

Abschnitt VIII

EIGENSCHAFTEN DER SYNTHETISCHEN GELN

A) Flammpunkt und Viskosität

Diese beiden Eigenschaften sind zusammen zu behandeln, da gewöhnlich ein Gel bestimmter Viskosität gleichzeitig mit einem bestimmten Flammpunkt verlangt wird.

Die Viskosität des gesamten Polymerisats wird in der Hauptsache bestimmt durch die Polymerisationstemperatur; höhere Temperaturen ergeben dünnere Polymerisate als niedrige Temperaturen. Die Temperatur muß daher so gewählt werden, daß das Polymerisat nach der Konzentration auf die gewünschte Viskosität genau den erforderlichen Flammpunkt hat. So läßt sich z.B. aus gutem S.-Spaltbenzin (siedende $280-300^{\circ}\text{C}$) bei einer Polymerisationstemperatur von 100°C ein Gel mit $\eta_{50} = 10$ (ungefähr 80 sek Saybolt bei 210°F / $98,89^{\circ}\text{C}$) und einen Flammpunkt oberhalb von

200° C oder durch weitere Konzentration auf $E_{50} = 13,5$ (etwa 90 sek Saybolt bei 210° F +)) mit einem Flammpunkt von über 250° C erzielen. Aber bei einer Polymerisationstemperatur von 20° C ließ sich ein Bright Stock erzielen, das $E_{50} = 36$ (ungefähr 195 sek Saybolt bei 210° F +)) und einen Flammpunkt über 250° C aufwies. Bei Polymerisationstemperaturen zwischen 20° C und 100° C ließ sich daher jede Viskosität zwischen $E_{50} = 13,5$ und $E_{50} = 36$ bei einem Flammpunkt oberhalb von 250° C erzielen.

B) Viskosität Die angegebenen Zahlen beziehen sich nur auf gute B.F.-Spaltbenzine aus Ausgangsstoffen, wie z.B. F.H.-Sprünghparaffin. Die Beziehung zwischen der Polymerisationstemperatur und der Viskosität, die sich erreichen läßt, schwanken in weitem Maße, wenn Spaltbenzine aus verschiedenen Ausgangsstoffen Verwendung finden. So sind z.B. die Spaltbenzine aus Ausgangsstoffen aus dem Fischer-Verfahren (Kogasin-Gascole und Paraffingatsch), die sehr reich an Olefinen sind, der Polymerisations-

temperatur gegenüber wesentlich empfindlicher, wenn auch viel dickere Bright Stocks aus diesen Benzinen bei 20°C als aus E.P.-Benzinen (d.h. 250 sek Saybolt bei 210°F¹⁾) gewonnen werden, so müssen sie doch bei 70°C polymerisiert werden, wenn nicht bei noch niedrigeren Temperaturen, um Luftfahrtsöle zu ergeben. Der Bereich der Polymerisationstemperaturen ist deswegen bei reinen Olefinbenzinen wesentlich enger, erstreckt sich nur in geringem Umfang auf das Bright Stock und das Material (oder Luftfahrtsöl, je nachdem).

B) Viskositäts/Temperatur-Abhängigkeit bestimmten Spaltbenzin

herstellen. Die erzielbare Viskositätshöhe steht in enger Beziehung zu dem Ringgehalt des Ausgangsstoffes sowie zum Siedeende des Spaltbenzins. Niedrige Olefine ergeben ein Öl einer Struktur mit mehrseitigen Ketten und einer etwas ringförmigeren Natur als hohe Olefine, so daß das Viskositäts/Temperatur-Verhalten aus zwei Gründen niedriger ist als bei höheren Olefinen: bei Vor-

halten. Um ein Öl mit einem Viskositäts/Temperatur-

¹⁾ 98,89° C

Verhalten von zum mindesten 105 aus einem Spaltbenzin mit einem Siedende von etwa 280-300° C zu erlangen, darf der Ausgangsstoff nicht mehr als etwa 5 % C in naphthenischer Struktur neben etwa 5 % C in aromatischer Struktur enthalten. Ein höherer Naphthengehalt ist wesentlich schädlicher als ein höherer Aromatengehalt.

Wie hoch die Viskositätspolhöhe hängt von der Polymerisationstemperatur nur in geringem Umfange ab; das Bright Stock und das Motoröl (oder Luftfahrtoel, je nachdem, wie der Fall liegt), das sich aus einem bestimmten Spaltbenzin herstellen läßt, haben praktisch dieselbe Viskositäts/Temperatur-Abhängigkeit.

c) Farbe und Conradson-Verkokungswerte

Im allgemeinen finden sich gute Farbe und niedriger Conradsonwert Seite an Seite. Dabei spielt eine große Anzahl von Faktoren eine Rolle. In demselben Verhältnis, wie das Spaltbenzin einen höheren Aromatengehalt

aufweist, ist das synthetische Öl von schlechterer Farbe und weist einen höheren Conradsonwert auf. Darüberhinaus ergaben niedrige Olefine eine bessere Farbe und einen niedrigeren Conradsonwert als hohe. Im Vergleich zu dem Einfluß, den der Aufbau und das Siedeende haben, spielt die Polymerisationstemperatur nur eine geringe Rolle; die hohen Temperaturen sind in gewissem Grade für den Conradsonwert und die Farbe schädlich. Es ist jedoch wichtig, daß die Ausscheidung des Schlammes so vollständig wie möglich erfolgt. Bei stark aliphatischen Spaltbenzinen wird ein Schlamm von dünner, flüssiger Konsistenz und niedriger Dichte erzielt, der sich gelegentlich nicht vollkommen absetzt. In solchen Fällen wird Zentrifugierung lebhaft empfohlen. In Balikpapan stellte es sich als sehr schwierig heraus, gleichbleibende Farbwerte zu erhalten auf Grund des Eintretens verschiedener Faktoren, wie z.B. Feuchtigkeit, Einwirken von Korrosionserzeugnissen usw.

Dies alles hat sich erheblich gebessert durch eine Änderung im Verfahren, die in der Dampfdestillation in Anwesenheit von Fullerschen Bleicharden besteht. Trotzdem sind sie selbst heute noch nicht sicher in der Farbe, voraussichtlich daher, weil die sehr kräftige Vermischung mit dem $AlCl_3$ (geringer Hundertsatz des $AlCl_3$) und demzufolge die unvollständige Abscheidung des Schlammes eine ungünstige Wirkung hervorbringen. Wie bereits gesagt, läßt sich hier durch Zentrifugierung Abhilfe schaffen. Auch ein zu vernachlässigender Chloridgehalt im Celonärfaserzweig

D) Chlorgehalt

Die älteren synthetischen Ose wiesen oftmals einen gewissen Hundertsatz an Chlor auf, der jedoch trotz offensichtlich genau gleichbleibender Polymerisations- und Verarbeitungsverfahren stark schwankte. Es ist nicht mit Gewißheit festzustellen, welche Faktoren dafür verantwortlich zu machen sind; daher ist auch nicht bekannt, wie sich die Bildung von Chlorbestandteilen vermeiden

läßt, es steht aber fest, daß ausgeprägte Behandlung mit kaustischen Lösungen den Chlorgehalt nicht ganz entfernen kann. Das im Oel verbleibende Chlor ist nicht in der Form organischer $AlCl_3$ -Zusammenstellungen vorhanden, sondern wahrscheinlich als Alkylchlorid, das nicht mit der kaustischen Lösung reagiert. Während der Konzentration mit Plättchen werden jedoch diese Alkylchloride vollkommen in Kohlenwasserstoff und HCl zersetzt, so daß dieses Verfahren sicherlich dazu führt, daß praktisch ein zu vernachlässigender Chloridanteil im Oelenderzeugnis zurückbleibt (annähernd: 0,002 % (Gew.-%)). Das versteht sich sowohl auf die Aufarbeitung von Spaltbenzinen zu Motorölen als auch zu Bright Stock.

B) Aschengehalt

Richtig hergestellte synthetische Öle enthalten keine Asche. Ist Asche im Oel vorhanden, dann ist das auf unvollständige Kohlenabscheidung zurückzuführen.

F) Säurewert

Richtig hergestellte synthetische Öle weisen einen niedrigen Säurewert auf. Hohe Säurewerte finden sich nur bei Ölen, die aus Zerlegung und Aufarbeitung von $AlCl_3$ -Schlamm entstanden sind. (berechnet sind $210^{\circ}C$) und AeroShell 7. bei $270^{\circ}C$ (berechnet sind $220^{\circ}C$).

G) Filmbildungsfähigkeit

Die nach dem Seitmannversuch bestimmte Filmbildungstemperatur gibt einen Eindruck über die Geeignetheit eines Öles, einen beständigen Film selbst bei außerordentlich hohen Zylindertemperaturen zu bilden. Diese Temperatur läßt sich in vielen Fällen mit ausreichender Genauigkeit aus der analytischen Dampfdestillation berechnen (Bericht Nr. 4322 vom 26.7.1932). Es ist jedoch nicht bekannt, wie hoch die Filmbildungstemperatur sein muß, um ein verwendungsfähiges Luftfahrzeug zu ergeben. Es ist nur von AeroShell Mittel (in der heutigen Beschaffenheit) bekannt, daß in Versuchen beim Pegasusmotor die Schmierung auf Grund der zu hohen Flüchtigkeit dieses Öles unzureichend

war, wogegen Aerocel V (V.O.O.) ausreichte (siehe Bericht über den Besuch in den Bristol Flugzeugwerken vom 27.5.1935 und Brief Nr. 18320 vom 9.12.1935 an Den Haag). Das AeroShell-Mittel (heutige Beschaffenheit) gibt seinen vollen Film bei etwa 200°C (berechnet sind 210°C) und Aerocel F. bei 270°C (berechnet sind 270°C). Das einzige, was wir also mit Bestimmtheit wissen, ist, daß $200-210^{\circ}\text{C}$ bei dem in Frage kommenden Motor zu niedrigen Temperaturen unter 100°C genau so. Die synthetischen Öle aus Balikpapan mit $\text{N} 50 = 115,5^{\circ}$ weisen eine Filmbildungstemperatur von 290 bis 295°C auf, d.h. genau so hoch wie Penna Bright Stock (siehe Diagramm 2). Es würde daher überflüssig sein, Penna Bright Stock zu diesem $15,5^{\circ}\text{E}$ -Öl hinzuzufügen, um damit den Gehalt an Rückstandsbestandteilen zu erhöhen. Kürzlich wurde in Balikpapan ein synthetisches Öl mit $\text{N} 50 = 13,5$ bis 14° hergestellt, da das $15,5^{\circ}\text{E}$ -Öl zusammen mit Penna Bright Stock (im Verhältnis 80 : 20) eine Mischung ergab, die mehr als 100 sek Saybolt bei 210°F

(98,89° C) aufwies. Bei einer Mischung dieses Oeles mit Penna Bright Stock weist diese Mischung eine Filmbildungstemperatur von etwa 270° C auf; dabei hat das Penna Bright Stock einen gewissen Einfluss auf diesen Punkt, es ist jedoch außerordentlich zweifelhaft, ob dies praktisch irgendeine Bedeutung hat. Darüberhinaus ist es sehr wahrscheinlich, daß ein vollkommen synthetisches Öl mit 100 sek Saybolt bei 210° F⁺) (das sich bei Polymerisationstemperaturen unter 100° C herstellen läßt) eine genau so gute Filmbildungsfähigkeit aufweisen wird wie eine Mischung eines 92 sek synthetischen Oeles mit Penna Bright Stock. Ein synthetisches Öl dieser Art läßt sich in erheblicher Ausbeute herstellen. Der einzige Nachteil dabei ist, daß es in Bezug auf sein Viskositäts/Temperatur-Verhalten nicht den Anforderungen des B.A.M.-Versuches entspricht; das aber läßt sich durch andere Mittel vermeiden (siehe unter H). Außerdem ist bei synthetischen Ölen dieses Viskositätsverhältnis nur als handelsüblich beschreib-

Wert anzusehen, wie unter H) näher ausgeführt wird. Stock
 In Bezug auf die synthetischen Bright Stocks
 haben wir bereits die Tatsache erwähnt, daß sie eine
 hohe Filmbildungstemperatur aufweisen. So ergab ein iten
 Bright Stock, das aus B.P.-Spaltbenzin bis zu 280° C
 (Ausbeute 70 Gew.%) hergestellt war, einen vollen Film
 bei 316° C (siehe Vergleich mit L.C.T. Penna Bright Stock
 mit einem vollen Film bei 295° C, Diagramm 2). Durch
 weitere Konzentration dieses Bright Stock läßt sich
 der volle Film noch bis zu etwa 325° C hochtreiben, und
 somit ein Erzeugnis erzielen, das ungefähr dieselbe
 Flüchtigkeit wie Gloriol II (siehe Dampfdestillation,
 Diagramm 3) hat, jedoch mit einem wesentlich niedrigeren
 Conradson-Verkokungswert (0,13 bzw. 3,1) und einer größeren
 Viskositätspolhöhe. Wahrscheinlich läßt sich dieses

synthetische Bright Stock als Dampfzylinderöel verwenden.

Es ist jedoch auf verschiedene Arten möglich, die zur Her-
 stellung von Erzeugnissen mit erheblich höheren Durchschnitte-

Eine synthetische Fraktion müßte daher ein wesentlich höheres Molekulargewicht haben, um die hohe Filmbildungstemperatur und die Viskosität der Valvolinfraktionen zu erreichen. Werden Fraktionen mit gleicher Viskosität verglichen, dann sind die Temperaturen der synthetischen Fraktionen höher als die von Valvolin.

H) Alterungswiderstandsfähigkeit (Wirkung von Zusätzen)

In einem Motor wird ein Schmiermittel Veränderungen unterzogen, die zur Bildung und Ablagerung von sogenanntem Schlamm führen (dieser ergibt ein Verstopfen der Oelfilter und des Ölumlaufes), zur Bildung und Ablagerung kohleartiger Stoffe in den Ringen (Ringverklebung) und weiterhin ernstlicher Verdickung des Öles. Um sich eine Vorstellung zu verschaffen, in welchem Ausmaße das Schmiermittel für diese Schwierigkeiten Veranlassung gibt, wurden verschiedene Oxydationsversuche unternommen. Es wird vornehmlich gegen diese Versuche gesagt, daß

das Öl der direkten Luftwirkung (gelegentlich sogar dem Sauerstoff) ausgesetzt ist, wohingegen im Motor die höchsten Temperaturen in der Gegend der Kolbenringe, wo wenig Sauerstoff vorhanden ist, auftreten. Es ist jedoch ganz sicher, daß die Oxydation des Schmieröles im Motor erfolgt, wenn auch vielleicht nicht in den Ringnuten, bestimmt aber in anderen Teilen, so z.B. in der Nähe der Unterseite des Kolbens [†]). Die Schmirung zwischen dem Kolben und den Zylinderwandungen ist daher mit ^{oxydiertem} Oxydationsöl durchgeführt, das gegenüber hohen Temperaturen weniger widerstandsfähig als frisches Öl ist. Der Widerstand gegen die Oxydation muß daher stets als wichtige Eigenschaft eines Schmiermittels angesehen werden. In Bezug auf das Ringverkleben jedoch ist auch die Beschaffenheit der Oxydation und der Zersetzungs-
erzeugnisse von großer Wichtigkeit. In Laboratoriumsversuchen

[†]) SAE-Bericht 34, 167 (1934); Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 419 (1934)

werden die Ölveränderungen beobachtet durch bestimmte Eigenschaften (Hundertsatz an Kohle, Asphalt, Schlamm usw., Viskosität, Säurewert, Versifungszahl, Verkokungswert usf.), wobei angenommen wird, daß starke Veränderungen ein ungünstiges Verhalten im Motor erzielen. Für derartige Vorgänge jedoch, wie z.B. das Ringverkleben, ist offensichtlich nicht die Schlammmenge oder die Menge an abgesetzter Kohle in den Ringnuten verantwortlich für die Öleigenschaften, sondern die Art dieser Stoffe. Das wurde sowohl in der Delft-Prüfstation (Deutzmotor) als auch in Shoreham (SAP-Motor) beobachtet und erläutert, daß verschiedene Stoffe als Mittel gegen das Ringverkleben auf Grund ihrer verteilenden Wirkung angesehen werden können. Es ist also klar, daß Oxydationsversuche keine Ergebnisse zeitigen, mit denen sich das Ringverkleben beurteilen läßt, besonders deshalb, weil dieser schwierige Vorgang offensichtlich nicht allein durch Erzeugnisse aus dem Schmieröl verursacht wird, sondern ebenfalls

aus Erzeugnissen aus dem Treibstoff, wobei noch besondere Bedingtheiten des Motors und seine Betriebsbedingungen großen Einfluß ausüben können. Daher kann man von einem Laboratoriumsversuch nur erwarten, daß es mit seiner Hilfe möglich ist, die am wenigsten geeigneten Öle herauszufinden, soweit als ihre Neigung zur Ringverklebung in Frage kommt.

Die Hauptoxydationsversuche, die mit Ölen ausgeführt wurden, sind folgende:

1. Der Heitmann-Verharzungsversuch (siehe Bericht 3067 vom 26.6.1929)

Bei dem ursprünglichen Heitmann-Versuch, der bei etwa 300°C durchgeführt wurde, bestimmte man die Zeit bis zur Verharzung, d.h. die Zeitspanne, bis zu der ein in einem Zylinder laufender Kolben die hier ablaufende Bewegung aufgab. Ferner wurde der Verdampfungsverlust bestimmt. In dem verbesserten Verfahren (Amsterdamer Verbesserung) wurde dieselbe Apparatur benutzt, jedoch

die Zeittauf stets 3 Stunden bei 250° C beschränkt. Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde der Verdampfungsverlust, der Kohlegehalt und der Pentan-asphalt-Gehalt im Rückstand bestimmt. Das letztere Verfahren wurde auch auf Dampfzylinderöle ausgedehnt, wobei der Versuch bei 320° C 1,5 Stunden lange lief.

2. Indiana-Oxydationsversuch ⁺)

Bei diesem Versuch wurde Luft durch 300 ml Öl bei 1341° F⁺⁺) und einer Geschwindigkeit von 10 l pro Stunde hindurchgeführt. Die "Verschlammungszeit", d.h. die Zeit, die benötigt wurde zur Bildung von 10 mg Schlamm auf je 10 g Öl, und der 100-mg-Punkt, d.h. die Zeit, die benötigt wurde zur Bildung von 100 mg Schlamm, wurde festgelegt. Betrug die Schlammbildungszeit mehr als 70 Stunden, dann wurde der Erhöhung der Viskosität mehr Aufmerksamkeit gewidmet. Gewöhnlich werden auch der

⁺) SAE-Bericht 34, 167 (1934); Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 419 (1934).

⁺⁺) 171,67° C

Säurewert und die Verseifungszahl bei verschiedenen Versuchsstadien bestimmt.

Handelschiff 3. BAM-Oxydationsversuch

Vorgabe: Dieser Versuch ist besonders für Luftfahrtoele bestimmt (Air Ministry General Specification D.T.D. 109, Neudruck Januar 1936).

Die Luft wird durch 40 ml Oel bei 200°C , und zwar zweimal 6 Stunden lang, bei einer Geschwindigkeit

von 15 l pro Stunde hindurchgeführt. Auf Grund der

Ansprüche darf das Verhältnis zwischen den Viskositäts-
werten vor und nach der Oxydation 2,0, die Zunahme des

Transbottom-Verkokungswertes 1,0 nicht überschreiten.

Versuche (Die Werte, die sich in Beziehung auf diese

Oxydationsversuche mit dem Verhalten des Oeles im Motor

ergeben, sind in den meisten Fällen verhältnismäßig

ungewiss. Während der BAM-Versuch, soweit als bekannt, nicht

auf Motorenversuchen beruht, sollten die Indiang-Versuche

die tatsächlichen Verhältnisse im Motor möglichst annähernd

treffen. Es stellte sich bei einer in Amsterdam vorgenommenen Untersuchung heraus, daß bei elf amerikanischen handelsüblichen Schmierölen die Ergebnisse des Indiana-Versuches mit denen recht gut übereinstimmen, die in Delft im Deutzmotor angestellt wurden, und zwar sowohl als Schlamm- als auch Verdickung (CO 21 vom 16.8.35) in Frage kamen. Auch bei der Untersuchung von fünf Schmierölen, die in Bezug auf ihre Schlamm- von Martinez untersucht worden waren, und zwar mit Hilfe von Motorversuchen, waren die Amsterdamer Ergebnisse mit dem

Indiana-Versuch über die Schlamm-zeit praktisch in derselben Größenordnung wie die tatsächlichen Motorenversuche (siehe Brief 14639 vom 5.10.1935). Der ursprüngliche

Heitmann-Verharzungsversuch wies andererseits keine Beziehungen mit der Schlamm- auf bei den in Frage kommenden fünf Ölen, wohingegen das verbesserte Verfahren

(3 Stunden bei 250° C) überhaupt keinen Unterschied erkennen ließ.

Sowelt als nur das Ringverkleben in Frage kommt, läßt sich sagen, daß wahrscheinlich der ursprüngliche Heitmann-Versuch (bei 300° C) in der Hauptsache irgendwelche Veränderungen dazu aufweist, wohingegen die Verkokungszunahme bei dem BAM-Versuch dies nicht tut (dies ist auch nicht der Fall bei dem absoluten Ramsbottom-Verkokungswert nach der Oxydation). Dies wird klar aus der folgenden Aufstellung, in der die Oele in absteigender Reihenordnung nach den Ergebnissen der Ringverklebungsversuche in Delft aufgeführt werden (Brief 7016 vom 2.5.36 an Den Haag) werden.

	Mobiloil	Double Shell	CY ₂
Conradsonwert	0,68	0,72	0,07
Molekulargewicht	520	515	447
Volle Filmbildungstemp. °C (berechnet)	252	251	208
<u>Heitmann-Versuch:</u>			
(ursprüng. Vers. bei 300° C)			
Beginn der Verharzung nach Min.	109	98	90
Ende " " "	225	111	101
Verdampfungsverlust, mg	570	564	671
" " mg/min	4,7	5,1	6,6
<u>BAM-Oxydationsversuche:</u>			
Viskositätseinheit 100° F (37,78° C):			
Verhältnis vor der Oxydation	1,36	1,02	1,34
nach der Oxydation	2,21	1,63	2,71
Verhältnis	1,62	1,60	2,02
<u>Ramsbottom-Verkokungswert:</u>			
bei 450° C			
vor der Oxydation	0,72	0,75	0,22
nach der Oxydation	1,93	1,84	1,74
Zunahme	1,21	1,09	1,52

Werden die verschiedenen handelsüblichen Luftfahrtoele mit Mischungen verglichen, die synthetisches Öl enthalten, dann stellt sich auch heraus, daß letztere sich durch eine hohe Verharzungszeit (anfängliche Verharzung nach etwa 120 min), ähnlich wie LH 12 aus VOC nicht (117 min) auszeichnet. Diese Öle haben gute Eigenschaften in Bezug auf das Ringverkleben in Motorversuchen, selbst in großem Ausmaße, bewiesen. Andererseits hat AeroShell Mittel (heutige Beschaffenheit), das in Bezug auf das Ringverkleben nicht als zufriedenstellend bezeichnet werden kann, eine niedrigere Verharzungszeit (beginnende Verharzung nach etwa 93 min). Das besagt jedoch nicht, daß diese Beziehung unverändert auch auf andere Öle ausgedehnt werden kann (siehe Brief 18320 vom 9.12.1935 und Brief 12284 vom 27.9.1936).

Synthetische Öle weisen also eine hohe Verharzungszeit auf; weiterhin ist in dem verbesserten Reitmann-Versuch (3 Stunden bei 250° C) der Hundertsatz

an Kohle und Asphalten praktisch gleich Null (siehe
Aufstellung 4), wobei im Indiana-Versuch von den neueren

synthetischen Oelen (siehe Aufstellung 12) überhaupt

kein Schlamm gebildet wird. Ferner kann die Erhöhung des
Ramsbottom-Verkokungswertes im BAM-Oxydationsversuch nicht

als hoch bezeichnet werden, der letztere Wert (und ins-

besondere der absolute Ramsbottom-Verkokungswert nach
der Oxydation) wird jedoch durch den Zusatz von Henna

Bright Stock ungünstig beeinflusst.

Die Viskositätserhöhung der synthetischen Oele
im BAM-Versuch liegt ausnahmslos oberhalb des Minimalwertes

von 2,0, obgleich die Viskositätszunahme im Indiana-Versuch
nicht sehr erheblich ist im Vergleich zu natürlichen Oelen.

Die heutigen Balik-Papan-Oele sind in dieser Beziehung
besser als die älteren Oele, was wahrscheinlich darauf

zurückzuführen ist, daß veränderte Polymerisations- und
Aufbereitungsverfahren sowie auch verbesserte Ausgangs-

stoffe zur Anwendung gelangen. In Diagramm IV wird das

Verhalten einiger Mineral- und synthetischer Öle (TL 4012)

INDIANA-VERSUCHE MIT SYNTHETISCHEN ÖLEN UND LUFTFAHRTÖL LH 12 (V.O.C.)

zu einem weiteren TL 12-Öl und LH 12, einem handels-

- A. Synthetisches Balk-Papan-Öl TMC 8623 (E 50 - 9,9) (älteres synthetisches Öl)
 B. " " " TMC 4012 (E 50 - 15,2) (älteres synthetisches Öl)
 C. Mineral-Luftfahrtöl CI 483 (E 30 - 11,3) (neueres synthetisches Öl)
 D. Luftfahrtöl LH 12 (TL 4278)

folgenden Indiana-Versuche dieser Öle werden in

Zeit nach Versuchsbeginn	Schlamm (Gew.%)				Viskosität 150				Versäufungszahl				Säurewert			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
0	0	0	0	0	9,9	15,2	11,3	23,3	0	0	0,1	0,1	0	0,05	0,05	0,05
25	0	0	0	0	-	-	-	24,6	4,5	-	-	1,1	1,34	-	-	0,22
48	0	0	0	0	15,3	23,2	10,2	25,9	10,0	13,0	12,5	2,8	2,91	2,83	3,2	0,64
72	0	0	0	0	-	-	-	27,3	19,2	-	-	4,8	5,04	-	-	1,33
96	0	0	0	0	25,5	34,8	23,4	28,0	26,3	22,5	22	7,1	5,88	4,6	4,7	1,89
120	-	0	0	0	-	41,5	28,4	32,6	-	28,4	28	11,0	-	5,9	5,8	2,83
144	0	-	-	-	49,5	-	-	39,2	-	-	-	10,4	-	-	-	-
168	-	0	0	0	-	65,1	44,1	40,1	-	37,3	35	10,8	-	8,0	7,6	4,7
192	Spur	-	-	-	95	-	-	44,2	-	-	-	10,2	-	-	-	-
216	-	0	0	0	-	111	76	63,0	-	46,0	50	25,7	-	10,1	10,5	6,1
240	0,05	-	0	-	234	-	104	-	60,0	-	57	-	11,8	-	11,6	-
264	0,10	0	-	0	342	203	-	92,6	64,6	54,5	-	30,5	14,4	12,8	-	7,5

Schlammabfuhrung: TL 12, Std.:

1 Gew.% 264 >264 >240 >264

10 Gew.% >204 >264 >240 >264

Schlammabfuhrung:

nach 120 Std.

216

240

280 173 151 40
 1305 530 575 131
 1960 1234 820 298

Es wird ein neues 12-Synthetisches Öl des TL 12-Öl

Verhalten einiger älterer synthetischer Öle (TL 4012 und TMC 6623) der Viskosität E 50 in Vergleich gesetzt zu einem neueren 11,3°E-Öl und LH 12, einem handelsüblichen Luftfahrtoel, das einen guten Ruf genießt. Die vollkommenen Indiana-Versuche dieser Öle werden in der Aufstellung 12 gegeben. Der Säurewert und der Verseifungs- Das neuere synthetische 11,3°E-Öl ist, wenn es auch besser ist als das alte synthetische Öl (das alte 10°E-Öl bildete immer noch etwas Schlamm), doch nicht ganz so gut wie LH12, und zwar sowohl in Bezug auf die Viskositäts-erhöhung als auch auf den Säurewert und die Verseifungszahl. Dennoch bildet keines dieser Öle innerhalb von 264 Stunden Schlamm. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird ein neues 15°E synthetisches Öl dem LH12-Öl noch stärker ähneln in Bezug auf die Viskositäts-erhöhung.

Wenig Verbesserung ist hinsichtlich der Erhöhung des Säurewertes und der Verseifungszahl zu erwarten. Zukünftig Bezüglich der Viskositäts-erhöhung während der

Oxydation wird der BAM-Versuch gelegentlich vom Indiana-Versuch vollkommen abweichende Eindrücke aufweisen. Das alte synthetische 10°E-Öel (TMC 6623) wurde im Indiana-Versuch wesentlich besser nach der Hydrierung der Aromaten und Olefine mit H₂, und zwar sowohl bezüglich der Viskositätserhöhung, des Säurewertes und der Verseifungszahl. Beim BAM-Versuch jedoch zeigte sich für dieses hydrierte Öl ein höheres Viskositätsverhältnis.

Synthetisches 10°E-Öel (TMC 6623)

Indiana-Versuch:

Vor der Hydrierung					Nach der Hydrierung				
Zeit	Schlamm Gew. %	E 50	A.V.	S.V.	Zeit	Schlamm Gew. %	E 50	A.V.	S.V.
0	0	9,9	0	0	0	0	9,8	0	0
240	0	204	11,8	60,0	240	0	75,4	10,1	37,5
264	0,1	342	14,4	54,6	264	0	-	-	-

BAM-Versuch:

	Vor der Hydrierung	Nach der Hydrierung
Viskositätseinheit 100° F (98,89°C)		
vor der Oxydation	1,2	1,13
nach der Oxydation	4,5	5,65
Verhältnis	3,75	5,0
Conradson-Verkokungswert		
vor der Oxydation	0,30	0,06
nach der Oxydation	1,42	0,70
Zunahme	1,12	0,64

enthält, wie aus der analytischen Dampfdestillation und

Ein Beispiel für entgegengesetztes Verhalten ist das Double Shell Penna, ein Öl, das während des Indiana-Versuches eine sehr starke Viskositätssteigerung erfährt (nach 240 Stunden kann S 50 nicht mehr bestimmt werden), im BAM-Versuch aber ein Viskositätsverhältnis von nur 1,60 aufweist.

Wenn auch dem Viskositätsverhältnis beim BAM-Versuch nur Handelswert zuzumessen ist, so sind doch verschiedene Versuche unternommen worden, um diese Werte für das synthetische Öl unterhalb von 2,0 herabzusetzen.

Ein Weg dazu besteht darin, Penna Bright Stock im Verhältnis 80 : 20 zuzusetzen; sein großer Vorteil liegt darin, daß dadurch der Conradson-Verkokungswert erhöht wird, wobei Anzeichen dafür vorliegen, daß dieser Zusatz für die Leistung im Motor (Versuche im BMW-Motor, siehe unter V) sich nicht günstig auswirkt. Der Zusatz ist nicht notwendig als Rückstandsbestandteil (d.h. für die Filmbildungsfähigkeit), da das gute B.P.-Öl genug davon enthält, wie aus der analytischen Dampfdestillation und

den Filmbildungstemperaturen, die daraus abgeleitet werden, hervorgeht. Außerdem macht es dieser Zusatz notwendig, daß ein synthetisches Öl mit verhältnismäßig niedrigerer Viskosität erzeugt wird (und mit einem hohen Flammpunkt), was für die Aushente wiederum schädlich ist.

Andere Mittel zur Herabsetzung des Viskositätsverhältnisses unterhalb von 2,0 sind folgende:

- 1) Der Zusatz bestimmter Aromaten, wie z.B. di-sec. Butyl-anthrazen, Diätyl-Naphthalin, raffiniertes Lubex usw.; diese Zusätze üben gelegentlich auch eine günstige Wirkung auf die Viskositätszunahme im Indiana-Versuch aus.
- 2) Der Zusatz von Naphthalin usw. während der Polymerisation, und zwar entweder direkt zum Spaltbenzin oder gegen Ende der Polymerisation; soweit als dieser Zusatz in

oder während der Polymerisation

Frage kommt, wurde er nur bei der Herstellung von

von Bright Stock angewandt; hergestellt mit 3%) hatte diesen

3) Der Zusatz von Freital Endvoltol (VEC 0,7).

In Bezug auf 1) verweisen wir auf Dr. K. Coltofs

ausführlichen Bericht (Nr. 6386 vom 16.9.1936) über die

Widerstandsfähigkeit synthetischer Öle gegen die Oxydation.

Dieser Bericht behandelt auch die Untersuchung der

Oxydationserzeugnisse, die im Indiana-Versuch erzielt

wurden; für diese Untersuchung wurden nur alte B.P.-Öle

mit einem niedrigen Flammpunkt (TL 365° und TL 4012)

verwandt, die durch Polymerisation von B.P.-Säulbenzinen

weniger guter Beschaffenheit als die heutigen erzielt

wurden.

vor der Oxydation	2,07	2,07	1,95	2,26	2,35
nach der Oxydation	4,22	3,08	4,14	4,27	3,34
Verhältnis	2,03	1,48	2,12	1,89	1,44

Mit Bezug auf 2) verweisen wir auf Abschnitt

vor der Oxydation	0,84	0,42	0,84	0,31	0,30
nach der Oxydation	1,45	0,26	1,53	1,02	1,02
Verhältnis	1,73	0,62	1,82	3,29	3,40

IV D.

Die günstige Wirkung des Freital Endvoltols

stellte sich in der Analyse von Mischungen synthetischer

Öle mit Penna Bright Stock, die für Motorversuche in

Delft bestimmt waren, heraus; Endvoltol wurde diesen

Mischungen zugesetzt, um die Sauberkeit des Motors zu verbessern. Neo-Voltol (hergestellt mit BF_3) hatte diese günstige Wirkung im BAM-Versuch nicht. Die Bestimmungen des BAM-Versuches wurden fünf- und siebenmal ausgeführt. Die nachfolgende Aufstellung gibt die Durchschnittsergebnisse. Zwei vollkommen synthetische Mischungen sind in der Aufstellung enthalten (c und a); von diesen beiden wird die Mischung, die Voltol enthält, den BAM-Ansprüchen gerecht.

Nr.	TA 972b	TA 972c	TA 972a	c	a
Synthetisches Öl, Gew. %	80 1)	74 2)	74 2)	83 3)	80 3)
L.O.T. Penna Br. Stock "	20	20	20	-	-
Erstital-Endvoltol "	-	6	-	-	6
Neo-Voltol "	-	-	6	-	-
Synthet. Br. Stock TMC 8225	-	-	-	17	14
BAM-Oxydationsversuch:					
Viskositätszahl 100° F					
Besonderer Anmerkungen (98,89°C) Voltol ist offensichtlich					
vor der Oxydation	2,07	2,07	1,95	2,26	2,33
nach der Oxydation	4,22	3,09	4,14	4,97	3,34
Verhältnis vor der Oxydation	2,04	1,49	2,12	2,20	1,44
Ramsbottom-Verkokungswert:					
vor der Oxydation	0,44	0,42	0,44	0,31	0,30
nach der Oxydation	1,41	1,26	1,53	1,09	1,02
Zunahme	0,97	0,84	1,09	0,78	0,72

Mischung von Hauptbestandteilen: 1) Synth. Öl CI 183, konz. mit Dampf auf 90 Gew. %
 2) " " CI 183, " " " 84 "
 3) " " S. 505, TL. 5984

Bei achtstündigen Versuchen im Deutzbenzinmotor (mit Äthylenglykol-Verdampfungskühlung) war die Viskositäts-

zunahme für die drei Öle TA 972 a-c niedriger als für die Wood-River-Öle, die im BAM-Oxydationsversuch nur ein Viskositätsverhältnis von 1,24 und 1,42 aufwiesen. So ließ also der BAM-Versuch keinerlei Angaben über die Verdickung des Öles im Motor zu.

In Bezug auf die Neigung zum Ringverkleben waren die Mischungen, die Voltol enthielten, ungünstiger im Deutz-VIII-Benzinmotor, besonders aber die Mischungen mit Neo-Voltol. Weder die Erhöhung des Verkokungswertes im BAM-Versuch noch die absolute Verkokungszahl nach der Oxydation ergab in dieser Richtung irgendwelche Angaben (Bericht Nr. 6486 vom 22.12.1936). Die Wirkung des Zusatzes besonderer Aromaten oder von Voltol ist offensichtlich nur günstig für den BAM-Versuch, nicht aber für das Verhalten des Öles im Motor. Wahrscheinlich hat die Zumischung von Naphthalin während der Polymerisation zu Bright Stock eine für die Praxis stärkere Bedeutung. Die Tatsache, daß Naphthalin seine Wirkung selbst dann fortsetzt, wenn es erst nach vier Stunden nach Beginn

der Polymerisation zugesetzt wird, also dann, wenn die normale Polymerisation beendet ist, ist von besonderer Wichtigkeit (siehe IV D). Es müssen daher im Endpolymerisat endständige Doppelbindungen noch vorhanden sein, die dann durch eine Zusatzreaktion mit Naphthalin gesättigt werden. Das synthetische Bright Stock aus B.P.-Spaltbenzin bis zu 280° C ist sicher in Mischungen mit synthetischem Öl besser als Penna Bright Stock, soweit als seine Schmierfähigkeiten bei besonders hohen Temperaturen in Frage kommen. (Versuche in Freital, Einlage mit Brief 2059 vom 15.2.1937 an Amsterdam); aber vielleicht besteht eine Möglichkeit zur weiteren Verbesserung darin, das Naphthalin während der Herstellung zugesetzt wird.

I) Motorenversuche

Soweit als Motorenversuche mit synthetischem Öl in Frage kommen, werden wir uns darauf beschränken, eine kurze Übersicht über die ausgeführten Versuche mit

den verschiedenen Motoren und den erzielten Ergebnissen anzuführen. In Bezug auf weitere Einzelheiten verweisen wir auf die Korrespondenz und die Berichte, die sich mit dieser Angelegenheit befassen.

Der allgemeine Eindruck geht dahin, dass synthetisches Öl, soweit als Ringverklebung in Frage kommt, von besserer Beschaffenheit ist, aber auf Grund seiner wenig guten Eigenschaft in Bezug auf die Schlammablösung hierin noch einer Verbesserung bedarf.

Motorenversuche (meistens mit S 387 Öl, das eine Mischung aus 80 Gew.% eines synthetischen Oeles mit E 50 = 15° und 20 Gew.% L.C.T. Penna Bright Stock darstellt) wurden ausgeführt in:

1. Deutzbenzinmotoren (mit Äthylenglykol-Verdampfungskühlung) in der Proefstation Delft.
- 2) J.A.P.-Motor in Shoreham.
- 3) Pegasus IC und 3 S.C.-Motor (1 Zylinder und 9 Zylinder) in der Bristol Aeroplane Co.

4) BMW-Motor im Prüfamt in München, und Delft), an

5) Pegasus-XC-Motoren, die in ein Flugzeug der Imperial

Airways Ltd. eingebaut waren. Bester Mittel zur Ver-

besserung. Nach Durchführung verschiedener Vergleichs-

versuche mit anderen Luftfahrtölen in Deutz-Benzinmotoren

stellte Delft eine vorläufige Ordnung einer Reihe von

Luftfahrtschmierölen in Bezug auf ihre Neigung zum

Ringverkleben auf (siehe Amsterdamer Bericht Nr. 6486,

Delft-Nr. 1936/73). Verwendet in diesen Motoren geeignet

sein, was die ersten sieben Positionen der Gruppe 1)

werden durch Mischungen eingenommen, die synthetisches

Öl enthalten. In Bezug auf die Reinheit der Motoren

fand Delft, daß die synthetischen Öle keineswegs besser

waren als das verbesserte AeroShell-Mittel. synthetische

Öl von Im J.A.P.-Motor in Shoreham war das synthetische

Öl S-387 sehr gut, soweit als seine Ringverklebungseigung

in Frage kam, die Verfassung der Kolben am Ende der Versuche

war jedoch schmutzig, wenn nicht sogar sehr schmutzig".

Der Zusatz von Voltol (BF_3 und Freital), um die Sauberkeit des Motors zu verbessern, hatte keinen günstigen Einfluß. Ein ausgezeichnetes Mittel zur Verbesserung dieser Eigenschaft wurde später gefunden in Zn-Naphthenat und Mg-Stearat (wahrscheinlich auf Grund ihrer Emulgierereigenschaften).

Nach einigen Versuchen mit den Pegasus-XC- und 3-312-Motoren erklärte die Bristol Aeroplans Co., daß das S-B7-Öl für die Verwendung in ihren XC-Motoren geeignet sein, wenn auch noch Verbesserungen in Bezug auf die Sauberkeit nur wünschenswert anzusehen seien.

In BMW-Motor stellte sich heraus, daß das synthetische Öl aus B.P. (ohne Penna Bright Stock) einem 100stündigen Versuchslauf genau so wie das synthetische Öl von der IG gewachsen war. Die Beimengung von Penna Bright Stock zu dem synthetischen Öl übte eine ausgesprochen ungünstige Wirkung auf die Mischung aus, da sie nicht länger als 70 Stunden den Versuchsbedingungen standhalten konnte. Es wurde ebenfalls berichtet, daß

ein synthetisches Öl von der Ruhr-Benzin A.G., das aus Fischer/Tropsch-Gasöl hergestellt worden war, noch bessere Leistungen in diesem Motor aufwies als das synthetische Balik-Papan-Öl. Da wir über die Versuche keine vollständigen Angaben besitzen, können wir die Unterschiede in diesem Verhalten nicht erklären. Es ist möglich, daß die Spaltgase mit dem Spaltbenzin aus dem Kogasin-Gasöl weiter polymerisiert werden (wobei die Eigenschaften des Öles auf eine Struktur mit starken Seitenketten verhältnismäßig niedrigen Viskositäts/Temperatur-Verhaltens und niedriger Dichte hinweisen) oder daß das deutsche synthetische Öl direkt aus synthetischem Fischer-Benzin hergestellt wurde, das unter gewissen Umständen beim Fischer-Verfahren bis zu 50 % an Olefinen enthalten kann (siehe H. Koch: Über einige Eigenschaften synthetischer Schmieröle aus Kogasin; Brennst. Ch. 18, 121, 1937).

Arbeiten (Werden die Spaltgase ebenfalls polymerisiert, dann kann sich die Ausbeute an synthetischem Öl erheblich erhöhen. Wir werden auch in dieser Frage Untersuchungen

anstellen. Soweit als die Geeignetheit der synthetischen
Flugversuche über 250 Stunden mit S-387-Öl
in Pegasus-IC-Motoren, die zur Zeit von der Imperial
Airways verwendet werden, waren vollkommen zufriedenstellend,
und zwar soweit als die Ringverklebung als auch die
Motorensauberkeit in Frage kommt. Nur an den Stellen, wo wenig Ölumlauf vorhanden
ist (Gebläse- und Untersetzungsgetriebe) wurden mehr oder
weniger Schlammengen abgesetzt, die zu Schwierigkeiten
führten, wenn die Überholungszeiträume ausgedehnt wurden.

Trotzdem hatte die Imperial Airways über das S-387-Öl
keinerlei Beschwerden vorzubringen.

Die Schlammablagerung bei synthetischem Öl
ist bis heute nur durch Zusatz eines besonderen Mittels
vermieden worden, (d.h. Zn-Naphthenat und Hg-Stearat), kann
aber wahrscheinlich ebenso wohl durch Zufügung bestimmter
Aromaten (Naphthalin usw.) behoben werden. Hierüber werden
Untersuchungen angestellt. /während der Polymerisation

Soweit als die Geeignetheit des synthetischen Bright Stock's als Zusatzmischung für Luftfahrtsöle in Frage kommt, werden jetzt Motorenversuche ausgeführt.

In Freital wurde synthetisches Bright Stock und Mischungen aus synthetischem Öl und Penna Bright Stock bzw. synthetisches Bright Stock im Ölrückstandsprüfmotor, Ölstabilitätsprüfer, Filmprüfungsmaschine und in der Verharzungsmaschine untersucht. Die Filmbildungsfähigkeit des synthetischen Bright Stock's war sehr hoch, wobei die Verharzung ebenfalls als günstig beurteilt wurde.

Ein synthetisches Bright Stock, das Naphthalin enthielt, wurde ebenfalls in Freital untersucht, und Motorenversuche werden mit Mischungen aus Rectiflow und synthetischem Bright Stock dieser Art vorgenommen im Vergleich zu Mischungen, die synthetisches Bright Stock ohne Naphthalin enthalten.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ

gez. (Unterschrift)

AMSTERDAM, 8. September 1937

ZUA
9.8.1940