

Widmaier:

Künstliche und motorische Schmierölalterung.

aus Bericht über Schmierstofftagung, II. Teil.

Bei allen Prüfverfahren kommt es darauf an, die Schmierölalterung in möglichst kurzer Zeit zu erhalten. Dies wird durch Temperaturerhöhung und Zutritt von Sauerstoff bei verschiedener Zeitdauer angestrebt. Gealterte Öle werden dann hinsichtlich der Asphaltbildung oder Zähigkeit, Verkokungsneigung, Harzbildung oder NZ und VZ beurteilt. Bis heute konnte eine Übereinstimmung der Alterungszahlen mit den im Motorbetrieb erhaltenen Werten noch nicht erreicht werden. Der Verfasser führte eine Reihe von Versuchen im Laboratorium und im Motor durch.

1) Indiana-Methode.

300 ccm Öl wurden ununterbrochen 45 Std. lang bei 172°C unter Einleiten von 10 l Luft pro Std. gealtert. Dann erfolgte die Feststellung des Asphaltgehalts. Bei 100 - 135° werden bei sämtlichen untersuchten Ölen wesentlich geringere Verschmitzungen als bei 172° festgestellt. Bei einer Luftzufuhr von 10, 15 und 20 l pro Std. traten bezeichnenderweise keine großen Unterschiede auf.

2) Noak-Methode.

Hier werden die Alterungsprüfungen im Noak-Gerät bei 250° während einer Stunde bei einem Unterdruck von 20 mm WS mit Luft durchgeführt. Es wird dann die gebildete Menge an Asphalt- und Erdölharz bestimmt. Die so erhaltenen Werte lassen sich nicht mit den Indiana-Zahlen vergleichen. Durch Änderung der zugeführten Luftmenge (20, 40, 60 mm WS) ändert sich die Harzbildung nur unwesentlich.

3) Schmierölalterung nach der DVL.

Die Bestimmung wurde in halbkugelförmigen Schalen aus Glas, Porzellan, Aluminium und Kupfer ohne Luft bzw. Sauerstoff durchgeführt. Auffallenderweise spielt der Werkstoff keine wesentliche Rolle, wenn man der Methode entsprechend ohne Sauerstoff und Luft arbeitet. Wird durch das Schmieröl dagegen konzentrierter oder verdünnter Sauerstoff durchge-

leitet, so werden zum Teil sehr unterschiedliche Werte erhalten. Harzgehalt und Verkokungsneigung sind abhängig voneinander.

4) Einfluß verschiedener Gase.

Widmaier erhitze 250 com Öl in einem geschlossenen Rundkolben auf 50, 100 und 250° und leitete unter ständigem Rühren Stickstoff, Kohlensäure oder Sauerstoff durch. Gasmenge = 50 l/Std. Zeitdauer 3 Std. Der Vergleich zeigt, daß die Zähigkeit sich lediglich durch den Sauerstoff ändert; nicht bei Anwendung von N₂ bzw. CO₂. Auch der Gehalt an Harz erfährt mit Sauerstoff eine beträchtliche Zunahme. Die Frage, welche Produkte sich aus Sauerstoff und Öl bei 250° bilden, ist schwer zu beantworten. Nach Suida gehen sehr viele chemische Reaktionen im Öl vor sich, wobei zahlreiche neue Verbindungen gebildet werden. Diese Oxydationsprodukte können im einzelnen nur sehr schwer erfaßt werden, am besten noch durch die VZ.

Analoge Versuche im Einzylindermotor zeigen Ergebnisse, die sich nicht mit den im Laboratorium ermittelten Alterungswerten decken. Es erscheint fraglich, ob die im Motor gebildeten Harze das Öl grundsätzlich verschlechtern. Gerade bei hohen Temperaturen könnten diese Harze die Bildung eines Schmierfilms sogar begünstigen, sodaß die Harzbildung nicht unbedingt ein einwandfreies Maß für die Schmierölalterung darstellt. Widmaier faßt wie folgt zusammen:

Bei der künstlichen Alterung von Schmierölen sind die gewählten Bedingungen, wie Alterungszeiten, Temperaturen, O₂-Konzentration und benutzter Werkstoff, von großer Wichtigkeit, da je nach ihrer Wahl die beim Altern auftretenden Kondensations-, Polymerisations-, Oxydations- und Spaltreaktionen in jeweils verschiedener Weise vor sich gehen. Für den praktischen Betrieb gelten die Ergebnisse nur dann, wenn bei der künstlichen und motorischen Alterung die gleichen Bedingungen eingehalten werden,

Die im Motor herrschenden Bedingungen sind indessen fortwährenden Änderungen unterworfen, deshalb können die Motorschmieröle hinsichtlich ihrer Alterungsbeständigkeit nur sehr schlecht laboratoriumsmäßig beurteilt werden.

Die Einleitung von im Kurbelgehäuse enthaltenen Gasen in das Schmieröl ergab, daß bei einer Öltemperatur von 250° nur

Sauerstoff einen wesentlichen Einfluß ausübt, während CO_2 und N_2 unwirksam bleiben. Zugesezte Metalle, wie Cu, Zn und Al vermehren im allgemeinen den Asphaltgehalt, die Zähigkeit und den Rückstand der Öle.

Vergleichsergebnisse von künstlich und motorisch gealterten Ölproben zeigen, daß in den meisten Fällen keine gute Übereinstimmung zu finden ist.

Schrifttum

- K. Noack, Angew. Chemie, Beiheft 28, (1937), S. 4.
- F. Evers und R. Schmidt, Brennstoff-Chemie, Bd. 11 (1930) S. 214
- A. Bädler: Erdöl und Teer, Bd. 5 (1929), S. 438.
- H. Suida, Öl und Kohle, Bd. 13 (1937), S. 201.
- E.K. Kadmer, Öl und Kohle, Bd. 14 (1938), S. 152.

Laboratoriumsprüfverfahren für die
Schmierölalterung

Von Dr. Mayer-Bugström, DVL, Inst. BS.

Versuchsbedingungen bekannter Ölalterungsverfahren.

Verfahren	Angew. Menge		Vers. Zeit h	Temp. °C	Oxy- dations- mittel	Metall	Ermittelte Kennzahlen
	g	ccm					
Verf.d. engl. Luftf. Minist. 1)2)	-	40	2 x 6	200	15 l Luft/h	-	Erhöhung d. spez. Gew. der Viskosität und der Verkokung
Verf.d. franz. Luftf. Minist. 3)	-	200	120	140	Luftstrom über bewegtem Öl	Kupferstreifen	dass., dazu Zunahme des Asphaltgehaltes
Indiana-Verfahren 4)	-	300	wird ermitt.	172	10 l Luft/h	-	Zeit bis zur Bildung von 0,1 u. 1 v.H. Asphalt u. bis zur Erhöhung d. Viskosität um 25 v.H.
Slight-Test 5)	10	-	2 1/2	200	Sauerstoff	-	Asphalt
Evers und Schmidt 6)	15,5	-	1 h 40 min	100	"	Schwermetall-oxycide auf Silicagel	Sauerstoffverbrauch; Zunahme der Säurezahl, der Verseifungszahl, des Asphaltgehaltes
DVL-Schalen-Verf. 7)8)	10	-	4	285 (unkorr. 275)	Luft	-	Flüchtigkeit; Asphalt im Restöl
WAC-Verf. 9) x)	10 x 3,5	-	5	288 (unkorr.)	"	Al-Schale	Benzinunlösliches u. Asphalt (Chloroformlösliches)

x) Wright Aeronautical Corporation

In der Zahlentafel sind die Versuchsbedingungen zusammengestellt, welchen die Öle bei verschiedenen Alterungsverfahren unterworfen werden. Vergleicht man sie mit den Verhältnissen, denen die Öle im Betrieb ausgesetzt sind, so sind hier große Unterschiede festzustellen: Die Alterungstemperaturen sind meist viel niedriger und reiner Sauerstoff wirkt im praktischen Betrieb niemals auf die Öle ein, ebenso die Luft nicht in der Form, wie bei einigen Al-

terungsverfahren, bei denen man Luftblasen in dem erhitzten Öl aufsteigen läßt. Ferner arbeitet man bei der Prüfung im Glasgefäß, während das Öl praktisch nur mit Metall in Berührung kommt.

Beim Verfahren nach Evers und Schmidt ist die Oxydationszeit und die Temperatur sehr gering, d.h., sie hat eine schwächere Wirkung als beim Slight-Test. Dafür arbeitet dieses Verfahren nicht nur in Sauerstoffatmosphäre, sondern breitet die zu untersuchenden Öle in dünner Schicht auf einer Kontaksubstanz aus. Die verschiedenen oben erwähnten Verfahren gleichen also mehrfach die Schärfe der einzelnen Oxydationsbedingungen untereinander aus. Nachweislich kann schon eine geringe Änderung der Versuchsbedingungen die Alterungsbeständigkeit erheblich abändern. Wichtig für das Ergebnis ist auch die Dauer der Aufarbeitung, d.h. die Dauer der Abkühlung und die Zeit bis zur Bestimmung der Alterungsstoffe. Die Festlegung einer genauen Arbeitsweise ist deshalb notwendig. Verschärfte Bedingungen, wie Verwendung von Sauerstoff statt Luft, oder erhöhte Temperaturen, können bei der Bewertung zu Fehlschlüssen führen.

Man muß grundsätzlich unterscheiden zwischen Gesamt-Umlauföl einerseits und örtlich überbeanspruchten Teilen desselben andererseits. Nach Kadmer sind Mineralöle nach künstlicher Alterung bei Temperaturen über 125° im Gegensatz zu den praktisch beanspruchten Schmiermitteln nicht mehr regenerierbar, da sie durch die ganze Masse hindurch irreversibel chemisch ~~un~~verändert erscheinen.

Erwünscht wäre die Feststellung gewisser Tests bei verschiedenen Temperaturen, ein Weg, der sich wegen seiner Umständlichkeit noch nicht durchgesetzt hat.

Das Ringstecken, wenigstens beim Flugmotor, wird in erster Linie durch Veränderungen des Öles, nicht des Kraftstoffes, hervorgerufen. Wichtig ist hierbei die eingetretene Oxydation. Daß diese vorwiegend im Verbrennungsraum stattfindet, geht aus den großen Mengen Sauerstoff hervor, die in den Ölkohlen des Verbrennungsraumes gefunden wurden. Laut Analyse hatte zum Beispiel ein Umlauföl 14 - 17 % Sauerstoff, dagegen eine Probe aus dem Verbrennungsraum 22 - 27 % Sauerstoff. Nebenher spielen auch unvollständige Verbrennungsprodukte des Kraftstoffes eine Rolle, denn die entstandene Ameisensäure und Essigsäure sowie Phenole und Aldehyde neigen zur Verharzung. Es genügt nicht, den Gesamtasphalt als benzinnunlösliche Anteile zu bestimmen, es muß auch der chloroform-

lösliche Anteil des Asphaltes ermittelt werden. Es ist ein Mangel, daß die Oxydationsteste nicht in die Versuchsbedingungen die Feuchtigkeit mit einbeziehen, denn für die motorische Bildung von Ölschlamm ist das Eindringen von Wasser in das Schmieresystem ein wesentlicher Faktor.

Die Bestimmung der Viskosität, d.h. die Eindickung, ist unwesentlich. Man sollte mehr Gewicht auf die direkte Erfassung der Alterungsstoffe legen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Bildung dieser Alterungsstoffe ist sehr groß. Mineralöle brauchen zur Bildung von 1 % Schlamm (Sludge) bei 200°C 24 Std., bei 225° nur wenige Stunden, bei 250° nur wenige Minuten. Analog braucht 1 g Öl zur Aufnahme von 1 mg Sauerstoff bei 110° 300 Std., bei 125° 48 Std., bei 200° nur wenige Minuten. Im Bereich von 250° setzt eine lebhaftere Destruktion der Öle unter auch äußerlich erkennbaren Zersetzungserscheinungen ein. Besonders bewährt hat sich als Vergleichsmaßstab der Indiana-Test, namentlich in der Form, die Öle solange zu untersuchen, bis sie einen gleichen Alterungszustand erreicht haben. Allerdings nehmen synthetische Öle gerade beim Indiana-Verfahren eine Sonderstellung insofern ein, als sie auch nach 400 Std. noch keinen Asphalt bilden. Typisch für synthetische Öle ist bei der künstlichen Alterung starke Eindickung sowie kräftige Bildung von sauren und verseifbaren Produkten.

Bei dem britischen Air-Ministry-Verfahren dürfen die Anforderungen etwas zu scharf sein (höchstens der Wert 1 für die Verkokungszahl nach Ramsbottom, bezw. höchstens 0,70 für die Zunahme der Verkokungszahl), während die verlangte Viskositätszunahme (höchstens 100 %) von den üblichen Flugmotorenölen, ausgenommen gefetteten und synthetischen, erfüllt werden kann.

Mayer-Bugström faßt seine Ausführungen wie folgt zusammen:

Für das Kolbenringfestsitzen und die Verschlammungsneigung ist die Rückstandsbildung im Verbrennungsraum ein wesentlicher Faktor. Die Verfahren, die zur Messung dieser Eigenschaften dienen sollen, dürfen sich also nicht zu weit von den Bedingungen bei der Rückstandsbildung entfernen.

Durch die Alterungsverfahren soll demnach nicht die durchschnittliche Veränderung des Gesamtöles, sondern die des überbeanspruchten Teiles derselben erfaßt werden. Ein großer Teil der Alterungs-

verfahren arbeitet jedoch nach Bedingungen, die zwar das Gesamtöl stärker verändern als im Betrieb, das überbeanspruchte Öl aber weniger.

Es muß getrachtet werden, möglichst nahe an die Verhältnisse der Praxis heranzukommen, ohne in das Extrem der Übertreibung zu verfallen.

Der Oxydationsversuch kann den praktisch auftretenden Verhältnissen insbesondere in folgenden Punkten gerecht werden:

1) Temperatur. Die Tendenz geht dahin, die Temperaturen höher als bisher üblich festzusetzen. Für die Nachbildung der Vorgänge in den Nuten wird eine Temperatur von 275 bis 300°C anzuwenden sein. Durch stufenweise Erhöhung der Temperatur kann noch näher an die Verhältnisse der Praxis herangekommen werden.

2) Luft. Die üblichen Verkokungsverfahren werden der Praxis insofern nicht gerecht, als sie wohl durch die sehr hohe Temperatur, nicht aber durch den Ausschluß von Sauerstoff den Verhältnissen im Verbrennungsraum nahe kommen. Völliger Ausschluß von Luft gibt - wie die thermische Behandlung von synthetischen Ölen zeigt - ein falsches Bild, ebenso ist die Verwendung von Sauerstoff statt Luft als der Praxis nicht entsprechend auszuschließen.

3) Gefäßmaterial. Alterung in Glasgefäßen entspricht der Praxis nicht. Besser sind Metallgefäße oder Einlegung von Metallstreifen.

4) Bewegungszustand des Öles während der Alterung. Hierin bestehen bei den einzelnen Verfahren große Unterschiede, je nachdem größerer Wert auf die Ausbildung dünner hoch erhitzter Schichten oder gründliche Durchmischung mit Luft gelegt wird.

Es ist empfehlenswert, die Messung der Flüchtigkeit mit dem eigentlichen Oxydationsversuch zu verknüpfen und andere für die Ölveränderung im Motor maßgebliche Eigenschaften, wie Asphaltlösungs- und Suspensionsvermögen, Reaktionsfähigkeit der Ölkohle, in Sonderversuchen festzustellen.

Das Prinzip, die Alterungsneigung durch Messung der zum Eintreten eines bestimmten Alterungszustandes erforderlichen Zeit zu messen, scheint aussichtsreich. Von derartigen Verfahren hat jedoch bisher nur das Indiana-Verfahren eine weitere Verbreitung erlangt.

Die Verfahren mit willkürlich festgelegter Alterungszeit bedürfen zur Erzielung größerer Reproduzierbarkeit einer genauen Festlegung der Versuchsbedingungen, nicht nur bei der Alterung selbst, sondern auch bei der Aufarbeitung. Besonders die Zeit und Temperatur des gealterten Öles zwischen dem Ende der Alterung und dem Beginn der Aufarbeitung ist festzulegen.

ll

H. K. K. K.

Zum Chemismus der Alterung von Kohlenwasserstoffölen

Von Dr.-Ing. Morghen

aus Bericht über die Schmierstofftagung, 2. Teil: Alterung

Die DVL hat sich seit Jahren mit der Aufgabe befaßt, die Vorgänge bei der Alterung von Ölen aufzuklären. Durch den Krieg haben die Arbeiten eine Unterbrechung erfahren ohne abgeschlossen werden zu können. Die Alterung des Öles unter den Bedingungen des Motors wird wesentlich durch die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff bedingt. Das Verfolgen der Reaktionsweise bereitet schon bei einfachen definierten Stoffen große Schwierigkeiten, erst recht also bei Schmierölen, die ein kaum geklärtes Gemisch von Kohlenwasserstoffen darstellen. Schwierig ist, den eigentlichen Oxydationsmechanismus von den Nebenreaktionen abzutrennen. Von den beständigen Sauerstoffbindungsformen ist 1. ihre Stabilität bei verschiedenen Temperaturen von Interesse und 2. ihre Neigung direkt oder indirekt Polymerisations- und Kondensationsreaktionen einzugehen und so höhermolekulare schwerlösliche und schwerflüchtige Stoffe zu bilden, die als Harze, Asphaltarze, Asphalte, Ölkohlen oder Schlamm in Erscheinung treten.

Kennt man die funktionellen Gruppen, so kann man die O_2 -haltigen Stoffe herausnehmen und ihr Verhalten für sich und die verbleibenden reinen Kohlenwasserstoffe untersuchen. Man begnügte sich früher damit, von einem gealterten Öl die NZ und VZ zu bestimmen als Maß der oxydativen Ölveränderung. Geringe Mengen von Peroxyden wurden nachgewiesen. Ferner bestimmte man Harze, Asphaltarze, Asphalte und Ölkohle durch fraktionierte Fällung oder durch Adsorption an Erden. Die eben genannten Begriffe (Harz usw.) sind etwas willkürlicher Art. Die DVL alterte in Spezialgefäßen bei Temperaturen zwischen 250 und 300° mit Luft verschieden lang.

Die nach Richtlinien bestimmte VZ, die nur einen Teil der wirklichen Verseifungszahl beträgt, machte bei den untersuchten Rückstandsölen ungefähr 1/3 der gesamten erfassbaren O_2 -Bindungsformen aus. Die Art der Untersuchung geht aus folgendem Schema hervor:

"Säuren"	Karbonsäuren	Titration mit alkoholischer Kalilauge
	Stoffe m. saurem Charakter (Hydroperoxyde, Phenole, Enole u.a.)	
"Ester"	Säureanhydride	Acetylierung (nach Verley-Bölling)
	Ester u.s.w.	
Oxy-Verbindungen	Primäre, sekundäre Alkohole, Phenole	Bestimmung von aktivem Wasserstoff (nach Zerewitinoff)
	Tertiäre Alkohole (Enole)	
Oxo-Verbindungen u.s.	Ketone (Aldehyde)	Behandlung mit Natriumalkoholat
	Peroxyde	
	Atherartige Stoffe	

Die mit OH-Gruppen besetzten Moleküle können mit Überschuß von Natriumalkoholat oder mit Natriumamid unter Reinstickstoff in Salze übergeführt und mit reinstem Dioxan gefällt werden. Auf diese Weise kann man ein an OH-Gruppen freies Öl erhalten. Die DVL altert die Öle in verschiedener Weise:

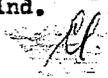
- 1) rein thermisch = 5 Std. bei 400° unter Stickstoff in einem Einschmelzrohr
- 2) oxydativ = 23 Std. bei 275° an der Luft
- 3) thermisch-oxydativ = erst 23 Std. 275° Stickstoff, dann 23 Std. 275° Luft
- 4) reduzierend = 5 Std. 155°

Die Rückstandsbildung ist bei gesättigten Kohlenwasserstoffölen mit einer Dehydrierung gekoppelt, die durch Sauerstoff als Wasserstoff-acceptor wesentlich beschleunigt wird. Metallabrieb kann die Dehydrierung katalytisch beschleunigen.

Peroxyde werden im thermisch oxydativ beanspruchten Schmieröl nicht in größeren Mengen faßbar sein; auch werden sie als Zwischenstufe auftreten, da sie im allgemeinen temperaturempfindlich sind. Im allgemeinen sind es nicht die Peroxyde, wie sie isoliert werden können, welche von den Inhibitoren beeinflusst werden, sondern die vor der Peroxydbildung eintretenden Additionsverbindungen von besonderer Aktivität oder das angeregte noch sauerstofffreie Molekül selbst, etwa so, daß diese Vorstufen direkt oder über den Umweg einer chemischen Reaktion unschädlich gemacht werden und so eine Kettenreaktion verhindert wird. Ob es sich bei der Alterung tatsächlich um Kettenreaktionen handelt, sei noch dahingestellt.

Bekanntlich können auch Stoffe oxydationshemmend wirken, die, im Gegensatz zu den eigentlichen Inhibitoren, bei der Oxydationshemmung eine dauernde Veränderung erleiden.

Abschließend ist zu sagen, daß unser Wissen über den Vorgang bei der Glalterung, insbesondere bei hohen Temperaturen, noch gering ist und sehr umfangreiche Arbeiten bis zur vollen Aufklärung notwendig sind.



Schmierölversuchsanlage.

Die im Einvernehmen mit dem ~~Klass~~ entworfene halbertechnische Versuchsanlage zur Herstellung und Veredlung von synthetischen Ölen geht ihrer Vollendung entgegen. Sie besteht aus einem einstückigen, in 3 Teile aufgeteilten Neubau, dessen sämtliche Räumlichkeiten und Einrichtungen lediglich dem eingangs umrissenen Zweck dienen. Diese 3 Teile sind gemäß beigefügtem Schema folgende:

1) Laboratorium mit Nebenräumen (Steinbau): Dieses ist auf Grund langjähriger Vorarbeiten mit einer vielseitigen, umfangreichen Apparatur ausgerüstet, sodaß alle einschlägigen Arbeiten auf dem Gebiet der Destillation, Veredlung und Untersuchung von Ausgangserzeugnissen, der Synthese, Alterung u. dgl. durchgeführt werden können. Bedingt durch die Verknappung der deutschen Arbeitskräfte wurde es notwendig, auch Ausländer für die Arbeit einzusetzen. Diese sind jedoch im schmalen Sektor so eingeteilt, daß ihnen eine Einsicht in die genetischen Zusammenhänge der Verfahren nicht möglich ist. Auch ist die deutsche Aufsicht nach Zahl und Zuverlässigkeit mit besonderer Sorgfalt ausgewählt.

2) Technische Versuchsanlage (Steinbau): Sie befindet sich zum größeren Teil in einer verschließbaren, gedeckten Versuchshalle; gewisse Apparate sind, der erhöhten Feuersicherheit wegen, im Freien auf einer Betonplatte aufmontiert. In dem beigefügten Schema sind diejenigen Maschinen und Apparate, die noch nicht aufgestellt werden konnten, aber fertig vorliegen, rot schraffiert. Die technische Einrichtung umfaßt

a) auf der Betonplatte gemäß Zifferbezeichnung

1. eine Heißraffination für alkoholhaltige Benzine
2. Gasbeheizte Destillierblase 0,9 m³ Inhalt
3. " " " 1,5 " "
4. " " " 120 l " "
5. Heißwassersifen für Tur. Idestillation
9. Dampfüberhitzer für Entchlörungsanlage.

Hoben der Betonplatte wird ein geräumiger, bombensicherer Keller errichtet, der zur Aufbewahrung brennbarer Flüssigkeiten (Benzine und Öle) dienen soll. Nach Abschluß der Montage werden, wie in der Zeichnung angedeutet, als Feuerschutz-Splitterschutzwände aus losen Ziegelsteinen aufgerichtet.

b) in der Versuchshalle:

6. komplette Vakuumdestillation nach Lurgi
7. Elempumpe für Vakuum-Erzeugung
8. Luftkompressor mit Vorratsbehälter
10. Große Synthese mit Rührwerk
11. 2 kleine Synthesen
12. Abscheider für Kontaktöl
13. Benzintrockner
14. Entchlörer für obere Schicht
15. Gleicher
16. Filterpresse
17. Gleicherdetrockner

Außerhalb des Geländes befindet sich (18) ein Tanklager, zur Aufnahme von Halb- und Fertigfabrikaten.

Die noch freie Hälfte der Versuchshalle dient der Aufstellung weiterer Apparate, deren Beschaffung sich je nach den gestellten Aufgaben als notwendig erw. ist.

3.) Als dritter Teil schließt sich an die Versuchshalle ein niedriger Holabau, in dem ein Magazin sowie die Maschinen untergebracht sind.

Die Teile 1) und 3) der Neuanlage sind seit Beginn dieses Jahres in voller Benutzung; Teil 2 = Versuchshalle befindet sich zur Zeit noch im Zustand halbfertiger Montage.

Anlagen

Klar

Ölsynthese aus Crackbenzin.

Vergleich der Synthese mit unbehandeltem und Granosilbehandeltem

Crackbenzin. In letzterem Fall wurden die Benzindämpfe bei 250° in einem vertikalen Rohr über Granosil geleitet. Synthese: 2,5% Al Cl₃ 6 1/2 Std. 70°. Stündliche Probenahme.

2217

2218

Probe	unbehandeltes Crackbz. 88 % Olefine		Granosil-behand. Benzin 88 % Olefine	
	a	b	a	b
nach 1/2 Std.	32 %	35 %	18 %	20 %
" 1,5 "	49 %	51 %	24 %	26 %
" 2,5 "	58 %	59 %	33 %	34 %
" 3,5 "	69 %	73 %	34 %	41 %
" 4,5 "	70 %	80 %	38 %	43 %
" 5,5 "	77 %	88 %	39 %	44 %
" 6,5 "	83 %	92 %	48 %	52 %
Werte bezogen auf 100 T. gereinigte obere Schicht:				
Destillatöl	15,6 %		25,1 %	
n-Öl 200° D.	61,8 %		12,9 %	
" V ₅₀	21,2 °		7,6	
" VPH	1,75		2,27	

a = Siederückstd. der ob. Sch. bei 175° D.

b = umgesetzter Anteil der Olefine.

Durch die Granosilbehandlung wird der Umsatz, die Ausbeute, V₅₀ und Pöhlhöhe des n-Öles stark beeinträchtigt, die thermische und O₂-Stabilität des Öles nicht verbessert.

Ölsynthese aus Crackbenzin. Mischkatalysatoren.

Stufenweiser Ersatz des Al Cl₃ durch Fe Cl₃.

Das Ausgangsbenzin (66 % Olefine) wurde mit Natronkalk und Ton-
sil kalt gereinigt. Einzelsynthesen 24 Std. ¹⁵°C. % Al Cl₃ + Fe Cl₃
= konstant 6,- % / 100 Bz. Benzineinsatz = 500 g.

3417

Al Cl ₃ je 100 Bz.	Fe Cl ₃ je 100 Bz.	Ktöl gebildet	n-Öl Ausbeute	n-Öl V ₅₀
%	%	%	%	°E
6,-	0,-	11,4	50,2	33,8
5,94	0,06	10,8	49,6	35,3
5,7	0,3	8,6	51,-	<u>36,6</u>
5,4	0,6	9,-	53,-	34,5
4,8	1,2	8,6	51,2	34,9
4,2	1,8	8,2	52,2	30,5
3,-	3,-	7,8	50,2	22,9
1,5	4,5	8,-	<u>52,4</u>	27,6
0,6	5,4	3,6	16,8	19,9
0,-	6,-	6,4	4,6	15,8

Kontaktölbildung geht mit steigendem Fe Cl₃ langsam zurück. Aus-
beute ist noch ^{mit 1,5} mit 1,5 % Al Cl₃ + 4,5 % Fe Cl₃ vorzüglich. Höchste
V₅₀ liegt nicht bei chemisch reinem Al-Cl₃.

Untersuchung von Ölen. Zusatz von Mineralöl zu synthetischem Öl.

Mischungen Mineralöl HWA + RGH-Öl, evtl. Oppanol. Alterung.

M = Mineralölgemisch "x / 4x" vom Heereswaffenamt

S = Al Cl₃-nachbehand. RGH Öl Fass 200886. Versuch 7. 11. 39.

2837

	M allein	60 M + 40 S Oppan.	50 M + 50 S Oppan.	S allein
<u>1) Mischung der Öle</u>				
M	100	60	50	-
S	-	40	50	100
Oppanol	-	-	0,5	-
<u>2) O₂ Test 140°</u>				
t stieg in	180' 3,9°	180' 8,3°	180' 3,6°	180' 7,7°
Indukt. Zeit.	180'	180'	180'	180'
				94' 20,-°
				10 Min.
<u>3) Alterung O₂ 6 Std. 160°</u>				
O ₂ verbr. %	2	1,7	1	0,8
+ V ₅₀ %	8	8	3	7
VZ	3,1	1,3	0,9	6,5
H ₂ O ccm	0,4	0,2	0,1	0,2
				3,8
				2
				1,2
				0,1
				15,7
				127
				62,3
				3,6

Das Mineralölgemisch x / 4x kann mit der gleichen Menge synth.
Öl ^{vermischt} ~~vermischt~~ werden, ohne daß seine Alterungsfestigkeit leidet.

Al Cl₃-nachbehandeltes Öl aus Crackbenzin.

Inhibitorenzusatz zum fertigen Öl.

Ein nachbehandeltes Öldestillat $V_{50} = 5^\circ$ wurde unter N_2 -Schutz 4 Std lang bei 150° mit 0,3 % Inhibitor erhitzt. Alterungsprüfung O_2 6 Std. erfolgte bei 160° . Das Öl lagerte 2 Monate.

2850

Inhibitor	Alterung 160°			Lagerung 2 Monate
	+ V_{50}	VZ	H_2O	
1,8 - Naphthylen- diamin	0	1,1	0,4	trübe
Phenthiazin rein	2	2,2	0,3	Gallerte
Anthrachinonyl- 2-hydrosulfid	4	2,5	0,4	starker Nschlag
Di - p - tolyl- thioharnstoff	6	1,5	0,5	trübe
α - Nitrose- β - Naphthol	6	1,-	0,4	klar

Nach Filtration wurden die gelagerten Öle erneut trübe.

Öle aus Crackbenzin. Nachbehandlung.

Extreme Bleichung von nachbehandelten und unbehandelten Ölen mit nachfolgender Extraktion des Bleichmittels.

Diese Versuche, die durch eine Beobachtung des Benzolverbandes angeregt wurden, haben keine praktische Bedeutung.

- 1.) Man bleicht ein AlCl_3 -nachbehandeltes Öl 20 Min. lang mit 50 % Tonsil bei 45° , (besser noch bei 120° oder 180°C) filtriert soviel Öl ab wie möglich = $\frac{2}{3}$ der Ausgangsmenge. Dieses „Raffinat“ hat seine Stabilität eingebüßt. Dagegen ist das im Tonsilfilterkuchen verbleibende, mit heissem Benzin extrahierbare letzte Drittel des Öles, ungelagert wenigstens, sauerstoffest.

Durch weitere Behandlung des Kuchens mit Benzol-Alkohol wird ein schwarzer Extrakt gewonnen. Dieser enthält z.B. 0,64 % S. Setzt man diesen „Benzolextrakt“ dem oben erhaltenen Raffinat oder sonst einem AlCl_3 -nachbehandelten Öl in Mengen von 1,5 % zu, so entsteht ein leider tiefschwarzes, aber mindestens 2 Monate lagerfestes, O_2 -stabiles Öl.

(Alterung O_2 160° 6 Std. ergab: O_2 verbraucht 0,7 - 1 %, $+V_{50} = 4$ %, $VZ = 3,3$)

- 2.) In ähnlicher Weise kann man ein normales, unbehandeltes, synth. Öl durch > 1 % Benzol-extrakt, wenigstens vorübergehend, O_2 festmachen. Dieser Benzolextrakt wurde aus AlCl_3 -nachbehandeltem oder auch aus unbehandeltem Öl gewonnen, indem man das Öl wie oben mit 50 % Tonsil heiss bleichte, erst mit Benzin, dann mit Benzolalkoholgemisch extrahierte.

Alle diese Öle sind tiefschwarz und zeigen hohe NZ u. VZ!

Öl aus Crackbenzin. Al Cl₃-Nachbehandlung.

Nachbehandlung einer oberen Schicht mit Al Cl₃ bei 70°C zur Erhöhung der Ölausbeute bzw. Viscosität.

Die ob. Schicht (= 100 % gesetzt) wurde mit 2 % Kontaktöl + etwas Al Cl₃ bei 70°C gerührt. Wichtig wäre Synthesetemperatur, bei der ob. Schicht gebildet wurde.

2311

		Ausgangsschicht		+ 0,5% Al Cl ₃ 3 Std. 8 Std.		+ 1% Al Cl ₃ 3 Std. 8 Std.	
Aufteilung der ob. Schicht %		%	%	%	%	%	%
Kontaktöl gebildet	-	1,-	0,5	3,9	3,1		
Restbenzin bis 170°	16,1	17,4	14,2	20,8	12,7		
Vak. Dest. bis 100°	11,2	10,7	12,5	6,8	11,-		
" 100-150°	7,1	7,-	7,2	6,2	8,-		
" 150-200°	10,3	10,1	10,2	11,7	8,9		
n - Öl 200°	55,1	53,1	53,9	49,3	54,5		
Verluste	0,2	0,7	1,5	1,3	1,8		
	100	100	100	100	100		
V ₅₀ der Polymerisate	·E	·E	·E	·E	·E		
Destillat bis 100°	1,03	1,03	1,03	1,05	1,02		
" 100-150°	1,19	1,16	1,21	1,17	1,15		
" 150-200°	1,62	1,58	1,65	1,58	1,54		
n - Öl 200°	10,8	10,3	11,5	11,5	9,85		

Die Menge und V₅₀ der verschiedenen Polymerisate bleibt praktisch unverändert. Verlust ist die Neubildung von Kontaktöl. Also kein Fortschritt! Al Cl₃ allein 70° gibt starke Verluste durch Kontaktölneubildung (Nr. 2263).

Ölsynthese aus Crackbenzin.

Herstellen von Öl Index 120 aus Mischung (C₆ + C₇) mit höheren

Siedefractionen.

Das Bz.-Mischungsverhältnis war gegeben:

15 Gew Teile (%) C₆ + C₇

85 " " höher siedende Fraktion

Die Fraktionen stammen zu 1) aus Crackbenzin, Spalteinsatz Kaltpreßöl, zu 2) Spalteinsatz Gasöl; Crackbz. 95% = 251°C, zu 3) Spalteinsatz Kaltpreßöl; Crackbenzin 95% = 283°C.

3003

Benzingemisch		erhaltenes n-Rückstdsöl			
15 Gew.%	85 Gew.%	aus 100 Gemisch	V ₅₀	Stockp. VPH	Index
1) Typ Kaltpreßöl		%	°E	°C	
C ₆ +C ₇ = 1:1	C ₁₄ = 256 bis 273°	34,1	14,9	-29°	1,47 121
"	C ₁₂ = 213 bis 233°	42,4	17,3	-43°	1,48 120
"	C ₁₀ = 157 bis 175°	50,7	16,1	-52°	1,60 114
2) Typ Gasöl					
bis 100°C	175 bis 251°	43,4	15,1	-44	1,55 117
"	100 bis 175°	56,4	15,6	-46	1,70 109
3) Typ Kaltpreßöl					
bis 100°C	175 bis 283°	42,6	17,1	-36	1,48 120
"	160 bis 203°	44,1	16,5	-42	1,48 120
"	150 bis 283°	45,6	16,1	-41	1,52 118
"	100 bis 175°	54,8	13,7	-45	1,66 111

Stockpunkt: höchst siedende Bz-Fractionen wirken ungünstig (!) auf den Stockpunkt.

Einmalige Synthese mit Crackbenzin.

Einfluß der Al Cl₃-Menge auf Ausbeute, Öl und Kontaktöl.

Versuch 3441. Crackbz. 45-212°, 70% Olefine. Synthese 7 Std. 95°C. Atmosphär. Destillation der oberen Schicht ohne Dephlegmation, daher ungenau. Polhöhe der Öle bei vollem Umsatz war 1,68.

Al Cl ₃ / 100 Benzin →	2,5%	3%	3,5%	4%	7%
Kontaktöl neu gebildet %	0,29	3,7	6,1	10,7	26,4
Restbz. / 100 Bz. %	31,2	18,-	17,7	12,-	13,6
Olefine / 100 Restbz. %	42	15	14	5	2
{ Anteil nicht umgesetztes Olefin %	19	3,9	3,5	0,9	0,4
{ V=Vak. Destillat II (150-200°) %	4,4	6,9	4,7	3,2	1,9
{ n=n-Öl 200° (Dampf) 5 mm Hg %	42,4	50,6	54,4	52,3	46,5
Verhältnis $\frac{V}{n}$	9,6	7,3	11,6	16,3	24,5
n-Öl V ₅₀	7,5	8,8	10,-	15,9	22,2
" Jodzahl	104	84	73	28	29
" Stockpunkt °C	-49	-42	-48	-39	-38

Mit steigendem Al Cl₃-Einsatz nimmt Kontaktöl stark zu, Menge Restbenzin ab, Konzentration der Olefine im Restbz. ab, Gesamtumsetzung der Olefine immer weiter zu, z. B. Umsatz mit 4% Al Cl₃=99,1% der eingesetzten Olefine. Kleine Mengen Olefine entziehen sich immer der Polymerisation. Vak.destillat II = Spindelöl V₅₀=ca 1,8°E durchläuft ein Maximum, hier bei 3% Al Cl₃/n-Öl Ausbeute hat ebenfalls ein Maximum, hier bei 3,5 Al Cl₃/100 Bz.=5 Al Cl₃/100 Olefine. Anteil Öl im Kontaktöl wird immer größer, dies drückt die gefundene n-Öl-Ausbeute. Verhältnis n/v steigt, V₅₀ steigt, Jodzahl fällt, Stockpunkt hat ein Maximum!

Oberhausen-Holten, den 3. März 1944
Abt. HL 01/Se.

Abteilung Vorschlagswesen.

Betrifft: Apparat zur Prüfung der Sauerstoffbeständigkeit
von Schmierölen.

Von den Herren Dr. Tramm, Dipl.-Ing. Clar und Dipl.-Chem. Kühnel ist ein Testapparat konstruiert worden, der es ermöglicht, im Laboratorium innerhalb kurzer Zeit und auf einfachem Wege die für das betriebliche Verhalten überaus wichtige Alterungsbeständigkeit von synthetischen und mineralischen Schmierölen zu messen.

Gemäß Anlage 1 besteht der Apparat aus einem mit elektrischer Heizung versehenen Glasgefäß; außerdem sind vorhanden: eine Zu- und Ableitung für Sauerstoff oder Stickstoff, eine Spirale für Kühlluft, ein Probenheber, je ein Thermometer für die Temperaturmessung bezw. die automatische Steuerung der Kühlluft

Die Wirkungsweise ist (Anlage 2) folgende: Nach Einfüllen der Ölprobe (175 g) und Einstellen von 15 l Stickstoff/h wird die elektrische Heizung so einreguliert, daß im Öl genau und konstant die gewünschte Meßtemperatur, z.B. 160 °C, herrscht. Nuncmehr wird die Ölprobe 6 Std. gealtert, indem man von Stickstoff auf die gleiche Menge Sauerstoff umschaltet. Die bei dieser Alterung frei werdende Reaktionswärme, deren Menge mit der Oxydationsneigung des betreffenden Öles zunimmt, wird durch die Kühlluft abgeführt. Das für diese Kühlung verwandte Luftquantum ist also direkt ein Maß für die Sauerstoffempfindlichkeit des Öles. Ferner werden die analytischen Veränderungen des gealterten Schmiermittels, namentlich Eindickung, NZ, VZ und Conradsan, alle 2 Std. ermittelt.

Der Grundgedanke, den der Apparat verkörpert, ist der, das Öl 6 Std. lang bei Temperaturen von 140 - 160° mit großen Mengen unverdünntem Sauerstoff, also unter bewußt scharfen Bedingungen künstlich zu altern. Nur wesentlich aufgebesserte synthetische Öle halten dieser Belastung stand. Wie beabsichtigt, ist diese Prüfmethode der Wegweiser für hochstabile synthetische Öle geworden. Es ist uns gelungen, mit Hilfe dieser Prüfmethode Öltypen zu entwickeln, die an Stabilität sogar den bekannten mineralischen Markenölen überlegen sind. Auch im Betrieb bewährten sich die neuen Schmiermittel. So konnte den KW-Betrieben ein Öl zur Verfügung gestellt werden, das über 1000 Arbeitsstunden einwandfrei arbeitete, während das normale Rührchemie- nach 200 Std. ausgewechselt werden mußte.

Clar - Kühnel

