

Zur Frage der Bestimmung des Asphaltgehaltes
in gealterten Schmierölen.

Von Dr.-Ing.H.Tramm, Ruhrchemie A.G.,Holten

Die Bestimmung des Hartasphaltes nach DIN DVM 3660 geschieht bekanntlich so, daß 4 - 5 g Öl in der 40-fachen Menge Normalbenzin gelöst und nach ca. 20-stündigem Stehen durch zwei Weißbandfilter filtriert werden. Diese werden in einem Extraktionsgerät $\frac{3}{4}$ Std. lang mit Normalbenzin heiß nachextrahiert und sodann mit Benzol extrahiert. Als Hartasphalt gilt der Rückstand, den die Benzollösung beim Eindampfen ergibt. Eine vereinfachte Methode ist von der D.V.L. angegeben. Hiernach werden 4 - 5 g Öl gleichfalls in der 40-fachen Menge Normalbenzin aufgenommen. Man läßt auch hier 20 Stunden stehen und filtriert dann durch einen Glasfiltertiegel 1 G 4, der mit 5 g Kryolithpulver gefüllt ist. Es wird mit Normalbenzin bis zum farblosen Abfließen nachgewaschen. Der Filtrerrückstand wird mit siedendem Benzol ausgewaschen, die Gewichtsabnahme zwischen Normalbenzin-Nachwaschung und Benzol-auswaschung ergibt den Asphaltgehalt, der dadurch kontrolliert werden kann, daß man die Benzollösung eindampft und den Rückstand bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz trocknet und wägt. Eine weitere Asphaltbestimmungsmethode, die sehr ähnlich der abgekürzten D.V.L.-Methode ist, ist im Zusammenhang mit dem Indiansoxydationstest beschrieben. Nach dem Indianatest werden

1003

300 ccm Öl bei 172°C in einem hohen Glaszylinder durch Durchblasen von 10 l Luft/h gealtert. Zur Asphaltbestimmung in diesem gealterten Öl werden 10 g Öl mit 100 ccm Normalbenzin versetzt und nach 3 bis 3 1/2 Stunden durch einen Gooch-Tiegel über 0,5 bis 0,65 g mittlere Asbestfasern filtriert. Der Tiegel wird mit Fällungsbenzin nachgewaschen und gewogen. Die Gewichtszunahme ergibt den Asphaltgehalt. Im Gegensatz zur DVL-Methode verzichtet also diese Methode auf die Nachwaschung mit Benzol, die ja an sich auch nicht nötig sein sollte, da bei der künstlichen Alterung Fremdstoffe in das Öl nicht eingeschleppt werden und daher im allgemeinen auch keine Abtrennung des Asphaltes von den Fremdstoffen stattzufinden braucht. In unserem Laboratorium wurde bei der Indiana-Alterung die DVL-Methode angewendet, wobei im allgemeinen die Gewichtszunahme des mit Kryolith gefüllten Glasfiltertiegels nach der Normalbenzin-Waschung als Asphaltgehalt angesehen wurde, da sich bei vielfachen Stichproben immer wieder ergeben hatte, daß Benzol-unlösliches bei niedrigen Asphaltgehalten praktisch nicht auftritt und praktisch die gleichen Werte gefunden wurden, wenn eine direkte Wägung stattfand oder wenn die Differenzwägung nach Auswaschung mit Benzol benutzt wurde. Unerwarteterweise traten sehr starke Differenzen im Asphaltgehalt auf, als durch einen Zufall ein und dasselbe Öl von 2 verschiedenen Laboratorien untersucht wurde. Während in dem einen Laboratorium 30 mg Asphaltgehalt gefunden wurden, fand das andere Laboratorium die vierfache Menge, nämlich 120 mg. Es stellte sich dann sehr bald heraus, daß diese Differenz auf den verwendeten Kryolith

zurückzuführen war, der in einem Falle das Schüttgewicht 1,18, im anderen Falle 0,59 aufwies. Es wurde dann noch ein zweites Öl sowie eine neue Sorte Kryolith und auch die bei der Indiantest-Methode vorgeschlagenen Asbestfaserfilterschicht untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Man sieht, daß der voluminöse, oberflächenreiche Kryolith 3 außerordentlich überhöhte Gewichtszunahmen gibt, während die Gewichtszunahmen bei den normalen Kryolithen und beim Asbest zwar untereinander auch etwas verschieden sind, aber doch immerhin in derselben Größenordnung liegen. Die Extraktion der Filter mit Benzol ergab in allen Fällen, besonders ausgesprochen aber bei dem voluminösen Kryolith, einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Benzolunlöslichem. Da es sich hier nicht um motorische, sondern um künstlich gealterte Öle handelt, bei denen jedes Einschleppen von Staub durch sorgfältige Vorfilterung vermieden war, kann es sich bei dem Benzolunlöslichem fraglos nur um Ölmengen handeln, die so fest adsorbiert sind, daß sie sich nicht ablösen. Das ganze Bild der Tabelle I deutet sehr darauf hin, daß hier kein Fällungsvorgang vorgelegen hat, sondern ein Adsorbieren von Ölbestandteilen an dem Filtermaterial, das umso stärker auftrat, je stärker die Oberfläche des Filtermaterials entwickelt war, d.h., in erster Annäherung konnte man sich vorstellen, daß das Filtermaterial einfach eine bestimmte Ölmenge festhielt, deren Gewicht nur von der Menge des Filtermaterials, nicht aber von der Menge des eingesetzten Öles abhängig war, so wie es bei adsorbierenden Stoffen nach Erreichung der Sättigung der Fall sein muß. Diese Annahme konnte geprüft werden, indem an ein und demselben Filterma-

1065

terial die Gewichtszunahme des Filtermaterials in Abhängigkeit von der darüber filtrierte Ölmenge bestimmt wurde. Bei einer wahren Fällung und Filtration hätte die Gewichtszunahme proportional der angewendeten Ölmenge sein müssen, bei einer Adsorption aber unabhängig von der Ölmenge konstant. Im ersten Falle hätte sich bei der Auswertung die Asphaltmenge = $\frac{\text{Gewichtszunahme}}{\text{Öleinwaage}}$ = Konstanz ergeben, im anderen Falle müßte sich die Asphaltmenge ergeben = $\frac{\text{Konstanz}}{\text{Öleinwaage}}$, d.h. steigend mit kleiner werdender Einwaage. In Tabelle II sind die gefundenen Resultate zusammengestellt, und zwar für das Öl I, gemessen an 6 verschiedenen Einwaagen, steigend von 1 - 80 g, beim Öl II in einem Falle sogar von 1 - 240 g und jeweils gemessen an 3 Filtermaterialien bei Öl I bzw. 4 Filtermaterialien bei Öl II. Wie man sieht, ist die 2. Formel Asphaltgehalt = $\frac{\text{Konstanz}}{\text{Öleinwaage}}$ erfüllt. Man kann vielfach mit ganz überraschender Genauigkeit aus einem einzelnen Analysenwert den Wert für alle anderen Einwaagen berechnen. Damit ist bewiesen, daß die so gefundenen Werte zumindest bei den beiden vorliegenden Ölen nichts mit dem ausgefällten Asphalt zu tun haben, sondern lediglich mit der adsorbierten Ölmenge. Es sei noch besonders darauf verwiesen, daß natürlich auch das Öl an der Adsorption beteiligt ist, denn man sieht, daß die gefundenen Werte beim Öl I und beim Öl II in sich stark variieren. Das Öl II wird rd. 3 - 4 mal so gut adsorbiert wie das Öl I. Die Maximal- und Minimalwerte der Tabelle II, die bei ein und demselben Öl in Abhängigkeit von Öleinwaage und Filtermaterial gefunden wurden, liegen im Verhältnis 1:200 bis 1:500 auseinander, d.h. mit anderen Worten, daß sowohl bei der Filtration über Asbest

wie bei der Filtration über Kryolith eigentlich alle beliebigen Asphaltwerte gefunden werden können, je nachdem, welche Einwaage gerade durch Konvention festgelegt ist, und welches Filtermaterial zur Verfügung steht. Der strengen Nachprüfung hält natürlich diese Asphaltbestimmung nicht stand, denn nach den DIN-Vorschriften muß eine Behandlung des Asphaltes mit Normalbenzin und Kochen mit Alkohol Unlöslichkeit ergeben. Extrahiert man aber in allen genannten Fällen die Filter mit Benzol, so zeigen sich als Rückstände bei der Benzolabdampfung ölige Schmierer. Es wurde noch nachgeprüft, ob die adsorbier- ten Asphaltmengen bei gleicher Öleinwaage von der Konzentration wesentlich abhängen. Dabei wurden 27 g Öl einmal in 200 ccm und einmal in 1,5 l Normalbenzin aufgenommen. Der Asphaltgehalt war in beiden Fällen 0,01 bis 0,02 %.

Sehr interessante Resultate ergaben sich nun, als wir vom Normalbenzin abgingen und die Fällungen mit einem Fällungsbenzin SK 65/70⁺⁾ durchführten, das von uns, ausgehend von den Syntheseprodukten der Fischer-Tropsch-Synthese, hergestellt wird. Es handelt sich hier um einen praktisch einheitlichen, immer streng reproduzierbaren Kohlenwasserstoff rein paraffinischer Natur, der gute Fällungseigenschaften besitzt. Als mit diesem neuen Fällungsmittel an den beiden obengenannten gealterten Ölen eine gleiche Reihe durchgeführt wurde wie die Reihen auf der Tabelle II, d.h. bei konstanter Menge von 200 ccm Fällungsbenzin variable Öleinwaagen von 1, 3, 9, 27, 54 und 80 g, ergaben sich ganz überraschende Erscheinungen. Um die Adsorption soweit wie möglich auszuschalten, hatten wir

+) RCH Normal Hexan

1007

für diese Versuche Asbest als Filtermaterial angewendet. Bei dem Öl I bekamen wir Werte, die sich durchaus den Werten in der Tabelle II zuordnen ließen, d.h., auch hier konnte man aus einer Bestimmung alle anderen Bestimmungen berechnen, es handelte sich also um Adsorption. Beim Öl II dagegen fanden wir außerordentliche Abweichungen. Tabelle III gibt ein Bild der Befunde. Die Einwaagen 9 bis 80 g zeigen auch hier wieder qualitativ den Adsorptionsverlauf. Geht man aber mit der Einwaage von 9 g auf 3 g herunter, so springt plötzlich der Asphaltgehalt auf den 70-fachen Wert. Gleichzeitig verändert sich das ganze Bild der Analyse. Der Asphalt fällt schön flockig, etwa wie bei einer Eisenoxydfällung, aus. Löst man ihn mit Benzol vom Filter und dampft die Benzollösung ein, so bekommt man schellakähnliche, feste Harze, wie sie in Proben vorliegen. Eine Wiederholung des Versuches mit Öl II ist in Tabelle IV dargestellt. Man sieht hier genau den gleichen Verlauf, Konstanz zwischen 0,2 und 3 g Einwaage, d.h. eine echte Fällungsreaktion, zwischen 3 und 10 g Einwaage dann plötzlich wieder das vollkommene Absinken und der Übergang in die Adsorbaterscheinungen. Wir stehen also hier vor der Tatsache, daß bei einem Öl, bei dem mit Normalbenzin keinerlei wirklicher Asphaltgehalt gefunden wurde, sondern lediglich Asphaltgehalte durch Adsorption von Ölbestandteilen vorgetäuscht wurden, bei der Anwendung eines anderen Fällungsmittels ganz klar die Asphaltgehalte in Erscheinung treten. Allerdings ist die Fällung so empfindlich, daß schon bei Zugabe von zu viel Öl die Lösungsfähigkeit des Fällungsbenzins so stark heraufgesetzt

wird, daß der Asphalt nicht mehr zur Ausfällung kommt.

Wir haben diese bei einem Öl zufällig gefundene Erscheinung an einer Reihe anderer Öle geprüft, um zu sehen, ob sie allgemein Gültigkeit hat oder rein zufällig war. Es wurden hierbei einerseits Friedensqualitäten bekannter Marken-Automobil-Öle, andererseits jetzt im Gebrauch befindliche Flugöle sowie synthetische Öle untersucht. Gealtert wurden die Öle nach den Indianatest-Bedingungen, und zwar zum Teil über 200 Std., zum Teil über 50 Stunden. In der Tabelle V sind eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, in denen der oben geschilderte Effekt deutlich zu beobachten ist. Man sieht, daß bei den Einwaagen von etwa 0,5 bis 2,0 g die Werte recht gut konstant sind. Bei etwa 5,- 10 g beginnt dann ein Abfall und bei 50 g Einwaage werden wieder um Größenordnungen niedrigere Werte gefunden. In der letzten Reihe sind die Werte aufgetragen, die mit handelsüblichem Kahlbaum Normalbenzin bei 10 g Einwaage auf 200 ccm Benzin erhalten wurden. Es zeigt sich, daß diese Methode bei allen Ölen der Tabelle V Werte gibt, die um Zehnerpotenzen unter dem wahren Asphaltgehalt liegen. Durch Herauslösen der Asphalte mit Benzol und Verdampfen des Benzols konnte die einwandfreie Asphaltstruktur der wirklich gefällten Ölkomponente nachgewiesen werden.

Es wurde aber auch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen andere Verhältnisse auftraten, und zwar handelt es sich hier um Öle mit besonders hohen Asphaltgehalten, die teils bei 50, teils bei 200 Stunden Indianatest besonders stark gealtert waren. Aus Tabelle VI ersieht man, daß im Gegensatz zur Tabelle V hier die mit Normalbenzin und die mit

1009

dem neuen Fällungsbenzin SK 65/70 bei verschiedenen Konzentrationen gefundenen Werte größenordnungsmäßig übereinstimmen. Leider war es uns nicht möglich, die gerade in diesem Falle besonders interessanten 50 g - Werte festzustellen, da bei den hohen Asphaltmengen kein Filtrieren der Öle bei so hohen Ölkonzentrationen mehr zu erreichen war. Eine Mittelstellung nimmt das letzte Öl auf dieser Tabelle ein, das bei 10 g Einwaage praktisch noch keinen Abfall zeigt und erst bei 50 g den Abfall erkennen läßt. Entsprechend wird hier eine gewisse Menge des Asphaltes auch mit Normalbenzin gefällt. Es handelt sich hier also um einen nicht ganz so extremen Alterungszustand wie bei den anderen Ölen der Tabelle. Vergleicht man die Tabellen V und VI, so sieht man, daß ein und dasselbe Öl je nach dem Alterungsgrad mit Normalbenzin ausfällbare oder auch mit Normalbenzin nicht ausfällbare Asphalte bildet. Nicht nur die Menge, sondern auch die Natur der Asphalte ändert sich, wie ja an sich schon bekannt, mit der Art der Ölbeanspruchung. In Tabelle VII sind noch einige ergänzende Versuche zusammengestellt. Hier sind 4 Öle herausgegriffen und jedes dieser Öle ist unter 4 verschiedenen Fällungsbedingungen verarbeitet worden. Man sieht, daß die bei Fällung von 2 g Öl mit 200 ccm Fällungsbenzin erhaltenen Asphaltgehalte vollkommen verändert werden, wenn man beispielsweise diesem Fällungsbenzin 50 ccm Frischöl zusetzt. Jedenfalls ist das bei den Ölen II, V und VIII der Fall, bei IX ändert sich der Wert kaum. In gleicher Richtung wie Frischöl wirkt Benzol und in ebenfalls gleicher Richtung die direkte Fällung mit Normalbenzin, d.h. also, in

dem von uns verwendeten Fällungsbenzin SK 65/70 liegt ein Benzin vor, das wesentlich besser fällt als Normalbenzin, das aber auch schon in seiner Fällungsfähigkeit beeinflusst wird, wenn die Einwaagen zu hoch sind. Es war nun die Frage zu stellen, wie sich die neue Asphaltbestimmungsmethode mit den motorischen Eigenschaften der Öle deckt. Wir sind uns vollkommen klar, daß das hier vorliegende Versuchsmaterial noch längst nicht ausreichend ist, um ein abschließendes Urteil zu haben. Immerhin erscheinen die bisher an 5 Ölen gemessenen Resultate uns so interessant, daß wir sie in der Tabelle VIII zusammengestellt haben. Hier sind die Öle I, IV, III, V und VI in der Reihenfolge der Asphaltgehalte bei der Fällung des Asphaltes mit 200 ccm Fällungsbenzin SK 65/70 aus 2 g Öl zusammengestellt. Die Alterungszeiten betragen beim Öl I 200 Stunden. Es handelt sich hier um ein synthetisches Öl der Ruhrchemie-Erzeugung, das trotz der hohen Alterungszeit einen minimalen Asphaltgehalt aufweist. Bei den Ölen IV bis VI handelt es sich um bekannte Flugöl-Markenöle, die je 50 Std. gealtert wurden. In der Kolonne III ist die Asphaltbestimmung mit Normalbenzin angegeben. Man sieht, die Werte sind vollkommen uncharakteristisch. Sie liegen praktisch alle in derselben Größenordnung und in einer Reihenfolge, die nichts mit der Reihenfolge, die bei der neuen Asphaltbestimmungsmethode gefunden wurde, zu tun hat. In der letzten Kolonne der Tabelle sind dann die Zeiten angegeben, die bei Ringsteckversuchen gefunden wurden. Erfreulicherweise stimmt die Reihenfolge dieser Zeiten überein mit der Reihenfolge der Asphaltgehalte

11071

nach der neuen Methode. Es scheint also so zu sein, daß die nach der neuen Methode gefundenen Werte einen besseren Schluß auf das motorische Verhalten zulassen als die bisher gefundenen Werte bei der Fällung mit Normalbenzin.

Es sei hier noch besonders bemerkt, daß die Asphaltfällungen nach der neuen Methode gut reproduzierbar sind, daß aber die Asphalte nach dem Auflösen mit Benzol nicht in allen Fällen schellakähnlich hart waren, sondern bei sehr niedrigem Asphaltgehalt noch klebrig ölig waren. Es ist das ja auch klar, da natürlich eine gewisse Menge Öl am Filtermaterial adsorbiert bleibt, das sich bei niedrigen Asphaltgehalten durchsetzt und den Asphalten den veränderten Charakter gibt. Da diese Ölmengen aber ziemlich konstant sein dürften, wird die Bestimmung hierdurch wahrscheinlich nicht wesentlich beeinflusst werden.

Zusammenfassung.

Der Einfluß am Filtermaterial adsorbierter Ölmengen auf die Asphaltbestimmung durch Ausfällen der Asphalte mit Normalbenzin wird untersucht. In dem synthetischen, rein paraffinischen Material SK 65/70 wird ein Fällungsbenzin vorgeschlagen, das bei Anwendung von nicht mehr als 2 g Öl auf 200 ccm Fällungsbenzin Asphaltwerte gibt, die einen guten Zusammenhang mit Ringsteckversuchen erkennen lassen.

11072

Tabelle I.

	Öl I		Öl II	
	Benzin-unlöslich.	Benzol-unlöslich.	Benzin-unlöslich.	Benzol-unlöslich.
5 g Kryolith I S.Gew. 1,18	30 mg	10 mg	75 mg	47 mg
5 g Kryolith II S.Gew. 1,17	30 mg	23 mg	28 mg	16 mg
5 g Kryolith III S.Gew. 0,59	124 mg	88 mg	205 mg	129 mg
0,65 g Asbest mittl. Faser	18 mg	1 mg	37 mg	18 mg

Hauptlaboratorium Ruhrchemie 42/4/12.

Tabelle III

Fällungsmittel SK 65/70.

Öl Nr.	Öl I		Öl II	
	% Asphaltgehalt berechn. / gefund.		% Asphaltgehalt berechn. / gefund.	
Einwaage g Öl auf 200 ccm SK 65/70				
1	0,108	0,119	<u>0,576</u>	<u>5,10</u>
3	0,036	0,043	<u>0,192</u>	<u>4,20</u>
9	0,012	0,012	0,064	0,064
27	0,004	0,003	0,021	0,014
54	0,002	0,002	0,010	0,007
80	0,001	0,003	0,006	0,007

Ruhrchemie HL 42/4/12.

Tabelle IV

Einwaage	Öl II
g Öl auf 200 ccm SK 65/70	
0,2	5,70
0,5	4,90
1,0	4,68
1,5	4,42
2,0	4,31
3,0	4,05
<u>10,0</u>	<u>0,045</u>

17075

Tabelle V.

Öl Nr.	Öl III 200 Std.	Öl V 50 Std.	Öl VI 50 Std.	Öl VII 50 Std.	Öl VIII 50 Std.
Alterungszeit:					
Einwaage g Öl auf 200 ccm SK 65/70	% Asph.	% Asph.	% Asph.	% Asph.	% Asph.
0,5	2,42	0,97	0,77	0,60	0,95
2,0	2,30	0,83	0,88	0,69	0,96
5,0	<u>1,15</u>	<u>0,66</u>	0,80	<u>0,31</u>	0,74
10,0	0,03	0,36	<u>0,63</u>	0,03	0,48
50,0	0,006	0,006	0,06	0,01	0,01
10 g Öl auf 200 ccm Normalbenzin	0,02	0,01	0,04	0,02	0,02

Ruhrchemie HL 42/4/12.

Tabelle VI.

Öl Nr.	Öl VII	Öl VIII	Öl IX	Öl IX
Alterungszeit:	200 Std.	200 Std.	200 Std.	50 Std.
	% Asph.	% Asph.	% Asph.	% Asph.
Einwaage g Öl auf 200 ccm SK 65/70				
0,5	6,85	10,0	14,5	1,78
2,0	6,40	11,0	19,8	1,65
5,0	6,10	8,7	13,7	1,57
10,0	-	-	18,8	1,46
50,0	-	-	-	<u>0,78</u>
Fällung Normalben- zin 10 g Öl pro 200 ccm Benzin	4,38	7,5	13,1	0,36

Hauptlaboratorium Ruhrchemie 42/4/12.

1,077

Tabella VII.

Öl Nr. Alterungszeit:	Öl II 200 Std.	Öl V 50 Std.	Öl VIII 50 Std.	Öl IX 200 Std.
Fällungsbedingg.:				
200 ccm SK 65/70; 2 g Öl	4,5	0,8	0,96	14
200 ccm SK 65/70; + 50 Frischöl; 2 g Öl	0,06	0,42	0,11	12,2
200 ccm SK 65/70 + 20 Benzol; 2 g Öl	0,42	0,16	0,11	12,9
Normalbenzin 10 g Öl pro 200 ccm Benzin	0,04	0,01	0,08	13,1

Ruhrchemie HL 42/4/12.

Tabelle VIII.

Öl Nr.	Alterungszeit Std.	Asphaltbest. Norm. Benzin 10 g Öl/ 200 Benzin	Asphaltbest. SK-65/70 2 g Öl pro 200 ccm B.	Ringstecken
I	200	0,02	0,04	14 Std.
IV	50	0,02	0,10	10 Std.
III	50	0,04	0,15	8 Std.
V	50	0,01	0,83	5 Std.
VI	50	0,04	0,88	5 Std.

Ruhrchemie HL 42/4/12.