

ÜBER OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT NICHT INHIBIRTER UND INHIBIRTER SCHMIERÖLE

Von

V. VESELÝ

Lehrstuhl für Erdölchemie- und Technologie, Slowakische Technische Hochschule, Bratislava

Zur systematischen Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung und Oxydationsbeständigkeit der Öle wurden die Ausgangsöle, meistens entparaffinierte Destillate und deren Hydrogenate aus Erdölen des Wolga-Ural Gebietes und aus schwefelarmen tschechoslowakischen Erdölen, auf chromatographischem Wege an SiO_2 in gruppeneinheitliche Bestandteile zerlegt (Alkanocyklane mit n_D^{20} bis etwa 1,48, Monoaromaten mit n_D^{20} 1,48 bis 1,53, Diaromaten mit n_D^{20} 1,53 bis 1,59, Triaromaten und schwerere mit n_D^{20} über 1,59 und Ölharze als Äthanoleluat). Diese wurden als solche und rekombiniert auf Oxydationsbeständigkeit untersucht [1].

Als synthetische Antioxydantien wurden verwendet: sterisch gehinderte Phenole, Methylenbisphenole, Thio-, Dithio- und Selenobisphenole, sekundäre aromatische Amine, tertiäre aromatische Alkylamine, Zinkalkyldithiophosphate und einige Metalldesaktivatoren.

Als Oxydationsmethode wurde vor allem die bei uns entwickelte Apparatur benützt, die auf Absorption von elektrolytisch erzeugtem Sauerstoff durch das Öl bis zum konstanten Sauerstoffverbrauch beruht [1] (Abb. 1). Der Sauerstoff wird parallel zur Absorption automatisch nacherzeugt. Die Ölschicht ist ruhend. Der Einfluß der Diffusion des Sauerstoffes ins Öl wird dadurch vermieden, daß man mit kleiner Einwaage (2 g) und großer Öloberfläche arbeitet. Als Kriterium der Oxydationsstabilität (OS) wird die Zeit zur Aufnahme von 5 ml O_2 durch 1 g Öl (rund 0,1 mol/mol) bei gegebener Temperatur angenommen (OS_5, t_c). Im oxydierten Öl werden die Asphalte als unlöslicher Anteil im n-Hexan, der Zuwachs der Säure- und Esterzahl infrarotspektrometrisch nach JENKINS [2] ermittelt. Die Vorteile dieser Methode sind: Arbeit mit kleinen Ölmengen, einfache Bedienung, scharfe Unterscheidung zwischen Ölen verschiedener Beständigkeit, Einblick in die Kinetik der Oxydation (linearer, autokatalytischer, autoretardierender Verlauf, Induktionsperiode), Bestimmung der Beständigkeit bei verschiedenen Oxydationsstufen, Verfolgung des Temperatureinflusses, Feststellung unerwünschter Reaktionsprodukte, Übereinstimmung mit anderen üblichen Oxydationsmethoden, die im selben Temperaturbereich arbeiten, und mit Betriebsver-

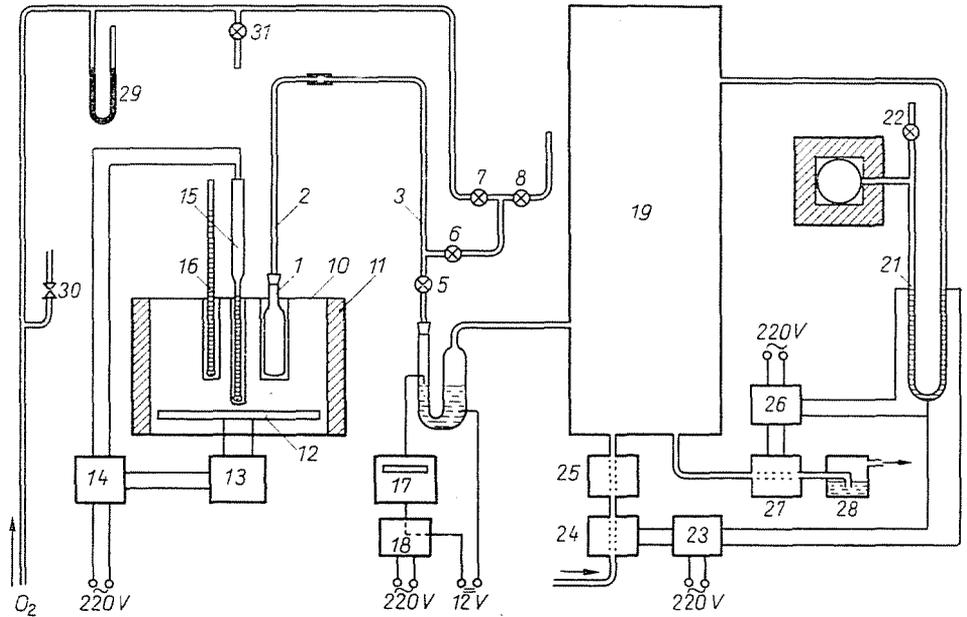


Abb. 1. Schema der Oxydationsapparatur. 1 — Oxydationskolben, 2, 3 — Aufsatz, 5, 6, 7, 8, 22, 23 — Hähne, 9 — Elektrolyser, 10 — Aluminiumblock, 11 — Isolierung, 12 — Heizkörper, 13 — Transformator, 14, 23, 28 — Relais, 15, 16 — Thermometer, 17 — Zähler, 18, 30 — Sicherheitsschalter, 19 — Manostat, 20 — Referenzgefäß, 21, 29 — Manometer, 24 — Gebläse, 25 — Solenoidventil, 27 — Vakuumpumpe, 28 — hydraulischer Verschluss

hältnissen und Anwendbarkeit auf andere Produkte als Öle. Als Nachteile sind zu nennen: die Kinetik der Bildung verschiedener Oxydationsprodukte wird nicht erfaßt, instabile Öle mit rascher Sauerstoffaufnahme können nicht gut unterschieden werden, flüchtige Produkte werden nicht bestimmt, eine tiefere Oxydation ist nicht gut möglich, wie auch keine Arbeit bei Temperaturen über 150°C , wo die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in die Ölschicht reaktionbestimmend wird. Auch werden unverläßliche Resultate erhalten, wenn sich Öl oder Additive während der Untersuchung bei Bildung von gasförmigen Produkten zersetzen.

Ergebnisse

Nicht inhibierte Öle

Alkanocyklanische Bestandteile bzw. Weißöle, die praktisch aromaten-, schwefel- und stickstoff-frei sind und keine natürlichen Inhibitoren enthalten, sind oxydationsfreudig. Der Wert für OS_5 , 140°C liegt um 5 h. Bei dieser Temperatur wird der durch Diffusion in die Ölschicht eindringende Sauerstoff

sofort chemisch aufgebraucht. Als erste Produkte bilden sich fast ausschließlich Peroxide, die sich im späteren Verlauf in Säuren und esterartige Produkte zersetzen (3). Asphaltene werden praktisch nicht gebildet. Die Beständigkeit der Alkanocyklane nimmt mit steigender Molmasse zu. Die leichten Destillate einer Molekulardestillation weisen z. B. einen Wert für $OS_{5,100^{\circ}C}$ von 22 h, die Destillationsrückstände von über 1000 h auf.

Schwefelfreie und schwefelarme Monoaromaten, z. B. aus Hochdruckhydrogenaten sind ebenfalls oxydationsfreudig und nicht viel beständiger als die Alkanocyklane. Dagegen gehören die Monoaromaten aus schwefelhaltigen Öldestillaten aus Erdölen des Wolga-Ural Gebietes zu den beständigsten Komponenten der Öle mit einem $OS_{5,140^{\circ}C}$ Wert von über 100 h. Mit steigender Ringzahl und Schwefelgehalt sinkt die Beständigkeit der Aromaten bis zu Werten von etwa 20 h bei $140^{\circ}C$. In Oxydationsprodukten findet man bei gleicher Sauerstoffaufnahme weniger Säuren und Ester als bei den Alkanocyklanen und in der Regel mehr Asphaltene. Die Kondensation zu Asphaltene ist eine relativ langsame Reaktion. So kann es vorkommen, daß man mehr Asphaltene in beständigen Ölen, die eine lange Zeit zur Aufnahme von 5 ml O_2/g brauchen, findet als in weniger beständigen Ölen. Auf Zeiteinheit bezogen ist jedoch die Asphaltbildung bei Polyaromaten immer größer als z. B. bei Monoaromaten.

Bei Entschwefelung wird die Beständigkeit der Monoaromaten vermindert, bei Polyaromaten vergrößert.

Optimale Aromatizität

Bei anfallsmäßiger Rekombination der chromatographischen Fraktionen, indem man zu Alkanocyklanen Monoaromaten, zum erhaltenen Gemisch Diaromaten usw. zufügt, erhält man Adsorptionsraffinate mit steigendem Aromaten- und Schwefelgehalt. Bei Bestimmung der Oxydationsbeständigkeit der erhaltenen Gemische wird ein ausgeprägtes Maximum gefunden, das der optimalen Aromatizität entspricht (Abb. 2).

Vom Standpunkt der Beständigkeit entspricht die optimale Aromatizität dem optimalen Raffinationsgrad des Öldestillates. Öle mit kleinerer Aromatizität sind überraffiniert, mit größerer Aromatizität unzulänglich raffiniert. Aus Abb. 2 folgt, daß beim Abweichen vom Optimum die Beständigkeit rasch abnimmt u. zw. viel steiler, wenn man zu überraffinierten Ölen übergeht.

Die optimale Aromatizität ist keine Konstante. Der $OS_{5,140^{\circ}C}$ -Wert für mittelviskose Öle aus dem Wolga-Ural Gebiet ist maximal bei etwa 2 bis 4% C_A (nach der n-d-M Methode) und 0,15 bis 0,20% S. Bei weniger strenger oxydativer Beanspruchung verschiebt sich jedoch das Optimum zu weniger raffinierten Ölen, z. B. für $OS_{0,05, 140^{\circ}C}$ (konventionelle Induktionsperiode) zu etwa 8% C_A und 0,45 bis 0,50% S.

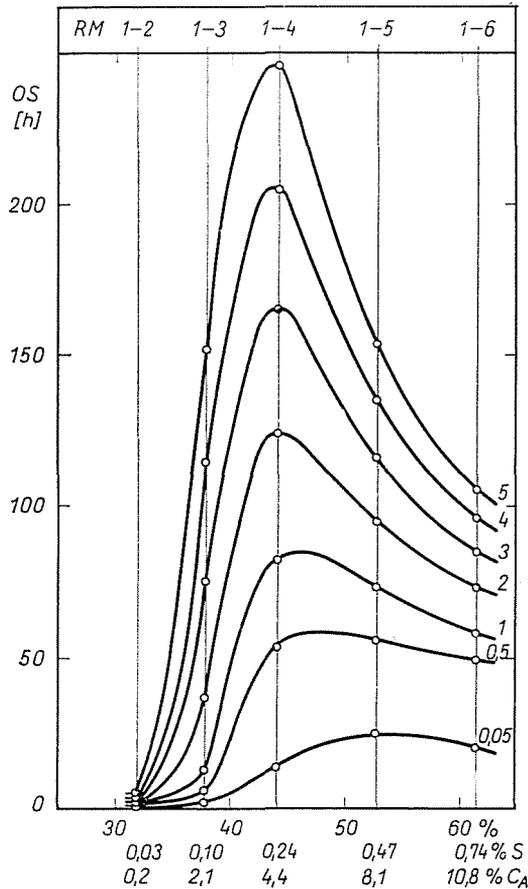


Abb. 2. Oxydationsbeständigkeit rekombinierter RM-Öle (aus dem Freundschaft-Leitungs-Erdöle) bezogen auf das Ausgangsöl. Zahlen bei den Kurven: Sauerstoffaufnahme ml/g Öl

Durch Entschwefelung wird ebenfalls das Optimum merklich verschoben. Während die nicht entschwefelten Öle aus Muchanowo ein Optimum für $OS_{140^\circ C}$ bei 2,5% C_A und 0,15% S aufweisen, verschiebt es sich durch Hochdruckhydrierung des gleichen Öles zu 5,3% C_A bei 0,04% S.

Die optimale Aromatizität wird auch durch die Beschaffenheit der Aromaten beeinflusst. Wenn z. B. die Alkanocyklane aus dem Muchanowo-Erdöl nur Monoaromaten enthalten, so liegt das Optimum bei 2,5% C_A und 0,15% S. Wenn nur Diaromaten vorhanden sind, sinken die Werte auf 0,8% C_A und 0,11% S und bei Triaromaten auf 0,5% C_A und 0,08% S.

Das Optimum der Aromatizität hängt auch von der Temperatur ab: beim Anstieg von 110 auf 150 °C verschiebt es sich zu aromatenreicheren Ölen.

Natürliche Inhibitoren

Schwefelhaltige Aromaten bremsen die Oxydation der Alkanocyklane. Wie aus Abb. 3, 4 und 5 ersichtlich, steigt die Wirksamkeit der Aromaten von Mono- zu Triaromaten, da mit wesentlich kleineren Mengen der Triaromaten

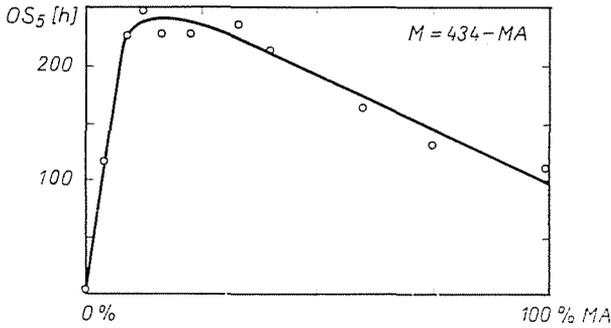


Abb. 3. Einfluß der Monoaromaten auf die Beständigkeit des Gemisches mit Alkanocyklanen

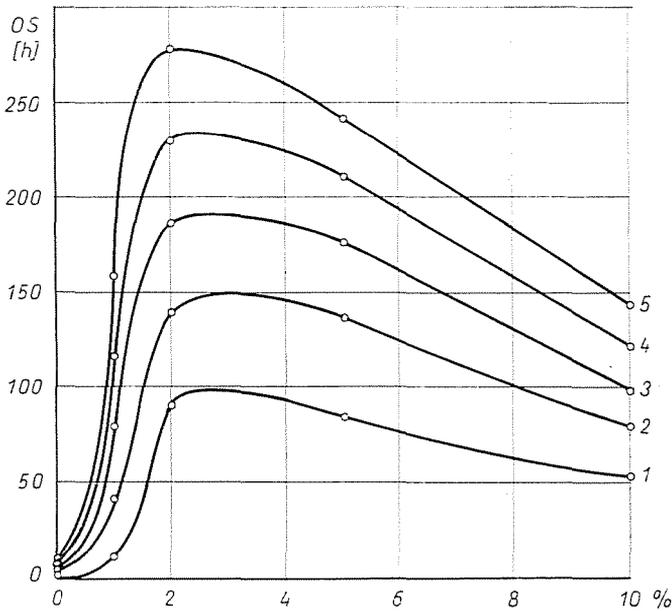


Abb. 4. Einfluß der Diaromaten auf die Beständigkeit des Gemisches mit Alkanocyklanen

(etwa 0,5%) viel höhere $OS_{5, 140^{\circ}C}$ -Werte (etwa 540 h) als mit den Monoaromaten (mit 20% etwa 250 h) erhalten werden. Man kann zu sehr beständigen Ölen gelangen, wenn man überraffinierte Öle, z. B. Weißöle, mit aromatischen und ganz besonders mit polyaromatischen Ölen vermischt (Abb. 6).

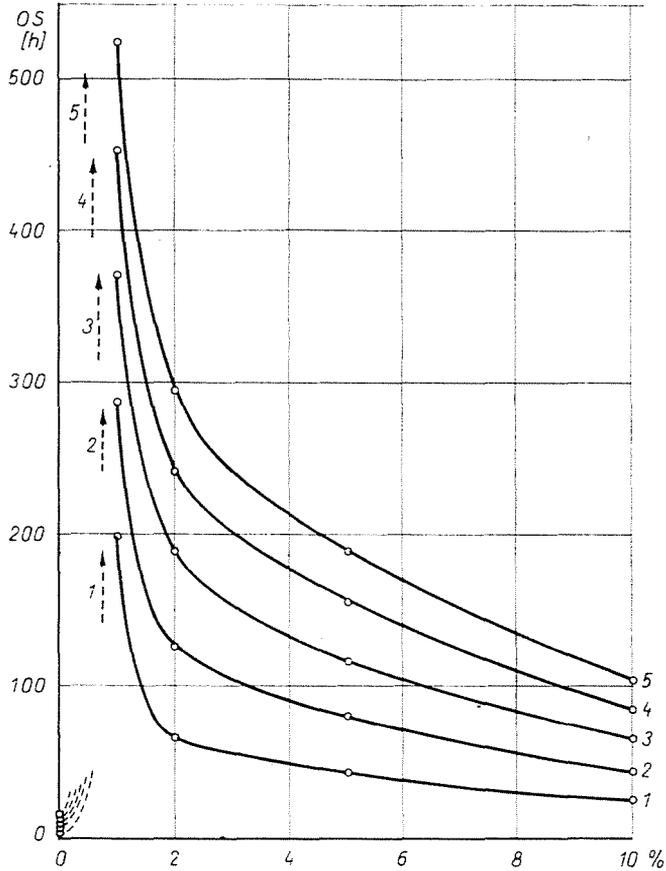


Abb. 5. Einfluß der Triaromaten auf die Beständigkeit des Gemisches mit Alkanocyclanken

Schwefelfreie und schwefelarme Monoaromaten sind im Gegensatz zu schwefelhaltigen keine natürlichen Inhibitoren. Schwefelfreie Polyaromaten haben wir systematisch bisher nicht untersucht. Öleigene Polyaromaten enthielten stets Schwefelverbindungen auch wenn sie z. B. aus Hochdruckhydrogenaten isoliert wurden. Je schwerer, kondensierter und schwefelreicher sie sind, um so wirksamer sind sie als natürliche Inhibitoren.

Die inhibierende Wirkung der Polyaromaten geht mit ihrer Fähigkeit Kumolhydroperoxid zu zersetzen zusammen. Monoaromaten, auch schwefelhaltige, sind wenig wirksame Peroxidzersetzer (Abb. 7).

Dagegen sind die schweren Polyaromaten aus Romaschkino-Erdöl (z. B. Öl R-8 mit 39% C_A und 3,38% S) sehr wirksam (Abb. 8). Die peroxidzersetzen- de Wirkung hängt offenbar mit dem Gehalt an Sulfiden bzw. zu Sulfoxiden oxydierbaren Schwefelverbindungen zusammen. In Monoaromaten sind sie schwach vertreten ($S_{SO} : S_{gesamt} = 0,14$ und weniger). In Polyaromaten

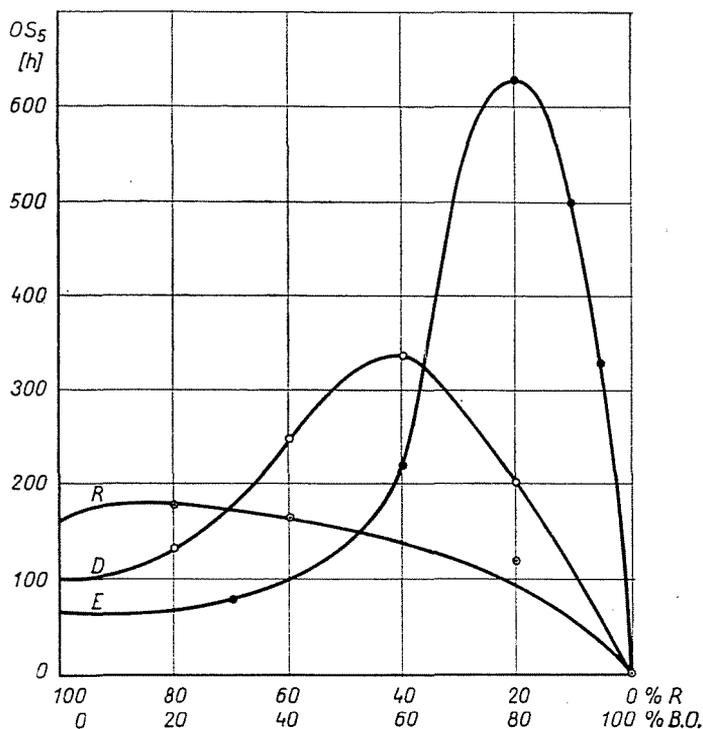


Abb. 6. Beständigkeit des Gemisches von Weißöl mit Hydrogenaten. D — aus Öldestillat, R — aus Raffinat nach Selektivraffination, E — aus Extrakt nach Selektivraffination

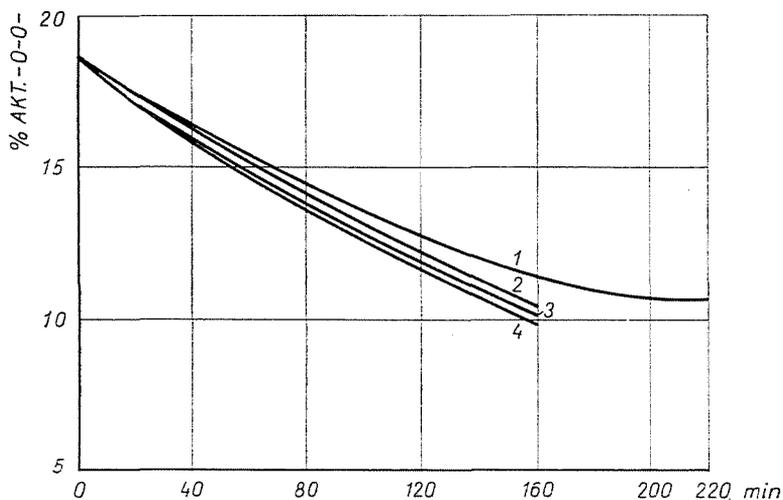


Abb. 7. Monoaromaten als Kumolhydroperoxidzersetzer. 1 — reines Peroxid, 2 — mit Ra-Ni partiell entschwefelte Aromaten, 3 — partiell hydrodesulfurierte Aromaten, 4 — nicht entschwefelte Aromaten (10 Mol Peroxid pro 1 Mol Öl)

sind sie angereichert (im Öl R-8 $S_{SO} : S_{gesamt} = 0,38$). Entschwefelungsprozesse, die vor allem den Sulfidgehalt reduzieren (z. B. Behandlung mit Raney-Ni), beeinträchtigen die Fähigkeit, Peroxide zu zersetzen. Vorgänge, die Schwefelverbindungen in Merkaptane umwandeln, wie z. B. eine Reduzierung mit Kalziumhexamin (3), erhöhen dagegen beträchtlich die Wirkung der Polyaromaten (Abb. 8).

Modellversuche mit synthetischen und öleigenen Schwefelverbindungen haben gezeigt, daß die peroxydzersetzende Wirkung bei 136 °C in der Reihe Alkylmerkaptane — Arylmerkaptane — Sulfoxyde — aliphatische Sulfide — Alkylarylsulfide abnimmt. Verbindungen wie Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxyd, Thiophen und Dibenzothiophen, die sich am Schwefel ungeren oder überhaupt nicht oxydieren, sind praktisch unwirksam. Dabei ist der Temperatureinfluß zu berücksichtigen. Z. B. öleigene Sulfide zersetzen Kumolhydroperoxyd erst ab 100 °C. Dilaurylsulfid wirkt im Weißöl bis 130 °C als Prooxydans, über 130 °C als Antioxydans (Abb. 9).

Über öleigene Stickstoffverbindungen liegen wenige Daten vor. Allgemein werden sie als oxydationsfördernd betrachtet. Wir konnten dies an öleigenen starken Stickstoffbasen und an entmetallisierten Porphyrinen bestätigen. Aus der Tatsache, daß viele synthetische Inhibitoren stickstoffhaltig sind und auch daß z. B. einige Indole oder Tetrahydrokarbazol inhibierend wirken, ist anzunehmen, daß eine pauschale Aussage über Stickstoffverbindungen nicht zu empfehlen ist. Unsere Untersuchungen sind in dieser Hinsicht noch nicht abgeschlossen.

Synthetische Inhibitoren

Wir haben uns u. a. mit der Frage beschäftigt, inwieweit die Aromatizität der Öle mit der Verwendung der synthetischen Inhibitoren zu vereinbaren ist. Wir konnten folgende Regelmäßigkeiten finden:

in unzulänglich raffinierten Ölen sind die meisten Inhibitoren praktisch unwirksam (2,6-di-tert. Butyl-4-Methylphenol — Abb. 10, 11) oder sogar oxydationsfördernd (Methylen-bis- und Thio-bis-Phenole, Phenylnaphtylamine — Abb. 12 bis 15). Eine Überdosierung von Inhibitoren, ob natürlichen oder synthetischen, ist schädlich, da sich schon die Oxydation der Inhibitoren in der Sauerstoffaufnahme sowie in der Oxydationsproduktenbildung bemerkbar macht. Es gibt jedoch Ausnahmen: z. B. ist das Tetramethyldiaminodiphenylmethan auch in unzulänglich raffinierten Ölen wirksam (Abb. 16).

In überraffinierten aromaten- und schwefelarmen Ölen müssen die Inhibitoren reichlich dosiert werden, um den Mangel an natürlichen Inhibitoren zu kompensieren. Man könnte dies auch so formulieren, daß sich die optimale Aromatizität mit steigender Inhibitorenkonzentration stark zu

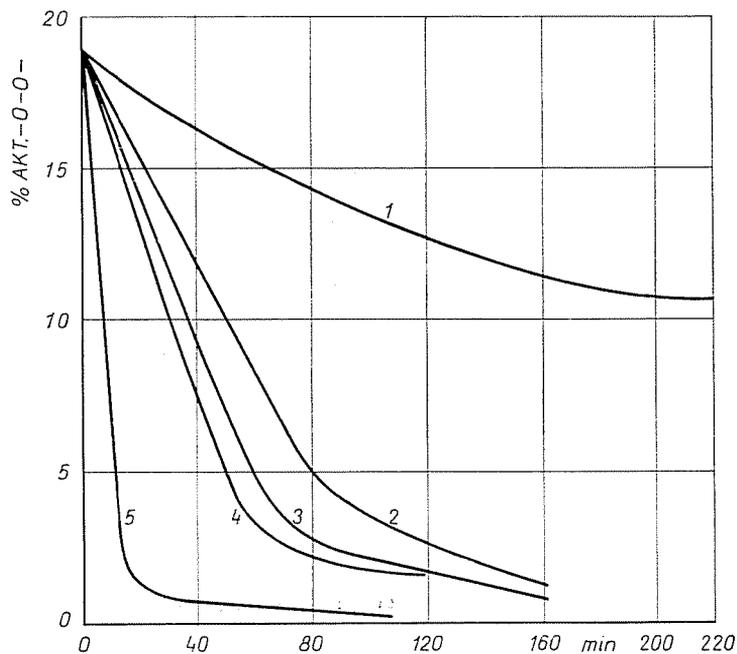


Abb. 8. Polyaromaten als Kumolhydroperoxydzersetzer. 1 — reines Peroxid, 2 — mit Ra-Ni partiell entschwefelte Aromaten, 3 — nicht entschwefelte Aromaten, 4 — partiell hydrodesulfurierte Aromaten, 5 — mit Kalziumhexamin reduzierte Aromaten (10 Mol Peroxyd pro 1 Mol Öl)

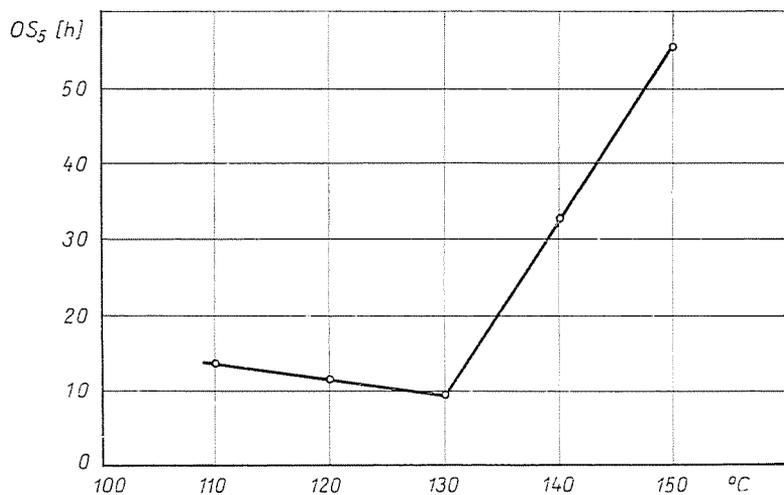


Abb. 9. Einfluß des Dilaurylsulfids (10 µmol/g) auf die Beständigkeit eines Weißöles

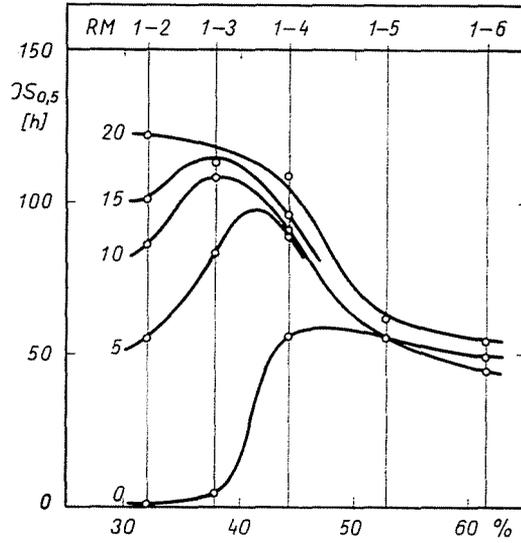


Abb. 10. Beständigkeit der RM-Öle in Gegenwart von Dibutylparakresol bei $OS_{0,5}$. Zahlen bei den Kurven: Inhibitor-konzentration in $\mu\text{mol/g}$

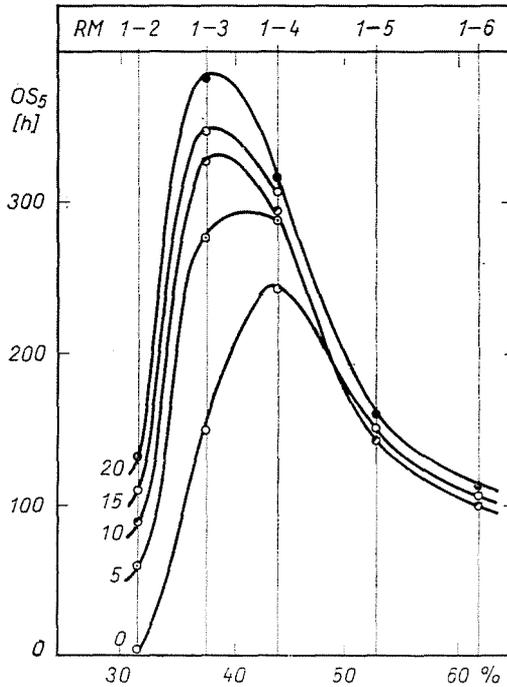


Abb. 11. Beständigkeit der RM-Öle in Gegenwart von Dibutylparakresol bei OS_5 . Zahlen bei den Kurven wie in Abb. 10

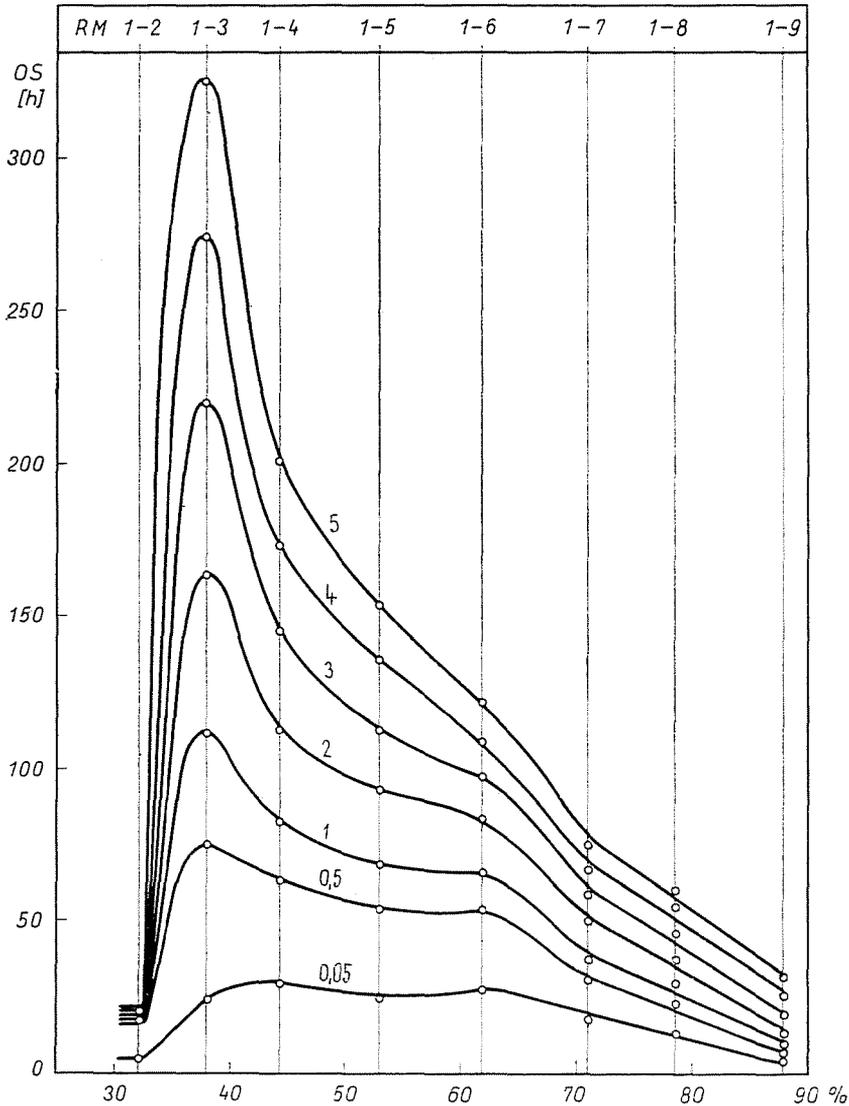


Abb. 12. Beständigkeit der RM-Öle in Gegenwart von 1 μ mol 2,2-Methylen-bis-(4-Methyl-6-tert. Butyl-Phenol). Zahlen bei den Kurven wie in Abb. 2

aromaten- und schwefelärmeren Ölen verschiebt. Sehr ausgeprägt gilt dies für niedrige Oxydationsstufen (s. z. B. Abb. 10).

Wenn man von technisch und wirtschaftlich unververtretbaren Konzentrationen synthetischer Inhibitoren absieht, werden die besten Beständigkeiten bei Ölen erhalten, die bereits im uninhibierten Zustand eine optimale Aromatizität besitzen. Diese Öle springen immer noch gut an bei Inhibitor-

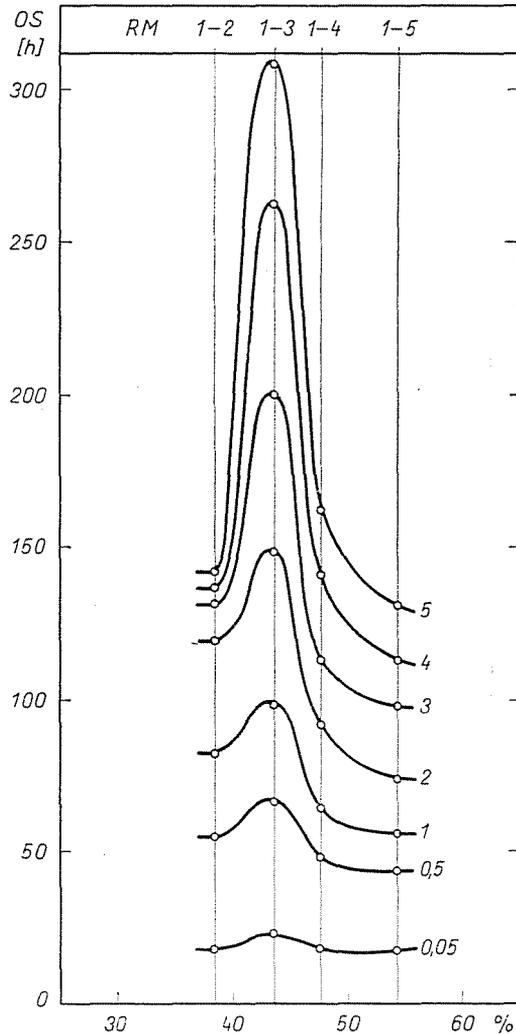


Abb. 13. Beständigkeit der RM-Öle in Gegenwart von $1 \mu\text{mol}$ 2,2-Thio-bis-(4-Methyl-6-tert-Butyl-Phenol). Zahlen bei den Kurven wie in Abb. 2

Zugaben, die niedriger als in überraffinierten Ölen gehalten werden können. Dies gilt insbesondere für Öle, die oxydativ streng beansprucht werden. Die optimale Zusammensetzung verschiebt sich dabei unwesentlich zu aromatenärmeren Ölen. Auch hier findet man Ausnahmen, z. B. bei Tetramethyldiaminodiphenylmethan.

Zu den einzelnen Inhibitoren wäre zu ergänzen:

das gebräuchliche Dibutyl-para-Kresol (2,6-di-tert-Butyl-4-Methylphenol) ist relativ wirksam. Es wirkt als Radikalfänger und verschiebt das

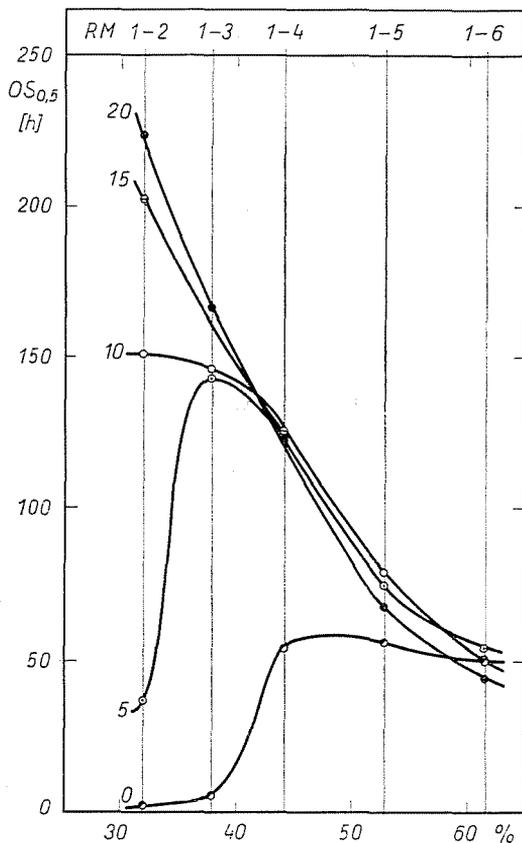


Abb. 14. Beständigkeit der RM-Öle in Gegenwart von N-Phenyl-1-Naphtylamin bei OS_{0,5}-Zahlen bei den Kurven wie in Abb. 10

Anspringen der Oxydation. Seine relative Wirksamkeit, definiert als Verhältnis der Oxydationsbeständigkeit des inhibierten Öles zur Oxydationsbeständigkeit des Grundöles, sinkt mit steigender Temperatur. Dieser Inhibitor könnte als »foolproof« bezeichnet werden. Auch bei erhöhter Dosierung verursacht er keine Asphalt- und Harzbildung. Auch aromatenreichere Öle vertragen eine Überdosierung, die allerdings ihre Beständigkeit kaum verbessert (Abb. 10, 11).

Die Methylen-bis-Phenole, wie das 2,2-Methylen-bis-4-Methyl-6-tert-Butyl-Phenol), 4,4-Methylen-bis (2-Methyl-6-tert. Butyl-Phenol) und 4,4-Methylen-bis-(2,6-di-tert. Butyl-Phenol) sind, bezogen auf die Hydroxylgruppe, wesentlich wirksamere Inhibitoren als das Dibutylparakresol (Abb. 12). Es sind ebenfalls Radikalfänger, wirksam im anfänglichen Oxydationsstadium. Kumolhydroperoxyd wird in ihrer Gegenwart vor Zersetzung

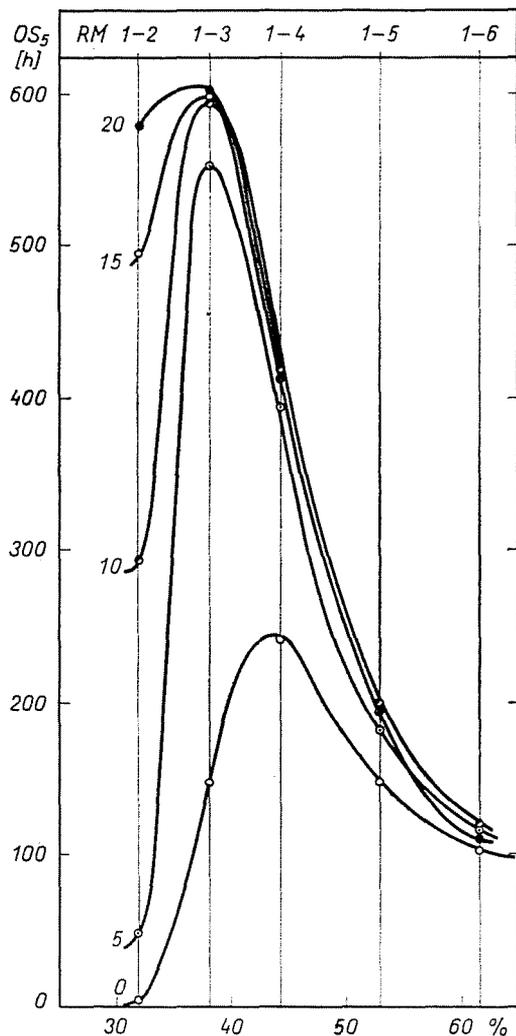


Abb. 15. Beständigkeit der RM-Öle in Gegenwart von N-Phenyl-1-Naphtylamin bei OS_5 .
Zahlen bei den Kurven wie in Abb. 10

geschützt. Schon leichte Überdosierungen können zur unerwünschten Asphalt- und Harzbildung führen.

Noch viel wirksamer sind die analogen Thiobisphenole (Abb. 13). Sie sind gleichzeitig Radikalfänger und Peroxydzersetzer (Abb. 17). Auch in kleinen Konzentrationen führen sie zur Asphalt- und Harzbildung. Im Temperaturbereich bis 150°C sind sie nicht zu empfehlen. Dies gilt noch im stärkeren Umfange für Dithiobisphenole. Die analogen Selenobisphenole haben sich als wenig wirksam erwiesen.

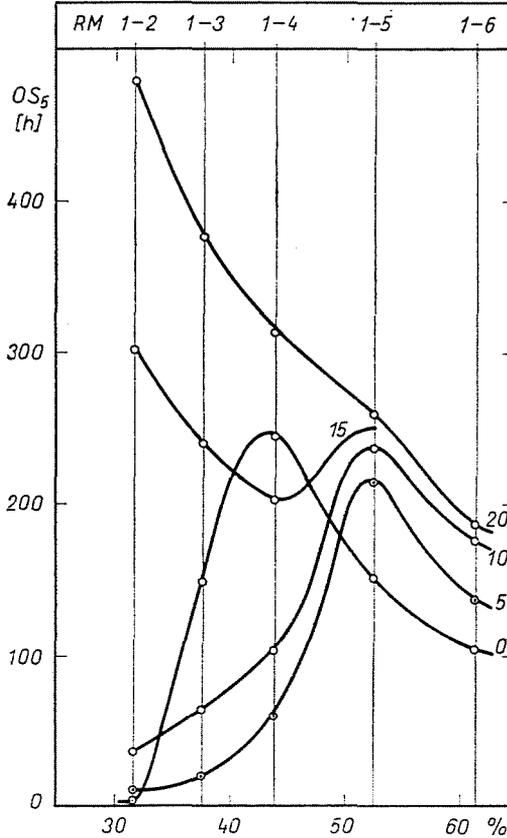


Abb. 16. Beständigkeit der RM-Öle in Gegenwart von N,N-Tetramethyldiaminodiphenylmethan bei OS_5 . Zahlen bei den Kurven wie in Abb. 10

1- und 2-Phenylnaphtylamine gehören zu Inhibitoren, die die Sauerstoffaufnahme am stärksten bremsen (Abb. 14, 15). Auch ihre Oxydationsprodukte wirken inhibierend. Die relative Wirksamkeit der Phenylnaphtylamine steigt mit zunehmender Temperatur. Bei stärkerer Dosierung wird jedoch die Asphalten- und Harzbildung gefördert.

Die Dialkyldithiophosphate sind typische Hochtemperaturinhibitoren und kräftige Peroxydzer-setzer. Insbesondere gilt dies für das iso-Propyl-Äthylhexyl-Zink-Dithiophosphat. Für den Temperaturbereich bis $150^\circ C$ wirkt dieses Produkt in Grundölen mit optimaler Aromatizität bei Konzentrationen von 0,064% Zn aufwärts als Prooxydans, in aromatenarmen und aromatenfreien Ölen als ein sehr wirksames Antioxydans, welches zwar das Öl vor Bildung von sauren und esterartigen Produkten schützt, aber selbst dunkle und unlösliche Oxydationsprodukte bildet.

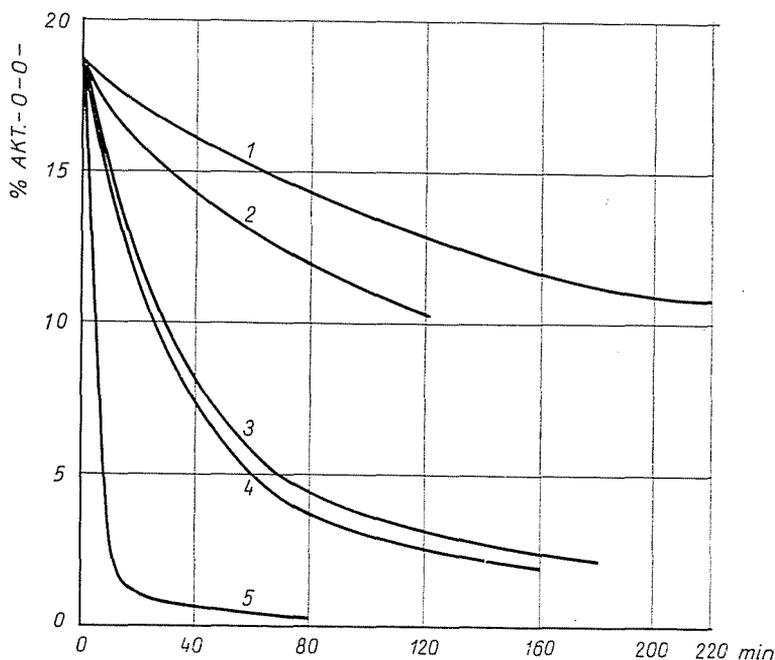


Abb. 17. Schwefelhaltige Inhibitoren als Kumolhydroperoxidzersetzer. 1 — reines Peroxid 2 — 2,2-Thio-bis-(4-Methyl-6-tert-Butyl-Phenol), 3 — 2,2-Dithio-bis-(4-Methyl-6-tert-Butyl-Phenol), 4 — 4,4-Thio-bis-(2-Methyl-6-tert. Butyl-Phenol), 5 — 4,4-Dithio-bis-(2-Methyl-6 — tert. Butyl-Phenol)

Einfluß von Metallen

Als Metall wurde Kupfer in Form von Kupfernaphtenat in Konzentrationen von 0,063 bis 6,35 ppm Cu gewählt. Die Oxydationsbeständigkeit wird in den meisten Ölen in Gegenwart von Kupfer auf die Hälfte bis einen Drittel herabgedrückt. Die prooxydative Wirkung steigt mit höherer Temperatur und steigender Konzentration des Metalls. In aromatenarmen Ölen (2,4% C_A, 0,15% S) wirkt jedoch das Kupfer in einer Konzentration von 0,6 ppm als Antioxydans — allerdings ist seine relative Wirksamkeit schwach — 1 bis 1,2 zwischen 120 bis 140 °C.

Als Inhibitoren für die mit Metall versetzten Öle wurden das Dibutylparakresol und das Isopropyläthylhexylzinkdithiophosphat systematisch untersucht. In aromatenarmen Ölen wird mit Dibutylparakresol und bei kleinen Cu-Konzentrationen dieselbe Oxydationsbeständigkeit wie in Abwesenheit des Metalls erzielt. In aromatenfreien, optimalraffinierten und aromatenreicheren Ölen kann der Inhibitor den Metalleinfluß nicht mehr ausschalten.

Dialkyldithiozinkphosphat verhält sich in Gegenwart von Kupfer besser als in dessen Abwesenheit. Es ist auch wirksamer als das Dibutylparakresol.

Die Bildung von dunklen und unlöslichen Oxydationsprodukten wird jedoch beibehalten.

Der Einfluß des Metalls wird am wirksamsten durch geeignete Metall-desaktivatoren aufgehoben. Als solche eignen sich z. B. das Salizylidenäthylen-diamin oder die Anthranilsäure entweder allein oder in Kombination mit phenolartigen Inhibitoren. Die Metalldesaktivatoren werden eingesetzt in Konzentrationen, die um eine Größenordnung tiefer liegen als die der Phenole oder Amine.

Zusammenfassung

Nicht inhibierte und inhibierte Schmieröle besitzen die maximale Oxydationsbeständigkeit bei einem bestimmten Aromatengehalt, den man z. B. in %C_A nach der n-d-M oder analogen Methoden ausdrücken kann. Diese Aromatizität liegt meistens im Bereich von 2 bis 6% C_A für mittelviskose Öle, die bei Temperaturen bis 150°C oxydiert werden. Mit steigender Oxydationsstrenge und mit steigendem Inhibitorzusatz wird der C_A-Gehalt zu kleineren Werten und mit sinkendem Schwefelgehalt und steigender Oxydationstemperatur zu höheren Werten verschoben. Kupferverbindungen in gelöster Form beeinflussen den C_A-Gehalt unwesentlich.

Bei aromatenfreien Ölen muß die Abwesenheit von natürlichen Inhibitoren durch einen erhöhten Zusatz von synthetischen Inhibitoren kompensiert werden. Allgemein jedoch scheint die Zugabe von synthetischen Inhibitoren zu Grundölen mit optimaler Aromatizität die vorteilhafteste Arbeitsweise zu sein.

Literatur

1. VESELÝ, V.: Ropa a uhlie **11**, 297–353 (1969).
2. JENKINS, H. J.: J. Inst. Petrol **51**, 313 (1965).
3. KNOTERUS, J.—DUINKER, P. M.—SCHOOTEN, J. VAN: J. Inst. Petrol., **47**, 317 (1961).

Prof. Dr. Václav VESELÝ, Bratislava, Janská 1, Tschechoslowakei