

Schmierölartige Kohlenwasserstoffe aus Produkten eines Pech-Hochdruckhydrierwerkes

Von Dr. RANDOLPH RIEMSCHNEIDER, Berlin

Bei der katalytischen Hydrierung von Teer und Teerödestillaten bei 700 at und 500° C entsteht »synthetisches Erdöl«, dessen Zerlegung jedoch keine Fraktion liefert, die der Schmierölfraktion der natürlichen Erdöle entspricht. Um jedoch die zum Betrieb eines Hydrierwerkes benötigte Schmierölmenge möglichst in eigener Fabrikation herzustellen, wurde versucht, von Produkten bzw. Nebenprodukten eines Pech-Hochdruckhydrierwerkes zu schmierölartigen Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Die erhaltenen Öle wiesen gute Schmieröleigenschaften auf, lediglich der Flammpunkt lag verhältnismäßig niedrig¹⁾

Wahl der Ausgangsstoffe

Um eine Auswahl unter den zur Verfügung stehenden Ausgangsstoffen treffen sowie die Art ihrer Anwendung für die beabsichtigten Versuche festlegen zu können, gingen wir von den Vorstellungen, die man sich heute über die Konstitution von Kohlenwasserstoffen mit Schmieröleigenschaften macht, und den Erfahrungen aus, die bei der Herstellung von Schmierölen gewonnen worden sind. Wenn auch die Konstitution von Schmierölen noch ungeklärt ist, dürfen wir doch annehmen, daß Schmieröleigenschaften und Schmierfilmbildung der Mineralöle an die Kombination ringförmiger Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten gebunden sind. Auf Grund dieser Anschauungen und anderer Überlegungen wurde von den beiden Möglichkeiten, die grundsätzlich zur Herstellung von schmierölartigen Kohlenwasserstoffen zur Verfügung stehen, der Weg der Synthese beschritten. Denn der Abbau höhermolekularer Verbindungen — wie beispielsweise die Druckhydrierung der Kohle (Pier) — liefert keine hochmolekularen Schmieröle (Heißdampfzylinderöle usw.), so beachtlich die durch Druckhydrierung (etwa aus Schwelteerprodukten) gewonnenen Schmieröle auch sein mögen.

Was wir suchen, sind naphthenartige Kohlenwasserstoffe mit langen Seitenketten. Das Bergius-I.-G.-Verfahren²⁾ einerseits liefert für unsere Aufgabe im günstigsten Falle Naphthene mit kurzen C₄-Seitenketten, die ihre Entstehung der Aufspaltung weiterer Ringsysteme verdanken (nach dem Schema: Naphtalin → Dekahydronaphtalin → Butylbenzol). Im Fischer-Ruhrchemie-Verfahren³⁾ andererseits entstehen aber fast nur offene Ketten. Es fehlen also in beiden Syntheseverfahren die Voraussetzungen für die Bildung der typischen Schmieröl-Kohlenwasserstoffe.

Vor allem aber sprechen thermodynamische Gründe dafür, daß die Bildung typischer Schmierölfraktionen bei allen Hydrierungsprozessen gar nicht möglich ist. Gg. R. Schultze⁴⁾ hat hierauf zuerst aufmerksam gemacht mit der Begründung, daß längere Seitenketten abhydriert werden, und zwar noch leichter, als sie bei rein pyrolytischen Prozessen bereits abgespalten werden.

Bestätigt wird dieses durch die Tatsache, daß es nicht möglich ist, die Spaltung von Erdölen so zu leiten, daß gleichzeitig Kraftstoffe und Schmieröle entstehen (Mc Kee und Szayma⁵⁾). Nur der Weg der Synthese wird uns zu höhermolekularen Schmieröl-Kohlenwasserstoffen mit brauchbaren Eigenschaften führen können. Vorbedingung ist natürlich, daß das Ausgangsmaterial die Umwandlung zuläßt, man also nie von einer zu großen Molekel ausgeht. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet wurden die in Tabelle 1 genannten drei Produkte eines Pech-Hochdruckhydrierwerkes für unsere Synthesversuche herangezogen.

Produkt	Entstehung	Zusammensetzung*)
Gasphasemittelöl (Mittl. Mol. Gew.: 148)	Produkt der „Gasphase“ des Werkes (700 at, 500° C, Katalyse)	Ein zw. 180 u. 317° C siedendes Gemisch aus vorwiegend zwei- u. dreikernigen, mehr oder weniger hydrierten Aromaten (C ₁₂ H ₂₀₋₂₅)
Pentan-Heptan-Fraktion (Mittl. Mol. Gew.: 88)	Destillationsrückstand der Gewinnung von Propan u. Butan aus Hydrierungsabgasen	Ein zwischen 25 u. 125° C siedendes Kohlenwasserstoffgemisch, das etwa 36% cyclische Bestandteile enthält
Gasol	Fällt in der Lindeanlage bei der Zerlegung des Koksgases zwischen —40 u. —90° C an („warmer Ast“)	Ein 20–25 Gew. % Olefine (Äthylen, Propylen, Butylen, Iso-Butylen) enthaltendes KW-Gemisch; Rest: Paraffine

*) Da über die Zusammensetzung des Gasphasemittelöls und der Pentan-Heptan-Fraktion keine Untersuchungen vorlagen, wurde gleichzeitig mit den Synthesversuchen begonnen, diese Ausgangsstoffe durch eine Analyse näher zu charakterisieren (Einzelheiten im Original).

Tabelle 1
Die Ausgangsstoffe für Synthesversuche

Synthese schmierölartiger Kohlenwasserstoffe

Für die Verwendung dieser Ausgangsstoffe zur Synthese schmierölartiger Kohlenwasserstoffe ergaben sich im wesentlichen die folgenden vier Möglichkeiten:

1. Kondensationen von Mittelöl;
2. Umsatz der chlorierten Pentan-Heptan-Fraktion mit Mittelöl;
3. Polymerisation der olefinischen Anteile des Gasols;
4. Kondensationen von Gasol mit Mittelöl.

Als Katalysator wurde hauptsächlich Aluminiumchlorid verwandt.

Obwohl das gegebene Ausgangsmaterial sich von vornherein als denkbar ungeeignet für unser Vorhaben erwies, konnte das gestellte Problem weitgehend gelöst werden. Die Ergebnisse der Kondensationsversuche der Reihen 1 bis 3 gestatteten die Aufstellung einer brauchbaren Arbeitshypothese und bildeten die Voraussetzung für die experimentelle Durchführung der Versuchsreihe 4.

Während bei der Polymerisation von Gasol mit Aluminiumchlorid die Bildung unerwünschter hochviskoser Öle beobachtet werden konnte, hofften wir durch Verwendung des Gasols als Alkylierungsmittel die gleichzeitig auch eintretende Polymerisation abzulenken. Dagegen dürfte sich bei den Gasol-Mittelöl-Kondensationen die Bildung langkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch gleichzeitige Polymerisation des Gasols vorteilhaft auf die Schmieröleigenschaften der Kondensationsprodukte auswirken. Besonderer Wert mußte, um die Versuchsergebnisse miteinander in Beziehung setzen zu können, auf die Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials gelegt werden.

Nach den Ergebnissen scheint ein Zusammenhang zwischen der Viskositätspolhöhe der Kondensationsprodukte und dem Olefingehalt des zur Synthese verwandten Gasols zu bestehen. —

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von R. Riemschneider, Jena 1943.

²⁾ M. Pier, Chem. Fabrik 8, 45 [1935].

³⁾ H. Tropsch u. H. Koch, Brennstoff-Chemie 10, 337 [1929] u. 16, 1 [1935].

⁴⁾ Gg. R. Schultze, diese Ztschr. A 19, 287 [1936] u. Öl u. Kohle 13, 735 [1937].

⁵⁾ Mc Kee u. Szayma, Oil and Gas 29, 135 [1930].

Die Umsetzung von Gasol mit Mittelöl unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid ist gleichzeitig Polymerisation und Kondensation. Da Polymerisationen exotherm verlaufen, stieg die Reaktionstemperatur und die Zähigkeit der hochsiedenden Anteile der Polymerisate sank entsprechend. Während z. B. bei der Reaktionstemperatur von 100° C ein Öl isoliert werden konnte, das nach Zähigkeit und Molekelgröße einem Hochdruck-Kompressorenöl (z. B. Shell-Öl BD 12) entspricht, gelangten wir im untersuchten Grenzfall, der Versuchstemperatur von 250° C, zu einem Kondensationsprodukt, das nur noch die Viskosität eines Maschinenöls (z. B. Shell-Öl B 1) zeigt. Die Änderung des Reaktionsdruckes spielt bei den Gasol-Mittelöl-Umsetzungen, die im Autoklaven ausgeführt wurden, nur eine untergeordnete Rolle, da die Vorgänge durch die gewählte Versuchsanordnung*) größtenteils in flüssiger Phase verlaufen.

Chemischer Aufbau der synthetisierten Öle

Untersuchungen hierüber führten zu folgendem Ergebnis:

Da die Fraktionen und Destillationsrückstände eines Kondensationsproduktes, die durch Vakuumdestillation erhalten wurden, weitgehende Übereinstimmung ihrer Viskositätspolhöhen zeigen, können wir — soweit ein derartiger Analogieschluß gestattet ist — folgern, daß die Öle aus Kohlenwasserstoffen annähernd gleicher Konstitution bestehen. Von anderen synthetischen Ölen ist die gleiche Tatsache bekannt (Fischer). Einschränkung sei jedoch betont, daß für die Viskositätspolhöhe bisher nicht der Beweis erbracht ist, daß diese Größe in irgendeiner Weise Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von Ölen zu ziehen gestattet. Während für die Öle, die bei der Reaktionstemperatur bis 100° C hergestellt worden sind, diese Konstanz der Viskositätspolhöhen streng gilt, finden wir für die bei höherer Temperatur synthetisierten Produkte mit der Zunahme der absoluten Zähigkeit gleichzeitig auch Viskositätspolhöhen-Anstieg. Bei Kondensationstemperaturen über 100° C verursacht die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Mittelöl in steigendem Maße die Bildung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe, die wahrscheinlich den beobachteten Anstieg der Viskositätspolhöhe der Öle mit ihrer absoluten Viskosität ausmachen. Außerdem besteht nach Ipatiew⁷⁾ die Möglichkeit, daß bei höheren Reaktionstemperaturen auch aus dem Gasol cyclische Verbindungen entstehen, die als erhöhendes Element für die Viskositätspolhöhe fungieren können.

Weiter haben wir versucht, die Zahl der Ringe in der Molekel der synthetischen Öle zu bestimmen. Diesem Zweck diene die folgende Überlegung (die Anwendung der Watermannschen Ringanalyse⁸⁾ war wegen des Olefingehaltes der Öle nicht möglich): Die Entstehungsweise der Öle läßt eine Alkylierung der Mittelölmolekel erwarten. Durch Synthesversuche, die von definierten, dem Mittelöl vergleichbaren Ringsystemen ausgingen, mußten sich demnach Rückschlüsse auf den für den Gasol-Mittelöl-Umsatz angenommenen Reaktionsmechanismus und damit auch auf die Zahl der Ringe in den Kondensationsprodukten ziehen lassen. Auf Grund dieser Überlegungen wurden Naphthalin, Tetralin, Dekalin und andere mit Gasol unter den gleichen Bedingungen, wie sie auch für das Gasphasemittelöl gewählt worden sind, kondensiert. Es ergab sich eine weitgehende Übereinstimmung der Gruppenformeln der synthetischen Öle mit denen der zur Synthese verwandten Grundkörper, so daß wir auf die Bildung homologer Kohlenwasserstoffe, also übertragen auf die Gasol-Mittelöl-Kondensationen, auf alkylierte Verbindungen, die maximal ein Ringsystem des Mittelöls in der Molekel enthalten, schließen dürfen. Geringe Abweichungen lassen sich mit dem Olefingehalt der Öle erklären (Jodzahlbestimmung nach Margosches u. Galle⁹⁾).

Chemische Konstitution und Schmieröleigenschaften

Interessante Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Schmieröleigenschaften ergaben sich beim Vergleich der Viskositätspolhöhen der Kondensationsprodukte aus Gasol mit Dekalin, Mittelöl, Tetralin oder Naphthalin: Je wasserstoffreicher die verwandte cyclische Komponente, desto flacher der Verlauf der Viskositäts-Temperaturkurve der Öle.

Eine kritische Prüfung der analytischen Kennzahlen der Gasol-Mittelöl-Kondensationsprodukte ergab, daß von allen Versuchen, die bei 100° C durchgeführten das beste Resultat zeigen.

Kondensationstemperatur	75°C	100°C	100°C	130°C	Vergleichs- öl*) des Handels: SHELL Öl BD12
Analytische Kennzahlen					
Dichte bei 20° C	0,910	0,905	0,884	0,922	0,937
Viskosität b. 50° C	81,9	26,8	54,6	39,0	23,3
Viskosität b. 90° C	7,3	3,4	5,1	3,9	3,7
Viskositätspolhöhe n.W.	3,8	4,5	4,9	6,2	2,8
Conradson-est %	0,89	0,68	0,72	0,85	0,85
Flammpunkt °C (l. o. T.)	174	172	181	182	250
Stockpunkt °C	—5	—11	—13	—9	—12
Asche	0	0	0	0	0
Mittleres Molekulargewicht	450	382,5	445	373	450
Normalasphalt %	0,04	0	0	0,02	0
Asphalt n. d. Alterung %	0,08	0,124	0,138	0,269	0,292
(n. Ramsbottom)					

*) Als Vergleichsöl wurde ein SHELL-ÖL BD 12 gewählt, da die Syntheseprodukte nach Aussehen und Viskosität sich als Hochdruck-Kompressoren-Schmiermittel ansprechen lassen und ein Ersatz solcher Öle im Betrieb in erster Linie erwünscht war.

Tabelle 2

Die analytischen Kennzahlen einiger Öle der Gasol-Mittelöl-Kondensationen

Während die Öle auf Grund ihrer Beständigkeit¹⁰⁾ gegenüber Oxydationsmitteln sowie ihrer geringen Neigung zur Asphaltbildung (Ramsbottom-Test¹¹⁾ sehr brauchbar erscheinen, steht ihr verhältnismäßig niedriger Flammpunkt dem entgegen. Mit 180° C liegt diese Kennzahl an der unteren Grenze für Hochdruck-Kompressoren-Schmiermittel. Trotzdem schließt diese Einschränkung die Verwendung der Öle zur Schmierung der genannten Maschinen nicht aus. Z. B. wurden 6-stufige DEMAG-Kompressoren (700 at) und Nachschaltverdichter (700 at) mehrere Monate lang mit Heizöl¹²⁾ geschmiert, das auch nur einen Flammpunkt von 180° C besitzt und dessen Verwendung wegen seiner Zusammensetzung mehr als gewagt erscheint. Außerdem ließ sich durch Verschneiden der synthetischen Öle mit einem Kompressorenöl des Handels der Flammpunkt um 40° C heraufsetzen, wodurch die Verwendung der Syntheseprodukte als Hochdruck-Kompressoren-Schmiermittel tatsächlich möglich gemacht werden konnte.

Zusammenfassung

Die Umsetzung der in einem Pech-Hochdruckhydrierwerk zur Verfügung stehenden Produkte Gasol und Gasphase-mittelöl unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid lieferte bei einer Reaktionstemperatur von 100° C höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, die Schmierölcharakter besitzen und nach Verschneiden mit einem Handelsöl als Hochdruckkompressoren-Schmiermittel Verwendung finden können (Viskositätspolhöhe: 3,5; Flammpunkt: 220° C).

Die Umsetzung von Gasol mit Mittelöl ist unter den gewählten Versuchsbedingungen gleichzeitig Polymerisation und Kondensation. Wie die Untersuchung der bei 100° C synthetisierten Öle ergab, handelt es sich um alkylierte Kohlenwasserstoffe (mittleres Molgewicht 390–440) annähernd gleicher Konstitution, die maximal ein Ringsystem des Mittelöls in der Molekel enthalten. Gleichzeitig lassen die Untersuchungen der Öle Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Schmieröleigenschaften erkennen. Der Wasserstoffgehalt der synthetischen Öle liegt zwischen 12,0 u. 12,3 %.

Eingeg. 29. 1. 1947 [B 17]

*) Um für die Versuche eine hinreichende Konzentration an Olefinen zur Verfügung zu haben, wurde in Ermangelung eines Kompressors eine besondere Versuchsanordnung in Form eines „tiefgeköhlten Autoklaven“ verwendet.

7) V. N. Ipatiew, Industr. Engng. Chem. 27, 1067 [1935].

8) G. R. Schultze, Öl u. Kohle 37, 617 [1941].

E. Galle, Erdöl und Teer 7, 287 [1931].

10) Die Öle sind schwefelfrei. Ihre Widerstandsfähigkeit wird also nicht durch zufällig vorhandene Schwefelverbindungen hervorgerufen.

11) I. Garner u. Mitarbeiter: World Petroleum Congress, London 1933, Proc. 2, s. 448.

12) Das Heizöl ist der Destillationsrückstand des „Sumpfpheabstreifers“ der Pech-Hochdruckhydrierung. Es setzt sich vor allem aus drei- und mehrkernigen Aromaten zusammen.