



AUSGEGEBEN AM
24. JANUAR 1936

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 624 583

KLASSE 23c, GRUPPE-I

23c-27.30

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 2. Januar 1936

Standard Oil Company in Whiting, Indiana, V. St. A.

Verfahren zur Herstellung von Schmierölen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 12. März 1930 ab

Die Priorität der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 15. März 1929
ist in Anspruch genommen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölen durch Spalten paraffinhaltiger Kohlenwasserstoffe und Polymerisieren der Spaltprodukte in Gegenwart eines Polymerisierungsmittels.

Es ist bereits bekannt, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche durch Spalten von paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffen erhalten wurden, zu Schmierölen zu polymerisieren.

Die Erfindung besteht gegenüber dem bekannten Verfahren in der Anwendung der Spaltung und Polymerisierung auf einen besonderen Ausgangsstoff, nämlich einen solchen, der ganz oder zum überwiegenden Teil aus bei gewöhnlicher Temperatur festen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht, und das Verfahren gemäß der Erfindung schafft einen wesentlichen technischen Fortschritt dadurch, daß es zu einem Schmierölerzeugnis führt, das neben einem niederen Stockpunkt eine geringe Veränderung der Viscosität bei Temperaturänderungen aufweist. Die Polymerisierung erfolgt vorzugsweise mit Hilfe eines Metallhalogenids, beispielsweise Aluminiumchlorid. Diese Ausgangsstoffe sind, wie jetzt bekannt ist, im wesentlichen aus gesättigten, hochmolekularen, aliphatischen Paraffinkohlenwasserstoffen zusammengesetzt. Dieses Ausgangsmaterial kann zweckmäßig

Paraffin sein, das im pennsylvanischen und 30
midkontinentalen Rohpetroleum vorkommt,
oder ein anderes wachs- oder paraffinartiges
Gut, beispielsweise Vaseline, Abfallparaffin,
Ozokerit oder andere wachsartige Kohlen-
wasserstoffe. 35

Bei der Herstellung der verbesserten Schmieröle gemäß der Erfindung wird zuerst das hochsiedende paraffinische Kohlenwasserstoffmaterial gespalten, um die gewünschte Art von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu erhalten, die für die beabsichtigte Reaktion mit Aluminiumchlorid geeignet ist. Der Spaltungsvorgang wird vorzugsweise unter niedrigerem Druck, im wesentlichen in der Dampfphase, ausgeführt, zweckmäßig bei einer Temperatur zwischen 400 bis 595° und bei Drücken unter 7 Atm. Es können jedoch höhere Drücke angewendet werden. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, die günstigsten Verhältnisse für die Spaltung vorher zu ermitteln und festzulegen, um eine Maximalausbeute an gewünschten Erzeugnissen bei einem gegebenen Ausgangsmaterial zu erzielen, da Veränderungen der Temperatur und des Druckes die Ausbeute wesentlich beeinflussen können. 50 55

Das durch eine derartige Spaltung erhaltene Destillat kann redestilliert werden, um

No
abstract

eine Fraktion zu erhalten, die im wesentlichen frei von wachsartigen Stoffen ist. Es hat sich nämlich gezeigt, daß, wenn der Endpunkt einer solchen Fraktion erheblich über 260° liegt, die aus diesem Material gemäß der Erfindung hergestellten Schmieröle eine geringe Kältebeständigkeit zeigen. Wenn ein Destillat mit einem Endpunkt von etwa 260° gemäß der Erfindung zu Schmieröl polymerisiert wird, so enthält dieses Öl keine in Erscheinung tretenden paraffinwachsartigen Bestandteile. Bei der Destillation des polymerisierten Öles besitzen dann sowohl die leichte Fraktion als auch der hochviscose Rückstand eine hohe Kältebeständigkeit. Gewünschenerfalls kann das durch die Spaltung erhaltene Destillat in verschiedene Anteile fraktioniert werden, die getrennt zu Erzeugnissen polymerisiert werden können, die größere Mengen von leichteren oder schwereren Schmierölen je nach der Art der verwendeten gespaltenen Fraktion enthalten.

Beim Polymerisieren der gespaltenen Fraktionen können zweckmäßig 0,5 bis 4% wasserfreies Aluminiumchlorid verwendet werden, doch können auch vorzügliche Ergebnisse mit größeren und gelegentlich auch mit kleineren Mengen von Aluminiumchlorid erzielt werden. Es wird außerdem günstig sein, die Polymerisierung bei einer Temperatur zwischen etwa 38 bis etwa 120° durchzuführen; bei niedrigeren Temperaturen ist eine längere Behandlungsdauer notwendig, und es entsteht eine höhere Ausbeute an viscoseren Erzeugnissen. Während der Polymerisierung wird das Gemisch sorgfältig gerührt. Beträchtliche Ausbeuten erhält man bei 3- oder 4stündiger Behandlung bei Temperaturen von etwa 80° und darüber; es wird jedoch bevorzugt, die Reaktionszeit auf 15 bis 20 Stunden, ja selbst 50 Stunden zu verlängern und bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten, damit eine Maximalausbeute an Schmieröl erzeugt wird.

Nach der Polymerisierung ist es notwendig, den Teer- oder Aluminiumchloridschlamm vom Öl zu trennen. Der größte Teil des Teeres setzt sich beim Stehen ab und kann abgezogen werden, wobei ein braunes Öl zurückbleibt, das suspendierte Teerteilchen enthält. Um Öle von bester Farbe und mit möglichst wenig Kohle, bestimmt nach Conradson, zu erhalten, ist es zweckmäßig, den suspendierten Teer auf dem Öl zu entfernen. Dies kann zweckmäßig durch Filtern mit einer kleinen Menge von Adsorptionsmitteln, z. B. Filterton, erfolgen oder durch verlängertes Absetzenlassen, beispielsweise 48 Stunden lang bei 38°. Darauf kann das Öl mit einer Alkalilösung, z. B. mit 5- bis 10%iger Ätznatronlösung, gewaschen werden, wenn eine

Neutralisierung erforderlich ist. Dann wird das Öl mit Dampf- und unmittelbarer Beheizung oder im Vakuum destilliert, um die Leichtöle und das Benzin heranzuschaffen, wobei ein Schmierölrückstand verbleibt, der durch Destillation auf Schmierölfractionen mit der gewünschten Viscosität aufgearbeitet werden kann.

Beispiel

Ein paraffinartiges Erzeugnis, wie Weichparaffin oder bei etwa 43 bis 49° schmelzendes Schwitzöl midkontinentaler Herkunft mit etwa 85% wachsartigen und 15% öligen Bestandteilen, wird verdampft; die erhitzten Dämpfe werden bei atmosphärischem Druck auf eine Temperatur zwischen etwa 480 bis 525° erhitzt, um sie zu spalten. Nach dem Spalten werden die Dämpfe von Teer getrennt und fraktioniert kondensiert, so daß man ein Destillat erhält, das einen Endsiedepunkt von etwa 260° besitzt. Das höher siedende Kondensat wird in den Kreislauf zurückgeführt und mit einem Rohstoff gespalten. Dabei wird zweckmäßig so gearbeitet, daß etwa 10 bis 25% Destillat auf den Durchgang entstehen. Während dieses Spaltvorganges werden 28 Gewichtsprozent Gas, 5 Gewichtsprozent Teer und 67 Gewichtsprozent Destillat erzeugt.

Dem Destillat werden etwa 1 bis 3% wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt, und die Masse wird 18 Stunden lang unter sorgfältigem Rühren auf einer Temperatur von etwa 100° gehalten. Dann wird das Rühren eingestellt und der Teer, der etwa 7 bis 10% des Ausgangsmaterials ausmacht, zum Absetzen gebracht und entfernt. Das verbleibende Öl wird mit Dampf destilliert. Es entstehen etwa 10% Leichtdestillat, etwa 80% Öl mit einer Viscosität von 90 Saybold bei 99° und etwa 10% Teer. Die schwere Fraktion hat, nach dem Filtern durch eine kleine Menge Ton zwecks Erzielung der gewünschten Farbe, etwa folgende Eigenschaften:

D.	0,8628	
Flammpunkt	260°	
Stockpunkt	— 30°	
Viscosität bei 99°	90 Saybold	110
Viscosität bei 38°	850 bis	
	900 Saybold	
Conradsonkohle	0,13 %	
Farbe	2 N. P. A.	115
	(National Petroleum Association).	

Selbstverständlich können anders gearbeitete Schmieröle durch entsprechende Führung der Polymerisation erzielt werden. Beispielsweise können 10% Leichtdestillate, 27,6% Öl von einer Viscosität zwischen 95 und 105 Saybold bei 38° und 3,3% Öl von einer Viscosität

zwischen 250 und 275 Saybold bei 38° durch die Destillation abgenommen und ein Rückstand zurückgelassen werden, der aus 49% Öl von einer Viscosität von 190 Saybold bei 99° besteht. Dieser Rückstand hat nach der Filtrierung mit Ton folgende Eigenschaften:

	D.	0,8708
	Flammpunkt	etwa 325°
	Stockpunkt	etwa -20°
10	Viscosität bei 99°	190 Saybold
	Viscosität bei 38°	3000 Saybold
	Conradsonkohle	0,33%
	Farbe	4 N. P. A.

15 Die Ausbeuten an derartigen Schmierölen betragen, berechnet auf das Ausgangsmaterial, 48,6% von 90 Viscosität und 28% von 190 Viscosität, beide Viscositäten bei 99°.

Der Aluminiumchloridschlamm kann für frisches, zu polymerisierendes Gut wiederverwendet werden, um die gewünschte Umsetzung vollständig oder zum Teil herbeizuführen. Das Spaltdestillat kann dabei zuerst der Einwirkung von Schlamm aus einer früheren Behandlungsstufe ausgesetzt werden und später der Einwirkung von frischem, wasserfreiem Aluminiumchlorid. Der Schlamm aus dieser letzten Stufe kann dann wieder zur Behandlung von frischem Destillat dienen.

30 Die Öle, die gemäß der Erfindung erzeugt werden, besitzen bemerkenswerte Eigenschaften, die sie von bekannten Schmierölen unterscheiden. So können Öle erzeugt werden, die einen wesentlich besseren Viscositätstemperaturkoeffizienten aufweisen als pennsylvanische Schmieröle, und zwar mit bemerkenswerter Kältebeständigkeit und mit weniger Conradsonkohle.

Wie oben gezeigt wurde, besitzen manche der neuen gemäß der Erfindung erhaltenen Öle einen niedrigeren Viscositätstemperaturkoeffizienten als pennsylvanische Schmieröle. Dabei ist zu verstehen, daß Öle verschiedener Viscositäten erzielt werden können, die einen Viscositätstemperaturkoeffizienten aufweisen, der kleiner als der eines pennsylvanischen Öles ähnlicher Viscosität ist. Derartige Feststellungen kann man machen, wenn man die Änderung der Saybold-Viscositäten verschiedener, nach der Erfindung hergestellter Öle zwischen beliebig herausgegriffenen Temperaturen, beispielsweise 38 und 99°, mit den Viscositätsveränderungen eines Pennsylvaniaschmieröles vergleicht, das bei der niedrigen der beiden gewählten Temperaturen die gleiche Viscosität besitzt. So ist beispielsweise der Viscositätstemperaturkoeffizient eines aus einem midkontinentalen, etwa 15 bis 25% Öl enthaltenden Waxes als Ausgangsmaterial hergestellten Schmieröles genau der gleiche wie der eines entsprechenden Pennsylvaniaschmieröles.

Wenn das Ausgangsmaterial aber erfindungsgemäß größere Mengen an wachsartigen Stoffen enthält, ist der Viscositätstemperaturkoeffizient des fertigen Schmieröles geringer als der eines entsprechenden Pennsylvaniaschmieröles. Verwendet man ganz reines Wachs als Ausgangsmaterial, so wird der Koeffizient noch besser. Arbeitet man mit einem Ausgangsmaterial, das noch mehr aliphatische Paraffinkohlenwasserstoffe als midkontinentales Öl enthält, so macht sich der Ölgehalt des Ausgangswaxes nicht so geltend.

Die Erfindung ist nicht auf die Herstellung von Ölen beschränkt, die einen besseren Viscositätstemperaturkoeffizienten als pennsylvanische Öle besitzen; sie betrifft vielmehr auch die Herstellung von Ölen mit anderen wertvollen Eigenschaften, deren Viscositätstemperaturkoeffizient gleich oder schlechter als der des pennsylvanischen Öles ist. So kann man beispielsweise beim Arbeiten gemäß der Erfindung Öle herstellen, deren Viscositätstemperaturkoeffizient niedriger ist als der eines Schmieröles midkontinentaler Herkunft und die gleichzeitig eine bessere Kältebeständigkeit als ein aus kalifornischem Ausgangsmaterial hergestelltes Schmieröl gleicher Viscosität bei 38° mit üblichem Wachsgehalt besitzt.

Eine wichtige Eigenschaft der nach der Erfindung hergestellten Öle, gleichgültig, ob sie einen besseren oder schlechteren Viscositätstemperaturkoeffizienten als pennsylvanisches Öl besitzen, ist ihr niedriger Stockpunkt. Diese Eigenschaft der nach der Erfindung hergestellten Öle kann man durch folgende Gleichung definieren:

$$S \leq 37,2 \log v_{100} - 134,$$

in der S der Stockpunkt bei Grad Fahrenheit und v_{100} die Viscosität in Sekunden Saybold bei 38° bedeutet.

Außer diesen Eigenschaften besitzen die gemäß der Erfindung hergestellten Schmieröle einen sehr niedrigen Kohlegehalt, bestimmt nach Conradson, eine sehr gute Farbe und außerordentlich hohe Flammpunkte. So haben beispielsweise aus einem Ausgangsmaterial mit 85% und mehr Wachs gemäß der Erfindung hergestellte Schmieröle wesentlich höhere Flammpunkte als pennsylvanische Schmieröle von ähnlicher Viscosität bei normalen Temperaturen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Schmierölen durch Spalten von paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffen und Polymerisieren der Spaltprodukte in Gegenwart eines Polymerisierungsmittels, da-

durch gekennzeichnet, daß der Ausgangs-
stoff ganz oder zum überwiegenden Teil
aus bei gewöhnlicher Temperatur festen,
aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht.

5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß als Polymerisierungsmittel ein Metallhalogenid, insbesondere
Aluminiumchlorid, dient.

10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Spalten

in der Dampfphase zwischen 400 und
600° und bei atmosphärischem oder Niederdruck (vorzugsweise unter 7 Atm.)
stattfindet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, 15
dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltprodukte vor der Polymerisierung fraktioniert werden, um ein Destillat zu erhalten, das im wesentlichen frei von Kohlenwasserstoffwachsen ist. 20