

Oberhausen-Holtien, den 14. März 1944  
Abt. VL-CH Cl/Se.

6733

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann  
Dr. Schuff  
Dr. Goethel

Sekretariat Hg.	
Eingang	16.3.44
Lfd. Nr.	359
Beantw.	

Betrifft: Erfahrungen bei der künstlichen Alterung normaler synthetischer Öle in unserer Testapparatur.

Seitdem wir uns im Laboratorium mit dem Studium und der Verbesserung der synthetischen Öle beschäftigen, nimmt naturgemäß die Messung der Sauerstoffbeständigkeit einen bedeutsamen Platz ein. Zu ihrer quantitativen Erfassung benutzten wir folgende drei bekannte Methoden:

- 1) Die "air ministry"-Methode, herausgegeben vom britischen Luftfahrtministerium; hier wird das Öl 12 Stunden lang bei 200° mit Luft behandelt.
- 2) Den Indianatest; man erhitzt die Probe während 40 Std. bei 172° im Luftstrom.
- 3) Die Alterung nach dem Vorschlag des Benzolverbandes = Erhitzen des Öles 30 Std. lang auf 150° unter Durchleiten von Luft, in Gegenwart von Ferrum reductum. Wir waren aber von Anfang an bestrebt, auch eigene Wege in der Methodik der künstlichen Alterung einzuschlagen. Dem "O<sub>2</sub> Test 140°", der lediglich den Temperaturverlauf des auf 140° erwärmten und dann mit Sauerstoff behandelten Öles festlegte, folgte im August 1939 der exaktere Alterungstest.

Nachdem dieser Test uns seit Jahren ein brauchbarer Wegweiser, insbesondere bei der Schaffung eines O<sub>2</sub>-festen Öles, gewesen ist, scheint es an der Zeit, die erhaltenen Zahlenwerte als Ergebnis vieler Alterungsversuche zusammenzustellen und auszuwerten.

Die künstliche Alterung ist ein umstrittenes Gebiet. Es fehlt die klare Brücke von dem Befund im Laboratorium zum praktischen Betrieb. Die zahlreichen Alterungsmethoden führen nicht zu der gleichen Bewertungsfolge. Je schärfer die Alterungsbedingungen gewählt werden, umso markanter treten zwar hochstabile Öle hervor und fallen unzulänglich stabilisierte Typen ab; auf der anderen Seite aber nimmt mit überspitzten Bedingungen, die sich von den Betriebsverhältnissen zu weit entfernen, die Gefahr fehlerhafter Rückschlüsse zu.

#### Apparat und Arbeitsweise

(Anlage 1 und 2)

Gemäß Anl. 1 besteht unser Alterungsapparat aus einem mit elektrischer, regulierbarer Heizung versehenen Glasgefäß; es sind noch vorhanden eine Zu- und Ableitung für Sauerstoff oder Stickstoff, eine Glasspirale für indirekte Kühltluft, ein Probeheber, je ein Thermometer für die Temperaturmessung bzw. für die automatische Steuerung der Kühltluft. -

Oberhausen-Holten

Der Apparat arbeitet (Anl. 2) folgendermaßen: Nach Einfüllen der Ölprobe (175 g) und Einstellen von 15 l/h Stickstoff wird die elektrische Heizung so einreguliert, daß im Öl genau und konstant die gewünschte Meßtemperatur z.B. 140°C, herrscht. Nunmehr wird die Ölprobe 6 Std. gealtert, indem man von N<sub>2</sub> auf die gleiche Menge O<sub>2</sub> umschaltet. Die bei der einsetzenden Oxydation frei werdende Reaktionswärme, deren Menge mit der O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit des betreffenden Öles zunimmt, wird durch die Kühlluft abgeführt. Alle 2 Std. werden die analytischen Veränderungen des gealterten Schmiermittels, so Eindickung, NZ, VZ, Oxydationswasser ermittelt. -

Es entspricht dem Zweck des Alterungstestes, daß in erster Linie nachbehandelte und durch Zusatz von Inhibitoren stabilisierte Öle untersucht wurden. Die in diesem Zusammenhang ermittelten Ergebnisse sind in verschiedenen Berichten dargelegt worden.

Wir beschränken uns daher hier darauf, die Beobachtungen auszuwerten, die wir bei der Untersuchung normaler, unbehandelter Rückstandsöle und Destillate machten. Als Ausgangsmaterial dieser Öle diente lediglich Crackbenzin. Über das Verhalten der aus Co- oder Fe-Kreislaufbenzin gewonnenen Schmiermittel wollen wir erst später berichten, da das vorliegende Zahlenmaterial noch der Ergänzung bedarf.

Streuung der Alterungswerte bei 140°

(Anlage 3)

Untersucht man die gleiche Ölprobe wiederholt, hier viermal, so sind die Abweichungen der einzelnen analytischen Werte, wie Anlage 3 zeigt, durchaus als normal zu bezeichnen. Der Vorgang der Alterung, bei dem Sauerstoff auf ein vielseitiges Gemisch mehr oder weniger hochmolekularer Stoffe einwirkt, verläuft nicht einheitlich. Es wäre überraschend, wenn die verschiedenen Reaktionsprodukte stets genau in derselben anteiligen Menge entstehen würden.

In guter Übereinstimmung wird jeweils in der 2. Stunde der meiste Sauerstoff verbraucht. Diese Feststellung eines Maximums war auch für die BV-Methode - vgl. oben 3) - charakteristisch.

Einfluß der Viscosität

(Anl. 4 und 5)

Teilt man die bei 140° untersuchten 58 Ölproben in 3 Viscositätsgruppen auf, so überschneiden sich zwar die zugehörigen Analysenwerte weitgehend. Der Mittelwert aber zeigt für jede Zähigkeitsgruppe die gleiche klare Tendenz: EA fällt mit steigender mittlerer Viscosität z.B.

V <sub>50</sub> Ø	+V <sub>50</sub> = Eindickung Ø
7,1°	108 %
10,7°	103 %
24,3°	85 %

Das gleiche Prinzip wird in der Aufteilung der bei 160° gealterten 29 Ölproben sichtbar, nämlich starke Streuung der Einzelwerte und stetiger Rückgang des rechnerisch ermittelten Durchschnittes,

V50 Ø	Oxydationswasser Ø
7,6°	12,1 cm <sup>3</sup>
14,1°	10,3 "
21,1°	7,8 "

Die Temperatur von 160° liegt im allgemeinen angesichts der lebhaften Oxydationsneigung unserer Öle etwas hoch. Bisweilen müssen wir, um die Meßtemperatur aufrecht erhalten zu können, die zugeführte Sauerstoffmenge willkürlich herabsetzen. Um ein klareres Bild über die bei 140° beobachteten Streubreiten zu geben, sind die für Eindickung, Esterbildung und Oxydationswasser erhaltenen Werte in 4 Gruppen zusammengefaßt, wobei die Anzahl der untersuchten Proben = 100 gesetzt wurde (Anl. 5). Die Verlagerung des Schwerpunktes wird am besten

für +V50 in Gruppe 1			
" VZ	"	"	2 und 1
" H <sub>2</sub> O	"	"	2

sichtbar.

#### Rückstandsöle aus einzelnen Benzinfraktionen (Anlage 6)

Bisher war nur von solchen Rückstandsölen die Rede, die aus undestillierten Crackbenzinen hergestellt waren. Die Siedebreite dieser in die Synthese eingesetzten Kohlenwasserstoffgemische reichte also von etwa 0° (Kühlbenzin) bis 220° oder 270° C, je nachdem ob Gasöl oder Kaltpreßöl gecrackt worden war.

Gemäß Anl. 6 sind nun Rückstandsöle bei 140° gealtert, die aus einzelnen schmalen Siedestreifen C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub> u.s.w. durch Polymerisation gewonnen wurden. Hier zeigt sich deutlich, daß die langen Ketten ab C<sub>12</sub> ein wesentlich O<sub>2</sub>-stabileres Öl liefern. Der Sprung in der Zahlenreihe ist auffallend; er bleibt auch bestehen, wenn die Benzine mit metallischem Natrium vorbehandelt wurden. Wir halten es trotzdem für durchaus möglich, daß für die Stabilität nicht allein die Kettenlänge, sondern auch das Fehlen bestimmter Beistoffe in den hohen Siedelagen bestimmend ist.

#### Verhalten von Destillat und Brightstock (Anlage 7)

Teilt man ein normales Betriebsöl nacheinander in drei Destillate z.B. von 2, 5 und 110°E auf, so verbleibt ein Destillationsrückstand V<sub>50</sub> = 45,9°. Die 140°-Alterung zeigt, daß die Destillate erheblich stärker der Oxydation zugänglich sind als der hochviscose Rückstand:

	<u>Destillate</u>	<u>Brightstock</u>
O <sub>2</sub> -Verbrauch	15,3-20,7 %	4,4 %
Eindickung	95 - 112 %	20 %

Einfluß der Temperatur  
(Anlage 8)

6736

Da in diesem Bericht die künstliche Alterung vornehmlich vom analytisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet wird, sei als Abschluß der Untersuchung die Frage beantwortet, wie sich die Einwirkung des Sauerstoffs auf ein normales Betriebsöl mit steigender Temperatur ändert.

Wie die Zahlen der Anl. 8 zeigen, ist doch immerhin die synthetische Ölsubstanz strukturell so stabil, daß sie bei 100° C durch unverdünnten Sauerstoff in 6-stündiger Einwirkung nicht angegriffen wird. Mit bis 140° steigender Temperatur nehmen die Veränderungen der charakteristischen Analysenwerte stetig zu. Die Reaktionen verliefen auch hier bei 160° unter so erheblicher Wärmeabgabe, daß der zugeführte Sauerstoff auf 2/3 reduziert werden mußte.

Was den stündlichen Verbrauch an Sauerstoff betrifft, so verkürzt sich mit steigender Temperatur die Induktionszeit, und gleichzeitig verschiebt sich das Maximum dieses Verbrauchs an den Anfang der Alterung (vgl. Anl. 8).

Zusammenfassung

Die Untersuchung zahlreicher normaler, also nicht mit  $AlCl_3$  nachbehandelter oder durch Zusätze inhibierter, aus Crackbenzin gewonnener synth. Öle ergab: Bei der künstlichen Alterung, deren Ergebnisse gut reproduzierbar sind,

- 1) geht der  $O_2$ -Verbrauch im Anfang durch ein Maximum,
- 2) nimmt die Stabilität trotz sehr großer Streuung der Einzelwerte im Mittel doch mit steigender Viscosität zu,
- 3) erweisen sich die aus langen Ketten hergestellten Öle als merklich stabiler (z.B.  $C_{12}$  gegen  $C_6$ ),
- 4) werden die niedrigsiedenden, schwach viscosen Anteile der Öle stärker angegriffen als der Brightstock,
- 5) werden synthetische Öle erst ab 100° merklich angegriffen und verändert. Mit steigender Temperatur intensivieren sich die Alterungsvorgänge stetig. Bereits bei 160° ist eine geregelte Messung oft nicht mehr durchführbar.

Clav

6737

Streuung der Werte nach der Alterung  
des Rückstandsöles F 451 bei 140°

Das Öl wurde im Zeitraum von 3/4 Jahren vier mal untersucht.  
V<sub>50</sub> = 8,-°, Jodzahl = 67.

		2791	2794	2794	2853
O <sub>2</sub> verbr.	%	14,6	13,8	15,5	18,9
+ V <sub>50</sub>	%	130	115	112	110
VZ		41,7	35,4	39,4	46,2
+ DK		0,95	1,14	0,98	0,73
H <sub>2</sub> O	com	6,6	5,2	6,1	5,4
<u>O<sub>2</sub>-Verbrauch bez. auf 100 l O<sub>2</sub></u>					
1. Std.	%	0,9	2,4	2,-	2,8
2. "	%	<u>3,5</u>	<u>3,6</u>	<u>4,2</u>	<u>4,3</u>
3. "	%	3,1	2,4	2,8	3,5
4. "	%	2,6	2,8	2,4	2,9
5. "	%	2,5	1,3	2,1	3,1
6. "	%	2,-	1,3	2,-	2,3

6738

Einfluß der Viskosität auf die analytischen Werte  
der bei 140° oder 160° gealterten Rückstandsöle

1. Bei 140° 6 Std. gealterte Öle.

	V <sub>50</sub> °E	Anzahl Stück	Öl nach Alterung 6 Std. 15 l O <sub>2</sub> /h 140°			
			O <sub>2</sub> verbr. je 100 O <sub>2</sub>	+ V <sub>50</sub> %	VZ	H <sub>2</sub> O com
Bereich	4,6 - 8,3	24	5,6 - 18,9	56 - 178	23,9 - 52,6	4,4 - 15,0
Mittel	7,1		11,5	108	36,4	7,7
Bereich	7,9 - 15,5	21	5,6 - 15,3	40 - 145	21,7 - 53,6	4,1 - 13,6
Mittel	10,7		10,9	103	33,-	6,8
Bereich	16,0 - 36,8	13	5,7 - 13,8	36 - 146	12,8 - 50,4	2,7 - 7,0
Mittel	24,3		9,1	85	26,6	5,4

2. Bei 160° 6 Std. gealterte Öle.

	V <sub>50</sub> °E	Anzahl Stück	Öl nach Alterung 6 Std. 15 l O <sub>2</sub> /h 160°			
			O <sub>2</sub> verbr. je 100 O <sub>2</sub>	+ V <sub>50</sub> %	VZ	H <sub>2</sub> O com
Bereich	5,9 - 8,6	10	11,1 - 21,6	87 - 314	27,9 - 74,1	8,7 - 17,6
Mittel	7,6		16,5	178	46,-	12,1
Bereich	10,6 - 17,4	9	11,2 - 21,6	68 - 214	32,1 - 50,7	8,2 - 12,8
Mittel	14,1		15,4	131	41,8	10,3
Bereich	19,0 - 22,3	10	6,7 - 17,2	66 - 147	16,6 - 40,5	4,4 - 11,1
Mittel	21,1		10,4	94	30,7	7,8

Streuung der Analysenwerte nach der Alterung 140°

Die Anzahl der untersuchten Proben wurde = 100 % gesetzt;  
Aufteilung der Proben in vier Gruppen.

$\emptyset$ V50	Anzahl Proben	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4
<b>1) Auswertung + V50</b>					
		36 - 99	100 - 119	120 - 139	140 - 178
7,1°	24 = 100 %	38 %	25 %	29 %	8 %
10,7°	21 = 100 %	43 %	24 %	28 %	5 %
24,3°	13 = 100 %	69 %	23 %	-	8 %
<b>2) Auswertung VZ</b>					
		12,8 - 20	20 - 30	30 - 40	40 - 53,6
7,1°	24 = 100 %	-	34 %	29 %	37 %
10,7°	21 = 100 %	-	48 %	33 %	19 %
24,3°	13 = 100 %	23 %	54 %	15 %	8 %
<b>3) Auswertung H<sub>2</sub>O</b>					
		2,7 - 5,0	5,1 - 7,0	7,1 - 9,0	9,1 - 15,0
7,1°	24 = 100 %	8 %	50 %	21 %	21 %
10,7°	21 = 100 %	19 %	48 %	24 %	9 %
24,3°	13 = 100 %	23 %	77 %	-	-

Alterung von Rückstandsölen aus  
schmalen Siedefractionen bei 140°

1. Crackbenzin aus Kaltpressöl.

3003, 3031

	C <sub>6</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>
<u>Vor der Alterung</u>						
V <sub>50</sub> °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 <sub>2</sub> verbr. %	14,4	9,9	9,-	1,2	0,9	1,6
+ V <sub>50</sub> %	105	77	52	2	6	9
V <sub>8</sub>	29,3	31,-	21,4	0,3	3,9	3,3
H <sub>2</sub> O cem	6,-	6,2	4,3	0,6	1,6	0,2
Conradson %	0,15	0,27	0,59	0,19	0,31	0,36

2. Crackbenzin aus Gasöl.

3127

	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>
<u>Vor der Alterung</u>				
V <sub>50</sub> °E	17,1	9,2	18,6	18,2
Conradson %	0,02	0,05	0,07	0,15
<u>Nach der Alterung</u>				
O <sub>2</sub> verbr. %	8,3	10,5	8,1	2,7
+ V <sub>50</sub> %	105	134	92	52
V <sub>8</sub>	31,6	39,-	39,3	22,5
H <sub>2</sub> O cem	7,6	7,7	7,-	4,9
Conradson %	0,15	0,36	0,35	0,31



Aufteilung eines Betriebsöles durch  
Destillation und Alterung der Fraktionen bei 140°

Ein Betriebsöl F 451 wurde nacheinander in 3 Destillate und einen höchstviscosen Rückstand aufgeteilt. Die Alterung ergab:

2763

	1. Destillat	2. Destillat	3. Destillat	Rückstand
<u>Vor der Alterung</u>				
V <sub>50</sub> °E	2,16	5,-	11,1	45,9
Gew. %	24,8	26,2	16,8	32,-
<u>Nach der Alterung</u>				
O <sub>2</sub> verbraucht %	20,7	16,6	15,3	4,4
+ V <sub>50</sub> %	95	112	102	20
NZ	27,-	18,9	18,5	2,4
VZ	62,8	50,4	55,4	7,5
+ DK	1,70	1,10	0,64	0,13
H <sub>2</sub> O gcm	6,3	8,1	5,3	0,7

Alterung von Rückstandsöl bei verschiedenen Temperaturen

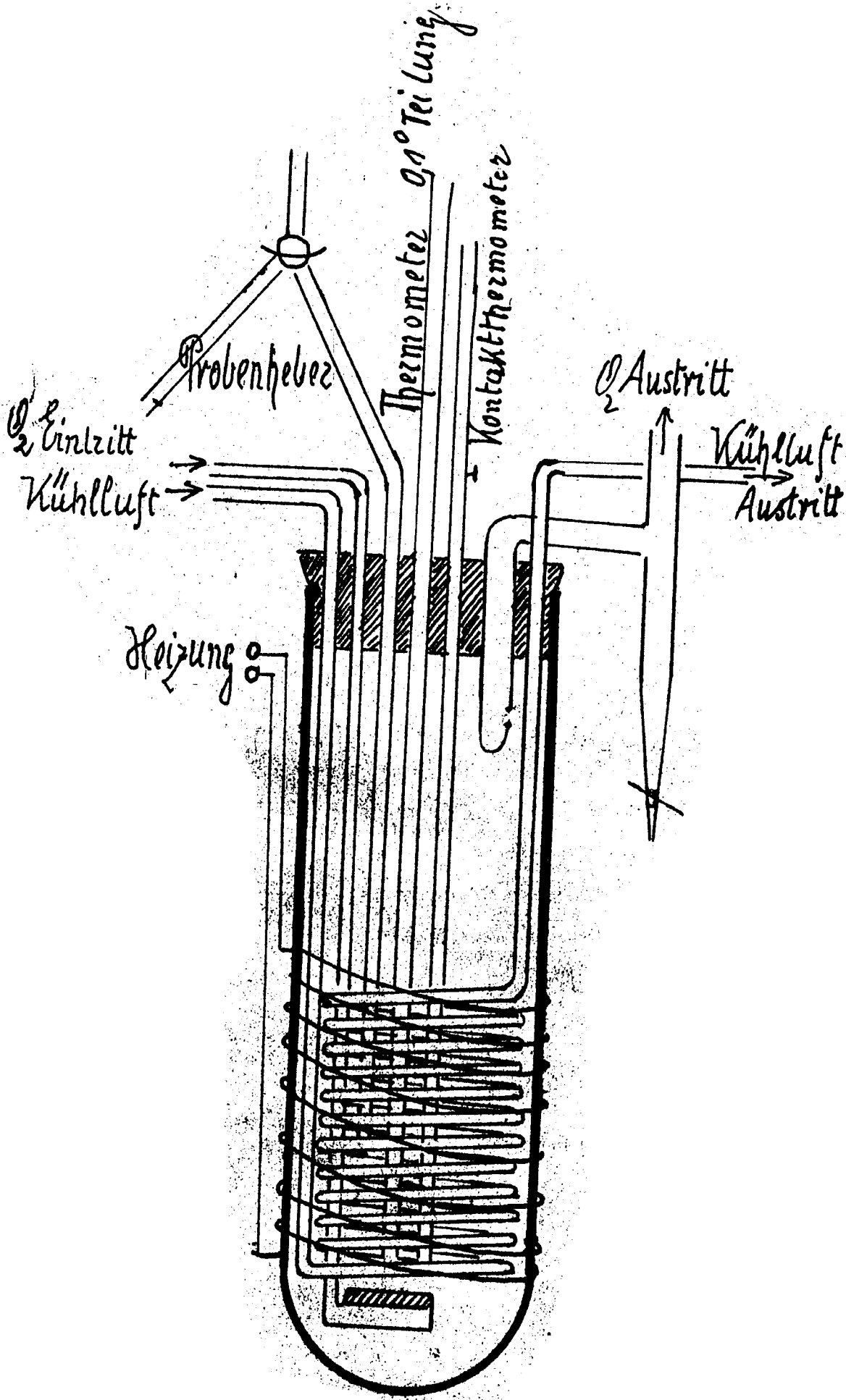
175 g eines Betriebsöles  $V_{50} = 7,5^{\circ}E$  wurden 6 Std. lang mit  $O_2$  gealtert.

3564

Temperatur →		100°	110°	120°	130°	140°	160°
Liter $O_2$ eingel.		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
$H_2O$	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
<u>Verteilung des <math>O_2</math>-Verbrauches, bez. auf 100 <math>O_2</math>.</u>							
1. Std.	%	0	0	0	0	1,8	<u>3,5</u>
2. "	%	0	0	0	<u>2,1</u>	<u>3,2</u>	<u>3,5</u>
3. "	%	0	0,2	0,8	<u>2,1</u>	2,6	3,-
4. "	%	0	<u>0,8</u>	<u>1,5</u>	1,7	2,6	3,-
5. "	%	0	0,6	1,3	1,8	2,-	2,7
6. "	%	0	<u>0,8</u>	1,2	1,7	2,-	2,2
Summe	%	0	2,4	4,8	9,4	14,2	17,9

Anal. 1

6743



745

Ant. 2

Alterungsapparatur

