

Das beschriebene Verfahren sollte so abgewandelt werden, daß sich aus Zeitzer Paraffin hochviskose Öle herstellen ließen.

Wenn der von Franz FISCHER vermutete Reaktionsablauf für richtig angesprochen werden kann, dann tritt bei der Bildung von Schmierölen nach diesem Verfahren eine Verdoppelung der Moleküle des Ausgangsproduktes ein.

Einsatzprodukte mit längeren Kohlenwasserstoffketten werden vermutlich viskosere Schmieröle liefern, da mit zunehmender Kettenlänge die innere Reibung steigt.

Berücksichtigt man zugleich, daß Franz FISCHER aus höherchloriertem Kogasin viskosere Öle erhielt, dann wären für den Einsatz des Chlorproduktes die theoretisch günstigsten Bedingungen erkannt.

In einigen Patenten treffen aber beide Bedingungen zusammen, ohne zu hochviskosen Endprodukten zu führen. Daher wird die Viskosität der gebildeten Öle neben den genannten Voraussetzungen wesentlich von dem Reaktionsverlauf der aufbauenden Dechlorierung abhängig sein.

Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten werden in folgender Reihenfolge besprochen:

1. Ausgangsprodukt
2. Chlorierung
3. Aufbauende Enthalogenieierung
4. Nachbehandlung
5. Verwendung
6. Physikalisch-chemische Untersuchung

1. Ausgangsprodukt

Als Ausgangsprodukt zur Gewinnung hochviskoser Schmieröle diene zunächst ein als „Weißparaffin“ bezeichnetes Paraffinkohlenwasserstoffgemisch. Dieses Produkt ist in seiner chemischen Zusammensetzung ziemlich einheitlich. Aus Siedegrenzen, Stockpunkt und Molgewicht errechnet sich eine mittlere Kettenlänge von etwa 28 C-Atomen, die zum größten Teil unverzweigt miteinander verknüpft sind.

2. Chlorierung

Paraffin läßt sich in geschmolzenem Zustande durch Einleiten von gasförmigem Chlor leicht chlorieren.

Im Hinblick auf eine spätere Paraffinchlorierung in technischem Maßstab wurde versucht, die günstigsten Bedingungen hierfür im Laborversuch zu ermitteln.

Untersucht wurde der Einfluß von Temperatur, Gasströmungsgeschwindigkeit, Gasweg, Gasverteilung, Licht und Halogenüberträgern auf Gasausnutzung und Reaktionsdauer.

Es wurde festgestellt, daß die günstigste Versuchstemperatur zwischen 110 und 130° C liegt, dabei wurde als Bewertungsgrundlage die prozentuale Chlorausnutzung herangezogen. Bei Temperaturen ab 130° C wird die Farbe der Chlorierungsprodukte zunehmend dunkler, so daß es angebracht erscheint, als geeignete Chlorierungstemperatur den Bereich zwischen 110 und 115° C zu bevorzugen.

Bei gleicher Bewertungsgrundlage ergibt, wie zu erwarten, die kleinste Gasströmungsgeschwindigkeit die beste Chlorausnutzung, allerdings unter Erzielung der am niedrigsten chlorierten Endprodukte.

Die Ausnutzung des Chlors nimmt erwartungsgemäß mit längerem Gasweg, d. h. mit dem Verhältnis Durchmesser zu Füllhöhe, anfangs sehr stark, vom Verhältnis $d:F_h = 1:8$ langsam zu.

Dieses Verhältnis dürfte unter Berücksichtigung technischer Gestaltungsmöglichkeit ausreichend sein. Die Feinheit der Gasblasen spielt bei dieser heterogenen Reaktion eine bedeutende Rolle. Bei Verwendung einer Fritte A_3 an Stelle eines gewöhnlichen Einleitungsrohres stieg z. B. die Gasausnutzung um 17%. Die Verkleinerung der Gasblasen durch Benutzung von Fritten mit noch kleineren Poren läßt sich allerdings nicht beliebig weit fortsetzen, da die Reaktion durch starke Schaumbildung gestört wird.

Die Zuführung zusätzlicher Energie in Form von Licht oder die Verwendung von Halogenüberträgern brachte überraschenderweise keinen Vorteil. Die Beleuchtung bewirkte teilweise örtliche Bildung höher chlorierter kristalliner Produkte. Unter Einhaltung der ermittelten günstigsten Bedingungen war es möglich, Laboratoriumschargen in 2 Stunden auf 30% Chlorgehalt zu chlorieren.

Durch Ausblasen mit trockenem Stickstoff erhält man ein von gelösten Gasen freies Endprodukt von gelber Farbe. Die Höhe des Chlorierungsgrades läßt sich in einfacher Weise aus Dichte oder Brechungskoeffizienten der Chlorprodukte erkennen.

3. Aufbauende Enthalogenieierung

Wird z. B. ein chloriertes Weißparaffin mit einem Gehalt von 25,6% Chlor im Verlauf von 4 Stunden auf 300° C erhitzt, so setzt die HCl-Abspaltung etwa bei 130° C ein, durchläuft bei 180° C ein Maximum und endet bei 300° C (Bild 1).

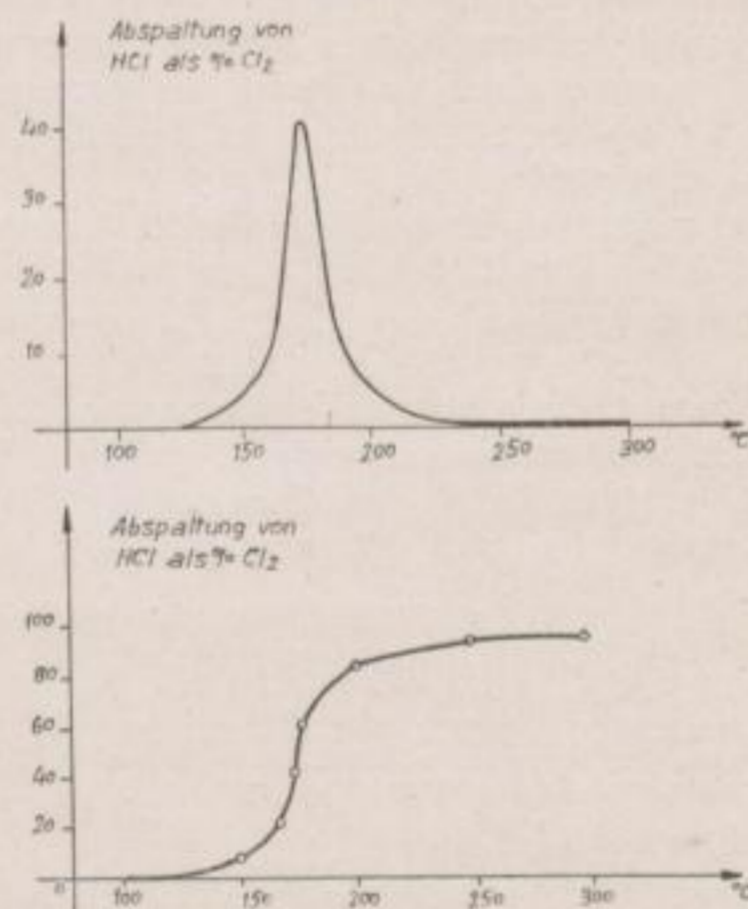


Bild 1

HCl-bindende Mittel als Zusatzstoffe verschieben den Reaktionsverlauf geringfügig in Richtung niedrigerer Temperaturen. Die HCl-Abspaltung blieb jedoch in allen untersuchten Fällen unvollständig.

Bei der Dechlorierung von chloriertem Weißparaffin auf rein thermischem Wege oder mit Hilfe fast aller in der Literatur beschriebenen Zusatzmitteln entstehen Endprodukte von dunkler bis schwarzer Farbe mit nur geringer Viskosität und einem Restchlorgehalt von ca. 0,5–1%.