

(66)

ABSTRACTS FROM

"DIE CHEMISCHE TECHNOLOGIE DER SCHMIERÖLE" BY DR. ZORN, OF I.G. FARBEN.

Comparisons of various oils were made on a test journal, described in the article. Journal is enclosed in an insulated box for work at low temperatures. Although the article discusses general oil behavior, it refers particularly to aviation oils.

Comparison of behavior of Stanavo 120, Aeroshell Heavy, and two synthetic oils, SS 903 and 904, in the test journal at -10° C for an eight hour period shows less shear resistance for the synthetics. More significant, however, is the starting torque required, and this should be kept in mind when developing new oils. Shear resistance is also lowered by mixing two different oils such as SS 904 and 5% olive oil. Because of the poor stability of olive oil, however, this is of theoretical interest only. For starting, the limiting viscosities range between 1500 and 2000° Engler (equivalent to 2 kg./cm.² in test journal apparatus). Shear resistance increases roughly as the square root of the Engler viscosity. Heavy oils are much more dependent on VI, but at very high VI values shear resistance of light and heavy oils becomes nearly the same. Natural oil performance generally follows VI, but this may not be true of synthetics.

Oils must be chemically and thermally stable, and should have a high specific heat, since heat dissipation is one of its functions. Specific heat is related to hydrogen content of molecule.

Viscosity increases with number of rings and also depends on the type of ring. The number and arrangement of rings determines temperature/viscosity relationship. Hydration of rings increases viscosity but spoils VI. Aliphatic sidechains tend to raise viscosity and benefit VI, if they are not branched. Double bond in aliphatic side chain helps VI when conjugated with ring double bond. It is dangerous to attach too much importance to purely physical properties like specific gravity, molecular weight, and molecular volume, since they have little relation to oil behavior. Extraction of aromatics reduces tendency to form asphalt but removes at the same time some beneficial compounds.

PRODUCTION OF LUBEOIL

1. From crude oil - Author discusses conventional methods and points out that there is a limit to the quality of natural oils, making further progress dependent on synthetic methods. Hydrogenation of natural oil was found to be beneficial, since it removed O, S, and N as H₂O, H₂S and NH₃; converted asphalts to stable compounds, saturated the unsaturates and split up the cyclic compounds. Hydrogenation conditions were 210 - 280 atm, and 340 - 460° C.

2. From brown coal - Conditions required are very strong hydrogenation and light cracking. Hence lower temperatures, below 400° C, are needed than for gasoline synthesis. Brown coal plants for lubeoil were planned for Zeitz and Magdeburg (1938), using the "TTH" process (Tief-Temperatur-Hydrier-Verfahren) Product depends on operating conditions, best being 200 - 300 atm. Under these conditions a 50 plus cetane diesel oil is also produced.

3. Lubeoil can be made by the CO - H₂ process (Fischer-Tropsch), by

07588

polymerizing liquid olefins from process with anky, $AlCl_3$.

Lubeoil can also be made by dehydrogenation of paraffins by:

- (a) chlorination of paraffins and condensation with $AlCl_3$
- (b) reacting with multi-ring compounds like naphthalene with $AlCl_3$
- (c) chlorination, catalytic dechlorination and condensation

Another method is to subject oil to a high voltage discharge, which (Volto) both dehydrogenates and polymerizes. Paraffins under very high frequencies give additives which are effective pour point depressors and VI enhancers.

Gas -phase cracking and polymerization of products with $AlCl_3$ in excess naphthalene gives a product (Paranol N Flüssig) that is strongly fluorescent and that is added to other oils to enhance their appearance. Condensing cracking products with natural oils also gives a high VI oil.

$AlCl_3$ is very commonly used as a catalyst for lubeoil synthesis. It is also very effective for treating natural oils.

ADDITIVES (Zusatzstoffe)

No oil has all possible desirable properties, so additives are desirable. Furthermore, excessive refining of modern lubeoils removes some beneficial compounds.

Four Point Depressors - Removing all the wax from an oil lowers pour point but lowers resistance to coking and oxydation. Hence an additive is preferred such as "Paraflow", which is a condensation product of chlorinated paraffins and ring compounds such as naphthalene. Many other synthetic lubes are also effective. Certain oils, however, do not respond - notably very heavy oils of very low VI.

VI Enhancers - High MW polymers such as the "volto" oils are used. Std. Oil brand is "Paratone" (I.G. Farben "Oppanol-Gemisch B. 15"). Chemically similar oils with moderate VI values respond best. High VI decreases oil consumption in a car.

Oiliness Additives - These are animal or vegetable oils and polar compounds such as straight-chain fatty acids. Their effect is not important except under pressures never practically encountered. Under these extremely high pressures, viscosity increases. Paraffinic and high VI oils are less effected by this phenomenon.

Extreme-Pressure Additives - S, Cl. and Pb compounds. Also graphite.

Oxydation Inhibitors - First marketed I.G. Product was "BS" (di-tert.-butylphenolsulfide). Compounds containing amino groups are effective, such as aniline, anilidoethanol, and dodecylamine.

GREASES AND FATS

Author gives brief, general discussion of conventional greases. He mentions that the German Army requirements for general greases are given in the "Vortragsfolge der Fachgruppe fuer Brennstoff und Mineraloelchemie des V.D. Ch. vom 19 Maerz, 1937, S. 14 .

Inhaltsübersicht

A Die Chemie der Schmieröle

B Die Herstellung der Schmieröle

I. Aus den natürlichen Erdölen

II. Aus der Braunkohle

III. Aus geeigneten Kohlenwasserstoffen durch Synthese

C Schmierölzusatzstoffe

1. Stockpunktserniedriger

2. V.I.-Verbesserer

3. Mittel zur Verbesserung der Schmierfähigkeit

4. Mittel zur Beeinflussung des Oxydations-Verhaltens
der Schmieröle

5. Starrschmierer, Schmierfette oder konsistente Fette.

Die chemische Technologie der Schmieröle.

A. Die Chemie der Schmieröle.

1.) Zusammensetzung der Schmieröle.

Erdöl oder Mineralöl ist ein in der Natur vorkommendes Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, das durch organische Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen, sowie durch anorganische Stoffe verunreinigt ist. Die Kohlenwasserstoffe teilt man in drei Hauptgruppen ein: Aromatische, naphthenische und paraffinische Kohlenwasserstoffe. Die Grundkörper der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind:

Benzol



Naphtalin

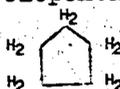


Anthracen

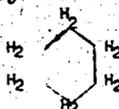


Die Grundkörper der naphthenischen Kohlenwasserstoffe sind:

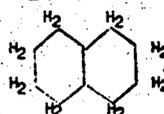
Cyclopentan



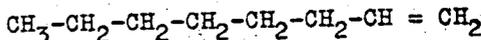
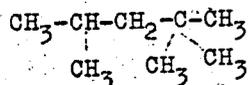
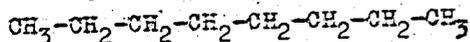
Cyclohexan



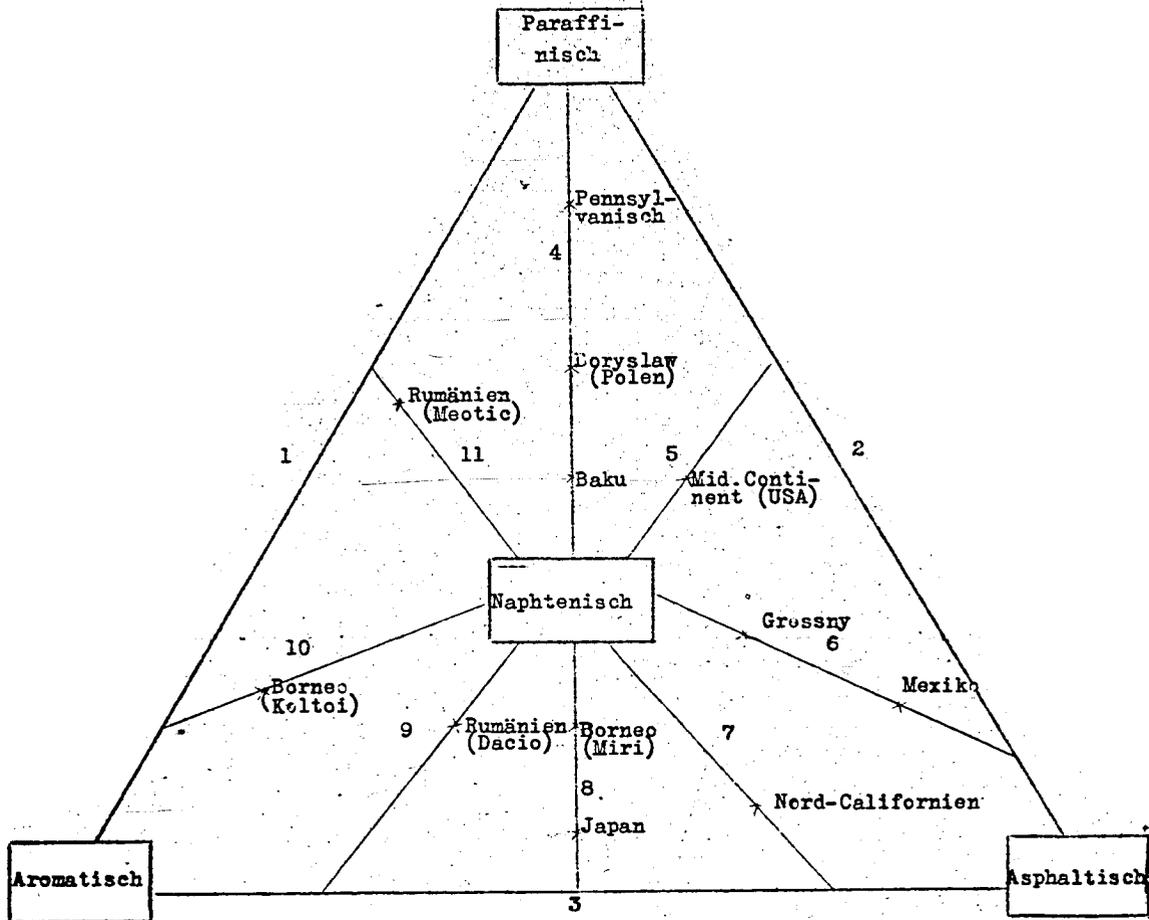
Dekalin



Es sind Kohlenwasserstoffe mit einer ringförmigen C-Atomkette, die aber vollkommen abgesättigt ist zum Unterschied von den aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren ringförmig angeordnete C-Atomkette ungesättigt ist. Die paraffinischen Kohlenwasserstoffe bestehen aus einer kettenförmigen Aneinanderreihung von C-Atomen:



Diese Kette kann unverzweigt (geradkettig), oder auch verzweigt sein. Sie kann auch ungesättigte, also doppelt gebundene C-Atome enthalten, dann spricht man von Olefinen. Die Sauerstoff-Schwefel- und Stickstoffverbindungen finden sich hauptsächlich in den höchstsiedenden Anteilen der Erdöle. Sie bilden die sogenannten asphaltischen Substanzen.



Im natürlichen Erdöl finden sich stets nur Mischungen der genannten Stoffe. Je nachdem, welche Stoffart den überwiegenden Bestandteil eines Erdöles bildet, unterscheidet man: aromatische, naphthenische, paraffinische und asphaltische Erdöle, oder man spricht auch von asphaltbasischen, naphthenbasischen Ölen. Das auf Seite 2 befindliche Diagramm möge diese Verhältnisse veranschaulichen. Auf der Linie 1¹⁾ liegen z.B. die paraffinisch-aromatisch-naphthenischen Mischungen. Das rumänische Erdöl von Meitic (Linie 11) besteht also aus naphthenischen, paraffinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Bei dem Borneo-Erdöl von Koltoi (Linie 10) sind dagegen die paraffinischen Kohlenwasserstoffe in der Minderheit. Asphaltische Bestandteile sind in diesen beiden Erdölen in nicht nennenswerten Mengen vorhanden. Diese herrschen vor z.B. im mexikanischen Erdöl (Linie 6). Man sieht weiter auf Linie 4, daß das pennsylvanische Erdöl zur Hauptsache aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen besteht, denen einige naphthenische Kohlenwasserstoffe beige-mischt sind, während umgekehrt das russische Baku-Erdöl hauptsächlich naphthenische Kohlenwasserstoffe enthält, denen einige paraffinische Kohlenwasserstoffe beigemischt sind.

Bevor die Methoden der Schmieröl-Gewinnung bzw. der Schmieröl-Synthese beschrieben werden, ist es notwendig, die Eigenschaften der Schmieröle und ihre Kennzeichnung, sowie die Bedeutung dieser Eigenschaften für die praktische Anwendung und ihre Abhängigkeit von der chemischen Konstitution darzulegen.

2. Einteilung der Schmieröle nach technischen Gesichtspunkten.

Die Hauptaufgabe eines jeden Schmieröls ist, die Reibung der aufeinander gleitenden Metalle zu verringern. Dazu ist erforderlich, daß das Schmieröl eine genügende Tragkraft besitzt, um den in den

1) Gruse; Petroleum and its Products, London 1928

1)
Lagern und Getrieben herrschenden Schubkräften standzuhalten. Dieses Verhalten der Schmieröle wird in erster Linie gekennzeichnet durch die kinematische Viskosität der Öle. Man hat daher die Schmieröle einmal eingeteilt nach ihren Viskositätseigenschaften in leichte, mittlere und schwerere Öle und ferner nach ihrem Verwendungszweck in:

Maschinenöle, Zylinderöle, Öle für die Elektroindustrie und Motorenöle.

Die Maschinenöle teilt man wieder je nach ihrer Viskosität ein in leichte, mittlere und schwere Maschinenöle. Zu den leichten Maschinenölen, die eine Viskosität von $< 2 E^{\circ}$ bei $50^{\circ}C$ haben, gehören die Spindelöle, Eismaschinenöle, Öle für die Feinmechanik, Rostschutzöle. Zu den mittleren Maschinenölen, die eine Viskosität von $2-10 E^{\circ}$ bei $50^{\circ}C$ haben, gehören die Lagerschmieröle, Gasmaschinenöle, Turbinenöle, Öle für die Metallbearbeitung wie Schneid-, Kühl- und Härte-Öle. Zu den schweren Maschinenölen, die eine Viskosität von mehr als $10 E^{\circ}$ bei $50^{\circ}C$ haben, gehören die Kompressorenöle, Getriebeöle, Drahtseilöle, Rollenlageröle, etc.

Die Zylinderöle sind sehr hochviskose Öle mit $3-9 E^{\circ}$ bei $100^{\circ}C$. Sie dienen für die Schmierung der Zylinder der Dampfmaschine und werden eingeteilt, je nach dem Flammpunkt, in Sattedampf- und Heißdampfzylinderöle. Für erstere soll der Flammpunkt nicht unter 240° , für letztere nicht unter $270^{\circ}C$ sein. Für die jeweils erforderliche Höhe des Flammpunktes ist die Dampftemperatur maßgebend.

Die Öle für die Elektroindustrie zeichnen sich aus durch hohes elektrisches Isoliervermögen, das wiederum an eine hohe chemische Reinheit und Beständigkeit gebunden ist. Es sind meist niedrig viskose Öle, die je nach dem Verwendungszweck als Transformatorenöl, Schalterisolieröle und Kabelisolieröle bezeichnet werden.

1) siehe Ringbuch, Abschnitt über Reibung und Schmierung.

3.) Eigenschafts-Anforderungen für die Auto- und Flugmotorenöle.

a) Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten der Öle.

Die Motorenöle, Auto- und Flugmotorenöle sollen, da sie für die Luftfahrttechnik eine besonders wichtige Aufgabe zu erfüllen haben, im Folgenden eingehender besprochen und stets in den Vordergrund der Betrachtungen gestellt werden. Sie sind Mischprodukte aus einem Öl mittlerer Viskosität mit einem sehr hochviskosen Rückstandsöl. Die Viskosität dieser Mischung muß so den Betriebsbedingungen angepasst sein, daß das Öl bei allen in Frage kommenden Bedingungen der Temperatur leicht und sicher vom Vorratstank zur Pumpe und von der Pumpe zu allen Schmierstellen gelangen kann. Mit anderen Worten, es muß gefordert werden, daß die Viskosität möglichst wenig von der Temperatur abhängig ist.

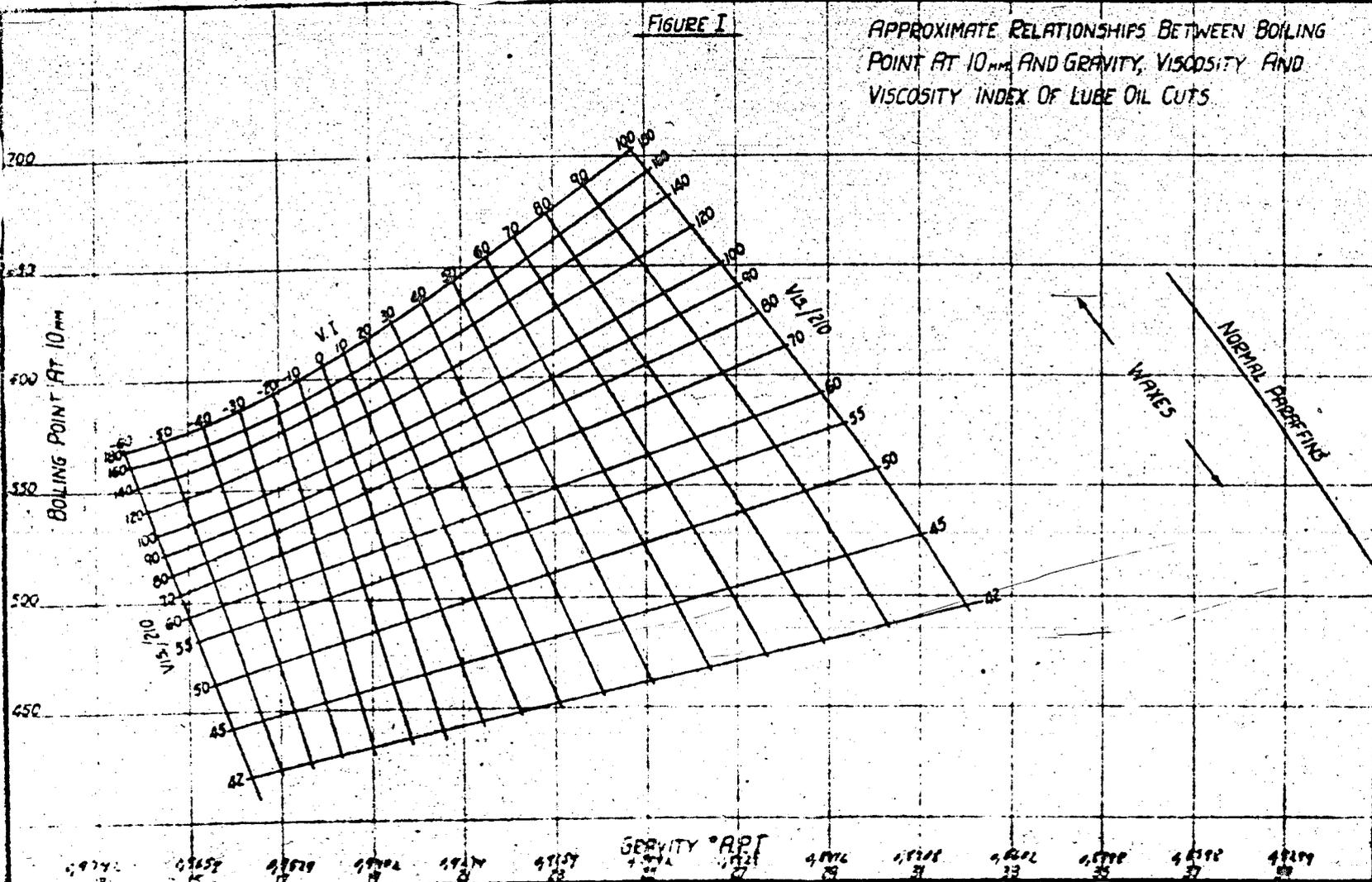
Diese Viskositäts-Temperaturabhängigkeit wird gekennzeichnet durch den Viskositäts-Index ¹⁾(V.I.) oder durch den Polhöhen-Wert (Wp) oder durch den Viskositäts-Dichte-Index. Die Viskosität selber wird gemessen als kinematische Viskosität in Centistokes ²⁾. Das beiliegende Schaubild ^{3) S.5a} zeigt auf Grund zahlreicher Analysen von natürlichen Ölen den Zusammenhang auf, der zwischen dem V.I.-Wert und dem spez. Gewicht sowie dem Siedepunkt bzw. Molekulargewicht besteht. Man erkennt, daß bei gleicher Viskosität bei 210°F (= 99°C) Öle mit hohem Viskositätsindex auch einen hohen Siedepunkt und damit ein hohes Molekulargewicht sowie ein niedriges spezifisches Gewicht haben. Das nächste Diagramm ^{S.5b} zeigt die Bedeutung eines hohen V.I.-wertes für die Praxis. Ein hoher V.I.-Wert (dem entspricht ein niedriger Polhöhen-Wert) zeigt an, daß das Öl bei tiefen Temperaturen keine zu hohe Viskosität und bei höheren

- 1) Näheres im Ringbuch, Abschnitt über Schmieröl-Analysen. In dieser Arbeit wurde der Viskositäts-Index berechnet aus der kinematischen Viskosität gemäß der Formel von Fenske: Ind.Eng.Chem. 27,82 & 1441 (1935) do. Anal. Edit. 6,389 (1934)
 - 2) In dieser Arbeit sind alle Viskositäts-Angaben in Centistokes gemacht u. gemäß den Tabellen von Ubbelohde aus dem Buch: "Zur Viskosimetrie", 2. Aufl. 1936, Verlag S. Hirsch, umger. in Engler Grade (E").
 - 3) R.T. Haslam, R.P. Russell, W.C. Asbury, Vortrag 1935.
- x siehe ferner: M. Otto, Graphisches Verfahren zur Ermittlung von Viskositäten von m und des Viskositätsindex auf Grund der Gleichung von Walther, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1938.

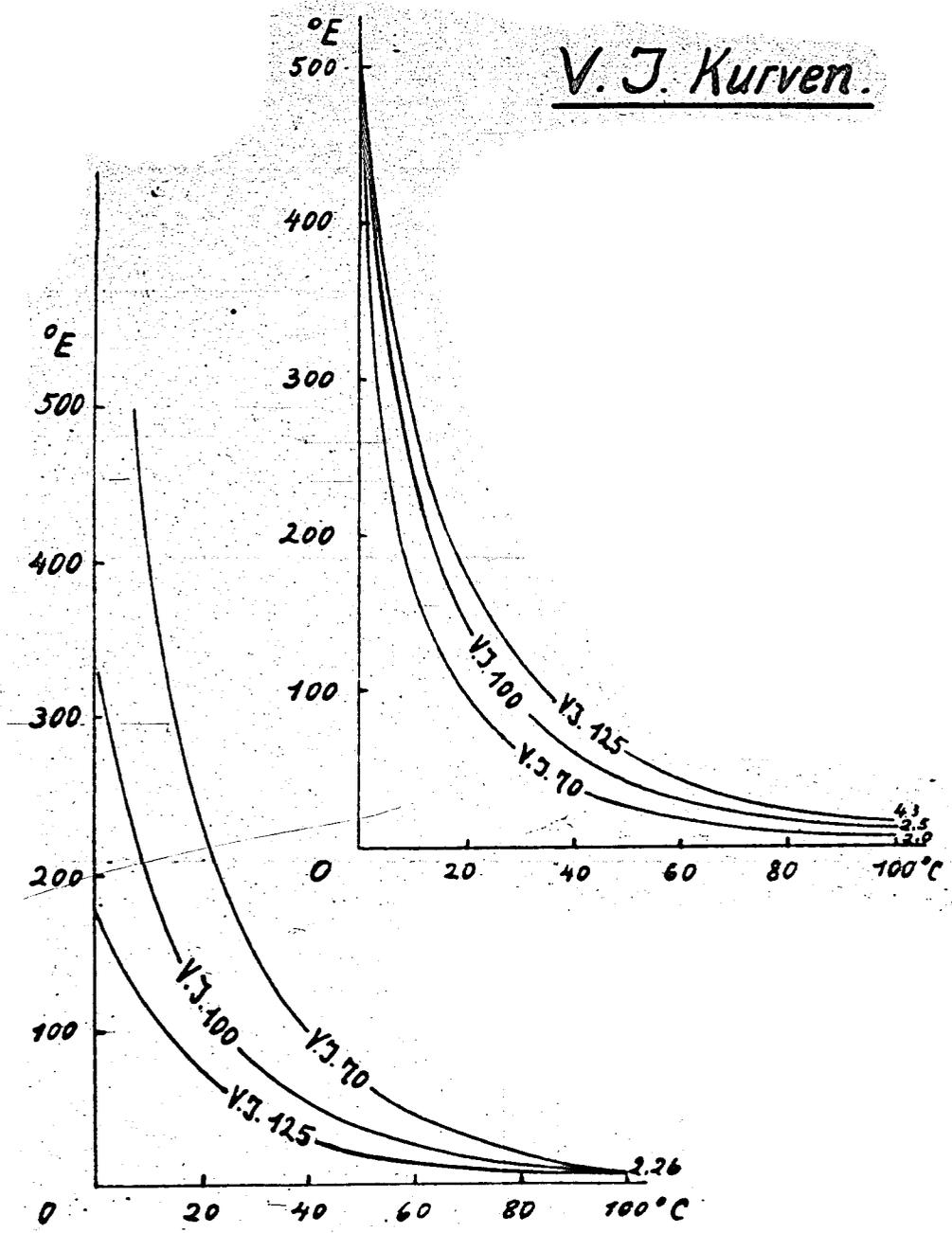
07595 No. 1

FIGURE I

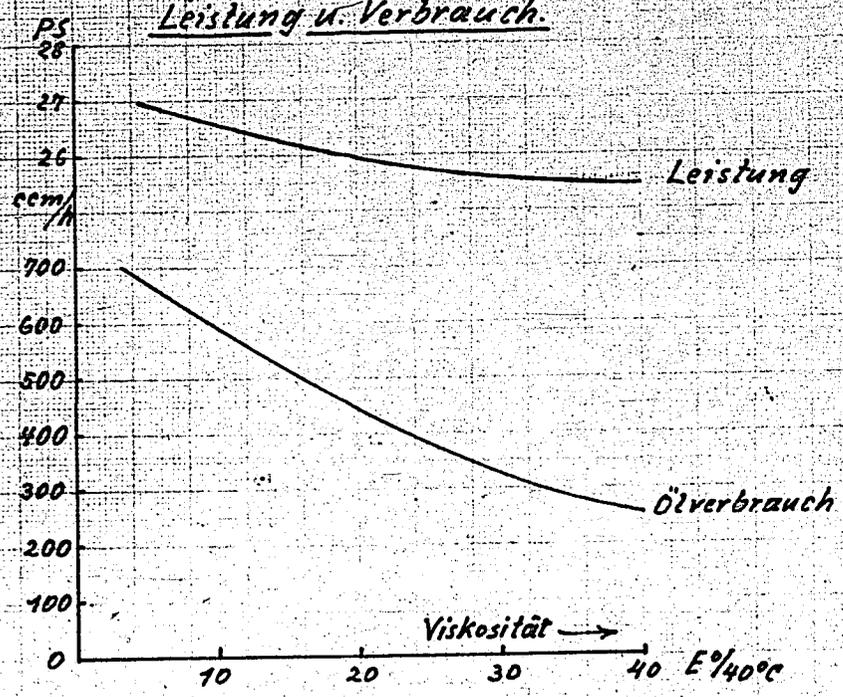
APPROXIMATE RELATIONSHIPS BETWEEN BOILING POINT AT 10 mm AND GRAVITY, VISCOSITY AND VISCOSITY INDEX OF LUBE OIL CUTS



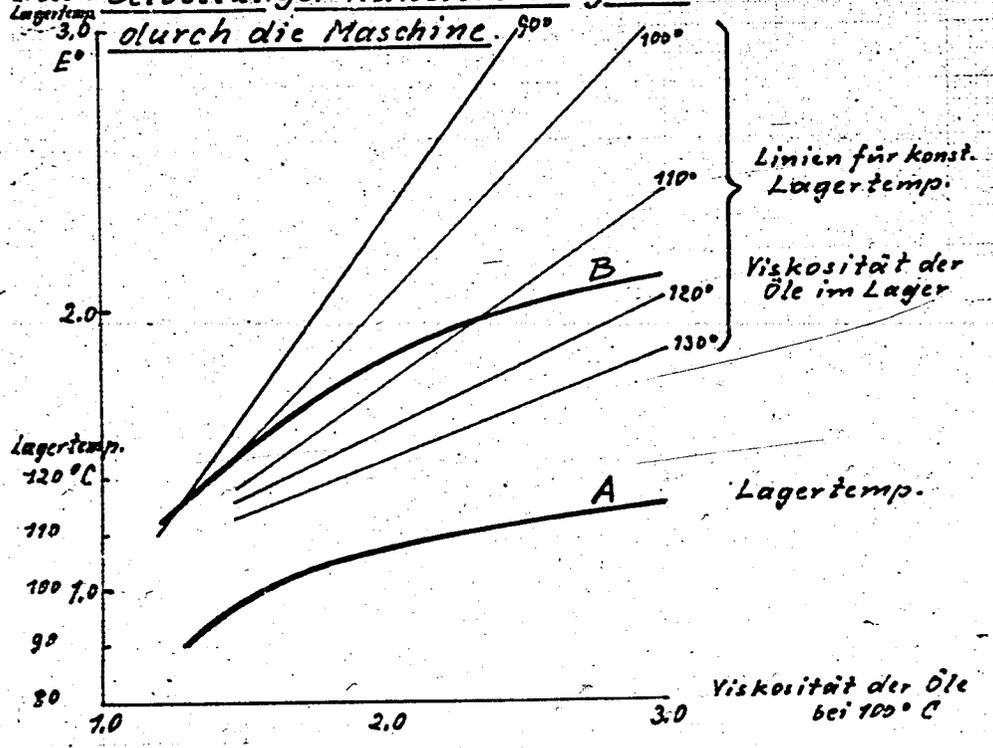
V. J. Kurven.



Einfluß der Viskosität auf Leistung u. Verbrauch.



Selbsttätiger Viskositätsausgleich durch die Maschine.



Temperaturen eine ausreichend hohe Viskosität hat. Eine zu hohe Viskosität bei tiefen Temperaturen erniedrigt die für das Anfahren in der Kälte maßgebende Anwurfgeschwindigkeit des Motors und verzögert bzw. verhindert so das Anspringen des Motors. Ein Öl mit 2,95 E° bei 99°C gestattet das Anwerfen des Motors

bei + 10,5°C,	wenn der V.I. Wert	0	ist ¹⁾
" + 6 °C,	" " " "	50	"
" - 1,7°C,	" " " "	90	"
" - 10 °C,	" " " "	120	"

Andererseits soll bei den hohen Temperaturen des Zylinders die Viskosität nicht zu gering sein, damit am Kolben und an der Zylinderwandung eine vollkommene Schmierung und eine gute Kolbenabdichtung gewährleistet ist. Hierbei ist, wie die nebenstehende Abbildung ^{Nr. 3} zeigt, zu beachten, daß eine Viskositätserhöhung auch eine Leistungsverminderung zur Folge hat infolge des größeren Arbeitsaufwandes, der erforderlich ist, um die innere Reibung des dickflüssigen Öles zu überwinden. Würde man nicht für die Abführung der hierbei erzeugten Wärme sorgen, so würde die Lagertemperatur steigen, wie die Kurve A der nebenstehenden ^{Nr. 4} Abbildung zeigt; z.B. bei einem Öl mit 3 E° bei 100°C steigt die Lagertemperatur von 90° auf ca. 117°. Bei 117° aber hat das Öl nicht mehr die Viskosität von 3E°, sondern wie die Kurve B zeigt, eine solche von 2,1 E°. Es findet so in der Maschine eine Art selbsttätiger Viskositätsausgleich statt. Will man obige Forderung mit derjenigen, daß ein Winter-Autoöl bei -18°C höchstens 580 E° haben soll¹⁾, vereinen, so müßte bei einem Öl

von: 2,00 E°	bei 99°C	der V.I.	125	sein,
" 2,27 E°	" " "	" "	131	" ,
" 2,54 E°	" " "	" "	135	" ,
" 2,95 E°	" " "	" "	139	" .

1) M. Otto, Miller, Blackwood Davis: Referiner. a.Nat.Gasoline Manf.1934 November.

Diese Zahlen mögen die praktische Bedeutung der Forderung nach einem guten Viskositäts-Temperatur-Verhalten veranschaulichen. Für das Verhalten der Öle in der Kälte ist es ferner noch wichtig, die untere Temperaturgrenze zu kennzeichnen, bei der das Öl noch pumpbar ist. Dazu dient der Stockpunkt¹⁾ des Öles. Die Bedeutung der Viskositätshöhe und des Temperatur-Viskositätsverhaltens für das Fließvermögen der Öle in der Kälte wird auf nebenstehendem Kurvenblatt S. 8²⁾ weiter verdeutlicht. Es ist hier das Fließvermögen gekennzeichnet durch Messung der Abhängigkeit des Pumpendruckes von der Temperatur. Auf dem oberen Teil des Kurvenblattes^{Nr. 5} ist gezeigt, daß bei Ölen mit annähernd gleichem V.J.-Wert der bei gegebener Temperatur erforderliche Pumpendruck mit steigender Viskosität zunimmt, und auf dem unteren Teil des Kurvenblattes^{Nr. 6} ist dargestellt, daß der Pumpendruck bei gegebener Temperatur umso geringer ist, je höher bei Ölen mit gleicher Viskosität der V.I.-Wert ist.

Ein gutes Fließvermögen des Öles in der Kälte ist nun nicht nur wichtig für die Sicherheit der Pumpentätigkeit, sondern ist beinahe

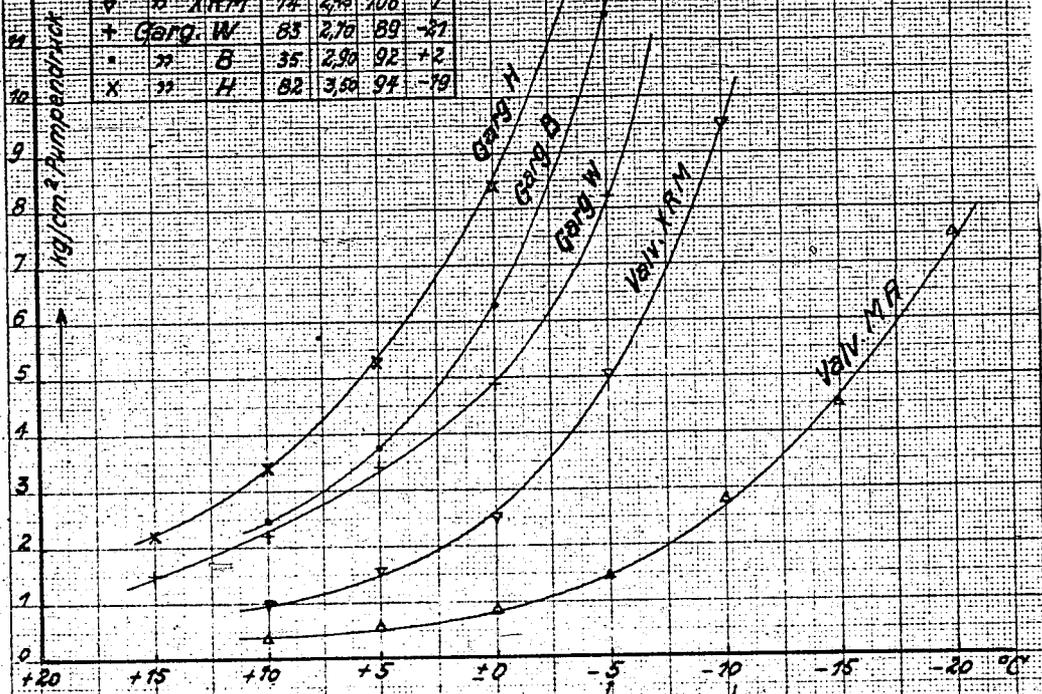
1) Erk: C.r. 1931, S. 258, C.r. 1932, S. 2575
I II

2) Nach Versuchen des Motorprüfstandes der I.G. Farbenindustrie, Werk Oppau

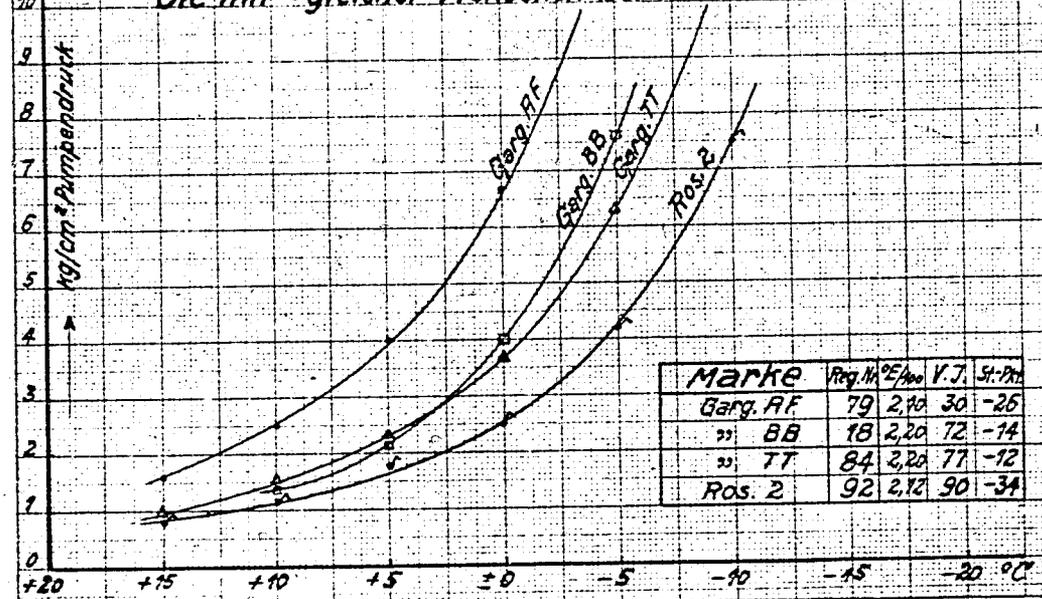
Öle mit ~gleichen V.J.

07600

Marke	Reg. Nr.	$\frac{100}{\rho_{100}}$	V.J.	St. Pkt.
Δ VALV. MR	7	1,78	109	-8
v. 2 XRM	14	2,45	106	-7
+ Garg. W	83	2,70	89	-21
• 2 B	35	2,90	92	+2
x 2 H	82	3,50	94	-19

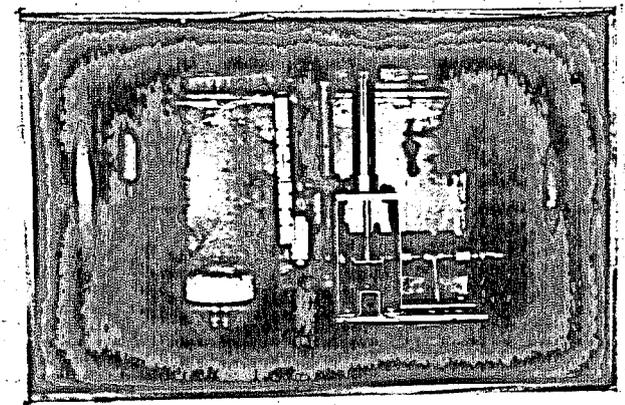
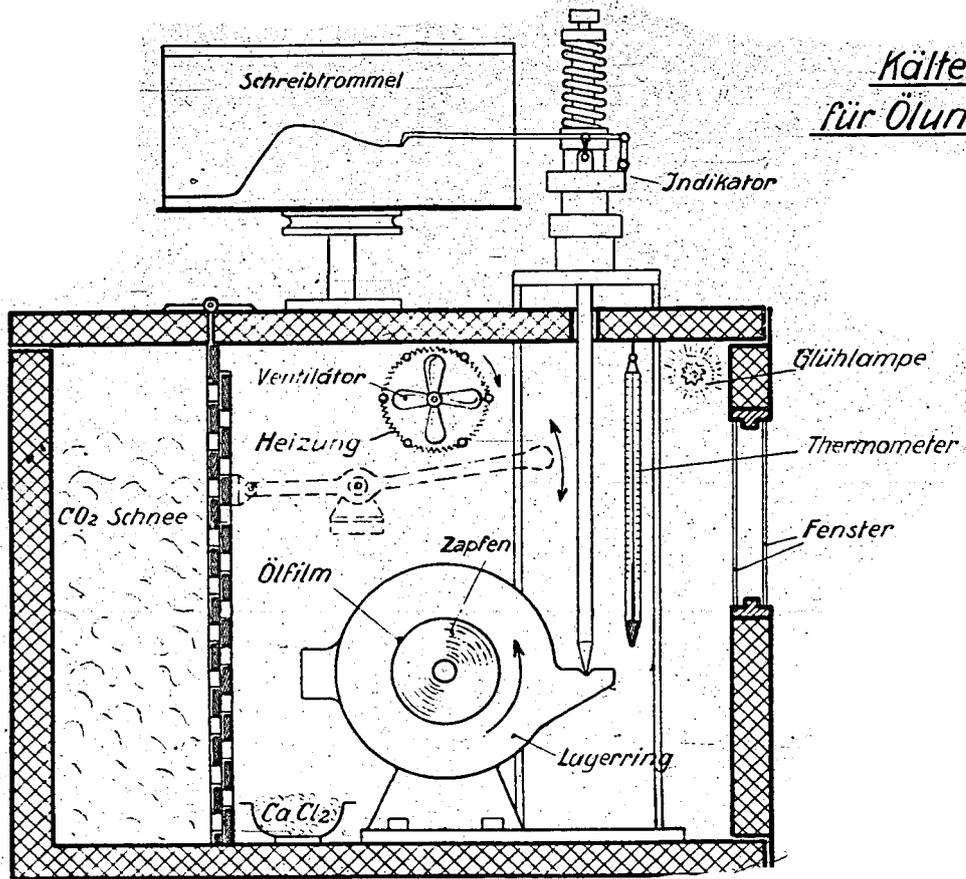


Öle mit ~gleicher Viskosität bei 100°C



Marke	Reg. Nr.	$\frac{100}{\rho_{100}}$	V.J.	St. Pkt.
Garg. RF	79	2,10	30	-26
22 BB	18	2,20	72	-14
22 TT	84	2,20	77	-12
Ros. 2	92	2,12	90	-34

Kältekasten für Öluntersuchung



noch wichtiger für die Sicherheit der Startfähigkeit des Motors. Eine ausreichende Fluidität in der Kälte ist notwendig, damit sich der Anlasser des Motors so schnell zu drehen vermag, wie es der Zündvorgang erfordert. In den nachfolgenden Kurvenblättern sind einige Beziehungen zwischen dem Startwiderstand eines Öles und seinen Viskositäts-Eigenschaften in der Kälte wiedergegeben, die am Techn.Prüfstand des Oppauer Werkes der I.G.Farbenindustrie ermittelt wurden.¹⁾ Gemessen wurde der Startwiderstand durch Bestimmung derjenigen Kraft, die notwendig ist, um einen ölbenetzten Zapfen in einem Lagerring zu drehen (siehe Skizze auf Seite 9^{Nr. 7}). Diese Kraft wird bei der Auswertung auf die Lagerfläche bezogen und unter der Bezeichnung "Haftfestigkeit in kg/cm^2 " ausgedrückt. Die Versuche wurden durchgeführt in einem Kältekasten besonderer Konstruktion, in dem die Temperatur auf etwa 1°C konstant gehalten werden konnte (siehe Skizze Seite 5 und Lichtbild Seite 9').

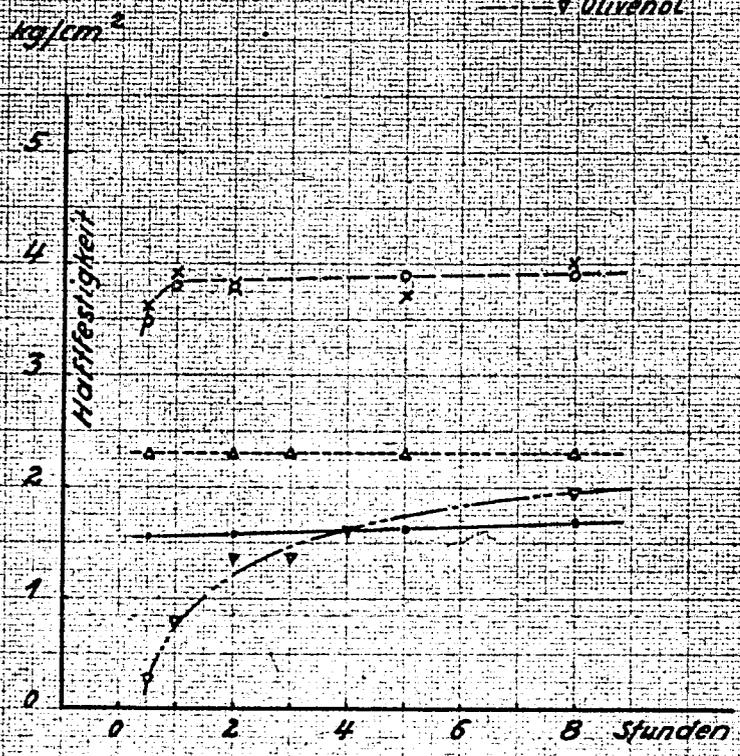
Auf dem Kurvenblatt Seite 11 ist zunächst dargestellt, welchen Einfluß die Kühlzeit²⁾ auf die Haftfestigkeit des erstarrten Ölfilms ausübt. Es wurde hierbei so vorgegangen, daß der Apparat mit dem Öl bis zu 8 Stunden einer Temperatur von -10°C ausgesetzt wurde. Die Kurven zeigen, daß die Haftfestigkeit der synthetischen Öle SS 903 und 904, die einen chemisch einheitlichen Aufbau besitzen, von der Kühlzeit vollkommen unabhängig ist. Bei den Naturprodukten Stanavo 120 und Aero Shell "schwer" zeigt sich dagegen, daß eine gewisse Zeit (ca. 1 Stunde) erforderlich ist, bis der Ölfilm eine konstante Festigkeit angenommen hat. Recht interessant ist das Verhalten des Olivenöls. Dieses ist nach achtstündiger Kühlzeit noch nicht ganz zur Beharrung gekommen. Olivenöl enthält im allgemeinen ca. 30 % feste Triglyceride, die sich beim Abkühlen langsam kristallin ausscheiden. Das hier benutzte Olivenöl

1) Berichte Nr. 269 und 308 des Techn.Prüfstandes der I.G.Farbenindustrie A.G., Werk Oppau.

2) Siehe die Arbeiten von Erk, S. 63.

Untersuchung von Flugmotorenölen und von Olivenöl bei Kälte

	E ₉ Mo	V.T.
• SS 904	2,92	106
○ SS 903	2,52	110
○ Sotolavo 120	3,50	100
x Aero Shell (schwer)	3,35	95
▽ Olivenöl	1,69	150



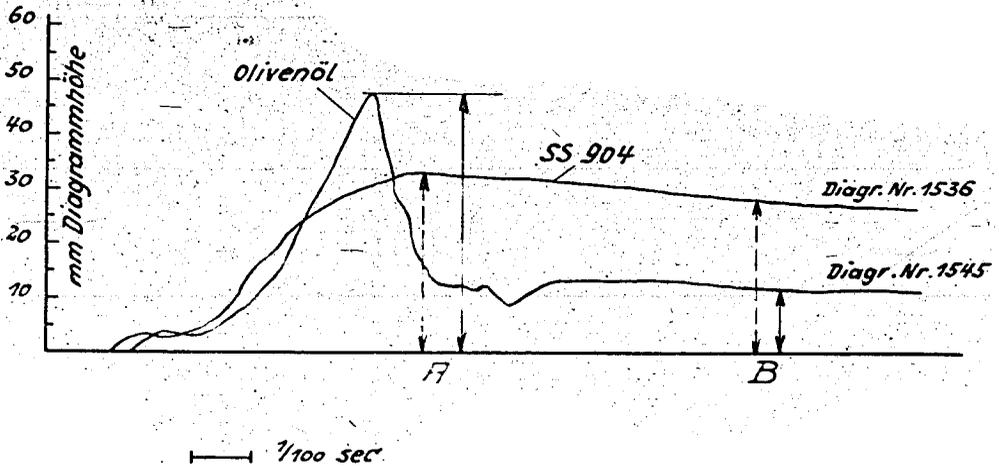
Abhängigkeit der Haftfestigkeit
 von der Wartezeit

07604

Blatt Nr. 3

VII. 18

Losbrechkurven von Olivenöl und Flugmotorenöl SS 904



Maßgebend für den Startwiderstand ist nicht die Zähigkeit des gebrochenen Ölfilms [B] sondern die zum Zerbrechen des erstarrten Öles nötige Kraft [A]

hatte einen Trübungspunkt (Beginn der Kristallisation) von -5° und einen Stockpunkt von -13° . Das Ansteigen der Haftfestigkeit mit der Kühlzeit hat also seinen Grund in der langsam verlaufenden Auskristallisation der festen Triglyceride. Für den Ölchemiker besonders wertvoll sind die Diagramme der auf den Seiten 11 befindlichen Kurvenblätter. Kurvenblatt Nr. 10 zeigt die bei -15° erhaltenen Diagramme für das synthetische Öl SS 904 und für Olivenöl. Sie zeigen, daß es für die Beurteilung des Kälteverhaltens von Ölen unbedingt notwendig ist, die zum Zerschneiden des erstarrten Öles notwendige Kraft A zu messen und nicht die zur Überwindung der Zähigkeit des gebrochenen Ölfilms erforderliche Kraft B. Würde man nur das Viskositäts-Verhalten ¹⁾ der Öle in der Kälte bestimmen, so würde man ein vollkommen falsches Bild von den Eigenschaften obiger Öle erhalten, wie ein Vergleich der B-Werte zeigt. Bei Mineralölen sind die Verhältnisse meistens nicht so kraß, aber auf dem Kurvenblatt ^{Nr. 11} sind sie bei Valvoline XRM und auch bei Arctic deutlich erkennbar. Bei beiden wird bei -20°C am Anfang ein Höchstwert überschritten, dem dann ein stetig verlaufender Abfall der Haftfestigkeit folgt. Der Höchstwert aber entscheidet über das Startverhalten des Öles, ihm gebührt die Aufmerksamkeit des Chemikers bei der Entwicklung neuer Öle bzw. Ölmischungen.

Auf dem auf Seite 15a befindlichen Kurvenblatt sind einige Beziehungen des Startwiderstandes zur Viskositätshöhe und zum V.I.-Wert der Öle, ^{dargestellt.} ^{Nr. 12} Auf dem oberen Teil des Blattes erkennt man, daß Stanavo 120 und Aero Shell ein praktisch gleiches Verhalten aufweisen, wobei die etwas geringere Zähigkeit des Aero-Shell-Öles durch seinen etwas schlechteren V.J.-Wert ausgeglichen wird. Die Bedeutung eines guten V.J.-wertes zeigt das synthetische Öl SS 903 im Vergleich zu

1) z.B.K.Schwaiger, Öl & Kohle 13,715 (1937)

Stanavo 120 und die Bedeutung einer geringeren Zähigkeit der Vergleich von SS 903 mit SS 904. So wird beispielsweise eine Haftfestigkeit von 2 kg pro cm^2 von Stanavo 120 bei -3° , von SS 903 bei -8° und von SS 904 bei -11° erreicht. Diese Haftfestigkeit entspricht einer extrapolierten Viskosität von 1500-2000 E^0 , welche etwa die Grenze der Startfähigkeit von Automotoren darstellt. Sehr interessant ist das Verhalten des Olivenöles, das besonders bei tieferen Temperaturen, wo die Auskristallisation der festen Triglyceride rascher vor sich geht, sehr hohe Widerstandswerte erreicht. Sehr wichtig aber ist, daß dieses ungünstige Verhalten des Olivenöls sich nicht zeigt, wenn geringe Mengen von ihm einem KW-Öl zugemischt werden, wie der Kurvenlauf von SS 904 + 5 % Olivenöl zeigt.¹⁾ Vergleicht man diesen Kurvenlauf mit dem des reinen SS 904, so zeigt sich deutlich der Erfolg der durch den Olivenölzusatz erzielten V.J.-Wert-Verbesserung.

Nr.13

Der untere Teil des Kurvenblattes stellt die Abhängigkeit des Startwiderstands von ^{der} Viskosität des Öles dar. Man erkennt, daß man als Maßstab für die Haftfestigkeit ohne weiteres die extrapolierte Viskosität benutzen kann, und daß die bei Automotoren mit elektrischem Anlasser gegebene Viskositätsgrenze von 1500-2000 E^0 für das Starten einer Haftfestigkeit von 2 kg/cm^2 in der angewandten Versuchsanordnung entspricht. Der nicht ganz geradlinige Verlauf dieser Beziehungen zeigt an, daß die für Extrapolierung der Viskositätswerte zur Verfügung stehenden Berechnungsmethoden noch nicht genau genug sind. Das Olivenöl fällt ganz aus dem Rahmen heraus. Es zeigt ein Kälteverhalten, das sich aus dem Verhalten des Öls bei normaler Temperatur durch Extrapolierung nicht mehr voraussagen läßt.

Nr.14

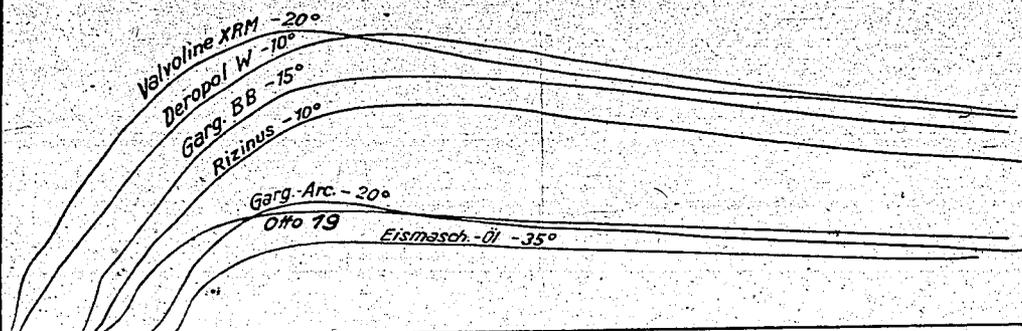
Auf dem auf Seite 15b befindlichen Kurvenblatt sind die Beziehungen zwischen dem Startwiderstand und dem Temperatur-Viskositäts-Verhalten

1) Praktisch kommt dieser Zusatz wegen der schlechten thermischen und chemischen Stabilität des Olivenöles nicht in Frage.

07607

Verschiedene Öle

Nr. 11



→ 1/100 sec.

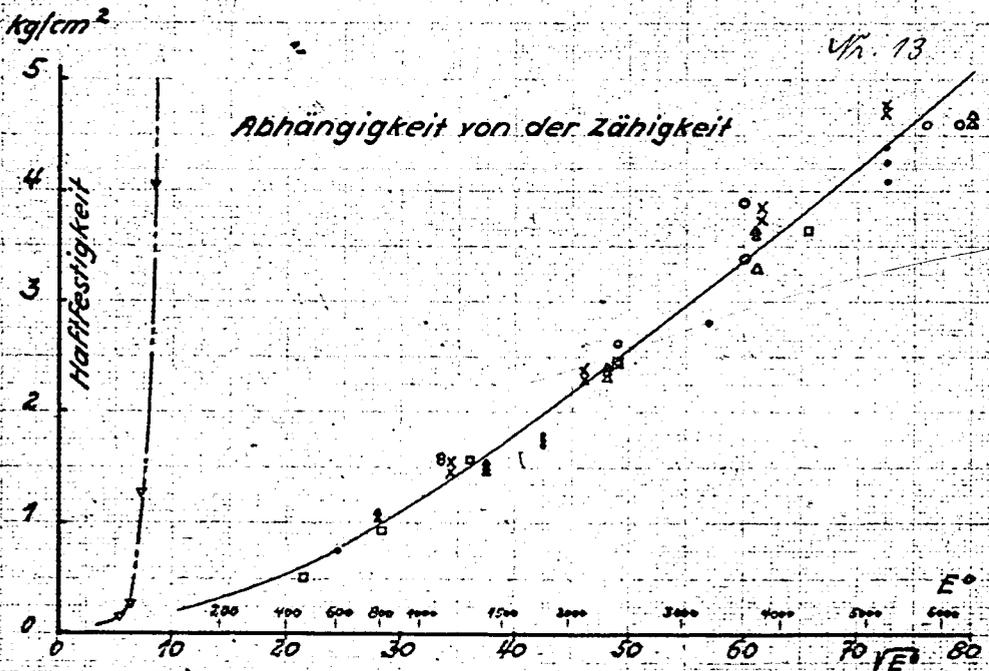
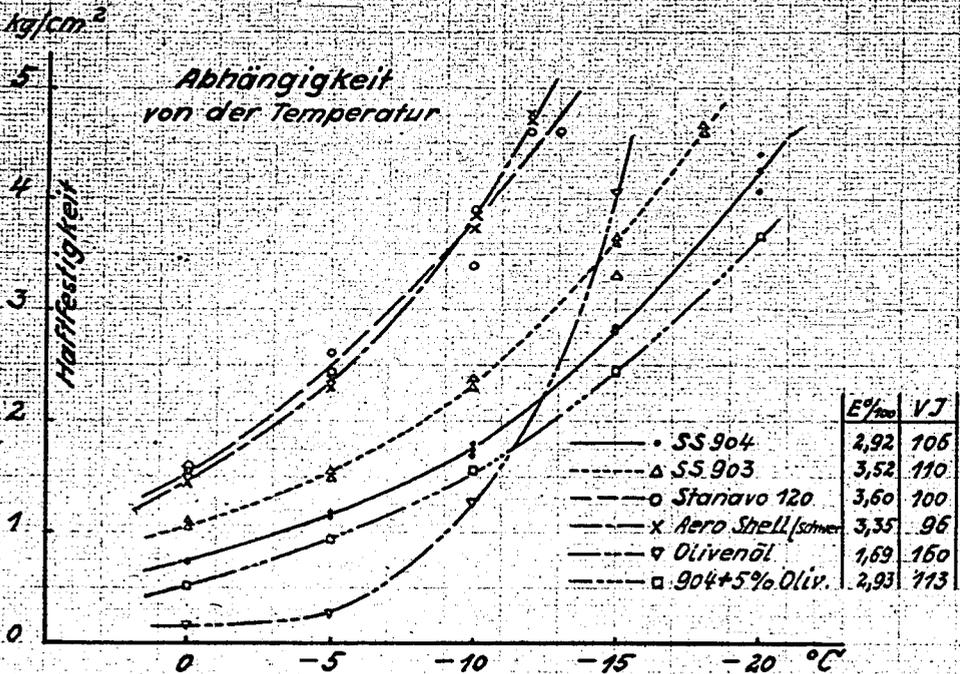
Valvoline XRM.

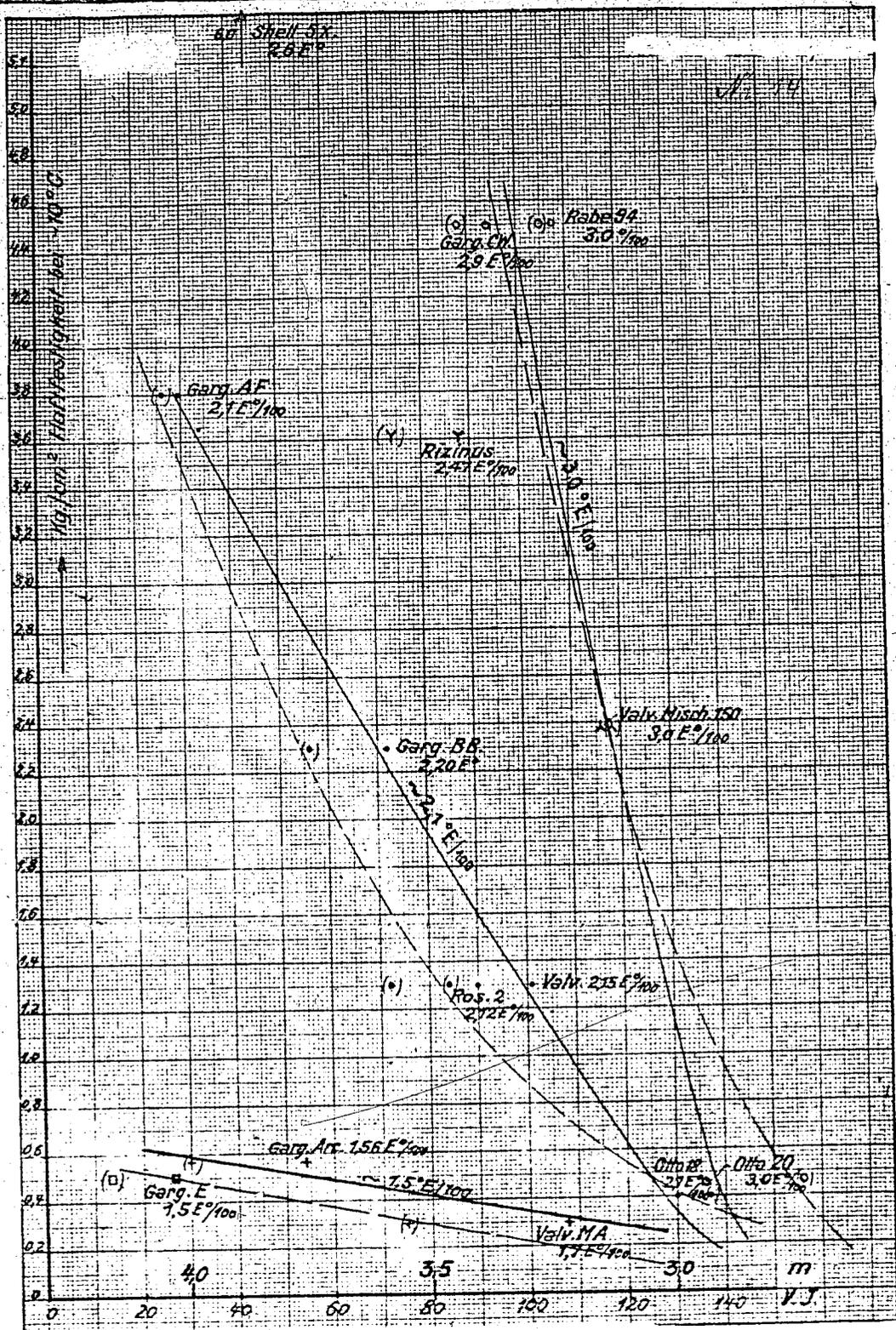


→ 1/100 sec.

Marke	Reg. Nr.	°E/100	V.J.	St.-Penat
Rizinus		2,47	87,5	-35
Valvoline XRM	44	2,43	106	-4
Deropol W	134	2,02	28	-33
Garg. BB	18	2,20	72	-14
Garg. -Arc.	38	1,56	54	<-20
Otto 19	89	5,0	135	-45
Eismasch.-Öl		1,3	<<	-45

Untersuchung von Flugmotorenölen und von Olivenöl bei Kälte

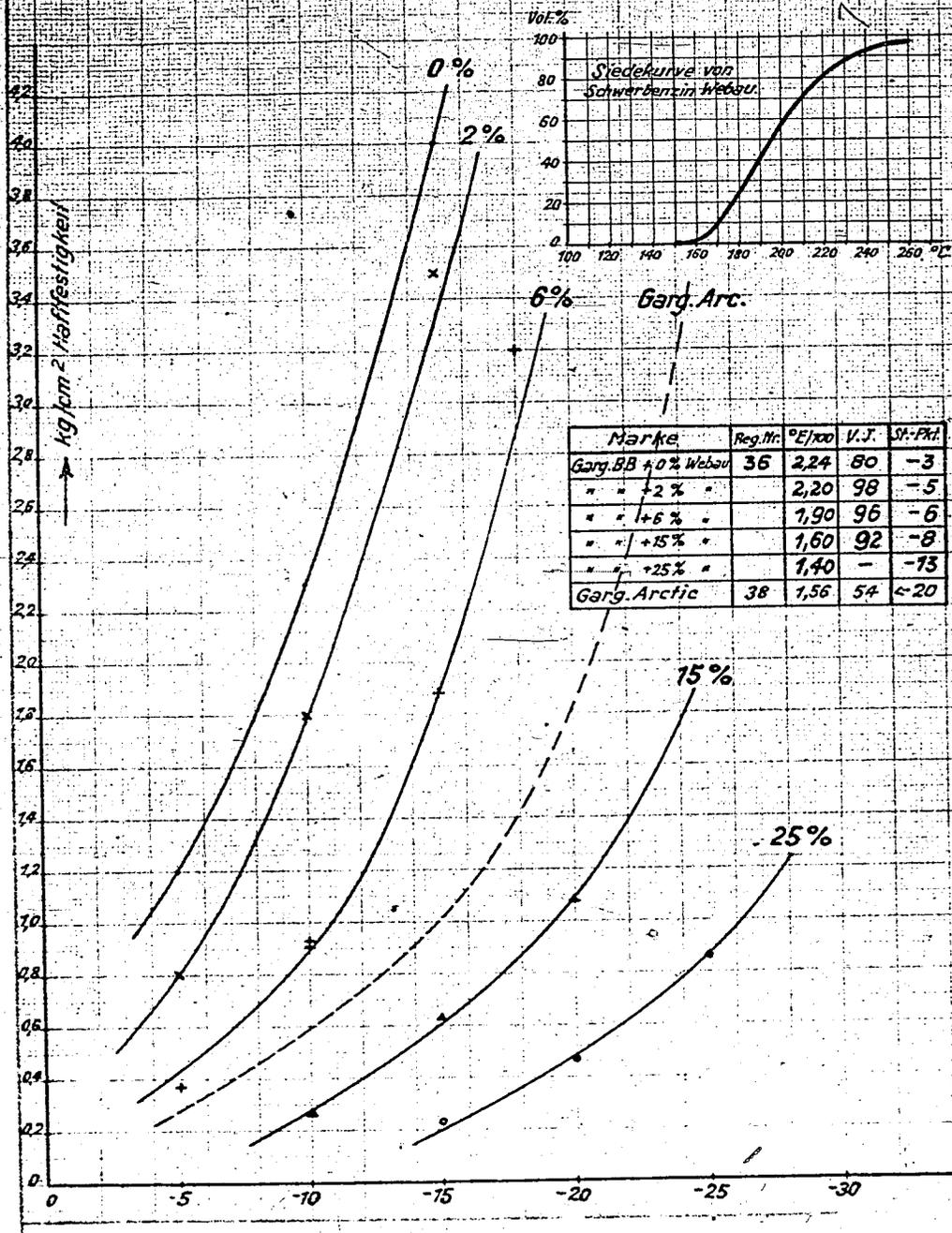




№ 15

Einfluß der Ölverdünnung

Garg. BB Nr.18 + Schwerbenzin Webau. Nr. 1992



Um die oben erwähnte Forderung nach einer guten Kolbenabdichtung zu gewährleisten, sind nicht nur die Viskositätseigenschaften maßgebend, sondern noch wichtiger ist die chemische und thermische Stabilität des Schmieröles. Welche Forderungen in dieser Hinsicht zu erheben sind, ergibt sich, wenn man die Nachteile einer schlechten Kolbenabdichtung betrachtet. Dann treten folgende Übelstände auf:

Die heißen Treibstoff-Verbrennungsprodukte strömen am Schmierölfilm vorbei und erhitzen das Öl auf abnorm hohe Temperaturen, sodaß eine Zersetzung des Öles unter Bildung von Oxydations- und Verkohlungsprodukten eintritt. Diese Stoffe setzen sich in den Nuten der Kolbenringe ab und führen so zu einem Festkleben der Kolbenringe. Die nachstehende Tabelle¹⁾ gibt ein Bild von der Zusammensetzung derartiger Ablagerungsprodukte:

T a b e l l e 16:		% C	% H	% O	% Asche
1) Am Kolbenboden (bleifreier Lauf)	a)	70,0	2,5	27,48	8,4
	b)	73,6	2,5	23,9	4,9
	c)	75,5	2,5	22,0	6,9
	d)	71,3	1,7	27,0	4,6
	e)	75,4	3,2	21,4	14,0
2) Im Kolbeninnern		77,8	4,6	17,8	8,8
3) Im Umlauföl Zentrifugiertes Öl		77,8	4,5	17,7	40,9
		82,8	2,6	14,6	3,1
4) Ringnuten	a) Nut 1	75,5	3,35	21,14	8,96
	" 2	75,3	3,61	21,10	6,51
	" 3	75,0	3,59	21,38	14,27
	" 4	75,3	4,38	20,31	11,14
	b) Nut 1	70,2	3,7	26,1	5,8
	" 2	72,5	3,4	24,1	7,8
	" 3	70,6	4,4	25,0	11,2
	" 4	69,4	4,4	26,2	12,0

Bei den Kolben c, d und e sind die entsprechenden Werte von gleicher Größenordnung.

Es sind sehr wasserstoffarme, aber sauerstoffreiche Stoffe.

1) v. Philippovich, Luftfahrtforschung 14, 257.

Sitzen die Ringe fest, so ist die Wärmeableitung an die Zylinderwand geschwächt und höhere Kolbentemperaturen sind die Folge. Letztere bewirken einmal eine stärkere Kolbenausdehnung und damit erhöhte Reibung an der Zylinderwandung, d.h. stärkere Zylinderabnutzung. In schlimmen Fällen kann ein Fressen und Aufreißen der Gleitflächen eintreten. Zum anderen bedeutet die Erhöhung der Kolbentemperatur eine Verstärkung der Gefahr einer starken Koksbildung auf und unter dem Kolbenboden. Das Letztere wird noch dadurch verschärft, daß infolge der durch das Festkleben der Ringe verursachten Verminderung ihrer Öl-Abstreifwirkung mehr Öl in den Verbrennungsraum gelangt, mithin also auch der Ölverbrauch zunimmt. Die Kohlebildung kann in 3 verschiedenen Formen erfolgen:

- a) Rußartige Kohle, die mit den Verbrennungsabgasen meist ausgeblasen wird,
- b) Grobförmige Kohle, die sich leicht zwischen Zylinderwand und Kolben klemmt und sich in den Ringnuten festsetzt,
- c) Feste harte, schalenartige Kohle, die auf dem Kolben im Verbrennungsraum entsteht. Sie bildet scharfe, harte Kanten und Spitzen, die infolge der hohen Temperatur des Verbrennungsraumes leicht glühend werden und dann Vorzündung und Klopfen hervorrufen können. Harte Kohle wird von den pennsylvanischen paraffin basischen Ölen gebildet, während die naphtenbasischen Öle weiche, rußartige Kohle bilden. Diese letztere weiche Kohle pflegt nach Erreichung einer bestimmten Schichtdicke abzuplatzen; es findet eine Art Selbstreinigung des Kolbens statt. Diese Erscheinung macht die Bestimmung der im Betrieb gebildeten Koks menge sehr schwierig. Chernejookow¹⁾ hat verschiedene Erdölbestandteile auf ihre Neigung zur Koksbildung durch Bestimmung des Conradson-Kokstestes untersucht. Er erhielt die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Resultate:

1) Ind.Eng.Chem. 21, 315 (1929)

Tabelle 17

	Verkokungszahl
Ozokerit aus Grossny Erdöl	1,58
Ceresin " " "	0,16
Paraffin " " "	0
Naphtensäuren " "	0,02 - 0,04
Zylinderöl " "	0,19
mit Bleicherde gereinigt	
Asphalte, die aus dem Zylinderöl von der) Bleicherde adsorbiert waren)	16,5

Diese Zahlen zeigen, daß die asphaltischen Substanzen außerordentlich stark zur Koksbildung neigen. Es ist daher nicht nur notwendig, sie aus dem Schmieröl zu entfernen, sondern es ist auch notwendig, die Raffination so auszuführen, daß auch alle diejenigen Substanzen aus dem Öl entfernt werden, welche gegebenenfalls unter Betriebsbedingungen zur Bildung von Asphalten befähigt sind.

In Betrieb entsteht stets eine Verdünnung und Verschmutzung des Schmieröls durch Treibstoffreste, durch saure anoxydierte Treibstoffanteile und durch halbverbrannte Schmierölanteile, sowie durch Wasser, Ruß und Koksteilchen. Diese Erscheinung wird durch schlecht abdichtende und fest sitzende Kolbenringe erheblich gefördert. Alle diese Stoffe mischen bezw. emulgieren sich mit dem Schmieröl in der Kurbelwanne; es entsteht eine Schlamm-Masse, die so steif und dickflüssig werden kann, daß alle Ölleitungen und Ölfilter verstopft werden und damit ein Versagen der Schmierung eintritt. Die nachstehende Tabelle¹⁾ zeigt die Zusammensetzung derartiger Schlämme:

1) Vortrag R.T. Haslam, R.P. Russell,
W.C. Asbury 1935

Tabelle. 18

	Kurbelwanne- schlamm %	Ventilgehäuse- schlamm %
Benzinlösliches Öl	57,0	62,5
Asphaltisches, chloroformlösliches Material	15,6	-
Wasser	1,0	28,0
Kohlehaltiges Material	16,7	7,5
Asche = abgeriebene Metallteilchen	1,6	0,5
Sauerstoff, Schwefel u. Stickstoff- Verbindungen	8,1	1,5

Diese Ausführungen lassen klar die grosse Bedeutung und Berechtigung der Forderung nach einer hohen Widerstandsfähigkeit des Schmieröls gegen thermische und chemische Einflüsse erkennen ¹⁾. Um diese wichtigsten Eigenschafts-Anforderungen in ihrer praktischen Bedeutung noch klarer zu machen, ist in der folgenden Tabelle ²⁾ eine Übersicht über die im Flugmotor herrschenden Betriebsbedingungen gegeben.

Tabelle. 19

B a u t e i l	Flächenpressung kg/cm ²	Gleitgeschwindig- keit m/sec.
Kolben u. Zylinder (Gleitbahn-Drucke)	5,5	10-13
Kolbenbolzen: am Pleuel	650	0,5
am Kolben	350	
Kurbelwelle, Pleuellager	250	10
Nebelpleuel	400	
Hauptlager	170	12
Öltemperaturen:		
Kurbelgehäuse		10 - 100°C
Zylinderwände:	wassergekühlt	80 - 160°C
	luftgekühlt	95 - 220°C
Zylindertopf:	wassergekühlt	150 - 220°C
	luftgekühlt	160 - 260°C
Kolbenboden		260 - 350°C

1) Hall, Oil & Gas Journ. v. 28.3.35, Seite 80.

2) v. Philippovich, Luftfahrtforschung 14, 254.

Bedenkt man dann weiter, daß die Leistungen neuzeitlicher Flugmotore bezüglich Verdichtung, Überladung, Drehzahl und Literleistung noch in stetiger Steigerung begriffen sind und daß andererseits die Überholungszeiten der Motoren mit ihren hohen Kosten durch die Neigung der Öle zur Schlamm- und Koksbildung bedingt sind, so ist es verständlich, daß die wichtigste Eigenschaft eines Schmieröles seine Widerstandsfähigkeit gegen Schlamm- und Koksbildung ist.

Die Neigung eines Schmieröles zur Koksbildung sucht man durch die Koksteste von Conradson und von Ramsbottom zu charakterisieren. Für die Feststellung der Oxydationsbeständigkeit sind zahlreiche Laboratoriums-Methoden ¹⁾ ausgebildet worden. Sie sind jedoch alle heute noch mehr oder minder unzureichend. Für eine einwandfreie Beurteilung eines Schmieröles ist eine motorische Prüfung unbedingt erforderlich. Von den aus natürlichen Erdölen gewonnenen Schmierölen kann man als Faustregel sagen, daß ihr motorisches Verhalten bezüglich der obigen Forderungen umso günstiger ist, je höher der V.I.-Wert ist. Bei den synthetischen Ölen gilt diese Faustregel nicht.

Die Forderung nach einer möglichst geringen Neigung des Schmieröles zur Koksbildung ist auch noch aus einem anderen Grunde wichtig. Das Schmieröl soll ja nicht nur schmieren, sondern es soll auch kühlen. Kohleschichten vermindern aber die Wärmeableitung. Durch den Kolben und durch die Kolbenringe geht ein sehr großer Wärmefluß; ca. 80% der vom Kolben aufgenommenen Wärme wird durch die Kolbenringe abgeführt. In der nachstehenden Tabelle sind die Werte für die spezifische Wärme einiger Schmieröle angeführt.

1) siehe den Abschnitt des Ringbuchs über Schmieröl-Analysen.

Tabelle 20

	spez. Gew. bei 20°C	spez. Wärme bei 23°C	Disponibler H g H auf 100 g C	<i>spez. W.</i>
Aero Shell	0,938	0,405	13,40	0,387
Motanol S	0,920	0,410	13,94	0,387
TTH-Schmieröl	0,901	0,426	14,80	0,383
Stanavo 120	0,886	0,437		0,389
Grünring	0,883	0,439		0,388
Essolub 20	0,871	0,448	15,80	0,390
Synthetisches Öl	0,854	0,467	16,40	0,391

Man erkennt deutlich die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Wasserstoffgehalt der Öle, und zwar ist die spezifische Wärme umso höher, je wasserstoffreicher die Öle sind. Damit sind nun die Hauptanforderungen gekennzeichnet, welche an hochwertige Motoren-Schmieröle zu stellen sind.

Will man nun diese wesentlichsten Eigenschaften zu höchster Vollkommenheit ausbilden, dann wird diesen Bemühen des Chemikers nur dann ein Erfolg beschieden sein, wenn die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der chemischen Konstitution hochmolekularer Schmieröl-Kohlenwasserstoffe erforscht ist. Je umfassender und gründlicher die rein wissenschaftliche Beantwortung dieser Frage erfolgt, umso erfolgreicher wird der Erdöl-Raffineur seine Arbeit lenken und leiten können. Er wird klar die Grenzen erkennen, die ihm durch die chemische Struktur des naturgegebenen Erdöls gesteckt sind, und er wird synthetische Verfahren und synthetische Produkte an rechten Orte und in der richtigen Weise einsetzen können.

Die Zahl derjenigen Arbeiten, die sich mit der Untersuchung der Schmieröleigenschaften an chemisch einheitlichen und strukturell genau bekannten, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen befassen, ist bedauerlicherweise noch sehr gering. Der erste Forscher, der bewusst die Frage nach der Abhängigkeit der Schmieröleigenschaften von der chemischen Konstitution der Kohlenwasserstoffe gestellt und durch die Synthese und das Studium der Eigenschaften chemisch wohldefinierter Kohlenwasserstoffe den experimentellen Weg zur Beantwortung dieser Frage gewiesen hat, ist Spilker gewesen.

Dieser ¹⁾ fand schon vor 46 Jahren in der Anhäufung von Methylgruppen im aromatischen Molekül ein viskositätserhöhendes Bauelement. Neuerdings haben dann Hugel ²⁾ im Strassburger Forschungsinstitut, Miheska ³⁾ im Laboratorium der Standard Oil of New Jersey und Landa ⁴⁾ in Prag an chemisch reinen, strukturell genau bekannten synthetischen Schmieröl-Kohlenwasserstoffen die konstitutionelle Abhängigkeit der Viskositätshöhe und des Temperatur-Viskositäts-Verhaltens eingehender studiert. Die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

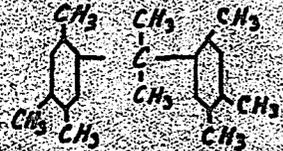
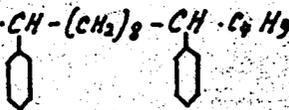
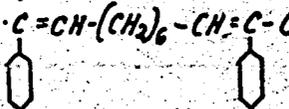
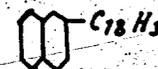
- 1) Durch Erhöhung der Zahl der ringförmig gebundenen C-Atome eines KW-Moleküls wird die Viskosität erhöht. Die Größe dieser Viskositäts-erhöhung ist abhängig von der Art der Ringanordnung im Molekül. Man vergleiche auf Tabelle ²¹ die KW Nr. 2, 4, 5, 8 und 10.
- 2) Zahl und Anordnung der C-Atom-Ringe im Molekül bestimmen auch das Temperatur-Viskositäts-Verhalten des Kohlenwasserstoffes (2,4,5,8,10)

1) Ber.24, 2785 (1891)

2) Ann. officie nat.Comb.liquides 8, 681-733 (1933)

3) Ind.Eng.Chem.28, 970 (1936)

4) Coll.Trav.chim.Tschech.2, 520 (1930); 3,376 (1931); 5, 204 (1933)

	Formel	C_nH_{2n+x} $x =$	Mol- Gew.	Mol- Vol.	c St F°		Polhöhe V. J.	Dichte 6,25°C	n_D 20
					38°	99°			
1. 	$C_{21}H_{38}$	-14	280		1000 130	2,95 1,21	-377		
2. 	C_6H_{12}	-6	330	386	9,28 2,99	2,98 1,20	0,70 209	0,854	1,4812
3. 	C_6H_6	0	336	403	13,29 2,19	3,39 1,25	1,00 177	0,834	1,4538
4. 	C_6H_8	-14	406	444	29,18 3,96	5,49 1,44	1,30 139	0,914	-
5. 	C_6H_8	-14	398	414	23,90 3,27	4,30 1,33	1,60 111	0,914	1,5120
6. 	C_6H_8	-2	390	432	33,60 4,52	5,30 1,72	1,67 101	0,879	1,4830
7. $C_4H_9 \cdot CH - (CH_2)_8 - CH \cdot C_4H_9$ 	$C_{30}H_{58}$	-2	418	-	52,28 6,79	6,37 1,51	2,10 72	-	-
8. $C_4H_9 \cdot CH - (CH_2)_8 - CH \cdot C_4H_9$ 	$C_{30}H_{46}$	-14	406	451	33,35 4,48	4,99 1,39	2,0 80	0,905	1,5110
9. $C_4H_9 \cdot C = CH - (CH_2)_6 - CH = C \cdot C_4H_9$ 	$C_{30}H_{42}$	-16	402	432	27,93 3,81	4,59 1,36	1,82 91	0,931	1,5400
10. 	$C_{18}H_{34}$	-12	380	419	22,86 3,20	4,63 1,36	1,26 112	0,906	1,5206

- 3) Durch Hydrierung des aromatischen Ringes der untersuchten KW wird die Viskosität erhöht, aber zugleich das Temperatur-Viskositäts-Verhalten verschlechtert. Man vergleiche auf Tabelle^{Nr. 21} die KW Nr. 2 und 3; 5 und 6; 9, 8 und 7.
- 4) Anhäufung von aliphatischen Seitenketten am aromatischen Ring bewirkt eine Erhöhung der Viskosität. Hierbei ist die Seitenkette um so wirksamer, je länger und je weniger verzweigt sie ist. Die unverzweigte gerade C-Atomkette wirkt am günstigsten auf das Temperatur-Viskositäts-Verhalten. Man vergleiche auf Tabelle^{Nr. 22} die KW Nr. 1, 2 und 3; 4, 5 und 6; 4, 8 und 7; 9 und 10.
- 5) Bei aliphatischen KW sind die Viskositäts-Eigenschaften abhängig von der Art der Verzweigung der C-Atomkette. Tabelle Nr. 23.
- 6) Eine Doppelbindung in der aliphatischen Kette verbessert das Temperatur-Viskositäts-Verhalten, wenn sie in Konjugation zu den Doppelbindungen des aromatischen Ringes steht. Die Rolle der Doppelbindung in rein aliphatischen KW ist noch nicht ganz geklärt. Tabelle^{Nr. 23} 8 und 9, sowie Nr. 6 und 7 bzw. 3 und 4.

Interessant und wichtig ist ferner die Feststellung, daß auch die Dichte, welche so oft zur Charakterisierung natürlicher Schmieröle herangezogen wird, kein Kriterium darstellt, welches Rückschlüsse auf die chemische Struktur zu ziehen erlaubt. Man vergleiche^{Tabelle Nr. 21} 4 und 5, sowie 8 und 10, je 2 KW mit gleicher Dichte, aber sehr verschiedenem Temperatur-Viskositäts-Verhalten. Auch kann man nicht sagen, daß die Eigenschaft umso günstiger sei, je niedriger der Wert der Dichte ist. Man vergleiche^{Tabelle Nr. 21} 2 mit 3; 8 mit 9.

Mr. 11 07621

	Formel	C ₁₂ H ₂₀ *x x=	Mol- Gew.	Mol- Vol.	C St E°		Polhöhe V. J.	Dichte d. 25°C	n _D ²⁰	
					38°	99°				
1.	 C ₁₈ H ₃₄	C ₂₉ H ₄₂	-6	330	386	9,28 1,79	2,98 7,20	0,90 209	0,854	1,4812
2.	 (C ₁₈ H ₃₇) ₂	C ₄₂ H ₇₈	-6	582	683	47,90 6,36	9,96 7,98	1,01 158	0,852	—
3.	 (C ₁₈ H ₃₇) ₃	C ₆₀ H ₁₁₉	-6	834	979	97,90 12,87	14,56 2,28	1,18 739	0,852	1,4813
4.	 C ₆ H ₁₃	C ₁₆ H ₂₀	-8	212	327	4,82 2,98	7,41 7,05	— -66	0,958	1,5673
5.	 (C ₆ H ₁₃) ₂	C ₂₂ H ₃₂	-12	296		19,77 2,77	3,40 2,25	2,00 52	—	1,5434
6.	 (C ₆ H ₁₃) ₃	C ₂₈ H ₄₄	-12	380	477	32,67 4,40	5,09 7,40	1,85 93	0,971	1,5297
7.	 C ₁₈ H ₃₇	C ₂₈ H ₄₄	-12	380	499	22,86 3,20	4,63 7,36	1,26 742	0,906	1,5206
8.	 [CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂] ₂	C ₁₈ H ₂₄	-12	240	257	19,20 2,24	2,71 1,73	10,0 -284	0,933	1,538
9.	 C ₂₂ H ₄₅	C ₂₈ H ₅₀	-6	386	453	73,68 2,79	3,46 7,26	0,98 775	0,851	1,4806
10.	 CH - C ₁₇ H ₃₅ C ₄ H ₉	C ₂₈ H ₅₀	-6	386	452	75,57 2,49	3,92 7,28	7,18 748	0,855	1,4299
11.	 C = CH - C ₁₆ H ₃₃ C ₄ H ₉	C ₂₈ H ₄₈	-8	384	442	76,57 2,28	3,57 2,26	7,10 762	0,868	1,4899

	Formel	C _n H _{2n+2} x =	Mol- Gew.	C-St E°			Polhöhe V.J.	Dichte 0°C
				38°	50°	99°		
1. n C ₁₆ H ₃₄	C ₁₆ H ₃₄	+2	226	2,95		1,20	0,19	0,771 ₂₅
2. n C ₃₂ H ₆₆	C ₃₂ H ₆₆	+2	450	20,0 2,87	14,4	5,5 1,44	0,76 1,95	0,820 ₂₅
3. CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH CH ₃	C ₁₈ H ₃₈	+2	254		2,59	1,21	0,36	0,795 ₂₀
4. CH ₃ -(CH ₂) ₁₃ -CH=C CH ₃	C ₁₈ H ₃₆	0	252		2,57	1,17	0,41	0,780 ₂₀
5. CH ₃ > CH-(CH ₂) ₁₆ -CH CH ₃	C ₂₂ H ₄₆	+2	310		3,62	1,69	0,91	0,776 ₅₀
6. CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -CH CH ₃	C ₂₄ H ₅₀	+2	338		5,81	2,17	1,00	0,783 ₅₀
7. CH ₃ -(CH ₂) ₁₉ -CH=C CH ₃	C ₂₄ H ₄₈	0	336		6,63	2,23	1,73	0,799 ₅₀
8. CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	C ₂₄ H ₅₀	+2	338		6,47	2,63	0,78	0,789 ₅₀
9. CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -C CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	C ₂₄ H ₄₈	0	336		5,97	2,50	0,69	0,782 ₅₀
10. CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃ C ₉ H ₉	C ₃₅ H ₇₂	+2	492	25,80 3,56	16,1	5,55 1,44	1,06 1,62	0,825 ₂₅
11. CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ - -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₃	C ₃₄ H ₆₆	-2	474	18,40 2,26	10,1	3,65 1,28	0,98 1,79	0,838 ₂₅
12. C ₆ H ₁₃ -CH-CH ₂ -CH-CH ₂ -CH-C ₆ H ₁₃ CH ₃ C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₁₃ CH ₃	C ₃₂ H ₆₆	+2	430	20,0 2,87	15,1	3,95 1,30	1,45 1,19	0,815 ₂₅
13. C ₆ H ₁₃ -CH-CH ₂ -CH-CH ₂ -CH- CH ₃ C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₁₃ -CH-CH ₂ -CH-CH ₂ -CH-C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₁₃ CH ₃	C ₄₈ H ₉₈	+2	674	85,0 11,2	46,2	8,70 1,71	2,60 72	0,885 ₂₅

Auch die Molekülgröße steht in keiner gesetzmäßigen Beziehung zu der Viskositätseigenschaft. Man vergleiche z.B. 5 mit 10, gleiche Molekülgröße, aber sehr unterschiedliches Viskositäts-Temperatur-Verhalten. Man erkennt klar, die entscheidende Bedeutung der inneren chemischen Struktur der Moleküle für die wichtige Eigenschaft der Temperatur-Viskositäts-Abhängigkeit.

Ganz allgemein ist eine gewisse Vorsicht geboten bei der Verwendung physikalischer Daten, wie Dichte, Mol-Gewicht und Mol-Volumen, wenn man nach dem Aufbau natürlicher Schmieröle forscht ¹⁾. Von Davis und Mc.Allister ²⁾ ist eine Formel aufgestellt worden, mit deren Hilfe man die Anzahl (N) der ringförmig gebundenen C-Atome berechnen können soll. Diese Formel lautet:

$$N = 0,358 \cdot \text{Mol.Gew.} + 7,7 - 0,3 \cdot \text{Mol.Vol.}$$

Sie stimmt auch recht gut bei niedrig molekularen Kohlenwasserstoffen z.B. bei Cyclopentan, dessen Mol.Gew.70 und Mol.Vol.92,6 ist. Daraus ergibt sich $N = 0,358 \cdot 70 + 7,7 - 0,3 \cdot 92,6 = 5$.

$$\frac{25,06}{-27,78}$$

Wird analog für die Kohlenwasserstoffe 6 und 7 diese Berechnung angestellt, so ergeben sich die folgenden N-Werte:

$$\text{Nr.6 } N = 18 \text{ (12)}$$

$$\text{Nr.7 } N = 18 \text{ (12)}$$

Die eingeklammerten Zahlen sind die Werte für die wirklich vorhandenen Ring-C-Atome. Man erkennt die große Diskrepanz zwischen Theorie und Wirklichkeit besonders bei 6 und 7. Die Verfasser ziehen aus ihren Untersuchungen dann weiter den Schluß, daß die pennsylvanischen Öle aus KW bestehen, welche naphtenische Ringe mit paraffinischen

- 1) Die wichtigsten Arbeiten zur Erforschung der chem. Zusammensetzung natürlicher Schmieröle sind: Mabery, Jour. Am. Chem. Soc. 30, 992 (1908); Ind. Eng. Chem. 15, 1233 (1923); 18, 814 (1926); 19, 526 (1927) und Mair u. Willingham, Ind. Eng. Chem. 28, 1452 (1936).
- 2) Ind. Eng. Chem. 22, 1326 (1930)

Seitenketten enthalten. Die Ergebnisse Mikeskas stellen diesen Schluß in Frage. Auch das weitere Ergebnis der Arbeit von Davis und Mc.Allister, wonach der Viskositätsindex einer Funktion des Gehaltes an ringförmig gebundenen C-Atomen sein soll, ist durch die Arbeit von Mikeska widerlegt. Nicht die Zahl der ringförmig gebundenen C-Atome entscheidet, sondern die strukturelle Anordnung der ringförmig gebundenen C-Atome ist bestimmend für das Viskositäts-Verhalten des Kohlenwasserstoffs.

Das ist in großen Zügen das Wesentliche, was wir über die Abhängigkeit der Viskositätseigenschaften von der chemischen Konstitution wissen. Es ist aber noch nicht ausreichend, um alle Fragen, die sich dem Chemiker und Ingenieur aufdrängen, zu beantworten. Im besonderen ist noch zu untersuchen die Wirkung der gegenseitigen Beeinflussung verschiedenartiger KW auf die genannten Viskositäts-Eigenschaften. Mit anderen Worten: es ist das Verhalten synthetischer Gemische zu untersuchen. Das Studium des Verhaltens wohlbekannter KW-Gemische ist ferner wertvoll im Hinblick auf kolloide Phänomene z.B. das der Hysteresis, wie es zuerst von Schneider und Just ¹⁾ an natürlichen Schmierölen beachtet und von Glasebrook ²⁾ zuerst bestätigt wurde. Dunstan u. Thole ³⁾ bezeichneten schwere Schmieröle als Iso-Kolloide d.h. als Systeme, in denen die dispergierte Komponente von der gleichen chemischen Natur ist wie das dispergierende Medium. Neuerdings hat Ward ⁴⁾ gezeigt, daß eine röntgenographische Untersuchung eines KW-Gemisches sehr interessante Aufschlüsse zu geben vermag. Er zeigte z.B., daß ein Gemisch von Benzol und Cyclohexan einen emulsionsartigen Charakter hat. Ferner sei hingewiesen auf das von H. Weis ⁵⁾ als Pseudoplastizität bezeichnete

1) Z.f.wissenschaftl. Mikroskopie 22, 981 (1905)

2) Journ. Inst. Petrol. Techn. 2, 54 (1915)

3) " " " 4, 204 (1917) u. Chem. Met. Eng. 28, 300 (1923)

4) " Chem. Phys. 2, 153 (1934)

5) Petroleum, 1931 Nr. 49.

Verhalten der Schmieröle.

Wenn wir über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Viskositätseigenschaften nun schon einige gesicherte Kenntnisse besitzen, so sind dagegen unsere Kenntnisse über das Verhalten chemisch wohl definierter, hochmolekularer KW gegenüber den Angriffen des Sauerstoffs noch sehr unbefriedigend. Gerade in dieser Richtung wäre ein umfassender Vorstoß der Forschung sehr erwünscht, um den für die Praxis so bedeutungsvollen Fragen-Komplex, der die Schlamm-, Asphalt- und Kóks-Abscheidung betrifft, zu beleuchten und zu klären. Der bisher bedeutungsvollste Aufklärungsversuch wurde von zwei russischen Forschern unternommen: N.J.Chernoshukov und S.G.Krcin ¹⁾. Sie unterwarfen zahlreiche synthetische, aromatische und naphthenische KW der Einwirkung von Sauerstoff bzw. Luft in einer Butkow'schen Bombe bei 15 Atm. u. bei 150° bzw. 250°C während 3 bzw. 6 Stunden und dann untersuchten sie die chemische Natur der Oxydationsprodukte. Bei den aromatischen KW wie: Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl, Propylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol, Cymol, Nonylbenzol, Decylbenzol, Diphenyl, Diphenyl- und Triphenylmethan, α - und β -Methylnaphtalin, 1,6-Dimethylnaphtalin, Propylnaphtalin, Acenaphten, ergab sich unter obigen Versuchsbedingungen das folgende Bild:

- 1) Aromatische KW ohne Seitenkette wurden nicht oder nur schwach oxydiert. Durch ein zwischen den Ringen eingeschobenes aliphatisches C-Atom wird die Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff vermindert. (Diphenylmethan ist unbeständiger als Diphenyl). Je unsymmetrischer und komplizierter die chemische Struktur ist, umso geringer ist die Stabilität. In den entstandenen Oxydationsprodukten überwiegt die Menge der harzartigen Polymerisationsprodukte gegenüber den sauren Oxydationsprodukten.

1) Neftyanoe Khozyaistvo 23, 242-50 und 285-90, 25, 102-5.
Foreign Petrol. Technology 1, 121 (1933)

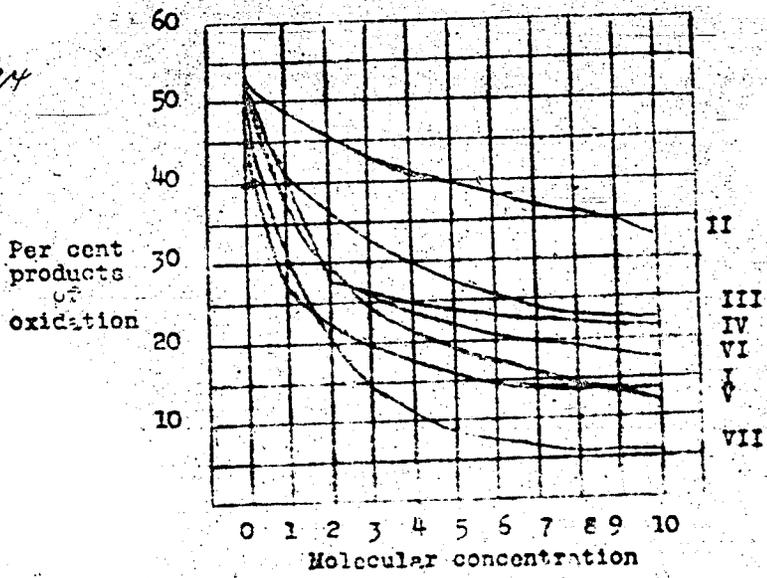
2) Aromatische KW mit Seitenkette sind viel weniger beständig gegen die Angriffe des Sauerstoffs und zwar sind sie um so weniger beständig, je größer die Zahl und die Länge der Seitenketten sind. Der Sauerstoff greift zuerst die Seitenketten an unter Bildung von sauren Produkten, darunter auch flüchtigen Säuren. Kondensations- bzw. Polymerisationsprodukte treten um so weniger auf, je länger die Seitenketten sind. Auch ist ihr chemischer Charakter ein anderer als bei den aromatischen KW ohne Seitenkette. Bei letzteren sind die Kondensations- bzw. Polymerisationsprodukte in Petroläther unlöslich. Sie zeigen also asphaltinischen Charakter, während sie bei den aromatischen KW mit Seitenkette in Petroläther löslich sind.

Bei den naphthenischen KW wie: Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin und einigen naphthenischen KW aus Erdölen ergaben sich die folgenden Resultate:

a) Die Neigung der Naphtene zur Oxydation nimmt mit steigendem Mol. - Gewicht zu. Durch Einführung von Seitenketten wird genau wie bei den Aromaten die Oxydationsempfindlichkeit erhöht, nur unterscheidet sich hier der Oxydationsverlauf dadurch, daß der Angriff des Sauerstoffs nicht in der Seitenkette erfolgt wie bei den Aromaten, sondern hier bei den Naphtenen wird der Ring an der Stelle, wo die Seitenkette angesetzt ist, aufgespalten. Man erhält als Oxydationsprodukte freie und veresterte Säuren und Oxysäuren.

No. 214

07627



I $(C_6H_5)_3CH$; II $(C_6H_5)_2CH_2$; III acenaphthene; IV naphthalene;
V anthracene; VI phenanthrene; VII aromatics separated from
Grozny asphalt base crude from fraction boiling at 350-400°C.

b) Die Oxydationsempfindlichkeit der Naphtene wird durch einen Zusatz von aromatischen KW ohne Seitenkette herabgesetzt. Letztere wirken als Antioxygene, werden aber dabei selber oxydiert und zwar unter Bedingungen, unter denen sie für sich allein nicht oxydiert würden. Es wirken die Naphtene gewissermassen induzierend auf die aromatischen KW ein.

c) Verwendet man Aromaten mit Seitenketten, so wird bis zu einem Zusatz von 10 % auch die Oxydationsempfindlichkeit der Naphtene herabgesetzt. Gleichzeitig aber bewirken diese Aromaten, daß unter den Oxydationsprodukten neben den sauren Produkten wieder asphaltische Kondensationsprodukte auftreten. In dem nebenstehenden Diagramm ist die "antioxygene" Wirkung verschiedener Aromaten auf ein naphtenisches Grossnyer Vaselineöl dargestellt. Interessant ist die stark antioxygene Wirkung des Triphenylmethans und die der aromatischen KW, welche aus einer von 350° - 400°C siedenden Fraktion des Grossnyer Erdöles isoliert worden waren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß diese Untersuchung einigen Aufschluß gibt über die Ursachen der Asphalt- und Schlammbildung. Sie zeigt, daß aromatische KW unter der Einwirkung des Sauerstoffs asphaltartige Stoffe bilden, während die Naphtene saure öllösliche Produkte geben. Die Entfernung der Aromaten aus den natürlichen Mineralschmierölen, sei es mittels der katalytischen Druckhydrierung, sei es durch Anwendung der selektiv wirkenden Lösungsmittelextraktion, kann also zur Verbesserung der Schmieröle hinsichtlich ihrer Neigung zur Bildung von Schlamm- und Asphaltsubstanzen führen. Wie aber die antioxygene Wirkung der absichtlich zugesetzten aromatischen KW zeigt, kann auch eine zu weit gehende Entfernung der Aromaten nachteilig sein.

Das ist vielleicht eine Erklärung für das unterschiedliche motorische Verhalten verschiedener mit selektiven Lösungsmitteln raffinierten Öle, wie es von Born und Harper ¹⁾ beobachtet wurde. Ferner lehrt das unterschiedliche antioxygene Verhalten der verschiedenartigen aromatischen KW., daß durch systematische strukturelle Veränderungen die Entwicklung eines Stoffes von stark antioxygenen Eigenschaften möglich sein muß. Damit ist diese wissenschaftliche Studie eine Stütze für das heute in lebhafter Entwicklung begriffene Gebiet der Anti-Oxydationsmittel.

Nach diesem Überblick über die chemischen, physikalischen und betriebstechnischen Eigenschaften der Schmieröle ist nun die Frage zu beantworten: Wie werden Schmieröle erhalten, im besonderen ist zu schildern, welche Methoden und Wege in Deutschland zur Sicherstellung des Schmierölbedarfs zur Verfügung stehen.

B. Die Herstellung der Schmieröle.

Schmieröle lassen sich gewinnen auf drei Wegen:

- I. Aus den natürlichen Erdölen,
- II. aus der Braunkohle,
- III. durch Synthese aus geeigneten Kohlenwasserstoffen.

Sie werden im Folgenden besprochen:

Zu B_I. Die Aufarbeitung des natürlichen Erdöls geschieht durch Destillation. Zunächst werden bei normalem Druck aus dem Rohöl die Benzin-Leuchtöl-Diesel- bzw. Gasöl-Fractionen herausgenommen und zurück bleibt der die Schmieröle, Paraffine und Asphaltsubstanzen enthaltende Rückstand. Dieser Rückstand wird nun einer Vakuumdestillation, evtl. unter Zuhilfenahme von Wasserdampf, unterworfen. Hierbei destilliert

1) Oil- & Gas-Journ. 33, Nr. 24, S. 12 (1934)

man nun die Schmierölaneile zusammen mit dem Paraffin über. Hierbei ist zu bemerken, daß, je viskoser das Öl ist, je höher ist im allgemeinen das Molekular-Gewicht der Schmieröl-Kohlenwasserstoffe und damit auch ----- ihre Siedetemperatur und um so mehr besteht die Gefahr, daß beim Destillieren Zersetzung und Krackung eintritt. Da man nun für manche Zwecke sehr hochviskose Schmieröle benötigt, wählt man für ihre Gewinnung möglichst solche Erdöle, deren Destillationsrückstände kein bzw. fast kein Paraffin und möglichst auch fast keinen Asphalt enthalten. Bei solchen Ölen kann man die Destillationsrückstände dann direkt auf Schmieröle verarbeiten, wie z.B. auf Heißdampfzylinderöle oder auf "bright stock" Öle, die zum Verschneiden mit dünneren Ölen benutzt werden bei der Herstellung von Auto- und Flugmotorenöle. Bei den Destillaten ist es nun zuerst notwendig, das in ihm enthaltene Paraffin zu entfernen. Das geschieht in der Weise, daß man das gesamte Öl in einem Lösungsmittel evtl. unter geringer Erwärmung auflöst und diese Lösung dann abkühlt. Dabei scheidet sich das Paraffin in kristalliner Form aus. Als Lösungsmittel wählt man solche Stoffe, die bei tiefer Temperatur, d.h. -10° bis -40° ein schlechtes Lösungsvermögen für Paraffin und ein gutes Lösungsvermögen für die Schmieröl-Kohlenwasserstoffe haben. Derartige Stoffe sind z.B. Trichloräthylen, Äthylenchlorid, Mischungen von Benzol oder Toluol mit Aceton, Mischungen von Äthylacetat mit Isobutyl- bis Isoheptylacetat, ferner flüssiges Propan. Von der Vollkommenheit, mit der diese Entparaffinierung ausgeführt wird, hängt der Stockpunkt der erhaltenen Öle ab.

Nach Beendigung der Entparaffinierung erfolgt die Raffination. Sie hat zur Aufgabe 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 die Bildung eines zähen, festen öllöslichen Säureharzes. Dieses wird durch Absitzenlassen (Dekantieren) abgetrennt bzw. mittels Zentrifugen abgeschleudert, dann wird mit verdünnter Natronlauge nachgewaschen oder auch direkt das Öl sofort mit Bleicherde behandelt. Letztere adsorbiert alle im Öl noch fein suspendierten Harzteilchen und bindet auch die letzten Schwefelsäurereste.

In den letzten 10 Jahren ist nun mehr und mehr diese Schwefelsäureraffination ersetzt worden durch zwei andere Verfahren:

- 1) Raffination durch selektiv extrahierende Lösungsmittel,
- 2) Raffination mittels der katalytischen Druckhydrierung.

Zu 1) Die Anwendung selektiv wirkender Lösungsmittel geht zurück auf Edeleanu,²⁾ der als erster flüssiges SO₂ als Extraktionsmittel für die O-, S-, N-^{aromatischen} und ungesättigten Verbindungen des Erdöls anwandte. Die Anforderungen, denen ein gut selektiv wirkendes Lösungsmittel genügen muss, sind die Folgenden: 1)

1) Diss. A. Nowak, Wien 1934.

2) DRP 216 459, Rev. petrol. 1909, S. 481

Es soll chemisch beständig sein und soll nicht mit den zu behandelnden KW-Gemischen chemisch reagieren. Es soll ungiftig sein, nicht zu hoch sieden, und es darf nicht korrodierend wirken gegenüber den praktisch üblichen Gefäßmaterialien und vor allen Dingen muß es eine gute Trennwirkung aufweisen, d.h. es muß eine gute Löslichkeit für alle diejenigen Verbindungen haben, welche auf den Viskositäts-Index und auf die chemische Beständigkeit des Schmieröles ungünstig einwirken. Das sind die O-, S- und N-Verbindungen, die asphaltischen und harzigen Erdölbestandteile, ferner die olefinischen, aromatischen und naphtenischen KW, dagegen muß es für die paraffinischen und paraffinisch-naphtenischen Kohlenwasserstoffe eine schlechte Löslichkeit haben und soll auch selber in den letzteren möglichst wenig löslich sein. Beeinträchtigt wird die selektive Wirkung des Lösungsmittels stets dadurch, daß die von dem Lösungsmittel aufgenommenen Schmierölbestandteile ihrerseits lösend wirken auf die wertvollen KW, welche man zurückbehalten möchte und andererseits wirken auch die letzteren wieder lösend auf die vom Lösungsmittel aufzunehmenden Stoffe. Daher ist die Wirkung eines Lösungsmittel-Extraktions-Verfahrens eine begrenzte und bis zu einem gewissen Grade auch eine mehr oder minder zufällige Wirkung. Hinzu kommt weiter, daß auch noch Gründe, die sich aus der chemischen Konstitution ergeben, eine Trennung durch Lösungsmittel unmöglich machen können. So haben z.B. die folgenden aromatischen und naphtenischen KW die gleiche Löslichkeit in Anilin: 1)

1) Miheska, Ind.Eng.Chem.78,970 (1936)

Tabelle 25

	<table border="0"> <tr> <td style="text-align: center;">Formel</td> <td style="text-align: center;">C_n H_{n+x}</td> <td style="text-align: center;">n + x</td> <td style="text-align: center;">Anilin-</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">x =</td> <td></td> <td style="text-align: center;">punkt</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">(C₁₈H₃₇)₂</td> <td style="text-align: center;">C₄₂ H₇₈</td> <td style="text-align: center;">-8</td> <td style="text-align: center;">232°</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">C₂₁H₄₅</td> <td style="text-align: center;">C₃₂ H₆₂</td> <td style="text-align: center;">-2</td> <td style="text-align: center;">232°</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">C₂₅H₅₃</td> <td style="text-align: center;">C₃₂ H₆₄</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">233°</td> </tr> </table>	Formel	C _n H _{n+x}	n + x	Anilin-		x =		punkt	(C ₁₈ H ₃₇) ₂	C ₄₂ H ₇₈	-8	232°	C ₂₁ H ₄₅	C ₃₂ H ₆₂	-2	232°	C ₂₅ H ₅₃	C ₃₂ H ₆₄	0	233°
Formel	C _n H _{n+x}	n + x	Anilin-																		
	x =		punkt																		
(C ₁₈ H ₃₇) ₂	C ₄₂ H ₇₈	-8	232°																		
C ₂₁ H ₄₅	C ₃₂ H ₆₂	-2	232°																		
C ₂₅ H ₅₃	C ₃₂ H ₆₄	0	233°																		

Diese KW wären also durch Anilin überhaupt nicht trennbar. Leider ist das bisher vorliegende Material über die Löslichkeitsverhältnisse strukturell verschiedener, aber genau bekannter KW noch sehr dürftig. Eine Vervollkommnung dieser Untersuchungen würde klarer die naturgegebenen Grenzen der Lösungsmittel-Extraktions-Verfahren aufzeigen und die Technik wird deutlicher erkennen, ob die weitere Arbeit an der Vervollkommnung dieser Raffinationsverfahren noch sinnvoll sein kann oder nicht.

In der folgenden Tabelle sind alle diejenigen Lösungsmittel, die sich als technisch brauchbar erwiesen haben, angeführt. Dazu ist angegeben der Name der Firma, die das betreffende Verfahren entwickelt hat und ferner ist eine Literaturstelle genannt, in der Näheres über das Verfahren zu ersehen ist.

Tabelle 26

<u>Lösungsmittel</u>	<u>Firma</u>	<u>Literatur</u>
fl. SO ₂ bzw. fl. SO ₂ + Benzol	Edeleanu Gesellschaft	Jour. Inst. Petrol. Techn. 18, 900 (1932) " " " " 22, 81 (1936) Ind. Eng. Chem. 22, 218 (1930)
Phenol	Standard Oil of	Proc. World Petr. Congr. 1933, 11, 362 Oil Gas Journ. 31, Nr. 45
Nitrobenzol	Atlantic Refining Co.	Oil Gas Jour. 1932 v. 17, 11. S. 65. Refiner 1932, 11 S. 560
β-β'-Dichloräthyl- äther-Chloux	Standard Oil of Indiana	Ind. Eng. Chem. 25, 418 (1933) Oil Gas Journ. 1933, Nr. 48 u. 49.

(Fortsetzung siehe nächste Seite)

W. 17

07634

Aufarbeitung von deutschem Rohöl nach dem Propan-Phenol-Verfahren.

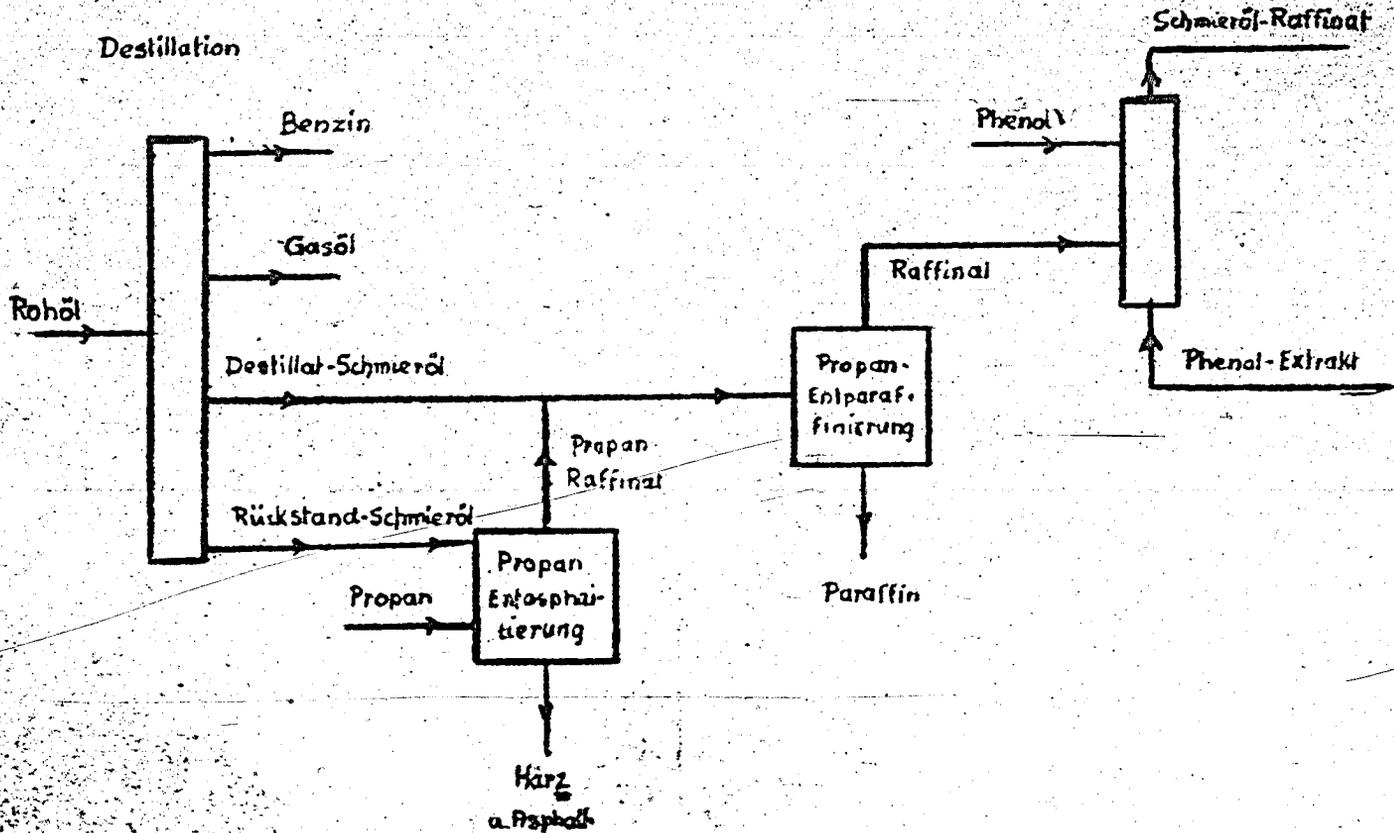


Tabelle (Fortsetzung)

<u>Lösungsmittel</u>	<u>Firma</u>	<u>Literatur</u>
Furfurol	Texas Co.	Oil Gas Journ.1933,Nr.52
Crotonaldehyd	Foster Wheeler Corp.	Oil Gas Journ.1933,Nr.23
Propan	I.G. Farbenindustrie	F.P. 737 255 (1931)
Propan + Kresol = Duosol-Verfahren	M.B.Miller & Co.	Oil Gas Journ.1935,Nr.1 World Petroleum 6,285 (1935)

Ferner sind zur weiteren Orientierung über diese Lösungsmittel-Extraktionsverfahren zu nennen die Arbeiten von Hunter, Nash, Auld, Wiggins u. Hall im Journ. Inst. Petrol. Techn. 22, 49-111 (1936) sowie A. I. Foster, Nat. Petrol. News 25, Nr. 32-35 und 26 Nr. 7.

Ausgeführt wird die Extraktion in großen Kolonnen, in denen das zu extrahierende Öl im Gegenstrom zum Extraktionsmittel geführt wird. Über die Arbeitsweise derartiger Anlagen unterrichten die Arbeiten von Evans¹⁾ und von Fenske²⁾. In Deutschland werden die folgenden Verfahren ausgeführt: das Duo-Sol-Verfahren in Hamburg bei der Vacuum Oil Co. und das Furfurol-Verfahren in Misburg bei der Neorag.

Von den genannten Verfahren verdient eines besonders hervorgehoben zu werden, das ist das mit Propan als Lösungsmittel arbeitende Verfahren. Es hat sich als besonders brauchbar für die Raffination von Destillations-Rückstandsölen erwiesen. Hierbei verfährt man in der Weise, daß man das Rückstandsöl mit der etwa 4-fachen Menge flüssigen Propan mischt (Druck ca. 17 Atm.), dabei wird der Asphalt ausgefällt. Nach der Abtrennung des Asphalts wird ein Teil des Propan entspannt. Dabei kühlt das Öl-Propan-Gemisch sich 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 weiter raffiniert werden, oder man kann das Propan abdestillieren und das zurückbleibende Öl mit anderen Lösungsmitteln z.B. mit Phenol weiter behandeln. Der besondere Vorzug des Propans besteht einmal darin, daß man in ihm entasphaltieren und entparaffinieren und gegebenenfalls noch raffinieren kann, und ferner darin, daß man einen sehr ölfreien Asphalt erhält. Allen diesen Lösungsmittel-Raffinationsverfahren ist gemeinsam, daß sie auf rein physikalischem Wege eine Trennung der verschiedenen Rohschmieröl-Bestandteile bewirken. Mit ihrer Hilfe kann man niemals einen höheren V.I.-Wert erreichen als den Wert, welcher den höchstwertigen Bestandteilen des Naturprodukts eigen ist. Die von der Natur gegebene chemische Konstitution der Erdölbestandteile begrenzt die Bemühungen der Erdölindustrie, welche dahingehen, das naturgegebene Erdöl so zu zerlegen, daß jedem Verwendungsgebiet der hierfür jeweils bestgeeignete Bestandteil des Erdöls 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 Iso-Octan als Treibstoff wurde von ihr ein neuer Weg beschritten, der Weg der Verwendung chemisch wohl definierter, synthetisch hergestellter Substanzen. Die sich stetig erhöhenden Leistungen der Auto- und Flugmotore haben zur Folge, daß auch stetig die Qualitäts-Anforderungen 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 auch hier der Weg der Synthese in sich stetig steigerndem Umfange beschritten werden müssen.

Zu 2) Angebahnt und eingeleitet wurde diese Entwicklung mit der Einführung und Ausbildung des katalytischen Druckhydrierungsverfahrens der I.G. für die Schmierölgewinnung aus natürlichen Erdölen. Diese Arbeiten wurden 1927 von der I.G. und der Standard Oil of New Jersey gemeinsam begonnen, und seit 1929 sind in Bayway bei der Standard Oil of New Jersey und in Baton Rouge bei der Standard of Louisiana zwei große Ölhydrierungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 500 000 Jato in Betrieb. Dieses katalytische Druckhydrierungsverfahren ist entstanden als stetige Fortentwicklung der von der I.G. bei ihren Arbeiten über die Synthese des Ammoniaks und des Methanols gewonnenen Methoden und Erfahrungen. Bei diesem Verfahren findet durch die gleichzeitige Anwendung von Wasserstoff und Katalysatoren bei hohen Drucken und Temperaturen eine lenkbare strukturelle Veränderung aller KW des natürlichen Erdöls statt ¹⁾. Bei Drucken von 210-280 Atm. und 340-460°C werden unter der Einwirkung des Wasserstoffs in Gegenwart giftfester, dauerhafter Katalysatoren aus den Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Naturprodukts die Elemente O, S und N in Form von H₂O, H₂S und NH₃ entfernt. Ferner werden asphaltische, harzartige und koks-bildende Substanzen in stabile Kohlenwasserstoffe übergeführt. Aliphatische und aromatische Doppelbindungen werden abgesättigt und teilweise werden auch zyklische Verbindungen aufgespalten und zu stabilen aliphatischen KW hydriert.

Das Ergebnis dieser katalytischen Druckhydrierung zeigen die
 28 u. 29
 beiden Tabellen der folgenden Seiten...

Aus der Tabelle 28 erkennen wir aus den Elementaranalysen den Erfolg der Hydrierung. Das minderwertige Columbia-Schmieröl mit seinem geringen H-Gehalt und hohem S, N, O-Gehalt ist fast dem pennsylvanischen Öl gleich geworden und das Mid-Continent-Schmieröl ist sogar

1) R.T.Haslam u.W.C.Asbury, Petrol.Times 30,297 (1933)

noch H-reicher als das pennsylvanische Öl geworden. Parallel damit ist eine erhebliche Verbesserung im Temperatur-Viskositäts-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 in letzteren Falle damit den für pennsylvanische Öle gültigen Wert erreicht. Wichtig ist dabei, daß die mittleren Molekular-Gewichte der hydrierten Produkte von gleicher Größenordnung sind wie die der unbehandelten Naturöle. Tabelle 29 zeigt dann noch, wie auch die übrigen Eigenschaften der Naturprodukte durch die katalytische Hydrierung verändert werden. Man sieht, daß alle hydrierten Öle neben einem hohen V.I.-Wert ein geringes spezifisches Gewicht, einen hohen Flammpunkt und einen sehr niedrigen Conradsen-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 so ein gutes Abdichten der Kolbenringe bewirken, ist der Benzinverbrauch bei ihrer Anwendung niedrig. Endlich zeichnen sich mit Paraflow ¹⁾ versetzte Hydrierschmieröle durch ausgezeichnete Pompeigenschaften bei tiefen Temperaturen aus. Im besonderen zeigen diese Öle bei tiefen Anfahrtemperaturen keine Kanalbildung. Dieses Verhalten gewährleistet, daß auch beim Anfahren bei sehr kaltem Wetter sofort ein voller Ölstrom an alle Schmierstellen gebracht wird.

Zu B_{II} . Gewinnung von Schmierölen aus der Braunkohle.

Um die hydrierten Schmieröle mit diesen guten Eigenschaften versehen zu können, war ein umfassendes Studium der Katalysatorwirkung unter den betriebstechnischen

1) siehe S. 71-74 usf.

07639

07639

Nr. 28a

TABELLE II

Elementaranalyse von Schmierölen

	Visk. b. 2000 B	Viskoa. Index	Mittl. Molek. Gewicht	% C	% H	% O	% N	% S	disp. M ⁺⁺⁾
<u>Columbia Schmieröledestillat</u>									
a) Ausgangsmaterial	2,59	83	420	85,8	12,11	0,17	0,51	0,91	13,8
b) hydriertes Schmieröl	2,1	81	448	85,9	12,75	-	0,2	0,1	14,7
<u>Schweres Mid Continent Schmieröl</u>									
a) Ausgangsmaterial	4,4	87	380	86,4	12,43	0,57	0,21	0,39	11,8
b) hydriertes Schmieröl	2,29	104	510	86,47	13,33	-	0,10	0,10	15,4
<u>Hamfelaeschmieröle</u>									
Pennsylvanisches	2,59	108	540	86,5	13,30	-	0,10	0,10	15,2
Mid Continent	2,28	78	450	86,9	12,54	-	0,27	0,38	14,2
Coastal	1,65	110	375	87,46	12,24	-	0,28	0,28	13,9

*) Die Werte dieser Tabelle wurden von der Hamfelaerbenindustrie erhalten.

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

11/29

07640

TABELLE I

Bei Hydrierung in technischem Maßstabe erzeugte Schmieröle.

	Ausgangsmaterial			
	Vand Zandt Schmier- ölestillat	Columbis Schmier- ölestillat	Rengan Schmierö- destillat	East Texas gefilt. Paraffindestillat
Spez. Gewicht	0,935	0,932	0,904	0,907
°S bei 38 °C	107	45,5	16,7	8,45
" " 99 "	4,17	2,57	1,97	1,50
Viskositätsindex	62	35	73	73
Flammpunkt °C	288	229	393	210
Stockpunkt °C	52	-9,5	46	-4
Conradson Kokstest	2,7	0,86	0,45	0,07

	Produkte a)				
	S.A.E. 60 b	S.A.E. 20 c	S.A.E. 40	S.A.E. 20 b	"200" Öl
Spez. Gewicht	0,895	0,892	0,877	0,876	0,868
°F bei 38 °C	43,8	9,5	19,3	9,6	6,00
" " 99 "	3,25	1,65	2,19	1,74	1,52
Viskositätsindex	95	81	95	100	104
Flammpunkt °C	307	218	263	224	202
Stockpunkt	+ 4,5	+ 1,7	+ 10	-4	+ 1,7
Conradson Kokstest	0,55	--	--	--	Spur
Farbe nach R.	18	17	14	18	--

a) Die angeführten Produkte sind Rückstandsöle, welche durch Dampfdestillation des hydrierten Produkts auf die gewünschte Viskosität erhalten worden sind. Die dabei abgetropften Öle sind leichtere Schmieröle. Gasöl und Benzin. Irgend eine Weiter-Raffination hat nicht stattgefunden. In zwei Fällen sind die Rückstandsöle entparaffiniert worden.

b) Nach Entparaffinieren.

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

b.

Hydrierbedingungen notwendig. Die Tabelle³⁰ auf S. 4^a zeigt die Bedeutung des Katalysators bei der Hydrierung eines Rehschmieröles vom V.I. Wert 53. Der Katalysator C liefert die höchste Schmierölausbeute bei der niedrigsten Betriebstemperatur; er zeichnet sich also dadurch aus, daß er eine starke Erhöhung der Hydriergeschwindigkeit bewirkt. Die Herstellung derartiger Stoffe durch die I.G. Farbenindustrie A.G. in Zusammenhang mit der zugehörigen, ebenfalls von ihr entwickelten Hochdrucktechnik hat nun bewirkt, daß es heute möglich ist, aus den beiden in der Natur in grossen Mengen vorhandenen Rohstoffen Erdöl und Kohle alle Produkte der Mineralölindustrie herzustellen. Um die Bedeutung dieses Verfahrens für Deutschland, das arm an Erdöl, aber reich an Braun- und Steinkohlen ist, klar zu machen und im besonderen den Einsatz dieses Verfahrens bei der Versorgung Deutschlands mit Schmierölen aufzuzeigen zu können, ist auf der Abbildung³¹ auf Seite 47 der Zusammenhang zwischen den Rohstoffen und den Fertigprodukten der Mineralölindustrie 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 ca. 4-5 g H auf 100 g C, während die Schmieröle 14-15 g disponiblen Wasserstoff enthalten. Geht

07643
Nr. 30

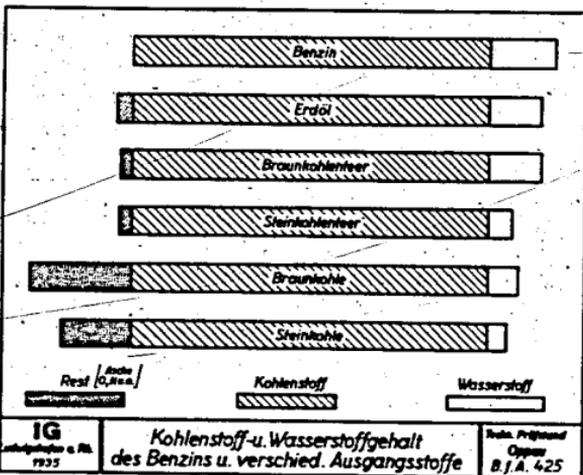
TABELLE IV

Einfluss der Kontaktart auf die Zydrierung
von Schmierölen

Spez. Gewicht	0,922
Visk. bei 99°0	2,40°E
Viskositätsindex	53
Stockpunkt	41°0

Kontaktart	A	B	C
Temperatur °C	413	382	361
Gewichtschmieröl im Produkt % (entparaffiniert)	65	72,8	72,9
Visk. °S bei 99°0	1,79	1,90	1,92
Viskositätsindex	91	91	91
Entparaff. Rückstandsöl mit 2,22 °S bei 99°0			
% im Produkt	24	38,1	44,2
Visk. °E bei 99°0	2,22	2,22	2,22
Viskositätsindex	9E	9E	94

u. 3/1



man vom Erdöl aus, um Schmieröl zu gewinnen, so soll man möglichst gar nicht spalten, sondern nur hydrieren. Betrachtet man auf der Abbildung ^{Nr. 31} 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 wird.

In der erwähnten Abbildung ist nun noch nicht der Gehalt der verschiedenen Stoffe an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel angegeben, der im allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Er ist auf der folgenden Tabelle für die höchstmolekularen Stoffe, Kohle und Erdöl, dargestellt.

Tabelle 32

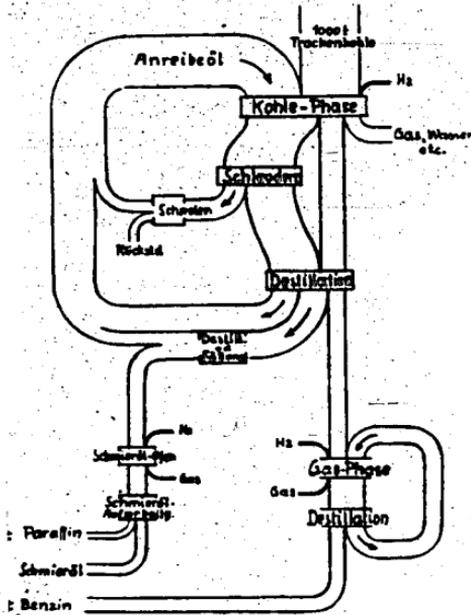
Auf asche- u. wasserfreie Substanz:	Steinkohle	Braunkohle (Mitteldeutsche)	Erdöl
% Kohlenstoff	82,5	70,5	86,3
% Wasserstoff	5,5	6,0	12,5
% Sauerstoff	10,1	20,4	0,6
% Stickstoff	0,8	0,9	0,2
% Schwefel	1,1	2,2	0,4
% flüchtige Anteile	38,0	55,0	-
g Wasserstoff disp./100 g Kohlenstoff	4,8	4,4	14,3

Man erkennt deutlich den Unterschied zwischen Erdöl und Kohle. Bedankt man nun, daß bei der Herstellung von Schmieröl bzw. von Benzin aus der Kohle neben der Spaltung und Hydrierung auch eine Entfernung dieser störenden Elemente stattfinden muss, so erkennt man, welche Anforderungen die Katalysatoren erfüllen müssen und welche Schwierigkeiten bei ihrer Auffindung zu überwinden waren.

Man versteht ferner, ---- daß eine rein thermische Aufspaltung der Kohle- bzw. Erdöl-Moleküle nicht sehr erfolgreich für die Gewinnung der gewünschten Fertigprodukte z.B. Benzin sein kann. Dieses ist erheblich reicher an Wasserstoff als die Ausgangsstoffe, welche bei der rein thermischen Spaltung die einzige Wasserstoffquelle für die Benzinbildung sind. Die Folge ist, daß bei der technischen Durchführung der rein thermischen Spaltung von Kohle und Erdöl, also bei der Verkokung, Schwelung und Krackung der Anfall mehr oder minder erheblicher Koksmengen naturnotwendig ist. Geht man von der Kohle aus, so ist die Höhe der Benzinproduktion eine Frage der Verwertung des als Hauptprodukt anfallenden Kokes. Will man daher die deutsche Kohle zur Basis der Versorgung Deutschlands mit Kohlenwasserstoff-Ölen machen, so ist nur ein unabhängiger Weg gangbar, das ist der von Bergius aufgezeigte Weg der Spaltung unter gleichzeitiger Zufuhr von Wasserstoff. Durch Auffindung geeigneter Katalysatoren und Entwicklung der zugehörigen Hochdruckapparatur durch die I.G. wurde dann dieser Weg technisch gangbar gemacht, und heute bildet das katalytische Druckhydrierungsverfahren der I.G. das Rückgrat der deutschen Ölversorgung im Rahmen des Vierjahresplanes. Es wird ausgeübt sowohl auf der Basis der rohen Stein- und Braunkohle, wie auch auf der Basis Braun- bzw. Steinkohlenteer. Ob die direkte Hydrierung von Kohle oder eine vorherige Schwelung der Kohle mit anschließender Teerhydrierung oder

Nr. 33

Braunkohle-Verflüssigung
auf Benzin + Schmieröl.



eine Kombination beider Wege vorzuziehen ist, hängt von den jeweiligen örtlichen wirtschaftlichen Verhältnissen ab. Das I.G. Verfahren ist, wie die Abbildung erkennen läßt, grundsätzlich geeignet zur Gewinnung aller KW-Öel-Arten aus der Kohle, also auch zur Gewinnung von Schmierölen. In letzterem Falle sind, wie das Diagramm von Seite 47 zeigt, die Betriebsbedingungen so zu wählen, daß die Spaltungsreaktionen stark zurückgedrängt werden und die Hydrierung sehr gefördert wird. Die Schmieröherstellung ist, wie das Diagramm ^{Nr. 31} lehrt, eine Hydrierung unter Erhaltung der Molekülgröße. Wenn man vom Teer bzw. 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 nur die Braunkohle in Betracht. Das auf Seite 52 ^{Nr. 33} wiedergegebene Schema 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 aus dem Bitumen der Braunkohle. Von der Benzingewinnungsweise unterscheidet sich das Schmierölgewinnungsverfahren dadurch, daß die in der Sumpfhase im Kohleofen 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. Dementsprechend wendet man auch niedrigere Temperaturen an als bei der Benzinsynthese. Im allgemeinen arbeitet man in einem Temperaturbereich unterhalb 400°. Es gelingt dabei auch, die in den Ölen enthaltenen Asphalte, soweit ihre Konzentration ein bestimmtes Maß nicht überschreitet, mit zu verarbeiten. Die nachstehende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Schmieröl- und Paraffinausbeuten

vom Bitumengehalt der angewandten Braunkohle:

Tabelle 34

	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

Da die technische Durchbildung dieses Schmieröl-Gewinnungsverfahrens der direkten Hydrierung der Braunkohle noch nicht vollendet ist, werden z. Zt. im Rahmen des Vierjahresplanes bei den Brabag-Werken in Zeitz und Magdeburg zwei Schmierölwerke errichtet, welche durch Hydrierung von Braunkohlen-Schwelteer bei tiefen Temperaturen mit geeigneten Katalysatoren Schmieröl und Paraffin neben Dieselöl und Benzin erzeugen. In der nachstehenden Tabelle ^{Nr. 35} sind einige charakteristische Eigenschaften von ontparaffinierten Schmierölen angegeben, die nach diesem, dem sogenannten THH = Tief-Temperatur-Hydrier-Vor-fahren, aus Braunkohlen-Schwelteer erhalten wurden.

Tabelle 35

	Maschinenöle			Spindelöl
Spez. Gewicht	0,892	0,874	0,898	0,876
Flammpunkt °C	220	245	225	175
Viskosität/20°E	-	-	-	4,5
" /50°E	5	4,5	7,5	-
Viskositätsindex	57	85	55	-
Stockpunkt °C	-8	-10	-10	-5
Conradsontest	unter 0,1%	unter 0,1%	unter 0,1%	unter 0,1%

Durch Aenderung der Arbeitsbedingungen kann man je nach Wahl die Temperatur-Viskositätskurve steiler oder flacher legen, wobei sich die Schmierölausbeuten auf Kosten des Dieselloles erhöhen oder erniedrigen. Auch kann man durch Anwendung höherer Drucke als 200 bis 300 Atm. neben einer Qualitätsverbesserung eine höhere Ausbeute und eine größere Ofenleistung erzielen. Das nebenher anfallende Dieselloil besitzt eine Cetenzahl von über 50. Zu erwähnen ist dann noch, daß man dieses Verfahren natürlich auch anwenden kann auf die hochsiedenden Fraktionen der deutschen Erdöle, die an sich zwar schon Schmieröle darstellen, aber ^{teilweise} nur von geringer Qualität ^{sind.} Durch Hydrierung lassen sie sich bei guter Ausbeute in hochwertige Öle überführen, so wie es in Amerika schon seit vielen Jahren geschieht (siehe Seite 31).

Zu B_{III}. Gewinnung von Schmierölen durch Synthese aus geeigneten KW.

Betrachtet man nun noch einmal das Diagramm auf Seite 36, so erkennt man aus der Lage des Schmierölfeldes, daß es grundsätzlich nicht nur durch Wasserstoffanlagerungs-Reaktionen, sondern auch durch Wasserstoffabspaltungs-Reaktionen möglich sein muß, zu Schmierölen

zu gelangen. Das Ausgangsmaterial muß im letzteren Falle nur entsprechend wasserstoffreich sein. Ein derartiges Material ist das Paraffin.

Das Paraffin kann in Deutschland gewonnen werden, einmal aus dem Braunkohlenschwelteer ¹⁾ bzw. dessen Tieftemperatur-Hydrierprodukt, ferner aus den Braunkohlen-Hydrierprodukten und aus dem deutschen Erdöl. Endlich kann es noch synthetisch dargestellt werden aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach dem Verfahren von Franz Fischer ²⁾, das aus den Vorkriegsarbeiten der Badischen Anilin- und Sodafabrik hervorgegangen ist. ³⁾ Dieser gelang es im Jahre 1913 erstmalig, aus CO und H₂ unter Druck in Gegenwart geeigneter Katalysatoren flüssige KW-Gemische zu erhalten. An diesen Befund anknüpfend, gelang es Franz Fischer und H. Tropsch 1925, ohne Anwendung von höheren Drucken, aber auch in Gegenwart von Katalysatoren unter Einhaltung bestimmter, enger Temperaturgrenzen ein KW-Gemisch zu erhalten, das nur aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Es enthält gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Paraffine und Olefine mit gerader und verzweigter Kohlenstoff-Atomkette ⁴⁾ 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 Olefinen lassen sich direkt mit Hilfe von

1) Diese Gewinnung von Paraffin wird seit Jahrzehnten von der Firma A. Riebeck in Halle/S. durchgeführt.

2) Fr. Fischer u. H. Tropsch, EP. 255 818 vom 21.7.25.
(Brennstoffchemie 7, 97-116 (1926))

3) BASF. DRP. 293 787 vom 8.3.1913, DRP. 307 580 vom 21.6.1913,
DRP. 307 989 vom 26.7.1913.

4) Brennst. Chem. 2, 3 (1928); 16, 1-11 (1935); 16, 141 (1935); 16, 185 (1935);
(Fr. Fischer u. Mitarbeiter)

wasserfreiem Aluminiumchlorid polymerisieren zu hochmolekularen Schmieröl-Kohlenwasserstoffen¹⁾. Die so erhaltenen Kogasin-Schmieröle zeigen die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Eigenschaften.

Tabelle 36

	spez. Gew. 20°	Mol. Gew.	Viskosität c St E°			Polhöhe V.i.	Verkokgs-Zahl	H-Gehalt
			38	50	99			
Leichtes Motorenöl	0,835	436	33,0 4,42	21,1	5,8 1,46	1,40 130		
Sommer-Autoöl	0,848	566	75,0 10,0	44,3	9,6 1,80	1,62 113	0,12	14,0 bis
Flugmotorenöl	0,851	823	263 35,0	135	21,0 2,98	1,85 102	0,21	14,2 %
Zylinderöl	0,859	1029	600 80	289	37 4,92	1,81 103		

Es ist von der Ruhrchemie A.G., welche das Fischer-Verfahren technisch verwertet, beabsichtigt, in der genannten Weise Autoschmieröle herzustellen.

Will man die beim Fischer-Verfahren anfallenden gesättigten flüssigen Paraffin-Kohlenwasserstoffe bzw. das auch auf den oben beschriebenen Wegen sonst gewinnbare Paraffin zum Ausgangsmaterial für eine Schmierölherstellung machen, so ist es notwendig, die Paraffin-Moleküle umzuformen in chemisch reaktionsfähige Stoffe. Man hat hierfür drei verschiedene Wege beschritten: man ließ Chlor, elektrische Energie und Wärme auf die Paraffin-Moleküle einwirken und hat so die

1) Brennst.Chem.18, 121 (1937)

folgenden Verfahren entwickelt:

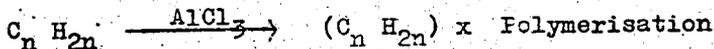
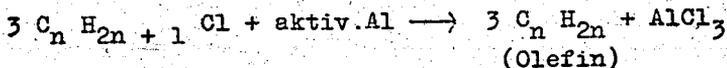
B III 1) Verfahren, die sich der Mitwirkung von Chlor bedienen:

Das Paraffin wird geschmolzen und dann durch Einleiten von Chlor in Gegenwart von Katalysatoren chloriert. Dabei vollzieht sich die folgende Reaktion:



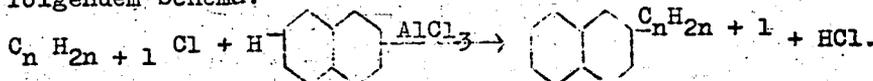
Das erhaltene chlorierte Paraffin, das nun je nach der angewandten Chlormenge auch mehr als ein Cl-Atom pro Molekül enthalten kann, ist nun zu folgenden Umsetzungen befähigt:

- a) Es kann unter der Einwirkung von metallischem aktiviertem Aluminium bzw. von wasserfreiem Aluminiumchlorid direkt zu Schmierölen kondensiert bzw. polymerisiert werden.¹⁾ Die Reaktion vollzieht sich nach folgendem Schema:



Die erhaltenen Polymerisate zeigen die in der nachstehenden Tabelle³⁷ angegebenen Eigenschaften.

- b) Das chlorierte Paraffin kann unter Zusatz von Naphtalin bzw. von anderen mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen²⁾ mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid umgesetzt werden nach folgendem Schema:



1) Brennst.Chem.16, 261 (1935)
" " 15, 229 (1935) Fr.Fischer u.Mitarb.

2) DRP.556 309 (I.G.Farbenindustrie A.G.) 1927

Tabelle. 37

	spez. Gew. 20°	Mol. Gew.	Viskosität			Pol-Verko- höhe V.I.	Verko- kungs- zahl
			c St 38	E° 50	99		
Monochlorkogasin + aktiv. Al	0,857		58 7,65	37,4 5,0	8,8 1,73	1,58 130	-
Monochlorpentadecan+ aktiv. Al	0,848	445	38 5,1	18,4 3,12	5,2 1,41	2,3 63	
Dichlorkogasin + aktiv. Al	0,874		110 14,0	57,5 7,6	11 1,93	1,77 90	0,62
Monochlorkogasin + Al Cl ₃	0,842		33 4,45	20,3 2,9	5,4 1,43	1,72 111	
Dichlorkogasin + Al Cl ₃	0,907		73 9,7	39,8 5,3	7,8 1,64	2,40 68	

Wird obige Reaktion unter besonderen Reaktionsbedingungen ausgeführt, so erhält man ein Oel, das die Eigenschaft hat, den Stockpunkt von Schmierölen zu beeinflussen. 1)

- c) Das chlorierte Paraffin kann ferner durch Ueberleiten über fest angeordnete Kontakte in der Gasphase ganz oder teilweise von Chlor befreit werden. 2) Man erhält gemäß dem Reaktionsschema:

$C_n H_{2n} + 1 Cl \longrightarrow C_n H_{2n} + H Cl$ ein Gemisch verschiedener flüssiger Olefine ($C_n H_{2n}$). Dieses kann man nun entweder für sich mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid polymerisieren, oder man kann auch unter Zusatz aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Naphtalin, Anthracen u.dgl.m. arbeiten. Man erhält Schmieröle mit den folgenden Eigenschaften:

1) siehe Seite 59

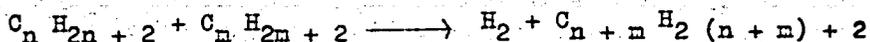
2) DRP. 594 167 (I.G. Farbenindustrie A.G.) 1930

Tabelle 38

spez. Gewicht bei 20°C	0,885	
Viskosität bei 38°	c St	E°
" " 99°	245	32,2
	23,6	3,29
V.J.	118	
Polhöhe	1,52	(n. 3,03)
Verkokungszahl.	0,60	

2.) Verfahren, die sich der Einwirkung elektrischer Energie bedienen:

Nach dem Verfahren von de Hemptinne ¹⁾ erhält man aus KW-Oelen und aus fetten Oelen unter dem Einfluß von hochgespannten Wechselstrom-Glimmlichtentladungen hochviskose Schmieröle. Unter der Einwirkung dieser elektrischen Kräfte wird aus den Molekülen Wasserstoff ²⁾ abgespalten, und gleichzeitig polymerisieren sich die so intermediär auftretenden ungesättigten Moleküle gemäß dem Reaktionsschema:



Die erhaltenen Voltolisierungsprodukte sind verschieden je nach der Natur der Ausgangsmaterialien. Aliphatische Kohlenwasserstoffe ³⁾

1) DRP 167 107 v. 30.3.1904, DRP 234 543 v. 24.4.1909, DRP 251 591 v. 30.8.1911

2) Hoch, Z.f. Elektr.Ch. 29, 111 (1923)
Becker, Siemens-Veröffentl. 5, Heft 1, 160 (1926)
8, " 2, 199 (1929)

3) A. Petrow u. T. Bogosslowkaja, C. 1935 II, 1810

geben die beste Ausbeute an Voltolprodukten, die sich durch einen sehr guten V.J.-Wert auszeichnen; aromatische Kohlenwasserstoffe geben eine geringere Ausbeute; diese Voltolprodukte sind sehr viskos und haben einen schlechten V.J.-Wert. Besonders interessant sind die Voltolisierungsprodukte des Paraffins, wie sie bei Anwendung von Wechselströmen mit sehr hoher Periodenzahl¹⁾ erhalten werden. Diese Produkte, die eine Viskosität von über 100E⁰ bei 100°C erreichen können, zeichnen sich dadurch aus, daß sie einmal den V.J.-Wert und ferner den Stockpunkt natürlicher Mineralöle zu verbessern vermögen, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle.39

Pennsylvanische Öle		
	ohne Zusatz	mit 5 % eines Paraffin-Voltol-Produkts von 112 E ⁰ 99
Spez. Gewicht	0,863	0,863
Viskosität 33 ⁰	15,35	21,6
" 99 ⁰	2,22	2,84
V.J.	114	125
Stockpunkt	-8	-16
Conradson Test	0,03	0,03

auf der Basis fetter Öle
Ausgeführt wird das Voltol-Verfahren einmal von den zur Rhenania-Ossag
gehörigen Deutschen Voltolwerken A.G. bei Dresden²⁾: Shell-Voltolöle.
Ferner bei der Firma Dr. Cavel u. Rogliers³⁾ in Belgien: Elektrion-Öle

1) DRP. 556 309, 635 671 u. Pat. Anm. J 44 105 (I.G. Farbenindustrie A.G.)

2) Oil & Gas-Journ. 1925 u. Petrol. 22, 101 (1926)

3) Petrol. 29 Nr. 40 (1933) u. Tägl. Ber. d. Petr. Ind. Nr. 195

B III 3) Verfahren, die sich nur der Einwirkung von Wärme bedienen.

Hierbei werden Paraffin bzw. zur Hauptsache aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehende Oele, wie sie z.B. in dem Kogasin II des Fischer-Verfahrens oder dem mit selektiven Lösungsmitteln behandelten, über besonders stark hydrierend wirkenden Kontakten hergestellten Mittelölen der Kohlehydrierung vorliegen, benutzt. Diese Stoffe werden einer Krackung in der Gasphase bei ca. 500° bis 540° unterworfen. Man erhält dabei ca. 70 Gew. Teile flüssige und 30 Gew. Teile gasförmige Krackprodukte. Die flüssigen Krackprodukte bestehen, wenn man von reinem Paraffin ausgegangen ist, fast nur aus Olefinen, während die gasförmigen zu etwa 2/3 aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Aethylen, Propylen und Butylen bestehen. Aus diesen Krackprodukten lassen sich nun auf den folgenden Wegen Schmieröle herstellen:

a) Das flüssige Paraffin-Krackprodukt wird für sich oder zusammen mit den ungesättigten Bestandteilen des Krackgases mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid polymerisiert. Dieses von der Standard Oil of Indiana ¹⁾ zuerst und unabhängig davon fast gleichzeitig auch von der I.G. aufgefundene und heute in ihren Patentbesitz übergegangene Verfahren gibt sehr hochwertige Auto- und Flugmotorenöle, die in allen ihren Eigenschaften, wie die nachstehende Tabelle zeigt, den Naturprodukten überlegen sind.

Tabelle⁴⁰

Spez. Gewicht 20°C	0,860;	Viskosität 38°	300c St	39,5E°
V.J.	116	"	99°	26,5 3,63E°
Polhöhe	1,57			
Verkokungszahl	0,12			
Britisch Oxyd. Test mit		N ₂		Luft
E°	38	48,4		92,4
% Verdickung		-		92 %
Säurezahl		0,03		2,87
Verseifungszahl		0,28		11,8
Asphalt		o		o

1) DRP.624 583 ferner: Sullivan u. Mitarb. Ind. Eng. Chem. 23, 604 (1931); Nat. Petrol. News 1931, Nr. 22.

Auch bei der motorischen Prüfung ¹⁾ haben sie in jeder Beziehung sowohl gegenüber den Produkten des Handels, als auch gegenüber den auf dem Chlorierungswege erhaltenen synthetischen Produkten ihre Ueberlegenheit bewiesen. Sie befinden sich z.Zt. in der weiteren Erprobung durch das R.M.

- b) Man kann die Paraffin-Krackprodukte auch unter Zusatz von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen z.B. Naphtalin ²⁾ polymerisieren. Das hat zur Folge, daß die so erhaltenen Polymerisate eine höhere Viskosität und einen höheren Flammpunkt aufweisen. Allerdings ist ihre Neigung zur Koksbildung größer als die der aromatenfreien Polymerisate, wie der Vergleich der Copradson-Koksteste der nachstehenden Tabelle zeigt:

Tabelle 41

spez. Gewicht 20°C	0,870	Viskosität 38° 301c St	39,55E°
V.J.	110	" 99°	24,8 3,43
Polhöhe	1,69		
Verkokungszahl	0,41		

Britisch Oxyd. Test mit	N ₂	mit Luft
E° 38	40,0	95,0
% Verdickung	-	137
Säurezahl	0,04	2,67
Verseifungszahl	0,56	13,0
Asphalt	0	0

Diese Arbeitsweise wendet man daher vorteilhaft an für die Herstellung von Sattedampf- und Heißdampf-Zylinderölen, bei denen ein hoher Flammpunkt wichtiger ist als ein besonders niedriger Kokstest. Als Flugmotorenöle sind sie nicht gut geeignet, siehe I.G. Bericht Nr. 298f.

1) Bericht Nr. 298f der I.G. Farbenindustrie A.G.

2) Pat. Ann. J. 1186.30. IVc (I.G. Farbenindustrie A.G.)

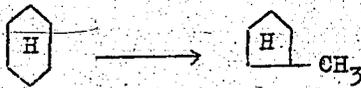
- c) Setzt man dem flüssigen Paraffinrackerprodukt sehr viel Naphtalin hinzu (ca. 40-50 Gew.%, so erhält man ein Produkt, das die Eigenschaft hat, sehr stark zu fluorescieren, wenn es in grosser Verdünnung in anderen Oelen gelöst ist. Diese Substanz wird unter dem Namen "Fluorol N flüssig" ¹⁾ als Schmierölfärbungsmittel in den Handel gebracht. Sie verleiht den durch starke Raffination weitgehend entfärbten natürlichen Oelen in Durchsicht und Aufsicht den Farbton und die Fluorescenz eines pennsylvanischen Schmieröls. Die hierfür erforderlichen Zusatzmengen liegen in der Größenordnung von 0,025 bis 0,2 %.
- d) Das flüssige Paraffinrackerprodukt kann ferner mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid polymerisiert werden unter Zusatz der entparaffinierten Schmierölfractionen natürlicher Erdöle, sowie der entparaffinierten Schmierölfractionen der Tieftemperatur-Hydrierprodukte des Braunkohlen-Schwelteers bzw. der Braunkohle. Man erhält hierbei Produkte von den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Eigenschaften:

Tabelle 42

	Nienhagener Oel		Nienhagener Oel mit Paraffinrackerprodukt polymerisiert (1 : 1)	
Spez. Gewicht bei 20°C	0,919		0,882	
Viskosität 38°	17,51E°		42,7 E°	
" 99°	1,92E°		3,70E°	
V. J.	60		113	
Verkokungszahl	0,97		0,75	
Britisch Oxyd. Test	mit	N ₂ Luft	N ₂	Luft
E° 38		23,1 77,6	52,3	82,0
Verdickung %		235%		57 %
Säurezahl		0,18 3,43	0,04	3,08
Verseifungszahl		1,08 8,90	0,46	14,6
Asphalt.		0 0	0	0

Es gibt
1) auch andere feste Fluorole (OV und GV)

Bei allen diesen Schmierölsynthesen wurde wasserfreies Aluminiumchlorid als Katalysator benutzt. Dieser Katalysator wirkt bei niedrigerer Temperatur vorwiegend polymerisierend, bei höherer Temperatur hauptsächlich spaltend, ausserdem wirkt er hydrierend und isomerisierend¹⁾. 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 Amerika²⁾ Gebrauch gemacht bei der Raffination der natürlichen Schmieröle. Hierbei werden durch das Aluminiumchlorid alle Harz und Asphaltsubstanzen aus dem Oel entfernt, vorhandene ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden polymerisiert und ein Teil der Sechsringe enthaltenden Kohlenwasserstoffe können in die stabileren Fünfringsysteme umgewandelt werden. Der Erfolg dieser Operationen ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich:

Tabelle 43

	Texas coastel Oel		Mid-Continent Oel									
	unbe- han- delt	mit H_2SO_4 behdlt	mit $AlCl_3$ behdlt	unbe- han- delt	mit H_2SO_4 behdlt	mit $AlCl_3$ behdlt						
Spez. Gewicht	0,931	0,921	0,905	0,921	0,913	0,881						
Viskosität 38° E° c St	35,0	266	36,1	274	25,27	192	105	795	60	610	31,3	238
" 99°	2,19	137	2,24	14,2	2,17	135	4,62	34,4	4,0	29,4	2,86	19,9
V. J.	4.6	11	58	74	74	104						
Conradson Kokstest	0.23	0.14	0.09	2.1	1.49	0.19						

Diese zeigt, daß durch die Behandlung mit Aluminiumchlorid eine beachtliche Verbesserung des V. J.-wertes und des Kokstestes erreicht

1) Ber. 66,1097 u. 1892; 68,1584 (C.D. Nenitsescu u. Mitarb.)
 2) DRP. 345 488 v. 23.12.1914
 A.P. 1 608 329 v. 27.3.1922 und 2 094 014 v. 21.3.34 u. 28.7.36
 Gulf Refining Co.

wird. Auch das motorische Verhalten der Oele wird wesentlich verbessert, wie aus der nachstehenden Tabelle 1) zu ersehen ist.

Tabelle 44

Vers. Nr.	50 Gew. Teile Synthetisches Öl mit 6E ^o 99 wurden gemischt mit 50 Gew. Tl. Schmieröl von 1,76E ^o 99 aus badischem Erdöl, das raffiniert war nach:	Laufzeit im BMW-Motor 132 Std.
105	H ₂ SO ₄ - Verfahren	32 ½
107	Lösungsmittel-Extraktionsverfahren	28
123	AlCl ₃ - Behandlung	55 ½

Deutlich zeigt sich hier die Ueberlegenheit des mit Aluminiumchlorid behandelten Oels gegenüber den aus dem gleichen Ausgangsmaterial nach dem Schwefelsäure- bzw. dem Lösungsmittel-Extraktionsverfahren erhaltenen Produkten.

1) Entnommen dem Ber. 298f
der I.G. Farbenindustrie A.G.

C. Schmieröl - Zusatzstoffe.

In den vorangegangenen Ausführungen ist gezeigt worden, wie die Erdölindustrie versucht hat, durch Vervollkommnung der Raffinationsmethoden, die Eigenschaften der aus natürlichen KW-Oelen erhaltenen Schmieröle mehr und mehr zu verbessern. Dabei war es natürlich nicht ausgeschlossen, daß aus dem Naturprodukt auch solche Stoffe mit entfernt wurden, die für die Erhaltung der einen oder anderen Eigenschaft sehr wertvoll waren. So gibt es im Naturprodukt Stoffe, die z.B. für die Erhaltung einer guten Oxydationsbeständigkeit sehr wertvoll sind, während sie in Bezug auf ein gutes Fließvermögen oder in Bezug auf die Koksabscheidung sehr unerwünscht sind. Die geschilderten Raffinationsmethoden erlauben nun eine derartige, sehr fein selektiv wirkende Aufarbeitung nicht. Man ist daher gezwungen, in der Weise vorzugehen, daß man durch sehr intensives Raffinieren ein in möglichst vieler Hinsicht hochwertiges Schmieröl herstellt und dann die noch fehlenden bzw. noch zu verstärkenden Eigenschaften durch Zugabe bestimmter, chemisch wohl definierter, synthetisch hergestellter Substanzen zu erreichen sucht. So wurden Stoffe entwickelt, die in der Lage sind, z.B. den Stockpunkt, das Temperatur-Viskositäts-Verhalten, die Oxydationsbeständigkeit u.dgl. mehr zu beeinflussen. Die Verwendung derartiger Zusatzstoffe kommt nun nicht nur für die Raffinate natürlicher Schmieröle in Betracht, sondern auch bei den synthetisch hergestellten Oelen kann ihre Anwendung unter Umständen nützlich sein. Ein modernes hochwertiges Schmiermittel für Flugmotore soll derartig vielen verschiedenartigen Ansprüchen gerecht werden, daß man eine Erfüllung aller Wünsche nicht von einer mehr oder minder homogenen Substanz, wie es die bisher erfundenen synthetischen Oele darstellen, erwarten darf. Andererseits wird die Entwicklung von Zusatzstoffen

dadurch erschwert, daß von diesen Stoffen gefordert werden muß, daß sie zwar die eine Eigenschaft verbessern, aber eine andere Eigenschaft nicht verschlechtern sollen. Ferner sollen sie im Falle einer gleichzeitigen Anwendung sich nicht gegenseitig ungünstig beeinflussen.

Im Folgenden sollen nun die bisher in der Praxis angewandten Zusatzstoffe beschrieben und ihre praktische Bedeutung dargelegt werden.

C 1) Stockpunktserniedriger:

Das sind Substanzen, welche die Fähigkeit haben, in geringer Menge einem Schmieröl zugesetzt, den Stockpunkt des Oeles zu erniedrigen. In den komplizierten Gemischen, aus denen die natürlichen Schmieröl-Fractionen bestehen, ist es das in ihnen enthaltene Paraffin bzw. das Petrolatum, welches eine Verfestigung der ganzen Oelmasse bei niederen Temperaturen bewirkt. Es ist daher notwendig, das Paraffin zu entfernen, was seit altersher ¹⁾ mit Hilfe von spezifischen Extraktionsmitteln geschieht. Hierbei bemüht man sich, möglichst alles Paraffin restlos zu entfernen, um so einen möglichst tiefen Stockpunkt für das Schmieröl zu erreichen. Es hat sich nun aber herausgestellt ²⁾, daß diese restlose Entparaffinierung des Oels auch einige Nachteile hat. So wird z.B. durch die vollkommene Entparaffinierung der V.J.-Wert des Oeles verschlechtert, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Viskosität bei in c St	38°	99°	V.J.	Stockpunkt °C
mit Paraffin	109	11,0	92	+ 37,8
ohne "	113	10,9	84	- 6,7
mit "	112	11,2	92	+ 29,4
ohne "	116	11,0	83	- 12,2

1) ältestes Patent: A.P.52 286 (1866)

2) G.H.Davis u.A.J.Blackwood, Ind.Eng.Chem.23,1452 (1931)

Auch der Conradson-Kokstest wird durch vollständige Entfernung des Paraffins verschlechtert:

	Conradson-Kokstest
Naphtenisches Oel + 5 % Paraffin	0,13
" " + 2 % "	0,18
" " ohne "	0,24
Paraffin allein	0

Ferner wird auch die Oxydationsbeständigkeit der Oele durch vollständige Entparaffinierung ungünstig beeinflusst, wie aus der nachstehenden Aufstellung zu ersehen ist. Die Resultate wurden erhalten, nachdem je 300 ccm der zu untersuchenden Oele während 12 Stunden bei 230° C mit 14 Ltr. Luft je Std. behandelt worden waren:

Oelart	Viskosität 99° c St.	Stockpunkt °C	Säurezahl	Asphalt
mittleres Motorenöl	8,5	+ 26,7	0,65	0,74
desgl. entparaffiniert	8,2	- 9,4	0,30	1,57
schweres Motorenöl	11,0	+ 29,4	0,35	0,46
desgl. entparaffiniert	11,0	- 9,4	0,35	1,61
sehr schweres Motorenöl	13,7	+ 32,2	0,30	1,23
desgl. entparaffiniert	13,7	- 9,4	0,35	3,57

Zusammenfassend zeigen diese Resultate, daß es nicht wünschenswert ist, alles Paraffin restlos zu entfernen. Andererseits aber ist es notwendig, dem Schmieröl eine ausreichende Fließbarkeit bei tiefen Temperaturen zu geben, damit die Ölpumpe genügend Ölzufuß erhält. Ist nämlich der Motor in kaltem Zustande zum Laufen gekommen, so muß die Tätigkeit der Ölpumpe sofort einsetzen, da sonst die Lager und die Kolben trocken laufen und dadurch beschädigt werden würden. Es ist nun bekannt ¹⁾, daß man durch Mischen verschiedenartiger Mineral-Schmieröle Mischungen erhält, deren Stockpunkt tiefer liegt als der Stockpunkt der einzelnen Mischungskomponenten, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

1) Terpuhoff, Petroleum 25, 1213 (1929)

Tabelle 45

Oelart	Stockpunkt
1) Texasöl	-4°
2) Mid - Continentöl	-7°
3) Mischung gleicher Teile von 1 und 2	-12°
4) Russisches Oel	-20°
5) Mischung von 1 und 4 im Verhältnis 1:3	-25°

Man darf aus diesen Versuchsergebnissen schließen, daß in den Naturprodukten, hier im Texasöl Substanzen enthalten sein müssen, die den Stockpunkt herabzusetzen vermögen. Durch systematische Forschungsarbeiten gelang es der I.G.Farbenindustrie, zusammen mit der Standard Oil of New Jersey, zuerst im Jahre 1931 ¹⁾ eine Substanz unter dem Namen "Parafflow" in den Handel zu bringen, welche die Fähigkeit besitzt, den Stockpunkt unvollkommen entparaffinierter Oele zu erniedrigen. Diese Substanz ist ein hochwertiges Schmieröl, das durch Kondensation von chloriertem Paraffin mit ringförmigen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Naphtalin, hergestellt wird. ²⁾ Je nach Wahl der Ausgangsmaterialien kann man mehr oder minder stark von einander verschiedene Produkte herstellen ³⁾. An Stelle von chloriertem Paraffin kann man auch Fettsäurechloride ⁴⁾ anwenden. Man kann auch durch Voltolisierung von Paraffin oder von fetten Oelen Produkte mit einer stockpunktserniedrigenden Wirkung erzeugen ⁵⁾. Ferner wirken auch die Polymerisate der Vinyläther gesättigter oder ungesättigter Fettalkohole ⁶⁾ als Stockpunktserniedriger, sie tragen die Bezeichnung "PVO". Auch Metallsalze, Ester und Amide mancher Fettsäuren vermögen den Stockpunkt zu beeinflussen. ⁷⁾

1) G.H.Davis u.A.J.Blackwood, Ind.Eng.Chem.23,1452 (1931)
u.Oil- & Gas-Journ.vom 12.11.31. S.46.

2) DRP.556 309, A.P.1 815 022, ³⁾ A.P.1 963 918, 2 080 088, 2 073 080
2 062 677, 2 057 104, 2 049 058, 2 030 307, F.P.747 558, 766 516,
805 693, DRP.582 853. 4) F.P.756 640, A.P.2 033 545.

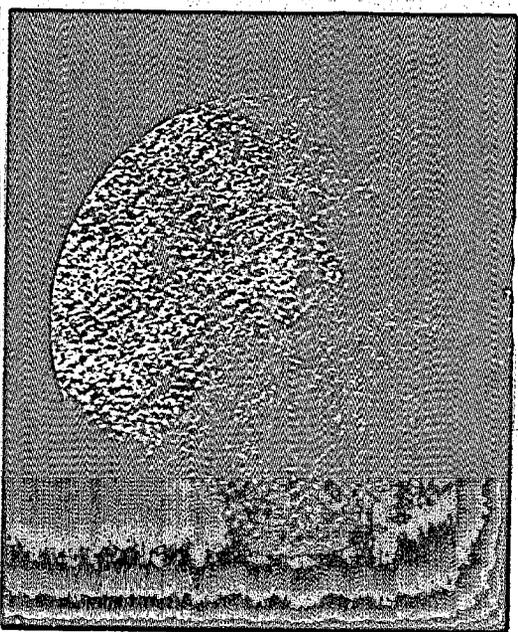
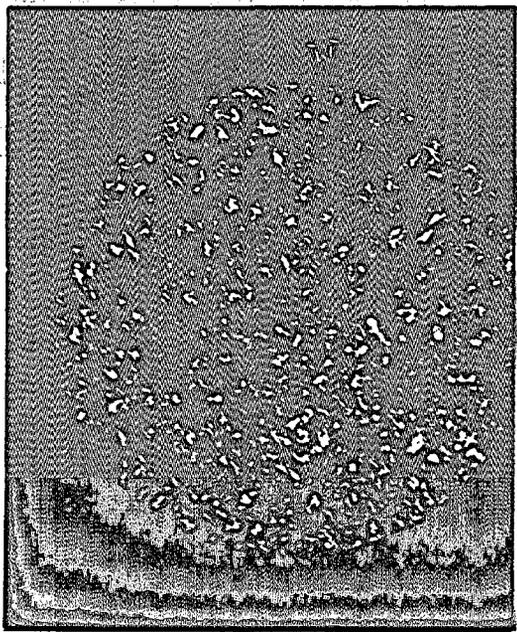
5) A.P.2 088 898, 2 084 352, 2 073 641, DRP.

6) F.P.761 530. 7) A.P.2 055 417, 2 059 192, 2 039 111, 1 959 054.

07666

-71-

No. 46



Das Handelsprodukt "Paraflow" hat die folgenden Eigenschaften:

spez. Gewicht	0,9036	0,908		
Viskosität	38°	582 c St	18,9	E°
"	99°	39,6 "	2,12	E°
V.I.	90			
Flammpunkt	202° C			
Stockpunkt	-26 °C			
Conradson-Kokstest	0,28			

Die Wirksamkeit dieser Stockpunktserniedriger kann man sich etwa folgendermaßen erklären: Die nach der Entparaffinierung im Schmieröl noch verbleibenden Paraffin-Reste kristallisieren beim Abkühlen ganz langsam aus in der Nähe des Stockpunktes. Dabei wird das Öl mechanisch zwischen den Paraffinkristallen festgehalten, etwa so wie Wasser im Schwamm. Durch Zusatz des Stockpunktserniedrigers wird nun das Wachstum der Paraffinkristalle verzögert und so ihre Größe sehr stark verringert, wie das nebenstehende Lichtbild^{Nr. 46} zeigt.

Hier sieht man links das Kristallstrukturbild eines Öles bei seinem Stockpunkt von -15° und rechts das gleiche Öl nach Zusatz von 0,3% Paraflow-Handelsware bei dem nunmehrigen Stockpunkt von -22 °C. Man erkennt deutlich die durch den Stockpunktserniedriger hervorgerufene völlige Veränderung des kristallinen Gefüges.

Der Erfolg des Stockpunktserniedriger-Zusatzes ist nun abhängig von der chemischen Zusammensetzung der zu behandelnden Öle, wie die Kurvenbilder auf Seite 73 zeigen.

Bei dem naphthenischen Öl Deropol SS ist der Stockpunktserniedriger unwirksam, da diesem Öle auskristallisierbare paraffinische KW

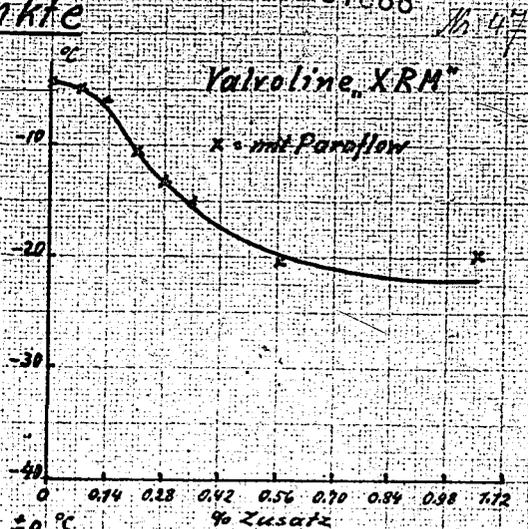
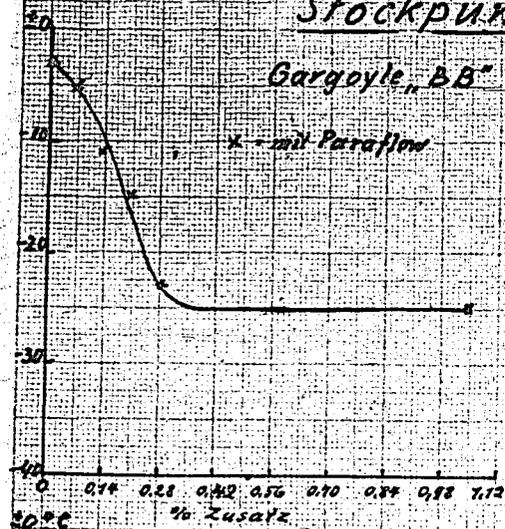
Stockpunkte

01668

16. 4. 47

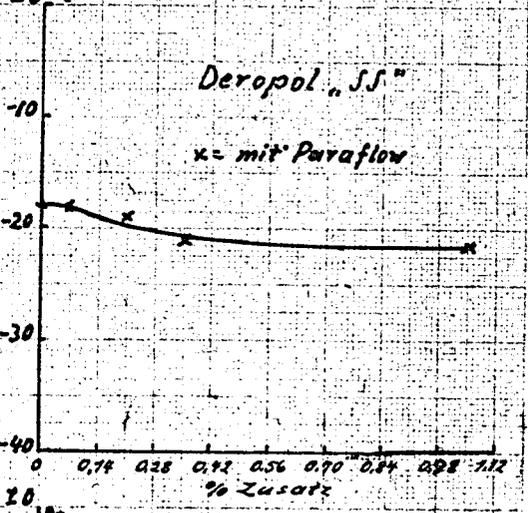
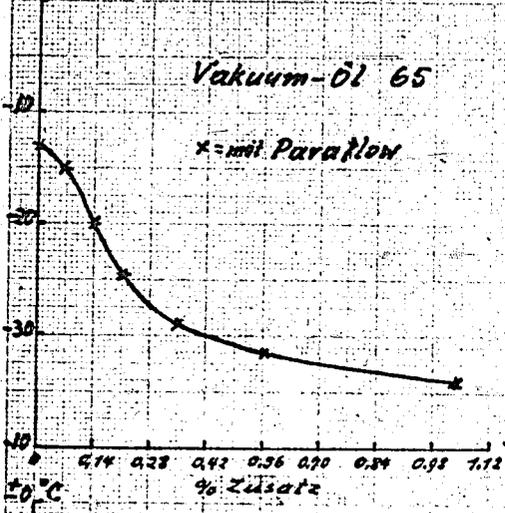
Gargoyle „BB“

Valvoline „XRM“



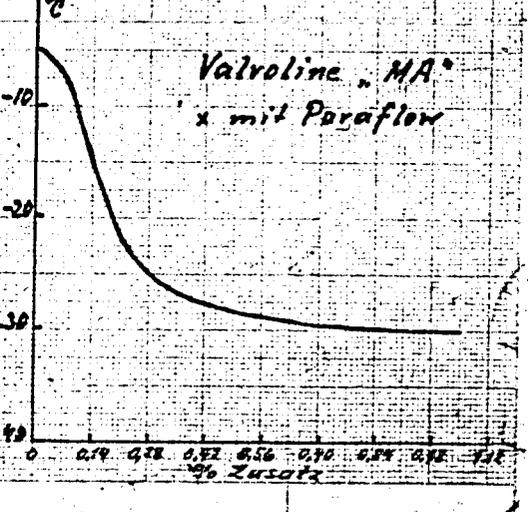
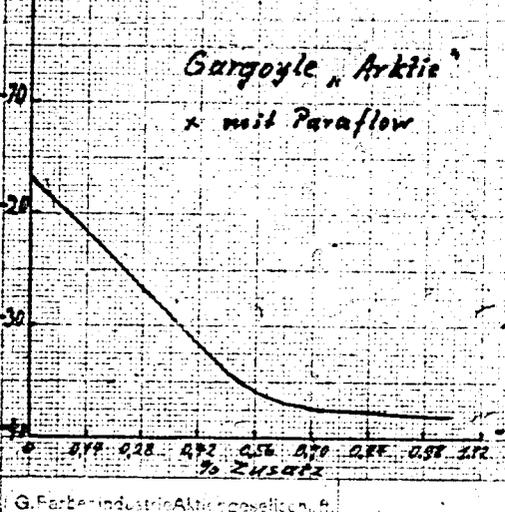
Vakuum-Öl 65

Deropol „SS“



Gargoyle „Arktis“

Valvoline „MA“



vollkommen fehlen. Sein Stockpunkt von -18° ist kein echter Stockpunkt. Das Öl zeigt hier ein glasiges Aussehen. Es fließt nicht mehr, da infolge seines schlechten V.I.-Wertes von -10 die Viskosität bei -18° bereits so groß geworden ist, daß kein Fließen mehr stattfinden kann. Ein derartiges Öl ist auch schon bei Temperaturen weit oberhalb des sogenannten "scheinbaren" Stockpunktes nicht mehr pumpbar (siehe Abbildung Nr. 48). Ein Gegenbeispiel hierzu ist das paraffinisch pennsylvanische Öl. Dieses zeigt infolge kristalliner Paraffinausscheidungen einen scharfen Stockpunkt, der dann durch den Zusatz des Stockpunkt-erniedrigers günstig beeinflusst werden kann, siehe Abbildungen Nr. 47 und 48. Man erkennt aus diesen Abbildungen ferner, daß die zur Erreichung des Maximums der Wirkung erforderliche Menge verschieden ist, je nach der Art des Öles. Weiterhin ist der Stockpunkterniedriger nicht wirksam bei sehr niedrig viskosen Ölen mit weniger als $2,7 E^{\circ}$ bzw. 18° St bei $38 E^{\circ}$ und bei zu hoch viskosen Ölen mit mehr als $2,5 E^{\circ}$ bzw. 17° St bei $99^{\circ}C$. Am besten wirkt Paraflow bei Ölen von SAE 10 bis SAE 50 1).

Die auf Seite 75 befindlichen Diagramme²⁾ geben das Verhalten verschiedener Öle beim Pumpen wieder. Man sieht, daß, solange wie die Pumpe normal arbeitet, kein Einfluß der Zusätze festzustellen ist. Ihre Wirkung zeigt sich erst bei der Temperatur, bei der das unvermischte Öl der Pumpe nicht mehr zufließt und der Pumpendruck infolge des Ansaugens von Luft absinkt. Besonders deutlich erkennt man dies beim Gargoyle BB und beim Vakuum-Öl 65, wo die Pumpe bei den mit Zusätzen versehenen Ölen noch bei ca. $5-10^{\circ}$ tieferen Temperaturen Öl fördert. Allerdings sind die Ölmengen, welche noch gefördert werden, stark vermindert. Wichtig ist ferner die Feststellung, daß zwar die Pumpe noch

1) Einteilung der Autoöle gemäß einer von der Society of Automobile Engineers aufgestellten Tabelle:

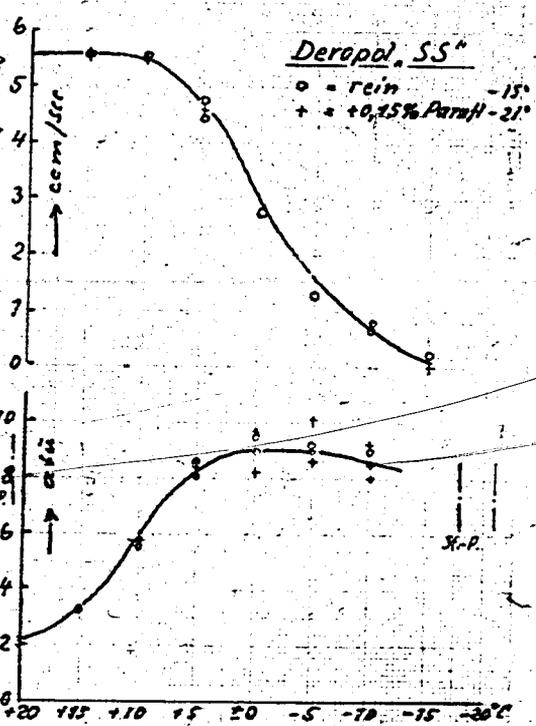
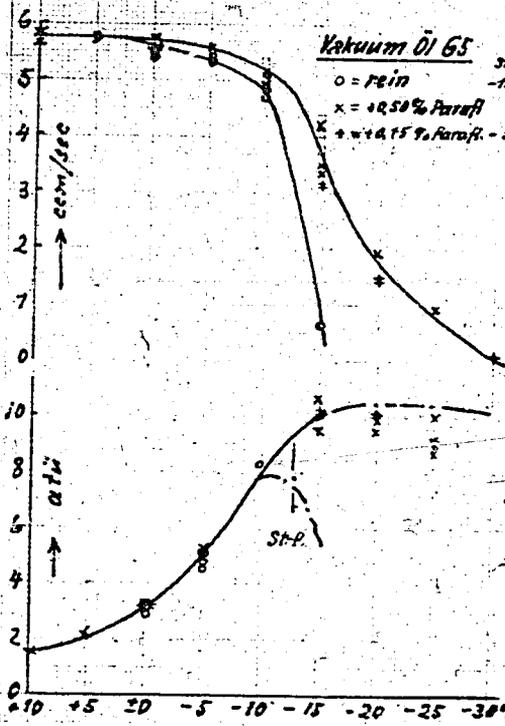
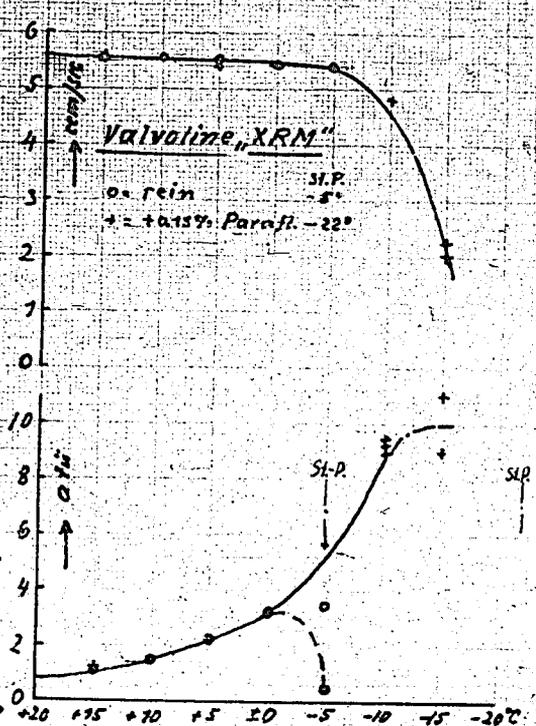
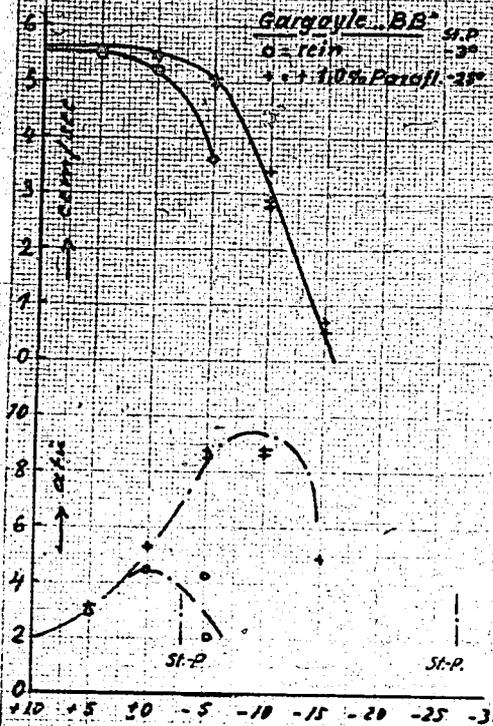
SAE Nr.	10	20	30	40	50
Viskosität	1,4-1,6	1,61-1,88	1,88-2,10	2,10-2,25	2,25-3,00
E° 99				60	70
				3,00-3,60	3,60-4,30

2) Nach Vers. d. Motorprüfstandes der I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Oppau

Pumpen-Versuche

07670

1/1 48



bei der Stockpunkttemperatur des unvermischten Öles arbeitet, daß sie aber bereits ausgesetzt hat weit oberhalb der durch den Zusatz erreichten Stockpunkttemperatur. Die Stockpunkttemperatur kennzeichnet das Verhalten der Öle in der Kälte nur unzureichend. Das steht in Übereinstimmung mit den von Erk in der Physikalisch-Techn. Reichsanstalt durchgeführten Versuchen ¹⁾. Dieser zeigte, daß die Lage des Stockpunktes abhängig ist von der Abkühlungszeit, der Abkühlungsgeschwindigkeit und der Größe der ausgeschiedenen Kristalle. In diesem Zusammenhang ist noch das Verhalten des naphthenischen russischen Öles Derepol SS interessant, bei dem die Pumpe schon weit vor Erreichung der Stockpunkttemperatur aussetzt, weil die Viskosität des Öles zu groß geworden ist. Der V.I.-Wert dieses Öles ist -10, bei den anderen untersuchten Ölen ist er:

70 bei Vacuum-Öl 65
80 " Gargoyle BB
105 " Valvolin XRM.

Für das Verhalten der Öle in der Kälte ist also auch der V.I.-Wert bedeutungsvoll. In diesem Zusammenhang sei erinnert an die auf S. 68/69 wiedergegebene Erkenntnis, daß eine restlose Entparaffinierung den V.I.-Wert verschlechtert. Da die restlose Entparaffinierung durch Anwendung eines Stockpunkterniedrigers vermieden werden kann, so ergibt sich hieraus die Bedeutung des Stockpunkterniedrigers für die Erzielung eines möglichst hohen V.I.-Wertes und damit weiter für die Verbesserung des Fließverhaltens der Öle in der Kälte.

c 2) V.I.-Verbesserer:

Die angeführten Tatsachen zeigen, welche Bedeutung auch dem V.I.-Wert zukommt zur Charakterisierung des Kälteverhaltens der Öle. Man hat sich daher bemüht, nach Stoffen zu suchen, welche in der Lage sind, das Temperatur-Viskositäts-Verhalten zu verbessern. Die ersten derartigen Produkte waren die Voltolisierungsprodukte von fetten Ölen bezw.

1) C 1932_{II} 2575; Tögl. Ber. d. Petrol. Ind. Nr. 13 (1933); Öl & Kohle 13, 853 (1937)
Phys. Z. 38, 449 (1937)

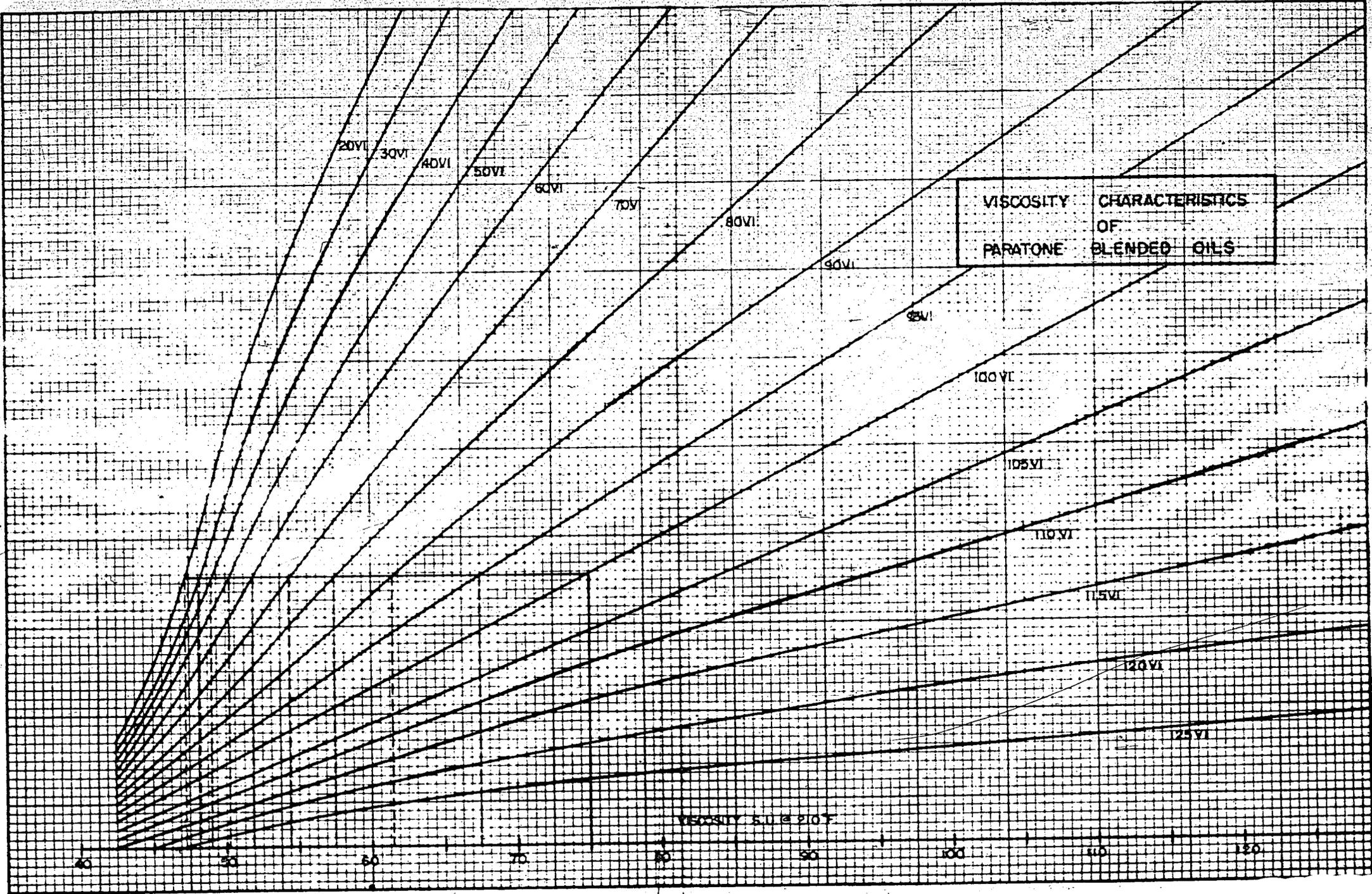
von Mineralprodukten. Sie gelangten als Voltöle bzw. als Elektrionöle in den Handel. Ferner hat man durch Voltolisierung von Paraffin, wie auf S. 61 beschrieben, Produkte erhalten, welche die geforderte Eigenschaft als V.I.-Verbesserer besitzen. Und endlich hat man ¹⁾ hochpolymere Substanzen herstellen können, die in ganz besonderem Maß die Fähigkeit haben, das Temperatur-Viskositäts-Verhalten der Öle zu verbessern. Diese hochpolymeren Produkte, die ein Durchschnitts-Molekulargewicht von etwa 15000 haben, werden in einem niedrigviskosen natürlichen Schmieröl gelöst. Es wird so eine Lösung erhalten und unter den Namen "Paratone" von der Standard Oil of New Jersey und unter der Bezeichnung Oppanol-Gemisch B 15 von der I.G. Farbenindustrie in den Handel gebracht. Die Lösung hat die folgenden Eigenschaften:

spez. Gewicht	0,8855		
Viskosität	38°	12 082 c St	= 1589 E°
"	99°	685 "	= 90,1 E°
V.I.		130	
Flammpunkt		224°C	
Stockpunkt		-1°C	
Conradson-Kokstest		0,04	

Durch Vermischen dieses Oppanol-Gemisches mit irgendwelchen raffinierten Schmierölen kann man dann die Viskosität und das Temperatur-Viskositäts-Verhalten des letzteren verbessern. In welchem Maße dieses geschieht, ist aus dem auf Seite 77a befindlichen Diagramm ²⁾ zu ersehen. Geht man z.B. aus von einem Grundöl mit einer Viskosität von ca. 50 Saybold-Einheiten = 1,59 E° = 7,3 c St und einem V.I.-Wert von 50, so kann man durch Zugabe von Paratone den V.I.-Wert erhöhen z.B. bis 100, dabei wird gleichzeitig die Viskosität des Öls erhöht auf 74 Saybold-Einheiten = 2,22 E° = 14,0 c St. Umgekehrt kann man aus dem Diagramm entnehmen, daß man zur Erlangung eines Motorenöls von 74 S.E. = 2,22 E° und

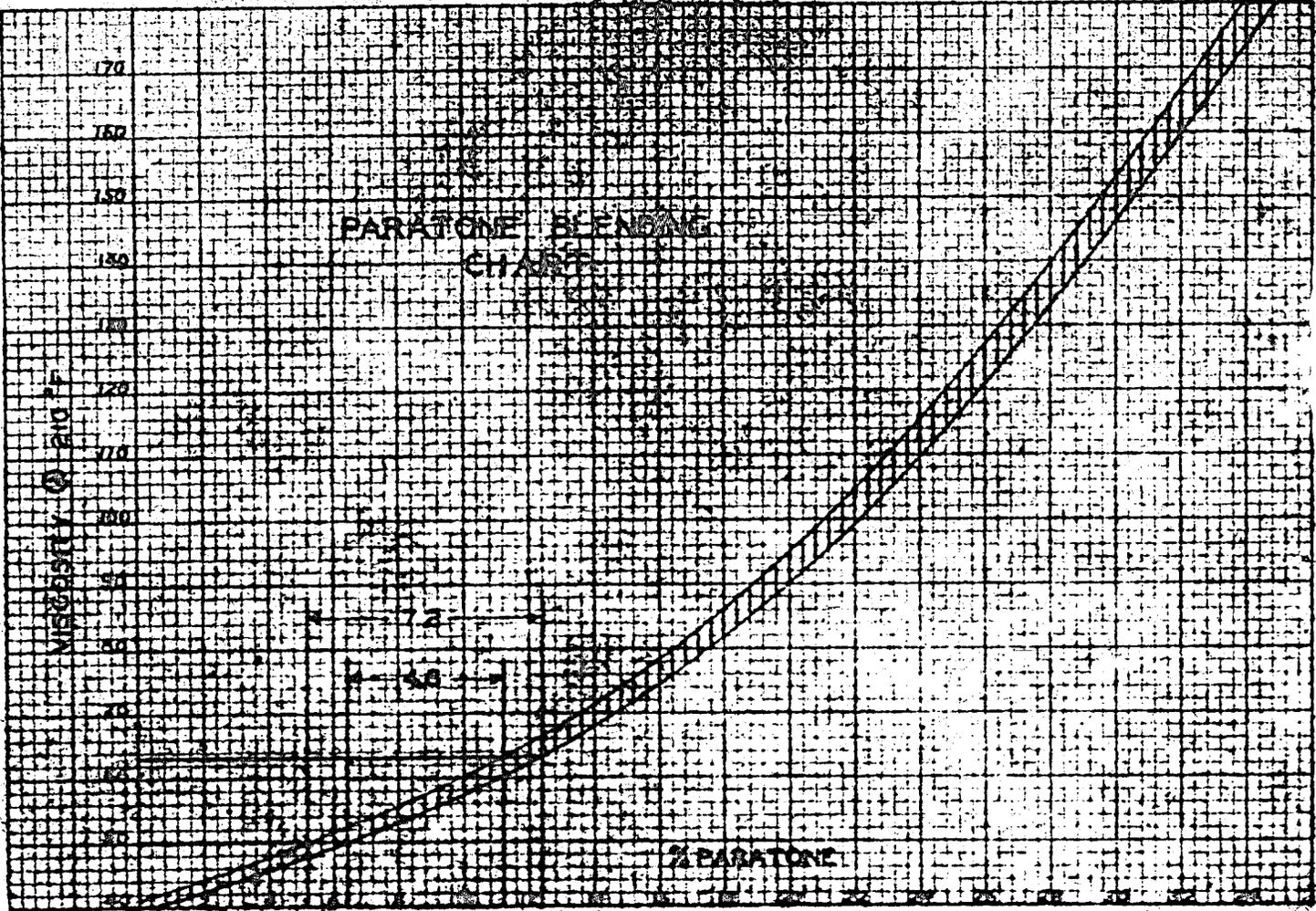
1) DRP 641 284 (I.G. Farbenindustrie)

2) Aus den Paratone-Sonderheft der Standard Oil of New Jersey



1/2 50

180



180

einem V.J. von 100 von einem Grundöl mit folgenden Daten ausgehen muß:

V.J.	Viskosität bei 99° (S.E.)
90	61,3
80	57,5
70	54,4
60	52,0
50	50,0

Die mit einer bestimmten Paratone-Menge zu erzielende Viskositätserhöhung bzw. V.J.-Verbesserung ist verschieden je nach der chemischen Struktur des Grundöls. Es mischt sich mit allen Ölen verschieden, und man muß daher erst durch eine Untersuchung im Laboratorium die für das vorliegende Öl zur Erreichung der gewünschten V.J.-Erhöhung erforderliche Paratone-Menge ermitteln. Einen Anhalt hierfür gibt das auf Seite 78

Nr. 50

befindliche Diagramm, das in folgender Weise gebraucht wird:

Soll ein Öl vom V.J. 50 auf V.J. 90 gebracht werden und sind die zugehörigen Anfangs- und End-Viskositäten gemäß Diagramm Nr. 49: 50 bzw. 63 S.E., so sind die erforderlichen Mindest- bzw. Höchstmengen Paratone gemäß vorliegendem Diagramm 4,8 bzw. 7,2 %. Es ist in diesem Diagramm anstelle einer einzelnen Linie ein breites Band gezogen, um so auf die Verschiedenheit der Paratone-Empfänglichkeit der verschiedenen Öltypen aufmerksam zu machen. Im allgemeinen kann man über die Empfänglichkeit der Öltypen für Paratone etwa das Folgende aussagen: Öle mit niedrigem Anfangs-V.J.-Wert besitzen eine größere Empfänglichkeit gegenüber Paratone d.h. der V.J.-Wert wird bei ihnen bei einer gegebenen Paratone-Menge stärker erhöht als bei Ölen mit höherem Anfangs-V.J.-Wert. Bei Ölen gleicher chemischer Zusammensetzung ist die Empfänglichkeit umso größer, je niedriger die Anfangs-Viskosität ist. Durch den Paratone-Zusatz werden aber nur die Viskositäts-Eigenschaften und das damit zusammenhängende Verhalten des Öles geändert. Die übrigen Eigenschaften des erhaltenen Öles sind aber die gleichen wie die des Grundöles. Will

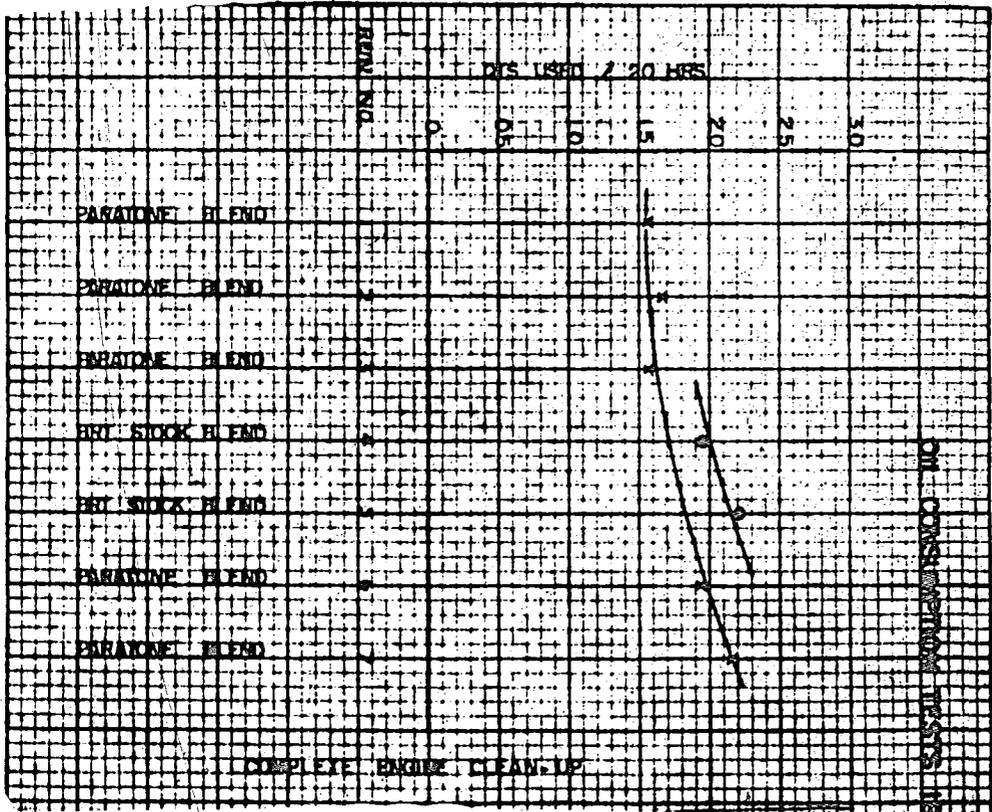
man also ein erstklassiges Motorenöl mit ausserordentlich hohem V.J.-Wert herstellen, so muß man als Grundöl ein solches Produkt wählen, das in Bezug auf den Flamm- und Stockpunkt und der chemischen Stabilität gegen Alterungseinflüsse sowie in Bezug auf seine thermische Widerstandsfähigkeit gegen Koksbildung in jeder Hinsicht bereits erstklassig ist. Umgekehrt wiederum kann man natürlich ein in Bezug auf die genannten Eigenschaften schlechtes Öl nicht durch Paratone-Zusatz verbessern. Die praktische Bedeutung des Paratone liegt also darin, daß man für die Herstellung von Motorölen Grundöle mit niedrigerer Viskosität verwenden kann als sonst zur Herstellung von Motorölen derselben Viskosität verwendet wurden bzw. man kann den Paratone-Zusatz an Stelle von "bright-stock" Zusatz verwenden. In der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften zweier Öle wiedergegeben, die aus dem gleichen Grundöl (A) einmal durch Zugabe von natürlichem Bright-stock (B) und zum anderen durch Zugabe von Paratone (C) erhalten worden waren.

Tabelle 51

	Öl A	Öl B	Öl C
spez. Gewicht	0,8756	0,8849	0,8767
Viskosität 38° c St	57	135	108
99° "	7,38	13,2	13,2
V.J.	97	100	122
Flammpunkt	227°C	232°C	221°C
Stockpunkt	- 6,7 C	- 3,9 C	- 28,7
Conradson Kokstest	0,03	0,73	0,03

Diese Daten zeigen einmal die Überlegenheit des Paratone-Zusatzes gegenüber dem Bright-stock-Zusatz, wenn man die V.J. Werte der beiden in ihrer Viskosität bei 99° gleichen Öle B und C, sowie die Koksteste miteinander vergleicht. Beide Öle wurden nur in einem Buick-Motor (Mc-dell 1936) gefahren und ihre Ölverbrauchswerte ermittelt. In den Versuchen

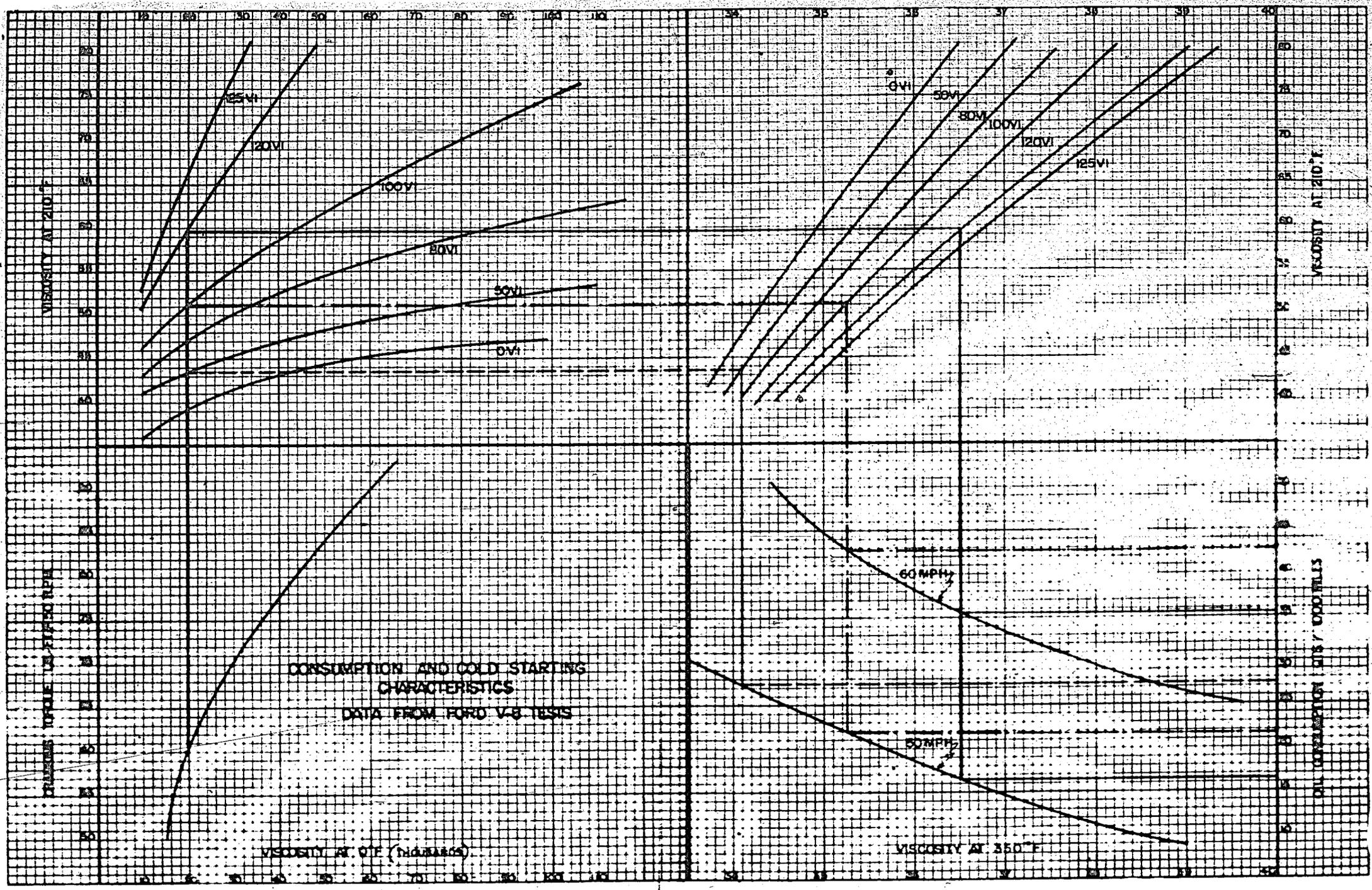
07677



OUT CONSTRUCTION TESTS IN

1/2 52

Versuchen 1, 2, 3, 6 und 7 wurde das Öl C. gefahren und in den Versuchen 4 und 5 das Öl B. Man erkennt aus dem auf Seite 81 befindlichen Diagramm ^{Nr. 52} sehr deutlich den höheren Ölverbrauch des mit brightstock-Zusatz hergestellten Öls B. Es ist also die Verbrauchs-Charakteristik eines Motoröles nicht allein aus der Viskosität bei 99° C zu ersehen - diese war bei beiden Ölen gleich - sondern dem V.J.Wert kommt eine besondere Bedeutung für den Ölverbrauch zu. Das Öl mit dem höheren V.J-Wert hat eben bei höherer Temperatur auch eine höhere Viskosität (siehe das auf Seite 83 befindliche Kurvenblatt) ^{Nr. 53} und diese höhere Viskosität gewährleistet dann weiter eine bessere Kolbenabdichtung. Infolgedessen wird einerseits weniger Öl in den Verbrennungsraum geschleudert und dort verbrannt, andererseits können weniger Verbrennungsgase durchgeblasen werden, wodurch wiederum die Verschlammung des Öls hintengehalten wird: Das auf Seite 83 befindliche Kurvenblatt ^{Nr. 53} läßt noch einmal deutlich den Zusammenhang zwischen Ölverbrauch und V.J-Wert erkennen. Drei Öle mit derselben Viskosität von 20 000 S.E. bei 0°F und den V.J.-Werten 50, 100 und 120 wurden in einem Ford V.8-Motor gefahren. Im unteren linken Viertel des Blattes ist die Viskosität bei 0°F = - 17,8°C eingetragen. Im oberen linken Viertel ist die Viskosität bei 210°F = 99°C für verschiedene V.J.-Werte abzulesen; im oberen rechten Viertel findet man die Viskosität bei 350°F = 177°C und im unteren rechten Viertel den Ölverbrauch in Quarts pro 1000 Meilen für jedes der drei Öle bei den Geschwindigkeiten von 50 bzw. 60 Meilen je Stunde. Man erkennt deutlich, daß der Ölverbrauch mit steigendem V.J.-Wert und bei geringerer Geschwindigkeit abnimmt.



C 3. Mittel zur Verbesserung der Schmierfähigkeit.

Bisher wurde nur die Bedeutung der Viskosität für die Schmierung untersucht. Sie ist aber nicht allein bestimmend. Schon 1908 hat C.V. Boys darauf hingewiesen, daß ausser der Viskosität auch die Schlüpfrigkeit (oiliness, onctuosité) des Öles wichtig sei. Was damit gemeint ist, hat W.H.Herschel ¹⁾ wie folgt definiert: "Wenn zwei Öle die gleiche Viskosität bei der gleichen Temperatur haben und ihre Filme verschiedene Reibungskoeffizienten ergeben, obgleich sie unter gleichen Bedingungen geprüft sind, so wird dasjenige Öl, welches den niederen Reibungskoeffizienten ergibt, als am meisten "ölig" bezeichnet.". Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, zeigten Fette und fette Öle "öligere" Eigenschaften als Mineralöle. Die Praxis hatte schon lange vorher die Erfahrung gemacht, daß durch einen Zusatz von pflanzlichen bzw. tierischen fetten Ölen zu KW-Schmierölen die Schmierwirkung der letzteren verbessert wird. Im Jahre 1919 wird von Wells u. Southcombe zum ersten Male bewußt ein Verfahren zur Verbesserung der "Oiliness" von Mineralölen zum Patent ²⁾ angemeldet. Das Verfahren, der sogenannte "Germ-Prozeß", war im Kriege in England entwickelt worden, das Patent durfte aber erst nach Kriegsende veröffentlicht werden. Die Germ-Öle hatten im Kriege zur Schmierung von Schiffsmaschinenlager, ferner in Dieselmotoren, Turbinen und bei der Eisenbahn Verwendung gefunden. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß durch Zugabe kleiner Mengen von Fettsäuren zu Mineralölen eine Erniedrigung der Reibungskoeffizienten der Öle eintritt, die von gleicher Größenordnung ist, wie sie bei viel grösseren Zusätzen von Fettsäureglyceriden erzielt wird. Diese Beobachtung fand ihre Bestätigung durch die Befunde von Hardy ³⁾, der feststellte, daß freie Fettsäuren den statischen Reibungs-

1) Jour. Soc. Arch. Eng. 10, S. 31.

2) DRP. 319311 Journ. Soc. Chem. Ind. 39, T. 51-60, 1920.

3) Philosophical Magazine 40, 201, 1920.

koeffizienten stärker herabsetzen als die entsprechenden Ester. Auf Grund der Arbeiten von Langmuir¹⁾, Trillat²⁾ und anderer Forscher³⁾ wurde die Schmierfähigkeit eines Öles durch die sich an der Grenzfläche Metall-Öl betätigenden Anziehungskräfte erklärt. Zahlreich sind die Patente, die auf Grund dieser Anschauungen durch Zugabe von Stoffen mit polaren Gruppen im Molekül die "Oiliness" der Schmieröle zu verbessern suchten. Ja man ging sogar so weit, daß man durch vorsichtige Oxydation des KW-Öles die Oiliness-Verbesserer im Schmieröl selbst herzustellen suchte⁴⁾. Der praktische Erfolg aller dieser Bemühungen ist nur ein sehr bescheidener gewesen. Man vergaß hierbei zweierlei: Erstens, ist es für die Adsorption nicht nur notwendig, daß in dem Molekül eine polare Gruppe vorhanden ist, sondern es ist zweitens auch erforderlich, daß diese Gruppe an einer solchen Stelle in dem Molekül sitzt, daß sie die Metalloberfläche genügend dicht erreichen kann. Das ist am besten in der geradkettigen aliphatischen Fettsäure mit endständiger Carbonylgruppe verwirklicht, wie sie von Wells und Southcombe in ihrem sogenannten "Germ-oil"⁵⁾ angewandt wird. Die Wirkung dieser Öle kommt nur zur Geltung in der Nähe des Gebietes, wo halbflüssige Reibung auftreten kann, also bei hochbelasteten Lagern über 120 kg/cm^2 mit geringer Umdrehungsgeschwindigkeit, unter 200 Umdrehungen pro Minute. Untersucht man nun ein KW-Öl und ein fettes Öl von gleicher Viskosität bei einer bestimmten Temperatur unter verschiedenen Drucken, so erhält man den, ^{in der} auf der nächsten Seite wiedergegebenen Abbildung, gezeigten Verlauf der Reibungswerte in Abhängigkeit

Nr. 54

- 1) Am.Chem.Soc. 38, 2221/95 (1916) u. 39, 1848-1906 (1917).
- 2) Metallwirtschaft 1928, S. 101
- 3) H. Schmaltz: Techn. Oberflächekunde, S. 200 u. f. (Springer 1936)
- 4) King: Proc. Roy. Soc. A 139, 447 (1933), Redgrave: Jour. Inst. Petr. Techn. 21, 612 (1935)
- 5) wird in Amerika von der Marland Refining Co. in den Handel gebracht

07682

No. 54

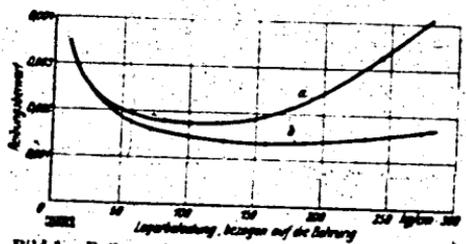


Bild 1. Reibungskoeffizienten eines Lagers bei verschiedenen Belastungen für zwei Öle mit gleicher Zähigkeit bei Atmosphärendruck und bei derselben Temperatur.

a Pennsylvanisches Öl b Specköl

von der Belastung. Der Verlauf dieser beiden von L.J. Bradford u.C.H. Vandergrift ¹⁾ ermittelten Kurven lehrt das Folgende: Bei normaler ^{Pres-} _{sung} haben die beiden Öle den gleichen Reibungskoeffizienten. Mit steigender ^{Pres-} _{sung} differieren ihre Reibungswerte und zwar umso stärker, je höher der Druck steigt. Stets hat das fette Öl den niedrigeren Reibungskoeffizienten. Nach der Oiliness-Definition von W.H. Herschel müßte man sagen: also ist das fette Öl schlüpfriger (öliger). Tatsächlich ist aber diese Verminderung des Reibungskoeffizienten nur ein ^{Pres-} _{sung}effekt, dessen Ursache die Verfasser in der verschiedenen Beeinflussung des Viskositätsverhältnisses der Öle durch den Druck sehen.

Die ersten Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der Viskosität flüssiger Stoffe wurden von Cohn, Hauser, Roentgen, Sachs, Tammann und Warburg am Wasser und an anderen dünnflüssigen Stoffen ausgeführt. Bei Schmierölen wurden derartige Untersuchungen zuerst 1916 von M.D. Hersey ²⁾ durchgeführt und dann in England von Heyde ³⁾ und in Deutschland von Kiesskalt ⁴⁾ fortgesetzt. Hersey zeigte, daß mit steigendem Druck die Viskosität der Öle stetig zunimmt bis zu einem bestimmten Punkt, dem sogenannten Verfestigungsdruck, wo die Viskosität sprunghaft ansteigt, das Öl also plastisch wird. Gleichzeitig wird auch das Temperatur-Viskositäts-Verhalten ⁵⁾ der Öle verschlechtert. Die auf der nächsten Seite befindliche Tabelle ^{55 6)} und das nebenstehende Kurvenblatt ^{56 7)} zeigen die Wirkung des Druckes auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten

1) Gen. Discussion on Lubrication and Lubricants (G.D.L.L.)
Inst. Mech. Eng. London 1937, Heft 1, S. 29.

2) Journ. Washington Academy of Sciences, Vol. VI, 15, 525 (1916)

3) Proc. Roy. Soc. London A 97, 1920

4) V.D.I. Forschungsarbeiten Nr. 291.

5) Mech. Eng. 50, 221 (1928)

6) Jour. f. applied. Physics 8, 367-72 (1937)

7) G.D.L.L. Inst. Mech. Eng. London 1937, Heft 1, S. 24.

Tabelle 55

Druck kg/cm ²	Temp. °C	V i s k o s i t ä t			
		P	O	C	C-Pa
1.	37,8	83	94	114	-
	54,4	41	43	42	42
	99,0	7	10	13	10
1000	37,8°	654	1060	2200	-
	54,4	249	318	692	410
	99,0	36	50	55	49
2000	-	-	-	-	-
	54,4	1030	1500	4540	2769
	99,0	103	154	260	144

P = Pennsylvanisches Schmieröl
 O = Oklahoma
 C = California
 C-Pa = " " + 10% Paratone

GROUP I. JOURNAL AND THRUST BEARINGS

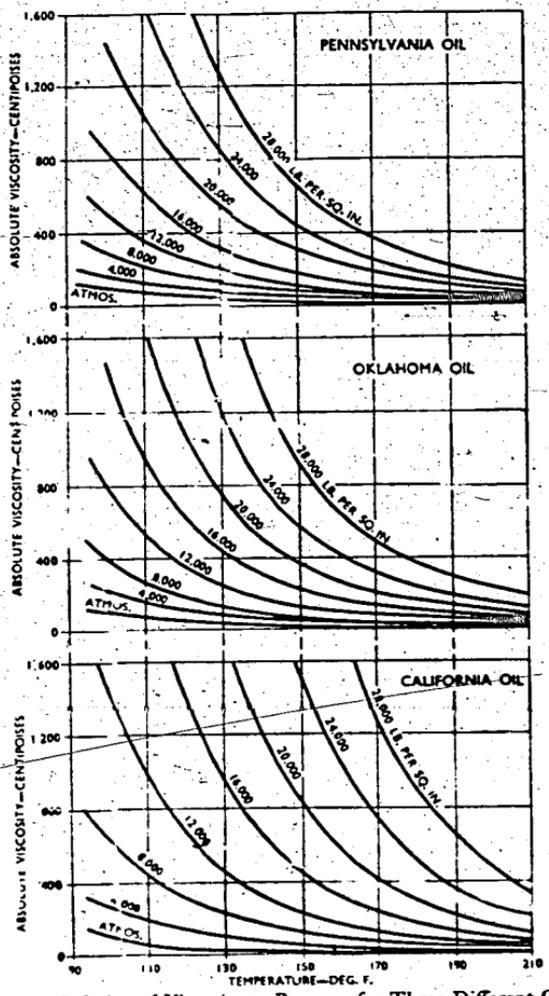


Fig. 1. Relation of Viscosity to Pressure for Three Different Oils

verschiedener KW-Öle. Bei dem pennsylvanischen Öl ist der Einfluß des Druckes am geringsten, bei dem kalifornischen Öl ist er am größten. Bei ersterem bewirkt die Druckerhöhung auf 2000 kg/cm^2 eine Erhöhung der Viskosität bei 54°C um den 25-fachen, beim kalifornischen Öl um den 100-fachen Betrag des Anfangswertes. Der Verlauf der nebenstehenden Kurven zeigt ferner, daß mit steigendem Druck auch das Viskositäts-Temperatur-Verhalten geändert wird, und zwar so, daß es mit steigendem Druck immer schlechter wird. Auch hierbei zeigen die verschiedenen Öle graduelle Unterschiede. Die Viskositäts-Druckabhängigkeit ist also ebenso wie die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit eine Funktion der Molekül-Struktur. Allgemein zeigen zyklische KW-Öle eine stärkere Viskositäts-Druck-Abhängigkeit als paraffinische KW-Öle. Interessant ist ferner, daß die starke Druck-Abhängigkeit der Viskosität des kalifornischen Öles durch den Zusatz von 10% Paratone sehr vermindert wird. Von Kießhalt wurde gezeigt, daß die relative Druckzähigkeit-K durch die Exponentialfunktion $K = a^p$ dargestellt werden kann. Hierin bedeutet p den Überdruck und a ist ein dem Öl eigentümlicher Materialwert, der mit steigender Temperatur abnimmt und bei fetten Ölen niedrigere Werte aufweist als bei KW-Ölen. Diese Viskositäts-Druck-Abhängigkeit ist bei normaler flüssiger Schmierung bedeutungslos. Sie ist nur wichtig im Zustand der Grenzschmierung, wenn sich Zapfen und Lager stark nähern, oder z.B. beim An- und Auslaufen, bei zu geringer Schmierölmenge oder zu dünnem Schmieröl und bei der Getriebeschmierung. In Gebiet der Grenzschmierung steigt in der Gegend der größten Annäherung der beiden Metalloberflächen der Flüssigkeitsdruck auf ein Vielfaches der Lagerbelastung. Dadurch wird die Viskosität erhöht und damit der Schmierfilm wieder tragfähiger. Dann wirkt der durch die Temperaturerhöhung verursachte Viskositätsabfall entgegen. Es ist daher von einem höchstwertigen Schmierer nicht nur ein hoher V.I.-Wert zu fordern, sondern das Öl muß auch eine große Druckzähigkeit bei hoher Temperatur aufweisen. Stark zunehmende Druckzähigkeit im Gebiet der höheren Temperatur schützt also vor

dem Heißlaufen der Lager. Man betrachte nun noch einmal die Werte der Tabelle auf Seite 88. Obwohl das Californische Öl bei normalem Druck eine ungünstigere Viskositäts-Temperatur-Kurve als das pennsylvanische Öl aufweist ist sein Viskositäts-Temperatur-Verhalten infolge seiner grossen Viskositäts-Druck-Abhängigkeit bei hohen Drucken günstiger als das des pennsylvanischen Öles. Es ist also z.B. für die Herstellung von Getriebe-Ölen dem pennsylvanischen Öl vorzuziehen.

Aber über diese Bedeutung der Viskositäts-Druck- und Temperatur-Abhängigkeiten für die Schmierung darf man auch den Einfluß der chemischen Adsorptionskräfte nicht vergessen. Diese suchte man durch Zugabe von bestimmten Stoffen zu verstärken. Bei der Entwicklung derartiger Hochdruck-Schmiermittel-Zusatzstoffe zeigten drei Elemente: Schwefel, Chlor und Blei besonders günstige Wirkungen. Die Erkenntnis, daß geschwefelte Mineralöle besonders druckfest sind, stammt von H.C. Mougay¹⁾ u. Almen. Man unterscheidet zwei Arten geschwefelter Produkte: einmal solche mit "aktivem" Schwefel, das ist eine Schwefelverbindung, die auf Kupfer korrodierend wirkt, und zum andern "inaktive" Schwefelverbindungen, welche Kupfer nicht angreifen, wohl aber sehr druckfest sind. Chlor wird in Form von chlorierten aliphatischen Fettsäuren angewendet z.B. α -Dichlorstearinsäuremethylester²⁾ und von chloriertem Diphenyl- und Diphenylenoxyden, sowie zahlreiche anderer chlorierter aliphatischer und aromatischer Verbindungen³⁾. Auch werden Mischungen von

1) Nat. Petrol. News 1931 Nr. 45 S. 47

2) "Lubrisol" der Dow- and Continental Oil Co.

3) B.H. Lincoln, Byrkat u. Steurer, Ind. Eng. Chem. 28, 1191 (1936) und Refiner Gasoline Manufacturer 14, 523 (1935)

S- und Cl-Verbindungen benutzt. 1) Blei in Form von Pb-Salzen aliphatischer Fettsäuren, z.B. Bleiöleat, ist ein sehr wirksamer Zusatzstoff 2), besonders, wenn gleichzeitig noch S-Verbindungen 3) zugegen sind. Derartige Schmiermittel sollen für Hypoid-Getriebe z.Zt. am besten geeignet sein. Ein Nachteil dieser Bleiseifen ist ihre mangelhafte Haltbarkeit. Sie scheiden beim Gebrauch sehr leicht Bleiniederschläge aus. Aber auch die Lebensdauer der Chlor- und Schwefel-haltigen Produkte ist vorläufig noch nicht ausreichend genug. Sie sind im besonderen nicht genügend hitzebeständig. Ferner beeinträchtigen sie oft die Oxydationsbeständigkeit der angewandten Mineralöle. Man muß weiter, wie J.L. van der Minne 4) gezeigt hat, die Druckschmiermittel nach ihrem Verwendungsbereich in zwei Gruppen einteilen:

1) Die eigentlichen "Extreme-Pressure" = EP-Schmiermittel, die ihre Fähigkeiten nur im Gebiet sehr hoher Drucke und hoher Gleitgeschwindigkeiten voll entfalten. Sie wirken wahrscheinlich dadurch, daß sie unter obigen Arbeitsbedingungen infolge der dabei auftretenden großen Wärme-Erzeugung eine chemische Reaktion mit den Metallen der aufeinander wirkenden Oberflächen eingehen. Die dabei gebildeten Reaktionsprodukte verhindern dann das Zusammenschweißen der sich bewegenden Teile. Die unter diesen Bedingungen "chemischer Schmierung" eintretende Abnutzung braucht, wie die Erfahrung gezeigt hat, durchaus nicht ^{immer} ~~anor-~~mal hoch zu sein.

1) F.P. 776 960.

2) W.F. Pauk, Schweizer Arch. angew. Wiss. Technik 3, 73 (1937); A.P. 1729823; 1781167; S.A.C. Journ. 28, 50 (1931) Edwards.

3) A.P. 1957259.

4) G.D.L.L. London 1937 IV, S. 207

2) Die eigentlichen "Oiliness"-Schmiermittel, die im Gebiet mittlerer Drucke unter 1800 kg/cm^2 und geringer Gleitgeschwindigkeiten wirksam sind. Ihre Wirkung beruht auf der Betätigung der Adsorptionskräfte von vorzugsweise polaren Verbindungen an den sich bewegenden Oberflächen.

Die beiden auf der nächsten Seite befindlichen Kurvenbilder⁵⁷ 1) a und b sollen dieses unterschiedliche Verhalten der beiden genannten Druckschmiermittelarten noch weiter verdeutlichen. Es wurden die folgenden Öle für die Untersuchungen angewandt:

- Schmiermittel enthaltend Schwefel (2)
- " " Kupfer (3)
- " " Sulfochlorid (4)
- " " Bleiseife u. Schwefel (5)
- " " Dope²⁾- Suspension (6)
- " " Olivenöl (7)
- Mineral-Schmieröl 480 c St bis 50° (8)

Das Bild (a) gibt die an der Timken-Test-Vorrichtung erhaltenen Resultate wieder. Der OK-Wert gibt den Druck an, bei dem ein Fressen des angewandten Stahlblockes zu beginnen droht. Dargestellt ist die Abhängigkeit dieses OK-Wertes von der Drehzahl. Man erkennt, daß das typische Hypoid-Getriebe-Schmiermittel (5) am besten bei sehr hohen Drehzahlen wirkt, während bei niederen Geschwindigkeiten z.B. das Olivenöl (7) besser ist.

Das Bild b zeigt die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Temperatur. Das Olivenöl (7) zeigt eine starke Erhöhung des Reibungskoeffizienten bei Temperaturen oberhalb von 150° . Hier hört seine Schmierwirkung (Oiliness) auf. Andererseits beginnt das Hochdruckschmiermittel (4) erst bei 150° seine Wirksamkeit voll zu entfalten.

Ein Druckschmiermittel,

1) G.D.L.L. London 1937, IV, S. 207

2) "Dope" ist eine unlösliche organische Verbindung von geringer chemischer Aktivität. Chem. Konstitution unbekannt.

07690

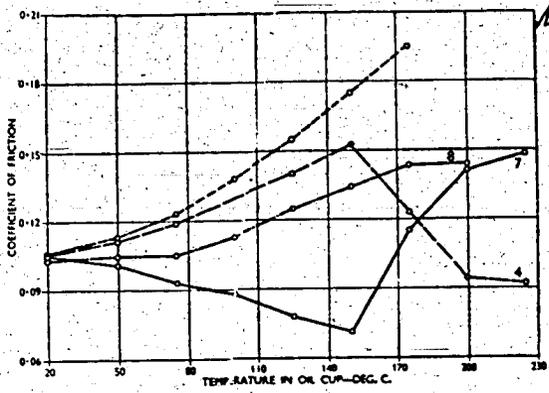


Fig. 7. Relation between Coefficient of Friction and Temperature on the Four-Ball Top

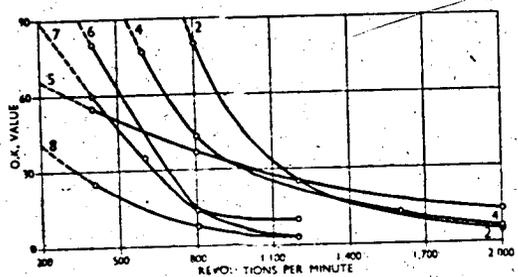


Fig. 6. Relation between Speed of Rotation and "O.K. Value" of the Timken Tester

Nr. 58

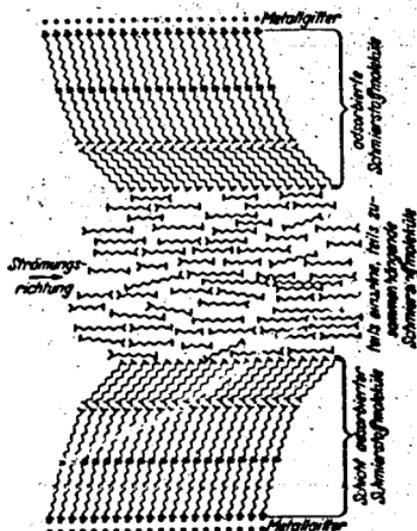


Abb. 207/1. Mutmaßliche Anordnung des Schmierstoffs zwischen zwei Metallflächen bei Bewegung. (Der mittlere strömende Teil ist im allgemeinen mehrere Größenordnungen ausgedehnter als die beiden äußeren Teile.) (Die mit $-$ gezeichneten Enden der sackförmigen Moleküle sind die aktiven, die mit $+$ gezeichneten die neutralen Enden.)

welches allen Anforderungen genügt, ist bis heute noch nicht aufgefunden worden. Es wird hier noch weiterer Forschungsarbeit bedürfen, die dadurch erschwert wird, daß außerdem bisher besprochenen Einwirkungen der Temperatur-Druck- und Geschwindigkeits-Bedingungen noch einige andere Erscheinungen zu berücksichtigen sind.

Von Kyropoulos ¹⁾ wurde festgestellt, daß die innere Reibung eines Öles von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der das Öl im Lager bewegt wird. Es findet eine Strömungsorientierung der Schmieröl-Moleküle statt, die je nach der räumlichen Struktur der Moleküle eine Verminderung der Viskosität bis zu 15 % des ursprünglichen Öles hervorrufen kann, dadurch, daß die Moleküle sich mit ihrer Längsachse parallel zur Strömungsrichtung orientieren. Dieser sogenannte Kyropoulos-Effekt kreuzt sich mit dem ^{an} Metall-Grenzfläche durch die Betätigung von Adsorptionskräften hervorgerufene Orientierungseffekt, wie es das nebenstehende Schaubild ⁵⁸ 2) zeigt. Der letztere wurde von V. Vieweg ³⁾ durch die Tatsache meßbar gemacht, daß eine an Lagerschale und Wellenzapfen angelegte Wechselstromspannung durch die auf der Metalloberfläche adsorbierte und ausgerichtete Ölschicht gleichgerichtet wird. Dieser elektrische Gleichrichtereffekt nimmt ab mit zunehmender Drehzahl, also mit zunehmender hydrodynamischer Strömung und zwar um so schneller, je weniger aktive Kräfte die Moleküle betätigen. Die Stärke dieser aktiven Kräfte kann durch die bei der Adsorption an der Metallfläche frei werdende Wärmemenge gemessen werden. Derartige Messungen haben Bachmann u. Brieger ⁴⁾, sowie Büche ⁵⁾ durchgeführt.

1) Forschung Ing.-Wesen Bd. 3, S. 287 (1932)

2) G. Schmaltz: Techn. Oberflächenkunde S. 207

3) Arch. f. Eisenhüttenwesen 2, S. 805 (1929)

Öl u. Kohle 2, 493 (1934)

4) Kolloid-Ztschr. 36, Erg. B. 1926, S. 142 u. 39, 334.

5) Petroleum 27, 587 (1931)

Bei der Untersuchung dieser Kräfte, welche die Stabilität des primären Schmierfilmes bedingen, sind nicht nur die Anziehungskräfte zu untersuchen, welche von den Schmierölmolekülen betätigt werden, sondern auch die Adsorptionskräfte, welche von der Metalloberfläche ausgehen. Ein und dasselbe Öl zeigt bei verschiedenen Lagermetallen unter gleichen Prüfbedingungen verschiedene Schmierfähigkeiten ¹⁾. Cadmium-Metall und -Legierungen zeigen besonders günstige Schmiereigenschaften. Sehr wichtig sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungen über die Oberflächenbeschaffenheit der Lagermetallflächen. Es sei hier an die zuerst von Beilby ²⁾ gemachte Beobachtung erinnert, daß die Oberfläche polierter Metalle amorph sei, d.h. ungeordnete Atome enthalten. Wenn auch diese amorphe Struktur der sogenannten "Beilby-Schicht" noch nicht ganz sicher gestellt ist ³⁾, so steht zumindest fest ⁴⁾, daß die alleroberste Schicht die Beilby-Schicht, eine ausgesprochen andere Struktur hat als ein gewöhnliches kristallinisches Haufwerk. Sie ist im allgemeinen zäher und härter als der kristallinische Zustand. Bedeutungsvoll sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungsergebnisse von Finck ⁵⁾, der mittels Elektronenbeugungsmessungen zeigte, daß beim Einlaufen ⁶⁾ von Flugmotoren - Zylindern eine derartige Beilby-Schicht gebildet wird. Finck zeigte weiter, daß durch Graphitzusatz zum Schmieröl die Ausbildung einer solchen Schicht gefördert wird. Vielleicht ist auch die Tatsache, daß Gußeisen

1) W.F.Parisch u.L.Cammen, Oil Gas Journ.v.7.2.35 S.29.
J.S.Philps, Oil Gas-Journ.v.7.9.33, S.10.
Th.Ranaw, Petrol.1937, Nr.36.

2) Aggregation and flow of solids London 1921; Nature 137,516 (1936)

3) Trans.Faraday Soc.31/9a 1102 (1935)

4) G.Schmaltz, Techn.Oberflächenkunde, S.22 u.160.

5) Vortrag R.Fye Lilienthal Ges.1937.
G.D.L.L.London 1937.

6) Von der D.A.P.G.wird heute ein sogenanntes Einlauföl in den Handel gebracht. Dieses ist ein mit einem Fettsäure-isopropylester versetztes Mineralöl.

die Fähigkeit hat, seine eigene Lauffläche beim Einlaufen selbst herzustellen, auf die Wirkung des im Gußeisen eingebetteten Graphits zurückzuführen. Die praktische Bedeutung des Graphitzusatzes zum Schmieröl ist heute noch umstritten.¹⁾ Feinheit und Reinheit des angewandten Graphits sind von großer Bedeutung. Einwandfreie, exakte Versuche über den Wert der Graphitschmierung für Auto- und Flugmotoren stehen noch aus.

Zusammenfassend darf man mit R. Pye²⁾ sagen: "Das Problem der schlüpfrigen Oberfläche, ihre Ausbildung und Aufrechterhaltung unter den außerordentlich schwierigen Betriebsbedingungen des modernen Flugmotors beherrscht seine Konstruktion und wird zum Hauptbegrenzungsfaktor in der Motorenentwicklung werden."

1) Karpus Petrol. 25, 375 (1929); Kadmer Petrol. 28, Nr. 2; Higenbotham, G.D.L.L. II. S. 89; Petrol. 34 Nr. 6 (1938)

2) Journ. Roy. Acron. Soc. 1936, S. 754

G. 4. Mittel zur Beeinflussung des Oxydations-Verhaltens der Schmieröle.

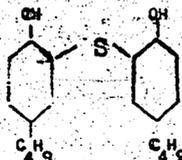
Die chemische Stabilität des Schmieröls während des Gebrauchs in Verbrennungs-Kraftmaschinen mit Umlaufschmierung wird ständig gefährdet durch oxydative Einwirkungen, die teils direkt von Luftsauerstoff herrühren, teils aber auch von den Verbrennungsabgasen bzw. von Verbrennungsresten der Treibstoffe bewirkt werden. In diesem Zusammenhang sei auch hingewiesen auf das zuerst von Eggerton u. Ubbelohde¹⁾ nachgewiesene Auftreten von Stickoxyd bzw. Stickstoffdioxyd in den Verbrennungsabgasen beim Klopfen des Motors. Beim klopfend arbeitenden Motor ist also das Schmieröl besonders gefährdet. Man hat daher hauptsächlich in den letzten 10 Jahren sehr eifrig geforscht nach Substanzen, welche hindernd bzw. verzögernd auf diese Oxydationsvorgänge einwirken. Der Gedanke, Schmieröle durch Zugabe bestimmter Stoffe oxydationsbeständig zu machen, ist sehr alt. Schon 1872 hat Baird²⁾ versucht, durch Zugabe von Schwefel bzw. Behandlung von Schmierölen mit Schwefel oxydationsbeständige Öle herzustellen. Doch wurde dieser Gedanke zunächst nicht weiter verfolgt. Erst durch die Arbeiten von Moureau u. Dufraisse³⁾ über die oxydationshemmende Wirkung von Hydrochinon auf Acrolein wurden die Arbeiten zur Aufsuchung von Schmieröl-Antioxydationsmitteln wieder angeregt.

1) Philos. Trans. Roy. Soc. A. 234, 433-521 (1935)

2) E.P. 1516 (1872)

3) E.P. 181365

Haslam u. Froelich ¹⁾ sowie Mead u. Mitarbeiter ¹⁾ waren nun die ersten, die sich eingehender mit diesem Problem befaßten. Ihnen folgen dann unzählige Arbeiten und Patente ²⁾. Man hat zahllose Stoffe auf ihr antioxygenes Verhalten gegenüber den KW-Schmierölen untersucht, unter ihnen ist das Di-ter. Butyl-Phenolsulfid



die bisher wirkungsvollste Substanz ³⁾. Sie wird in Deutschland von der I.G. Farbenindustrie hergestellt und als Oxydationsverhinderer BS in den Handel gebracht. Doch mit der Herstellung dieses Produktes dürfte die Entwicklung dieses Gebietes noch nicht abgeschlossen sein, denn die Anforderungen, welche an einen Oxydationsverhinderer für Auto- und Flugmotorenöle gestellt werden, sind sehr groß und vielseitig. Einmal soll er die Ölalterung selber verzögern bzw. ganz verhindern. Er soll ferner in der Lage sein, die positiv katalytische Wirkung mancher im Motor vorhandener Metalle aufzuheben und endlich soll er selber nicht korrodierend wirken und darf auch die Wirkung anderer Schmierölzusatzstoffe, wie VJ-Verbesserer, Stockpunktserniedriger und Oilness-Zusatzstoffen nicht ungünstig beeinflussen.

Nicht immer benötigt man bei der Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen Oxydationsverzögerer. Bei der Gemischschmierung der Zweitaktmotore sind entgegengesätzlich wirkende Zusatzstoffe erforderlich. Hier benötigt man Oxydationsbeschleuniger, die bewirken, daß die dem Treibstoff beigemischten Schmierölmoleküle restlos verbrennen, so daß ^{jedlicher} Koksansatz

1) Ind. Eng. Chem. 19, 292 u. 1240 (1927)

2) Zusammenstellung aller bis 1936 erschienenen Patente in Nat. Petrol. News, 29, Nr. 6 (1937), S. 67-70.

3) E. P. 425569.

am Kolben, in den Kolbenringnuten, an der Zylinderwandung, in den Schlitzen und im Abgaskanal ^{wird,} vermieden. Derartig wirkende Substanzen sind z.B. organische Aminverbindungen, wie z.B. Anilin, $C_6H_5NH_2$, Anilidoäthanthiol, $C_6H_5N\overset{H}{\text{---}}CH_2CH_2.SH$, Dodecylamin $C_{12}H_{25}.NH_2$ u.a. mehr. Die Wirkung derartiger Zusätze ist aus der nachstehenden Tabelle Nr. 59 zu ersehen:

Tabelle 59

			Laufzeit in Std.
Synthetisches Schmieröl	ohne Zusatz		29
"	"	+ 0,2% Butylphenolsulfid (BS)	25
"	"	+ 0,2% BS + 0,1% Dodecylamin	80
"	"	+ 0,1% Dodecylamin	112
Gargoyle Arctic	ohne Zusatz		29
"	"	+ 0,1% Dodecylamin	56 1/2

Die Versuche wurden durchgeführt mit einem DKW - Zweitakt - Motor mit folgenden Daten 1):

Hub und Bohrung	je 50 mm
Hubraum	98 cm ³
Drehzahl	3000 U/Min.
Leistung	2 PS
Verdichtung	1 : 5

Man erkennt aus der obigen Tabelle, daß hier bei der Gemisch-Schmierung 2) der Oxydationsverhinderer BS schädlich wirkt, und weiter er-

1) Ber. Nr. 322 des Prüfstandes der I.G. Farbenindustrie, Werk Oppau.

2) Angewandt wurde ein Gemisch aus 20 Tl. Kraftstoff u. 1 Tl. Öl.

kennnt man deutlich die günstige Wirkung des Zusatzes der Aminoverbindung sowohl beim synthetischen Äthylenschmieröl, wie auch beim natürlichen Mineral-Schmieröl.

C 5. Starrschmieren, Schmierfette oder konsistente Fette. 1)

Diese sind kolloidale Systeme von Na, Ca, Mg, Al oder Pb-Seifen der Fett-, Harz-, Montan- oder Naphtensäuren einerseits und der Mineralöle andererseits, die bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei höherer flüssig sind. Je nach ihrem Verwendungszweck werden sie von weicher vaselineartiger bis zu harter asphaltartiger Konsistenz hergestellt. Man wendet sie als Ersatz für Schmieröle überall dort an, wo z.B. eine Ölschmierung aus technischen Gründen untunlich erscheint, weil das Öl fortfließen würde, wie bei schwer zugänglichen oder offenen Lagern, Kamm- und Zahnrädern. Auch zum Schmieren von Wagenachsen, ferner an Walzenstrassen, für Dampfahnschmierung, in stark belasteten Lagern von Rollrutschen und Kollermühlen, in staubentwickelnden Industrien, wie bei keramischen oder holzverarbeitenden, und bei landwirtschaftlichen Maschinen finden Starrschmieren Anwendung. Besonders hochwertige Produkte werden vor allen auch zum Schmieren von Wälzlagern von Eisenbahnwagen oder rasch laufenden Elektromotoren benutzt. Schmierfette sollen nicht nur schmieren, sondern sollen auch gleichzeitig durch ihre Starrheit einen Schutzwall bilden gegen das Eindringen von Fremdkörpern in das Lager.

An Zusätzen und Beschwerungsmitteln finden sich in den konsistenten Fetten bisweilen Talkum, Gips oder Schwerspat, die als

1) Literatur:

Holde: Kohlenwasserstofföle u. Fette, 7. Auflg. Berlin 1933.
Winter: Schmiermittelanwendung, 7. Auflg. Hannover 1928.

schädlich unbedingt abzulehnen sind. Hingegen ist ein Zusatz von Graphit, der ja selber schmierend wirkt, durchaus unbedenklich, oft sogar erwünscht. Als Rohstoffe für die Seifenkomponente dienen tierische und pflanzliche Fette aller Art, wie Pferdefett, Talg, Waltran, Knochenfett, Schmalz, Rüböl, Rohtranöl, Sojabohnenöl, Rizinusöl, auch die freien Fettsäuren, wie Stearin- oder Palmitinsäure, Olein, Tranfettsäure, Harzsäuren, rohes oder oxydierend gebleichtes Montanwachs, von denen besonders das letztere hochwertige Schmierfette von großer Geschmeidigkeit und hohem Tropfpunkt liefert (DRP. 567 350); auch synthetische Fettsäuren können benutzt werden.

Als Mineralölkomponente sind, je nach dem Verwendungszweck der Fette, alle nicht zu leichten bzw. zu schweren Öle geeignet. Für empfindliche Maschinenteile werden gut ausgeraffinierte Produkte gewählt.

Die Fette enthalten zwischen 5 und 30% Seife, die leichtesten lassen sich spritzen, die schwersten sind hart und liegen - bei Natronfetten - mit ihrem Tropfpunkt in der Nähe von 200°.

Bei der Herstellung von Schmierfetten auf Aluminium- bzw. Blei-Seifen-Basis, die besonders in Amerika ausgeübt wird, muß man die fertigen Seifen zunächst erzeugen, da eine Umsetzung der tierischen bzw. pflanzlichen Fette mit Aluminium oder Bleioxyden nicht oder nur sehr schwierig zu den gewünschten Seifen führt.

Schmierfette auf Basis von Aluminium- und Bleiseifen sind sehr wasserunempfindlich, und es sollen vor allem die Alufette hohe Drücke ertragen können, besonders wenn ihnen noch Schwefel oder reaktionsfähige Schwefel- oder Chlorverbindungen zugesetzt sind (vgl.

z.B. Standard Oil Development Co. F.P. 779 896, H.C. Meugey & J.O. Almen, Nat. Petr. News 1931, Nr. 45,47)

Andererseits scheint die Frage, ob solche Schmiermittel nicht korrodierend wirken bzw. ihre Alterungsbeständigkeit herabgesetzt ist, noch sehr umstritten zu sein (z.B. Referat Nat. Petr. New 1937, Nr. 16, S. 34; Graf Soden, Automobiltechn. Ztschr. 1934, Nr. 19).

Kadner steht auf dem Standpunkt (Petr. 1935, Nr. 28, Beilage Motorenbetrieb und Motorenschmierung, S. 5), daß das Verfahren der I.G. Farbenindustrie A.G. gemäß DRP 574 753, nach dem polymerisiertes Isobutylen bzw. Polystyrol, Kautschuk oder Hydrokautschuk den Schmierfetten zur Erhöhung der Viskosität zugesetzt werden soll, geeignetere Produkte liefert.

Einzelne Sorten und deren Eigenschaften.

Maschinenfette (Stauferfett) enthalten zwischen 11 bis 15% Kalkseifen, in einzelnen Fällen bis 20%. Der Tropfpunkt liegen zwischen 50° und 50° , bei den besten Sorten bis 100° . Gewöhnlich werden die Stauferfette mit Anilinfarben gelb gefärbt, damit die Reinigung des Lagers durch Herausdrücken frischen Fettes gut erkannt werden kann. Für die Beurteilung der Qualität ist diese Färbung belanglos. Die Maschinenfette werden an allen Maschinen dort verwendet, wo Ölschmierung nicht möglich ist.

Getriebefette sind auf Kalk- oder Natronseifen- oder Gemischen dieser aufgebaut. Sie werden an Rollen- oder Kugellagern in Kraftfahrzeugen, in Getriebe und an vielen anderen Stellen verwendet. Der Tropfpunkt liegt zwischen 85° und 120° . Die Anforderungen, die das Heereswaffenamt an solche Fette stellt, sind zusammengestellt in der Vortragsfolge der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des V.D.Ch. vom 19. März 1937, S. 14 (K.O. Müller: Welche Anforderungen sind an Abschmierfette für Kraftfahrzeuge zu stellen?) Für die Getriebefette ist ferner wichtig ihr Verhalten in der Kälte. In der auf S. 9 beschriebenen Kälteapparatur werden verschiedene Getriebeöle des Handels auf ihr Verhalten in der Kälte untersucht. Das nebenstehende Kurvenblatt^{Nr. 60} gibt die erhaltenen Versuchsergebnisse wieder.

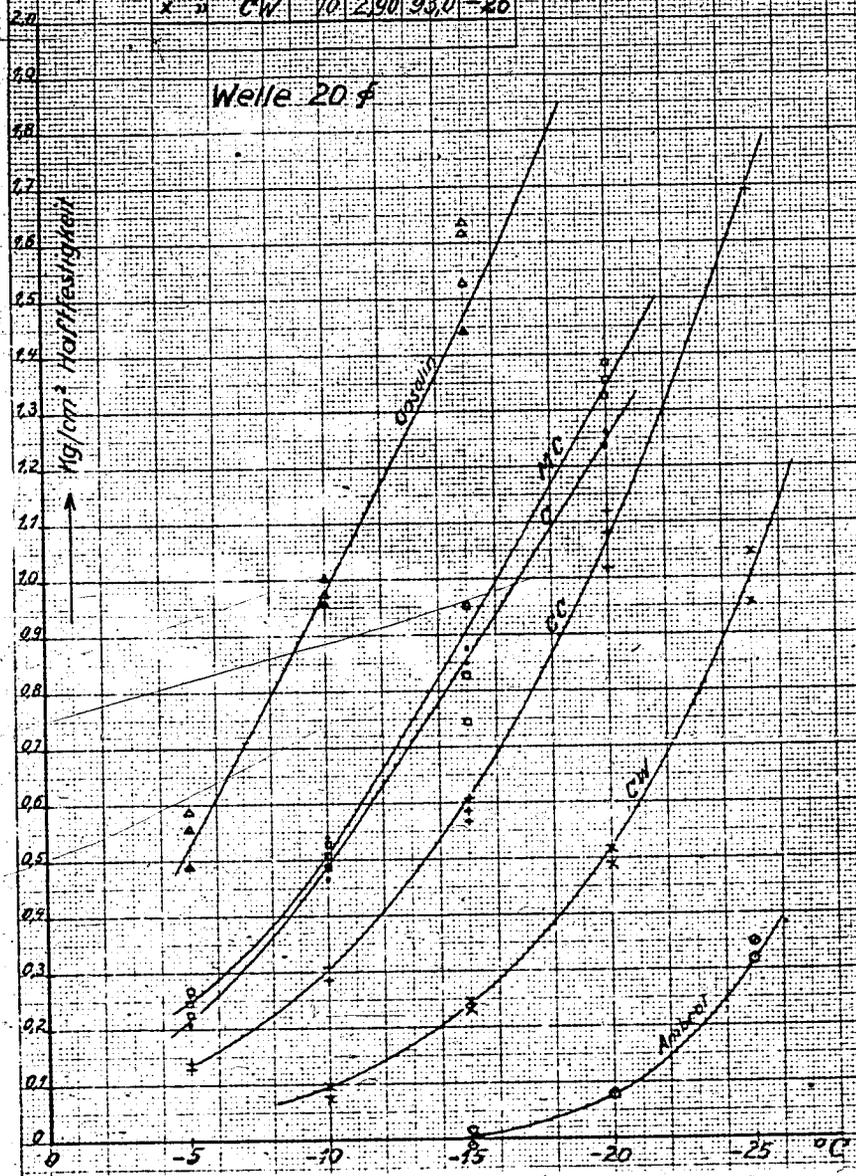
Getriebe-Ole

3-5 °F

No. 60

Marke	Reg. No.	VE/100	VJ	ST/100
▲ Gasolin	85	3,00	39	-10
■ Garg. MC				
• n C	24	4,95	86,0	-3
+ n CC	178	3,40	-11	
x n CW	10	2,90	93,0	-26

Welle 20 φ



Die Resultate zeigen, daß die untersuchten Produkte, so weit sie noch öligen Charakter haben, sich so verhalten, wie es nach ihrer Viskosität und ihrem Viskositäts-Index zu erwarten war. Bemerkenswert ist nur das Verhalten des stark seifenhaltigen Ambroleums, einem Getriebefett mit plastischen, fadenziehenden Eigenschaften. Es zeigt das Verhalten seines dünnflüssigen Grundöles. Der in diesem suspendierte Seifenzusatz hat auf das Verhalten in der Kälte keinen Einfluß. Sein praktischer Nutzen besteht nur in der Verhinderung des Ausfließens aus undichten Stellen des Getriebes. Für die betriebssichere Schmierung des Getriebes ist es aber wichtiger, daß ein selbsttätiges Zurückfließen des herumgeschleuderten Schmiermittels gewährleistet wird.

Kugellagerfette sind weiche Kalkfette mit niedrigem Tropfpunkt (über 80°); an ihrer Stelle wird oft Vaseline verwendet. Absolute Säurefreiheit ist Bedingung.

Bohrfette werden bisweilen anstelle von Bohrölen zum Kühlen und Schmieren von Werkzeugen beim Bohren, Schneiden, Fräsen usw. benutzt. Sie enthalten neben Seifen und Mineralölen 50 und mehr Prozent Wasser und sind von vaselin- und butterartiger Konsistenz.

Drahtseilfette verhindern die Abnutzung von Drahtseilen in Aufzügen oder Förderanlagen. Sie enthalten häufig Graphit oder auch andere als Beschwerungsmittel dienende Zusätze und besitzen einen Tropfpunkt von $45 - 50^{\circ}$. Bemerkenswert ist ihre rostschützende Wirkung.

Förderwagenspritzfett wird in Bergwerken an Förderwagen benutzt; der Tropfpunkt liegt zwischen 50 und 70° , das Fett kann bis zu 12% Wasser enthalten.

Dampfhahnfette sollen einen Tropfpunkt von möglichst 150° und darüber besitzen. Sie enthalten neben der Seifen- und Mineralölkomponente Graphit, manchmal auch Kautschuk, und dienen, wie schon der Name sagt, zum Abdichten und Schmieren von Dampfhähnen aller Art.

Hanfseilfett für Hanfseile in Bergwerken und Seilantriebe können bis zu 6% Wasser enthalten. Sie werden aus schweren Ölen hergestellt unter Zusatz von Harzen oder harzähnlichen Stoffen. Tropfpunkt 60° .

Heißlagerfette müssen je nach Verwendung Tropfpunkte zwischen 140° und 230° oder höher besitzen.

Heißwalzenfette werden an Stellen verwendet, an denen die Lager durch benachbarte glühende Metalle hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Infolgedessen wird bei ihnen für die Mineralölgrundlage ein Flammpunkt nicht unter 250° verlangt. Man verwendet für sie oft Destillationsrückstände als Basis. Der Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow soll nicht unter $60-70^{\circ}$ liegen. Eine besondere Form der Heißwalzenfette sind die Heißwalzenbriketts mit einem möglichst hohen Tropfpunkt (nicht unter 140° , besser bei 200°). Wichtig ist, daß sie auch noch in geschmolzenem Zustand schmieren. Ähnlich sind die

Kaltwalzenfette bzw. -Briketts, bei denen Erweichungspunkte nicht unter 50° und Tropfpunkte zwischen 80° und 90° verlangt werden.

Wälzlagerfette für raschlaufende und hochbeanspruchte Wälzlager, wie Elektromotorenlager, D-Zugwagen usw. In diese Fette werden sehr hohe Anforderungen gestellt, die z.B. von der Reichsbahnverwaltung

folgendermaßen formuliert wurden: Fließpunkt nicht unter 120° , Tropfpunkt nicht unter 140° , Wasser nicht über 0,5%, Asche nicht über 3%, Säurezahl höchstens 1, Kältebeständigkeit bis -20° . Nach 50-stündigem Erhitzen auf 80° muß das Fett gut verstreichbar sein, und die Ölabscheidung darf nicht mehr als 2% betragen. Im Betrieb müssen die mit dem Fett geschmierten Wagen ohne Nachfüllung eine Strecke von 200 000 km durchlaufen.

Prüfungsmethoden.

Die Prüfungen und Untersuchungen der konsistenten Fette erstrecken sich auf Beschwerungsmittel (Fettfleckprobe), Tropfpunkt, Konsistenz, Wassergehalt, freie Säuren oder Basen, Korrosionswirkung. Von der A.S.T.M. ist ein systematischer Analysengang ausgearbeitet, nach dem unlösliche Anteile (Beschwerungsmittel und Graphit, Asphalt und Teerstoffe, Glycerin, Mineralöl und sonstiges Unverseifbares, Fettsäuren und Basen quantitativ bestimmt werden (vgl. hierzu Holde, Kohlenwasserstofföle + Fette, 7. Auflage, S. 383-387). Vom Heereswaffenamt ¹⁾ werden Untersuchungen vorgenommen in Richtung auf 1) Korrosion, 2) Konsistenz, 3) Wasserlöslichkeit und Wasserbeständigkeit, 4) Wärmebeständigkeit als gleichzeitiges Maß für Lagerbeständigkeit, 5) Tropfpunkt, 6) Prüfung in der Prüfmaschine.

Für die Konsistenzprüfung sei besonders verwiesen auf die Arbeit von Wefelscheidt (Chemische Fabrik 9, 316, 1936), in der ein neuer Zähigkeitsprüfer beschrieben ist.

1) siehe Arbeit v. K.O.Müller.

of
ham

Literatur-Übersicht

- Adams: The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford 1930.
- Archbutt and Dechy: Lubrication and Lubricants. London 1927.
- Ascher: Schmiermittel. Berlin 1931.
- Ellis, C.: The Chemistry of Petroleum Derivatives. 2 Bde. New York
1934 und 1938.
- Engler-Hofers Handbuch "Das Erdöl". Leipzig 1929-32.
- Falz: Schmiertechnik. 1931
- Galle: Hydrirung der Kohlen, Teere und Mineralöle. 1932.
- General Discussion on Lubricants and Lubrication. London 1937. Herausgegeben vom Institute of Mechanical Engineers
- Gruse: Petroleum and its Products. London 1928.
- Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung. 1924.
- Holde: Kohlenwasserstofföle und Fette. 7. Auflg. 1933.
- Hurst, G. E.: Lubricating Oils, Fats and Greases. London 1935.
- Komptner: Zur Frage der Veränderung von Schmierölen im Gebrauch.
Wien 1935.
- Kissling: Chemische Technologie des Erdöls. 1924.
- Klemgard: Lubricating Greases. New York 1927.
- Krekeler: Öl im Betrieb. Werkstattbücher Nr. 48, 1932.
- Koetschau: Erdöl und verwandte Stoffe. 1930.
- Kyropoulos: Schmierung. Selbstverlag der D.A.P.G.
- Nash, A. W. and Bowen, A. R.: The Principles and Practice in Lubrication.
London 1929.
- Otto, H.: Viskositäts-Temperaturblatt. Verlag Hirsch 1938.
- Pfeiffer, K.: Über Erdöl, Bitumen, Ölschiefer und künstliche Schmieröle. 1922.
- Richtlinien für Einkauf und Prüfung der Schmiermittel. 1936.
- Schmaltz, G.: Technische Oberflächkunde. 1936.
- Symposium on Lubricants, American Society for Testing Materials.
Philadelphia 1933 und 1937.
- The Science of Petroleum. Bd. II, III, IV. Oxford 1938.
- Ubbelohde: Zur Viscosimetrie. 1933.
- Walther: Schmiermittel. 1930.
- Winter: Die Schmiermittel Anwendung. 1928.
- Moog, P.: Contribution à l'étude du graissage. Paris 1926.