

# Oxydation von Ölen. XIII.\*

## Apparatur für die Bestimmung der Oxydationsbeständigkeit von Mineralölen

Š. KORČEK, J. BAXA und V. VESELÝ

*Institut für Chemie und Technologie des Erdöls an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava 1*

Eingegangen am 21. Dezember 1967

In revidierter Form am 22. November 1968

Eine hinreichende Ölmenge (2 g) wird bei erhöhten Temperaturen und konstantem Druck durch Sauerstoff oxydiert, der direkt in der Apparatur in einem solchen Ausmaß automatisch entwickelt wird, in welchem er verbraucht wird. Man oxydiert bis zu einem konstanten Sauerstoffverbrauch, wobei dieser in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt wird, um im Oxydat schädliche Oxydationsprodukte feststellen zu können. In der beschriebenen Vorrichtung kann man auch die Oxydationsbeständigkeit von Kohlenwasserstoffen, Benzinen, Asphalten, Polymeren und ähnlichen flüssigen oder festen Stoffen untersuchen.

Sufficient amount of oil (2 g), so as to make determination of harmful oxidation products in the resulting material feasible, is oxidated at elevated temperature and at constant oxygen pressure. In a device oxygen is generated automatically, simultaneously as it is spent. Oxidation proceeds till constant oxygen consumption is attained and the dependence of oxygen used on time is recorded. With the aid of this device it is possible to determine the oxidation stability of hydrocarbons, gasolines, asphalts, polymers and similar liquids or solids.

Die Oxydationsbeständigkeit von Mineralölen, z. B. Schmier-, Elektroisolier-, Hydraulikölen u. dgl. stellt eine ihrer wichtigsten Eigenschaften dar. Deshalb wird dem Studium dieser Eigenschaft große Aufmerksamkeit zugewandt. Obzwar auch bereits viele Methoden zur Untersuchung dieser Eigenschaft ausgearbeitet wurden begegnet man dennoch immer wieder neuen Vorschlägen. Ursache dafür ist das Bestreben, solche Verfahren zu finden, die es erlauben würden, die Oxydationsbeständigkeit mittels Laboratoriumsmethoden rasch zu ermitteln, ebenso auch die Bestrebung, die Korrelation zwischen jenen im Laboratorium festgestellten und den im Betrieb erzielten Ergebnissen zu verbessern. Öle werden durch Luft oder Sauerstoff oxydiert, u. zw. bei verschiedenen, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, unter atmosphärischem und auch erhöhtem Druck, in Abwesenheit aber auch in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere metallischen, im Ruhezustand aber auch unter Rühren, gegebenenfalls unter Durchperlen eines oxydierenden Gases, in dicken und auch in dünnen Schichten, während einer konstanten Zeit, aber auch während einer Zeit, die zum Absorbieren einer definierten Sauerstoffmenge

\* Teil XII: *Ropa a uhlie* **10**, 566 (1968).

oder zur Anreicherung einer definierten Menge an charakteristischen Oxydationsprodukten notwendig ist. Es wurden zahlreiche spezifische Oxydationsmethoden für unterschiedliche Arten von Mineralölen ausgearbeitet, z. B. für Turbinenöle, Motorenöle, Transformatorenöle, Kabelisolieröle, die oftmals durch staatliche Normalisationsorganisationen oder Industrie- bzw. Handelsgesellschaften normalisiert zu werden pflegen.

Für die Untersuchung der Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Oxydationsbeständigkeit viskoser Öle aus Erdöl benötigten wir eine Methode, die es ermöglicht, die Kinetik der Oxydation aus der Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption zu verfolgen, die Bildung schädlicher Oxydationsprodukte zu untersuchen, Öle mit verschiedener Oxydationsbeständigkeit voneinander zu unterscheiden, und die eine nur geringe Ölmenge und eine einfache Bedienung der Apparatur erforderlich macht, dabei aber letztlich in apparativer Hinsicht anspruchslos ist.

## Experimenteller Teil und Ergebnisse

### Apparatur

Die verwendete Apparatur arbeitet nach dem Prinzip des automatischen Nachfüllens des für die Oxydation verbrauchten Sauerstoffs durch den aus der Wasserelektrolyse gewonnenen Sauerstoff. Die Menge des durch Elektrolyse entstandenen Sauerstoffs wird aus der äquivalenten Menge elektrischen Stroms festgestellt, der für die Elektrolyse verbraucht wird, d. i. aus dem Stand des Amperezählers für Gleichstrom, der direkt auf das Volumen des durch die Elektrolyse ausgeschiedenen Sauerstoffs unter Normalbedingungen kalibriert ist. Die Oxydationsapparatur wird in Abb. 1 schematisch veranschaulicht.

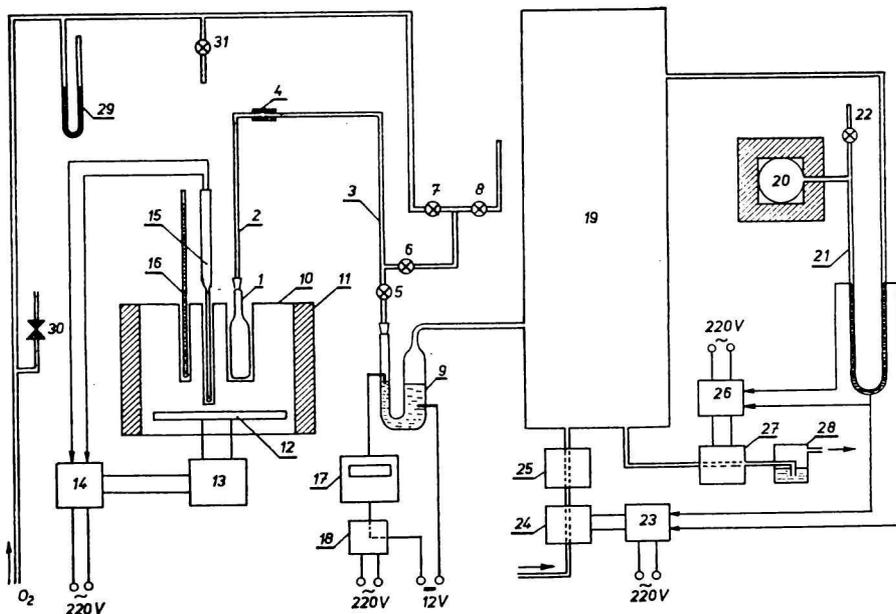


Abb. 1. Schema der Oxydationsapparatur.

Die Oxydation verläuft im Kolben 1 mit einem Inhalt von 70 ml und mit einem Durchmesser im erweiterten Teil von 32 mm. An den mit einem Normalschliff NS 14,5 versehenen Kolben wird der Aufsatz 2 aus einem Kapillarröhrchen angeschlossen. Der Kolbenaufsatz wird mit dem Aufsatz des Elektrolyseurs 3 vermittels eines kleinen Schlauches 4 aus PVC verbunden. Der Aufsatz des Elektrolyseurs ist mit zwei Einweghähnen versehen. Der erste dieser Hähne 5 ermöglicht es, das Oxydationssystem vom Elektrolyseur 9 abzutrennen. Der zweite Hahn 6 dient zum Einlassen des Sauerstoffs, sobald Hahn 7 geöffnet ist, oder zum Evakuieren und zum Verbinden des Systems mit der umgebenden Atmosphäre, sobald Hahn 8 geöffnet ist. Im Elektrolyseur 9 befinden sich Platinkontakte, von denen der eine dauernd im Elektrolyten (d. i. mit  $H_2SO_4$  angesäuertes Wasser) untergetaucht ist, und der zweite — die Anode — sich knapp oberhalb des Spiegels des Elektrolyten befindet. Beim Verbrauchen von Sauerstoff für die Oxydation des Öls gelangt der Elektrolyt infolge des entstandenen Unterdrucks mit dem Kontakt in Berührung und scheidet Sauerstoff in einer solchen Menge ab, die verbraucht worden ist.

Die Oxydationskolben mit dem Öl werden in einen Aluminiumblock 10 mit einem Durchmesser von 320 mm und einer Höhe von 180 mm eingebracht, der mit Asbest und Schaumpolystyrol 11 isoliert ist. Dieser Block wird mittels eines eingebauten Elektrokochers 12 mit einer Höchstleistung von 1200 W erhitzt, der über einen Regeltransformator 13 an ein Transistorrelais 14 angeschlossen ist, das durch ein dicht oberhalb des Kochers angebrachtes Kontaktthermometer 15 gesteuert wird. In einem Block befinden sich 10 Öffnungen für die Kolben (Durchmesser 15 mm, Tiefe 100 mm), die in einem Kreis zwecks gleichmäßiger Wärmedosierung angeordnet sind. Die Temperatur des Blocks wird mit dem Thermometer 16 mit einer Unterteilung in  $0,2^\circ C$  gemessen. Bei einer Temperatur im Öl von  $140^\circ C$  überschreiten die Schwankungen nicht  $0,25^\circ C$ .

Im Stromkreis mit dem Elektrolyseur sind zwei Bleiakkumulatoren 6 V 75 Ah hintereinandergeschaltet, ferner der Amperezähler 17 des Typs IB oder JB für Gleichstrom und der Sicherungsschalter 18. Der Zähler des Typs IB ermöglicht es, den Sauerstoffverbrauch mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,05$  ml, und jener des Typs JB mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01$  ml festzustellen. Der Sicherungsschalter eigener Konstruktion dient zum automatischen Ausschalten der Elektrolyse im Falle einer Unterbrechung der Stromlieferung aus dem Netz.

Der erweiterte Wasserstoffzweig des Elektrolyseurs 9 ist an einen zylindrischen Metallmanostaten 19 mit einem Inhalt von 140 l angeschlossen. Der Manostat ist indirekt mit dem isolierten Bezugskolben 20 mit einem Inhalt von 1 l über das Manometer 21 verbunden. Die Temperatur im Bezugskolben wird mittels eines trockenen Thermostaten aufrechterhalten. Der erforderliche Manostatendruck (750 Torr) wird über den Hahn 22 eingestellt. Das Manometer 21 ist mit durch  $H_2SO_4$  angesäuertem Äthylenglykol angefüllt und mit drei Platinkontakten versehen. Im Falle, daß im Manostaten der Druck sinkt, berührt der Spiegel im rechten Manometerschenkel den Kontakt, wodurch das Transistorrelais 23 eingeschaltet wird, welches das Motorgebläse 24 in Gang setzt und das Selenoidventil 25 öffnet. Nach dem Druckausgleich im Manostaten wird auf das Signal vom Manometer 21 die Luftzufuhr abgeschaltet. Sobald im Manostaten der Druck ansteigt, gelangt der Spiegel im linken Schenkel des Manometers mit dem Kontakt in Berührung, es wird das Transistorrelais 26 eingeschaltet, das die Membranpumpe 27 in Gang setzt, und diese saugt Luft aus dem Manometer über den hydraulischen Verschluss 28 bis zum Druckausgleich. Die richtige Funktion der beschriebenen Manostatenvorrichtung ist an die Bedingung einer einwandfreien Thermostatierung des Bezugskolbens geknüpft, ferner an die richtige Einstellung des Äthylenglykolspiegels im Manometer, und an eine

niedrige Spannung des Schaltstroms der Relais 23 und 26, damit es nicht im Manometer zu einer Elektrolyse des gegebenenfalls vorhandenen Wassers kommt.

Die Rohrleitung für die Zuführung des Sauerstoffs in das System ist mit einem Manometer 29 versehen, das den Druck im System beim Einlassen des Sauerstoffs indiziert, ferner mit einem Sicherheitsventil 30 und einer Abzweigung mit dem Hahn 31, auf welche Aufsätze für das Durchblasen der Kolben mit Sauerstoff vor Beginn der Oxydation angeschlossen werden. Dem Durchblasen muß man vor der Evakuierung der Kolben den Vorrang einräumen. Die Oxydationsapparaturen befinden sich in einem Raum, der temperiert ist. Die bei uns aufgestellte Vorrichtung ermöglicht es, gleichzeitig 50 Ölproben bei durchgehendem Betrieb zu oxydieren.

### *Arbeitsverfahren*

In die stets in gleicher Weise gereinigten und getrockneten Oxydationskölbchen werden genau je 2 g des Öls eingewogen.

Die Kölbchen und das Oxydationssystem werden vor Beginn der Messung 20 Minuten lang mit Hilfe der Durchblaseaufsätze mit Sauerstoff durchgeblasen. Vor Beendigung des Durchblasens wird der Kolben mit dem Durchblaseaufsatz in eine Öffnung des Erhitzungsblocks eingelegt und unter fortgesetztem Durchblasen wird der Durchblaseaufsatz gegen einen Kolbenaufsatz ausgewechselt, mit welchem der Kolben vollkommen verbunden wird, worauf das Durchblasen eingestellt wird. Den Zeitpunkt des Einlegens des Kolbens in den Block betrachtet man als den Beginn der Prüfung. Im weiteren wird das System mit dem Elektrolyseur durch Öffnen des Hahns 5 verbunden und man läßt es 30 Minuten temperieren. Hierauf wird im engen Schenkel des Elektrolyseurs der Spiegel so eingestellt, daß der Platinkontakt mit dem Elektrolyten in Berührung gelangt, wodurch die Elektrolyse in Gang gesetzt wird, die beim Heraustauchen des Kontakts wieder unterbrochen wird. Der Stand, der am Zähler im Augenblick der Unterbrechung abgelesen wird, ist der Anfangstand des Zählers.

Die Intervalle für die Feststellung des Standes des Amperezählers werden je nach der Oxydationsgeschwindigkeit der Probe gewählt. Bei der Oxydation von z. B. Medizinalweißöl ist es notwendig, den Stand jede 15 Minuten aufzuzeichnen, wogegen bei der Oxydation beständiger Öle 3–4 Eintragungen während des Tages genügen.

Die Oxydation des Öls wird an jenem Zeitpunkt beendet, wenn ein Verbrauch von genau 5 ml O<sub>2</sub> auf 1 g Öl erreicht ist, weil nach Beendigung der Oxydation im oxydierten Öl eine Analyse der Oxydationsprodukte vorgenommen wird. Man beendet die Oxydation in der Weise, daß man den Hahn 5 schließt, den Kolben aus dem Block herausnimmt und ihn verschließt; sollte der Fall eintreten, daß man die Analyse nicht unverzüglich anschließen kann, so wird der Kolben bei Tiefkühlung aufbewahrt.

### *Diffusion in der oxydierten Probe*

Bei der Oxydation perlt der Sauerstoff nicht durch das Öl hindurch sondern er gelangt mit dem Öl auf einer großen Fläche in Berührung. Deshalb besteht hier die Gefahr, daß die Oxydationsgeschwindigkeit größer sein könnte als die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in das Öl. Dieser Frage haben wir unsere Aufmerksamkeit in einer anderen Arbeit [1] gewidmet, die es ermöglichte, die Ölmenge zu bestimmen und damit auch das Verhältnis des Volumens des Öls zu dessen Oberfläche, und die Temperatur (in der Regel 140°C) zu wählen. Die aufgefundenen Bedingungen entsprechen nahezu für sämtliche viskosen Öle aus Erdöl mit Ausnahme einiger sehr unbeständigen Öle, wie z. B. Medizinalweißöle. In diesem Falle muß man bei angemessen niedrigeren Temperaturen arbeiten, z. B. bei 100°C.

## Auswertung der Ergebnisse der Oxydationsprüfung

Aus den Durchschnittswerten des Sauerstoffverbrauchs in zwei parallelen Prüfungen wird die kinetische Kurve der Abhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs von der Zeit konstruiert. Als Beispiel werden in Abb. 2 die kinetischen Kurven der Oxydation eines nichtaraffinierten, entparaffinierten, mittleren Destillats aus einem Gemisch von Romaškinem und Muchanovem Erdöl RM-434, einer cycloalkanischen chromatographischen Fraktion RM 1 und der monoaromatischen Fraktionen RM 2 und RM 3 aus dem Öl RM-434 angeführt. Die Oxydationsbeständigkeit wird aus den kinetischen Kurven ermittelt; man definiert sie als die Zeit in Stdn., die den Sauerstoffverbrauchsmengen von 0,05; 0,5; 1 usw. bis 5 ml O<sub>2</sub> auf 1 g Öl entspricht, und man bezeichnet sie als OS mit dem Index gemäß dem Sauerstoffverbrauch (z. B. OS<sub>5</sub>).

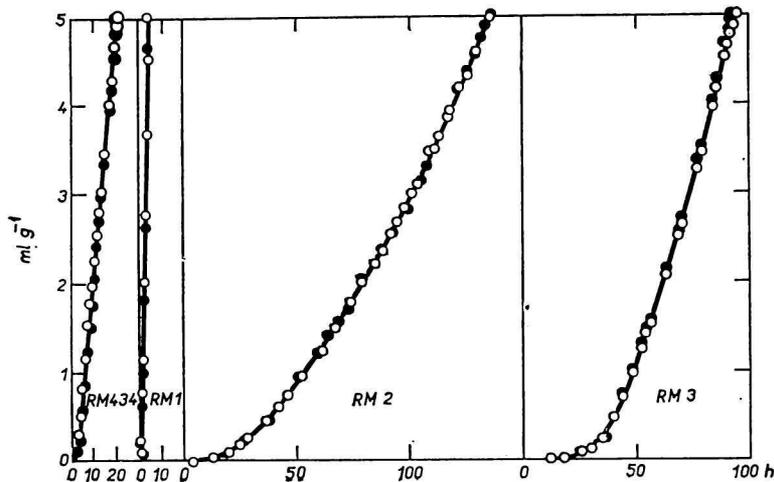


Abb. 2. Kinetische Kurven der Sauerstoffabsorption durch das Öldestillat (RM-434), durch das nichtaromatische Öl (RM 1) und durch Öl mit anwachsendem Gehalt an Aromaten (RM 2) und (RM 3).

Die vollen und die leeren kleinen Ringe stellen Angaben von Parallelbestimmungen dar.

Abszisse: Zeit, Stdn.

Ordinate: Sauerstoffverbrauch, ml g<sup>-1</sup>.

Auch wenn man die Oxydation nach der Erreichung eines Verbrauchs von 5 ml O<sub>2</sub> · g<sup>-1</sup> zum Stillstand bringt, muß auch der Untersuchung der Oxydationsbeständigkeit bei niedrigeren Oxydationsstufen eine Bedeutung zugesprochen werden, z. B. OS<sub>0,5</sub>. Es hat sich nämlich gezeigt, daß z. B. die optimale Zusammensetzung des Öls, die der maximalen Beständigkeit entspricht, nicht für jede Oxydationsstufe die gleiche zu sein pflegt, was auch für die Interpretation der Ergebnisse der Oxydationsprüfungen, die nach anderen Methodiken durchgeführt werden, ebenso auch für die Erzeugung von Ölen mit maximaler Beständigkeit unter vorgeschriebenen Oxydationsbedingungen von Bedeutung ist.

### Bestimmung der Oxydationsprodukte

Für die Bewertung der Oxydationsbeständigkeit von Ölen ist auch die Untersuchung jener Veränderungen wichtig, die sich in dem oxydierten Stoff abgespielt haben. So ist es z. B. gewichtig, die Bildung von Asphaltene, Koken, Ölharzen, sauren und verseifbaren Stoffen zu verfolgen. Im Hinblick auf die kleine Menge des Oxydats war es erforderlich, geeignete Methoden zu entwickeln, unter denen sich die analytische Chromatographie [2], und für die Bestimmung von Säuren und verseifbaren Stoffen insbesondere die Ultrarotspektroskopie [3] bewährt haben.

### Anwendbarkeit der Apparatur

Die beschriebene Apparatur weist folgende Vorzüge auf:

1. sie benötigt nur eine kleine Probemenge;
2. sie erfordert eine Bedienung lediglich beim Ablesen des Zählerstands, beim Einsetzen und Herausnehmen der Proben und beim Unterbrechen der Stromzuführung;
3. sie erlaubt es, verschiedene Ölarten zu unterscheiden — die gemessenen Oxydationsbeständigkeiten der Öle  $OS_5$  bei  $140^\circ C$  bewegen sich von 10 bis zu mehr als 600 h;
4. sie macht es möglich, aus der Gestalt der kinetischen Kurve auf den Verlauf der Sauerstoffabsorption in der Zeit zu schließen — auf den linearen, autokatalytischen, autoretardierenden Verlauf, ebenso auch die Induktionszeit zu erfassen. Einige Stoffe weisen eine deutliche Induktionszeit auf, z. B. nicht aromatische Öle oder Polypropen, bis zu der es zu keiner meßbaren Sauerstoffabsorption kommt. Die Mehrheit der Öle besitzt eine undeutliche Induktionszeit und es erscheint vorteilhafter, diese konventionell zu definieren, z. B. als die Zeit, die für den Verbrauch von  $0,5 \text{ ml O}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Öl}$  (d. i.  $OS_{0,5}$ ) notwendig ist;
5. sie ermöglicht es, Veränderungen im Verlauf der Oxydation mit der Temperaturänderung zu verfolgen;
6. sie erlaubt es, die Bildung unerwünschter Oxydationsprodukte festzustellen;
7. sie ist auch für das Studium der Oxydationskinetik anderer Stoffe als Öle geeignet, z. B. individueller Kohlenwasserstoffe, äthylierter oder ungesättigter Benzine, Asphalte, plastischer Stoffe.

Es ist erforderlich, bei derartigen Temperaturen und bis zu einer solchen Oxydationsstufe zu oxydieren, wo keine große Menge flüchtiger Stoffe entsteht, die ansonsten den Partialdruck des Sauerstoffs und damit auch das Ergebnis der Bestimmung beeinflussen könnte. Dadurch bedingt wählt man z. B. bei Ölen eine verhältnismäßig geringe Oxydationsstufe, die durch den Verbrauch von  $5 \text{ ml O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  ausgedrückt wird.

Bei der Oxydation von Ölen bei  $140^\circ C$  arbeitet man in der Apparatur mit einem mittleren Fehler von  $\pm 2,05\%$ , bezogen auf den absorbierten Sauerstoff.

### Literatur

1. Baxa J., Veselý V., *Ropa a uhlíe* **3**, 36 (1961).
2. Baxa J., Veselý V., *Ropa a uhlíe* **5**, 7 (1963).
3. Korček Š., Kaláb P., Baxa J., Veselý V., *Ropa a uhlíe* **10**, 566 (1968).

Übersetzt von K. Ullrich