



149

11-11-88

ANFANGS IM JAHRE 1988 HAT DER ANGEKLAGTE SEINERSEITS

BEI SCHWEREN ANSCHÜSSEN BEI STÄUBUNGSGÄNGEN SEINERSEITS

003687

Verfahren Nr. 5185

Untersuchungen über die Alterungsbeständigkeit bei Schmierölen, insbesondere bei synthetischen Schmierölen

Verfasser: Dr. W. Coltor

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE ALTERUNGSBESTÄNDIGKEIT
BEI SCHMIERÖLEN INSBESONDERE BEI SYNTHETISCHEN ÖLEN

Die auftritt durch Oxidation
bei synthetischen Ölen während
der Teilung-Oxidationsversuche (Indiana- und
von W. Coltor

Test-Versuch) auftritt, versuchte man,
die Ursache dieses Vorganges zu ermitteln
und nach geeigneten Mitteln zur Verhütung
der synthetischen Öle in dieser Hinsicht
Aufmerksamkeit zu halten.

Zu diesem Zweck versuchten wir,
die Oxidationsversuche zu identifizieren
und herauszufinden, welche von ihnen die

BERICHT Nr. 6386

TITEL:

Untersuchungen über die Alterungsbeständigkeit bei Schmierölen, insbesondere bei synthetischen Schmierölen

VERFASSER:

Dr. W. Coltor

ÜBERSICHT:

Die auffällig große Viskositätszunahme, die bei synthetischen Ölen während der üblichen Oxydationsversuche (Indiana- und BAM-Versuch) auftritt, veranlaßte uns, die Ursache dieses Vorganges zu untersuchen und nach geeigneten Mitteln zur Verbesserung der synthetischen Öle in dieser Hinsicht Ausschau zu halten.

Zu diesem Zweck versuchten wir, die Oxydationserzeugnisse zu identifizieren und herauszufinden, welche von ihnen für die

Viskositätszunahme verantwortlich gemacht werden könnten. Des weiteren untersuchten wir den Einfluß des Wesens der im ursprünglichen Oel vorhandenen Anteile (mehr oder weniger verzweigte Polymere; Einfluß ringförmiger Anteile) auf den Oxydationsablauf, und bei diesen Untersuchungen wurden auch andere als synthetische Oele berücksichtigt (handelsübliche Markenoele paraffinischer und aromatischer Natur, sowie synthetische Aromaten und Naphthene mit kurzen paraffinischen Seitenketten), um einige Angaben zu gewinnen, wie es möglich wäre, die Viskositätserhöhung bei der Oxydation synthetischer Oele zu vermeiden.

Durch Verschneiden synthetischer Oele mit verschiedenen Aromaten und Naphthenen versuchten wir, in dieser Beziehung eine

Verbesserung zu erzielen; der Einfluß einer Reihe von Zumischungen (Hemmstoffen) wurde ebenfalls festgelegt.

ERGEBNISSE:

In Anbetracht der Tatsache, daß die Neigung der Viskosität synthetischer Öle während der Oxydation zum Ansteigen stets von einem erheblichen Anstieg der Säure- und Verseifungswerte (wenn auch bei vielen anderen Ölen diese Werte ebenfalls in ähnlichem Maße ansteigen) begleitet ist, stellten wir in erster Linie fest, ob die Viskositätszunahme durch die gebildete Säure und die Verseifungserzeugnisse verursacht würde. Das schien nicht der Fall zu sein. Die Viskosität der oxydierten Öle nach der Verseifung ist genau so hoch wie vorher.

Inzwischen stellte es sich heraus, daß die Verflüchtigung der leichten Bestandteile

ebenso wenig Einfluß hat; die dadurch verursachte Viskositätszunahme ist wesentlich geringer als die tatsächlich während der Oxydation eintretende. Das ist nicht nur auf die Bildung einer größeren Menge leichter Erzeugnisse zurückzuführen - auf Grund der destruktiven Oxydation -, sondern auch auf Oxydationsreaktionen, die gleichzeitig stattfinden und zum Aufbau größerer Moleküle mittelst der Ätherbindungen erfolgen.

Folgerichtig wird ein Öl gebildet, das ein durchschnittlich größeres Molekulargewicht aufweist und gleichzeitig einen weiteren Molekulargewichtsbereich einnimmt als nicht oxydierte Öle. Es läßt sich also leicht verstehen, daß sich so eine wesentlich höhere Viskosität ergibt.

Darüberhinaus wird die Viskosität

auch durch eine gewisse Ringbildung erhöht,
die während der Oxydation eintritt, ferner
durch die Bildung von sauerstoffhaltigen
Erzeugnissen alkoholischer und ketonischer
Natur.

Synthetisches Oel weist im Gegensatz
zu sowohl den Aromaten als auch zu den paraf-
finischen Naturoelen und zu den synthetischen
aromatischen und naphthenischen Erzeugnissen,
die untersucht wurden, praktisch keine Neigung
zur Schlamm- bildung während der Oxydation
auf. Außerdem ist die Zunahme der Säure- und
Verseifungswerte keineswegs ungewöhnlich
groß. Deshalb ist die eher wünschenswerte
Viskositätszunahme der einzige auffällige
Nachteil insoweit, als Alterungsbeständigkeit
in Frage kommt.

Es ist jedoch zu beachten, daß

auch paraffinische Öle während der Oxydation sehr viskos werden und daß bei aromatischen Ölen die Enderzeugnisse ebenfalls sehr dick sind auf Grund der großen gebildeten Schlammengen. Daneben hat man in Betracht ^{ob} zu ziehen, die Viskositätszunahme bei synthetischen Ölen als ein tatsächlicher Nachteil vom technischen Standpunkt aus anzusehen ist.

Bei polymerisierten Ölen, die in schwankendem Ausmaße verzweigt sind (d.h. Polyisobuten, Polyceten) waren keine auffälligen Unterschiede in Bezug auf die Alterungsstabilität festzustellen. Der Aromatengehalt beeinflusst jedoch diese Öle in offensichtlich günstiger Form, soweit als die Viskositätserhöhung in Frage kommt: In Übereinstimmung hiermit kann eine ausgesprochene Verbesserung durch Versetzen der Öle (mit

raffinierten Aromaten) hervorgebracht werden.

Diese Verbesserung hängt ab von dem Hundertsatz in Aromatenringen gebundenen Kohlenstoffes,

der in der Mischung vorhanden ist; außerdem

ist die Verbesserung umso größer, je weniger

flüchtig der aromatische Zusatz ist. Insofern

als der sich ergebende Aromatengehalt der

Mischung bestimmte Grenzen nicht überschreitet,

tritt keine Schlamm Bildung ein, und das

Viskositäts/Temperatur-Verhalten wird kaum

abfallen, weder vor noch nach der Oxydation,

wohingegen Filmbildungstemperatur, Flammpunkt,

usw. durch diesen Zusatz unverändert bleiben.

Der Einfluß des Versetzens mit

Naphthenen ist geringer als der mit Aromaten.

Schließlich gelang es uns nicht, die Visko-

sitätszunahme in merklichem Umfange durch

Versetzen mit irgendeinem der untersuchten

Hemmstoffe herabzusetzen.

Deswegen besteht der am meisten
Erfolg versprechende Weg zur Verbesserung
der Alterungsbeständigkeit bei synthetischem
Öl in Bezug auf die Viskositätszunahme
im Vermischen mit kleinen Mengen (bis zu
5 %) geeigneter Aromaten, wie z.B. raffiniertes
schweres Lubex.

BERICHT Nr. 6386INHALT

	Seite:
<u>EINFÜHRUNG</u>	11
A. <u>Untersuchung über das Verhalten einiger Oele und synthetischer Erzeugnisse während des Indiana Versuches und während der Verseifung der Oxydationserzeugnisse</u>	12
1. Indiana-Versuche	15
Beschreibung	15
Ergebnisse	16
Besprechung	17
2. Verseifungsversuche	21
Verfahren	22
Ergebnisse	24
Besprechung	24
BP synthetisches Oel	24
Polyisobuten und Polyceten	30
Disekundäres Butylnaphthalin	32
B. <u>Weitere Untersuchungen über die Indiana-Oxydationsversuche von BP synthetischem Oel TL 3659, E 50 = 10 (raffiniert durch eine Nachbehandlung mit Terrana)</u>	33
Beschreibung	33
Ergebnisse	34
Besprechung	36
Vergleich der Destillate	36
Vergleich der Rückstände	36
a) Propanabscheidungen unter Zuhilfenahme von Propan	38
b) Hydrierungen	39
c) Einfluß der Sauerstoff enthaltenden Bestandteile	43
C. <u>Einfluß von Zusätzen auf die Alterungsbeständigkeit synthetischer Oele</u>	46
1. Vermischen mit Hemmstoffen	48
Doppelverbindungen	49
Selen und Selenverbindungen	50

Seite:

Schwefelverbindungen	52
α -Nitroanthrazen	53
Cd-Synthoxysalze	54

2. Verschneiden mit Aromaten und Naphthenen 55

a) Polyceten, gemischt mit disekundärem Butylnaphthalin 55

b) Synthetisches Oel (TL 3659, E 50 = 10), mit Aromaten vermischt 58

c) Synthetisches Oel (TL 4012, E 50 = 15,5), mit Aromaten oder Naphthenen gemischt 59

I. Mischen mit disekundärem Butylnaphthalin 59

II. Mischen mit verschiedenen anderen Zusätzen 63

III. Mischen mit verschiedenen Aromaten auf eine bestimmte Konzentration von Kohlenstoffbindungen in aromatischen Ringen 68

Aufstellungen.

Übersicht der Versuchsergebnisse.

BERICHT Nr. 6386
-----EINFÜHRUNG

Die Untersuchung (3), die von der Hauptgeschäftsstelle im Haag, Abteilung TL, in Bezug auf die Feststellung der Oxydationserzeugnisse bei Durchführung des Indiana-Versuches mit dem synthetischen Oel TL 3659 angesetzt wurde, führte zu den umfangreichen Versuchen, die in diesem Bericht beschrieben werden; sie umfassen folgende Punkte (4, 5):

A. Untersuchungen über das Verhalten

- 1) Zweier handelsüblicher Markenöle, von denen das eine vorwiegend paraffinisch, das andere vorwiegend aromatisch war;
 - 2) eines synthetischen Balik-Papan-Schmieröles;
 - 3) einiger synthetischer Erzeugnisse, die mehr als kennzeichnend für bestimmte Kohlenwasserstoffarten anzusehen sind,
- während des Indiana-Oxydationsversuches und Untersuchung der stattgefundenen Verseifung der Oxydationserzeugnisse.

B. Weitere Untersuchung über den Verlauf der Indiana-

Oxydation von synthetischem BP-Oel TL 3659, E 50 =

10⁺); Erforschung der Art und Eigenschaften der

gebildeten Oxydationserzeugnisse.

C. Auffinden geeigneter Zusätze zur Erhöhung der Alterungs-

beständigkeit bei synthetischen Schmierölen:

1) Zusetzen von Hemmstoffen;

2) Vermischen mit verschiedenen Aromaten und Naphthenen.

A. UNTERSUCHUNG ÜBER DAS VERHALTEN EINIGER ÖLE UND SYNTHETISCHERERZEUGNISSE WÄHREND DES INDIANA-VERSUCHES UND WÄHREND DER VERSEIFUNG DER OXYDATIONSERZEUGNISSE

Untersuchte Erzeugnisse:

a) Ein Markenöl von vorwiegend paraffinischem Charakter:

Double Shell (Pennaoel);

b) als maßgebliches Öl vorwiegend aromatischer Natur:

⁺) Wir sprechen stets von dem Öl, das durch eine Nachbehandlung mit Terrana (Amsterdam TMC 6623) raffiniert wurde.