

Dedicated to Prof. Antonius Kettrup on the occasion of his 60th birthday

THERMISCHE ANALYSE MIT BIOLOGISCH LEICHT ABBAUBAREN HYDRAULIK- UND GETRIEBEÖLEN

B. Essiger

Institut für Erdöl- und Erdgasforschung, Abteilung Mineralöl und Umwelt
Walther-Nernst-Straße 7, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

Abstract

Different methods of thermal analysis (TG/DTG, pressure- and cooling-DSC) were used for a comparative characterization of the thermal-oxidative stabilities and low-temperature behaviour of vegetable and mineral oil-based hydraulic fluids. The mineral oil-based hydraulic fluids proved to have markedly higher thermal-oxidative stabilities than those of the vegetable oils, but they were much less biodegradable.

Keywords: readily biodegradable hydraulic fluids, thermal-oxidative stability

Einleitung

Pflanzenöle erfahren als Schmierstoffe eine Renaissance, die neben den guten Schmiereigenschaften u.a. durch folgende Faktoren bedingt ist:

- die schnelle biologische Abbaubarkeit und die Einbindung in den natürlichen Kohlendioxid-Kreislauf (Ökologie),
- das wirtschaftliche Interesse im Agrarbereich, um bei übersättigten Food-Märkten im industriellen Non-Food-Sektor Absatzmärkte zu erschließen (Ökonomie)
- die Möglichkeit zur Ressourcenschonung (fossile Kohlenstoff-Träger) und zum technologischen Vorsprung in der Gentechnik [1–3].

Hydraulik- und Getriebeöle sowie Verlustschmierstoffe machen mit ca. 25% (nahezu 300 000 jato's) nach den Motorenölen mit fast 40% (etwa 550 000 jato's) den zweitgrößten Marktanteil unter den Schmierölen in Deutschland aus [4].

Die bevorzugten Einsatzgebiete der pflanzenölbasierten Schmierstoffe sind umwelt-sensible Bereiche, wie Forst-, Land-, Bauwirtschaft (mobile Hydrauliksysteme) und Binnengewässer sowie Verlustschmiersysteme (Schal-, Weichen-, Sägeketten-, 2-Takt-Motorenöle, Kühl- und Bohrschmierstoffe für die Metallbearbeitung und Off-shore-Bohrungen etc.) [5].

Ziel dieser Arbeit ist es, die thermische und thermisch-oxidative Stabilität sowie das Kälteverhalten von Getriebe- und Hydraulikölen auf Pflanzen- und Mineralölbasis durch Thermische Analysemethoden vergleichend zu bewerten und Ableitungen zu deren Gebrauchseigenschaften zu treffen.

Ein weiteres Ziel der Untersuchungen ist die Ermittlung des biologischen Abbauverhaltens der Druckflüssigkeiten.

Experimentelles

Methodisches

Für die TG/DTG-Messungen wurde ein 951 Thermogravimetric Analyzer der Firma TA Instruments mit einer Aufheizrate von 10 K min^{-1} und 50 ml min^{-1} Ar-Spülung sowie einem Quarz-Tiegel mit ca. 3 mg Einwaage benutzt.

Die DSC-Untersuchungen zur Oxidationsstabilität der Öle erfolgten in einer Druckzelle, ausgelegt bis 70 bar Druck und von RT bis 600°C aufheizbar, der Firma DuPont Instruments mit dem 910 DSC-Modul und dem TA Instruments Thermal Analyst 2100 Steuer- und Auswertesystem. Die nicht isothermen DSC-Messungen wurden bei 20 bar synthetischer Luft (statisch), einer Aufheizrate von 10 K min^{-1} in offenen Al-Tiegeln mit ca. 20 mg Öl-Einwaage durchgeführt. Bei den isothermen Läufen wurde die gewünschte Temperatur mit 20 K min^{-1} angefahren und dann bis zu 10 h isotherm gehalten. Eine weitergehende methodische Beschreibung ist [6] zu entnehmen. Für die Kühl-DSC Messungen wurde ebenfalls ein 910 DSC-Modul mit Kühlaufsatz eingesetzt. Das Abkühlen und Aufheizen erfolgte mit 2 K min^{-1} von RT bis ca. -60°C im Kreislauf unter Luft.

Stoffliches

In den Tabellen 1 und 2 sind einige physikalische und chemische Kenngrößen sowie die Elementanalysen der Öle A1 bis A4 zusammengestellt. Die Druckflüssigkeiten A1, A2 und A3 sind pflanzenölbasiert. Erkennbar ist dies u.a. an den

Tabelle 1 Physikalische und chemische Kenngrößen der Hydrauliköle A1 bis A4 (NZ, VZ, JZ = Neutralisations-, Verseifungs-, Jod-Zahl)

Öle	Dichte/ g cm^{-3}	Viskosität/ $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$		Oberflächen spannung/ mN m^{-1}	NZ/ mg KOH g^{-1}	VZ/ mg KOH g^{-1}	JZ/ dimensionslos
		40°C	100°C				
DIN	51757	51562		–	51558	51559	–
A1	0.901	48.3	10.4	30.3	1.43	115	43
A2	0.917	41.8	9.3	32.3	0.84	131	42
A3	0.913	48.6	9.7	33.2	0.28	120	85
A4	0.879	54.8	9.3	27.1	1.70	4	11

Tabelle 2 Elementanalysen der Hydrauliköle A1 bis A4 (Metalle nach DIN 51391)
(n.n. = nicht nachweisbar)

Öle	Gew.-%					mg kg ⁻¹			
	C	H	N	S	O(Diff.)	Ca	Ba	Zn	Mg
A1	78.2	12.6	0.08	0.4	8.7	704	12	1661	5
A2	76.4	11.9	0.05	0.4	11.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
A3	76.3	11.7	0.06	0.5	11.4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
A4	83.6	13.8	0.10	0.6	1.9	3353	n.n.	1464	4

hohen Verseifungs- und Jodzahlen (Tab. 1) sowie an den relativ hohen Sauerstoffwerten verglichen mit dem mineralölbasischen Hydrauliköl A4 (Tab. 2). Die Verseifungszahl gibt an, wieviel mg Kaliumhydroxid zur Verseifung von 1 g Öl nötig sind. Die Jodzahl ist ein Maß für die Zahl der Doppelbindungen in den Säureketten der Esteröle. Die Sauerstoffwerte sind durch die Esterfunktionen verursacht.

Die Öle A1 und A4 sind klassisch mit aschehaltigen Zusätzen additiviert (Tab. 2). Die Druckflüssigkeiten A2 und A3 sind ausschließlich mit aschefreien Additiven legiert. Zink ist in Zn-Dithiophosphorsäureestern gebunden, die Ölen als multifunktionell wirkende Additive (Antioxidantien, Verschleißminderer, Korrosionsinhibitoren) zugesetzt werden. Die Erdalkalimetalle sind in Detergent/Dispersant-Zusätzen und der alkalischen Reserve der Öle enthalten.

Ergebnisse

Thermisches Verhalten der Öle

Pflanzenöle lassen sich durch übliche Vakuumdestillation infolge Zersetzung der Estermoleküle und der damit verbundenen starken Rauchentwicklung nicht aufarbeiten [8].

Auf den Abbildungen 1a und 1b sind die TG/DTG-Kurven der vier Öle dargestellt. Die Gewichtsverlust-Kurven sind als simulierte Destillationsverläufe unter den Bedingungen der Dünnschichtverdampfung aufzufassen. Eine kleine Menge Öl (ca. 3 mg) bildet auf dem etwa 8 mm großen Quarz-Tiegel einen extrem dünnen Film aus, der von Ar überströmt wird.

Während die Öle A2, A3 und A4 einen relativ engen Temperaturbereich des Gewichtsverlustes von etwa 150 K zwischen ca. 300 bis 450°C für die Öle A2 und A3 bzw. zwischen ca. 200 und 350°C für das Öl A4 aufweisen (relativ enge Siedelage), ist der Temperaturbereich für das Öl A1 mit etwa 300 K deutlich größer. Das Öl A1 (Abb. 1a) zeigt zudem in der TG-Kurve zwei Stufen, die sich in der DTG-Kurve durch zwei ausgeprägte Maxima bei 240 und 380°C manifestieren. Dieses Öl besteht demzufolge aus zwei Grundölkompontenten im Verhältnis von ca. 30:70 Gew.-%.

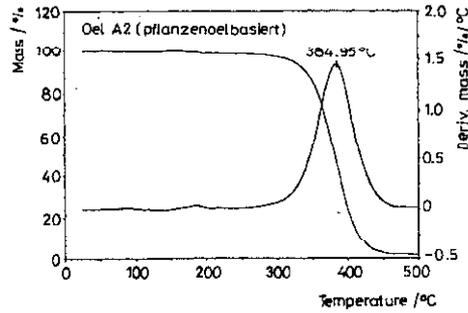
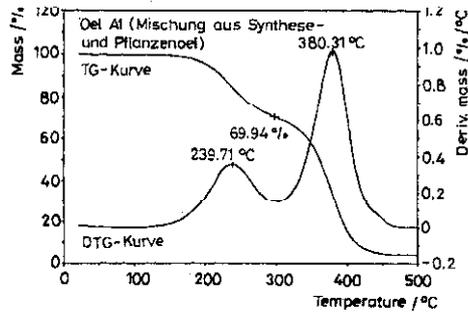


Abb. 1a TG/DTG-Kurven der Öle A1 und A2

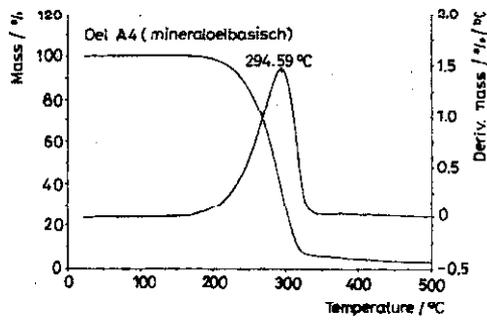
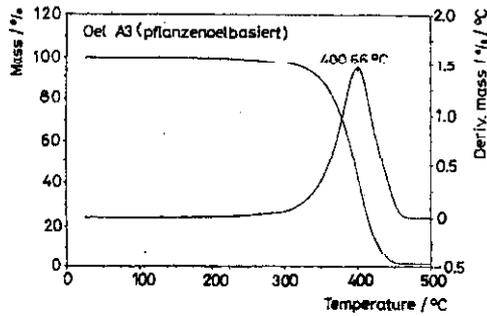


Abb. 1b TG/DTG-Kurven der Öle A3 und A4

Die präparative Trennung des Öles A1 wurde, ausgehend von den TG/DTG-Untersuchungen, mit einer Dünnschicht-Molekulardestillation unter Vakuum (DISTEX-Apparatur) durchgeführt.

Die TG-Kurven des Destillats, des Rückstandes und von A1 sind als Overlay in Abbildung 2 dargestellt. Die destillative Trennung ist sehr gut erfolgt. Das Destillat ist ein Synthesee- und der Rückstand ein Pflanzenöl (Triglycerid).

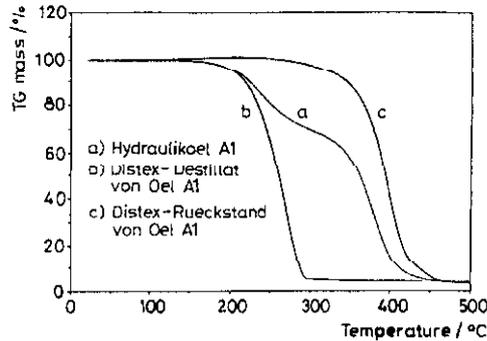


Abb. 2 TG-Kurven des Destillats und Destillationsrückstandes vom Öl A1

Oxidationsstabilität und biologischer Abbau der Öle

Die Oxidationsstabilität bestimmt maßgeblich die Ölwechselfristen. Das biologische Abbauverhalten ist ein Indikator für das ökologische Gefahrenpotential, das von den Ölen ausgehen kann.

In Tabelle 3 sind die Oxidationsstabilitäten der isothermen und nicht-isothermen PDSC-Messungen sowie das biologische Abbauverhalten der Öle A1 bis A4 aufgeführt.

Tabelle 3 Oxidationsstabilität aus Isothermen (140°C) und nicht-isothermen PDSC-Messungen (20 bar Luft, 10 K min⁻¹) sowie biologischer Abbaugrad der Öle nach 21 Tagen gemäß dem CEC-Test L-33-A-94 (DIN-Entwurf 51 828)

Öl	Oxidationsstabilität		Biologischer Abbaugrad %
	isotherm onset t/min	nicht-isotherm onset T/°C	
A1	27	184	91
A1-Destillat	nach 5 h noch keine exotherme Oxidation	220	–
A1-Rückstand	27	184	–
A2	27.5	182	97
A3	152	204	98
A4	nach 10 h noch keine exoth. Oxidation	242	45

Mit der isothermen Methode wird die onset-Zeit (auch Induktionsperiode) und mit den nicht-isothermen Messungen die onset-Temperatur als relatives Maß für die Oxidationsstabilität der Öle ermittelt. Je größer die Induktionsperiode bzw. die onset-Temperatur ist, um so oxidationsstabiler ist ein Öl.

Von den pflanzenölbasierten Druckflüssigkeiten weist das Öl A3 die höchste onset-Zeit/Temperatur und damit die höchste Oxidationsstabilität auf. Die Induktionszeiten resp. onset-Temperaturen der Öle A1 und A2 sind dagegen deutlich kleiner und nahezu identisch.

Das destillativ vom Öl A1 abgetrennte Syntheseöl zeigt bei 140°C und einer Reaktionszeit von 5 h noch keine exotherme Oxidation. Der Destillationsrückstand vom Öl A1 (Pflanzenöl) hat die gleiche onset-Zeit wie das Öl A1. Bei der Konditionierung verschiedener Grundöle bestimmt offensichtlich die gegenüber Sauerstoff reaktivste Ölkomponekte die Oxidationsstabilität des Gesamtöles.

Das mineralölbasierte Hydrauliköl A4 hat eine merklich höhere Oxidationsstabilität als die pflanzenölbasierten Druckflüssigkeiten A1, A2 und A3.

Ein anderes Verhalten zeigen die biologischen Abbaugrade der vier Öle. Während bei den pflanzenölbasierten Druckflüssigkeiten A1, A2 und A3 der biologische Abbaugrad teils deutlich über 90% liegt und diese Öle als biologisch schnell abbaubar einzustufen sind, ist das mineralölbasierte Druckmedium A4 mit einem Abbaugrad kleiner 50% als biologisch schwer eliminierbar einzuschätzen [7].

Hohe Oxidationsstabilität und schneller biologischer Abbau sind offenbar konträre Eigenschaften von Ölen, die zu optimieren sind.

Kälteverhalten der Öle

Das Niedrigtemperaturverhalten (Stocken) ist für den Winterbetrieb der Öle von Bedeutung. Das Öl A1 und dessen Destillat sowie die Öle A3 und A4 zeigen von RT bis -50°C keine ausgeprägten Kristallisations- und Schmelzeffekte (Abb. 3a). Bei diesen Ölen wird lediglich ein exothermer Versatz der Basislinie im Temperaturbereich von ca. -15 bis -25°C und ab etwa -30°C ein lineares, endothermes Driften der Basislinien verzeichnet. Die hellgelben, klaren Öle werden im Temperaturbereich des Basislinien Versatzes milchig trüb, aber nicht fest. Dies weist auf die Bildung von Kristallkeimen hin. Die Keime werden aber offenbar am Wachstum zu größeren Kristallen gehindert. Dadurch sind markante Kristallisations- und Schmelzpeaks, wie sie die DSC-Kurven des Öles A2 und des Destillationsrückstandes vom Öl A1 (Pflanzenöl) aufweisen (Abb. 3b), nicht zu beobachten.

Die exotherme Kristallisation der Druckflüssigkeit A2 (Abb. 3b, oben) beginnt bei -42.3°C, durchläuft ein Maximum bei -42.4 °C und ist bei -46.3 °C beendet. Die Basisbreite des Kristallisationspeaks ist mit 4 K sehr klein. Die Kristallisationsenthalpie beträgt 46.4 J g⁻¹ und berechnet sich mit dem massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewicht von 646 g mol⁻¹ für das Öl A2 zu 30 kJ mol⁻¹.

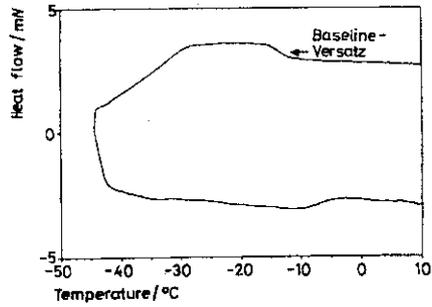
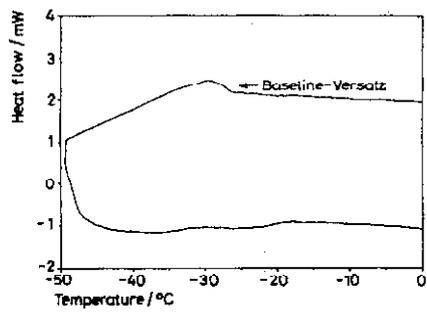


Abb. 3a DSC/Kühlkurven der Öle A3 (oben) und A4

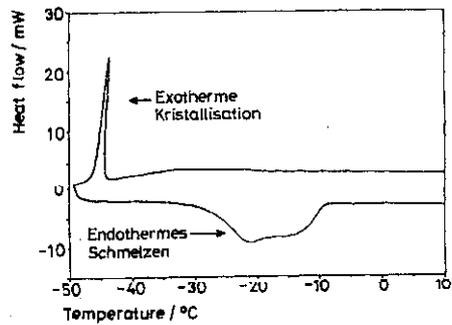
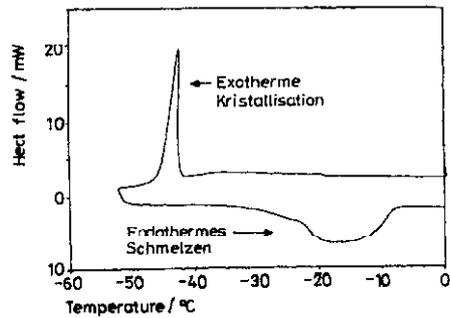


Abb. 3b DSC/Kühlkurven des Öles A2 (oben) und des Destillationsrückstandes vom Öl A1

Das endotherme Schmelzen beginnt bei -33°C , durchläuft bei -16.1°C ein Minimum und ist bei -7.8°C beendet. Der Schmelzpeak ist mit 25.2 K sehr breit. Die Schmelzenthalpie beträgt 53.2 J g^{-1} oder 34.4 kJ mol^{-1} .

Der Destillationsrückstand vom Öl A1 beginnt bei -43.3°C zu kristallisieren (Abb. 3b, unten). Der Kristallisationspeak weist bei -43.4°C ein Maximum auf und ist bei -48.5°C beendet. Dieser Peak ist mit einer Basisbreite von 5.2 K ebenfalls sehr schmal. Die Kristallisationsenthalpie wurde zu 50.9 J g^{-1} und mit dem massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewicht von 886 g mol^{-1} für den Destillationsrückstand des Öles A1 zu 45 kJ mol^{-1} ermittelt.

Das Schmelzen des Triglycerids beginnt bei -35.2°C , durchläuft bei -21.4°C ein Minimum und ist bei -9.3°C beendet. Auch hier ist der Schmelzpeak mit 25.9 K sehr breit. Die Schmelzenthalpie wurde zu 54 J g^{-1} bzw. 47.8 kJ mol^{-1} bestimmt.

Während die Druckflüssigkeiten A3 und A4 mit Pour Point Depressants (PPD) additiviert sind, wirkt beim Öl A1 die eine Grundölkompone (Destillat) auf die zweite Grundölkompone (Triglycerid) wie ein PPD. Dem Öl A2 wurde kein PPD zugesetzt, da dieses Öl erst unterhalb -40°C kristallisiert und für hiesiges Klima lediglich eine Kältestabilität bis -25°C zu gewährleisten ist.

* * *

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt danke ich für die Förderung des Projektes. Frau Strohschein hat wesentlich zu den experimentellen Ergebnissen beigetragen. Dafür möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Literatur

- 1 M. Eggersdorfer (Hrsg.), *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie*, VCH, Weinheim 1993, p. 21.
- 2 H. Flaig und H. Mohr (Hrsg.), *Energie aus Biomasse – Eine Chance für die Landwirtschaft*, Springer-Verlag, Berlin 1993, p. 9.
- 3 H. Eierdanz (Hrsg.), *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie*, VCH, Weinheim 1996, p. 3.
- 4 J. Reichel, *Mineralöltechnik*, 7 (1995) 2.
- 5 W. J. Bartz (Hrsg.), *Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten*, Expert Verlag, Ehningen 1993, p. 24.
- 6 B. Essiger, *Tribologie und Schmierungstechnik*, 44 (1997) H6.
- 7 B. Essiger und A. Römer, *Chemie nachwachsender Rohstoffe, Tagungsband*, Wien 9./10. September 1997, p. 49.
- 8 H. Sichtig u.a., *Erdöl Erdgas Kohle*, 110 (1994) 135.