

Über hochwertige Schmieröle aus Erdöl- und Kohleprodukten*)

Von Dr. ZORN

I. G. Farbenindustrie A. G., Forschungslaboratorium Oppau

Eingeg. 9. Juni 1938

Die natürliche Quelle für die Gewinnung der Schmieröle ist das Erdöl. Ihm ist durch die Ausbildung der katalytischen Hydrierverfahren in den letzten Jahren die Kohle zur Seite getreten. Dieser über die Kohle führende Weg brachte die Auffindung neuer Schmierölherstellungsverfahren mit sich, die nun ihrerseits die Schmierölgewinnung aus Erdöl beeinflussten. Hinzu kam ferner, daß die Qualitätsforderungen an die Schmieröle gesteigert wurden, da die Betriebsbedingungen der Maschinen eine allgemeine Verschärfung erfahren hatten als Folgeerscheinung der auf allen Gebieten der Maschinentechnik geforderten Erhöhung der Leistungen. Das sind kurz zusammengefaßt die Ursachen für die Wandlungen, welche sich auf dem Gebiete der Gewinnung hochwertiger Schmieröle in den letzten Jahren vollzogen haben. In den folgenden Ausführungen soll hierüber ein kurzer Überblick gegeben werden.

Vom natürlichen Erdöl ausgehend, war der seit Jahrzehnten in der Erdölindustrie übliche Arbeitsgang zur Schmierölgewinnung, in kurzen Stichworten ausgedrückt, folgender:

Destillation — Entparaffinierung — Raffination.

Im Laufe der Zeit trat an die Stelle der atmosphärischen Wasserdampfdestillation eine Vakuum-Wasserdampfdestillation mit immer geringer werdenden Drucken und immer schonenderer Aufheizung in Rohren. An die Seite von Benzin oder Leuchtöl zum Verdünnen des Schmieröles bei der Entparaffinierung sind erfolgreich andere Verdünnungsmittel getreten. Diese sollen eine schärfere Trennung der sich beim Abkühlen ausscheidenden Paraffinkristalle von den sie umhüllenden, qualitativ besonders hochwertigen Schmierölmolekülen ermöglichen. Derartige Lösungsmittel, die also bei tiefer Temperatur, d. h. bei -10° bis -30° ein schlechtes Lösungsvermögen für Paraffin und ein gutes Lösungsvermögen für die Schmierölkohlenwasserstoffe haben müssen, sind z. B. Trichloräthylen, Äthylenchlorid, Propan, Mischungen von Äthylacetat mit den Acetaten höherer Alkohole, ferner Mischungen von Benzol oder Toluol mit Aceton u. a. m. Technisch wurde die Entparaffinierung vervollkommenet durch die Einführung kontinuierlich arbeitender Zentrifugen an Stelle der Filterpressen.

Die bedeutendsten Fortschritte in der Qualitätsverbesserung natürlicher Schmieröle wurden aber auf dem Gebiete der Raffination erreicht. Sie bezweckt die Entfernung der das Öl verunreinigenden Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen, der asphaltischen Substanzen und derjenigen stark ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die leicht zur Verharzung bzw. leicht zur Bildung von unerwünschten Oxydationsprodukten neigen. Das geschah bzw. geschieht auch heute noch in der Weise, daß das Schmieröl zuerst mit Schwefelsäure behandelt wird. Die Schwefelsäure löst zum Teil die O-, S- und N-Verbindungen

heraus, zum Teil bildet sie Sulfosäuren, die dann bei der nachfolgenden Wasser- bzw. Alkaliwäsche herausgenommen werden, zum Teil führt sie die leicht zur Polymerisation und Verharzung neigenden Bestandteile des Öles in solche Produkte über, die im Öl unlöslich sind. Das Gesamtergebnis der Schwefelsäurebehandlung ist einerseits die Bildung eines stabilen Schmieröles, andererseits die Bildung eines zähen, festen öllöslichen Säureharzes. Dieses wird durch Absitzenlassen (Dekantieren) abgetrennt bzw. mittels Zentrifugen abgeschleudert, dann wird mit verd. Natronlauge nachgewaschen oder auch das Öl unmittelbar mit Bleicherde behandelt. Letztere adsorbiert alle im Öl noch fein suspendierten Harzteilechen und bindet auch die letzten Schwefelsäurereste.

In den letzten 10 Jahren sind nun dieser Schwefelsäureraffination andere Verfahren zur Seite getreten. Einmal hat man das Verfahren der katalytischen Druckhydrierung für die Veredelung der natürlichen Öle angewandt, und zum anderen ist dann neuerdings die Raffination mit Hilfe selektiv wirkender Lösungsmittel besonders in den Vordergrund getreten.

Die Anwendung selektiv wirkender Lösungsmittel, über die schon eine umfangreiche Literatur erschienen ist, soll hier nur kurz gestreift werden. Sie wurde in die Raffinationspraxis zuerst von Edeleanu¹⁾ bei der Erzeugung von Leuchtöl eingeführt. Er wandte flüssiges Schwefeldioxyd als Extraktionsmittel an. Neuerdings ist dann das flüssige Schwefeldioxyd durch andere, stärker selektiv wirkende Lösungsmittel mehr und mehr ersetzt worden. Die Anforderungen, denen ein gut selektiv wirkendes Lösungsmittel genügen muß, sind folgende²⁾:

Es soll chemisch beständig sein und nicht mit den zu behandelnden Kohlenwasserstoffgemischen chemisch reagieren. Es soll ungiftig sein, nicht zu hoch siedend und es darf nicht korrodierend wirken gegenüber den praktisch üblichen Gefäßmaterialien. Vor allen Dingen aber muß es eine gute Trennwirkung aufweisen, d. h. es muß eine gute Löslichkeit für alle diejenigen Verbindungen haben, welche auf das Viscositäts-Temperatur-Verhalten und auf die chemische Beständigkeit des Schmieröles ungünstig einwirken. Das sind die spezifisch schweren Bestandteile, wie die O-, S- und N-Verbindungen, die asphaltischen und harzigen Erdölbestandteile, ferner die ungesättigten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Dagegen muß das Extraktionsmittel für die paraffinischen und paraffinisch-naphthenischen Kohlenwasserstoffe ein schlechtes Lösungsvermögen haben, und es muß selber in ihnen möglichst wenig löslich sein. Beeinträchtigt wird die selektive Wirkung des Lösungsmittels stets dadurch, daß die von dem Lösungsmittel aufgenommenen Schmierölbestandteile ihrerseits auf die wertvollen Kohlenwasserstoffe, welche man zurückbehalten möchte, lösend wirken. Andererseits lösen auch die letzteren wieder die vom Lösungsmittel aufzunehmenden Stoffe. Als technisch brauchbare Lösungsmittel haben sich z. B. erwiesen: Nitrobenzol, Phenol, β, β' -Dichloräthyläther, Furfurol, Crotonaldehyd, ferner deren Gemische mit flüssigem Schwefeldioxyd oder mit Propan³⁾. Propan

*) Vorgetragen in der Fachgruppe Brennstoff- u. Mineralölchemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938 sowie auf dem Int. Chemiekongreß in Rom. (In dem Bericht muß es auf S. 760 rechte Spalte bei der Angabe des Vortrags Zorn in der zweiten Zeile hinter Kohlenprodukten Fußnote 9 heißen.)

¹⁾ D. R. P. 216459, Rev. pétrolière 1909, S. 481.

²⁾ Diss. A. Nowak, Wien, 1934.

³⁾ Franz. Pat. 737255, I. G. Farbenindustrie; Franz. Pat. 740803, Union Oil Co.; D. R. P. 629477, Standard Oil of Indiana.

hat sich als besonders brauchbar für die Raffination von Destillationsrückstandsölen erwiesen. Hierbei verfährt man in der Weise, daß man das Rückstandsöl mit der etwa 4 bis 6fachen Menge flüssigen Propan bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur mischt unter einem Druck von etwa 17 at. Dabei wird der Asphalt ausgefällt. Anschließend kann durch eine weitere Temperaturerhöhung der Propan-Öl-Lösung noch ein Harz ausgefällt werden. Hierauf wird ein Teil des Propan entspannt. Dabei kühlt sich das Propan-Öl-Gemisch sehr stark ab, so daß sich das im Gemisch vorhandene Paraffin kristallin ausscheiden kann. Es wird abfiltriert, und nun kann das entasphaltierte und entparaffinierte Öl in der Propanlösung mit Schwefelsäure oder mit selektiv extrahierenden Lösungsmitteln weiter behandelt werden⁴⁾. Man kann aber auch das Propan abdestillieren und das zurückbleibende Öl dann weiter mit den genannten Mitteln raffinieren. Der besondere Vorteil des Propan besteht einmal darin, daß man in ihm in kontinuierlicher Aufeinanderfolge entasphaltieren, entparaffinieren und chemisch z. B. mit Schwefelsäure oder selektiv wirkenden Lösungsmitteln reinigen kann, und zum anderen Male darin, daß man neben einem weitgehend öl- und paraffinfreien Asphalt eine höhere Zylinderölausbeute und eine bessere Ölqualität erhält als bei der Vakuumdestillation, bei der eine starke thermische Beanspruchung der Öle erfolgt, während für die beschriebene Arbeitsweise die thermisch schonender behandelten Destillationsrückstandsöle bzw. die ganz unbehandelten Rohöle als Ausgangsmaterial benutzt werden können. Außerdem erfolgt noch eine Verbesserung der Ölqualität dadurch, daß bei dem Propanverfahren eine schärfere Trennung der wertvollen hochmolekularen Ölaneile von den harzigen Stoffen erfolgt.

Allen diesen Extraktionsverfahren ist gemeinsam, daß sie auf rein physikalischen Wege eine Trennung der verschiedenen Rohschmierölbestandteile bewirken. Mit ihrer Hilfe kann niemals ein höherer V. I.-Wert erreicht werden als derjenige, welcher den höchstwertigen Bestandteilen des Naturproduktes eigen ist. Somit wird die Grenze sichtbar, welche die von der Natur gegebene chemische Konstitution der Erdölbestandteile den technischen Anstrengungen der Erdölindustrie setzt. Diese gehen dahin, das naturgegebene Erdöl so zu zerlegen, daß jedem Verwendungsgebiet der hierfür jeweils bestgeeignete Bestandteil des Erdöles in der für den betreffenden Zweck am besten geeigneten Form zugeführt wird. Auf dem Treibstoffgebiet wurde diese naturgegebene Grenze der Erdölindustrie zuerst sichtbar durch die Notwendigkeit des Zusatzes von Bleitetraäthyl bzw. Eisencarbonyl. Mit der Anwendung von reinem Isooktan als Treibstoff wurde ein neuer Weg beschritten, der Weg der Verwendung chemisch wohldefinierter, synthetisch hergestellter Substanzen. Die sich stetig erhöhenden Leistungen der Auto- und Flugmotoren haben zur Folge, daß auch stetig die Qualitätsanforderungen der für sie erforderlichen Schmieröle verschärft werden müssen. Damit wird auch auf dem Gebiete der Schmierölherstellung aus dem natürlichen Erdöl bald die Grenze des Möglichen erreicht sein und gegebenenfalls auch hier der Weg der Synthese beschritten werden müssen.

Angebahnt und eingeleitet wurde diese Entwicklung mit der Einführung und Ausbildung des katalytischen Druckhydrierungsverfahrens für die Schmierölgewinnung aus natürlichen Erdölen. Diese Arbeiten wurden 1927 von der I. G. Farbenindustrie und der Standard Oil of New Jersey gemeinsam begonnen und in Bayway bei der Standard Oil of New Jersey und in Baton Rouge bei der Standard of Louisiana großtechnisch durchgeführt.

Bei diesem Verfahren, das als stetige Fortentwicklung der von der I. G. bei ihren Arbeiten über die Synthese des Ammoniaks und des Methanols gewonnenen Erfahrungen und Methoden entstanden ist, findet durch die gleichzeitige Anwendung von Wasserstoff und Katalysatoren bei hohen Drucken und Temperaturen eine lenkbare strukturelle Ver-

änderung aller Kohlenwasserstoffe des natürlichen Erdöls statt⁵⁾. Bei Drucken von 200—300 at und höher und Temperaturen von etwa 340—460° wird in Gegenwart giftfester und dauerhafter Katalysatoren Wasserstoff an das Öl angelagert. Hierbei werden nicht nur die Spaltstücke, sondern auch die hochmolekularen Anteile des Öls unter Absättigung von aliphatischen und aromatischen Doppelbindungen wasserstoffreicher. Daneben erfolgt eine kleine Minderung der Schmierölausbeute durch Aufspaltung einiger Ölaneile zu niedriger molekularen Produkten, im besonderen zu wasserstoffreichem Gasöl. Diese Aufspaltung ist um so kleiner, also die Schmierölausbeute um so größer, je besser die Hydrierwirkung wird. Das letztere kann erreicht werden z. B. durch Anwendung höherer Drucke oder auch durch besonders wirksame Katalysatoren. Die Bedeutung der Katalysatorwirkung bei der Hydrierung eines Rohschmieröls vom V. I.-Wert 53 zeigt Tab. 1. Von den angewandten Katalysatoren A, B und C gibt C die höchste Schmierölausbeute bei der niedrigsten Betriebstemperatur. Weiter werden bei dieser Hydrierung aus den Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Naturproduktes die Elemente O, S und N in Form von H₂O, H₂S und NH₃ entfernt. Ferner werden asphaltische, harzartige und koksbildende Substanzen in stabile Kohlenwasserstoffe übergeführt.

Tabelle 1.
Einfluß der Kontaktart auf die Hydrierung von Schmierölen.

Spez. Gewicht	0,922		
Viscosität bei 99° C	2,40° E		
Viscositätsindex	53		
Stockpunkt	41° C		
Kontaktart	A	B	C
Temperatur	413	382	361
Gesamtschmieröl im Produkt (entparaffiniert)	65	72,8	72,9
Viscosität ° E bei 99° C	1,79	1,90	1,92
Viscositätsindex	91	91	91
Entparaff. Rückstandsöl mit 2,22° E bei 99° C			
% im Produkt	24	38,1	44,2
Viscosität ° E bei 99° C	2,22	2,22	2,22
Viscositätsindex	95	96	94

Das Ergebnis dieser katalytischen Druckhydrierung zeigen die Tab. 2 und 3.

Tabelle 2.
Elementaranalyse von Schmierölen.

	Viscosität ° E bei 99° C	Viscositätsindex	Mittl. Mol.-Gew.	C %	H %	O %	N %	S %	Disp. H ⁶⁾
Columbia-Schmieröldestillat									
Ausgangsmaterial	2,59	36	420	86,3	12,11	0,17	0,51	0,91	15,8
Hydriertes Schmieröl	2,1	81	445	86,9	12,75	—	0,2	0,1	14,7
Schweres Mid-Continent-Schmieröl									
Ausgangsmaterial	4,4	87	550	86,4	12,43	0,57	0,21	0,39	11,3
Hydriertes Schmieröl	2,29	104	510	86,47	13,33	—	0,1	0,1	15,4
Handelsschmieröle									
Pennsylvanisches	2,58	106	540	86,6	13,2	—	0,1	0,1	15,2
Mid Continent	2,28	76	450	86,9	12,54	—	0,27	0,38	14,2
Coastal	1,86	10	375	87,46	12,24	—	0,26	0,26	13,9

⁶⁾ Der disp. Wasserstoff ist auf 100 Kohlenstoffgehalt bezogen, nach Abzug der dem Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel äquivalenten Menge Wasserstoff.

Aus Tab. 2 erkennen wir aus den Elementaranalysen den Erfolg der Hydrierung. Das minderwertige Columbia-Schmieröl mit seinem geringen H-Gehalt und hohem S-, N- und O-Gehalt ist fast dem pennsylvanischen Öl gleich geworden, und das Mid-Continent-Schmieröl ist sogar noch

⁴⁾ Gegebenenfalls kann man die Behandlung mit Schwefelsäure auch vor der Entparaffinierung vornehmen.

⁵⁾ R. T. Haslam u. W. C. Asbury, Petrol. Times 30, 297 [1933].

H-reicher als das pennsylvanische Öl geworden. Parallel damit ist eine erhebliche Verbesserung im Temperatur-Viscositäts-Verhalten erreicht worden, der V. I.-Wert ist beim Columbia-Öl von 36 auf 81, beim Mid-Continent-Öl von 87 auf 104 gestiegen und hat im letzteren Falle damit den für pennsylvanische Öle gültigen Wert erreicht. Wichtig ist dabei, daß die mittleren Molekulargewichte des Schmieröls aus dem hydrierten Produkt von gleicher Größenordnung sind wie die der unbehandelten Naturöle. Tab. 3 zeigt dann noch, wie auch die übrigen Eigenschaften der Naturprodukte durch die katalytische Hydrierung verändert werden können. Man sieht, daß alle hydrierten Öle neben einem hohen V. I.-Wert ein geringes spez. Gewicht, einen hohen Flammpunkt und einen sehr niedrigen Conradson-Kokstest aufweisen und sich ferner durch eine sehr helle Farbe auszeichnen. Hinsichtlich der Betriebseigenschaften sind die hydrierten Öle dadurch gekennzeichnet, daß sie keinen Schlamm bilden und nur sehr wenig zur Koksbildung neigen. Ein Festkleben der Kolbenringe tritt bei ihnen nicht ein. Da sie ein gutes Abblenden der Kolbenringe bewirken, ist der Benzinverbrauch bei ihrer Anwendung niedrig.

Tabelle 3.
Bei Hydrierung in technischem Maßstabe
erzeugte Schmieröle¹⁾.

	Ausgangsmaterial				
	Vand-Zandt-Schmieröldestillat	Columbia-Schmieröldestillat	Reagan-Schmieröldestillat	East-Texas-Paraffindestillat (gefiltriert)	
Spez. Gewicht	0,935	0,932	0,904	0,907	
° E bei 38° C	107	45,5	16,7	8,45	
° E bei 99° C	4,17	2,57	1,97	1,60	
Viscositätsindex	62	35	78	73	
Flammpkt. °C	288	229	393	210	
Stockpkt. °C	52	49,5	46	—	
Conradson-Kokstest	2,7	0,86	0,45	0,07	
	Produkte ²⁾				
	S. A. E. 60 ³⁾	S. A. E. 20 ⁴⁾	S. A. E. 40 ⁵⁾	S. A. E. 20 ⁶⁾	„200“ Oil
Spez. Gewicht	0,895	0,882	0,877	0,876	0,868
° E bei 38° C	43,8	9,5	19,3	9,6	6,00
° E bei 99° C	3,23	1,65	2,19	1,74	1,52
Viscositätsindex	95	81	95	100	104
Flammpkt. °C	307	218	263	224	202
Stockpkt. °C	+4,5	+1,7	+10	—	+1,7
Conradson-Kokstest	0,55	—	—	—	Spur
Farbe nach R	12	17	14	18	—

¹⁾ Siehe R. T. Haslam u. W. C. Ashbury, Petrol. Times 80, 297 [1933].

²⁾ Die angeführten Produkte sind Rückstandsöle, welche durch Dampfdestillation des hydrierten Produkts auf die gewünschte Viscosität erhalten worden sind. Die dabei abgetropften Öle sind leichtere Schmieröle, Gasöl und Benzin. Irgeineine Weiteraffination hat nicht stattgefunden. In zwei Fällen sind die Rückstandsöle entparaffiniert worden.

³⁾ Nach Rntparaffinieren.

⁴⁾ Wurde als Destillat beim Toppen des hydrierten Produkts auf S. A. E. 40 Rückstandsöl erhalten.

Aber nicht nur die gesamten Schmierölanteile der natürlichen Erdöle lassen sich auf diese Weise veredeln, sondern man kann das katalytische Druckhydrierungsverfahren auch benutzen, um die bei dem Lösungsmittelraffinationsverfahren anfallenden wasserstoffarmen Schmierölextraktionsprodukte in wertvolle Schmieröle umzuwandeln. Man kann die Verbesserung dieser Extraktionsöle durch die Hydrierung so weit treiben, daß man Schmieröle mit einem V. I.-Wert von 70 und darüber erhält. Noch schwieriger als dieser ist dann der von der sehr wasserstoffarmen Kohle ausgehende Weg zum Schmieröl.

Um die Abhängigkeit dieses Verfahrens zur Schmierölgewinnung von der Rohstoffart aufzeigen zu können,

ist in Abb. 1^{1a)} der Zusammenhang zwischen den Rohstoffen und den Fertigprodukten dargestellt. Alle Stoffe sind hier eingeordnet nach ihrem Wasserstoffgehalt und ihrem Siedebereich bzw. ihrem mittleren Molekulargewicht. Die niedrigstmolekularen und wasserstoffreichsten Stoffe, die Gase, sind ganz links oben aufgeführt und ihr Gegenpol, die höchstmolekularen und wasserstoffärmsten Stoffe, die Kohlen, sind ganz rechts unten auf der Verlängerung des Diagramms einzusetzen. Spaltung und Hydrierung sind in der Abbildung durch Horizontal- und Vertikalverschiebungen dargestellt. Will man aus Kohle Benzin gewinnen, so muß man spalten und hydrieren, und zwar stärker spalten, als wenn man nur Gasöl oder gar nur Schmieröl gewinnen will. Soll das letztere Hauptprodukt sein, so darf man also nicht stark spalten, wohl aber muß man sehr kräftig hydrieren, denn die Kohle hat nur etwa 4—5 g H auf 100 g C, während die Schmieröle 14—15 g disponiblen Wasserstoff enthalten. Geht man vom Erdöl aus, um Schmieröl zu gewinnen, so soll man möglichst gar nicht spalten, sondern nur hydrieren. Betrachtet man in Abb. 1 Stoffe gleichen Siedebereichs bzw. Molekulargewichts, so sieht man, daß bei den Benzinen verschiedener Herkunft die Unterschiede im H-Gehalt gering sind, bei den Gasölen (Mittelölen) schwankt der Wasserstoffgehalt schon stärker, und bei den Schwerölen sind die Unterschiede schon recht beträchtlich. Man erkennt, daß die Fertigprodukte, wie sie die moderne Technik verlangt, in ihrem Wasserstoffgehalt und ihrem Molekulargewicht recht genau begrenzt sind, so daß z. B. Leuchtöl und Schmieröl durch verhältnismäßig kleine Felder dargestellt werden.

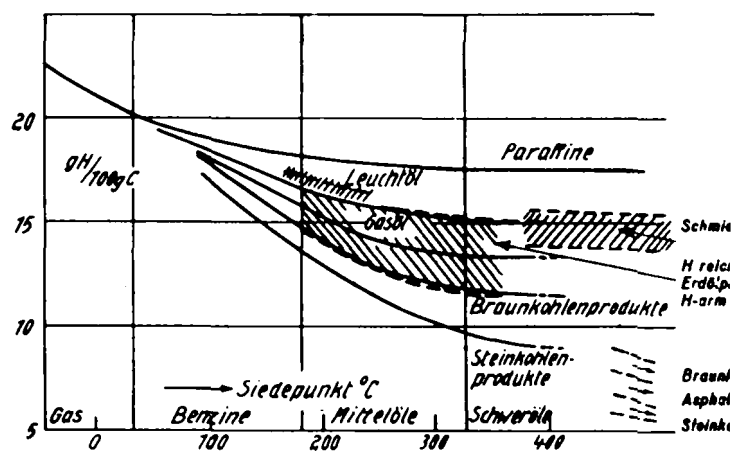


Abb. 1. Wasserstoffgehalt und Siedebereich

In Abb. 1 ist nun noch nicht der Gehalt der verschiedenen Stoffe an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel angegeben, der i. allg. mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Er ist in Tab. 4 für die höchstmolekularen Stoffe, Kohle und Erdöl, dargestellt.

Tabelle 4.

Auf asche- und wasserfreie Substanz	Steinkohle	Braunkohle (mittel-deutsche)	Erdöl
Kohlenstoff	82,5	70,5	86,3
Wasserstoff	5,5	6,0	12,5
Sauerstoff	10,1	20,4	0,6
Stickstoff	0,8	0,9	0,2
Schwefel	1,1	2,2	0,4
Flüchtige Anteile	38,0	55,0	fast 100
Disp. Wasserstoff / 100 g Kohlenstoff .. g	4,8	4,4	14,3

Man erkennt deutlich den Unterschied zwischen Erdöl und Kohle.

Das Druckhydrierungsverfahren ist grundsätzlich geeignet zur Gewinnung aller Kohlenwasserstoffölararten aus

^{1a)} M. Pier, Chemiker-Ztg. 59, 9 [1935].

der Kohle, also auch zur Gewinnung von Schmierölen. In letzterem Falle sind, wie das Diagramm (Abb. 1) zeigt, die Betriebsbedingungen so zu wählen, daß die Spaltungsreaktionen stark zurückgedrängt werden und die Hydrierung sehr gefördert wird. Die Schmierölherstellung aus Erdöl oder Teeren ist, wie das Diagramm lehrt, eine Hydrierung unter Erhaltung der Molekülgröße. Wenn man von der Kohle ausgeht, ist sie eine Hydrierung mit vorsichtiger und begrenzter Molekülzerkleinerung. Damit erkennt man auch aus dem Diagramm, daß die günstigste, d. h. die höchste Schmierölausbeute erhalten wird, wenn als Rohstoff für die Hydrierung nicht der Schwelteer, sondern die Kohle selbst genommen wird, und zwar kommt für die Schmierölgewinnung zunächst die Braunkohle in Betracht.

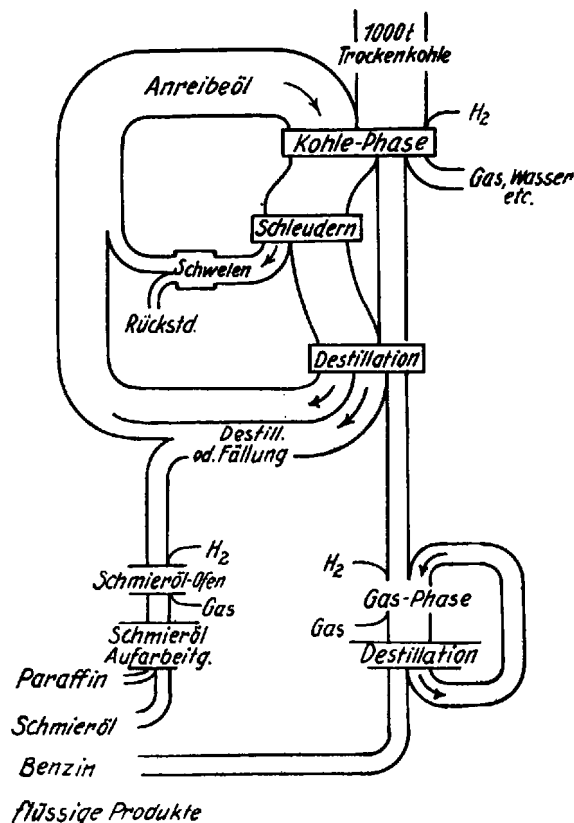


Abb. 2. Braunkohleverflüssigung auf Benzin + Schmieröl.

Das Schema (Abb. 2) zeigt den Verlauf der direkten Hydrierung der Kohle mit dem Ziele, neben Benzin und Mittelölen möglichst viel Schmieröl und Paraffin zu gewinnen. Die Bildung des letzteren erfolgt in der Hauptsache aus dem Bitumen der Braunkohle. Von der Benzingewinnungsweise unterscheidet sich das Schmierölgewinnungsverfahren dadurch, daß die in der Sumpffphase im Kohleofen bei schwacher Spaltung gewonnenen Schweröle anschließend nicht mit einem stark spaltend wirkenden Hydrierungskatalysator in Berührung gebracht werden, sondern sie werden über fest im

Reaktionsraum angeordnete, stark hydrierend, aber nur schwach spaltend wirkende Katalysatoren geleitet. Dem entsprechend wendet man auch niedrigere Temperaturen an als bei der Benzinsynthese. Im allg. arbeitet man in einem Temperaturbereich von etwa 400°. Es gelingt dabei auch, die in den Ölen enthaltenen Asphalte, soweit ihre Konzentration ein bestimmtes Maß nicht überschreitet, mit zu verarbeiten. Tab. 5 zeigt die Abhängigkeit der Schmieröl- und Paraffinausbeuten vom Bitumengehalt der angewandten Braunkohle.

Im Gegensatz zur Kohle kann man aus Braunkohlenteer in einer Hydrierstufe Schmieröl herstellen. — In Tab. 6 sind einige charakteristische Eigenschaften von entparaffinierten Schmierölen angegeben, die nach diesem, dem sog. TTH = Tief-Temperatur-Hydrier-Verfahren, aus Braunkohlenschwelteer erhalten wurden.

Tabelle 6.

	Maschinenöle		Spindelöl	
Spez. Gewicht.....	0,892	0,874	0,898	0,876
Flammpunkt..... °C	220	245	225	175
Viscosität/20° E.....	—	—	—	4,5
Viscosität/50° E.....	5	4,5	7,5	—
Viscositätsindex.....	50	85	55	—
Stockpunkt..... °C	—8	—10	—10	—5
Conradson-Test.....	unter 0,1 %	unter 0,1 %	unter 0,1 %	unter 0,1 %

Durch Änderung der Arbeitsbedingungen kann man je nach Wahl die Temperaturviscositätskurve steiler oder flacher legen, wobei sich die Schmierölausbeuten auf Kosten des Dieselöls erhöhen oder erniedrigen. Auch kann man durch Anwendung höherer Drucke als 200 bis 300 at neben einer Qualitätsverbesserung eine höhere Ausbeute und eine größere Ofenleistung erzielen. Das nebenher anfallende Dieselöl besitzt eine Cetenzahl von über 50.

Betrachtet man nun noch einmal das Diagramm in Abb. 1, so erkennt man aus der Lage des Schmierölfeldes, daß es grundsätzlich nicht nur durch Wasserstoffanlagerungsreaktionen, sondern auch durch Wasserstoffabspaltungsreaktionen möglich sein muß, zu Schmierölen zu gelangen. Das Ausgangsmaterial muß im letzteren Falle nur entsprechend wasserstoffreich sein. Ein derartiges Material ist z. B. das **Paraffin**.

Paraffin kann gewonnen werden einmal aus dem Braunkohlenschwelteer bzw. dessen Tieftemperatur-Hydrierprodukt, ferner aus den Braunkohlenhydrierprodukten und aus dem Erdöl. Endlich kann es noch synthetisch dargestellt werden aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die Tatsache, daß man auch aus CO und H₂ neben sauerstoffhaltigen Stoffen auch flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten kann, wurde zuerst 1913 von der damaligen Badischen Anilin- und Sodafabrik aufgefunden. Sie arbeitete damals bei erhöhten Drucken in Gegenwart geeigneter Katalysatoren. 1925 gelang es dann *Franz Fischer* und *H. Tropsch*, bei gewöhnlichem Druck, aber auch in Gegenwart von Katalysatoren, unter Einhaltung bestimmter, enger Temperaturgrenzen ein Kohlenwasserstoffgemisch zu erhalten, das nur aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Es enthält gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe⁶⁾ aller Siedebereiche: gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe (Paraffin). Je höher der Siedebereich liegt, um so geringer ist der Gehalt an Olefinen. Die in den flüssigen *Fischer*-Produkten enthaltenen Olefine lassen sich in üblicher Weise direkt mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid polymerisieren zu hochmolekularen Schmieröl-Kohlenwasserstoffen⁷⁾.

⁶⁾ Brennstoff-Chem. 9, 3 [1928]; 16, 1, 141, 185 [1935].

⁷⁾ Ebenda 18, 121 [1937].

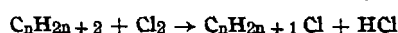
Tabelle 5.

	I	II
Kohlenstoff in Reinkohle..... %	68	68
Bitumen in Reinkohle..... %	etwa 13	etwa 8
Auf Reinkohle:		
Benzin..... %	33	37
Schmieröl..... %	13	13
Paraffin..... %	11	7
Auf 100 Teile Benzin entfallen:		
Teile Schmieröl.....	39	35
Teile Paraffin.....	33	19
Auf 100 Teile Schmieröl entfallen:		
Teile Benzin.....	255	285
Teile Paraffin.....	85	55

Will man nun das auf den oben genannten Wegen gewinnbare Paraffin zum Ausgangsmaterial für die Herstellung von Schmierölen machen, so ist es notwendig, die Paraffinmoleküle in chemisch reaktionsfähige Stoffe umzuformen. Hierfür wurden drei verschiedene Wege beschrieben:

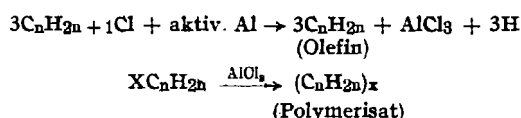
Man ließ Chlor, Elektrizität und Wärme auf die Paraffinmoleküle einwirken und entwickelte so die folgenden Verfahren:

1. Solche Verfahren, die sich zum Aufbau hochmolekularer Schmieröl-Kohlenwasserstoffe des Chlors bedienen, wurden zuerst von der I. G. Farbenindustrie 1927 entwickelt⁸⁾. Man verfährt hierbei so, daß man das Ausgangskohlenwasserstoff-Material, z. B. Paraffin, erwärmt und dann durch Einleiten von Chlor in Gegenwart von Katalysatoren chloriert. Dabei vollzieht sich folgende Reaktion:

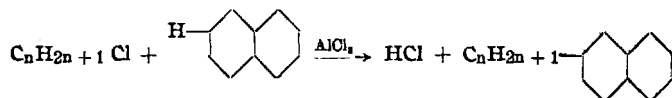


Das erhaltene chlorierte Paraffin, das je nach der angewandten Chlormenge auch mehr als ein Chloratom pro Molekül enthalten kann, ist nun zu folgenden Umsetzungen befähigt:

a) Es kann unter der Einwirkung von metallischem, aktiviertem Aluminium bzw. von wasserfreiem Aluminiumchlorid direkt zu Schmierölen kondensiert bzw. polymerisiert werden. Die Reaktion vollzieht sich nach folgendem Schema:



b) Das chlorierte Paraffin kann auch unter Zusatz von Naphthalin bzw. von anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid umgesetzt werden nach folgendem Schema:



wobei das Verhältnis von Halogenalkyl zu Naphthalin auch so gewählt werden kann, daß mehrere Alkylgruppen in einen Naphthalinkern eintreten. Dieser Weg wurde 1930 zuerst beschrieben⁹⁾ für die Herstellung synthetischer Schmieröle. Es wurden Öle erhalten, die sich durch ein sehr gutes Viskositäts-temperaturverhalten auszeichneten. Sie zeigten V. I.-Werte von 110–120. Allerdings war ihr Verkokungsverhalten, charakterisiert durch Conradson-Testwerte von 1,5–1,7, wenig günstig. Wird nun die obige Reaktion unter besonderen Reaktionsbedingungen ausgeführt, so wird ein Öl erhalten, das die Eigenschaft hat, den Stockpunkt von Schmierölen zu beeinflussen. Es wird von der I. G. Farbenindustrie A.-G. gemeinsam mit der Standard Oil of New Jersey unter dem Namen „Paraflow“¹⁰⁾ in den Handel gebracht. Seine Wirksamkeit als Stockpunktserniedriger läßt sich etwa wie folgt erklären: Die nach der Entparaffinierung im Schmieröl noch verbleibenden Paraffinreste kristallisieren beim Abkühlen ganz langsam in der Nähe des Stockpunktes aus. Dabei wird das Öl mechanisch zwischen den Paraffinkristallen festgehalten, etwa so wie Wasser im Schwamm. Durch Zusatz des Stockpunktserniedrigers wird nun die Ausbildung großer, schwer beweglicher und stark verfilzender Kristalle verhindert, wie das Abb. 3 zeigt. — Hier sieht man links das Kristallstrukturbild eines Öles mit einem Stockpunkt von -15°C und rechts das Kristallstrukturbild des gleichen Öles nach Zusatz von 0,3% Paraflow bei dem nunmehrigen Stockpunkt von -22°C . Man erkennt deutlich die durch den Paraflowzusatz von nur 0,3% hervorgerufene völlige Veränderung des kristallinen Gefüges.

⁸⁾ D. R. P. 633724 (I. G. Farbenindustrie 1927).

⁹⁾ D. R. P. 594167 (I. G. Farbenindustrie 1930).

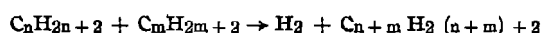
¹⁰⁾ Amer. Pat. 1815022 (Standard Oil Development Co. 1930).

c) Kehren wir nun zu unserem Ausgangsmaterial, dem chlorierten Paraffin, zurück, so kann dieses noch in der Weise auf Schmieröl verarbeitet werden¹¹⁾, daß es in der Gasphase durch Überleiten über fest angeordnete Kontakte ganz oder teilweise von Chlor befreit wird. Man erhält gemäß dem Reaktionsschema



ein Gemisch verschiedener flüssiger Olefine (C_nH_{2n}), das mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Katalysatoren polymerisiert werden kann. Die erhaltenen Schmieröle zeigen V. I.-Werte von 115–120 und Conradson-Koksteste von 0,6–0,7.

2. Allen den geschilderten Verfahren gemeinsam ist die Umwandlung der gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe in reaktionsfähigere Stoffe mit Hilfe von Chlor. Als Zwischenprodukte sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe — Olefine — wirksam. Diese lassen sich nun auch aus Paraffin direkt erhalten unter der Einwirkung von hochgespannten Wechselstrom-Glimmlichtentladungen. Diese elektrischen Kräfte spalten aus den Kohlenwasserstoffmolekülen Wasserstoff ab, und gleichzeitig werden die so intermediär auftretenden ungesättigten Moleküle polymerisiert gemäß dem Reaktionsschema:



Dieses sog. Voltol-Verfahren wurde 1904 von *de Hempinne*¹²⁾ aufgefunden. Mit seiner Hilfe werden heute aus fetten Ölen die Shell-Voltolöle und von der Firma Cavel u. Rogiers die Elektrion-Öle hergestellt. Der I. G. Farbenindustrie¹³⁾ gelang es durch Anwendung von Wechselströmen mit besonders hoher Periodenzahl, aus Paraffin Voltolisierungsprodukte zu erhalten, die eine Viskosität von über 100°E bei 100°C erreichen können. Diese Produkte zeichnen sich dadurch aus, daß sie einmal den V. I.-Wert und ferner den Stockpunkt natürlicher Mineralöle zu verbessern vermögen, wie Tab. 7 zeigt:

Tabelle 7.
Pennsylvanische Öle.

	Ohne Zusatz	Mit 5% eines Paraffin-Voltol-Produktes von 112°E
Spez. Gewicht	0,863	0,863
Viscosität 38°C	16,50	21,6
Viscosität 99°C	2,22	2,84
V. I.	108	125
Stockpunkt	—8	—16
Conradson-Test	0,03	0,03

¹¹⁾ D. R. P. 594167 (I. G. Farbenindustrie 1930).

¹²⁾ D. R. P. 167107.

¹³⁾ D. R. P. 556309; 635671.

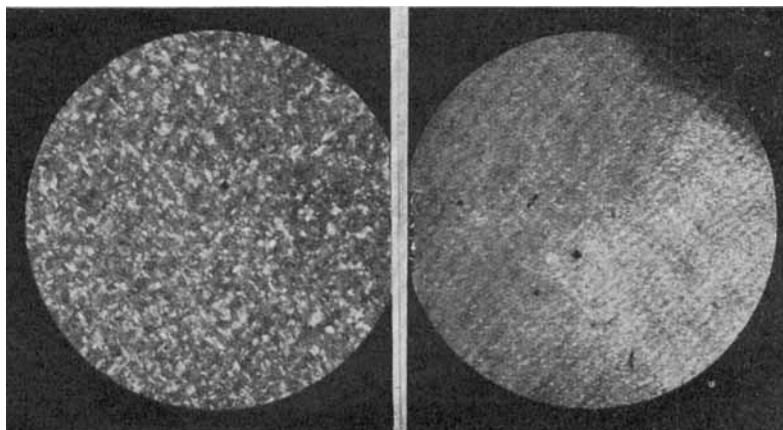


Abb. 3. Wirkung des Paraflow-Zusatzes
links -15°C , ohne, rechts -22°C , 0,3% Zusatz.

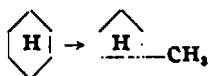
3. Nun gibt es endlich noch eine dritte Methode zur Umwandlung des Paraffins in reaktionsfähige Stoffe. Diese besteht in der Einwirkung von Wärme auf die Paraffin-Kohlenwasserstoff-Moleküle. Hierbei wird Paraffin einer Crackung in der Gasphase bei etwa 500–540° unterworfen. Man erhält dabei aus 100 Teilen Paraffin etwa 70 Gew.-Teile flüssige und etwa 30 Gew.-Teile gasförmige Crackprodukte. Die flüssigen Crackprodukte bestehen, wenn man von reinem Paraffin ausgegangen ist, fast nur aus Olefinen, während die gasförmigen zu etwa $\frac{2}{3}$ aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Äthylen, Propylen und Butylen, bestehen. Aus diesen Crackprodukten lassen sich nun auf verschiedenen Wegen Schmieröle herstellen:

a) Zunächst einmal in der Weise, daß man die flüssigen Paraffin-crackprodukte für sich oder zusammen mit den ungesättigten Bestandteilen des Crackgases mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid polymerisiert. Dieses von der Standard Oil of Indiana zuerst und unabhängig davon fast gleichzeitig auch von der I. G. Farbenindustrie A.-G. aufgefundene Verfahren gibt sehr hochwertige Schmieröle. Diese zeichnen sich durch V. I.-Werte von 115–120 und durch sehr niedrige, unter 0,2 liegende Conradson-Kokstestwerte aus.

b) Man kann ferner die Paraffin-crackprodukte auch unter Zusatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Naphthalin, polymerisieren. Das hat zur Folge, daß die so erhaltenen Polymerisate eine höhere Viskosität und einen höheren Flammpunkt aufweisen. Allerdings ist ihre Neigung zur Koksbildung etwas größer als die der aromatenfreien Polymerisate. Man wird daher diese Arbeitsweise vorteilhaft für die Herstellung von Sattdampf- und Heißdampfzylinderölen anwenden, bei denen ein hoher Flammpunkt wichtiger ist als ein besonders niedriger Kokstest.

c) Polymerisiert man die Paraffin-crackprodukte mit sehr viel Naphthalinzusatz, etwa 40–50 Gew.-%, so erhält man ein Produkt, das die Eigenschaft hat, sehr stark zu fluoreszieren, wenn es in großer Verdünnung in anderen Ölen gelöst ist. Diese Substanz wird unter dem Namen „Fluorol N flüssig“ von der I. G. Farbenindustrie A.-G. als Schmierölfärbungsmittel in den Handel gebracht.

d) Bei allen diesen Synthesen wurde wasserfreies Aluminiumchlorid als Katalysator benutzt. Dieser Katalysator wirkt bei niedriger Temperatur vorwiegend polymerisierend, bei höherer Temperatur hauptsächlich spaltend, außerdem wirkt er hydrierend und isomerisierend¹⁴⁾. Er vermag z. B. Sechsringe in die chemisch stabileren Fünfringe überzuführen, so wird aus Cyclohexan unter der Einwirkung des AlCl_3 Methylcyclopentan



Von diesen Fähigkeiten des Aluminiumchlorids wird nun seit vielen Jahren in Amerika¹⁵⁾ Gebrauch gemacht bei der Raffination der natürlichen Schmieröle. Hierbei werden durch das Aluminiumchlorid alle Harz- und Asphaltsubstanzen aus dem Öl entfernt, vorhandene ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden polymerisiert, und ein Teil der Sechsringe enthaltenden Kohlenwasserstoffe kann in die stabileren Fünfringsysteme umgewandelt werden. Der Erfolg dieser Operationen ist aus Tab. 8 ersichtlich.

Tabelle 8.

	Texas-coastal-Öl			Mid-Continent-Öl		
	un- behandelt	mit H_2SO_4 behandelt	mit AlCl_3 behandelt	unbehandelt	mit H_2SO_4 behandelt	mit AlCl_3 behandelt
Spez. Gewicht	0,931	0,921	0,905	0,921	0,913	0,881
Viskosität 38°C°EcSt	35,0 266	36,1 274	25,27 192	105 795	80 610	31,3 238
Viskosität 99°	2,19 13,7	2,24 14,2	2,17 13,5	4,62 34,4	4,0 29,4	2,86 19,9
Viskositätsindex	4,6	11	58	74	74	104
Conradson-Kokstest	0,23	0,14	0,09	2,1	1,49	0,19

¹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1097 u. 1892 [1933]; 68, 1584 [1935] (C. D. Nenitzescu u. Mitarb.).

¹⁵⁾ D. R. P. 345488 v. 23. 12. 1914; Amer. Pat. 1608329 v. 27. 3. 1922 und 2094014 v. 21. 3. 34 u. 28. 7. 36 (Gulf Refining Co.).

Diese zeigt, daß durch die Behandlung mit Aluminiumchlorid eine beachtliche Verbesserung des V. I.-Wertes und des Koks-testes erreicht wird. Man kann nun diese AlCl_3 -Behandlung natürlicher Schmieröle kombinieren mit der beschriebenen Polymerisation von Paraffin-crackprodukten, mit anderen Worten, man kann ein Mischpolymerisationsverfahren¹⁶⁾ durchführen. Hierbei verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man das Paraffin-crackprodukt zunächst mit einer geringen Menge Aluminiumchlorid vorpolymerisiert. Dann wird die entparaffinierte Schmierölfraction eines natürlichen Erdöles oder auch die der Tieftemperaturhydrierprodukte des Braunkohlenschwelters bzw. der Braunkohle hinzugegeben und gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Aluminiumchloridmengen die Polymerisation zu Ende geführt. Man erhält auf diese Weise Schmieröle mit sehr gutem Viskositätstemperaturverhalten, niedrigen Conradson-Kokstesten und einer guten Alterungsbeständigkeit.

Bei allen bisher beschriebenen Synthesen diente das Paraffin als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kohlenwasserstoffschmierölen. — Es ist nun noch zu erwähnen, daß man auch fette Öle zum Ausgangsmaterial für die Synthese von Kohlenwasserstoffschmierölen machen kann¹⁷⁾. Fette Öle sind zwar an sich schon für verschiedene Verwendungsgebiete als Schmiermittel geeignet. Sie haben jedoch den Nachteil der schlechten thermischen Beständigkeit. Daher sind sie für die Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen wenig brauchbar. Sie lassen sich jedoch durch eine katalytische Druckhydrierung in Alkohole und dann daraus durch eine katalytische Wasserabspaltung in Olefine umwandeln. Das so erhaltene Olefingemisch kann dann in gleicher Weise für alle mit den Paraffin-crackprodukten beschriebenen Synthesen benutzt werden.

In den vorausgegangenen Ausführungen ist gezeigt worden, wie die Industrie sowohl durch Verbesserungen bei der Aufarbeitung der Naturprodukte, als auch durch Synthesen versucht, Schmieröle herzustellen mit immer besseren, d. h. den gewünschten Anwendungsgebieten besser angepaßten Eigenschaften. Zwangsläufig ist man so auf beiden Wegen zu Ölen gelangt, die in ihrem chemischen Aufbau einen weitgehend homogenen, und zwar paraffinischen Charakter aufweisen. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß z. B. Schmieröle für Verbrennungskraftmaschinen außerordentlich vielen verschiedenartigen Ansprüchen gerecht werden sollen, so erscheint es fraglich, ob ein derartig homogenes Material allen Anforderungen genügen kann. Man wird vielmehr in diesen neuen Ölen einen Grundstoff sehen müssen, dem man durch Zugabe kleiner Mengen synthetisch hergestellter, also wohl definierter Substanzen, fehlende Eigenschaften zuerteilen bzw. nur schwach ausgebildete Eigenschaften zu verstärken suchen muß. Genau so wie man bei der Erzeugung unserer heutigen Edelstähle bestimmte Eigenschaften verstärkt oder abgeschwächt hat durch Zugabe kleiner Mengen eines anderen Metalles, wie z. B. Nickel, Chrom, Molybdän usw., so kann man auch an diesen chemisch einheitlichen Schmierölen durch bestimmte Zusatzstoffe Eigenschaftsänderungen hervorrufen. Eine derartige Substanz haben wir bereits in dem Stockpunktserniedriger „Paraflow“ kennengelernt, von dem schon eine unter 1% liegende Menge genügt, um das Verhalten eines Öles beim Erkalten grundlegend zu beeinflussen. Durch Zugabe von gewissen Stickstoff- oder Schwefelverbindungen in einer

unter 0,5% liegenden Menge kann man die Alterungsbeständigkeit, d. h. die Widerstandsfähigkeit der Schmieröle

¹⁶⁾ D. R. P. 365249 (I. G. Farbenindustrie 1930).

¹⁷⁾ Franz. Pat. 746279 (I. G. Farbenindustrie A. G.).

gegen die Angriffe des Luftsauerstoffs beim Gebrauch verstärken. Ferner hat man Stoffe entwickelt, wie z. B. das „Oppanol“ der I. G. Farbenindustrie und das „Paratone“ der Standard Oil of New Jersey, die in einer Menge von 1–2% zugesetzt das Viscositäts-Temperatur-Verhalten der Schmieröle wesentlich zu verbessern vermögen. So ist es leicht möglich, den V. I.-Wert eines Öles durch Zusatz von 1½% Oppanol von 95 auf 120 zu erhöhen, gleichzeitig wird damit auch eine Erhöhung der Viskosität erzielt. Das hat noch den Vorteil, daß man für die Herstellung von Automotorenölen Grundöle mit niedrigerer Viskosität verwenden kann, als sonst zur Herstellung von Autoölen derselben Viskosität verwendet werden, oder man kann den Oppanol- bzw. Paratonezusatz an Stelle von natürlichem „bright-stock“-Zusatz benutzen.

Zur Verbesserung der Schmierwirkung, besonders im Gebiet der Grenzschmierung, hat man den Kohlenwasserstoffölen Fettsäuren, fette Öle, sowie deren Voltolisierungsprodukte, ferner kolloidalen Graphit zugesetzt. Ebenso hat

man durch besondere Zusatzstoffe sog. Einfahröle hergestellt. Und endlich hat man durch Zugabe von bestimmten Schwefel bzw. Chlor enthaltenden Verbindungen die Schmierfähigkeit der Öle bei hohen Drucken erheblich verbessern können, so daß auch die Schmierung der modernen Hypoidgetriebe sichergestellt werden konnte. Bei der Beurteilung und Auswahl derartiger Zusatzstoffe ist darauf zu achten, daß im Falle einer gleichzeitigen Anwendung von mehreren dieser Stoffe keine gegenseitig schädigend wirkende Beeinflussung eintritt.

Damit sind wir am Ende unserer Wanderung durch das Schmierölgebiet. Wir haben gesehen, daß durch die Einführung der katalytischen Hydrierverfahren die Rohstoffbasis für die Gewinnung hochwertiger Schmieröle erheblich erweitert werden konnte, und zwar sowohl auf der Erdöl- als auch auf der Kohlebasis. Ferner konnte gezeigt werden, daß mittels synthetischer Methoden Produkte erhalten werden konnten, die in ihren Eigenschaften den Naturprodukten überlegen sind. [A. 69.]

Über die Hemmung der Säurekorrosion der Metalle durch organische Stoffe*)

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. WILLIBALD MACHU

Reichspatentamt, Zweigstelle Österreich, Wien

Eingeg. 27. Mai 1938

Bei der Herstellung von Eisengegenständen überzieht sich das Eisen bei der hohen Verarbeitungstemperatur mit einer Oxydschicht, die für die Weiterverarbeitung ungemein störend ist und deshalb auf mechanischem, chemischem oder elektrolytischem Wege entfernt werden muß. Die wichtigste dieser drei verschiedenen Behandlungsarten ist die schon seit sehr langer Zeit geübte Beizung mit Salz- oder insbes. Schwefelsäure. Die Bedeutung der Säurebehandlung für die eisenverarbeitende Industrie kann vielleicht daraus am besten ersehen werden, daß in Großdeutschland jährlich Eisengegenstände im Gewicht von fast 7 Millionen Tonnen gebeizt werden müssen, wofür über 100 000 Tonnen Schwefelsäure benötigt werden.

Bei dieser Säurebehandlung tritt nun eine ganze Reihe von gesundheitlichen, wirtschaftlichen und technologischen Nachteilen auf, wie Zerstäubung der Beizsäure im Beizraum, Beizsprödigkeit und unnötige Säure- und Metallverluste, die man durch Zusatz bestimmter anorganischer oder organischer Stoffe zur Beizsäure zu beseitigen oder zu vermindern sucht. Da die Verhinderung des Säureangriffes auf das Metall auch mit einer erheblichen Ersparnis von Säure und Metall verbunden ist, hat man die betreffenden organischen Stoffe „Sparbeizen“ oder „Inhibitoren“ genannt.

Die Sparbeizen haben die an sich sehr merkwürdige Eigenschaft, die Auflösung des Zunders, Rostes oder Kesselsteins durch die Säure, die sonst in der Säure schwerer löslich sind als das metallische Eisen, fast gar nicht zu verringern, während der Angriff auf das Metall, selbst bei Siedehitze der Säure, durch einen Zusatz von nur einigen 1/100% zu 98–99% unterdrückt werden kann.

Die einfachste Annahme zur Erklärung der Sparbeizwirkung, die ja auch tatsächlich gemacht wurde, ist die, daß sich auf der Eisenoberfläche eine praktisch porenfreie Schutzschicht des organischen Stoffes ausbildet, welche rein mechanisch nach Art eines Paraffin- oder Lackanstriches das Metall vor der Berührung mit der Säure schützt. Diese Theorie läßt sich sehr einfach durch Bestimmung der freien Porenfläche der Schutzschicht überprüfen. Die Vertreter dieser „Sperrschichttheorie“ konnten diesen Nachweis aber nicht erbringen, da ihnen keine geeignete Methode zur Untersuchung einer Deckschicht in situ zur Verfügung stand. Erst durch Bestimmung der freien Porenfläche ($F_0 - F$) auf Grund des Müllerschen Passivierungsgesetzes $t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0 - F} \right)^{-n}$ konnte ich zeigen, daß die Sperrschichttheorie unzutreffend ist.

Ermittelt man nämlich an Eisenanoden die Passivierungszeit t_p sowie die Anfangsstromstärke i_0 und berechnet nach Bestimmung der Konstanten B und n den Wert von $(F_0 - F)$, so zeigt sich, daß bei Gegenwart von Sparbeizstoffen die ursprünglich schichtfreie Metalloberfläche mit einer Deckschicht versehen ist, die etwa 60% Poren aufweist. Dieses überraschende Ergebnis wurde mit den folgenden, grundlegend verschiedenen organischen Stoffen bzw. Sparbeizen erhalten: ACP Rodine 107, Rodine 111, Rodine F, Ferrocleanol, Aussiger Sparbeize, Dibenzylsulfoxyd, Dibenzylsulfid, Diorthotolylthioharnstoff, Gelatine, Chinolin, Stärke, Gummi arabicum und Türkischrotöl. Nach allen unseren Erfahrungen an anderen Metallen, wie Blei, Nickel, Aluminium, Chrom usw., kann aber eine auf dem Metall befindliche Deckschicht auf Grund ihrer geringen Porenfläche nur dann sperrend und damit korrosionsschützend wirken, wenn $(F_0 - F)$ auf einen Wert von etwa 10^{-4} cm^2 , bezogen auf 1 cm^2 Gesamtoberfläche, abgesunken ist. Eine Schicht mit 60% Poren aber wirkt nicht auf Grund der Porosität ähnlich wie eine Lackschicht schützend. Die Sperrschichttheorie der Sparbeizwirkung ist daher experimentell als unzutreffend nachgewiesen worden.

Auch eine Erklärung der Hemmungswirkung durch Annahme einer Abscheidung oder Adsorption der in Säuren meist positiv geladenen Sparbeizteilchen nur an den Lokalkathoden, wodurch dort die Überspannung für die Wasserstoffabscheidung beträchtlich erhöht werden sollte („Überspannungstheorie“), ist meiner Meinung nach aus folgenden Gründen unrichtig:

1. Gerade weil die meisten Sparbeizteilchen in Säuren elektrisch positiv geladen sind, muß auch diese Theorie unzutreffend sein, weil die Teilchen ja dann während des ganzen eigentlichen Beizprozesses, d. h. solange noch Zunder vorhanden ist, nur am Zunder abgeschieden werden könnten. Denn im Lokalelement: Eisen-Zunder stellt der sauerstoffreichere Zunder die Lokalkathode dar. Im schärfsten Gegensatz zu den tatsächlich bei jedem Beizvorgang bei Gegenwart von Sparbeizstoffen beobachteten Erscheinungen müßte sich daher der Schutz der organischen Stoffe nur auf eine Verhinderung der Auflösung des Zunders erstrecken.

2. Gelatine, die in 1%iger Lösung ein gut wirksames Hemmungsmittel ist, besitzt bei einem pH-Wert von 4,7 einen isoelektrischen Punkt. In Säuren, also bei kleinerem pH, sind die Gelatineteilchen positiv geladen, sie müßten daher bloß an den Lokalkathoden wirksam sein. Da in Säuren ein stärkerer Angriff und damit auch eine größere Lokalstromdichte herrscht als in alkalischer Lösung, müßte in saurer Lösung mehr Gelatine abgeschieden oder adsorbiert werden. Wie nun durch unmittelbare Bestimmung der von Eisenpulver in saurer und alkalischer Lösung adsorbierten Gelatinemengen festgestellt werden konnte, waren diese in beiden Lösungen ganz genau gleich groß. Die Adsorptionsversuche wurden durch Schütteln von Eisenpulver mit den betreffenden verschieden konzentrierten Gelatinelösungen und darauf folgende Bestimmung der Viskosität der Lösung durchgeführt. Die Viskosität verdünnter

*) Vorgetragen in der Fachgruppe Anorganische Chemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 10. Juni 1938.