

Bücher

123

(16) Synthetische Schmieröle aus reinen Kohlenwasserstoffen.

Labor-Bericht Dr. Zorn/Dr. Haag Nr. 1543 v. 3.10.38

Haben die Eigenschaften synthetischer Schmieröle mit ihrer Konstitution in Beziehung gebracht, indem sie Öle aus reinen Ausgangsmaterialien durch Polymerisation bzw. Kondensation mit $AlCl_3$ herstellten um festzustellen, welchen Einfluss die Länge der C-Kette und der Grad der Verzweigung auf die Haupteigenschaften der Öle, Viskositätsindex und Oxydationsbeständigkeit, haben. Als Ausgangsmaterialien wurden Olefine mit 3,4,5,7,8,15,18 C-Atomen ausgewählt. Diese Olefine wurden einmal für sich polymerisiert, ferner auch zusammen mit Naphthalin und Tetralin kondensiert. Für alle zu vergleichenden Öle wurden bei der Herstellung möglichst die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten, wobei übrigens festgestellt wurde, dass der Einfluss der Temperatur von keiner entscheidenden Bedeutung ist.

Die Neigung der verschiedenen Olefine, unter dem Einfluss von $AlCl_3$ hochpolymere Verbindungen von Schmierölcharakter zu bilden, ist ausserordentlich verschieden und hängt von ihrer Konstitution ab. Vor allem ist die Lage der Doppelbindung und der Grad und die Art der Verzweigung der C-Kette für die Ausbeute und die Qualität der Schmierölfraction verantwortlich. Am leichtesten polymerisieren geradkettige Olefine mit endständiger Doppelbindung, sie ergeben zugleich die höchste Ausbeute und die höchsten V.I.-Werte. Innerhalb dieser Reihe steigen die V.I.-Werte ungefähr mit der Kettenlänge des Ausgangsolefins an.

Verzweigungen der Olefin-Kette machen sich durch Absinken der V.I.-Werte bemerkbar und zwar umso stärker je näher die Verzweigung der endständigen Doppelbindung liegt.

Tritt eine Verzweigung an einem der endständigen Doppelbindung benachbarten C-Atom auf, so tritt eine deutliche Störung der Polymerisation auf, was sich durch schlechte Ausbeute und sehr schlechten V.I. bemerkbar macht.

Die Verlagerung der Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls zu hemmt ebenfalls die Polymerisation und verschlechtert die Ausbeute und V.I., insbesondere wenn noch Verzweigungen der Doppelbindung auftreten.

Ferner hängt auch die Höhe der Viskosität von der Konstitution des angewandten Olefins ab. Die Viskositätshöhe ist proportional dem Verzweigungsgrad der C-Kette des Ausgangsmaterials; aber auch die Lage der Seitenkette im Verhältnis zur Lage der Doppelbindung ist für die Viskositätshöhe des Polymerisates von grosser Bedeutung. So erhält man Produkte mit sehr hoher Viskosität und sehr gutem V.I. wenn sowohl die Verzweigung als auch die Doppelbindung/endständig angeordnet sind. Befindet sich die Seitenkette am doppelgebundenen C-Atom, so ist die Viskosität des Polymerisates sehr niedrig und der V.I. sehr schlecht.

Die Oxydationsbeständigkeit ist, unabhängig von der Konstitution der polymerisierten Olefine, sehr gut. Alle Werte des Shlight-oxydation-Testes liegen unter 0, d.h. es werden unter den Bedingungen dieser künstlichen Alterung keine Asphalte gebildet.

Feb. 1

Feb. 1

Feb. 3

in. Anlagengruppe

Bemerkenswert sind die niedrigen spezifischen Gewichte der Polymerisate. Bei den aus Di-Isobutylen und Octadecylen erhaltenen Ölen ist das spezifische Gewicht völlig gleich, obwohl sich der V.I. um ca. 180 Einheiten unterscheidet. Das spezifische Gewicht ist also kein Maß für die Qualität eines synthetischen Schmieröles.

Der V.I. der Öle ist also eine Konstitutionsmäßig bedingte Eigenschaft. Eine gewisse Verzweigung der Kohlenwasserstoffe ist für den Ölcharakter der Schmieröle notwendig. Völlig geradkettige Paraffin Kohlenwasserstoffe haben in der hohen Fraktion einen zu hohen Stockpunkt bezw. Schmelzpunkt und sind daher unbrauchbar. Die durch Polymerisation von aliphatischen Olefinen hergestellten hochviskosen Kohlenwasserstoffe sind stets verzweigt. Es kommt jedoch auf den Grad und die Art der Verzweigung an. Es kann angenommen werden, dass sich bei der Polymerisation eine Hauptkette bildet mit Nebenketten. Die Länge dieser Nebenketten und ihr Verzweigungsgrad hängt von der Konstitution der Ausgangsolefine ab. Unverzweigte Olefine mit endständiger Vinylgruppe werden unverzweigte Seitenketten liefern; verzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung werden verzweigte Seitenketten liefern und endlich Olefine mit nicht endständiger Doppelbindung werden sehr stark verzweigte Seitenketten entstehen lassen. Je länger und geradkettiger diese Seitenketten sind, desto höher wird der V.I. der Öle sein. Eine Verkürzung oder Verzweigung der Ketten führt zu Sinken des V.I. und zwar um so mehr, je stärker die Verzweigungen sind.

Die durch Cracken von Paraffin hergestellten Olefine bestehen zum weitaus grössten Teil aus geradkettigen aliphatischen Olefinen mit endständiger Doppelbindung. Die Ergebnisse der Versuche mit den entsprechenden reinen Olefinen können sowohl auf die einzelnen Fraktionen als auch auf die gesamten Crackolefine übertragen werden.

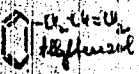
Bueren

Über die Polymerisation chemisch reiner, ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu schmierölarartigen Stoffen.

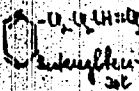
A.W.Schmidt u. Schöbeller, Brennst.Chemie 23 (1942) 235
Technische Hochschule München.

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit von A.W.Schmidt sind folgende:

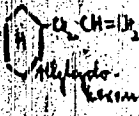
Bei der Polymerisation von Benzol-Derivaten mit ungesättigten Seitenketten kommt man zu Polymerisaten mit sehr hoher Eigenviskosität, sofern die Seitenkette kurzgliedrig ist. Dagegen zeichnen sich diese Polymerisate durch entsprechend schlechte Polhöhe aus. Verlängert man die Seitenkette, so verbessert man das V.T.-Verhalten und erniedrigt die Eigenviskosität. Allerdings ist diese Eigenviskosität immer noch beachtlich hoch, z.B. bei Butenylbenzol 37,5 E°/80°. Durch Verlängerung der Seitenkette um ein C-Atom senkt man die Polhöhe von 6,2 auf 3,1. Bei einer weiteren Verlängerung der Seitenkette ist eine entsprechende Verbesserung der Polhöhe zu erwarten.



Das Kälteverhalten der Polymerisate aus Benzol-Derivaten mit ungesättigten Seitenketten ist sehr ungünstig. Das niedrigste Glied, das Polymerisat aus Allylbenzol, zeigt einen Stockpunkt von + 51°C. Beim nächsthöheren Homologen sinkt er auf + 15°C. Es ist also denkbar, dass mit steigender C-Zahl eine Verbesserung eintreten könnte.



Allylcyclohexan als Beispiel einer Verbindung mit hydriertem 6-Ring und ungesättigter Seitenkette liefert ein derartig hochpolymerisiertes Produkt, dass Viskositätsmessungen nicht mehr durchführbar sind. Wie hier die Länge der Seitenkette sich auswirkt muss noch untersucht werden.



Wählt man als Ring-Struktur Cyclohexen und gesättigte Seitenketten als Substituenten, dann bekommt man Polymerisate, deren Eigenviskosität weitaus nicht mehr so hoch liegt wie bei den vorhergegangenen Beispielen. Das V.T.-Verhalten ist als ungünstig zu bezeichnen. Der prozentuale Anteil des Vorlaufes ist verhältnismässig hoch. Das Kälteverhalten dieser Polymerisate ist im Bereich der niederen Kettenlänge nicht sehr günstig, wird jedoch durch Verlängerung der Seitenkette günstig beeinflusst. Eine Verlängerung von 4 auf 8 C-Atome bringt eine Senkung der Polhöhe von 4,1 auf 3,2, ob die weitere Verlängerung der Seitenkette die Güte der Polhöhe noch weiter in diesem Sinne beeinflusst, bedarf noch der Klärung.

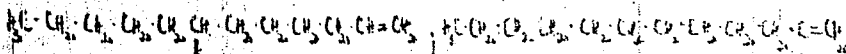


Die Polymerisate aus Verbindungen mit ungesättigten 5-Ringen und gesättigten Seitenketten zeigen im Bereich der kleinen Seitenketten ein schlechtes V.T.-Verhalten. Die Eigenviskosität dieser Produkte ist nicht sehr hoch, das Kälteverhalten dagegen befriedigend. Steigert man die Kettenlänge, wird eine derartige Verbesserung der Polhöhe bzw. des V.T.-Verhaltens erreicht, dass es dem des Polymerisats aus reinen 1-Olefinen gleichkommt. Das Kälteverhalten wird ungünstig



verändert. Auch hierin ähneln die Produkte in ihrem Verhalten den Olefin-Polymerisaten. Allerdings wird durch die Verlängerung der Seitenkette die Eigenviskosität dieser Produkte nicht wesentlich beeinflusst.

Die Verschiebung des Phenylkernes an einer C_{12} -Kette hat in Bezug auf das V.T.-Verhalten der Polymerisate aus solchen Verbindungen einen relativ geringen Einfluss, dagegen werden Kälteverhalten und Eigenviskosität stark beeinflusst dergestalt, dass mit Verschiebung des Phenylkernes nach der Mitte Eigenviskosität und Stockpunkt sinken. Während 2-Phenyl-dodecen rund $7,4 \text{ B}^{\circ}/5000$ hat, weist 6-Phenyl-dodecen $2,5 \text{ B}^{\circ}/5000$ auf.



6-Phenyl-dodecen-1
(Stockpunkt - 42)



2-Phenyl-dodecen-1
(Stockpunkt - 27)

Schmieröle durch Molekülverkettung von Paraffin.

gelesen

Schliesslich sei noch ein Wort über die Eigenschaften solcher Schmieröle gesagt, die durch Chlorieren von Paraffin und die Verkettung mehrerer Chlorparaffin-Moleküle zu einem hochmolekularen Schmieröl in Gegenwart von Stoffen mit grosser Oberfläche und Kondensationsmitteln hergestellt werden. Eingehende Kenntnisse über die Konstitution dieser Art von Schmierölen liegen allerdings bisher nicht vor, doch darf man annehmen, dass die Bildung dieser Öle sehr einfach verläuft und im wesentlichen darin besteht, dass durch die Salzsäureabspaltung zwischen zwei oder vielleicht auch mehr Chlorparaffinmolekülen im Wege einer Abspaltung eines H-Atoms des einen Chlorparaffin-Moleküls und eines Cl-Atoms eines anderen eine Verknüpfung zweier oder mehrerer Paraffin-Moleküle untereinander zu grossen Molekülen cyclischen Charakters eintritt, sodass das Vorwiegen einer langgestreckten Molekülform gewahrt bleibt. Dieser Vorgang ist in geringen Umfange von einer Krackung begleitet. Im wesentlichen dürften sich wohl zwei Chlorparaffin-Moleküle mit 1,5 - 3 Atomen Cl₂ pro Paraffin-Molekül durch Abspaltung der Chlor- bzw. H-Atome des einen mit den H- bzw. Cl-Atomen des anderen Moleküls zu einem Schmieröl-Molekül vereinigen. Es wäre auch denkbar, dass eine HCl-Abspaltung von einem Cl-Atom mit einem benachbarten H-Atom des gleichen Moleküls vorausgeht, der die Polymerisation der so entstandenen mehrfach ungesättigten Moleküle untereinander folgt. Dem widerspricht jedoch, was über den Einfluss der Doppelbindung auf den Charakter und seiner Lage im Molekül ausgeführt wurde, und die Tatsache, dass stets Schmieröle vom Molekulargewicht in der Grössenordnung der Summe von zwei Paraffin-Molekülen erhalten wurden. Dagegen spricht auch die Tatsache, dass durch Polymerisation von Olefinen Heissdampfsylinderoile, auf die diese Art der Schmierölsynthese im wesentlichen beschränkt ist, nur in sehr geringer Ausbeute hergestellt werden können. Die Verwendung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen geringeren Durchschnitts-Molekulargewichtes als Paraffin hat sich als unzweckmässig erwiesen, da nur äusserst geringe Ausbeuten bei grosser Verharzung und durchaus unbefriedigenden Eigenschaften der anfallenden Öle erzielt wurden. Daher wird diese Art der Schmieröl-Synthese wohl auf Paraffin als Ausgangsmaterial und die Herstellung von Heissdampfsylinderoil beschränkt bleiben.

Grosse Anforderungen werden neuerdings an das Kälteverhalten der Heissdampfsylinderoile gestellt. Der Stockpunkt von natürlichen wie synthetischen Ölen dieser Art ist eine Funktion des Paraffin-Gehaltes im Öl bzw. der Kondensation zu unterwerfenden Chlorparaffin. Bei den letzteren lässt er sich durch Entparaffinieren mit Propag oder Dichloräthan auf die geforderten Stockpunkt von -18 bis -20 senken. Das wesentlich einfachere Verfahren einer Anpassung der Bedingungen der Synthese an diese Forderungen ist jetzt als gelöst zu betrachten. Die Verfahrensänderung besteht darin, den Restparaffin-Gehalt im Chlorparaffin durch Höher-Chlorieren auf ein Mindestmass zu senken und dieses Chlorparaffin mit dem erhöhten Chlorgehalt unter im wesentlichen gleichbleibenden Bedingungen in Zylinderoil überzuführen. Das wird durch folgende Tabelle erläutert:

Maximus der HCl- Abspaltung und Höchsttemperatur bei der Kondens- ation	Spez.Gewicht d. Chlorparaffins bei 60°	Chlor- gehalt %	ZnCl ₂ %	Viskosi- tät bei E/99°	Stock- punkt °C
150-250°	0,940	24	2	8	-7
180-280°	0,980	28	2	20	-14
180-290°	0,980	28	0,5	10	-18

Die Ausbeute an niedrig stockenden Ölen beträgt 60 %. Das gleiche Öl kann durch Kondensation mit AlCl₃ und Terrana oder auch Terrana allein, jedoch nur mit 45 % Ausbeute hergestellt werden. Somit ist mit einfachsten Mitteln nicht nur eine Verbesserung der Ausbeuten, sondern auch die Herstellung eines Zylinderöles mit besseren Eigenschaften und verbilligten Gesteuerungskosten erzielt worden.

Alkylgruppen Olefine

Alkylgruppe	Strukturformel	Anteil %	g/g	Y/N
Propylen	$\text{HC}=\text{CH}_2$	7,5%	1,26	4,38 + 44
Isobutylen	$\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	43%	74,6	3,34 + 44
Butylen	$\text{HC}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$	27%	33,4	1,76 - 83
Isobutylen	$\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	2,5%	25,1	1,77 - 107
Hexylen	$\text{HC}(\text{CH}_2)_4=\text{CH}_2$	74%	43,8	1,84 + 73
Heptylen	$\text{HC}(\text{CH}_2)_5=\text{CH}_2$	63%	170	4,47 + 6
Octylen	$\text{HC}(\text{CH}_2)_6=\text{CH}_2$	43%	6,32	1,39 - 25
1,2-Heptylen	$\text{HC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	25%	34,4	2,91 + 99
1,4-Heptylen	$\text{HC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$	45%	5,6	1,42 + 44
Octylen	$\text{HC}(\text{CH}_2)_7=\text{CH}_2$	76%	38,7	3,56 + 114
Nonylen	$\text{HC}(\text{CH}_2)_8=\text{CH}_2$	23%	21,7	1,76 - 60
1,8-Pentadecylen	$\text{HC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8$	73%	8,27	1,65 + 98
Octadecylen	$\text{HC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7$	64%	16,78	1,94 + 125

Fraktion	Kohlenstoff → 100/1 mm Hg	Y J
C-C-C-C-C-C=C	70%	114
C-C-C-C-C=C	85%	98
C-C-C-C=C	74%	73
C-C-C=C	80%	6

Fraktion	Kohlenstoff → 150/1 mm Hg	Y J	699
C-C=C	43%	+44	4,34
C-C-C	27%	-83	1,76
C-C-C-C-C-C=C	85%	499	2,91
C-C-C-C=C-C-C	45%	+24	1,42
C-C=C	64%	+125	1,94
C-C=C-C	73%	+98	1,65