



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **226 166 A3**

4(51) G 01 N 21/78

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP G 01 N / 250 295 5

(22) 28.04.83

(45) 14.08.85

(71) VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt, 1330 Schwedt, DD

(72) Topp, Ute, DD

(54) Verfahren zur Bestimmung der Alkalität von Motorenölen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Alkalität von Motorenölen, das insbesondere zur Überwachung der alkalischen Reserve von in Gebrauch befindlichen Dieselmotorenölen geeignet ist. Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines leicht ausführbaren, wenig zeit-, material- und kostenintensiven Verfahrens, das es gestattet, die alkalische Reserve von Motorenölen mit hinreichender Genauigkeit und guter Reproduzierbarkeit zu ermitteln. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß der Motorenölprobe bei Raumtemperatur flüssige, nicht mit Wasser mischbare halogenierte gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe und/oder deren Derivate sowie destilliertes Wasser in bestimmten, auf die Ölmenge bezogenen Mindestvolumenanteilen zugesetzt werden und im weiteren die Alkalität des Motorenöles in bekannter Weise durch Neutralisationsanalyse mit Hilfe eines Farbindikators bestimmt wird.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Bestimmung der Alkalität von Motorenölen durch Neutralisationsanalyse mit Hilfe eines Farbindikators unter Zusatz eines oder mehrerer Lösungsmittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Motorenölprobe bei Raumtemperatur flüssige, nicht mit Wasser mischbare halogenierte gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe und/oder deren Derivate einzeln oder im Gemisch sowie destilliertes Wasser in bestimmten, auf die Ölmenge bezogenen Mindestvolumenanteilen zugesetzt werden und im weiteren die Alkalität des Motorenöles in bekannter Weise durch Zumischung einer ethanolschen Bromkresolgrünlösung als Farbindikator, kräftiges Schütteln der Probemischung, Absitzenlassen bis zur Ausbildung einer wäßrigen und einer nichtwäßrigen Phase und stufenweise Zugabe einer verdünnten starken Mineralsäure bis zum Erreichen des Indikatorumschlagspunktes oder sofortige Zugabe einer einem bestimmten TBN-Wert äquivalenten Säuremenge bestimmt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß bezogen auf das Volumen, die Menge an halogenierten Kohlenwasserstoffen mindestens der Hälfte der Ölmenge und die Menge an destilliertem Wasser mindestens der Ölmenge entspricht.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als halogenierte Kohlenwasserstoffe Trichlormethan und/oder Tetrachlormethan eingesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Alkalität von Motorenölen, das insbesondere zur Überwachung der alkalischen Reserve von in Gebrauch befindlichen Dieselmotorenölen geeignet ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, die Alkalität von Motorenölen, die als Ausdruck der alkalischen Reserve ein Maß für die Fähigkeit des Öles ist, die Innenflächen des Motors vor der Einwirkung der sauren Kraftstoffverbrennungsprodukte zu schützen, mit Hilfe verschiedener Analysenverfahren zu ermitteln. Die Angabe der Alkalität erfolgt durch die TBN (engl.: total base number = Gesamtbasenzahl).

Nach der in TGL 29209/01 standardisierten Prüfmethode wird die TBN in homogener Phase unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches, bestehend aus Chlorbenzol und Eisessig, durch potentiometrische Titration mit 0,1 n oder 0,01 n Perchlorsäure in Eisessig und anschließende Auswertung der erhaltenen Titrationskurven ermittelt. Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die Bestimmung der alkalischen Reserve von gebrauchten Motorenölen zeigt, daß die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Meßwerte nur in Einzelfällen gegeben ist; sehr häufig treten dagegen Abweichungen von 0,5 bis 1,5 mg KOH g⁻¹ oder noch höhere Differenzen nach Auswertung der Kurven auf. Die Ursachen für die unterschiedlichen Resultate liegen in Schwierigkeiten bei der Homogenisierung der Gebrauchtöle, in der hohen Empfindlichkeit der verwendeten Geräte sowie in subjektiven Fehlerquellen, die im wesentlichen bei der Auswertung der Titrationskurven durch das Personal entstehen können.

Die von K. H. v. WALSLÉBEN vorgeschlagene Schnellprüfmethode zur TBN-Bestimmung von in Gebrauch befindlichen Schiffsmotorenölen besteht darin, daß definierte Mengen an Gebrauchtöl, Petroleum und einer auf einen bestimmten pH-Wert eingestellten alkalischen Bromkresolgrünlösung als Indikatorlösung in einer Schüttelflasche vereinigt und geschüttelt werden. Die Färbung der sich ausbildenden wäßrigen Phase gilt dabei als Anzeichen für das Vorhandensein einer bestimmten Alkalität der Ölprobe. Bei der Durchführung dieser Methode wirkt sich nachteilig aus, daß es beim Schütteln des Gemisches zur Herausbildung einer Emulsion kommt, die erst nach sehr langer Absitzzeit eine deutliche Abtrennung der wäßrigen von der Ölphase ermöglicht.

Beim „Go-No-Go“-Test, der die Verwendung von Lösungsmitteln nicht vorsieht, wird die Ölprobe in einem Meßzylinder mit einer auf einen pH-Wert von 5 eingestellten alkalischen Bromkresolgrünlösung als Indikatorlösung versetzt, geschüttelt und stehengelassen, bis sich eine wäßrige Phase abscheidet. Anhand der Färbung der wäßrigen Phase können Schlußfolgerungen über die alkalische Reserve des Motorenöles gezogen werden. Schwierigkeiten ergeben sich bei diesem Verfahren dadurch, daß das Öl häufig die Gefäßwände verklebt und somit ein Farbumschlag nur schwer zu erkennen ist.

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Alkalität von Motorenölen wird in der JP-PS 8076950 angegeben. Danach wird die TBN colorimetrisch mit einer sauren Isopropanol-Lösung bestimmt, die 10 bis 80 Vol.-% Wasser und einen Farbindikator enthält. Ein derartiges colorimetrisches Verfahren ist apparativ sehr aufwendig und damit insbesondere zur Qualitätsüberprüfung von in Gebrauch befindlichen Motorenölen nicht geeignet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein leicht ausführbares, wenig zeit-, material- und kostenintensives Verfahren zur Bestimmung der Alkalität von Motorenölen zu entwickeln, das es gestattet, die alkalische Reserve insbesondere von in Gebrauch befindlichen Motorenölen in einfacher Weise und ohne teuren apparativen Aufwand mit hinreichender Genauigkeit und guter Reproduzierbarkeit zu ermitteln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, bei der Ermittlung der TBN von Motorenölen durch Neutralisationsanalyse mit Hilfe eines Farbindikators unter Einsatz geeigneter Mittel eine gute Homogenisierung der Probensubstanz sowie eine schnelle und deutliche Abtrennung der zur Erkennung der Färbung oder des Farbumschlages erforderlichen Phase zu erzielen.

Überraschenderweise wurde die Aufgabe mit einem Verfahren gelöst, das im wesentlichen dadurch charakterisiert ist, daß der Probensubstanz bei Raumtemperatur flüssige, nicht mit Wasser mischbare halogenierte gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe und/oder deren Derivate einzeln oder im Gemisch sowie destilliertes Wasser in bestimmten, auf die Ölmenge bezogenen Mindestvolumenanteilen zugesetzt werden und im weiteren die Alkalität des Motorenöles in bekannter Weise durch Zumischung einer ethanolschen Bromkresolgrünlösung als Farbindikator, kräftiges Schütteln der Probemischung, Absitzenlassen bis zur Ausbildung einer wäßrigen und einer nichtwäßrigen Phase und stufenweise Zugabe einer verdünnten starken Mineralsäure bis zum Erreichen des Indikatorumschlagspunktes oder sofortige Zugabe einer einem bestimmten TBN-

Das erfindungsgemäße Verfahren wird wie folgt durchgeführt: Einer bestimmten Menge einer gut homogenisierten Motorenölprobe werden definierte Mengen des genannten organischen Lösungsmittels, vorzugsweise Trichlormethan oder Tetrachlormethan, sowie destilliertes Wasser zugegeben. Bezogen auf das Volumen entspricht die Menge an organischem Lösungsmittel mindestens der Hälfte der Ölmenge und die Menge an destilliertem Wasser mindestens der Ölmenge. Die Bestimmung der Alkalität erfolgt im weiteren nach bekannten Verfahrensschritten. Als Farbindikator wird eine ethanolische Bromkresolgrünlösung verwendet, deren Konzentration und Menge nach der jeweils eingesetzten Wasser- und Ölmenge zu bemessen ist. Zur Homogenisierung wird die Probemischung anschließend kräftig geschüttelt; nach einer Absitzzeit von etwa 1 bis 3 min bilden sich eine wäßrige und eine nichtwäßrige, ölhaltige Phase heraus. Die Ermittlung der TBN mit einer verdünnten starken Mineralsäure, beispielsweise wäßriger Salzsäure oder Perchlorsäure, kann durch Titration oder durch Schnellprüfung vorgenommen werden. Die Titration erfolgt in bekannter Weise durch stufenweise Zugabe der Säure bis zum Erreichen des Farbumschlagpunktes von blau über grün nach gelb; aus der verbrauchten Säuremenge errechnet sich der genaue Wert für die TBN. Bei der Schnellprüfmethode ist nach sofortiger Zugabe einer einem festgelegten, insbesondere kritischen TBN-Wert äquivalenten Säuremenge anhand der auftretenden Färbung der wäßrigen Phase erkennbar, ob die tatsächliche Alkalität diesem Wert entspricht oder ihn unter- bzw. überschreitet. Die Schnellprüfmethode ist insbesondere zur Überwachung der alkalischen Reserve von in Gebrauch befindlichen Motorenölen vorteilhaft anwendbar. Aus dem Ergebnis der Bestimmung lassen sich Schlußfolgerungen über den Gebrauchswert des untersuchten Öles ziehen: Ist die wäßrige Phase nach Säurezugabe gelb, so liegt die Alkalität unter dem kritischen Wert und ein Ölwechsel ist unerlässlich. Bei Grünfärbung liegt die TBN im kritischen Bereich; das Öl sollte in absehbarer Zeit gewechselt werden. Färbt sich die wäßrige Phase blau, so ist die alkalische Reserve noch ausreichend; ein Ölwechsel ist noch nicht erforderlich.

Gegenüber den bekannten Verfahren des Standes der Technik ist das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere in der Ausführung als Schnellprüfmethode, wenig zeit-, kosten- und materialaufwendig; zur Durchführung der Bestimmung ist keine besondere Qualifikation des Personals erforderlich. Ein wesentlicher Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens besteht darin, daß sich die beiden Phasen in sehr kurzer Zeit deutlich herausbilden, wodurch die Färbung oder der Farbumschlag der wäßrigen Phase leicht und eindeutig erkennbar ist. Ein Verkleben der Gefäßwandung durch das zu untersuchende Öl tritt hierbei nicht auf.

Im Vergleich zu der in TGL 29209/1 standardisierten Prüfmethode besitzt das vorgeschlagene Verfahren eine größere Genauigkeit und eine bessere Reproduzierbarkeit. Die Korrelation zwischen beiden Methoden wird anhand der in der Zeichnung enthaltenen Titrationskurven veranschaulicht. Die Kurven sind wie folgt bezeichnet:

- 1 — Kurve der theoretisch ermittelten TBN-Werte
- 2 — Kurve der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ermittelten TBN-Werte
- 3 — Kurve der nach TGL 29209/01 ermittelten TBN-Werte

Die Titrationskurven 2 und 3 wurden durch Ausgleichsrechnung korrigiert. Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ermittelten TBN-Werte den theoretischen Werten über den gesamten untersuchten Bereich näherkommen als die nach der TGL ermittelten.

Die Reproduzierbarkeit der bei wiederholter Anwendung der TGL erhaltenen Meßwerte ist mit Abweichungen von 0,5 bis 1,5 mg KOH g⁻¹ völlig unzureichend, während bei wiederholter Anwendung der erfindungsgemäßen Methode nur geringe Abweichungen von maximal ± 0,1 mg KOH g⁻¹ auftreten.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

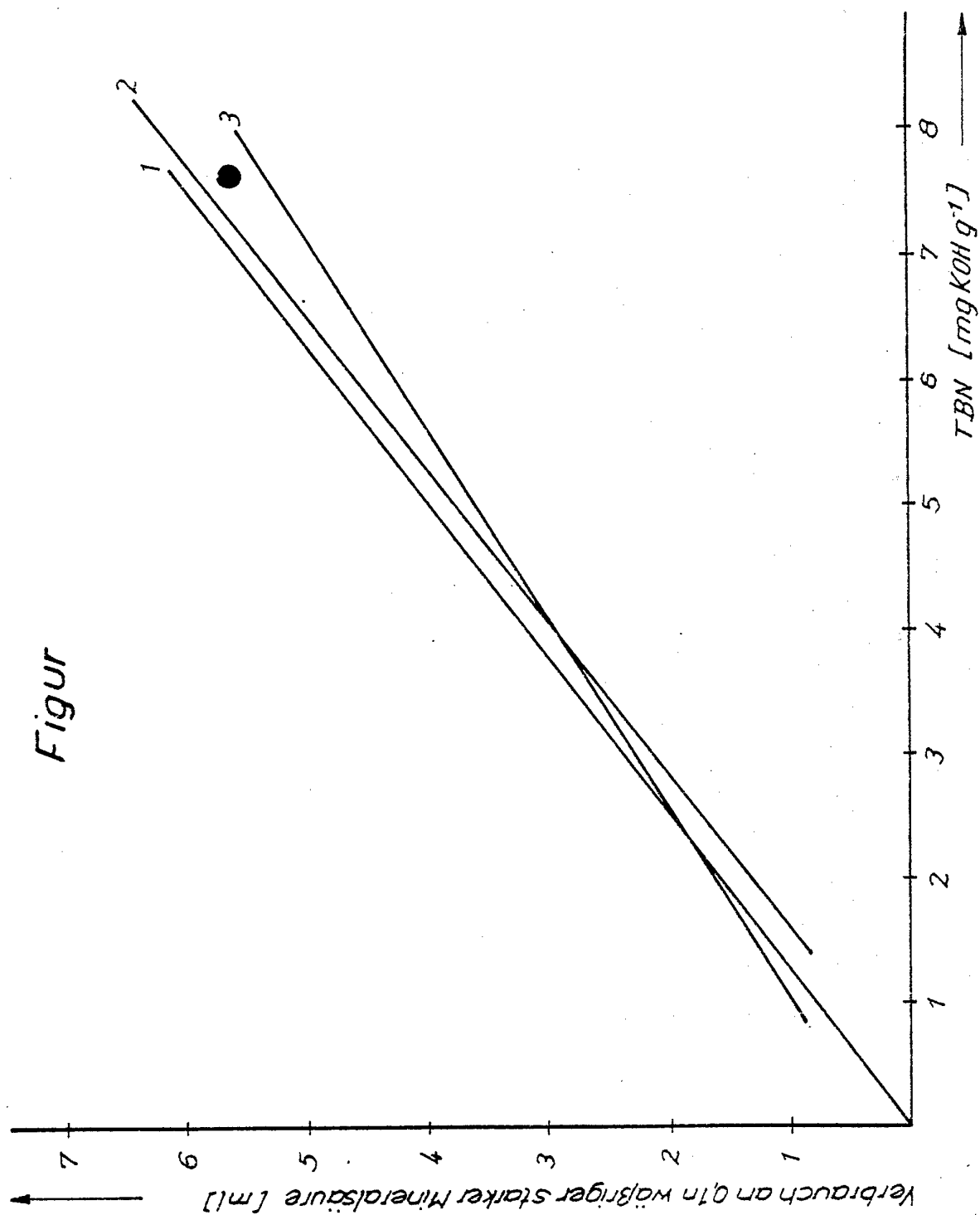
Beispiel 1

In einem Schüttelzylinder werden 5 ml eines Viertaktotomotoren-Frischöles mit 10 ml destilliertem Wasser, 5 ml Tetrachlormethan und 3,5 ml einer 0,2%igen Bromkresolgrünlösung in 90%igem Ethanol vermischt und durch mindestens 30 s andauerndes kräftiges Schütteln homogenisiert. Nach einer Absitzzeit von ca. 1 min ist die deutliche Herausbildung einer wäßrigen und einer nichtwäßrigen Phase zu beobachten, wobei die wäßrige Phase eine blaue Färbung aufweist. Zur Ermittlung des genauen TBN-Wertes wird der Probemischung aus einer Bürette 0,1 n wäßrige Salzsäure schrittweise in jeweils einer Menge von 0,5 ml zugegeben. Nach jeder Säurezugabe ist die Mischung wieder kräftig zu schütteln. Die Titration erfolgt bis zum Farbumschlag nach gelb. Aus dem Säureverbrauch von 4,5 ml ergibt sich anhand der in der Zeichnung enthaltenen Eichkurve 2 eine TBN von 6 mg KOH g⁻¹.

Beispiel 2

5 ml eines in Gebrauch befindlichen Dieselmotorenöles, 5 ml Trichlormethan, 10 ml destilliertes Wasser und 3,5 ml einer 0,2%igen Bromkresolgrünlösung in 90%igem Ethanol werden zunächst in einen Schüttelzylinder gegeben. Zur Überprüfung der alkalischen Reserve nach der Schnellprüfmethode wird die Probe anschließend mit 1,5 ml 0,1 n Perchlorsäure versetzt. Diese Säuremenge entspricht gemäß Eichkurve 2 einer TBN von 2 mg KOH g⁻¹, die für Dieselmotorenöle hinsichtlich der Einsatzfähigkeit als kritisch angesehen wird.

Nach dem kräftigen Schütteln der Probemischung und einer darauffolgenden Absitzzeit von ca. 2 min ist in diesem Fall eine gelbe Färbung der gut abgetrennten wäßrigen Phase zu erkennen. Daraus ist zu entnehmen, daß die TBN des Dieselmotorenöles unter 2 mg KOH g⁻¹ liegt, demnach ist das Öl nicht mehr einsetzbar und muß umgehend gewechselt werden.



Figur