

Darstellung hochviskoser Schmieröle.

Stand der Versuchsarbeiten in den Hochdruckversuchen

In der letzten Zeit wurde hauptsächlich an folgenden Verfahren zur Gewinnung hochmolekularer Schmieröle gearbeitet:

- 1.) Aufarbeitung von deutschen Rohölen mit Lösungsmitteln, besonders mit Propan, wobei die im Rohöl vorhandenen Schmierölanteile erhalten bleiben.
- 2.) Synthetische Verfahren.
 - a) Schmierölherstellung unter Verwendung von Paraffin oder paraffinischen Kohlenwasserstoffen.
 - b) Schmierölherstellung aus Äthylenhomologen, bes. Propylen.
 - c) Schmierölherstellung aus olefinischen Kohlenwasserstoffen, die aus Wassergas mit Eisenkontakt nach dem Casuzwülzverfahren gewonnen werden.

Im Folgenden wird kurz über das schon bekanntere Propanverfahren und die Schmierölsynthesen aus Paraffin und Propylen berichtet, um dann ausführlicher auf die neuen Möglichkeiten der Schmierölgewinnung aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen des Casuzwülzverfahrens einzugehen.

1.) Aufarbeitung von deutschen Rohölen nach dem Propan-Verfahren.

Die meist von Benzol und den leichteren Gasölanteilen befreiten Rohöle werden nach dem Propanverfahren entschwefelt und gegebenenfalls entharzt, dann entparaffiniert und anschließend

mit einem Trennungsmittel, wie Phenol, raffiniert. Entasphaltierung und Raffination können statt nacheinander auch in einer Stufe durchgeführt werden.

Gegenüber der bisher üblichen Gewinnung von Schmierölen durch Vakuumdestillation besteht der Vorteil der Entasphaltierung und Entarzung mit Propan darin, dass keinerlei Wärmebehandlung des Oles stattfindet, sodass die im Öl enthaltenen hochmolekularen Anteile erhalten bleiben. Durch selektive Lösung in Propan werden die wasserstoffreichen Zylinderöle von den Asphalten und Paraffinen getrennt. Je viskoser und wasserstoffreicher die hochmolekularen Anteile eines Rohöles sind, desto besserer Zylinderöl lässt sich aus ihm gewinnen. Eine Verbesserung des im Rohöl vorgebildeten Schmieröles ist mittels der katalytischen Druckhydrierung möglich. Um dabei die Spaltung möglichst weit zurückzudrängen, arbeitet man mit stark hydrierenden Katalysatoren bei möglichst hohem Wasserstoffdruck.

Bei Temperaturen unter 0° und bei geringerer Verdünnung ist die Löslichkeit des Propanes für Paraffin so viel geringer als für Behmieröl, dass sich an die Entasphaltierung mit Propan in einfacher Weise die Entparaffinierung des Oles anschließen lässt. Häufig ist es auch zweckmäßig, die anschließende Raffination des Behmieröles mit Phenol, Kronol oder dergl. in Propanlösung durchzuführen.

Eine Anlage zur Gewinnung hochwertiger Schmieröle aus 100 000 t Nienhagener Rohöl nach dem Propanverfahren ist bei der Wirterschall A.G. in Lützkendorf im Bau. Die Entasphaltierungsstufe soll bei der Herab für Topdruckstand aus 100 000 t Nienhagener Rohöl angewandt werden.

Zur Herstellung von Autoölen genügen Zylinderöle mit Viskositätsindex 90, während die Zylinderöle für Flugmotorenölgewinnung besser aufraffiniert werden müssen und einen Viskositätsindex von mindestens 100 und eines Couradson-Carbon von 0, und darunter haben sollen.

Zylinderöl für Autoherstellung läßt sich aus dem Nieuhagener Rohöl der Sintorahall A.G. in einer Ausbeute von etwa 12 % auf Rohöl bezogen gewinnen und hat folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht/15°	0,912
Viskosität °K/30°	52,0
°F/99°	3,5
Viskositätsindex	90.

Aus dem Nieuhagener Rohöl der Merag kann ein ähnliches Zylinderöl mit 10-11 % Ausbeute, bezogen auf Rohöl, hergestellt werden, dessen Viskosität etwas geringer ist und bei über 100°/99° liegt. Zum Vergleich sei erwähnt, dass die derzeitige Glauferbeitung der Merag unter Anwendung des Cowbrough Destillations-Vorfahrens und anschließender Extraktion mit Kurfrol 0-9 % Zylinderöl mit Viskositätsindex 70 liefert.

Aus Reitbrooköl kann ein entsprechendes Zylinderöl mit Viskositätsindex 90 in einer Ausbeute von rd. 15 % erhalten werden. Diese Zahl ist jedoch noch nicht ganz sicher, da erst ein Versuch vorliegt.

Bei Herstellung von Zylinderöl für die Flugmotorenherstellung erniedrigt sich die Ausbeute für Nieuhagener Öl auf etwa 3,5 %, ein Wert, der sich u.U. um einiges erhöht, wenn statt der einfachen Phenol-Raffination eine solche in Tropfblase durchgeführt wird.

Reifbrooköl liefert auf Grund eines Raffinationsversuches mit Phenol-Propan (Anonol) etwa die gleiche Menge Zylinderöl, das seinen physikalischen Daten nach als Mischkomponente für die Herstellung von Flugmotoröl geeignet sein dürfte. Dieses Öl ist jedoch noch nicht in grossem Massstab isoliert und noch nicht motorisch geprüft.

Da man zur Gewinnung eines Flugmotoröles dem Zylinderöl etwa 20 % Raschinöl aus dem gleichen Rohöl zusetzen kann, sind durch Aufarbeitung nach dem Propanverfahren aus je 100.000 t deutchem Rohöl von Nienhagen oder Reifbrook etwa 4500 t Flugmotoröl von der Qualität der heute benutzten Motoringole gewinnbar.

2.) Synthetische Verfahren.

a) Bohrerölherstellung unter Verwendung von Paraffin oder paraffinischen Kohlenwasserstoffen.

Außer durch Cracken von Paraffin und anschließende Kondensation gelangt man durch Chlorieren von Paraffin und anschließende Säure-Abspaltung zu hochwertigen Zylinderölen, die praktisch die gleichen Eigenschaften haben wie die - demnachst technisch hergestellten - Öle aus gekracktem Paraffin; nur der Kokstest liegt bei den durch Chlorierung gewonnenen Ölen etwas höher. Technisch wird die Bohrerölsynthese mittels Chlorierung und Kondensation mit Naphthalin bei der Herstellung des Stockpunteverbesserers Paraffin schon seit vielen Jahren durchgeführt. Auch die Kondensation des chlorierten Paraffins mit Tetralin, Dekalin, naphthenischen Kohlenwasserstoffen etc. führt zu brauchbaren Zylinderölen.

Ein anderer Weg, aus festem Paraffin oder auch aus flüssigen paraffinischen Kohlenwasserstoffen hochviskose Öle zu gewinnen, ist die Voltolierung dieser Kohlenwasserstoffe. Seit Ende 1937 wurden hier in einer halbertechnischen Anlage mit einer 100 KVA-Hochfrequenz-Apparat verschiedene Versuche durchgeführt. Aus Hart- und weichparaffinen, Petrolatum und Paraffingatsch, aus Fett- und Mineralölen wurden hochviskose Öle mit ca. $30^{\circ}\text{E}/29^{\circ}\text{C}$ und noch weit darüber hergestellt. Die besten, wasserstoffreichsten Voltolöle (rd. 16 g H auf 100 g O) liefert festes Paraffin.

Die Voltole zeichnen sich ausser durch ihre hohe Viskosität durch guten Viskositätsindex (etwa 130) aus. Sie besitzen stockpunktniedrigende Eigenschaften und verbessern schon in kleinen Mengen Oxydations- und Schludgehalt der Öle, denen sie zugemischt werden.

Ein gutes Autoöl von $2,3^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 90 erhält man s.B., wenn man einen

Gasmotorenöl von $1,9^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 70
 $1,5^{\circ}\text{E}/30^{\circ}\text{C}$

nur 9% Voltol von $30^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 130 zusetzt.

Ein gutes Flugmotorenöl

von etwa $3,3^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 115 gewinnt man durch Mischen von s.B.

86% Gargoyle A mit $2,08^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 90
mit 14% Paraffinoltol m.ca. $50^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 130

Voltolgemische wurden als Autoöl, als Flugmotorenöl und auch als Getriebeöl motorischen Prüfungen unterworfen. Sie ergaben s.B. gleiche, z.T. bessere Brauchbarkeit hinsichtlich Ölverbrauch und Alterungsneigung als die handelsüblichen Vergleichs-

Öle Stanavo 100 und Rotring, insbesondere waren die Kolbenschäfte nach manchen Versuchen sauberer als bei anderen Ölen,

Eine Gegenüberstellung von Frischöl und gebrauchtem Öl nach einem 10-Stunden-Lauf im Einzylinder-Flugmotor und nach einem 50-Stunden-Lauf im Junkers-Doppelkolben-Zweitakt-Dieselmotor zeigt, dass die Öle fast unverändert blieben:

Versuchsdauer	Einzylinder-Flugmotor		Junkers Doppelkolben-Zweitakt-Dieselmotor	
	10 Std.		50 Std.	
	Frischöl	Gebrauchtes Öl	Frischöl	Gebrauchtes Öl
spez. Gewicht/20°C	0,892	0,892	0,912	0,912
Viskosität $^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$	3,2	3,1	2,68	2,75
$^{\circ}\text{E}/38^{\circ}\text{C}$	32,5	31,2	25,7	26,9
Viskositätsindex	115	111	-	-
Kokkost	0,37	0,88	0,8	1,2
Flashpunkt $^{\circ}\text{C}$	228	226	220	214

b) Schmieröl-Herstellung aus Äthylenhomologen, bez. Propylen.

Die Olefine niedrigen Kohlenstoffgehaltes, außer Äthylen, insbesondere die C_3 - C_5 -Olefine, lieferten bisher bei der Polymerisation mit Friedel-Crafts'schen Katalysatoren wie AlCl_3 bzw. BF_3 Schmieröle von einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400-500 und einem Viskositätsindex von 0-50. Nur reines Äthylen bildet, wie die Versuche von Dr. Zorn gezeigt haben, insofern eine Ausnahme, die der Viskositätsindex bei Äthylen-Schmierölen auf ca. 110 steigt.

Es hat sich gezeigt, dass man durch Zusatz von 1-2% Polystyrol, in dem bei dem Prozess verwendeten Lösungsmitteln dispergiert, bei sämtlichen Schmierölsynthesen aus C_3 und höheren Olefinen eine wesentliche Verbesserung des Viskositätsindex erreicht, wobei während der Polymerisation des Olefins eine weitgehende Alkylierung des Polystyrols erfolgt. Der V.I. erhöht sich bei C_3 - C_6 -Olefinen von ca. 30-50 auf 100-115. Diese Verbesserung, die durch Verwendung von 1-2% Polystyrol bei der Synthese erreicht wird, ist wesentlich höher, als wenn man nachträglich 1-2% Oppanol No.6 bzw. Polyalkylstyrol zusetzt.

	Propylen-Schmieröl	Propylen-Schmieröl +1% Oppanol No.6	Propylen-Schmieröl +2% Oppanol No.6	Propylen-Schmieröl mit 1% Polystyrol polymerisiert	Propylen-Schmieröl mit 2% Polystyrol polymerisiert
Viskosität $0_{10}/99^{\circ}C$	2,24	2,77	3,45	3,34	3,45
$0_{2}/98^{\circ}C$	32,9	40,8	59,6	43,4	35,0
Viskositätsindex	30	72	78	100	117

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, bei der Synthese bei Verwendung von BF_3 als Katalysator chlorhaltige Lösungsmittel (bes. Äthylenchlorid), bei Verwendung von $AlCl_3$ als Katalysator Schwefelkohlenstoff (oder auch Äthylenchlorid) zu verwenden. Ein Vergleich von unter Polystyrolzusatz gewonnenem Propylenschmieröl mit Äthylenschmieröl zeigt deren weitgehende Ähnlichkeit:

	Propylen-Schmieröl mit 1% Polystyrol	Athylen-Schmieröl
Viskosität $^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$	3,34	3,96
$^{\circ}\text{E}/30^{\circ}\text{C}$	43,4	47,2
spez. Gewicht	0,842	0,854
Flammpunkt $^{\circ}\text{C}$	180	105
Koktost	über 0,1	0,1
Stoßpunkt $^{\circ}\text{C}$	-27	-25
Trübungspunkt	keine Trübung bis $2-35^{\circ}\text{C}$	keine Trübung

1) Durch Mischen von ca. 40 % Propylenschmieröl und 60 %
Autoöl erhält man Flugzeugmotorenöle mit folgenden Eigenschaften:

	I	II	III
	40% Propylen- schmieröl + 60% Gargoyle A (V.I. ca. 80)	40% Propylen- schmieröl + 60% Autoöl u. polymerisiertem Synthesöl (mit 0,1%)	Zum Vergleich Rotring (von Vacuum Oil)
Spez. Gewicht	0,886	0,863	0,802
Viskosität $^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$	3,6	3,5	2,98
$^{\circ}\text{E}/50^{\circ}\text{C}$	25,2	21,3	17,4
$^{\circ}\text{E}/30^{\circ}\text{C}$	51,3	40,5	35,61
Viskositätsindex	98	111	96
Flammpunkt $^{\circ}\text{C}$	225	225	262
Conradson Test %	0,25	0,22	0,20

Mit Öl I sind Motorversuche gemacht; mit Öl II sind solche
in Vorbereitung. Öl I wurde mehrmals unter verschärften Bedingungen
im Einsylinder-~~Wank~~-Motor im Vergleich zu Athylenschmieröl und Rot-
ringöl der Deutschen Vacuum Öl A.G. gefahren worden. Die Laufzeiten
der Öle waren folgender:

1) Herstellung s. S. 10

	Laufzeit:
Rotring	0 Stunden
Äthylen-Mischöl (mit Gargoyle A)	12 Stunden
Propylen-Mischöl " " "	12 Stunden

Durch Zusatz von ca. 0,02 % Butyl-Inhibitor special konnte die Laufzeit der Äthylen-Mischöle auf 30-60 Stunden gesteigert werden. Versuche mit Propylen-Mischölen mit diesem Zusatz sind noch im Gange.

n) Schmierölherstellung aus olefinischen Kohlenwasserstoffen, die aus Wassergas mit Eisenkontakt nach dem Gaswäscherverfahren gewonnen werden.

Wenn bisher Paraffin und Äthylen die Basis zur Erzeugung von hochviskosen synthetischen Schmierölen bildeten, so kommt als neue Rohstoffgrundlage auf Grund eingehender Versuche die synthetische Erzeugung olefinischer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas mit Eisenkontakt nach dem Gaswäscherverfahren hinzu.

Das dabei anfallende Produkt enthält etwa:

8 % Äthylen
9 % Propylen
8 % Butylen.

Der flüssige zwischen 30°C und 350°C siedende Anteil enthält 70-80 % Olefine.

Geeignet zur Schmierölsynthese sind von diesen Produkten Äthylen, Propylen und die flüssigen, etwa 15 % des Gesamtanfalls betragenden Fraktionen von 150-350°C.

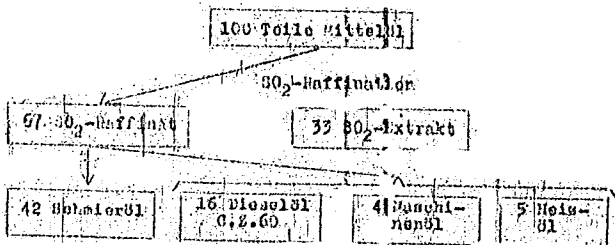
1) Aus Äthylbenzol kann nach bekannten Verfahren entweder Flugzeugmotoröl oder ein viskoses Öl von $60^{\circ}\text{E}/100^{\circ}\text{C}$ hergestellt werden, wie es zur Zeit in Leuna aus Stollen von Flugzeugmotoröl fabriziert wird, wobei 50 % Äthylbenzol mit 50 % Äthylbenzol gemischt werden. Es sind noch keine Versuche durchgeführt, hierzu das bei der Synthese anfallende Äthylbenzol zu benutzen; es besteht jedoch kein Grund, anzunehmen, dass dies nicht möglich wäre.

2) Aus Propylen können, wie in vorigem Abschnitt beschrieben wurde, durch Zusatz von Polystyrol Propylenschmieröle hergestellt werden, die wie das Äthylbenzolöl auch Stollen von Flugzeugmotoröl geeignet sind.

3) Aus dem flüssigen Anfall. Im Gegensatz zu Paraffin, das bei unter erheblichem Substanzverlust gekrückt werden kann, lassen sich die Mittelölfraktionen nach vorangegangener Raffination mit Lapis und schwefeliger Säure unmittelbar zur Schmierölsynthese verwenden.

Die Raffination mit SO_2 bewirkt die Entfernung derjenigen Anteile, die auf die Qualität (Vl.) einen verschlechternden Einfluss haben. Der SO_2 -Extrakt, der 33 % (44) Mittelölfraktion beträgt, kann mittels Spalt- oder Hydrierverfahren in ein gutes Paraffin verwandelt werden.

Fließschema der Mittelölvorarbeitung



Aus dem CO_2 -Reffinat lassen sich durch Polymerisation mit AlO_1 folgende Schmieröle herstellen:

65 % Automotoröls ¹⁾	Spez. Gewicht	0,860
	Viskosität $\frac{0}{2/99^{\circ}C}$	1,93
	$\frac{0}{2/50^{\circ}C}$	7,5
	$\frac{0}{2/30^{\circ}C}$	12,6
	Viskositätsindex	103

Durch Toppen erhält man aus 100 Teilen des obigen Automotoröls neben 30 Teilen Spindelöl

70 Teile Flugzeugmotoröls	Spez. Gewicht	0,863
	Viskosität $\frac{0}{2/99^{\circ}C}$	3,2
	$\frac{0}{2/50^{\circ}C}$	18
	$\frac{0}{2/30^{\circ}C}$	33
	Viskositätsindex	114
	Conradson Test	0,28

Durch weiteren Toppen erhält man aus 100 Teilen Automotoröl neben 50 Teilen Spindelöl und leichtem Autöl

50 Teile Kolbenkompressordöls	Spez. Gewicht	0,868
	Viskosität $\frac{0}{2/100^{\circ}C}$	4,1
	Flammpunkt $^{\circ}C$	323
	Spez. Gewicht	0,868

Diese Schmieröle aus der Mittelfraktion sind bis jetzt in Kiloverbuchen im Laboratorium hergestellt worden. Motorversuche liegen noch nicht vor. Größere Mengen für Motorversuche werden in einigen Wochen hergestellt sein.

1) Voraussichtlich lassen sich aus der Fraktion von 140-180 $^{\circ}C$, die ca. 12 % des Gesamtansfalls beträgt, noch weitere 6 % Autöl mit einem V.I. von ca. 100 gewinnen. Gesamtautoölabgabe wäre (daran 12 1/2 % des Gesamtansfalls).

