

DEUTSCHES REICH

Bibliotheek
Bur. Ind. Eigendom
20 DEC. 1932



AUSGEGEBEN AM
2. DEZEMBER 1932

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

2657

Nr 556309

KLASSE 23c GRUPPE I

I 39434 IV a/23c

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 14. Juli 1932

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Gewinnung von Schmierölen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 1. Oktober 1929 ab

Es hat sich gezeigt, daß man hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, die ganz oder vorwiegend aus Hart- oder Weichparaffin bestehen, in gute Schmieröle mit einem mittleren Molekulargewicht bis zu 500 und noch erheblich darüber, insbesondere in wasserstoffreiche Produkte mit mehr als 13,5 Teilen Wasserstoff auf 100 Teile Kohlenstoff, überführen kann, wenn man die genannten Ausgangsstoffe halogeniert und in Gegenwart von Katalysatoren kondensiert oder die Ausgangsprodukte durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen kondensiert.

Als Ausgangsstoffe kommen halb feste und feste paraffinische Kohlenwasserstoffe beliebiger Herkunft, z. B. auch durch Hydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen o. dgl., oder synthetisch hergestellte Produkte, z. B. solche, die durch Reduktion der Oxyde des Kohlenstoffes mit oder ohne Druck oder durch Kondensation von Bestandteilen aus Krack- oder Schwelgasen hergestellt sind, in Betracht. Ferner können ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Olefine, mit niedrigem Molekulargewicht, die zu hochmolekularen Produkten polymerisiert werden, oder durch Behandlung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe mit hochfrequenten elektrischen Strömen hergestellte hochmolekulare Stoffe als Ausgangsmaterial dienen.

Zum Zwecke der Kondensation werden die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe erst der Einwirkung von Halogen oder Halogen austauschenden Halogenverbindungen ausgesetzt und anschließend einer Kondensation in Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Borfluorid, Phosphoroxychlorid, aktiviertes Aluminium, Natrium, Zinkstaub u. dgl., unterworfen. Es hat sich fernerhin als sehr vorteilhaft erwiesen, die Kondensation in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe, wie Bleicherde, aktive Kieselsäure u. dgl., entweder allein oder im Gemisch mit anderen Kondensationsmitteln auszuführen oder die Kondensationsprodukte einer nachträglichen Behandlung mit diesen Stoffen zu unterziehen. Unter Umständen ist es zweckmäßig, die Kondensation unter Zugabe von reaktionshemmenden Verbindungen, wie z. B. Zinkoxyd, Soda, Calciumcarbonat, Ammoniak o. dgl., auszuführen. Die Kondensation bzw. Polymerisation von Paraffin, wie Hart- oder Weichparaffin, kann auch durch hochgespannte und hochfrequente elektrische Ströme bewirkt werden. Bei der Kondensation ordnen sich die Kohlenwasserstoffketten um einen aus einem oder mehreren Kohlenstoffatomen bestehenden Kern an, der auch ein aromatischer Körper sein kann.

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Mathias Pier in Heidelberg und Dr. Fritz Christmann in Ludwigshafen a. Rh.

Vorteilhaft werden die hochmolekularen wasserstoffreichen Ausgangsstoffe oder ihre Halogen- oder Sauerstoffverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert. Als aromatische Kohlenwasserstoffe eignen sich vor allem Naphthalin oder Steinkohlenteerfraktionen, wie Rohbenzol, Mittelöl, Anthracenöl, sowie aromatische, z. B. durch Druckhydrierung, Aromatisierung, Dehydrierung gewonnene Öle u. dgl. Ferner können auch andere flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Teere, Mineralöle, deren Destillations-, Extraktions- und Krackprodukte oder Druckhydrierungsprodukte kohlenstoffhaltiger Materialien oder flüssige Olefine, die aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen, z. B. durch Kracken, gewonnen werden, verwendet werden. Diese Produkte werden zusammen mit den paraffinischen hochmolekularen Kohlenwasserstoffen in der oben angegebenen Weise kondensiert oder hochfrequenten Strömen ausgesetzt oder in anderer Weise zu höhermolekularen Produkten kondensiert. Diese Kondensation kann auch unter gleichzeitiger Einwirkung von Olefinen, wie Krackgasen, Äthylen, Propylen, Butylen usw. ausgeführt werden. Es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, die hochmolekularen, wasserstoffreichen Ausgangsstoffe oder ihre Halogen- oder Sauerstoffverbindungen lediglich unter Zugabe von gasförmigen Olefinen zu kondensieren oder polymerisieren.

In manchen Fällen ist es vorteilhaft, die Ausgangsstoffe oder die gewonnenen Produkte ganz oder teilweise, z. B. unter erhöhtem Druck, zu hydrieren, wodurch der Wasserstoffgehalt und damit der Wert der Produkte und unter Umständen auch die Ausbeute erhöht wird. Durch die Behandlung mit Wasserstoff können die Produkte, auch wenn sie schon den eingangs erwähnten Bedingungen entsprechen, noch wesentlich verbessert werden. Die Hydrierung und Kondensation oder Polymerisation können auch abwechselnd wiederholt werden.

Bilden sich bei der Kondensation neben wertvollen Schmierölen noch wasserstoffärmere Bestandteile, so können diese durch Hydrierung und eine gegebenenfalls sich anschließende Kondensation ebenfalls in hochwertige Schmieröle umgewandelt werden. Ferner können die so gewonnenen Schmieröle auch zur Verbesserung minderwertiger Schmieröle benutzt werden. Es läßt sich beispielsweise durch Vermischen von 1 Teil dieses hochwertigen Schmieröls mit 2 bis 3 Teilen eines Maschinenöls ein Autoöl von sehr guter Qualität herstellen, das in seiner Temperaturviskositätskurve einem pennsylvanischen Öl gleichkommt.

Man kann die nach vorliegender Erfindung

dargestellten Schmieröle z. B. mit viskosen Ölen mischen, die bei einem Wasserstoffgehalt unter 13,5 Teilen Wasserstoff auf 100 Teile Kohlenstoff eine schlechtere Temperaturviskositätskurve als die handelsüblichen Schmieröle zeigen; es lassen sich so wertvolle Schmieröle herstellen, die auch dann eine günstige Temperaturviskositätskurve zeigen, wenn der Wasserstoffgehalt des Gemisches weniger als 13,5 Teile auf 100 Teile Kohlenstoff beträgt. Als Ausgangsstoffe für die zweite Komponente können beispielsweise viskose Öle dienen, die aus Erdöl- oder Teerprodukten sowie Extraktions-, Druckhydrierungs- oder Verflüssigungsprodukten aus Kohlearten, Ölschiefer o. dgl. gewonnen werden, ferner Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffderivate, die durch Behandlung mit Halogen und gegebenenfalls einer anschließenden Kondensation in Schmieröle übergeführt werden, oder ungesättigte, für sich allein oder mit Teer- oder Mineralölen zu hochmolekularen Produkten polymerisierte Kohlenwasserstoffe.

Außer einer weitgehenden Ausnutzung des Rohmaterials liegt der große Vorzug des Verfahrens darin, daß man Zylinder- oder Motoröle herstellen kann, die den pennsylvanischen hinsichtlich ihrer Temperaturviskositätskurve überlegen sind. Das Verfahren läßt sich bei gewöhnlichem, erhöhtem und vermindertem Druck ausführen. Es ist zwar bekannt, aus Mineralölen durch Einwirkung elektrischer Entladungen Schmieröle zu gewinnen. Nach dem vorliegenden Verfahren werden aber ganz bestimmte Kohlenwasserstoffe als Ausgangsstoffe verwendet, nämlich Hart- oder Weichparaffine, und hierbei Schmieröle von ganz hervorragender Wirkung erhalten. Insbesondere besitzen die so erzeugten Schmieröle eine wesentlich flachere Temperaturviskositätskurve und einen höheren Flammpunkt als die aus Mineralölen erhaltenen. Ein weiterer Vorzug des nach vorliegender Arbeitsweise erhaltenen Produkts ist der, daß man durch Zugabe ganz geringer Mengen, z. B. 0,1 bis 2% des synthetischen Öls den Stockpunkt anderer Schmieröle beträchtlich vermindert.

Beispiel I

In Hartparaffin vom Schmelzpunkt 52° wird bei 100 bis 150° unter Rühren Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme etwa 12% des Gewichts des angewandten Paraffins beträgt. Die Chloraufnahme läßt sich durch Belichten oder durch die Gegenwart eines Katalysators, z. B. von Jod, begünstigen. 100 Teile dieses chlorierten Paraffins werden mit 10 Teilen Naphthalin bei 30 bis

50° in Gegenwart von 10 Teilen Aluminiumchlorid und Petroleum als Verdünnungsmittel kondensiert. Nach dem Abkühlen erhält man zwei Schichten. Die obere Schicht enthält das Petroleum, unverändertes Paraffin und das Kondensationsprodukt. Durch Abdestillieren des Petroleums, Entparaffinieren und Abdestillieren der im Vakuum (15 mm Hg) bis 220° siedenden Bestandteile erhält man aus der oberen Schicht ein Autoöl mit einer Viskosität von 10° bei 50°, einem mittleren Molekulargewicht von 550 und einem Wasserstoffgehalt von etwa 15 Teilen auf 100 Teile Kohlenstoff. Die Ausbeute an Autoöl beträgt etwa 50 Teile.

Die untere Schicht enthält neben Aluminiumchlorid und unverändertem Paraffin ein Harzöl, das in üblicher Weise isoliert und durch Hydrierung und gegebenenfalls sich anschließende Kondensation, wie oben angegeben, in ein gutes Schmieröl übergeführt werden kann.

Das Autoöl läßt sich durch vorsichtige Destillation in Spindelöl und Zylinderöl zerlegen, wobei man ein Heißdampfzylinderöl vom spez. Gewicht 0,909 mit einem Flammpunkt von 330° und einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis 900 in einer Menge von 50% des Autoöls gewinnen kann. Geringe Spuren von Chlor können durch intensives Rühren mit 2 bis 4% Natrium bei 150 bis 200° restlos entfernt werden.

Vermischt man 30 Teile eines, wie oben angegeben, hergestellten Zylinderöls mit einer Viskosität von 5° E bei 100° mit 70 Teilen eines leichten Maschinenöls mit einer Viskosität von 4° bei 50°, so erhält man ein gutes Autoöl mit einer Viskosität von 10° E bei 50°.

Beispiel 2

In Weichparaffin von einem Schmelzpunkt von 40° wird bei 50 bis 60° bis zu einer Gewichtszunahme von 15% Chlor eingeleitet. 100 Teile dieses chlorierten Paraffins werden mit 10 Teilen Naphthalin bei 30 bis 60° in Gegenwart von 7 Teilen Aluminiumchlorid, 5 Teilen Zinkoxyd und 50 bis 100 Teilen Mittelöl (Siedepunkt 200 bis 300°) als Verdünnungsmittel kondensiert.

Das Reaktionsprodukt wird nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure einer Wasserdampf-Vakuumdestillation unterworfen. Man kann auch so aufarbeiten, daß man das gesamte Reaktionsprodukt durch Schleudern von den Salzen befreit und anschließend bei höherer Temperatur mit Bleicherde raffiniert und dann im Vakuum destilliert. Als Rückstand wird in einer Ausbeute von 50% ein gutes Heißdampfzylinderöl mit einem

Flammpunkt von 310° und einer Viskosität von 12° E bei 100° erhalten. Das Destillat wird entparaffiniert und liefert weitere 20% leichtes Schmieröl mit einer Viskosität von 3° E bei 50° neben 25% unverändertem Paraffin.

Das Zylinderöl kann zusammen mit dem Destillatschmieröl durch Mischen mit handelsüblichen Maschinenölen zur Herstellung von Autoölen verwendet werden.

Beispiel 3

100 Teile eines chlorierten Weichparaffins mit einem Chlorgehalt von 16% werden mit 10 Teilen Naphthalin bei 130 bis 150° in Gegenwart von 6 Teilen Molybdänsäureanhydrid kondensiert.

Das Reaktionsprodukt wird nach dem Auswaschen mit Wasser im Vakuum bis 250° mit Wasserdampf destilliert. Als Rückstand verbleibt in einer Ausbeute von 60% ein gutes Autoöl mit einer Viskosität von 2,8° E bei 100°. Das Destillat enthält neben 35% Paraffin noch 15% leichte Schmieröle. Statt Molybdänsäureanhydrid kann zur Kondensation auch Wolframsäure verwendet werden.

Beispiel 4

Ein durch Druckhydrierung von Braunkohlenschwefel gewonnenes Maschinenöl mit einer Viskosität von 5° E bei 50° und steiler Temperaturviskositätskurve ergibt bei Zusatz von 15% eines hochviskosen Produktes, das aus Braunkohlenparaffin durch Behandlung mit hochgespannten und hochfrequenten Strömen erhalten wurde, ein Autoöl mit so flacher Temperaturviskositätskurve, wie sie für ein Autoöl aus pennsylvanischem Erdöl charakteristisch ist; bei einem Zusatz von 25% erhält man ein Autoöl mit noch erheblich flacherer Temperaturviskositätskurve.

Beispiel 5

100 Teile chloriertes Paraffin mit einem Chlorgehalt von etwa 14% werden bei einer Temperatur von 10° einem Schwitzprozeß unterzogen. Man erhält 70 Teile eines flüssigen chlorierten Paraffins mit einem Chlorgehalt von etwa 20% und 30 Teile eines festen Paraffins mit nur geringem Gehalt an Chlor, das wieder von neuem einem Chlorierungsprozeß unterworfen werden kann.

100 Teile des flüssigen chlorierten Paraffins werden unter Zusatz von 10 Teilen Tetrahydroaphthalin und 10 Teilen Zinkoxyd bei einer Temperatur von 100 bis 150° kondensiert. Man erhält 60 Teile eines Heißdampfzylinderöls mit einem Flammpunkt von 310° und 25 Teile eines leichten Spindelöls; das Chlor wird als Salzsäure frei.

Beispiel 6

100 Teile chloriertes Weichparaffin mit einem Chlorgehalt von etwa 22% werden unter Zugabe von 3 Teilen Zinkchlorid und 10 Teilen Bleicherde bei einer Temperatur von 100 bis 230° kondensiert. Man erhält 75 Teile Autoöl mit einer Viskosität von 2,4° E bei 99° C, 9,0° E bei 50° C, 16,5° E bei 38° C; ferner werden 10 Teile leichtes Öl und 15 Teile unverändertes Paraffin erhalten.

Beispiel 7

25 Teile eines nach vorliegendem Verfahren hergestellten Zylinderöls mit einer Viskosität von etwa 7° E bei 100° werden mit 75 Teilen eines Schmieröls mit einer Viskosität von 1,7° E bei 100°, das durch Druckhydrierung eines asphaltbasischen Erdöls hergestellt war, gemischt. Man erhält ein vorzügliches Autoöl von der Qualität eines pennsylvanischen Öls.

Beispiel 8

30 Teile eines nach vorliegendem Verfahren hergestellten Zylinderöls mit 14,3 Teilen Wasserstoff auf 100 Teile Kohlenstoff werden mit 70 Teilen eines durch Druckhydrierung aus Braunkohlenschwelter hergestellten leichten Maschinenöls, dessen Wasserstoffgehalt 12,7 Teile auf 100 Teile Kohlenstoff beträgt, gemischt. Man erhält ein Autoöl mit der Temperaturviskositätskurve eines pennsylvanischen Öls, dessen Wasserstoffgehalt 13,2 Teile auf 100 Teile Kohlenstoff enthält.

Beispiel 9

Eine über 300° siedende Fraktion eines Columbiaöls, die zur Verbesserung ihrer Viskositätskurve einer Druckhydrierung unterworfen wurde, stellt ein Maschinenöl mit einer Viskosität von 5 E/50° und einem Stockpunkt von 0° dar. Fügt man diesem Öl 1% eines nach Beispiel 1 hergestellten Zylinderöls mit einer Viskosität von 6 E/100° und einem Stockpunkt von 0° zu, so hat die Mischung einen Stockpunkt von -25°.

Beispiel 10

Fügt man zu einem aus deutschem Erdöl hergestellten Maschinenöl mit einer Viskosität von 7 E/50° und einem Stockpunkt von -3° 10% eines Zylinderöls mit einer Viskosität von 12 E/100° und einem Stockpunkt von 0°, das aus Braunkohlenparaffin durch Behandlung mit hochgespannten und hochfrequenten Strömen erhalten wurde, so erhält die Mischung einen Stockpunkt von -12° und gleichzeitig die Temperaturviskositätskurve eines pennsylvanischen Öls.

Beispiel 11

Durch Mischen eines aus chlorierter Paraffin nach Beispiel 5 hergestellten Zylinderöls (6° E/100°, Stockpunkt -3°) mit einem Maschinenöl (6,5° E/50°, Stockpunkt -3°) im Verhältnis 1:3 erhält man ein Autoöl mit einer Viskosität von 10° E bei 50° und einem Stockpunkt von -3°. Durch Zufügen von 0,5% eines nach Beispiel 2 hergestellten Öls, das selbst einen Stockpunkt von +6° besitzt, wird der Stockpunkt nur 15° auf -18° erniedrigt.

Beispiel 12

400 g Hartparaffin werden geschmolzen und bei einem Vakuum von 5 mm Hg-Säule mit stillen elektrischen Entladungen von etwa 7000 Volt und 2000 Hertz behandelt. Nach einer Dauer von 35 Stunden ist ein gelbes vaselineartig weiches Produkt entstanden, das zu etwa 65% aus einem hochviskosen Schmieröl besteht. Der Rest ist fast reines unverändertes Paraffin, das leicht vom Öl abgetrieben und von neuem behandelt werden kann. Das Schmieröl hat folgende Eigenschaften:

spez. Gewicht bei 50°	0,850
Viskosität bei 80°	31,2° E,
- 99°	17,04° E,
- 130°	7,90° E,
Mol. Gewicht (Benzol)	etwa 1600,
Flammpunkt	310°,
Kokstest	0,6.

Beispiel 13

95 Teile eines Getriebeöls werden mit 5 Teilen eines nach Beispiel 1 hergestellten synthetischen Öls gemischt. Hierdurch wird erreicht, daß das Getriebeöl auch bei tiefen Temperaturen weich bzw. flüssig bleibt, wodurch die Schmierfähigkeit erhöht und die Schaltbarkeit des Getriebes erleichtert wird.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von Schmierölen aus zu Schmierzwecken ungeeigneten kohlenwasserstoffhaltigen Ausgangsstoffen durch Halogenierung und darauffolgende Kondensation in Gegenwart von Katalysatoren oder durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsstoffe hochmolekulare Kohlenwasserstoffe verwendet, die ganz oder vorwiegend aus Hart- oder Weichparaffin bestehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die hochmolekularen Ausgangsstoffe der Einwirkung von Halogen oder Halogen austauschen-

5 den Halogenverbindungen aussetzt und die dabei erhaltenen Produkte einer Kondensation mit zyklischen, insbesondere mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Katalysatoren unterwirft.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangsstoffe, sofern sie noch Wasserstoff aufnehmen können, oder die gewonnenen Produkte einer Hydrierung unterwirft. 10