

B

Abt. KL - Cl./Fk.

Geheim

* x *

Synthetische Flug-Schmieröle aus Olefinen C_6 bis C_{18} .

von

H. Suida und J. Haura

aus

Chemische Berichte des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau
Mai 1942.

Aus den Arbeiten der I.G. und des Kohlenforschungsinstitutes
Mülheim über Schmierölbildung aus Olefinen bis C_8 geht hervor:

1) Der Charakter der Polymerisate wird durch die Lage der
Doppelbindung im Ausgangsolefin entscheidend beeinflusst. Die
Olefine mit endständiger Doppelbindung (-Typ) ergeben die
Öle mit den besten Eigenschaften. Je mehr die Doppelbindung
gegen die Molekülmitte rückt, desto ungünstiger werden die Eigen-
schaften der Polymerisate.

2) Eine analoge Gesetzmässigkeit ergibt sich bei Ketten-Isomeren.
Die günstigsten Ergebnisse liefern die unverzweigten Olefine.
Mit zunehmender Verzweigung der Kette gehen die Eigenschaften
zurück.

3) Mit zunehmender C-Zahl des Olefins wird die Viscositätstempe-
raturkurve des Öles flacher.

Da auswertbares Vergleichsmaterial nur bis C_8 vorliegt, bleibt
die Frage offen, wie sich Olefine mit längerer Kette verhalten.
Ferner müssen Stockpunkt und Alterungsbestandigkeit, auch die
Polymerisationsbedingungen mehr berücksichtigt werden. Die Eigen-
schaften des Produktes werden sogar durch den Grad der Verdünnung
und die Art der Verdünnungsmittel beeinflusst. Die vorliegende
Arbeit befasst sich mit dem Verhalten des Hexen-1, Dodecen-1,
Ceten-1, Octa-decen-1, ferner eines dehydrierten Handelsparaffins.
Um ein möglichst endständiges Olefin zu erhalten, mussten be-
stimmte Darstellungsverfahren eingehalten werden. Das Hexen wird
am besten durch Dehydratisierung des entsprechenden primären Al-
kohols über Kieselsäure bei 290° gewonnen. Für die Herstellung der
Olefine C_{12} - C_{18} eignet sich am besten ein Katalysator nach
Rf 583 564, hergestellt aus A-Kohle "Carbotox" mit Phosphorsäure.
Man geht bei diesen höheren Olefinen besser nicht vom primären
Alkohol aus, sondern von den entsprechenden Estern mit Palmitin-
säure und spaltet diese nicht über einen Kontakt, sondern ohne
Katalysator durch Destillation. Diese Esterspaltung erfolgt bei
tieferen Temperaturen und schonender als jegliche Kontaktspal-
tung. Auf diesem Wege werden allerdings niemals reine -Olefine
erhalten, sondern Gemische. Bis zu einem gewissen Grade können
diese Gemische durch Feinfraktionierung getrennt werden. Bei
den hochmolekularen Olefinen versagt diese Methode jedoch nicht
blos wegen der hohen Siedepunkte, sondern in erster Linie wegen
der sehr geringen Siedepunktunterschiede zwischen den nächst-
liegenden Isomeren. Es bleibt also nur übrig die schonendste
Spaltmethode - die Spaltung der Palmitate der Alkohole zu ver-
wenden und sich mit einem vorwiegend aus unverzweigten Olefin-1
bestehenden Produkt zu begnügen.

Experimentelle Daten über die Herstellung der einzelnen Olefine:

Hexen

Aus Hexanol-1 durch Wasserabspaltung im Kontaktrohr über Fieselgel 56-8 mm 290, Fraktionierung über Feinfraktionierkolonne nach Jantzen und Hilberath.
 $Kp/60 = 63,5^{\circ}$, $n_{D,20} = 1,3886$, $D_{20} = 0,6748$.

Dozecen

- 1) Spaltung von reinem Lauryl-Alkohol über A-Kohle Phosphorsäure Kontakt bei 350° und 200 Torr.
- 2) Spaltung von Palmitinsäureester durch Destillation bei 200 Torr und $160^{\circ} - 170^{\circ}$. Kennzahlen des Olefins:
 $Kp. = 39^{\circ}$ bei 11 Torr, $n_{D,20} = 1,4308$, $D_{20} = 0,7582$.

Ceten (Hexadecen)

- 1) Katalytische Wasserabspaltung des reinen Cetyl-Alkohols über A-Kohle Phosphorsäure bei 350° und 25 Torr Druck.
- 2) Destillation eines Palmitinsäureesters bei 18 Torr. Konstanten des endst ndigen Olefins etwa:
 $Kp. = 145 - 160^{\circ}$ bei 15 Torr, $n_{D,20} = 1,4411 - 1,4420$, $D_{20} = 0,781 - 0,784$.

Ootadecen

Ähnlich wie bei Ceten. Einheitliche Konstanten fehlen.

Feiner wurde ein

Handelsparaffin

Erstarrungspunkt (Chukow) $= 51^{\circ}$, Jodzahl $= 2,7$ über einen Kontakt von Caroxyl auf Bimsstein dehydriert. Optimale Bedingungen waren 535° und 15 Torr Druck.

Die Polymerisation der Olefine wurde unter starker Kühlung in 50 - 70 Stunden so durchgeführt, dass die Temperatur 20° niemals überschritt. Als Aktivator für das Aluminiumchlorid diente Tetra-chlorkohlenstoff. In einem Vergleichsfall wurde CCl_4 fortgelassen. In diesem Fall (Ceten) hatte das Polymerisat einen wesentlich höheren Siedepunkt. Nitrobenzol-3 setzt hemmt die Polymerisation Pyridin verhindert sie ganz. Allgemein gilt, dass höhere Temperaturen bei der Polymerisation den Umsatz verstärken und die Viskositäts-Temperaturkurve in geringen Ausmassen steiler machen. Die Verflüssiger verarbeiteten das entstandene Polymerisat in einer Form, die von der gewöhnlichen Aufarbeitung verschieden ist:

Die Nonpolymerisate wurden mit verdünnter Salzsäure gemischt, mit Wasser ausgewaschen, mit etwas CCl_4 verdünnt und mittels Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernung des CCl_4 bis 100 Torr Druck wurde bei 15 Torr Vakuum bis 200° Dampftemperatur abgetropft zur Entfernung von unverbrauchtem Olefin bzw. Gasöl. Der Rückstand war das Non-schmieröl. Dieses Produkt zerlegten S. u. H. in einem 3-stufigen Molekular-Verdampfer bei einem Vakuum von 10^{-3} Torr (gemessen mit Leo Leod), mit einer Geschwindigkeit von etwa einem Tropfen pro Sekunde in ein Rohkonzentrat und 3 Seitenstromdestillate. Die Heizung war so eingestellt, dass das Rohkonzentrat eine Viskosität von etwa $V_{50} = 20 - 25^{\circ}$ zeigte.

Durch Refination mit viel Bleiche nach 10-facher Verdünnung mit Petroläther kontrennd am Raffinate von $V_{50} = 18 - 22$ erhalten werden (Flug-Schmieröle).

Die aus Hexen-1, Heptecen-1, Hexadecen-1, Octadecen-1, aus einer Mischung Hexen-1 + Octadecen-1 im Verhältnis 1:1 und aus Olefin-gemisch (Paraffinhydrierung) erhaltenen raffinierten Flug-schmierölkonzentrate mit Viscositäten 13 bis $22 \frac{1}{50}$ zeigten durchwegs Flammpunkte von über 210° , keinen Hartasphalt, Stock-punkte von -13° bis -18° und einen Conradsonrest von 0,31 bis 0,65.

Die 13 aus Heptecen-1, Hexadecen-1 und Octadecen-1 zeigten Polhöhen von 1,42, 1,33, 1,34 bzw. Viscositätsindices von 122, 126, 126.

Das 11 aus Hexen-1 hatte eine Polhöhe von 2,01, Viscositätsindex 99,8, das Mischpolymerisat (Hexen/Octadecen) 1,75 bzw. 105, das 11 aus Olefin-gemisch 1,51 bzw. 117.

Man sieht deutlich, dass die -Olefine mit längerer Kette die besseren 11 liefern, dass Hochpolymerisate aus niedriger Mittel-werte zwischen den Mischungs-werten der Polymerisate aus den Komponenten, und dass Paraffin-gemische aus Paraffin keine so gut Hochwertigen 11 liefern als reine -Olefine.

Die zu erwähnen, nicht raffinierten Destillate, z.B. diejenigen von Charakter eines Winterastöles (Viscosität 5 bis $8 \frac{1}{50}$) zeigen noch wesentlich bessere Eigenschaften: bei genügend hohen Flammpunkten (250°) werden Polhöhen von etwa 1,3 bzw. Viscositäts-indices von 136 und Stockpunkte von -15° erreicht; die Conradson-werte liegen unter 0,05.

In beiden Fällen (Konzentrate und Destillate) lässt sich Doppelbindung in der Menge von 0,75 bis 1,1 % zeigen auf das jeweilige mittlere Molekulargewicht durch Wasserstoffanlagerung mit Pd auf H_2SO_4 nach Skita nachweisen. Diese Menge entspricht durchaus der erwarteten Restdoppelbindung in den Polymerisaten.

Die Wirkung dieser Restdoppelbindung ist aber bei den Destillaten und Konzentraten eine gänzlich verschiedene.

Während die unraffinierten Destillate mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 750 ungeachtet der vorhandenen Restdoppelbindung den strengsten Anforderungen der Alterungsbeständigkeit (British Air Ministry Test 18 Std. 200° Zunahme des Conradsonwertes unter 1 % abs. und der Viscosität unter 100 % rel.) genügen, zeigen die mit Hilfe der raffinierten (entharten) Konzentrate (mittleres Molekulargewicht etwa 950) eine nicht ausreichende Alterungsbeständigkeit.

Hydriert man jedoch ein solches Konzentrat nach Skita bis zum Verschwinden der Doppelbindung, so ändern sich die übrigen Eigenschaften zwar kaum, die Alterungsbeständigkeit dagegen wird hervorragend gut.

Das bloße Vorhandensein einer Restdoppelbindung ist also für sich noch nicht Ursache für gute oder mangelhafte Alterungsbeständigkeit.

Durchschrift

ebenso wenig gibt die Höhe des Conradstests einen Hinweis auf bessere oder schlechtere Alterungsbeständigkeit. Denn das Kon-
sultat änderte seinen Conradswert durch die Hydrierung nur
von etwa 0,5 % auf 0,3 %, also nicht größenordnungsgemäss;
trotzdem wurde die gleiche hohe Alterungsbeständigkeit erzielt
wie bei den 2 Stillisten mit einem Conradswert von unter 0,05 %.