

7

A l t e r u n g d e s Ö l e s
mit Luft oder Sauerstoff

7

Untersuchung von synth. und Mineral-Ölen. Alterung.

Alterung nach der „air min.“ Methode für Flugöle.

40 ccm Flugöl werden nach dieser, vom britischen Luftfahrtministerium angegebenen Methode bei 200° mit 15 l Luft/h 2x6 = 12 Std. künstlich gealtert. V_{50} darf, soll das Öl den Anforderungen genügen, höchstens um 100 % steigen, der Ramsbottom unter 1,0 zunehmen. Die meisten mineral. Markenöle entsprechen dieser Forderung, + V_{50} = 36 bis 72 %; Ausnahme Gargoyle = 156 %. Dagegen übersteigt das normale RCH-Öl den Grenzwert von 100 % ganz wesentlich. Andererseits liegt der Ramsbottom gerade bei den synth. Ölen sehr günstig. Nach der Alterung beträgt er nur etwa 1/2 %, während Mineralöle (außer Grünring) von vorneherein einen höheren Ramsbottom als 0,5% besitzen.

Über die Methode hinausgehend bestimmten wir noch den Gewichtsverlust, die Summe und die Zusammensetzung der mit dem Luftstrom fortgetragenen Kondensate in 4 Stufen und die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs. Mit der behandelnden Luft werden Oxydationsprodukte und Ölanteile fortgetragen. Das gealterte Öl entspricht also in seiner Menge und seinem Aufbau gar nicht dem eingesetzten Material. Die air min. Methode ist schon deshalb für dünne Öle ungeeignet, weil der Luftstrom zu viel Ölanteile mit fortträgt.

In % ist der aufgenommene Sauerstoff = Kondensate minus Gewichtsverlust. Gute Markenöle mineralischer Art nehmen viel weniger O_2 auf als unsere synth. Produkte, z. B. Grünring 3-4 %, RCH-Öl 6-11 %; mit steigendem Cl-Gehalt geht die Aufnahme bei letzteren herauf. Sowohl bei min. wie synth. Produkten verschiebt sich bei der Alterung der durch Elementaranalyse bestimmte Anteil $H_2/100 C$ im Öl stets zu ungunsten des H_2 . Außer CO_2 und H_2O als Produkte völliger Oxydation entstehen organ. Säuren, die u. a. nach ranziger Butter riechen, ferner Aldehyde und Ester. Die Oxydation verläuft also bei beiden Typen grundsätzlich gleich.

Zahlenbeispiel:

	<u>RCH-Öl</u>	<u>Grünring</u>	<u>Stanavo 120</u>
V_{50} vorher	20- 22°	22,9°	24,5°
+ V_{50}	150-200%	36 %	55 %
VZ	10- 11	3,1	4,6
% Ramsbottom \sqrt{n}	0,08/0,5	0,18/0,7	0,9/2,-

Die Pohlhöhe nimmt durch die Alterung zu.

Untersuchung von synth. und Mineral-Ölen. Alterung

Durch keine der nachfolgenden Maßnahmen konnte unser Betriebsöl so verbessert werden, daß es den Forderungen der „air. min.“ Methode entsprach: 1) Reinigen des Ausgangsbenzins durch Destillation oder Tonsil, kurzer 1. Stoß mit wenig Al Cl_3 , 2) Variieren der Synthesebedingungen wie Bzfraktion, Al Cl_3 - Menge, Temperatur, Zeit, 3) raffinierende Reinigung der oberen Schicht mit Metallen, Alkalien 4) Behandeln des Öles mit selektiven Lösungsmitteln, festen Stoffen (wie Metalle, Chloride, Tonsil, Alkalien, P_2O_5 u.Änd.) heißen Gasen, Hydrieren, Zugabe von Öl aus Kontaktöl.

Nur durch Zugabe von Inhibitoren konnte +V₅₀ unter 100 % gesenkt werden. Es waren dies 1936/37 Anilin, Naphthylamin und das Präparat Weller BV. Phentiazin ist damals nicht bekannt gewesen. Raffination mit 95 %iger Schwefelsäure verringert ebenfalls die Eindickung auf 88 %, kommt aber wegen der viel zu hohen Verluste nicht in Frage; 80 %ige Säure wirkt nicht mehr.

Erhitzt man statt 12 Std. 24 Std. oder gar 36 Std., so nehmen Gewichtsverlust, V₅₀ und Ramsbottom etwa linear zu d. h. die Alterung erfaßt nicht etwa gewisse, Anteile, sondern die Ölsubstanz als solche.

Versuch zeigten, daß auch bei 120° und 160° sich ähnliche, nur schwächere Reaktionen mit Luft abspielen.

Wird Grünring in einer Menge von 40 com mit nur 10 mg Fe Cl_3 versetzt, so steigt +V₅₀ von 38 auf 163 % ! Das Eisensalz wirkt also katalytisch als Sauerstoffüberträger. Das Chlorid kann durch Tonsil wieder entfernt werden, die alten air min. Werte treten wieder auf (Vers. 1766.)

Untersuchung von synth. und Mineralölen. Alterung.

Alterungsfestigkeit nach der „british air ministry“ Methode

40'oom bei 200° C 2 x 6 = 12 Std. mit 15 l Luft / h behandeln.
 5 Parallelbestimmungen; Zunahmen in %, bezogen auf den Ausgangswert (Nr. 2146, 2191, 2192, 2201). 4 Proben für DVL.

	1	2	3	4
	Mineralöl : Grünring	Mineralöl : Stanavo 120	synth.RCH nachbeh. T S A	synth.Öl unbehand.
<u>1) vorher</u> d ₂₀	0,381	0,884	0,859	0,859
V _{37,8}	48,8°	46,3°	32,6°	42,5°
V ₅₀	23,4°	23,5°	17,05°	21,9°
Ramsbott.	0,19%	0,77%	0,18%	0,08%
<u>2) nachher</u>				
+ d ₂₀ ∅	1,2 %	1,24%	3,- %	3,6 %
" Streuung	1,2-1,1 = 0,1	1,5-0,5 = 1,-	3,2-2,8 = 0,4	4,7-3,0 = 1,7
+ V _{37,8} ∅	36 %	60 %	158 %	215 %
" Streuung	41-31 = 10	70-54 = 16	174-142 = 32	242-207 = 35
+ V ₅₀ ∅	35 %	55 %	126 %	174 %
" Streuung	38-33 = 5	60-48 = 12	137-115 = 22	192-159 = 33
Ramsbott ∅	0,70 %	1,53 %	0,77 %	0,57 %
" Streuung	0,83-0,63 = 0,20	1,71-1,36 = 0,35	0,84-0,70 = 0,14	0,63-0,53 = 0,10
Gewichtsverlust ∅	1,67 %	2,19 %	6,86 %	7,53 %
" Streuung	1,78-1,43 = 0,35	2,25-2,08 = 0,17	6,96-6,80 = 0,16	7,70-7,20 = 0,50

Untersuchung von synth. und Mineralölen. Alterung.

Schema einer „air ministry“ Untersuchung bei synth. RCH Ölen

Betrifft Gewichtsverlust und O₂-Aufnahme. Ein Betriebsöl wurde durch Destillation auf verschiedene V₅₀ gebracht.
40 ccm Öl bei 200° 12 Std. mit 15 l Luft / h gealtert.

	1927			
V ₅₀ →	13,7°	17,4°	20,4°	22,-°
Einwage 40 ccm Öl =	34,73 g	34,84 g	34,93 g	34,98 g
Gewichtsverlust	12,5 %	9,3 %	6,4 %	4,32 %
<u>Kondensate</u>				
I Wasserkühlung	10,3 %	7,1 %	2,86 %	1,82 %
II feste CO ₂	11,2 %	12,5 %	12,4 %	10,7 %
III KOH Pastillen	0,33 %	0,39 %	0,77 %	0,9 %
IV flüssige Luft	0,82 %	0,75 %	0,99 %	1,25 %
Summe I bis IV	22,65 %	20,74 %	17,02 %	14,67 %
<u>Berechnung verbr. O₂</u>				
Kondensate I bis IV	22,65 %	20,74 %	17,02 %	14,67 %
Öl = 100 - Verlust	87,5	90,7	93,6	95,68
Summe	110,15 %	111,44 %	110,62 %	110,35 %
abzgl. 100	100,-	100,-	100,-	100,-
verbrauchter O ₂	10,15 %	11,44 %	10,62 %	10,35 %

Untersuchung von synth. und Mineralölen. Alterung.

Alterung der Öle mit Luft bei 150° nach der BV Methode.

50 ccm Öl + 1 g Fe reductum werden in einem schmalen, mit Glasringen gefüllten Rohr von 20 mm \varnothing bei 150° 30 Std. lang mit 5 l/h Luft gealtert. Der Benzolverband erkennt das synth. RCH-Öl nur an, wenn von dem durchgeleiteten O₂ < 8 % aufgenommen werden und die V₅₀ < 100 % zunimmt. Unsere Messungen (Jahr 1939) umfassen außer Mineralölen, synth. Öle folgender Typen: Unbehandelt, hydriert, AlCl₃-nachbehandelt evtl. + Inhibitor, Grönosilöle diverser Art. Lediglich 2 AlCl₃-nachbehandelte Proben entsprachen den BV-Bedingungen; dabei sind gerade bei diesem Typ die Alterungswerte sehr weit auseinandergezogen. Zum Teil haben sie den gleichen, sehr hohen O₂-Verbrauch der normalen Betriebsöle, nur die Eindickung ist dann geringer.

Fest allen Ölen gemeinsam ist die Feststellung, daß der prozentuale O₂-Verbrauch, der stündlich gemessen wird, in den ersten Stunden sein Maximum erreicht, um dann stetig und erheblich zurückzugehen. Drei verschiedene unbehandelte Öle zeigten: Maximum des O₂-Verbrauches bei 30, 40, 26 %, Wert in der 30. Stunde bei 12, 17, 14 %.

~~Als Inhibitor war damals für uns lediglich das 8-Naphthylamin bekannt, ein Zusatz bis 0,4 % wirkte jedoch nicht auf das unbehandelte bzw. AlCl₃-nachbehandelte Öl.~~

Die Konzentration der CO₂ in der Abluft stieg bis zu 0,7 %, ohne daß sich bei den verschiedenen Typen daraus grundsätzliche Folgerungen hätten ziehen lassen. - Die Beziehungen zum „O₂ Test 140°“ sind nicht so streng, daß sich aufgrund beider Alterungsmethoden die gleiche Wertfolge ergäbe.

Untersuchung von synth. und Mineralölen. Alterung.Alterung der Öle mit Luft bei 150° nach der BV Methode.

Nach der Methode des Benzolverbandes wurden 50 cm Öl + 1g Fe reductum 30 Std. bei 150° mit 5 l/h Luft gealtert.

2626 fg.

Öl-typ	v ₅₀	gealtertes Öl hatte		v ₂	O ₂ Test 140°
		O ₂ aufgen.	+ v ₅₀		
unbeh. synth. Öl Ø aus 3 Proben	6,2 8,- 8,1	% 22,5	% 519	41,4	in 39 Min + 20,2° C
hydr. synth. Öl K 1193, Jodz.=2	11,3	23,8	659	43,9	in 63 Min. + 19,7° C
AlCl ₃ -nachbeh. Öl K 1544 Ø aus 3 Alterungen	7,9	25,2	353	60,1	in 180 Min. + 18,2° C
desgl. ohne Fe red.	7,9	20,4	258	47,-	"
AlCl ₃ -nachbeh. Öl 2549/3	8,1	5,8	72	20,9	in 180 Min. + 7,4° C
Granosilöl 2609/4 Jodz. = 52	8,7	14,1	197	29,6	in 180 Min. + 1,9° C
Gargoyle Arctic	6,1	2,6	20	4,7	in 180 Min + 8,-° C
Gargoyle AF K 1559	10,3	1,4	6	1,4	in 180 Min + 8,-° C

Untersuchung von synth. und Mineralölen. Alterung.

Alterung eines Al Cl₃-nachbehandelten Öles mit Luft bei 150° nach
der BV Methode. Staffelung der Zeitdauer.

Nachbehand. Öl Faß 190 V₅₀ = 7,9°. O₂ - Verbrauch bezogen auf O₂-
Einsatz. CO₂ - Konzentration bezogen auf 100 Vol. Abluft.

	10 Std. altern		20 Std. altern		30 Std. altern		40 Std. altern	
1) O₂ - Verbrauch und CO₂ - Konzentration.								
	%	%	%	%	%	%	%	%
in der 1. Std.	0	0,0	0	0,1	0	0,0	0	0,0
5. "	42,2	0,1	40,2	0,1	36,3	0,0	40,2	0,0
10. "	30,6	0,4	31,9	0,4	32,4	0,4	31,-	0,7
15. "	-	-	31,4	0,6	26,7	0,6	27,2	0,6
20. "	-	-	26,7	0,5	25,3	0,6	26,3	0,5
25. "	-	-	-	-	26,2	0,5	25,2	0,6
30. "	-	-	-	-	13,1	0,5	11,7	0,5
35. "	-	-	-	-	-	-	11,7	0,5
40. "	-	-	-	-	-	-	14,1	0,4

2) Untersuchung der gealterten Öle

+ V ₅₀	84 %	136 %	273 %	601 %
NZ	12,4	24,-	30,7	32,8
VZ	20,9	43,9	55,8	66,8

Untersuchung von synth. und Mineralölen

Künstliche Alterung der Öle mit Sauerstoff nach eigener Methode.

Die Methode kommt seit August 1939 zur Anwendung. Als Apparat dient ein mit elektrischer, regulierbarer Heizung und den nötigen Zu- und Ableitungen versehenes, gut isoliertes Glasgefäß. 175 g Öl werden bei einer genau eingestellten Temperatur - vornehmlich 140° oder 160° - sechs Stunden lang durch 15 l/h unverdünnten, mittels Fritter feinverteilten Sauerstoff künstlich gealtert. Ermittelt werden:

- 1) der O_2 -Verbrauch in l als Differenz zwischen ein- und austretenden Gasmengen (jede $\frac{1}{4}$ Std.),
- 2) die Kühlluft in l, die zur Kompensation der freiwerdenden Wärmemengen notwendig ist (jede $\frac{1}{4}$ Std.),
- 3) die beobachtete Eindickung in %, bezogen auf die anfängliche V_{50} (alle 2 Std.),
- 4) die NZ, VZ und Dielektrizitätskonstante (alle 2 Std.),
- 5) das gebildete Oxydationswasser und Ölkondensat, sowie der Conradson (nach 6 Std.).

Da der Sauerstoff in unverdünnter Form zur Anwendung kommt, erfahren die Öle bei dieser Untersuchung wesentlich größere Veränderungen als im praktischen Betrieb. Jedoch hat sich der Test als Wegweiser bei der Schaffung alterungsfester Öle gut bewährt. -

Normale synthetische Öle werden etwa ab $100^{\circ}C$ von Sauerstoff angegriffen; mit steigender Temperatur intensivieren sich die Alterungsvorgänge stetig und rasch. Bereits bei 160° ist oft eine geregelte Messung nicht mehr möglich.

Bei der wie oben durchgeführten thermisch-oxydativen "künstlichen" Alterung, deren Ergebnisse gut reproduzierbar sind, geht der O_2 -Verbrauch im Anfang in der Regel durch ein Maximum, nimmt die Stabilität trotz sehr breiter Streuung der Einzelwerte im Mittel doch mit steigender Viskosität zu, werden die niedrigsiedenden, schwach viskosen Anteile der Rückstandsöle stärker angegriffen als der Brightstock, erweisen sich die aus langen Ketten hergestellten Öle als merklich stabiler z.B. C_6 , C_7 gegen C_{12} oder C_{13} .

Alterung von aus Crackbenzin hergestellten synth. Rückstandsölen.

1) Alterung eines Betriebsöles $V_{50} = 7,5^{\circ}E$ bei versch. Temperaturen.

3564

Temperatur 6 Std. →	100°	110°	120°	130°	140°	160°
O ₂ eingeleitet l	90,-	90,-	90,-	90,-	80,5	67,4
O ₂ verbraucht %	0,-	2,4	4,8	9,4	14,2	17,9
+ V ₅₀ %	1	40	72	112	130	175
NZ	0,05	2,6	7,9	14,4	18,7	21,4
VZ	0,05	13,4	23,8	35,3	43,2	31,7
H ₂ O ccm	0,-	1,1	2,7	5,3	7,8	9,9
Conradson %	0,06	0,17	0,25	0,29	0,53	0,54

2) Alterung schmaler Siedestreifen bei 140°;
Crackbenzin aus Kaltpreßöl.

3003, 3031

	C ₆	C ₉	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
<u>Vor der Alterung 6 Std. 140°</u>						
V ₅₀ °E	21,4	15,4	18,6	16,1	19,6	16,4
Conradson %	0,01	0,04	0,14	0,19	0,21	0,29
<u>Nach der Alterung</u>						
O ₂ verbraucht %	14,4	9,9	9,-	1,2	0,9	1,6
+ V ₅₀ %	105	77	52	2	6	9
VZ	29,3	31,-	21,4	0,3	3,9	3,3
H ₂ O ccm	6,-	6,2	4,3	0,6	1,6	0,2
Conradson %	0,15	0,27	0,59	0,19	0,31	0,36

Untersuchung von synth. und Mineralölen. Alterung.

Alterung von normalem synth. Öl nach eigener Methode.
Variieren der Zeitdauer.

175 g Öl, 15 l Sauerstoff/h. Öl hatte: $V_{50} = 14,1^{\circ}B$, NZ = 0,02, VZ = 0,44, Conradson = 0,07 %.

3677

Dauer Std.	l/h O ₂ -Verbrauch	Wasser ccm	Öl ccm	+ V ₅₀	NZ	VZ	Conradson
1) Alterung 1 bis 19 1/2 Std. bei 140°C.							
1	0,10	0,-	0,-	0 %	0,24	1,8	0,07
2	0,50	0,3	0,05	1	0,79	3,8	0,09
3	1,43	2,-	0,2	35	4,8	7,2	0,18
4	1,10	2,1	0,2	34	6,2	13,5	0,18
6	1,43	4,5	1,-	73	13,6	20,-	0,31
8	1,50	6,8	1,3	104	19,3	23,5	0,39
10	1,33	10,-	2,4	122	24,-	25,-	-
12	1,45	11,3	2,3	160	31,5	55,-	0,48
16	1,29	13,4	2,9	202	38,5	56,-	0,49
19 1/2+	1,13	14,9	2,6	260	45,5	71,5	0,89
2) Alterung 1 bis 24 Std. bei 160°C.							
1	1,2	0,7	0,3	16 %	1,55	5,6	0,15
2	2,-	2,6	0,4	30	3,7	9,7	0,17
3	2,27	5,5	1,-	70	11,3	23,7	0,37
4	2,10	5,8	1,3	85	9,7	23,4	0,54
6	2,22	11,-	2,3	177	24,6	57,9	0,47
8	2,14	12,6	3,2	187	26,2	62,2	0,38
10	1,84	17,1	3,3	320	42,-	-	1,44
12	1,93	18,8	6,9	333	35,5	61,-	1,08
13 1/4+	1,99	20,5	4,5	451	53,2	73,4	2,27
24	1,07	27,4	10,-	168 ?	43,3	71,8	1,54

+ Versuch abgebrochen, da Öl stark schäumte.

Untersuchung von synth. und Mineralölen. Alterung.

Alterungsteste von Gemischen synth. und Grünringöl gleicher V_{50}

Alterung: 150 g 15 l O_2 /Std. 6 Std. 160°C.

RCH-Öl: $V_{50} = 21,2^\circ$ Conradson = 0,10 %

Grünring: $V_{50} = 22,5^\circ$ Conradson = 0,23 %

Die Analyse der gealterten Öle ergab:

	synth. Öl →	100	90	75	66,7	50	0
	Grünring →	0	10	25	33,3	50	100
		x)	x)				
O_2 verbr.	%	12,-	13,6	7,4	4,4	0,-	0,-
+ V_{50}	%	134	103	54	32	2	3
VZ		38,2	45,4	31,7	20,6	1,2	0,2
H_2O	ccm	7,9	8,-	5,2	4,2	0,-	0,-
Conradson	%	0,46	0,65	0,63	0,54	0,28	0,23

Wider Erwarten ändern sich nicht etwa die analytischen Werte stetig, in voller Verteilung über die ganze Breite des Mischungsdiagramms. Vielmehr wirkt sich ein Zusatz von 10 % Grünring zu 90 % RCH-Öl als eine Verschlechterung (1) der Stabilität aus.

Bereits bei dem Gemisch 1 : 1 ist eine hohe O_2 -Festigkeit erreicht.

x) = Mittel aus 2 Testen.

Ergebnisse

1) $\beta 104a$ Im Einzelvers zeigt z. B. bei $V_{50} = 48,2^\circ$ keine gewisse O_2 -Stabilität bei 100 bis 150° als eine O_2 -St. 19° .
(im ganzen)

Die bessere Festigkeit des Briggelstabs trifft im Einzelvers, wenn man sich bei bestimmten Einzelversen in der Decklage u. Part. aufhält.

2) $\beta 104a$ enthält die Entfaltung, die Polymerisation der Bestimmung oder Raffination der O_2 -Stabilität des O_2 -instabilen Charakters des normalen $Alk-O_2$.

3) $\beta 13$ Bestimmung mit n-schwerer CO_2 -Zelle geben mehr Kontakt, die L. beunruhigt
wichtige Kontaktteil

4) $\beta 14$ $t = 300 - 350^\circ$

5) $\beta 49$ geht man vor mit Al_2O_3 von Alkohol befreit, wird dann nach
Kontakt mit CO_2 -Kreislauf, aus, liegt 70% Kontakt vor, zu einem
dieses auf 100° , wird 85° lassen 82 im 2. Std. zu laufen, z. B. das
 $2,5\%$ Al_2O_3 zu und nicht weiter. Bei 95° so geht über 150
auf $7,9$ $6,2^\circ$ in 3. Std. zu. Bei Kreislauf.
liegt offenbar die drei Ebenen mischbar - und nicht mischbar O_2
im Verlauf u. Katalysator liegt zusammen als bei CO_2 -
bindung (378°)