_{D250} : 1,5371
Viskosität $^{\circ}E$:	9,63 bei 50°, 2,012 bei 100°
Polhöhe:	2,11
Stockpunkt:	- 9°
Conradsontest:	1,535%
dto.nach 6 u.12 Std.Alterung:	1,55% 2,022
Viskosität nach 6 u.12 Std.Alterung:	8,24 9,94 bei 50°
Säurezahl " " " " :	0,00 u. 0,1214

Die Reaktion ist sehr lebhaft und in 16 Stunden beendet (je 6 Std. bei 100°, bei 130° und 4 Std. bei 150°). Die Schmieröl-Ausbeute mit 56,7% liegt höher als beim Schwerbenzin; die Viskosität (9,6 $^{\circ}E$) ist für ein Winter-Autoöl hinreichend, die Polhöhe ist mit 2,11 als gut zu bezeichnen und entspricht dem erwarteten Effekt der Verwendung von Schwerkogasin. Unzureichend ist lediglich der Stockpunkt mit - 9° (zu geringe Chlorierung) und der hohe Conradsontest, wogegen die Alterungsbeständigkeit gut ist.

2. Schmieröl aus Monochlor-Schwerkogasin u. Schwerbenzol.

Der Uebersicht wegen wurde in der gleichen Weise Schwerbenzol als aromatische Komponente herangezogen:

Versuch Nr. 114:

Ausgangsprodukt:	Schwerkogasin 280-320°, Schwerbenzol 1:0,65
Mol Chlor(auf Mol Kogasin):	1,0
Katalysator:	10% AlCl ₃
Schmieröl:	51,2%
Vorlauf:	25,4
Im Teer verblieben:	23,4%
Farbe:	dunkelgrün
Dichte:	0,9371
Refraktion:	n_{D250} : 1,5277
Viskosität $^{\circ}E$:	19,7 bei 50°, 2,85 E° bei 100°
Polhöhe:	2,14
Stockpunkt:	- 8°

In Ausbeute, Stockpunkt und Polhöhe weicht das Schmieröl nicht von dem Naphtalinprodukt ab, lediglich liegt die Viskosität wesentlich höher.

3. Schmieröl aus Monochlor-Schwerkogasin und Waschöl.

Waschöl als Aromatenbestandteil ergab folgendes Schmieröl:
Versuch Nr. W 118.

Ausgangsprodukt: Schwerkogasin 280-320°, Waschöl 180-320°,
1 : 0,82

Mol Chlor (auf Mol Kogasin):	1,0
Katalysator:	10% AlCl ₃
Schmieröl:	59,4
Vorlauf:	31,2
Im Teer verblieben:	17,4
Farbe:	dunkelgrün
Dichte:	0,9152
Refraktion:	-
Viskosität °E:	3,79 50°C, 1,518
Polhöhe:	1,74
Stockpunkt:	- 2°

In der Viskosität ~~steht~~ steht dieses Öl dem aus Naphtalin und Schwerbenzol hergestellten nach; die Polhöhe ist etwas besser. Jedoch lassen sich aus diesen Tatsachen keine Rückschlüsse auf eine anders geartete Umsetzung ziehen, da das Schwerbenzol anscheinend stark mit Asphalt- oder Harzbildnern verunreinigt ist, die den Katalysator evtl. schädigen und damit die Bildung höherviskoser Produkte hintanhalt.

4. Schmieröl aus Dichlor-Schwerkogasin und Naphtalin.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß die aus dem Monochlor-Schwerkogasin mit Aromaten resultierenden Schmieröle eine zu geringe Viskosität besitzen, um als Auto-Öle verwandt zu werden. Aus unseren Versuchen geht andererseits hervor, daß mit höher chlorierten Kogasinen eine größere Zähigkeit zu erreichen ist. Deshalb wurde bei den nachstehenden Versuchen statt des Monochlorproduktes ein Dichlorprodukt des Schwerkogasins verwandt:

Versuch

Versuch Nr. W 104.

Ausgangsprodukt: Schwerkogasin 280-320°, Naphtalin 1:0,75

Mol Chlor (auf Mol Kogasin): 2,0

Katalysator: 10% AlCl₃

Schmieröl: 42%

Vorlauf: 35,6

Im Teer verblieben: -

Farbe: dunkelgrün

Dichte: 0,9936

Refraktion: n_{D25}: 1,5604

Viskosität °E: 260 bei 70°, 54,5 bei 100°

Polhöhe: 2,36

Stöckpunkt: + 11°

Gohradsontest: 3,644

dto. nach 6 u. 12 Std. Alterung: 4,629 5,549

Viskosität " " " : 324,8 70° 765,0 70°

Säurezahl " " " : 0,1773 0,2626

Die Reaktionsdauer ist mit 20 - 30 Stunden ebenso wie die Reaktionstemperaturen mit 50 - 130° wesentlich höher als bei den Monochlorkogasinen. Es entsteht ein äußerst zähes, fadenziehendes Oel, das nur als Zusatz zu anderen Oelen benutzt werden kann. Die Polhöhe mit 2,36 liegt höher als bei den Schmierölen aus Monochlorkogasinen, was zu erwarten war. Die Haftfestigkeit ist bemerkenswert. Verkokungsneigung und Alterungsbeständigkeit der Oele ist sehr schlecht, wie aus dem Versuchsprotokoll zu entnehmen ist.

Es interessiert weiter der Einfluß einer erhöhten Aromatenmenge, der im nächsten Versuch mit einer doppelten Naphtalinmenge durchgeführt wurde:

Versuch Nr. W 107.

Ausgangsprodukt: Schwerkogasin 280-320°, Naphtalin 1:1,41

Mol Chlor (auf Mol Kogasin): 2,0

Katalysator: 10% AlCl₃

Schmieröl: 46,3%

Vorlauf: 33,4%

Im

2565

Im Teer verblieben:	20,3%	
Farbe:	schwarz	
Dichte:	1,0063	
Refraktion:	n_{D25}° : 1,5626	
Viskosität $^{\circ}E$:	47,5 bei 70 $^{\circ}$	9,52 bei 100 $^{\circ}$
Polhöhe:	3,34	
Stockpunkt:	- 2	
Conradsontest:	2,098	
dto. nach 6 u. 12 Std. Alterung:	3,741	5,044
Viskosität " " "	5,7 bei 70 $^{\circ}$	86,4 bei 70 $^{\circ}$
Säurezahl: " " "	0,1773	0,2626

Die Erhöhung der Naphtalinmenge brachte in erster Linie eine Herabsetzung der Viskosität von 54,5 auf 9,52 E° bei 100 $^{\circ}$; gleichzeitig steigt die Polhöhe auf den unzureichenden Wert von 3,34. Verkokungsneigung und Alterungsbeständigkeit liegen ebenfalls wesentlich ungünstiger, so daß eine gesteigerte Menge an aromatischem Ausgangsmaterial nur eine bemerkenswerte Verschlechterung des Schmieröles ergibt.

5. Schmieröl aus Dichlorschwerkogasin und Schwerbenzol.

Auch auf das Schwerbenzol wurde die Kondensation mit Dichlorschwerkogasin angewandt:

Versuch Nr. W 108.

Ausgangsprodukt:	Schwerkogasin 280-320 $^{\circ}$	Schwerbenzol
Mol Chlor (auf Mol Kogasin):	2,0	
Katalysator:	10% $AlCl_3$	
Schmieröl:	43,7%	
Vorlauf:	16,1	
Im Teer verblieben:	42%	
Farbe:	dunkelgrün	
Dichte:	0,9562	
Refraktion:	n_{D25}° : 1,5395	
Viskosität $^{\circ}E$:	82,4 bei 50 $^{\circ}$	6,21 bei 100 $^{\circ}$
Polhöhe:	2,45	
Stockpunkt:	- 9 $^{\circ}$	

In gleicher Ausbeute wie beim Naphtalinprodukt entstand ein Öl mit geringerer Zähigkeit, die absolut jedoch mit 82,4 E° noch ziemlich hoch liegt. Die Polhöhe liegt in der gleichen

Größen-

2505A

Größenordnung wie beim Naphtalinprodukt. Das Schmieröl ist sehr dunkel gefärbt und lässt sich schlecht aufarbeiten. Die Kondensationsdauer war verhältnismäßig lang: 22 Stunden bei 25°, 10 Stunden bei 50°, 3 Stunden bei 100°.

Zur Schonung des Katalysators, zur Erhöhung der Ausbeute und zur Erzielung eines sauberen Produktes bei leichter Aufarbeitung wurde die Kondensation in Verdünnung mit einem reaktionsträgen, olefinarmen Schwerbenzin(160-220) durchgeführt, und zwar mit Erfolg, wie nachstehender Versuch zeigt:

Versuch Nr. 116.

Ausgangsprodukt: Schwerkogasin, Schwerbenzol, Schwerbenzin
(als Verdünnungsmittel/1:0,65)

Mol Chlor (auf Mol Kogasin): 2,0

Katalysator: 10% AlCl₃

Schmieröl: 56,7%

Vorlauf: 21,6%

Im Teer verblieben: 21,7%

Farbe: dunkelgrün

Dichte: 0,9527

Refraktion: n_{D25} : 1,5358

Viskosität °E: 36,6 bei 50° 3,85 bei 100°

Polhöhe: 2,31

Stockpunkt: - 21°

Durch die Verdünnung wird die Ausbeute von 43,7 auf 56,7% gesteigert; der Verlust an Doppelverbindung beträgt statt 42% nur 21,7%. Während die Viskosität des Schmieröles infolge der Verdünnung eine starke Verminderung der Viskosität von 6,21 auf 3,85 °E bei 100° erfährt, bleibt die Polhöhe ziemlich unverändert.

Am Beispiel Dichlorschwerkogasin - Schwerbenzol sollte auch die Wirkung von Aluminium anstelle von Aluminiumchlorid erprobt werden, was einer erheblichen Verbilligung gleich kommt:

Versuch

2506

Versuch Nr. 119.

Ausgangsprodukt: Schwerkogasin, Schwerbenzol 1:0,65

Mol Chlor (auf Mol Kogasin): 2,0

Katalysator: Aktiviertes Aluminium 2%

Schmieröl: 57,2

Vorlauf: 11,6

Im Teer verblieben: 31,2%

Farbe: dunkelgrün

Dichte: 0,9426

Refraktion: -

Viskosität °E: 40,3 bei 50° 4,26 bei 100°

Polhöhe: 2,26

Stockpunkt: - 18°

Conradsontest: 3,267

dto. nach 6 u. 12 Std. Alterung: 4,431 4,492

Viskosität " " " 30,2°E 42,8°E bei 50°

SAurezahl " " " 0,1911 0,3180

Bemerkenswert ist die Erhöhung der Schmieröl-Ausbeute von 43,7 auf 57,2 durch Anwendung des aktivierten Aluminiums. Die Viskosität liegt wesentlich tiefer, jedoch absolut mit 40,3 °E bei 50°C noch sehr hoch. Die Polhöhe ist - gleichzeitig mit der Dichte - etwas zurückgegangen, was mit der Viskositätserniedrigung scheinbar unter vergleichbaren Bedingungen-parallel geht. Verkokungsneigung und Alterung sind sehr stark hervorgetreten, was evtl. auf die im Schwerbenzol primär enthaltenen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die Reaktion ist bei Anwendung von Aluminium sehr heftig und setzt bei einer Einlaufzeit von 2 Stunden plötzlich ein.

6. Schmieröl aus Dichlorschwerkogasin und Waschöl.

Zur Vollständigkeit des Ueberblicks wurde auch Waschöl mit 2-Chlorkogasin umgesetzt, obwohl dieses Öl infolge seiner Verunreinigungen und seiner Unreife halber wenig Anreiz bot. Die Kondensation wurde einmal mit Aluminiumchlorid und ein zweites Mal mit dem Teer der bei der ersten Kondensation erhaltenen Doppelverbindung durchgeführt:

Versuch Nr. 110		Versuch Nr. W 112
Ausgangsprodukt: Schwergogasin, Waschöl 1:0,82	dasselbe	
Mol Chlor (auf Mol Kogasin):	2,0	"
Katalysator:	10% AlCl ₃	Doppelverbindung aus W 110
Schmieröl:	51,4%	73,6%
Vorlauf:	14,0	28,4%
Im Teer verblieben:	34,6%	-
Farbe:	dunkelgrün	dunkelgrün
Dichte:	0,9879	0,9982
Refraktion n _D ^{25°} :	1,5694	
Viskosität °E: 225,1 bei 70°, 35,8 bei 100°		202,1 b. 70°, 33,8 b. 100°
Folhöhe:	2,76	2,59
Stoekpunkt:	+ 14°	+ 13°

Die erhaltenen Polymerisate sind ausserordentlich zähflüssig und von bemerkenswerter Haftfestigkeit. Unvermischt dürften sie als Schmieröl unbrauchbar sein, es sei denn, daß man sie fraktioniert. Die Dichte liegt sehr hoch, die Folhöhe ist verhältnismäßig schlecht; infolge ihrer Zähflüssigkeit liegt der "Stoekpunkt" der Polymerisate schon bei + 13 - 14°. Die Verwendung von Doppelverbindung hat zur Folge, daß die mittlere Schmieröl-Ausbeute bei 62-63% liegt!

2507

7. Schmieröl aus 1,5-chlorschwerkogasin mit Naphtalin.

Hatten die Schmieröle aus Monochlorkogasin eine zu geringe, die aus dem Dichlorkogasin eine zu hohe Zähigkeit, so war zu prüfen, ob die Anwendung von einem Chlorkogasin, dessen Cl-Gehalt zwischen diesen beiden Fällen liegt, zu einem brauchbaren Schmieröl führt. Aus den folgenden Versuchen ist die Bestätigung dieser Vermutung zu ersehen:

Versuch Nr. W 124.

Nach der
Hydrierung

Ausgangsprodukt: Schwerekogasin, Naphtalin rein

Mol Chlor (auf Mol Kogasin): 1,5

Katalysator: 10% Aluminiumchlorid

Schmieröl: 64,4

Vorlauf: 26,1

Im Teer verblieben: 9,5%

Farbe: hellrot mit grüner Fluoreszenz

Dichte: 0,9454

Refraktion: $n_D^{25^\circ}$: 1,5469

Viskosität $^\circ E$: 14,83 b. 50° , 2,44 b. 100° 14,21 bei 50°
2,37 b. 100°

Polhöhe: 2,16 2,21

Stockpunkt: -22,5

Conradson-test: 1,786 0,140
Jodzahl 17,0

Mit diesem Produkt wurde ein Schmieröl erhalten, dessen Qualität einem guten, schweren Sommer-Autoöl entspricht. Infolge der Reinheit der Naphtalins wurde ein sehr helles, schön grün fluoreszierendes Öl erhalten, das vorteilhaft von den anderen Produkten absticht. Mit der Viskosität von 14,83 $^\circ E$ (50°), einer Polhöhe von 2,16 und einem Stockpunkt von - 22,5 ist es ohne weiteres brauchbar. Nur der hohe Verkokungsrückstand sticht unvorteilhaft von der üblichen Größe ab. Obwohl durch diesen Laboratoriumstest die praktische Brauchbarkeit nur schwer ermittelt werden kann, wurde das Öl durch Hydrierung über einem Kobaltkatalysator bei 125 atü und 200° auf einen abnormal niedrigen Conradson-test von 0,140 gebracht, wobei gleichzeitig die Farbe des

Öles

Öles noch wesentlich aufgehellert würde.
Mit diesem Versuch war also eine geeignete Kombination
von Chlorkogasin und Naphtalin zur Herstellung von Auto-
Schmieröl gefunden worden.

8. Schmieröle aus 1,5-Chlorschwerkogasin u. Anthracen.

Ausser dem Naphtalin bietet noch das Anthracen wegen
des niedrigen Einstandspreises Anreiz auf Umarbeitung zu
Schmieröl, was in folgendem Versuch geprüft werden sollte:
Versuch Nr. 7 125.

Ausgangsprodukt: Schwerkogasin, Anthracen roh, 1:0,97
Mol. Chlor (auf Mol Kogasin): 1,5
Katalysator: 10% $AlCl_3$
Schmieröl: 40,3%
Vorlauf: 23,0
Im Teer verblieben: 36,7
Farbe: sehr dunkel
Dichte: 0,9840
Refraktion $n_D^{25^\circ}$: 1,5844
Viskosität $^{\circ}E$: 81,2 bei 70° , 16,03 bei 100°
Polhöhe: 2,68
Stockpunkt: + 2

Es wurde wieder ein sehr zähes Öl erhalten, mit
schlechter Polhöhe und sehr geringer Ausbeute, so daß
wenig Aussicht besteht, auf Basis Anthracen brauchbare
Autoschmieröle zu gewinnen.

IIc. Schmieröle aus Gatsch und Teerprodukten.

Zur Abrundung des Gesamtbildes wurde auch noch bei
der Fischersynthese anfallender Gatsch in Kombination mit
Teerprodukten zu Schmierstoffen verarbeitet. Es war zu
erwarten, daß die Qualität der so erhaltenen Produkte in
Bezug auf Viskositätspolhöhe und Oxydationsbeständigkeit
noch besser liegen als die Produkte aus dem Schwerkogasin.
Zunächst wurde ein Gatsch mit einem Mol. Chlor (-Monochlor-
Gatsch genannt) mit Naphtalin umgesetzt:

Versuch

2589

Versuch Nr. W 120.

Ausgangsprodukt: Gatsch über 320° , Naphtalin 1:0,48

Mol Chlor (auf Mol Kogasin): 1,0

Katalysator: 10% $AlCl_3$

Schmieröl: 60,2

Vorlauf: 14,7

Im Teer verblieben: 25,1%

Farbe: hellgelb

Dichte: 0,8356

Refraktion $n_D^{25^{\circ}}$: 1,4936Viskosität $^{\circ}E$: 2,74 bei 50° 1,431 bei 100°

Polhöhe: 1,25

Stockpunkt: fest bei gewöhnlicher Temperatur

Infolge der niedrigen Chlorierung (1,0 Mol) wurde statt Schmieröl ein fester, salbenartiger Schmierstoff erhalten, der aus dem gleichen Grunde eine sehr geringe Dichte (0,8356), geringe Viskosität (1,43 E° bei 100°) und eine aussergewöhnlich niedere Polhöhe aufweist. Ganz ähnliche Substanzen wurden erhalten, wenn Schwebenzol an Stelle von Naphtalin verwendet wurde:

Versuch Nr. W 123.

Ausgangsprodukt: Gatsch über 320° , Schwebenzol 1:0,45

Mol Chlor (auf Mol Kogasin): 1,0

Katalysator: 10% $AlCl_3$

Schmieröl: 58,8%

Vorlauf: 28,2

Im Teer verblieben: 13,0%

Farbe: gelb

Dichte: 0,8260

Refraktion $n_D^{25^{\circ}}$: 1,4724Viskosität $^{\circ}E$: 2,06 bei 50° 1,320 bei 100°

Polhöhe: 1,08

Stockpunkt: fest bei gewöhnlicher Temperatur

Die Versuche mit Gatsch als Ausgangsstoff zeigen zwar die grundsätzliche Verwendbarkeit, jedoch muß zur Erzielung eines genügenden Stockpunktes und einer ausreichenden Zähigkeit ein höher chlorierter Gatsch eingesetzt werden. Die

Ver-

Versuche in dieser Richtung wurden nicht weiter geführt, da für den Gatsch bereits eine löhnende Verwendung besteht.

Ergebnisse des Teiles II: Schmieröle aus Kogasin und Teerprodukten.

- 1) Aus chloriertem Kogasin und Teerprodukten lassen sich Schmierstoffe mit einer Ausbeute von bis zu 70% herstellen. Qualität und Eigenschaften dieser Öle lassen sich weitgehend dem geforderten Verwendungszweck anpassen; es lassen sich leichte Spindelöle, Maschinenöle, Autoöle und zähe Öle z. B. Heißdampfzylinderöle und salbenartige Produkte herstellen.
- 2) Als Ausgangsmaterial können grundsätzlich alle Kogasinfractionen und fast alle Teerprodukte verwandt werden. Am geeignetsten erscheinen im Augenblick Schwerekogasin 280-320° und Naphtalin. Zur Herstellung eines schweren Sommer-Auto-Öles guter Qualität werden z. B. 58,5% des Ausgangsmaterials als Kogasin (280-320°) und 41,5% als Naphtalin eingesetzt, wobei 64-65% als Schmieröl gewonnen werden, etwa 20% als Naphtalin + Leichtöl wieder in den Prozeß zurückgehen und etwa 8-10% als Verlust in Katalysator-teer verbleiben.
- 3) Mit steigendem Chlorgehalt des Kogasins nimmt die Viskosität zu, ebenfalls Dichte, Refraktion, Polhöhe und Verkokungsneigung. Für Autoöle ist ein Chlorgehalt von 1,5 Mol je 1 Mol Kogasin am vorteilhaftesten.
- 4) Mit zunehmender Größe des Kogasinmoleküls sinkt die Polhöhe des Schmieröles und meistens auch dessen Viskosität. Die übrigen Kenndaten ändern sich im gleichen Sinne.
- 5) Die Eigenschaften der Schmieröle verschlechtern sich mit zunehmender Menge des aromatischen Kondensationspartners und wahrscheinlich auch mit dessen Molekülgröße.
- 6) Gegenüber dem bisher Bekannten ist es durchaus möglich, auf diesem Wege Öle mit brauchbarer Polhöhe zu erhalten; Bedingung hierfür ist die genaue Abstimmung des paraffinischen und aromatischen Komponenten sowie die Einhaltung der günstigsten Kondensationsbedingungen.

2511

- 7) Durch Anwendung von Verdünnungsmitteln während der Kondensation lässt sich die Heftigkeit der Reaktion bedeutend mindern; dadurch wird die Ausbeute um 10% erhöht und die Viskosität des Schmieröles um etwa 50% gesenkt.
- 8) Als Katalysator ist Aluminiumchlorid und mit Quecksilber aktiviertes Aluminium geeignet, wobei letzterem wegen der geringeren Kosten der Vorzug zu geben ist. Mit aktiviertem Aluminium geht die Kondensation anscheinend nicht so weit wie mit Aluminiumchlorid, was sich in geringerer Viskosität der Schmieröle, größerer Ausbeute und besserer Polhöhe bemerkbar macht. Von beiden Katalysatoren ist die Doppelverbindung wieder zu verwenden.
- 9) Im Vergleich mit den Schmierölen aus Kogasin allein sind die mit Teerprodukten hergestellten Öle von geringerer Qualität, jedoch immer noch mit guten handelsüblichen Ölen zu vergleichen. Ihr Nachteil ist die geringere Alterungsbeständigkeit und etwas größere Polhöhe. Die Beseitigung dieser Nachteile ist das Ziel weiterer Arbeiten.

III. Die Eigenschaft der Schmieröle und deren Beeinflussung.

a) Einfluß des Chlorgehaltes vom Ausgangskogasin (Tafel I).

1. Viskosität und Viskositätspolhöhe.

Die Viskosität der synthetischen Schmieröle ist in der Hauptsache abhängig vom Chlorierungsgrad des Kogasins; das trifft sowohl für die allein aus Kogasin wie für die unter Zusatz von Aromaten hergestellten Schmieröle zu. Diese Abhängigkeit ist aus der nachfolgenden Tabelle I zu ersehen:

Wenden!

Tabelle I.

Ausgangsmaterial:	Katalysator:	Ausbeute Schmier- öl:	Vor- lauf	Dichte 20° C	Viskosität in E° bei 50°	Pol- höhe	Stoek- punkt:
1. Kondensation der Chlorkogasine unter sich:							
Dichlor-Schwerkogasin	AlCl ₃	27,0	16	-	6,84	1,69	-24°
Monochlor-Schwerkogasin	AlCl ₃	12,5	62	0,8499	2,82	1,40	+ 3
Monochlor-Schwerkogasin	Doppel- verb.	35,5	63,5	0,8741	5,57	1,73	- 2
Dichlor-Schwerkogasin	"	52,5	45	0,9009	16,12	1,96	-38°
2. Kondensation der Chlorkogasine mit Aromaten:							
Monochlorkogasin-Naphtalin	AlCl ₃	56,7	21,6	0,9279	9,63	2,11	-9
Monochlor-Schwerkogasin-Schwerbenzol	AlCl ₃	51,2	25,4	0,9371	19,7	2,14	-8
Monochlor-Schwerkogasin-Waschöl	AlCl ₃	51,4	31,2	0,9152	3,59	1,74	-2
1,5-Chlorkogasin-Naphtalin	AlCl ₃	64,4	29,3	0,9451	14,83	2,16	-22,5
Dichlor-Schwerkogasin-Naphtalin	AlCl ₃	42	35,6	0,9936	260 (70°)	2,36	+11
Dichlor-Schwerkogasin-Schwerbenzol	AlCl ₃	43,7	16,1	0,9562	82,4	2,45	-9
Dichlor-Schwerkogasin-Waschöl	AlCl ₃	51,4	14	0,9879	225 (70°)	2,76	+14

Man wird im allgemeinen versuchen, den Chlorierungsgrad möglichst tief zu halten, nicht nur wegen der Kosten, sondern auch, weil fast alle Eigenschaften der synthetischen Schmieröle mit höherem Chlorierungsgrad der Ausgangsstoffe verschlechtert werden. Dies trifft insbesondere auch für die Viskositätspolhöhe zu, wie aus Tabelle I ebenfalls zu entnehmen ist; so steigt die Polhöhe bei Ölen aus Kogasin allein von 1,4 beim Monochlorkondensat auf 1,7 beim Dichlorkondensat oder von 2,1 beim Öl aus Monochlorkogasin + Naphtalin auf 2,36 des Öles aus Dichlorkogasin + Naphtalin.

Grundsätzlich liegt die Viskosität der reinen Kogasin-

schmieröle

Schmieröle tiefer als derjenige der mit Zusatz von Teerprodukten hergestellten Öle, wenn man vom gleichen Chlorprodukt ausgeht. Dasselbe trifft auch für die Viskositätspolhöhe zu. Für die Herstellung von Autoöl - auf die ja die vorliegende Arbeit in erster Linie abgestellt ist - wird ein Chlorgehalt von 2 Mol je Mol Kogasin für die reinen Schmieröle erforderlich sein, dagegen nur 1,5 Mol für die Teerproduktenschmieröle. Es ist auf dem angegebenen Wege möglich, fast jede Viskosität einzustellen, so daß in dieser Eigenschaft die synthetischen Öle den natürlichen mindestens gleichkommen. Die Viskositätspolhöhe kann bei den reinen Kogasinschmierölen (1,4 - 1,7) als überragend angesehen werden; bei den Teer-Schmierölen liegt sie auf der gleichen Höhe wie bei guten Naturschmierölen (2,1 - 2,2).

2. Spezifisches Gewicht.

Tabelle I zeigt, daß die aus Kogasin allein hergestellten Schmieröle eine den Naturölen gleiche oder auch geringere Dichte aufweisen, während die unter Zusatz von Teerprodukten erhaltenen Schmierstoffe fast durchweg eine höhere Dichte haben als die natürlichen Öle, wenn man die Viskosität und die Polhöhe als Vergleichsmaßstab anlegt. Wie ganz deutlich aus den Zahlen hervorgeht, ist auch das spezifische Gewicht abhängig vom Chlorgehalt des angewandten Kogasins.

3. Stockpunkt.

Die einzige Eigenschaft, die durch hohen Chlorierungsgrad günstig beeinflusst wird, ist der Stockpunkt, der durch eine weitgehende Chlorierung jedes Kogasinmoleküls so angegriffen wird, daß eine Kristallisation der Paraffinmoleküle verhindert wird. Bei den Monochlorölen ist der Stockpunkt für reine Kogasinöle mit + 3° bis - 2° unzureichend, dagegen mit - 9° bei den Teerprodukt-Schmierölen schon hinreichend; die aus 1,5 bis 2,0-Chlorkogasin hergestellten Öle sind in beiden Fällen sehr kältebeständig und den besten handelsüblichen Ölen ebenbürtig, teilweise sogar überlegen.

4. Verkokung.

Im Vergleich mit natürlichen Ölen stehen die von uns

her-

hergestellten Produkte bezügl. der Verkokungsneigung zurdok. Bei den reinen Kogasinschmierölen ist der Unterschied nicht sehr groß (0,7 - 0,8 Conradsontest gegenüber 0,5 - 0,7); die anderen synthetischen Öle dagegen zeigen einen völlig unzureichenden Wert (0,9 - 2,0). Auch hier steigt die Verkokungsneigung mit dem Chlorierungsgrad des Kogasins. Hervorgerufen wird diese hohe Verkokungsneigung durch thermische Nachpolymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die sinngemäß mit zunehmendem Chlorgehalt mengenmäßig ansteigen. Dieser Zusammenhang ist in den Tafeln VII u. VIII aufgezeigt:

VII. Einfluß des Chlorgehaltes auf die Verkokungszahl und Alterung der Schmieröle.

Schmieröl-Art:	Conradsontest:			Säurezahl:		Slightest	Jodzähl
	Original-öl	nach 6 Std.	nach 12 Std. Alterung	Nach 6 Std.	Nach 12 Std.		
Aus Olefinen ohne Cl	0,039	-	-	0,0	0,0	0,0	-
Monochlor-Kogasin	0,149	-	-	0,0	0,0	0,0	15,02
Rheinpreußen "Gold"	0,469	0,536	0,5937	0,0904	0,1072	0,1895	-
Rheinpreußen "Rubin"	0,645	0,849	0,923	0,2127	0,7990	0,728	-
Dichlor-Kogasin	0,862	1,701	1,897	0,0	0,0	0,0	21,76
Monochlor-Kogasin + Naphtalin	1,535	1,552	2,022	0,0	0,124	0,0	-
1,5-Chlor-Kogasin + Naphtalin	1,786	-	-	-	-	0,09	39,26
Dichlor-Kogasin + Naphtalin	3,644	4,629	5,541	0,1773	0,236	0,181	-

VIII. Abhängigkeit der Verkokungszahl von der Jodzähl.

Schmieröl-Art	Jodzähl:	Conradsontest:
1,5-Chlor-Kogasin + Naphtalin	39,26	1,786
dasselbe auf der Doppelverbindung	26,40	1,734
Dichlor-Kogasin	21,76	0,862
1,5-Chlor-Kogasin + Schwerbenzin + Naphtalin	21,33	0,291
1,5-Chlor-Kogasin mit Naphtalin, <u>hydriert</u>	17,00	0,140

Obwohl die Bestimmung der Verkokungsneigung durch den sogenannten Conradsontest nicht im entferntesten die Verkokungsvorgänge beim Motorenbetrieb kennzeichnen kann und der Wert der laboratoriumsmäßigen Prüfung dieser Eigenschaft sehr umstritten ist, soll durch weitere Arbeiten die Verkokungszahl der Öle noch herabgesetzt werden. Eine Möglichkeit besteht in der Hydrierung des Schmieröles; in einem Falle konnte der Conradsontest von 1,786 auf 0,140 reduziert werden; in dieser Form ist das synthetische Schmieröl natürlichen Produkten überlegen.

5. Alterung.

Um die Oxydationsbeständigkeit der Schmieröle gegenüber dem Angriff der Luft bei Bedingungen, wie sie im Motor auftreten, zu prüfen, wurde eine Methode der British Air-Ministry angewandt, die darin besteht, daß unter Durchleiten von 10 Ltr. Luft je Stunde bei 172° die Öle künstlich gealtert werden, wobei jeweils nach 6 bzw. nach 12 Stunden die gebildete Asphaltmenge, die Säurezahl, die Viskosität und die Verkokungszahl bestimmt wird. Als Vergleichsöle wurden das beste Rheinpreußen Schmieröl "Gold 15" und das schlechteste Öl "Rubin 15" herangezogen, die der gleichen Alterung unterzogen wurden. Die Ergebnisse gehen aus der Tafel IX hervor:

IX. Alterungsversuche (10 Ltr. Luft je Stunde bei 172°.

Schmieröl:	Säurezahl		Asphalt %		Conradsontest			% Viskositätserhöhung	
	n.6 Std.	n.12 Std.	n. 6 Std.	n.12 Std.	Frishöl	n.6 Std.	n.12 Std.	n. 6 Std.	n.12 Std.
Dichlor-Schwerkogasïn	0,0	0,0	0,0	0,0	0,862	1,701	1,897	35,3	91,0
Dichlor- + Naphtalin	0,177	0,265	0,0	0,0	3,644	4,629	5,549	25,0	194,0
dto.mit doppelter Naphtalinmenge	0,226	0,318	0,2190	0,3218	2,098	3,741	5,044	16,2	82,0
Dichlorkogasin + Schwerbenzol	0,191	0,3180	0,0	0,0	3,267	4,431	4,492	0,0	6,95
Monochlor-Schwer- kogasin + Naphtalïn	0,0	0,12140	0,0	0,0	1,535	1,552	2,022	0,0	3,2
Rheinpreußen"Gold"	0,090	0,107	0,0	0,0	0,469	0,536	0,537	0,0	8,0
Rheinpreußen"Rubin"	0,213	0,799	0,0	0,0	0,645	0,849	0,923	21,0	22,7

Ganz

Ganz allgemein ist zu beobachten, daß die synthetischen Öle im Laufe der Alterung in ihrer Zähigkeit gewaltig ansteigen, uns zwar bis zu einer mehrfachen Größe des ursprünglichen Wertes. Auch hier wirkt sich der Effekt mit steigender Zunahme des Chlorgehaltes aus. Gute, natürliche Schmieröle zeigen diese Verdickung nicht oder nur sehr schwach (Rheinpreußen "Gold"), minderwertigere Öle wie das "Rubinöl" neigen jedoch auch dazu. Allerdings geht diese Verdickung nicht mit einer im gleichen Maße ansteigenden Versäuerung und Asphaltbildung parallel; diese Daten liegen in der gleichen Größenordnung wie bei Naturschmierölen. Hand in Hand mit der Verdickung geht eine beträchtliche Steigerung der an sich schon hohen Verkokungsneigung, was wiederum auf eine Nachpolymerisation reaktionsfähiger ungesättigter Ölbestandteile zurückzuführen ist, deren Menge mit steigendem Chlorierungsgrad des Kogasins zunimmt. Auch hier könnte durch Hydrierung der Schmieröle Abhilfe geschaffen werden.

b) Einfluß der Molekülgröße der Ausgangsstoffe (Tafeln IV-VI) und des Kogasin-Teerprodukt-Verhältnisses.

Beim Vergleich der aus Schwerbenzin (160-220°) und aus Schwerekogasin (280-320°) hergestellten Öle ergibt sich, daß mit steigender Molekülgröße des Kogasins die Polhöhe verbessert wird, wahrscheinlich entsprechend der Länge der paraffinischen Seitenketten, die an den bestehenden aromatischen bzw. an den entstehenden naphthenischen Kern kondensiert werden. Bezügl. der absoluten Zähigkeit läßt sich aus unseren Versuchen keine eindeutige Gesetzmäßigkeit erkennen, obwohl aus früheren Erfahrungen hervorgeht, daß mit sinkender Molekülgröße des Kogasins die Viskosität der entstehenden Schmieröle ansteigt.

IV. Einfluß der Molekülgröße des Kogasins:

Ausgangsmaterial	Katalysator:	Ausbeute Schmieröl:	Vorlauf	Dichte 20° C	Viskosität in E° bei 50°	Polhöhe	Stockpunkt
Dichlor-Schwerbenzin	AlCl ₃	19,8	43,4	0,8965	6,80	2,74	- 39°
" - Schwerekogasin	AlCl ₃	27,0	16,0	-	6,84	1,69	- 24°
Dichlor-Schwerbenzin-Naphtalin	AlCl ₃	48,8	22	0,9842	19,7 ^(70°)	über 6	fest
Dichlor-Schwerekogasin-Naphtalin	AlCl ₃	42,0	35,6	0,9936	260 ^(70°)	2,36	+ 11

Der

Der Einfluß der Größe des aromatischen Ausgangsanteils läßt sich nicht klarlegen, da die angewandten Teerprodukte keine einheitlichen, definierbaren Kohlenwasserstoffe darstellen:

V. Einfluß der Molekülgröße der Aromaten:

Ausgangs- material:	Kataly- sator	Ausbeute		Dichte 20° C	Viskosität in E° bei 50°	Pol- höhe	Stock- punkt
		Schmier- öl	Vor- lauf				
Dichlor-Schwerkogasin- Schwerbenzol	AlCl ₃	43,7	16,1	0,9562	82,4	2,45	- 9
Dichlor-Schwerkogasin- Naphtalin	AlCl ₃	42	35,6	0,9936	260 (70°)	2,36	+ 11
Dichlor-Schwerkogasin- Waschöl	AlCl ₃	51,4	14,0	0,9879	225,1 (70°)	2,76	+ 14

Bezüglich des Verhältnisses vom Kogasin- zum Teeröl-Anteil ist noch zu sagen, daß die Qualität der Schmieröle mit steigendem Aromatengehalt sinkt, sowohl was die Zähigkeit, als auch die Polhöhe, Alterungsbeständigkeit und die Farbe betrifft. Für ein Autoöl aus Schwerkogasin und Naphtalin von 15°E bei 50° und einer Polhöhe von 2,16 soll das Verhältnis Kogasin zu Teerprodukt bei 1:0,7 bis 1:0,8 liegen:

VI. Einfluß der Aromatenmenge.

Ausgangs- material:	Kataly- sator	Ausbeute		Dichte 20° C	Viskosität in E° bei 50°	Pol- höhe	Stock- punkt
		Schmier- öl	Vor- lauf				
Dichlor-Schwerkogasin- Naphtalin	AlCl ₃	42,0	35,6	0,9936	260 (70°)	2,36	+ 11
dto. mit der doppelten Naphtalinmenge	AlCl ₃	46,3	33,4	1,0063	47,5 (70°)	3,34	- 2

c) Einfluß des Katalysators (Tafel II).

Als Kondensationskatalysatoren dienten bei unseren Versuchen wasserfreies Aluminiumchlorid, das in Mengen von 10% dem Reaktionsgemisch zugefügt wird, oder mit Spuren von Quecksilber aktiviertes Aluminiumblechspäne, die in der entsprechenden Menge von 2% zugesetzt wurden. Der Unterschied zwischen beiden Katalysatoren besteht - abgesehen von der Kostenspanne - darin, daß das Aluminium eine gewisse Zeit braucht (Chloridbildung aus der abgespaltenen Salzsäure), um

in

in Reaktion zu treten, die dann plötzlich und sehr heftig einsetzt, während die Reaktion mit Aluminiumchlorid sofort und viel weicher angeht. Bei der Kondensation von Chlorkogasin unter sich scheint - nach den wenigen Vergleichsversuchen zu urteilen - kein wesentlicher Unterschied unter den mit Aluminium oder mit dessen Chlorid hergestellten Schmierölen zu bestehen. Bei der gemeinsamen Kondensation von Kogasin mit Aromaten scheinen unter der Einwirkung von Aluminium weniger zähe Öle mit besserer Polhöhe zu entstehen als mit Aluminiumchlorid, jedoch liegt noch nicht genügend Versuchsmaterial vor, um ein endgültiges Urteil hierüber fällen zu können:

II. Einfluß des Katalysators:

Katalysator	Ausbeute		Dichte 20° C	Viskosität in E bei 50°	Pol- höhe	Stock- punkt
	Schmier- öl	Vor- lauf				
AlCl ₃	27	16	-	6,84	1,69	- 24
Al	22	18,25	0,8749	6,33	1,90	- 22
Doppel- verb.	52,5	45,0	0,9009	16,12	1,96	- 38
AlCl ₃	51,4	14	0,9879	225,1 (70°)	2,76	+ 14
Doppel- verb.	73,6	28,4	0,9982	202,1 (70°)	2,59	+ 13
AlCl ₃	43,7	16,1	0,9562	82,4	2,45	- 9
Al	57,2	11,6	0,9426	40,3	2,26	- 18

Bei beiden Katalysatoren lässt sich der bei der ersten Umsetzung entstandene Teer als Katalysator wieder verwenden; dabei zeigt sich, daß die auf dieser Doppelverbindung entstehenden Schmieröle eine um oft mehr als 100%ige Steigerung der Viskosität, einen entsprechenden Abfall der Polhöhe von etwa 10% und eine Steigerung der Dichte von etwa 30% aufweisen, bei einer Erhöhung der Schmierölausbeute von etwa 30-45% und entsprechender Minderung der Verluste. Die Farbe der auf der Doppelverbindung kondensierten Schmieröle ist dunkler als bei Verwendung von frischem Katalysator; auch scheint

scheint die Nachpolymerisation, die sich durch Viskositäts-
erhöhung bei der Alterung und hohem Conradsontest anzeigt,
in wesentlich stärkerem Maße einzutreten.

d) Einfluß von Verdünnungsmitteln (Tafel III).

Um die Heftigkeit der Kondensation zu mildern, die
Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zu erleichtern und um
ein helleres Öl zu erhalten, wurde das Chlorkogasin-
Toerprodukt-Gemisch vor der Kondensation mit einer gleichen
Menge olefinfreiem Schwerbenzin (Phosphorschwefelsäurezahl
1-2) vermischt. Es trat die beabsichtigte Wirkung ein;
darüber hinaus wurde die Schmieröl-Ausbeute in einem Falle
(Tafel III) von 43,7 auf 56,7% gesteigert, der Verlust von
39,2% auf 27,7% gemindert:

III. Einfluß der Verdünnung mit olefinarmem Schwerbenzin.

Ausgangs- material:	Kataly- sator	Schmier- öl	Vor- lauf	Dichte 20° C	Viskosität in E bei 50°	Pol- höhe	Stock- punkt
Dichlor-Schwerkognak- Schwerbenzol	AlCl ₃	43,7	16,1	0,9562	82,4	2,45	- 9
dto.	AlCl ₃	56,7	21,6	0,9527	36,6	2,31	- 21

Die Viskosität des entstehenden Öles war allerdings um etwa
50% niedriger, was mit einer Verbesserung der Polhöhe ver-
bunden war. Die Auswirkung des Verdünnungsmittels brachte
so wesentliche Vorteile, daß fast alle hierauf folgenden
Versuche in der beschriebenen Weise durchgeführt wurden.

e) Überschlagsmäßige Materialkosten.

Um einen ungefähren Anhalt über die Wirtschaftlichkeit
zu gewinnen, wurden die ungefähren Einsatzkosten für das
Einsatzmaterial dem Erlös aus den Erzeugnissen gegenüber-
gestellt. Dabei wurde es absichtlich unterlassen, Schätzungen
auf Anlage-, Betriebs- und Kapitalkosten sowie Lohn- und
Gehaltskosten anzustellen, da das Verfahren ja noch in den
ersten Anfängen steckt. Zunächst folgen die Kosten für die

Her-

2520

Herstellung von Schmieröl aus Schwerkogasin allein auf dem Wege über die Chlorverbindung:

1. Für 100 kg Autoöl (10 °E bei 50°, Polhöhe 1,9) beträgt:

a) <u>der Einsatz:</u>	200 kg Schwerkogasin	RM 40.-
	120 kg Chlor (100 kg RM 50.-)	" 60.-
	2 kg Aluminium, aktiviert	" 3.40
	10 kg Bleicherde (100 kg RM 18.-)	" 1.80

Gesamteinsatzkosten für Ausgangsmaterial RM 105.20

b) <u>der Erlös:</u>	100 kg Autoöl	RM 60.-
	80 kg Dieselöl oder Leuchtöl (100 kg RM 15.-)	" 12.-
	400 kg Salzsäure 25%ig	" 40.-

Gesamterlös für 100 kg Autoöl + Nebenprodukte RM 112.-

Für die Herstellung von Schmieröl aus Schwerkogasin und Naphtalin ergibt sich ein wesentlich günstigeres Bild:

2. Bei Herstellung von 100 kg Autoöl (14 °E bei 50°, Polhöhe 2,15) beträgt:

a) <u>der Einsatz:</u>	91 kg Schwerkogasin (100 kg RM 20.-)	RM 18.20
	63 kg Naphtalin, gereinigt, (100 kg RM 10.-)	" 6.30
	46 kg Chlor (100 kg RM 50.-)	" 23.-
	10 kg Bleicherde (100 kg RM 18.-)	" 1.80
	2 kg Aluminium, aktiviert	" 3.40

Gesamteinsatzkosten f. Ausgangsmaterial RM 52.70

b) <u>der Erlös:</u>	100 kg Autoöl	RM 40.-
	77 kg Naphtalin (100 kg RM 10.-)	" 7.70
	15,4 kg Dieselöl (100 kg " 15.-)	" 2.30
	154 kg Salzsäure 25%ig (100 kg M 10.-)	" 15.40

Gesamterlös für 100 kg Autoöl + Nebenprodukte RM 65.40

Bei dieser Kostenschätzung wurde der Einsatzpreis für Kogasin

2521

gasin mit RM 20.- berechnet; bei einem niedrigeren Einsatzpreis von z.B. RM 17.- für 100 kg ändern sich die Verhältnisse bei Fall 1) derart, daß einem Gesamterlös von RM 112.- je 100 kg Schmieröl + Nebenprodukten an Einsatzkosten für das Ausgangsmaterial statt RM 105.20 - RM 98.80 gegenüberstehen, während im Fall 2) dem Erlös von RM 65.40 an Einsatzkosten anstatt RM 52.70 nur RM 49.95 entgegen zu stellen sind. Aus dieser groben Schätzung geht weiter hervor, daß die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ganz wesentlich von der Preisspanne, welche zwischen dem angewandten Chlor und der erhaltenen Salzsäure besteht, abhängt. Für das Chlor wurde der Preis des in Flaschen komprimierten, käuflichen Produktes eingesetzt. Es ist anzunehmen, daß bei eigener Herstellung sich der Preis für das Chlor wesentlich ermäßigt, zumal das bei der Herstellung mit anfallende Atznatron im eigenen Betrieb (Benzol, Dieselölwäsche) verwendet werden kann. Sollte für die Salzsäure kein geeigneter Absatz gefunden werden, so ist es möglich, diese über Katalysatoren in bekannter Weise auf Chlor zu verarbeiten, das dann von vorne wieder in den Prozeß eintritt. Nach den aufgezeigten Ergebnissen bietet die Methode der gemeinsamen Kondensation von Kogasin und Naphtalin vom wirtschaftlichen Standpunkt aus den größeren Reiz, weswegen die weitere Versuchsarbeit hauptsächlich in dieser Richtung weiter vorgetragen wird.

Zusammenfassung.

Die Synthese der Schmieröle aus den Chlorierungsprodukten des Kogasins bietet zwei Möglichkeiten:

1. Kondensation der Chlorkogasine untereinander unter Verwendung von Aluminiumchlorid, aktiviertem Aluminium oder der bei der Reaktion gebildeten Doppelverbindung.
2. Kondensation der Chlorkogasine nach Art der Friedel-Kraft'schen Synthese mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Einwirkung von aktiviertem Aluminium, Aluminiumchlorid oder der bei der Kondensation gebildeten Doppelverbindung.

Nach

Nach der ersten Methode lassen sich hochwertige Schmieröle mit mittleren Ausbeuten von 50% erzielen. Die Viskosität der Öle ist mit allen anderen Eigenschaften vom Chlorierungsgrad des Kogasins abhängig. Grundsätzlich lassen sich alle Kogasinfraktionen auf dem Wege über die Chlorierung zu Schmierölen umarbeiten. Besonders günstig ist eine Fraktion 280-320°, die einerseits als Dieselöl einen zu hohen Stockpunkt, zum andern als Bestandteil des Paraffingatsches einen zu tiefen Siedepunkt hat.

Auf dem zweiten Wege werden aus Kogasin und Teerprodukten Öle mittelguter Qualität erhalten, die bei einer Ausbeute bis zu 70% sich in ihren Eigenschaften dem geförderten Verwendungszweck anpassen lassen. So würden leichte Spindelöle, Maschinenöle, Autoöle, Getriebeöle, zähe Heißdampfzylinderöle und salbenartige Schmierfette erhalten. Etwa 5-10% des Ausgangsmaterials gehen als Teer verloren, 20-25% können entweder als Dieselöl oder Leuchtöl verwandt werden oder wieder als Ausgangsmaterial für weitere Kondensationen dienen. Die synthetischen Schmieröle kommen den natürlichen Ölen in fast allen Eigenschaften gleich; sie zeigen lediglich bei thermischer Beanspruchung eine durch Nachpolymerisation hervorgerufene Verdickungsneigung sowie einen höheren Verkokungsrückstand. Der Beseitigung dieser Nachteile dienen die augenblicklich laufenden Versuchsarbeiten.

Vor- N ^o	Ausgangs- Material:	Verhilt- nis Ko- faktoren zu Theor ^{ie} :	Aunbeuten in% Schmelz- Ofen:	Dich- te:	Farbe:	Refrak- tion n _{D25}	Viskosität in E° 100° Höhe 50° 70° 100°	Pol- Stoek- Conrad- son- test:	Asphalt- Gew. %	Asphalt 6. Std. 12 Std.	u n 6: Viskosität (50°) 6 Std. 12 Std.	Conradson- test: 6 Std. 12 Std. Gew. %	Sligh- test
121	Monochlor- Schwefelkohgasin		12,5	0,8499	gelb	1,4728	2,82	1,431	1,40	30	0,149		
122	dto.		35,5	0,8741	gelb	1,4912	5,57	1,730	1,73	- 2°			
103	Dichlor- Schwefelkohgasin		19,8	0,8965	gelb	-	6,80	1,698	2,77	- 39°			
109	Dichlor- Schwefelkohgasin		27,0	-	gelb	-	6,84	1,836	1,60	- 24°			
111	dto.		22,0	0,8749	gelb	1,4880	6,33	1,775	1,90	- 22°			
115	dto.		52,5	0,9009	gelb-grün fluoresz.	1,5077	16,12	2,66	1,96	- 38°			
114	Monochlor- Schwefelkohgasin- Schwefelkohgasin	1:0,65	51,2	0,9371	dunkelgrün	1,5227	19,7	-	2,85	2,14	- 8°		
117	Monochlor- Schwefelkohgasin- Naphthalin	1:0,815	56,7	0,9279	hellgrün	1,5371	9,63	-	2,012	2,11	- 9°		
118	Monochlor- Schwefelkohgasin- Waschöl	1:0,82	54,5	0,9152	dunkelgrün	-	3,79	-	1,518	1,74	- 2°		
104	Dichlor- Schwefelkohgasin- Naphthalin	1:0,75	42,0	0,9936	dunkelgrün	1,5604	-	260	54,5	2,36	+ 11°	3,644	
107	dto. mit doppel- ter Naphthalinmenge	1:1,41	46,3	1,0063	schwarz	-	-	47,5	9,52	3,34	- 2°	2,098	
108	Dichlor- Schwefelkohgasin- Schwefelkohgasin		43,7	0,9562	dunkelgrün	1,5395	82,4	-	6,21	2,45	- 9°		
116	dto. verdünnt	1:0,65	56,7	0,9527	"	1,5358	36,6	-	3,85	2,31	- 21°		
119	dto. unverdünnt	1:0,65	57,2	0,9426	"	1,5298	40,3	-	4,26	2,26	- 18°	3,267	
110	Dichlor- Schwefelkohgasin- Waschöl	1:0,82	51,4	0,9879	"	1,5694	-	225,1	35,8	2,76	+ 14°		
112	dto.	1:0,82	73,6	0,9982	"	1,5688	-	202,1	33,8	2,59	+ 13°		
102	Dichlor- Schwefelkohgasin- Naphthalin	1:1,3	46,8	0,9842	"	1,5646	-	19,47	2,90	über 6	fest		
124	1,5-Chlorkohgasin- Naphthalin(rein)		64,4	0,9454	gelb-grün fluoresz.	1,5469	14,83	-	2,44	2,16	- 22,5	1,786	
125	1,5-Chlorkohgasin- Anthracen	1:0,97	40,3	0,9840	schwarz	1,5844	-	81,2	16,03	2,68	+ 2°		
123	Monochlor- Schwefelkohgasin- Schwefelkohgasin	1:0,45	58,8	0,8260	gelb	-	2,06	-	1,320	1,08	fest		
120	Monochlor- Schwefelkohgasin- Naphthalin	1:0,48	60,2	0,8356	gelb	-	2,74	-	1,431	1,25	fest		
	Rheinpreußen-Gold	-	-	0,8990	grün	1,4938	15,97	-	2,56	2,11	-	0,4690	
	Rheinpreußen-Rubin	-	-	0,9080	"	1,5050	15,0	-	-	2,82	-	0,6450	
									0,1072	0,0	0,0	0,0904	15,84
									0,7990	0,0	0,0	0,2127	18,14
													17,24
													18,40
													0,536
													0,5937
													0,923
													0,728

2523