

BAG No. 3520

BAD SACHSA

6. HIGH QUALITY

LUBRICATING

OIL

REPORT

I.G. FARBENINDUSTRIE A.G.
AMMONIAKLABORATORIUM, OPPAU

5. Mai 1938

BAG Target
352C DAD SAC USA

Dr. Zorn:

"Über hochwertige Schmieröle aus
Erdöl- und Kohleprodukten", x)

x) Übersicht über einige Veröffentlichungen der letzten Jahre.

5. Mai 1938

BAG - Target

Über hochwertige Schmieröle aus 3520 BAD SACHC

Erdöl- und Kohleprodukten. x)

Die natürliche Quelle für die Gewinnung der Schmieröle ist das Erdöl. Ihm ist durch die Ausbildung der katalytischen Hydrierverfahren in den letzten Jahren die Kohle zur Seite getreten. Dieser über die Kohle führende Weg brachte die Auffindung neuer Schmieröl-Herstellungsverfahren mit sich, die nun ihrerseits die Schmierölgewinnung aus Erdöl beeinflussten. Hinzu kam ferner, daß die Qualitätsforderungen an die Schmieröle gesteigert wurden, da die Betriebsbedingungen der Maschinen eine allgemeine Verschärfung erfahren hatten als Folgeerscheinung der auf allen Gebieten der Maschinentechnik geforderten Erhöhung der Leistungen. Das sind kurz zusammengefaßt die Ursachen für die Wandlungen, welche sich auf dem Gebiete der Gewinnung hochwertiger Schmieröle in den letzten Jahren vollzogen haben. In den folgenden Ausführungen soll hierüber ein kurzer Überblick gegeben werden.

Vom natürlichen Erdöl ausgehend, war der seit Jahrzehnten in der Erdölindustrie übliche Arbeitsgang zur Schmierölgewinnung, in kurzen Stichworten ausgedrückt, folgender:

Destillation - Entparaffinierung - Raffination.

Im Laufe der Zeit trat an die Stelle der atmosphärischen Wasserdampfdestillation eine Vakuum-Wasserdampfdestillation mit immer geringer werdenden Drucken und immer schonenderer Aufheizung in Röhren. An die Seite von Benzin oder Leuchtöl zum Verdünnen des Schmieröles bei der Entparaffinierung sind erfolgreich andere Verdünnungsmittel getreten. Diese sollen eine schärfere Trennung der sich beim Abkühlen ausscheidenden Paraffinkristalle von den sie umhüllenden, qualitativ besonders

x) Übersicht über einige Veröffentlichungen der letzten Jahre.

hochwertigen Schmierölmolekülen ermöglichen. Derartige Lösungsmittel, die also bei tiefer Temperatur, d.h. bei -10° bis -30°C ein schlechtes Lösungsvermögen für Paraffin und ein gutes Lösungsvermögen für die Schmieröl-Kohlenwasserstoffe haben müssen, sind z.B. Trichloräthylen, Äthylenchlorid, Propan, Mischungen von Äthylacetat mit den Acetaten höherer Alkohole, ferner Mischungen von Benzol oder Toluol mit Aceton u.a.m. Technisch wurde die Entparaffinierung vervollkommenet durch die Einführung kontinuierlich arbeitender Zentrifugen an Stelle der Filterpressen.

Die bedeutendsten Fortschritte in der Qualitätsverbesserung natürlicher Schmieröle wurden aber auf dem Gebiete der Raffination erreicht. Sie bezweckt die Entfernung der das Öl verunreinigenden Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen, der asphaltischen Substanzen und derjenigen stark ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die leicht zur Verharzung bzw. leicht zur Bildung von unerwünschten Oxydationsprodukten neigen. Das geschah bzw. geschieht auch heute noch in der Weise, daß das Schmieröl zuerst mit Schwefelsäure behandelt wird. Die Schwefelsäure löst zum Teil die O-, S- und N-Verbindungen heraus, zum Teil bildet sie Sulfosäuren, die dann bei der nachfolgenden Wasser- bzw. Alkaliwäsche herausgenommen werden, zum Teil führt sie die leicht zur Polymerisation und Verharzung neigenden Bestandteile des Öles in solche Produkte über, die im Öl unlöslich sind. Das Gesamtergebnis der Schwefelsäurebehandlung ist, ^{einerseits die Bildung eines stabilen Schmieröles, andererseits} die Bildung eines zähen, festen ölunlöslichen Säureharzes. Dieses wird durch Absitzenlassen (Dekantieren) abgetrennt bzw. mittels Zentrifugen abgeschleudert, dann wird mit verdünnter Natronlauge nachgewaschen oder auch das Öl unmittelbar mit Bleicherde behandelt. Letztere adsorbiert alle im Öl noch fein suspendierten Harzteilehen und bindet auch die letzten Schwefelsäurereste.

In den letzten 10 Jahren sind nun dieser Schwefelsäureraffination andere Verfahren zur Seite getreten. Einmal hat man das Verfahren der katalytischen Druckhydrierung für die Veredelung der natürlichen Öle angewandt, und zum anderen ist dann neuerdings die Raffination mit Hilfe selektiv wirkender Lösungsmittel besonders in den Vordergrund getreten.

Die Anwendung selektiv wirkender Lösungsmittel, über die schon eine umfangreiche Literatur erschienen ist, soll hier nur kurz gestreift werden. Sie wurde in die Raffinationspraxis zuerst von Edeleanu ¹⁾ bei der Erzeugung von Leuchtöl eingeführt. Er wandte flüssiges Schwefeldioxyd als Extraktionsmittel an. Neuerdings ist dann das flüssige Schwefeldioxyd durch andere, stärker selektiv wirkende Lösungsmittel mehr und mehr ersetzt worden. Die Anforderungen, denen ein gut selektiv wirkendes Lösungsmittel genügen muß, sind die folgenden ²⁾:

Es soll chemisch beständig sein und nicht mit den zu behandelnden KW-Gemischen chemisch reagieren. Es soll ungiftig sein, nicht zu hoch siedend, und es darf nicht korrodierend wirken gegenüber den praktisch üblichen Gefäßmaterialien. Vor allen Dingen aber muß es eine gute Trennwirkung aufweisen, d.h. es muß eine gute Löslichkeit für alle diejenigen Verbindungen haben, welche auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten und auf die chemische Beständigkeit des Schmieröles ungünstig einwirken. Das sind die spezifisch schweren Bestandteile, wie die O-, S- und N-Verbindungen, die asphaltischen und harzigen Erdölbestandteile, ferner die ungesättigten aliphatischen und aromatischen KW. Dagegen muß das Extraktionsmittel für die paraffinischen und paraffinisch-naphtenischen KW ein schlechtes Lösungsvermögen haben, und es muß selber in den letzteren möglichst wenig löslich sein. Beeinträchtigt wird die selektive Wirkung des Lösungsmittels stets dadurch, daß die von dem Lösungsmittel aufgenommenen Schmierölbestandteile ihrerseits auf die wertvollen KW, welche man zurückbehalten möchte, lösend wirken. Andererseits lösen auch die letzteren wieder die vom Lösungsmittel aufzunehmenden Stoffe. Als technisch brauchbare Lösungsmittel haben sich beispielsweise erwiesen: Nitrobenzol, Phenol, β - β' -Dichloräthyläther, Furfurol, Crotonaldehyd, ferner Gemische derselben mit flüssigem Schwefeldioxyd oder mit Propan.³⁾ Das letztere hat sich als besonders brauchbar für die Raffination von Destillations-Rückstandsölen erwiesen. Hierbei verfährt man in der Weise, daß man das Rückstandsöl mit der etwa 4-6fachen Menge flüssigen Propanes bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur mischt

1) DRP 216 459, Rev. petrol. 1909, S. 481

2) Diss. A. Nowak, Wien, 1934

3) F.P. 737 255, I.G. Farbenindustrie

F.P. 740 803, Union Oil Co.

DRP 629 477, Standard Oil of Indiana.

unter einem Druck von etwa 17 Atm. Dabei wird der Asphalt ausgefällt. Anschließend kann durch eine weitere Temperaturerhöhung der Propan-Öl-Lösung noch ein Harz ausgefällt werden. Hierauf wird ein Teil des Propans entspannt. Dabei kühlt sich das Propan-Öl-Gemisch sehr stark ab, so daß sich das im Gemisch vorhandene Paraffin kristallin ausscheiden kann. Es wird abfiltriert, und nun kann das entasphaltierte und entparaffinierte Öl in der Propanlösung mit Schwefelsäure oder mit selektiv extrahierenden Lösungsmitteln weiter behandelt werden.¹⁾ Man kann aber auch das Propan abdestillieren und das zurückbleibende Öl dann weiter mit den genannten Mitteln raffinieren. Der besondere Vorzug des Propans besteht einmal darin, daß man in ihm in kontinuierlicher Aufeinanderfolge entasphaltieren, entparaffinieren und chemisch z.B. mit Schwefelsäure oder selektiv wirkenden Lösungsmitteln reinigen kann und zum anderen Mal darin, daß man neben einem weitgehend öl- und paraffinfreien Asphalt eine höhere Zylinderölausbeute und eine bessere Ölqualität erhält als bei der Vacuumdestillation. Bei der letzteren erfolgt eine starke thermische Beanspruchung der Öle, während für die beschriebene Arbeitsweise die thermisch schonender behandelten Destillations-Rückstandsöle bzw. die ganz unbehandelten Rohöle als Ausgangsmaterial benutzt werden können. Außerdem erfolgt noch eine Verbesserung der Ölqualität dadurch, daß bei dem Propan-Verfahren eine schärfere Trennung der wertvollen hochmolekularen Ölanteile von den harzigen Stoffen erfolgt.

Allen diesen Extraktions-Verfahren ist gemeinsam, daß sie auf rein physikalischem Wege eine Trennung der verschiedenen Rohschmieröl-Bestandteile bewirken. Mit ihrer Hilfe kann niemals ein höherer V.I.-Wert erreicht werden als derjenige, welcher den höchstwertigen Bestandteilen des Naturproduktes eigen ist. Somit wird die Grenze sichtbar, welche die von der Natur gegebene chemische Konstitution der Erdölbestandteile den technischen Anstrengungen der Erdölindustrie setzt. Diese gehen dahin, das naturgegebene Erdöl so zu zerlegen, daß jedem Verwendungsgebiet der hierfür jeweils bestgeeignete Bestandteil des Erdöles in der für den betreffenden Zweck am besten geeigneten Form zugeführt wird. Auf dem Treibstoffgebiet wurde diese naturgegebene Grenze der Erdölindustrie zuerst sichtbar durch die Notwendigkeit des Zusatzes von Bleitetraäthyl bzw. Eisencarbonyl. Mit der Anwendung von reinem Iso-Octan als Treibstoff wurde von ihr ein neuer Weg beschritten, der Weg der Verwendung chemisch wohl definierter, synthetisch hergestellter Substanzen. Die sich stetig erhöhenden Leistungen der Auto- und Flugmotore haben zur Folge, daß auch stetig die Qualitätsanforderungen der für sie erforderlichen Schmieröle verschärft werden müssen. Damit wird auch auf dem Gebiete der Schmierölherstellung aus dem natürlichen Erdöl bald die Grenze des Möglichen erreicht sein und gegebenenfalls

1) gegebenenfalls kann man die Behandlung mit Schwefelsäure auch vor der Entparaffinierung vornehmen.

TABELLE IV

Einfluss der Kontaktart auf die Hydrierung von Schmierölen .

Spez. Gewicht 0,922
 Visk. bei 99°C 2,40°C
 Viskositätsindex 83
 Stockpunkt 41°C

Kontaktart	A	B
Temperatur °C	413	382
Gesamtschmieröl im Produkt (entparaffiniert)	5,8	12,8
Visk. °E bei 99°C	1,79	1,90
Viskositätsindex	91	91
Entparaff. Rückstandsöl mit 2,22 °E bei 99°C		
im Produkt	24	18,1
Visk. °E bei 99°C	2,22	2,22
Viskositätsindex	91	90

BAG Target
3520 BAD SACHSA

TABELLE 11

Elementaranalyse von Schmierölen

	Visk. b. 9900 C E	Viskos. Index	Mittel. Molek. Gewicht	% C	% H	% O	% N	% S	disp. H ⁴⁴⁾
<u>Columbia-Schmieröldestillat</u>									
a) Ausgangsmaterial	2,59	86	420	86,3	12,11	0,17	0,51	0,91	13,8
b) hydriertes Schmieröl	2,1	81	448	86,9	12,75	-	0,2	0,1	14,7
<u>Schweres Mid Continent Schmieröl</u>									
a) Ausgangsmaterial	4,4	87	550	86,4	12,43	0,57	0,21	0,39	11,8
b) hydriertes Schmieröl	2,29	104	510	86,47	13,33	-	0,10	0,10	15,4
<u>Handelschmieröle</u>									
Pennsylvanisches	2,59	106	540	86,6	13,20	-	0,10	0,10	15,2
Mid Continent	2,28	76	450	86,9	12,54	-	0,27	0,38	14,2
Coastal	1,83	110	375	87,46	12,34	-	0,25	0,25	13,9

44) Der disp. Wasserstoff ist auf 100 Kohlenstoffgehalt bezogen, nach Abzug der dem Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel äquivalenten Menge Wasserstoff

TABELLE I

BAG Target bei Hydrierung in technischem Maßstabe erzeugte Schmieröle.

3520 BAD SACHSA

	Ausgangsmaterial				
	Vand Zandt Schmier- öldestillat	Columbia Schmier- öldestillat	Reagan Schmieröl- destillat	East Texas raffi- niertes Paraffindestillat	
Spez. Gewicht	0,935	0,932	0,904	0,907	
°F bei 38 °C	107	45,5	16,7	8,45	
" " 99 "	4,17	2,57	1,97	1,60	
Viskositätsindex	62	55	72	73	
Flammpunkt °C	288	229	393	210	
Stockpunkt °C	52	-9,5	46	-4	
Conradson Kokstest	2,7	0,86	0,45	0,07	
Produkte a)					
	S.A.E. 60 b	S.A.E. 20 c	S.A.E. 40	S.A.E. 20 d	"200" oil
Spez. Gewicht	0,895	0,882	0,877	0,876	0,868
°F bei 38 °C	43,3	9,5	19,3	9,6	6,00
" " 99 "	3,23	1,65	2,19	1,74	1,52
Viskositätsindex	95	81	95	100	104
Flammpunkt °C	307	218	283	224	202
Stockpunkt	+ 4,5	+ 1,7	+ 10	-4	+ 1,7
Conradson Kokstest	0,55	--	--	--	Spur
Farbe nach R	12	17	14	18	--

a) Die angeführten Produkte sind Rückstandsöle, welche durch Dampfdestillation des hydrierten Produkts auf die gewünschte Viskosität erhalten worden sind, die dabei abgetropften Öle sind leichtere Schmieröle Gasöl und Benzol, irgend eine Weiter-Raffination hat nicht stattgefunden, in zwei Fällen sind die Rückstandsöle superaffiniert worden.

b) Nach Entparaffinieren.

c) Wurde als Destillat beim Toppen des hydrierten Produkts auf S.A.E. 40 Rückstandsöl erhalten.

x) Siehe R.T. Haslam u. W.C. Astin, J. I. C. Soc. 297 (1933)

auch hier der Weg der Synthese beschriftet werden müssen.

Angebahnt und eingeleitet wurde diese Entwicklung mit der Einführung und Ausbildung des katalytischen Druckhydrierungsverfahrens für die Schmierölgewinnung aus natürlichen Erdölen. Diese Arbeiten wurden 1927 von der I.G. Farbenindustrie und der Standard Oil of New Jersey gemeinsam begonnen und in Bayway bei der Standard Oil of New Jersey und in Baton Rouge bei der Standard of Louisiana großtechnisch durchgeführt. Ferner werden auch hier in Italien von der ANIC zwei Anlagen für die Hydrierung von Erdölprodukten in Betrieb genommen. Über die Rechte auf das Verfahren für die Welt außerhalb Deutschlands und U.S.A. verfügt die International Hydrogenation Patents Company Limited (International Hydrogenation Engineering and Chemical Company, Den Haag, Holland).

Bei diesem Verfahren, das als stetige Fortentwicklung der von der I.G. bei ihren Arbeiten über die Synthese des Ammoniaks und des Methanols gewonnenen Erfahrungen und Methoden entstanden ist, findet durch die gleichzeitige Anwendung von Wasserstoff und Katalysatoren bei hohen Drücken und Temperaturen eine lenkbare strukturelle Veränderung aller KW des natürlichen Erdöles statt¹⁾. Bei Drücken von 200-300 Atm. und höher und Temperaturen von etwa 340-460°C wird in Gegenwart giftfester und dauerhafter Katalysatoren Wasserstoff an das Öl angelagert. Hierbei werden nicht nur die Spaltstücke, sondern auch die hochmolekularen Anteile des Öles unter Absättigung von aliphatischen und aromatischen Doppelbindungen wasserstoffreicher. Daneben erfolgt eine kleine Minderung der Schmierölausbeute durch Aufspaltung einiger Ölanteile zu niedriger molekularen Produkten, im besonderen zu wasserstoffreichem Gasöl. Diese Aufspaltung ist umso kleiner, also die Schmierölausbeute umso größer, je besser die Hydrierwirkung wird. Das letztere kann erreicht werden beispielsweise durch Anwendung höherer Drücke, oder auch durch besonders wirksame Katalysatoren. Die Bedeutung der Katalysatorwirkung bei der Hydrierung eines Rohschmieröles vom V.I.-Wert 53 zeigt die Tabelle a). Von den angewandten Katalysatoren A, B und C gibt der letztere die höchste Schmierölausbeute bei der niedrigsten Betriebstemperatur. Weiter werden bei dieser Hydrierung aus den Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Naturproduktes die Elemente O, S und N in Form von H_2O , H_2S und NH_3 entfernt. Ferner werden asphaltische, harzartige und koks bildende Substanzen in stabile Kohlenwasserstoffe übergeführt.

Das Ergebnis dieser katalytischen Druckhydrierung zeigen die Tabellen b) und c).

1) R.T. Haslam u. W.C. Asbury, Petrol. Times 30, 297 (1933)

BAG Target
3520 BAD SACHSA

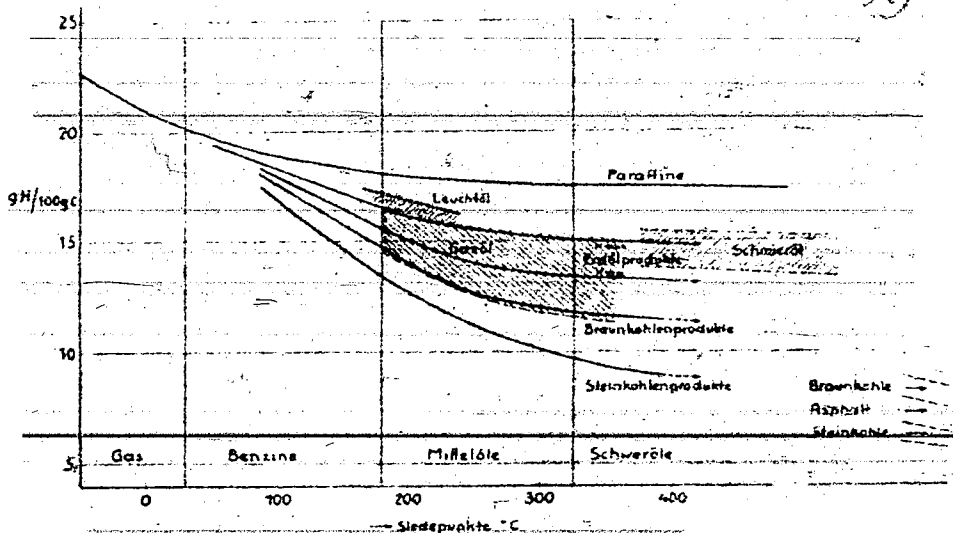
- 6 -

Aus der Tabelle b) erkennen wir aus den Elementaranalysen den Erfolg der Hydrierung. Das minderwertige Columbia-Schmieröl mit seinem geringen H-Gehalt und hohem S-, N- u. O-Gehalt ist fast dem pennsylvanischen Öl gleich geworden und das Mid-Continent-Schmieröl ist sogar noch H-reicher als das pennsylvanische Öl geworden. Parallel damit ist eine erhebliche Verbesserung im Temperatur-Viskositäts-Verhalten erreicht worden, der V.I.-Wert ist beim Columbia-Öl von 36 auf 81, beim Mid-Continent-Öl von 87 auf 104 gestiegen und hat im letzteren Falle damit den für pennsylvanische Öle gültigen Wert erreicht. Wichtig ist dabei, daß die mittleren Molekulargewichte des Schmieröls aus dem hydrierten Produkt von gleicher Größenordnung sind wie die der unbehandelten Naturöle. Tabelle c) zeigt dann noch, wie auch die übrigen Eigenschaften der Naturprodukte durch die katalytische Hydrierung verändert werden können. Man sieht, daß alle hydrierten Öle neben einem hohen V.I.-Wert ein geringes spez. Gewicht, einen hohen Flammpunkt und einen sehr niedrigen Conradson-Kokstest aufweisen und sich ferner durch eine sehr helle Farbe auszeichnen. Hinsichtlich der Betriebs Eigenschaften sind die hydrierten Öle dadurch gekennzeichnet, daß sie keinen Schlamm bilden und nur sehr wenig zur Koksbildung neigen. Ein Festkleben der Kolbenringe tritt bei ihnen nicht ein. Da sie so ein gutes Abdichten der Kolbenringe bewirken, ist der Benzinverbrauch bei ihrer Anwendung niedrig.

Aber nicht nur die gesamten Schmierölanteile der natürlichen Erdöle lassen sich auf diese Weise veredeln, sondern man kann das katalytische Druckhydrierungsverfahren auch benutzen, um die bei dem Lösungsmittel-Raffinationsverfahren anfallenden wasserstoffarmen Schmieröl-extraktionsprodukte in wertvolle Schmieröle umzuwandeln. Man kann die Verbesserung dieser Extraktionsöle durch die Hydrierung so weit treiben, daß man Schmieröle mit einem V.I.-Wert von 70 und darüber erhält. Noch schwieriger als dieser, ist dann der von der sehr wasserstoffarmen Kohle ausgehende Weg zum Schmieröl.

Wasserstoffgehalt und Siedebereich.

41



BAG Target 3520 BAD SACHSA

Um die Abhängigkeit dieses Verfahrens zur Schmierölgewinnung von der Rohstoffart aufzeigen zu können, ist auf der Abbildung d) der Zusammenhang zwischen den Rohstoffen und den Fertigprodukten dargestellt. Alle Stoffe sind hier eingeordnet nach ihrem Wasserstoffgehalt und ihrem Siedebereich bzw. ihrem mittleren Molekulargewicht. Die niedrigsten molekularen und wasserstoffreichsten Stoffe, die Gase, sind ganz links oben aufgeführt und ihr Gegenpol, die höchstmolekularen und wasserstoffärmsten Stoffe, die Kohlen, sind ganz rechts unten auf der Verlängerung des Diagramms einzusetzen. Spaltung und Hydrierung sind in der Abbildung durch Horizontal- und Vertikalverschiebungen dargestellt. Will man aus Kohle Benzin gewinnen, so muß man spalten und hydrieren, und zwar stärker spalten, als wenn man nur Gasöl oder gar nur Schmieröl gewinnen will. Soll das Letztere Hauptprodukt sein, so darf man also nicht stark spalten, wohl aber muß man sehr kräftig hydrieren, denn die Kohle hat nur ca. 4-5 g H auf 100 g C, während die Schmieröle 14-15 g disponiblen Wasserstoff enthalten. Geht man vom Erdöl aus, um Schmieröl zu gewinnen, so soll man möglichst gar nicht spalten, sondern nur hydrieren. Betrachtet man auf der Abb. d) Stoffe gleichen Siedebereichs bzw. Molekulargewichts, so sieht man, daß bei den Benzinen verschiedener Herkunft die Unterschiede im H-Gehalt gering sind, bei den Gasölen (Mittelölen) schwankt der Wasserstoffgehalt schon stärker, und bei den Schwerölen sind die Unterschiede schon recht beträchtlich. Man erkennt, daß die Fertigprodukte, wie sie die moderne Technik verlangt, in ihrem Wasserstoffgehalt und ihrem Molekulargewicht recht genau begrenzt sind, so daß z.B. Leuchtöl und Schmieröl durch verhältnismäßig kleine Felder dargestellt werden.

In der erwähnten Abbildung ist nun noch nicht der Gehalt der verschiedenen Stoffe an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel angegeben, der im allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Er ist auf der folgenden Tabelle für die höchstmolekularen Stoffe, Kohle und Erdöl, dargestellt.

T a b e l l e .

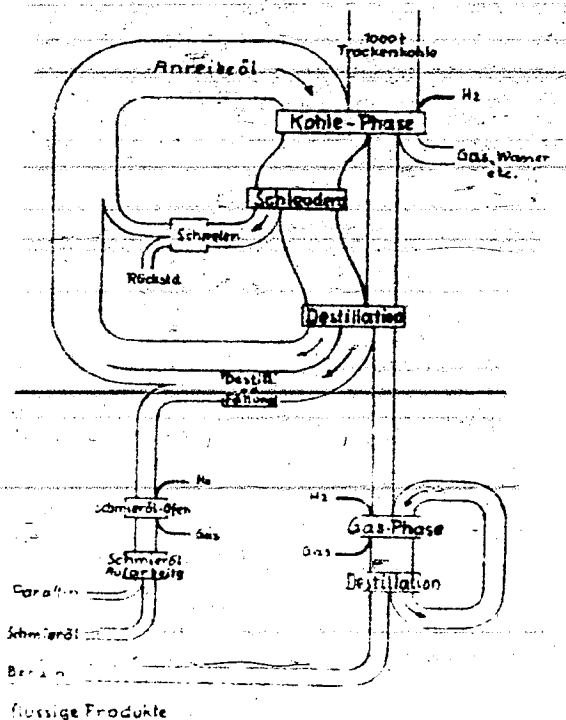
Auf asche- u. wasserfreie Substanz:	Stein- kohle	Braunkohle (Mitteldeutsche)	Erdöl
% Kohlenstoff	82,5	70,5	86,3
% Wasserstoff	5,5	6,0	12,5
% Sauerstoff	10,1	20,4	0,6
% Stickstoff	0,8	0,9	0,2
% Schwefel	1,1	2,2	0,4
% flüchtige Anteile	38,0	55,0	fast 100
g Wasserstoff disp./ 100 g Kohlenstoff	4,8	4,4	14,3

Man erkennt deutlich den Unterschied zwischen Erdöl und Kohle.

Um von der Kohle zu KW-Ölen zu gelangen, kann man entweder von der rohen Stein- und Braunkohle oder auch von Braun- bzw. Steinkohlen-
teer ausgehen. Ob die direkte Hydrierung von Kohle oder eine vorherige
~~Schwelung der Kohle mit anschließender Teerhydrierung oder eine Kom-~~
bination beider Wege vorzuziehen ist, hängt von den jeweiligen örtli-
chen wirtschaftlichen Verhältnissen ab. Das Verfahren ist grundsätz-
lich geeignet zur Gewinnung aller KW-Öl-Arten aus der Kohle, also
auch zur Gewinnung von Schmierölen. In letzterem Falle sind, wie das
Diagramm (Abb. d) zeigt, die Betriebsbedingungen so zu wählen, daß
die Spaltungsreaktionen stark zurückgedrängt werden und die Hydrierung
sehr gefördert wird. Die Schmierölherstellung ist, wie das Diagramm
lehrt, eine Hydrierung unter Erhaltung der Molekülgröße. Wenn man
vom Teer bzw. der Kohle ausgeht, ist sie eine Hydrierung mit vor-
sichtiger und begrenzter Molekülzerkleinerung. Damit erkennt---

Braunkohle-Verflüssigung auf Benzin + Schmieröl

e)



kennt man auch aus dem Diagramm, daß die günstigste, d.h. die höchste Schmierölausbeute erhalten wird, wenn als Rohstoff für die Hydrierung nicht der Schwelteer, sondern die Kohle selbst genommen wird, und zwar kommt für die Schmierölgewinnung ^{zunächst} die Braunkohle in Betracht. Das Schema e) zeigt den Verlauf der direkten Hydrierung der Kohle mit dem Ziele, neben Benzin und Mittelölen möglichst viel Schmieröl und Paraffin zu gewinnen. Die Bildung des letzteren erfolgt ^{in der Hauptsache} aus dem Bitumen der Braunkohle. Von der Benziningewinnungsweise unterscheidet sich das Schmierölgewinnungsverfahren dadurch, daß die in der Sumpffphase im Kohleofen ^{bei schwacher Spaltung} gewonnenen Schweröle anschließend nicht mit einem stark spaltend wirkenden Hydrierungskatalysator in Berührung gebracht werden, sondern sie werden über fest im Reaktionsraum angeordnete, stark hydrierend, aber nur schwach spaltend wirkende Katalysatoren geleitet. Dem entsprechend wendet man auch niedrigere Temperaturen an als bei der Benzinsynthese. Im allgemeinen arbeitet man in einem Temperaturbereich von etwa 3 400°. Es gelingt dabei auch, die in den Ölen enthaltenen Asphalte, soweit ihre Konzentration ein bestimmtes Maß nicht überschreitet, mit zu verarbeiten. Die nachstehende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Schmieröl- und Paraffinausbeuten vom Bitumengehalt der angewandten Braunkohle:

T a b e l l e .

	I	II
% Kohlenstoff in Reinkohle	68	68
% Bitumen in Reinkohle	etwa 13	etwa 8
% auf Reinkohle:		
% Benzin	33	37
% Schmieröl	13	13
% Paraffin	11	7
Auf 100 Teile Benzin entfallen:		
Teile Schmieröl	39	35
Teile Paraffin	33	19
Auf 100 Teile Schmieröl entfallen:		
Teile Benzin	255	285
Teile Paraffin	85	55

Im Gegensatz zur Kohle kann man aus Braunkohlenteer in einer Hydrierstufe Schmieröl herstellen. - In der folgenden Tabelle sind einige charakteristische Eigenschaften von entparaaffinierten Schmierölen angegeben, die nach diesem, dem sogenannten TTH = Tief-Temperatur-Hydrier-Verfahren, aus Braunkohlen-Schwelteer erhalten wurden.

T a b e l l e .

	Maschinenöle		Spindelöl	
Spez. Gewicht	0,892	0,874	0,898	0,876
Flammpunkt °C	220	245	225	175
Viskosität/20°E	-	-	-	4,5
" /50°E	5	4,5	7,5	-
Viskositätsindex	50	85	55	-
Stockpunkt °C	-8	-10	-10	-5
Conradsontest	unter 0,1%	unter 0,1%	unter 0,1%	unter 0,1%

Durch Änderung der Arbeitsbedingungen kann man je nach Wahl die Temperatur-Viskositätskurve steiler oder flacher legen, wobei sich die Schmierölausbeuten auf Kosten des Dieselöls erhöhen oder erniedrigen. Auch kann man durch Anwendung höherer Drucke als 200 bis 300 Atm. neben einer Qualitätsverbesserung eine höhere Ausbeute und eine grössere Offenleistung erzielen. Das nebenher anfallende Dieselöl besitzt eine Cetenzahl von über 50.

Betrachtet man nun noch einmal das Diagramm d), so erkennt man aus der Lage des Schmierölfeldes, daß es grundsätzlich nicht nur durch

Wasserstoffanlagerungs-Reaktionen, sondern auch durch Wasserstoff-
abspaltungs-Reaktionen möglich sein muß, zu Schmierölen zu gelangen.
Das Ausgangsmaterial muß in letzteren Falle nur entsprechend wasser-
stoffreich sein. Ein derartiges Material ist z.B. das Paraffin.

Das Paraffin kann gewonnen werden einmal aus dem Braunkohlen-
schwelteer bzw. dessen Tieftemperatur-Hydrierprodukt, ferner aus den
Braunkohlen-Hydrierprodukten und aus dem Erdöl Endlich kann
es noch synthetisch dargestellt werden aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.
Die Tatsache, daß man auch aus CO und H₂ neben sauerstoffhaltigen Stoffen
auch flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten kann, wurde zuerst 1913
von der damaligen Badischen Anilin- u. Sodafabrik aufgefunden. Sie ar-
beitete damals bei erhöhten Drucken in Gegenwart geeigneter Katalysa-
toren. 1925 gelang es dann Franz Fischer und H. Tropsch, bei gewöhn-
lichem Druck, aber auch in Gegenwart von Katalysatoren, unter Ein-
haltung bestimmter, enger Temperaturgrenzen ein KW-Gemisch zu erhal-
ten, das nur aus aliphatischen KW besteht. Es enthält gesättigte und
ungesättigte KW, Paraffine und Olefine mit überwiegend gerade Kohlen-
stoff-Atomkette ¹⁾ aller Siedebereiche: gasförmige, flüssige und feste
KW (Paraffin). Je höher der Siedebereich liegt, umso geringer ist der
Gehalt an Olefinen. Die in den flüssigen Fischer-Produkten enthaltenen
Olefine lassen sich in üblicher Weise direkt mit Hilfe von wasser-
freiem Aluminiumchlorid polymerisieren zu hochmolekularen Schmieröl-
Kohlenwasserstoffen ²⁾

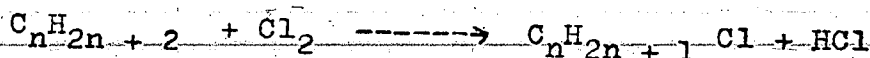
1) Brennst. Ch. 9, 3 (1928); 16, 1, 141, 185 (1935)

2) Brennst. Ch. 18, 121 (1937)

Will man nun das auf den oben genannten Wegen gewinnbare Paraffin zum Ausgangsmaterial für die Herstellung von Schmierölen machen, so ist es notwendig, die Paraffinmoleküle in chemisch reaktionsfähige Stoffe umzuformen. Hierfür wurden drei verschiedene Wege beschritten:

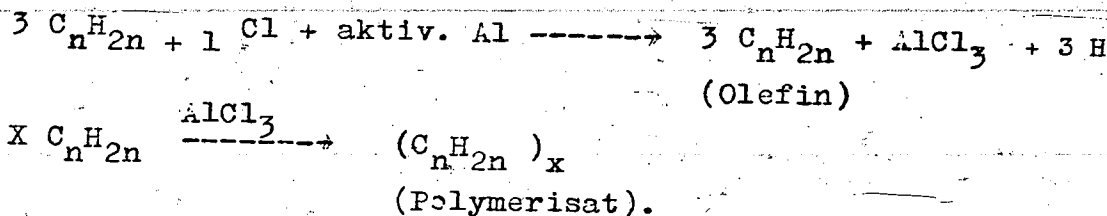
Man ließ Chlor, Elektrizität und Wärme auf die Paraffin-Moleküle einwirken und entwickelte so die folgenden Verfahren:

- 1) Solche Verfahren, die sich zum Aufbau hochmolekularer Schmieröl-KW des Chlors bedienen, wurden zuerst von der I.G. Farbenindustrie 1927 entwickelt ¹⁾. Man verfährt hierbei so, daß man das Ausgangs-KW-Material, z.B. Paraffin, erwärmt und dann durch Einleiten von Chlor in Gegenwart von Katalysatoren chloriert. Dabei vollzieht sich die folgende Reaktion:

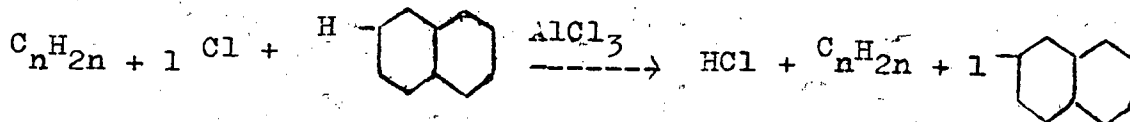


Das erhaltene chlorierte Paraffin, das nun je nach der angewandten Chlormenge auch mehr als ein Chloratom pro Molekül enthalten kann, ist nun zu folgenden Umsetzungen befähigt:

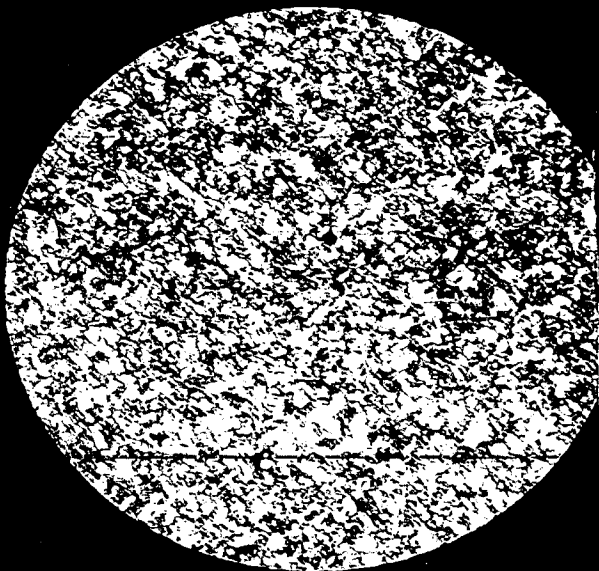
- 1 a) Es kann unter der Einwirkung von metallischem aktiviertem Aluminium bzw. von wasserfreiem Aluminiumchlorid direkt zu Schmierölen kondensiert bzw. polymerisiert werden. Die Reaktion vollzieht sich nach folgendem Schema:



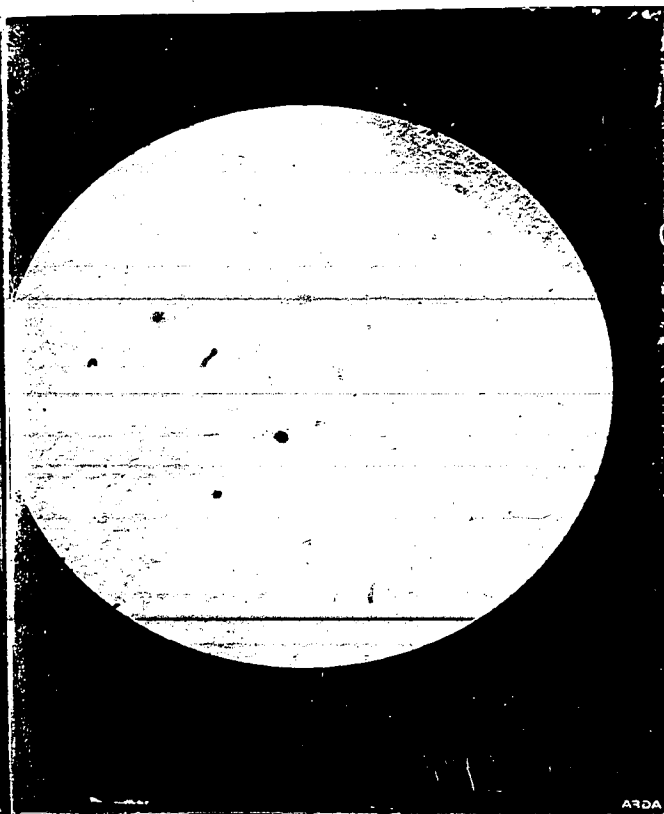
- 1 b) Das chlorierte Paraffin kann auch unter Zusatz von Naphtalin bzw. von anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid umgesetzt werden nach folgendem Schema:



1) DRP 633 724 (I.G. Farbenindustrie 1927)



ADPA



ADPA

wobei das Verhältnis von Halogenalkyl zu Naphtalin auch so gewählt werden kann, daß mehrere Alkylgruppen in einen Naphtalinkern eintreten. Dieser Weg wurde 1930 zuerst beschritten ¹⁾ für die Herstellung synthetischer Schmieröle. Es wurden Öle erhalten, die sich durch ein sehr gutes Viskositäts-Temperatur-Verhalten auszeichneten. Sie zeigten V.I.-Werte von 110-120. Allerdings war ihr Verkokungsverhalten, charakterisiert durch Conradson-Testwerte, von 1,5 - 1,7 wenig günstig. Wird nun die obige Reaktion unter besonderen Reaktionsbedingungen ausgeführt, so wird ein Öl erhalten, das die Eigenschaft hat, den Stockpunkt von Schmierölen zu beeinflussen. Es wird von der I.G. Farbenindustrie A.G. gemeinsam mit der Standard Oil of New Jersey unter dem Namen "Paraflew" ²⁾ in den Handel gebracht. Seine Wirksamkeit als Stockpunktserniedriger läßt sich etwa wie folgt erklären: Die nach der Entparaffinierung im Schmieröl noch verbleibenden Paraffin-Reste kristallisieren beim Abkühlen ganz langsam in der Nähe des Stockpunktes aus. Dabei wird das Öl mechanisch zwischen den Paraffinkristallen festgehalten, etwa so wie Wasser im Schwamm. Durch Zusatz des Stockpunktserniedrigers wird nun die Ausbildung großer, schwer beweglicher und stark verfilzender Kristalle verhindert, wie das nebenstehende Lichtbild f) zeigt. - Hier sieht man links das Kristallstrukturbild eines Öles mit einem Stockpunkt von -15°C und rechts das Kristallstrukturbild des gleichen Öles nach Zusatz von 0,3% Paraflew. ----- bei dem nunmehrigen Stockpunkt von -22°C . Man erkennt deutlich die durch den Paraflew-Zusatz von nur 0,3% hervorgerufene völlige Veränderung des kristallinen Gefüges.

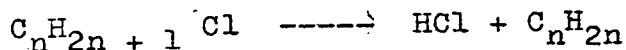
Kehren wir nun zu unserem Ausgangsmaterial, dem chlorierten Paraffin, zurück, so kann dieses noch in der Weise auf Schmieröl verarbeitet werden ³⁾, daß es in der Gasphase durch Überleiten über fest angeordnete Kontakte ganz oder teilweise von Chlor befreit wird.

1) DRP 594 167 (I.G. Farbenindustrie 1930)

2) A.P. 1 815 022 (Stand. Oil. Dev. 1930)

3) DRP 594 167 (I.G. Farbenindustrie 1930)

.. Man erhält gemäß dem Reaktionsschema:



ein Gemisch verschiedener flüssiger Olefine (C_nH_{2n}), das mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkender Katalysatoren polymerisiert werden kann. Die erhaltenen Schmieröle zeigen V.I.-Werte von 115-120 und Conradson-Koks-Teste von 0,6-0,7.

- 2) Allen den geschilderten Verfahren gemeinsam ist die Umwandlung der gesättigten Paraffin-Kohlenwasserstoffe in reaktionsfähigere Stoffe mit Hilfe von Chlor. Als Zwischenprodukte sind ungesättigte KW - Olefine - wirksam. Diese lassen sich nun auch aus Paraffin direkt erhalten unter der Einwirkung von hochgespannten Wechselstrom-Glimmlichtentladungen. Diese elektrischen Kräfte spalten aus den KW-Molekülen Wasserstoff ab, und gleichzeitig wurden die so intermediär auftretenden ungesättigten Moleküle polymerisiert gemäß dem Reaktionsschema:



Dieses sogenannte Voltol-Verfahren wurde von de Hemptienne ¹⁾ im Jahre 1904 aufgefunden. Mit seiner Hilfe werden heute aus fetten Ölen die Shell-Voltolöle und von der Firma Cavel u. Rogiers die Elektrion-Öle hergestellt. Der I.G. Farbenindustrie ²⁾ gelang es durch Anwendung von Wechselströmen mit besonders hoher Periodenzahl aus Paraffin Voltelisierungsprodukte zu erhalten, die eine Viskosität von über 100 E° bei 100°C erreichen können. Diese Produkte zeichnen sich dadurch aus, daß sie einmal den V.I.-Wert und ferner den Stockpunkt natürlicher Mineralöle zu verbessern vermögen, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

1) DRP 167 107

2) DRP 556 309 ; 635 671

T a b e l l e .

Pennsylvanische Öle.

	ohne Zusatz	mit 5% eines Paraffin-Voltol- Produktes von 112 E 99
Spez. Gewicht	0,863	0,863
Viskosität 38°	16,50	21,6
" 99°	2,22	2,84
V.I.	108	125
Stockpunkt	-8	-16
Conradson Test	0,03	0,03

) Nun gibt es endlich noch eine dritte Methode zur Umwandlung des Paraffins in reaktionsfähige Stoffe. Diese besteht in der Einwirkung von Wärme auf die Paraffin-KW-Moleküle. Hierbei wird Paraffin einer Krackung in der Gasphase bei ca. 500-540°C unterworfen. Man erhält dabei aus 100 Teilen Paraffin ca. 70 Gew. Teile flüssige und ca. 30 Gew. Teile gasförmige Krackprodukte. Die flüssigen Krackprodukte bestehen, wenn man von reinem Paraffin ausgegangen ist, fast nur aus Olefinen, während die gasförmigen zu etwa 2/3 aus ungesättigten KW, wie Äthylen, Propylen und Butylen bestehen. Aus diesen Krackprodukten lassen sich nur auf verschiedenen Wegen Schmieröle herstellen:

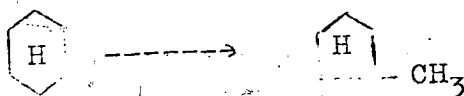
- a) Zunächst einmal in der Weise, daß man die flüssigen Paraffinkrackprodukte für sich oder zusammen mit den ungesättigten Bestandteilen des Krackgases mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid polymerisiert. Dieses von der Standard Oil of Indiana zuerst und

unabhängig davon fast gleichzeitig auch von der I.G. Farbenindustrie aufgefundene Verfahren gibt sehr hochwertige Schmieröle. Diese zeichnen sich durch V.I.-Werte von 115-120 und durch sehr niedrige, unter 0,2 liegende Conradson-Kokstest-Werte aus.

b) Man kann ferner die Paraffin-Krackprodukte auch unter Zusatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Naphtalin polymerisieren. Das hat zur Folge, daß die so erhaltenen Polymerisate eine höhere Viskosität und einen höheren Flammpunkt aufweisen. Allerdings ist ihre Neigung zur Koksbildung etwas größer als die der aromatenfreien Polymerisate. Man wird daher diese Arbeitsweise vorteilhaft für die Herstellung von Sattedampf- und Heißdampf-Zylinderölen anwenden, bei denen ein hoher Flammpunkt wichtiger ist als ein besonders niedriger Kokstest.

c) Polymerisiert man die Paraffinkrackprodukte mit sehr viel Naphtalin-Zusatz ca. 40-50 Gew. %, so erhält man ein Produkt, das die Eigenschaft hat, sehr stark zu fluoreszieren, wenn es in grosser Verdünnung in anderen Ölen gelöst ist. Diese Substanz wird unter dem Namen "Fluorol N flüssig" von der I.G. Farbenindustrie als Schmieröl-Färbungsmittel in den Handel gebracht.

d) Bei allen diesen Synthesen wurde wasserfreies Aluminiumchlorid als Katalysator benutzt. Dieser Katalysator wirkt bei niedriger Temperatur vorwiegend polymerisierend, bei höherer Temperatur hauptsächlich spaltend, außerdem wirkt er hydrierend und isomerisierend ¹⁾. Er vermag z.B. Sechsringe in die chemisch stabileren Fünfringe überzuführen, so wird aus Cyclohexan unter der Einwirkung des $AlCl_3$ Methylcyclopentan



Von diesen Fähigkeiten des Aluminiumchlorids wird nun seit vielen Jahren in Amerika ²⁾ Gebrauch gemacht bei der Raffination der na-

1) Ber. 66, 1097 u. 1892; 68, 1584 (C.D. Nenitsescu u. Mitarb.)

2) DRP 345 488 v. 23.12.1914

A.P. 1 608 329 v. 27.3.1922 und 2 094 014 v. 21.3.34 u. 28.7.36
Gulf. Refining Co.

türlichen Schmieröle. Hierbei werden durch das Aluminiumchlorid alle Harz- und Asphaltsubstanzen aus dem Öl entfernt, vorhandene ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden polymerisiert und ein Teil der Sechsringe enthaltenden Kohlenwasserstoffe können in die stabileren Fünfringsysteme umgewandelt werden. Der Erfolg dieser Operationen ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich:

T a b e l l e .

	Texas coastel Öl			Mid Continent Öl		
	unbe- handelt	mit H_2SO_4 beh.	mit $AlCl_3$ ¹ behand. ³	unbe- handelt	mit H_2SO_4 beh.	mit $AlCl_3$ ³ behandelt
Spez. Gewicht	0,931	0,921	0,905	0,921	0,913	0,881
Viskosität 38° E° c St	35,0 266	36,1 274	25,27 192	105 795	80 610	31,3 238
" 99°	2,19 13,7	2,24 14,2	2,17 13,5	4,62 34,4	4,0 29,4	2,86 19,9
V.I.	4.6	11	58	74	74	104
Conradson Kokstest	0.23	0.14	0.09	2.1	1.49	0.19

Diese zeigt, daß durch die Behandlung mit Aluminiumchlorid eine beachtliche Verbesserung des V.I.-Wertes und des Kokstestes erreicht wird. Man kann nun diese $AlCl_3$ -Behandlung natürlicher Schmieröle kombinieren mit der beschriebenen Polymerisation von Paraffinkrackprodukten, mit anderen Worten, man kann ein Mischpolymerisations-Verfahren durchführen. Hierbei verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man das Paraffinkrackprodukt zunächst mit einer geringen Menge Aluminiumchlorid vorpolymerisiert. Dann wird die entparaffinierte Schmierölfraction eines natürlichen Erdöles oder auch die der Tieftemperatur-Hydrierproduktes des Braunkohlenschwelteers bzw. der Braunkohle hinzugegeben und gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Aluminiumchloridmengen die Polymerisation zu Ende geführt. Man erhält auf diese Weise Schmieröle mit sehr gutem Viskositäts-Tempe-

1) D-P-565 249 (I.G. Farbenindustrie 1930)

Natur-Verhalten, niedrigen Conradson-Koks-Testen und einer guten Alterungsbeständigkeit.

Bei allen bisher beschriebenen Synthesen diente das Paraffin als Ausgangsmaterial zur Herstellung von KW-Schmierölen. - Es ist nun noch zu erwähnen, daß man auch fette Öle zum Ausgangsmaterial für die Synthese von KW-Schmierölen machen kann. ¹⁾ Fette Öle sind zwar an sich schon für verschiedene Verwendungsgebiete als Schmiermittel geeignet. Sie haben jedoch den Nachteil der schlechten thermischen Beständigkeit. Daher sind sie für die Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen wenig brauchbar. Sie lassen sich jedoch durch eine katalytische Druckhydrierung in Alkohole und dann daraus durch eine katalytische Wasser-Abspaltung in Olefine umwandeln. Das so erhaltene Olefingemisch kann dann in gleicher Weise für alle mit den Paraffinkrackprodukten beschriebenen Synthesen benutzt werden.

In den vorausgegangenen Ausführungen ist gezeigt worden, wie die Industrie sowohl durch Verbesserungen bei der Aufarbeitung der Naturprodukte, wie auch durch Synthese versucht, Schmieröle herzustellen mit immer besseren, d.h. den gewünschten Anwendungsgebieten angepassten Eigenschaften. Zwangsläufig ist man so auf beiden Wegen zu Ölen gelangt, die in ihrem chemischen Aufbau einen weitgehend homogenen, und zwar paraffinischen Charakter aufweisen. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß z.B. Schmieröle für Verbrennungskraftmaschinen außerordentlich vielen verschiedenartigen Ansprüchen gerecht werden sollen, so erscheint es fraglich, ob ein derartig homogenes Material allen Anforderungen genügen kann. Man wird vielmehr in diesen neuen Ölen einen Grundstoff sehen müssen, den man durch Zugabe kleiner Mengen synthetisch hergestellter, also wohl definierter Substanzen, fehlende Eigenschaften zu erteilen bzw. nur schwach ausgebildete Eigenschaften zu verstärken suchen muß. Genau so wie man bei der Erzeugung unserer heutigen Edelstähle bestimmte Eigenschaften verstärkt oder abgeschwächt hat durch Zugabe kleiner Mengen eines Metalles, wie z.B. Nickel, Chrom, Molybdän usw., so kann man auch an diesen chemisch einheitlichen Schmierölen durch bestimmte Zusatzstoffe

1) F.P. 746 279 (I.G. Farbenindustrie A.G.)

Eigenschaftsveränderungen hervorrufen. Eine derartige Substanz haben wir schon in dem Stockpunktserniedriger "Paraflo" kennen gelernt, von dem schon eine unter 1% liegende Menge genügt, um das Verhalten eines Öles beim Erkalten grundlegend zu beeinflussen. Durch Zugabe von gewissen Stickstoff- oder Schwefelverbindungen in einer unter 0,5% liegenden Menge kann man die Alterungsbeständigkeit, d.h. die Widerstandsfähigkeit der Schmieröle gegen die Angriffe des Luftsauerstoffs beim Gebrauch verstärken. Ferner hat man Stoffe entwickelt, wie z.B. das "Oppanol" der I.G. Farbenindustrie und das "Paratone" der Standard Oil of New Jersey, die in einer Menge von 1-2% zugesetzt das Viskositäts-Temperatur-Verhalten der Schmieröle wesentlich zu verbessern vermögen. So ist es leicht möglich, den V.I.-Wert eines Öles von 95 auf 120 durch Zusatz von 1 1/2% Oppanol zu erhöhen, gleichzeitig wird damit auch eine Erhöhung der Viskosität erzielt. Das hat noch den Vorteil, daß man für die Herstellung von Auto-Motorenölen Grundöle mit niedrigerer Viskosität verwenden kann als sonst zur Herstellung von Autoölen derselben Viskosität verwendet werden, oder man kann den Oppanol-, bzw. Paratone-Zusatz an Stelle von natürlichem "bright-stock" - Zusatz benutzen.

Zur Verbesserung der Schmierwirkung, besonders im Gebiet der Grenzschnierung, hat man den KV-Ölen Fettsäuren, fette Öle, sowie deren Voltolisierungsprodukte, ferner kolloidalen Graphit zugesetzt. Ebenso hat man durch besondere Zusatzstoffe sogenannte Einfahröle hergestellt. Und endlich hat man durch Zugabe von bestimmten, Schwefel bzw. Chlor enthaltenden Verbindungen die Schmierfähigkeit der Öle bei hohen Drücken erheblich verbessern können, so daß auch die Schmierung der modernen Hypoid Getriebe sichergestellt werden konnte. Bei der Beurteilung und Auswahl derartiger Zusatzstoffe ist darauf zu achten, daß in Falle einer gleichzeitigen Anwendung von mehreren dieser Stoffe keine gegenseitige schädigend wirkende Beeinflussung eintritt.

Damit sind wir am Ende unserer Wanderung durch das Schmierölgebiet. Wir haben gesehen, daß durch die Einführung der katalytischen Hydrierverfahren die Rohstoffbasis für die Gewinnung hochwertiger Schmieröle erheblich erweitert werden konnte, und zwar sowohl auf der Erdöl- wie auch auf der Kohlebasis. Ferner konnte gezeigt werden, daß

mittels synthetischer Methoden Produkte erhalten werden konnten, die in ihren Eigenschaften den Naturprodukten überlegen sind. So konnte die chemische Forschung und Technik auch auf dem Schmierölgebiete helfen, naturgegebene Mängel und Grenzen zu überwinden.

*ny
how*

BAG Target

3520 BAD SAG