

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Veränderung analytischer Kennzahlen bei der künstlichen Alterung von Mineralölen (Auszug\*).

Von Dipl.-Ing. WERNER OBENAUS, Berlin.

Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.  
Leitung: Dr. phil. habil. Richard Heinze.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch.  
in Königsberg am 5. Juli 1935.

(Eingeg. 12. August 1935.)

Um voraussagen zu können, wie sich ein Öl im Betrieb verhalten wird, muß die Veränderung des Öles während des Gebrauches, also der Verlauf der Alterung, genau bekannt sein. Aus der großen Anzahl der nebeneinander bestehenden Alterungsmethoden in den verschiedenen Ländern geht hervor, daß es noch keine Methode gibt, die einwandfrei die Verhältnisse der Praxis wiedergibt.

Vorliegende Untersuchungen haben zum Ziel, die Alterung von Mineralölen in ihrem zeitlichen Verlauf zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurden die Öle nach der Methode des *Ramsbottom*-Testes, der vom Britischen Luftfahrt-Ministerium eingeführt worden ist, behandelt und — im Gegensatz zur Vorschrift des eigentlichen Testes — die Veränderungen der analytischen Kennzahlen der untersuchten Öle nach bestimmten Zeitabschnitten festgestellt. Nach einem Vergleich der erhaltenen Versuchsergebnisse untereinander wurde eine Bewertung der einzelnen Öle auf Grund ihrer im zeitlichen Verlauf veränderten analytischen Daten vorgenommen. Schließlich wurde versucht, diese durch „künstliche Alterung“ erhaltenen Bewertungsskalen mit der betrieblichen empirisch ermittelten Eignung der Öle in Beziehung zu bringen.

Bei dem *Ramsbottom*-Test wird der oxydative Einfluß von Luftsauerstoff auf erhitztes Öl festgestellt. Durch  $40 \text{ cm}^3$  Öl von  $200^\circ$  wird an zwei aufeinanderfolgenden Tagen je 6 h lang eine Luftmenge von  $15 \text{ l/h}$  geleitet. Vor dem Eintritt in das heiße Öl hat die Luft Zimmertemperatur.

Es wurden fünf Schmieröle, vom leichten Verschnittölbis zum schwersten Rückstandskonzentrat, und ein dünnflüssiges Transformatorenöl untersucht. Bei dem Transformatorenöl wurde vor allem auf die Bestimmung des ausgefallenen Schlammes Wert gelegt. Die Öle sind sämtlich weitgehend ausraffiniert. Die Art der Raffination war leider unbekannt, so daß irgendwelche Einflüsse, die auf die Raffination zurückzuführen sind, nicht bestimmbar waren. Die Öle bestehen nach ihrer Elementaranalyse fast völlig aus reinen Kohlenwasserstoffen.

Im allgemeinen erleiden alle untersuchten Öle bei der sehr scharfen Beanspruchung während der Alterung in der *Ramsbottom*-Apparatur weitgehende Veränderungen. Die Farbe verdunkelt sich; schließlich werden die Öle undurchsichtig und sehen auch in der Aufsicht schwarz aus. Die Fluoreszenz geht völlig verloren, es tritt eine deutlich wahrnehmbare Zunahme der Zähigkeit auf. Teilweise bildet sich auch ölunlöslicher Schlamm bzw. mit Normalbenzin ausfällbares Alterungsprodukt. Die Größe der Veränderung in den analytischen Alterungsmerkmalen, wie Verseifungszahl, Verkokungsrückstand usw., ist im allgemeinen bei Ölen gleicher Herkunft um so geringer, je schwerer das betreffende Öl ist.

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beifeft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 20“; es hat einen Umfang von 24 Seiten, einschl. 14 Tabellen u. 14 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 5. Oktober 1935 Sonderpreis von RM. 2,70 statt RM. 3,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W35, Corneliusstr. 3. Bestellschein im Anzeigenteil.

Durch die Alterung vermindert sich in den Ölen der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, der Sauerstoffgehalt nimmt zu. An der Veränderung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes ist jedoch keinerlei Ähnlichkeit unter Ölen gleicher Herkunft festzustellen. Bei den ungealterten Frischölen kommt die gesättigte Natur der pennsylvanischen Öle in ihrem hohen Wasserstoffgehalt bzw. in dem kleinen C-H-Verhältnis zum Ausdruck. Auch nach der Alterung sind diese Öle noch am wasserstoffreichen, trotzdem sich in einem Falle sogar Schlamm gebildet hat. Eine Abscheidung fester, unlöslicher Stoffe ist also bei den verschiedenen Ölen nicht an die Überschreitung eines bestimmten Maximalwertes im C-H-Verhältnis gebunden. Der Schlammabscheidung geht auch nicht eine besonders große Sauerstoffaufnahme voraus. Bei einer Zunahme des Sauerstoffgehaltes von 3,14% zeigt ein Schmieröl A noch keinerlei Neigung zur Schlammbildung; dagegen beginnt bei einem Schmieröl B eine Abscheidung von in Normalbenzin unlöslichen Stoffen schon bei einer Zunahme des Sauerstoffes um nur 1,52%.

Die Dichten der Öle steigen während der Alterung ziemlich regelmäßig, untereinander gleichlaufend und proportional der Alterungszeit an. Pennsylvanische Öle weisen mit 0,0117 Zunahme die relativ geringste Änderung auf. Die kleinen Änderungen der Dichten durch die Alterung dürfen aber zu gering sein, um mit ihrer Hilfe den Grad der Verschlechterung eines Öles verfolgen zu können.

Der Verkokungsrückstand nach Conradson steigt bei den Schmierölen A und B wesentlich stärker an als bei pennsylvanischen und Midcontinentölen. Es sind deutliche Analogien bei Ölen gleicher Herkunft zu erkennen, die noch schärfere hervortreten, wenn man die verschiedenen Dichten der untersuchten Öle in Betracht zieht. Der Verkokungsrückstand von Mineralölen aus ein und demselben Rohöl und damit auch sein Zuwachs bei der Alterung steigt sich, je leichter das betreffende Öl ist. Aus der ziemlich starken Zunahme des Verkokungsrückstandes können Polymerisations- und Kondensationsvorgänge gefolgt werden, die als Endprodukte stets koksartige Rückstände ergeben.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde festgestellt, daß bei den einzelnen Ölen Verkokungsrückstände mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften erhalten werden.

Schmieröl A und ein Midcontinentöl liefern einen sehr festen und schwer zerreiblichen Verkokungsrückstand; aus pennsylvanischen Ölen und Schmieröl B erhält man einen viel weicheren leicht zerreiblichen Rückstand, der sich etwas schmierig, graphitartig anfühlt. Diese Feststellung ist bei der Beurteilung von Schmierölen nach ihrem Verkokungsrückstand wichtig; denn es ist bei gutartigen Rückständen ein viel höherer Verkokungsrückstand auf die Bewährung im Betrieb ohne nachteiligen Einfluß als bei festen Rückständen, da ja hier die in der Maschine verkokten Öle mechanisch nicht korrodierend wirken können, sondern vielleicht sogar wie bei künstlichem Graphitzusatz

schmierende Eigenschaften aufweisen. Mit der Angabe der Größe des Verkokungsrückstandes müßte daher künftig eine Angabe über seine eben beschriebenen Eigenschaften verbunden werden. Es könnten beispielsweise Härteuntersuchungen zur näheren Beurteilung herangezogen werden. Nach Schaffung einheitlicher Bezugsgrößen für diese physikalischen Eigenschaften könnte gegebenenfalls eine neue Kennzahl eingeführt werden.

Zwischen Säurezahl und Alterungszeit besteht bei allen Ölen über die ganze Dauer des *Ramsbottom*-Testes ungefähr Proportionalität. Die durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Produkte der destruktiven Alterung, also durch Molekülabbau entstehenden Körper sind wahrscheinlich saurer Natur. Hierdurch wird die Zunahme der Säure- und Verseifungszahl bedingt. Für die Beobachtung des Verlaufs der Alterung ist die Säurezahl nicht so wichtig wie die Verseifungszahl. Die Veränderung der Säurezahl mit der Alterungszeit ist ziemlich gering, so daß hier wie bei der Dichte zu große Ungenauigkeiten bei der Beurteilung auftreten würden. Weiterhin ist die Größe der Säurezahl von der Einwirkungsdauer der zur Titration verwendeten Kalilauge abhängig. Je nach der zur Untersuchung gebrauchten Zeit wird immer ein mehr oder weniger großer Teil der im Öl esterartig gebundenen sauren Produkte angegriffen und schon von der kalten Kalilauge verseift. Die Verseifungszahl dagegen erfaßt sämtliche in saurer Form — sowohl frei als auch gebunden — vorliegenden Alterungsprodukte. Nach *Evers* und *Schmidt*<sup>1)</sup> sollen von dem insgesamt aufgenommenen Sauerstoff immer 34% in sauer reagierenden Produkten erscheinen. Falls dies zuträfe, könnte man wohl von der Verseifungszahl auf den Gesamtverlauf der Alterung schließen. Dieses konstante Verhältnis von 34% kann aber an den hier untersuchten Ölen nicht bestätigt werden. Meist ist der in verseifbarer Form vorliegende Sauerstoffanteil wesentlich geringer. Da das Öl im Betrieb auf keinen Fall mit so großen Mengen Katalysator (Silicagel mit Kupferoxyd beladen) in Berührung kommt, wie sie *Evers* und *Schmidt* verwenden, dürften die auf diese Weise erhaltenen analytischen Kennzahlen stark von den im Betrieb eintretenden Ölveränderungen abweichen.

Für die praktische Bewertung des Öles ist die Viscosität sehr wichtig; als Alterungsmerkmal besitzt sie aber nur geringe Bedeutung. Die Veränderung der Viscosität ist nicht eindeutig auswertbar, da als Ursache die verschiedensten Faktoren in Betracht kommen können, nämlich Verdampfung leichtsiedender Anteile, Oxydationsvorgänge bei der Alterung und Polymerisationserscheinungen.

Die Güteminderung eines Öles kann man nicht so sehr an den Zähigkeiten selbst wie vielmehr an den von *Ubbelohde* und *Walther*<sup>2)</sup> eingeführten Viscositäts-Polhöhen erkennen. Ist die Polhöhe niedrig, so ist das Öl auf Grund der Temperatur-Viscositäts-Kurve als gut zu bezeichnen. Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität ist nur gering. Die geringsten Polhöhen haben pennsylvanische Öle. Während der Alterung bleibt die Polhöhe bei pennsylvanischen Ölen konstant, bei allen anderen Ölen vergrößert sie sich. Diese Öle werden also schlechter. Nach der *Waltherschen* Formel gibt die Konstante  $m$  selbst die Temperaturabhängigkeit der Viscosität eines Öles wieder. Trotz Verringerung von  $m$  erhöht sich im Verlauf der Alterung bei allen Ölen die absolute Temperaturabhängigkeit der Viscosität, da  $m$  nur die logarithmische Temperaturabhängigkeit eines Öles kennzeichnet. Diese Konstante kann also höchstens bei Ölen des gleichen

Viscositätsbereiches zum Vergleich für die Temperaturabhängigkeit der Viscosität herangezogen werden.

Dieselbe Werteskala der Öle wie nach ihrer betrieblichen Beurteilung wird von keinem analytischen Alterungsmerkmal wiedergegeben. Am besten werden die praktischen Verhältnisse bei dem Verkokungsrückstand nach *Conradson* erfaßt. Auch die Veränderung des prozentualen Viscositätsanstiegs, der Dichte und der Verseifungszahl zeigen einigermaßen gute Übereinstimmung mit der Praxis. Geringe Analogien weisen die Elementaranalyse, das C-H-Verhältnis und die Säurezahl auf.

Bei einem Transformatorenöl, in dem während der Alterung Schlamm ausfiel, veränderten sich von den einzelnen analytischen Kennzahlen nur die Verseifungszahl und das C-H-Verhältnis prinzipiell anders als bei Ölen ohne Schlammbildung. Bei den vorher besprochenen Ölen steigt die Verseifungszahl etwa proportional der Alterungszeit. Hier wächst sie zuerst sehr stark und verändert sich im weiteren Verlauf der Alterung nach Beginn der Schlammabsonderung nur noch wenig. Im Gegensatz zu den untersuchten Schmierölen, wo das C-H-Verhältnis kontinuierlich mit der Alterungszeit steigt, weist das C-H-Verhältnis hier ein deutliches Maximum auf. Durch die Ausfällung des stark kohlenstoffhaltigen Schlammes wird das Öl mit fortschreitender Alterungszeit immer wasserstoffreicher.

Interessante Verhältnisse ergeben sich bei einem Vergleich der aus dem Sauerstoffgehalt des Schlammes theoretisch errechneten und der praktisch ermittelten Verseifungszahl. Die theoretische Verseifungszahl ist unter der Annahme ausgerechnet worden, daß der Sauerstoff in carbonsaurer Form vorliegt. Diese Überlegung haben auch *Evers* und *Schmidt* ihren Berechnungen zugrunde gelegt. Die tatsächliche Verseifungszahl sinkt mit der Alterungszeit von 410 auf 300. Die aus dem Sauerstoffgehalt theoretisch errechnete steigt von 256 auf 290. Die sauren und verseifbaren Gruppen des Schlammes enthalten also auf eine Säurewertigkeit weniger als zwei Atome Sauerstoff, die bei der theoretisch ermittelten Verseifungszahl zugrunde gelegt sind. Dies könnte z. B. mit einem teilweisen Vorkommen von verseifbaren OH-Gruppen erklärt werden, die pro Atom Sauerstoff schon ein Mol KOH verbrauchen. Diese OH-Gruppen können lactonartig als eine Art innere Ester gebunden sein. Es sind Lactone in den Alterungsprodukten von Ölen nachgewiesen worden. Diese verhältnismäßig labilen Körper mit weniger als zwei Atomen Sauerstoff pro Mol verseifbarer Gruppe gehen bei längerer Oxydationsdauer nach und nach in die stabileren carbonsäureartigen Oxydationsprodukte über. Sobald dies erreicht ist, decken sich die theoretischen und praktischen Verseifungszahlen, was nach 12 h Alterung der Fall ist.

### Zusammenfassung.

Jede einzelne analytische Kennzahl bewertet durch ihre Veränderung bei der Alterung ein Öl anders. Wollte man die Lebensdauer von Ölen gegenüber Alterungseinflüssen auf Grund einer einzigen Kennzahl beurteilen, so muß man zwangsläufig zu falschen Schlüssen kommen. Höchstens bei einem sinngemäßen Vergleich der gesamten zur Verfügung stehenden Kennzahlen kann man sich ein ungefähres Bild von der Güte eines Öles machen. Um jedoch eine einwandfreie absolute Gütebeurteilung zu erhalten, ist man in Ermangelung einer durch Analyse erzielbaren Voraussage leider noch immer auf den praktischen Betriebsversuch angewiesen.

Vorliegende Arbeit wurde z. T. mit Mitteln des Ingenieur-Dienstes e. V., Berlin, ausgeführt. Dem Ingenieur-Dienst sei auch an dieser Stelle hierfür besonders gedankt.

[A. 97.]

<sup>1)</sup> Erdöl u. Teer 9, 11 [1933].

<sup>2)</sup> Öl u. Kohle 1, 71 [1933].