

5

07001

DVL-Mitteilung. Untersuchung und Mitteilung Nr. 786

Der Stockvorgang bei Ölen und Ölgemischen von Kröger, Reichs-  
universität Posen, Institut für anorganische Chemie und chemi-  
sche Technologie.

Aus der Erkenntnis heraus, dass das Kälteverhalten der Öle durch deren Kristallisationsverhalten weitgehend bestimmt wird, wurden von verschiedenen Ölen die beim Abkühlen eintretenden festen Ausscheidungen in Bezug auf Menge <sup>und</sup> Aussehen mikroskopisch untersucht und zu dem Fließverhalten in Beziehung gebracht.

Der Stockpunkt eines Öles ist nach DIN DVM 3662 die Temperatur, bei der das Öl so zäh wird, dass es unter Einwirkung der Schwerkraft nicht mehr fließt. Dieser Zustand kann bei reinen Kohlenwasserstoffen auf 3 verschiedenen Wegen herbeigeführt werden, entweder stetig dadurch, dass die Viskosität beim Abkühlen des Öles so stark ansteigt, dass ein Fließen unmöglich wird (nach Hennenhöfer und Rumpf betragt die Viskosität beim Stockpunkt etwa  $1 \times 10^6$  bis  $5 \times 10^6$  St Öl und Kohle 39 (1943) Seite 679-85 bzw. 39 (1943) Seite 640-645) oder un stetig dadurch, dass Kristallisation erfolgt, also eine Phasenänderung eintritt. Nun ist bekannt, dass sich viele reine Stoffe unterkühlen lassen; Unterkühlungen treten auf, wenn die Zahl der Kristallkeime und die Kristallisationsgeschwindigkeit klein ist, beide Grössen sind ~~Temperatu~~temperatuabhängig. Im allgemeinen steigen sie mit sinkender Temperatur. Wenn nun beide Grössen sich mit ~~fallen~~fallen der Temperatur nicht im gleichen Masse ändern, so lassen sich die Stoffe sehr weitgehend unterkühlen. Die Kristallisation erfolgt dann allmählich und man hat ein System vor sich, in dem ein Dispersion von Kristallen in einer Flüssigkeit vorliegt. Der Stockpunkt wird hier bestimmt durch Art und Menge der Kristalle, ~~deren Grösse und Tracht~~ deren Grösse und Tracht und durch die Viskosität der Restschmelze. Die Mineralöle sind Gemische von Kohlenwasserstoffen. Das Kristallisationsverhalten ( ausgewertet nach Kernzahl und Kristallisationsgeschwindigkeit) wird bestimmt durch Art und Menge der die Öle zusammensetzenden Kohlenwasserstoffe, durch die in den Ölen <sup>erhaltenen</sup>Beimengen <sup>geringer</sup>geringer Konzentration, wie Asphalte, Harze etc. sowie durch künstliche Zusätze, wie Stockpunktserniedriger. Die Wirksamkeit der Stockpunktserniedriger ist darauf zurückzuführen, dass sie die Kernzahl und Kristallisationsgeschwindigkeit und somit die Kristallform im günstigen Sinne beeinflussen. Je nach der Struktur des Öles beim Stockpunkt werden die Öle in drei Gruppen zusammengefasst.

- 1.) Öle, bei denen das Stocken durch spontane Kristallisation aus homogener Flüssigkeit erfolgt. Hier wird unterschieden, a) bei geringer Kernzahl haben wir eine sehr grosse Kristallisationsgeschwindigkeit. Ein derartiges Stocken wurde für sich allein nicht beobachtet. b) Bei grosser Kernzahl ist die Kristallisationsgeschwindigkeit beim Stockpunkt klein. Die Mikrokristalle (Kristalldurchmesser kleiner als  $4 \mu$ ) bewirken durch ihre grosse Zahl die

Verfestigung des Öles. Diese Art des Stockens wurde bisher nur bei höher viskosen Ölen beobachtet. c) Es treten gleichzeitig die unter a) und b) beschriebenen Vorgänge ein. Diese Erscheinungen sind vornehmlich festzustellen bei niedrig viskosen Ölen, die speziell aus Paraffinen bestehen.

Bei allen unter 1.) genannten Fällen liegt stets nur ein Teil der Komponenten als Kristalle bzw. talgige Massen (Mikrokristalle) vor. Es bildet sich ein äusserlich fest aussehendes System von Schwammstruktur. Übt man auf das System einen Druck aus, so treten nicht kristallisierte ziemlich niedrig viskose Anteile aus. Bei höher viskosen Ölen ist diese Erscheinung nicht gut zu beobachten. Bei den unter 1) aufgezählten Fällen stimmt der Stockpunkt ~~xxx~~ innerhalb weniger Grade mit dem Punkt der primären Kristallisation überein.

2.) Das Stocken erfolgt durch reine Viskositätserhöhung.

Es wird unterschieden, a) Die Flüssigkeit bildet bis unterhalb des Stockpunktes eine homogene Phase, b) die Flüssigkeit wird durch Bildung von Kristallkernen in kolloidalen Grössenordnungen inhomogen. Ein Stocken auf die unter 2) aufgeführte Weise tritt bei Mineralölen selten ein. Dem Verfasser wurde nur ein Fall dieser Art bekannt und zwar das Gemisch aus Maschinenöl DGA mit 10% eines baltischen Schieferöles.

3.) Das Stocken erfolgt durch allmähliche Kristallisation.

a) Primär- und Sekundär-Kristallisation weisen bei mittlerer Kernzahl mittlere Werte für die Kristallisationsgeschwindigkeit auf (Kristalldurchmesser bzw. Länge  $4 - 20 \mu$ )  $\curvearrowright$  Sind die Kristalle nadelförmig, bilden sie meist, da sie senkrecht zu einander orientiert sind, ein sehr dichtes festes Gitterwerk. Das Fliesen der Restschmelze wird verhindert. Die Anzahl der mit dem Mikroskop feststellbaren Kristalle beträgt beim Stockpunkt zwischen  $300 - 1500/48 \text{ cm}^2$ , die von den Kristallen bedeckte Fläche ist  $8 - 16\%$  der Gesamtfläche.

b) Sind die Kristalle rundliche Blättchen oder rundliche Kristallaggregate, so sind sie nicht in der Lage, ein festes Gitterwerk zu bilden. Das Stocken tritt ein, wenn die Kernzahl gross bzw. wenn die Viskosität der Restschmelze sehr gross ist. Der Punkt der primären Kristallausscheidung liegt nicht in der Nähe des Stockpunktes, wenn  $\curvearrowleft$  die Kristallisationsgeschwindigkeit gering ist und die Kernzahl erst mit wachsender Abkühlung eine starke Erhöhung erfährt, und  $\curvearrowright$  wenn die Primärkristallisation kleine Kernzahl und geringe Kristallisationsgeschwindigkeit zeigt, wobei die Primärkristallisation ~~xx~~ spontan erfolgt. Die letzt genannte Art des Stockens wird besonders häufig bei paraffinreichen, nicht synthetischen Ölen beobachtet. Als Schlussfolgerung der theoretischen Betrachtung wird festgestellt, dass der Stockpunkt der Öle weniger durch das Viskositätstemperatur-Verhalten bestimmt wird, als vielmehr durch das Kristallisationsvermögen.

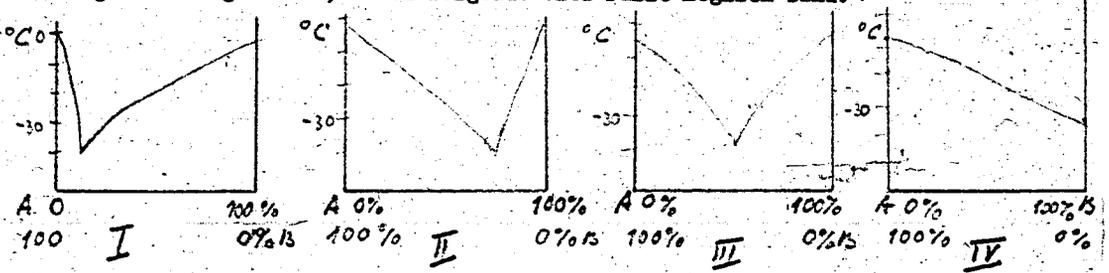
Tabelle 1

Bezeichnung des Öles	Spez. Gew. bei +20°C	Viskosität in cP		Conradson-test %	H <sub>2</sub> O %	Asche %	Flamm-punkt °C	Stock-punkt °C	S %	unbest. Heizwert
		20°C	50°C							
Beuteöl (baltisches Schieferöl	0,959	25,24	-	4,4	0,1	0,016	123	- 2	-	-
Württembergisches Otto-Öl, gelief. von der Deutschen Ölschiefer Forsch. Ges. m. b. H. Werk Metzingen	0,959	54,15	-	4,5	-	-	103	- 2	-	-
Heizöl leicht Deutsche Vacuum Öl AG aus der Produktion Kagran/Wien	0,896	-	71 <u>cSt</u>	-	-	-	84	-10	-	-
Heizöl mittel " " "	0,911	-	-	46,8 <u>cSt</u>	-	-	93	+ 7	-	-
Heizöl schwer " " "	0,935	-	-	228 <u>cSt</u>	-	-	201	+31	-	-
Braunkohlenteerheizöl der Deutschen Gasolin AG aus der Produktion der A. Riebeck'schen Montanwerke AG, Fabrik Webau, Grenzwerte	0,960	45,2 <u>cSt</u>	-	-	1,5 bis	-	90 bis	+ 4	max-1%	9000 bis
	0,985	60,5 <u>cSt</u>	-	-	1,8	-	100	-	-	9100
Heizöl der Firma Kohlenveredlung und Schwelwerke AG, Werk Gölzau, 20% Kreosotgeh.	0,970/5	43,6 <u>cSt</u>	-	-	-	-	<u>P.M.</u> 84	+ 4	-	-
Synthetisches Schmieröl hydriert der Fa. Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten. Das Öl stammt aus der AlCl <sub>3</sub> -Kondensation und wurde einer labormäßigen Hydrierung unterzogen.	0,826	32,37	10,42	SZ 0	VZ 0	Anilin-punkt 115,4°C	-	-28	-	-
Maschinenöl der Deutschen Gasolin AG. Das Öl stammt aus der Prod. der Fabrik Emmerich u. wurde auf Basis paraffinärmer bzw. asphaltöser Rohware Gemischverarbeitung rumänischer und sudetendeutscher Öle hergestellt.	0,937	661,3	-	-	-	-	-	- 4	-	-
Maschinenöl der Fa. Albrecht & Co. Hamburg. Das Öl ist ein hochraffin. Schwefelsäureaffinat.	0,918	159,4	-	-	-	-	-	- 6	-	-
Leuchtgasolin } stammen aus der Prod. der Anthracenöl } Gewerkschaft Rheinpreussen und sind Fraktionen, wie sie zur Erstellung von Mischdieselölen nach dem Verfahren der obigen Firma gebraucht werden.	0,7648	2,308	-	-	-	-	-	-13,5	-	-
	1,109	195,8	-	-	-	-	-	-23	-	-
Paraflow	0,9202	449,5	-	-	-	-	-	-30	-	-

07003

Die von Erk gemachte Annahme der Übereinstimmung von Stockpunkt und dem Punkt der primären Kristallisation <sup>wird</sup> nicht bestätigt. Nach den Versuchen des Verfassers können die beiden Punkte um 20 - 50° auseinander liegen. Es besteht kein direkter Zusammenhang von Stockpunkt, Punkt der primären Kristallisation und dem Paraffin-gehalt der Öle. Die beiden Punkte sind nur dann gleich, wenn die Menge der Paraffinkohlenwasserstoffe so gross ist, dass spontane Kristallisation eintritt. Die Annahme von Baader, dass Paraffine erst in Platten auskristallisieren und nach Unterschreitung der "Umschlagskonzentration" in Nadeln ist nicht zutreffend. Verfasser hat das Gegenteil beobachtet. Wenn nadelförmige Paraffinkristalle längere Zeit der tiefen Temperatur ausgesetzt sind, so nimmt die Zahl der Nadelkristalle ab bis sie ganz verschwinden zugunsten von Plattenkristallen bzw. talgigen Massen. Die meisten Öle lassen sich unterkühlen, das ist daran zu erkennen, dass die ausgeschiedenen Festbestandteile erst bei einer wesentlich höheren Temperatur wieder schmelzen. Schliesslich wurde festgestellt, dass durch hohe Viskosität der Öle die Kristallgrösse verringert wird, dafür aber ihre Zahl erhöht wird. Eine Proportionalität zwischen Kernzahl und der mit der Unterkühlung wachsenden Viskosität besteht wie Verfasser anführt nach Tammann nicht. Die physikalischen Daten der zur Untersuchung herangezogenen Öle sind, soweit sie vom Verfasser mitgeteilt wurden, in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die nun folgenden Ausführungen berichten über die gegenseitige Beeinflussung des Stockpunktes durch Mischung zweier Öle miteinander im verschiedenen Verhältnis. Es wurden analog den Schmelzpunktdiagrammen zweier Stoffe die Stockpunktdiagramme aufgenommen, wobei folgende vier Fälle möglich sind.



1/ Das Öl A) wirkt stockpunktserniedrigend auf Öl B. 2- Das Öl B wirkt stockpunkts-  
 erniedrigend auf Öl A. 3- Die Öle wirken etwa gleichmässig stark stockpunkts-  
 erniedrigend aufeinander. 4- Es tritt keine Beeinflussung des Stockpunktes der  
 Ölmischung ein. Wie Eingangs schon erwähnt, ist die eintretende Stockpunktser-  
 niedrigung darauf zurückzuführen, dass durch den Zusatz die Kristallisations-  
 geschwindigkeit gehemmt wird, die Grösse der Senkung des Stockpunktes wird mit-  
 bestimmt durch das Viskositätstemperatur-Verhalten der Restschmelze. Vorbedingung  
 für das Auftreten einer Stockpunktserniedrigung ist das Auftreten von Kristallen  
 oberhalb oder beim Stockpunkt, die wesentlich ~~zu~~ <sup>zu</sup> der Verfestigung des Öles in der

Kälte beitragen. Keine Stockpunktserniedrigung ist bei glasig erstarrenden Ölen zu erwarten und eine nur geringe Wirkung bei Ölen, die in sehr grosser Menge ~~hin~~ leicht kristallisierende Kohlenwasserstoffe enthalten. Der Grund hierfür liegt nach den Ausführungen des Verfassers darin, dass durch die rasch auskristallisierenden Kohlenwasserstoffe die als Fremdschubstanz vorliegenden Stoffe einfach in das Kristallgitter mit eingebaut werden und nicht an der Kristalloberfläche angereichert werden. Erst bei grösseren Mengen an Zusatz ist dann eine Beeinflussung bemerkbar. Besonders zu betonen ist die Tatsache, dass durch Zusatz von Stockpunktserniedrigern die Temperatur der primären Kristallisation nicht herabgesetzt wird. Der Vergleich von natürlichen und synthetischen Ölen in bezug auf stockpunktserniedrigende Wirkung gibt eine neue Bestätigung dessen, dass in Mineralölen Stoffe enthalten sind, die als Stockpunktsernieder wirken. In den folgenden 5 Tabellen sind vom Verfasser die Stockpunkte der untersuchten Öle bzw. in Mischung miteinander zusammengestellt.

Besonders beachtlich ist die Stockpunktserniedrigung von  $50^{\circ}$  die ein Zusatz von 10% Paraffin im baltischen Schieferteröl hervorruft.

u

07005-A

Tabelle 2

Stockpunkte von baltischem Schieferöl mit verschiedenen Ölen  
nach DIN DVM 3662.

Mengenverhältnis in Gewicht %		Stockpunkt in °C		
Beuteöl <i>baltisches Schieferöl</i>	Heizöl	Heizöl leicht	Heizöl mittel	Heizöl schwer
100	0	- 2°	- 2°	- 2°
95	5	-	-	- 6°
90	10	-24°	-16°	-10°
85	15	-22°	-16°	-
80	20	-28°	-21°	-
75	25	-30°	-20°	- 4°
50	50	-23°	-10°	+12°
25	75	-17°	+ 1°	+26°
0	100	-10°	+ 7°	+31°

Mengenverhältnis in Gewicht %		Stockpunkt in °C	
Beuteöl	Heizöl	Braunkohlen- teerheizöl	Heizöl Kohlenver- edlungswerke AG.
100	0	- 2°	- 2°
90	10	- 6°	- 2°
75	25	- 8°	- 2°
50	50	- 2°	+ 2°
35	65	- 2°	-
25	75	0°	+ 4°
0	100	+ 4°	+ 4°

Mengenverhältnis in Gewicht %		Stockpunkt in °C		
Beuteöl	Schmieröl	Maschinenöl- raffinat A- brecht & Co.	Maschinenöl DGA	Synth. Schmieröl hydriert Ruhrbenzin AG.
100	0	- 2°	- 2°	- 2°
90	10	- 2°	- 4°	-
75	25	- 4°	- 4°	- 6°
50	50	- 4°	- 6°	-14°
35	65	-10°	-	-
25	75	-14°	- 8°	-26°
10	90	- 6°	-10°	-26°
0	100	-6°	- 4°	-28°

Mengenverhältnis in Gewicht %		Stockpunkt in °C		
Beuteöl	Zusatzöl	Leichtkogasol	Anthracenöl	Paraflow
100	0	- 2°	- 2°	- 2°
99	1	-	-	-34°
97	3	-	-	-46°
95	5	-	-	-48°
90	10	-	-	-52°
80	20	-	-	-50°
75	25	-14°	- 6°	-
70	30	-	-	-46°
50	50	-20°	-12°	-
25	75	-18°	-23°	-
15	85	-	-33°	-
10	90	-	-36°	-
5	95	-	-28°	-
0	100	-13,5°	-23°	-30°

Mengenverhältnis in Gewicht %		Stockpunkt °C	
Württembergisches Otto-öl	Heizöl leicht		
100	0		- 2°
90	10		-34°
75	25		-24°
25	75		-10°
0	100		-10°