

# EINFLUSS VON KAPILLARAKTIVEN ZUSÄTZEN AUF DIE FEHLER DER VISKOSITÄTSMESSUNGEN AN ERDÖLPRODUKTEN

Von

E. NEUMANN und E. VAMOS

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest und Institut für  
Hochdruckforschung, Budapest

(Eingegangen am 29. Juli 1968)

Vorgelegt von Prof. Dr. L. VAJTA

## Einleitung

Viskositätsmessungen an Erdölprodukten werden im allgemeinen in relativen Kapillarviskosimetern ausgeführt, welche zumeist vom Ostwaldschen Viskosimeter abgeleitet sind. Nach den ASTM Normen besitzen die zulässigen Geräte eine Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,35\%$ , nach den sowjetischen und ungarischen Normen beträgt der Fehler  $\pm 0,5\%$  [1, 2, 3].

Diese niedrigen Fehlergrenzen bestehen allerdings nur unter gewissen Voraussetzungen. Eine dieser Voraussetzungen besagt, daß die Oberflächenspannungen der Eich- und Prüfflüssigkeiten voneinander nicht wesentlich abweichen dürfen. Dies ist für Kohlenwasserstofföle bei Einhaltung der genormten Bedingungen bis zur letzten Zeit berechtigt gewesen.

In den letzten Jahren wurden jedoch in wachsendem Ausmaß legierte Schmieröle eingesetzt. Viele der angewendeten Zusätze sind kapillaraktiv und setzen die Oberflächenspannung des legierten Öles herab.

Bei der Konstruktion seines neuen Viskosimeters wies UBBELOHDE [7] als erster darauf hin, daß die Oberflächenspannung auch bei Routineanalysen eine Rolle spielen kann. Da der Anteil der legierten Öle dauernd zunimmt und in einigen Ölen heute der Prozentsatz der Zusätze bereits 20% erreicht, kann die Vernachlässigung des Oberflächenspannungsfehlers bei ungeeigneter Konstruktion des Viskosimeters zu bedeutenden Meßfehlern führen. Eine besondere Konstruktionseigenart, die vom Standpunkt des Oberflächenspannungsfehlers wichtig ist, wird in Abb. 1 gezeigt, die eigentlich als ein Prinzipschema der Kapillarviskosimeter betrachtet werden kann. Bekannterweise wird bei Viskosimetern, in denen die Halbmesser der beiden Kugeln, also die Flüssigkeitsspiegel beim Abfluß identisch sind, der durch die Oberflächenspannung verursachte Fehler ausgeglichen. Dies ist der Fall beim ursprünglichen Ostwald-Viskosimeter, bei den Geräten nach Grüneisen, Cohen—Bruins, bei dem BS—U-Rohrviskosimeter und bei allen Geräten mit hängendem Niveau [4—11]. Ein Unterschied zwischen den Abmessungen der beiden Flüssigkeitsspiegel besteht im Viskosimeter nach Cannon und Fenske (beide

Ausführungen), im Viskosimeter nach Ostwald—Pinkewitsch und im Vogel—Ossag-Viskosimeter. Bei solchen Geräten ist normalerweise der untere Flüssigkeitsspiegel größer [1, 3, 5, 11—16]. Es sollen kurz die hierbei entstehenden Verhältnisse beschrieben werden. Die Strömung in Kapillarviskosimetern kann normalerweise durch das Hagen—Poiseuillesche Gesetz beschrieben werden

$$v = \frac{Htr^4 \pi}{8lv} \quad (1)$$

( $H$  = hydrostatische Treibkraft,  $t$  = Abflußzeit,  $r$  = Kapillarhalbmesser,  $l$  = Kapillarlänge,  $v$  = Ausflußvolumen).

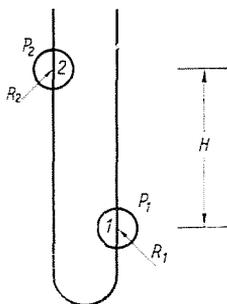


Abb. 1. Schema eines relativen Kapillarviskosimeters.  $H$  = Treibkraft,  $R_1, R_2$  Kugelhalbmesser,  $P_1, P_2$  Oberflächenspannungskräfte

Für unsere Überlegungen sind die Viskosimeterdimensionen unwichtig und können in eine Konstante zusammengezogen werden. Wichtig bleibt nach wie vor die Abflußzeit und die hydrostatische Treibkraft. Die vereinfachte Gleichung lautet also

$$v = kHt \quad (2)$$

( $k$  = Konstante).

Die durch die Oberflächenspannung ausgeübte Kraft des mittleren Flüssigkeitsspiegels in den Behältern ist

$$P = 2R\alpha\pi \quad (3)$$

( $P$  = Kraft,  $R$  = Spiegelhalbmesser,  $\alpha$  = Oberflächenspannung).

Es soll für den Gleichgewichtsfall und den Punkt  $p$  das Gleichgewicht der Kräfte ausgedrückt werden:

$$H + P_1 = P_2 \quad (4)$$

( $P_1$  bzw.  $P_2$  sind die durch die Oberflächenspannung ausgeübten Kräfte in den Behältern 1 bzw. 2).

Aus (3) und (4) folgt

$$H + 2R_1\alpha\pi = 2R_2\alpha\pi \quad (5)$$

bzw.

$$H + 2\alpha\pi(R_1 - R_2) = H' \quad (6)$$

wobei  $R_1$  und  $R_2$  die Halbmesser der durchschnittlichen Flüssigkeitsspiegel in den Behältern 1 bzw. 2,  $H'$  die durch die Oberflächenspannung geänderte scheinbare hydrostatische Treibkraft bedeuten.

Wird aus (2) und (6) die Abflußzeit ausgedrückt und die Formel umgeordnet, erhält man

$$t' = \frac{v}{[kH + 2\alpha\pi(R_1 - R_2)]} \quad (7)$$

Für ein gegebenes Viskosimeter sind in einem gegebenen Fall alle Größen außer der Oberflächenspannung und der Behälterhalbmesser unveränderlich und können daher in Konstanten zusammengezogen werden. Für  $t'$ , die durch die Oberflächenspannung beeinflusste Abflußzeit gilt also folgende vereinfachte Gleichung:

$$t' = \frac{A}{B + D(R_1 - R_2)z} \quad (8)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß bei Viskosimetern, bei denen die beiden Flüssigkeitsspiegel nicht gleich sind, also  $R_1 \neq R_2$  ist, und bei denen  $R_1 - R_2$  positiv ist, das heißt, wo der horizontale Halbmesser des unteren Gefäßes größer ist, die Abflußzeit wächst und eine scheinbar höhere kinematische Viskosität indiziert, falls die Oberflächenspannung abnimmt und die Viskosität auf Grund der üblichen Gleichung  $v = kt$  berechnet wird. Dies ist der Fall bei der Messung von legierten Ölen in den Cannon—Fenske, Vogel—Ossag und Ostwald—Pinkewitsch Viskosimetern, welche mit Normalölen geeicht werden.

Ist  $R_1 = R_2$ , wie das im Ostwald-Viskosimeter, in den Viskosimetern mit hängendem Niveau und im BS—U-Rohr-Viskosimeter der Fall ist, so ist  $t$  von  $z$  unabhängig, da  $t = A/B$  ist, weil  $R_1 - R_2 = 0$ .

Es gibt auch interessante Ausnahmefälle.  $R_1 - R_2$  ist negativ im Viskosimeter von Cannon und Fenske für dunkle Öle sowie im analogen BS-Viskosimeter. Bei abnehmender Oberflächenspannung gegenüber dem Eichöl muß hier eine scheinbar zu niedrige Viskosität gefunden werden.

Bei Silikonölen oder Silikonöl-legierten Ölen nimmt die Oberflächenspannung gegenüber dem Eichöl zu, und die Viskosität wird bei positivem Wert von  $R_1 - R_2$  niedriger sein als der tatsächliche Befund.

### Überlegungen zur Auswahl der Versuche

Zur experimentellen Kontrolle der voraussichtlichen Größen der eben erwähnten Abweichungen wurden zwei Typenviskosimeter ausgewählt; das Viskosimeter von Cannon—Fenske und das Viskosimeter von Ubbelohde mit hängendem Niveau. Für das erste Gerät ist  $R_1 - R_2$  positiv, für das zweite gilt  $R_1 - R_2 = 0$ . Die beiden Geräte wurden aufeinander kalibriert um eventuelle Eichfehler zu vermeiden. In diesen Geräten wurden fünf verschiedene Öle mit neun verschiedenen Zusätzen, legiert und unlegiert, geprüft. Konzentrationsfunktionen der Viskosität und des Viskositätsfehlers wurden aufgenommen. Es wurden sodann die Oberflächenspannungen gegenüber Luft der Öle und der Lösungen von Zusätzen in den Ölen im Stalagmeter nach Traube als Funktion der Konzentration aufgenommen.

Die Geräte und Meßverfahren sind konventionell und können als bekannt betrachtet werden, eine Beschreibung erübrigt sich also. In dieser Hinsicht möchten wir auf die Literatur hinweisen. Die angewendeten Öle und Zusätze wurden in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1  
Grundstoffe

Öltyp	Viskosität cSt/25 °C	Oberflächenspannung Dyn. cm <sup>-1</sup> /25 °C
Kosmetisches Weißöl	22,926	29,74
Paraffinum liquidum	102,32	30,26
Transformatoröl	25,341	30,14
Motoren-Grundöl M-40	114,01	30,37
Motoren-Grundöl M-90	396,42	30,15

Bezeichnung des Zusatzes	Formel des Zusatzes
M-200	Diisobutyl-diisoamyl-dithiophosphorsaures Zn
Topanol-OC	2-6-ditertiär-butyl-4-methyl-Phenol
K-883	Diisobutyl-dioxo-dithiophosphorsaures Äthylenoxyd
T.I.O.-Zn-DTP	Tetraisoctyl-Zn-Dithiophosphat
T.C.-Zn-DTP	Tetraacetyl-Zn-Dithiophosphat
K-981	Oxo-isoamyl-dithiophosphorsaures Äthylenoxyd
K-994	Terpentin-dialkylphenol-dithiophosphorsaures Äthylenoxyd
Montogear	Gemisch
K-281	Monoalkylbenzol-sulfonsaures Ca

Abb. 2 und Abb. 3 zeigen die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Zusatzkonzentration für verschiedene Öle und Zusätze. Es zeigt sich, daß mit Ausnahme des Zusatzes M-200 im untersuchten Bereich die Oberflächen-

spannung der Konzentration gegenüber praktisch linear ist und demnach der Gleichung

$$\alpha = \alpha_0 + mc \quad (9)$$

folgt. Hierbei ist  $\alpha$  die Oberflächenspannung des legierten Öles,  $\alpha_0$  die Oberflächenspannung des unlegierten Öles,  $c$  die Konzentration in Gewichtsprozenten,  $m$  die Richtungstangente.

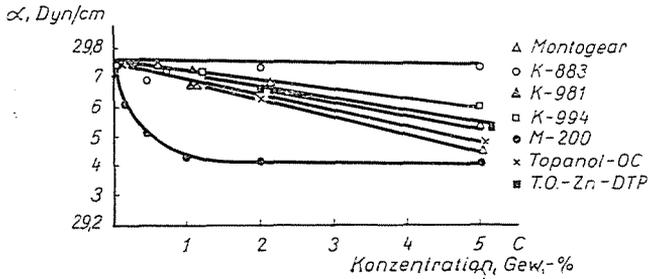


Abb. 2. Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration (Zusätze in kosmetischem Vaselineöl)

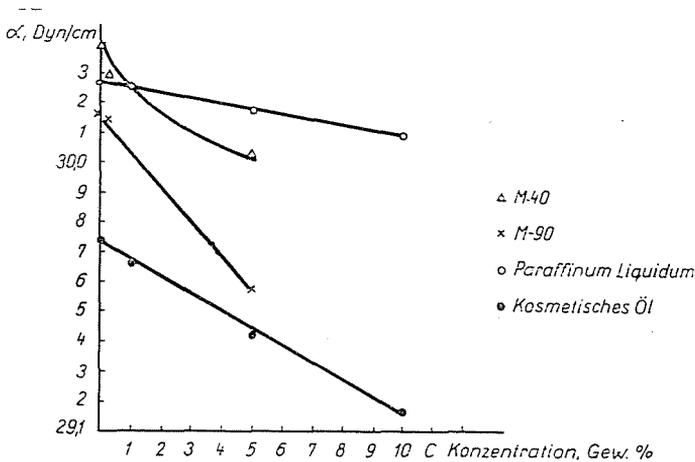


Abb. 3. Abhängigkeit der Oberflächenspannung verschiedener Öle von der Konzentration des Zusatzes K-281

Es soll damit durchaus nicht gesagt werden, daß die Kurven bei höheren Konzentrationen ebenfalls linear verlaufen. Es ist ganz im Gegenteil anzunehmen, daß sie in den meisten Fällen bei höheren Konzentrationen Grenzwerten zustreben. Praktisch werden aber zur Zeit noch kaum legierte Öle eingesetzt, welche, auf einen Zusatz bezogen, höhere Konzentrationen aufweisen.

Es wurden immer die gleichen Öle bei gleicher Konzentration im Ubbelohde-Viskosimeter und im Fenske-Viskosimeter untersucht. Wird eine Konzentrationsfunktion der Viskosität in den beiden Viskosimetern aufgenommen, so kann der Viskositätswert im Ubbelohde-Viskosimeter für beliebige Konzentration des Zusatzes folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$v_U = v_0 + \Delta v_c. \quad (10)$$

Hierbei ist  $v_U$  die im Ubbelohde-Viskosimeter gefundene Viskosität,  $v_0$  die Viskosität des Grundöles und  $\Delta v_c$  die durch den Zusatz bei der Konzentration  $c$  verursachte Viskositätsänderung.

Für das Fenske-Viskosimeter gilt hingegen folgende Gleichung:

$$v_F = v_0 + \Delta v_c + \Delta v_z. \quad (11)$$

Hierbei ist  $v_F$  die im Fenske-Viskosimeter gefundene Viskosität und  $\Delta v_z$  die durch die Oberflächenspannungsänderung verursachte Viskositätsänderung.

Demnach ist definitionsmäßig die durch die Oberflächenspannungsänderung verursachte Viskositätsänderung

$$v_F - v_U \equiv \Delta v_z = k \Delta t_z. \quad (12)$$

Hierbei ist  $\Delta t_z$  die durch die Oberflächenspannung verursachte Änderung der Abflußzeit.

Für den in unseren Versuchen untersuchten Fall ist  $R_1 - R_2$  aus der Gleichung (8) konstant. Daher kann diese Gleichung vereinfacht werden und anstelle der Differenz  $R_1 - R_2$  die Konstante  $E$  eingesetzt werden. Die Abweichung der Viskosität zwischen unlegiertem und legiertem Öl  $\Delta t_z$  kann also durch Einsetzung der Gleichung (8) in die Gleichung (12) folgendermaßen berechnet werden:

$$\Delta t_z = \frac{A}{B + DE \alpha_0} - \frac{A}{B + DE \alpha_c}, \quad (13)$$

ferner

$$\Delta t_z = \frac{A(B + DE \alpha_c) - A(B + DE \alpha_0)}{(B + DE \alpha_0)(B + DE \alpha_c)}; \quad (14)$$

hieraus folgt nach Umordnung und Zusammenziehung der Konstanten

$$\Delta t_z = \frac{L(\alpha_c - \alpha_0)}{B^2 + M(\alpha_c - \alpha_0) + N \alpha_c \alpha_0}. \quad (15)$$

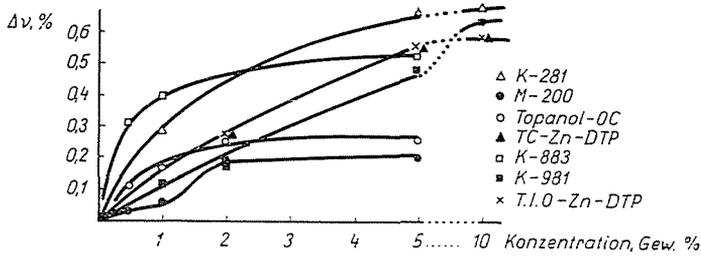


Abb. 4. Änderung des systematischen Fehlers mit der Zusatzkonzentration in kosmetischem Öl

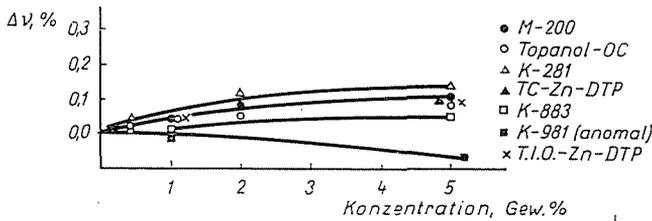


Abb. 5. Änderung des systematischen Fehlers mit der Zusatzkonzentration in Paraffinum liquidum

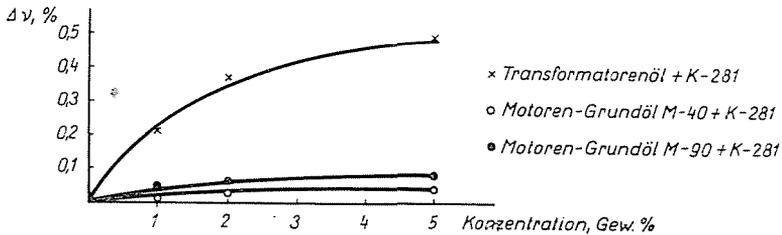


Abb. 6. Änderung des systematischen Fehlers mit der Zusatzkonzentration in technischen Ölen

Demnach ist der funktionelle Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Abflußzeitänderung bzw. der Viskositätsänderung eine Kurve mit abnehmender Tendenz.

### Meßergebnisse

Auf Grund obiger Überlegungen wurden also für jedes Öl die Oberflächenspannung, die Viskositäten im Cannon—Fenske-Viskosimeter und im Ubbelohde-Viskosimeter in unlegiertem und in verschiedenen hochlegiertem Zustand bestimmt. Die Differenz zwischen den im Cannon—Fenske-Viskosimeter und im Ubbelohde-Viskosimeter gemessenen Werten der Viskosi-

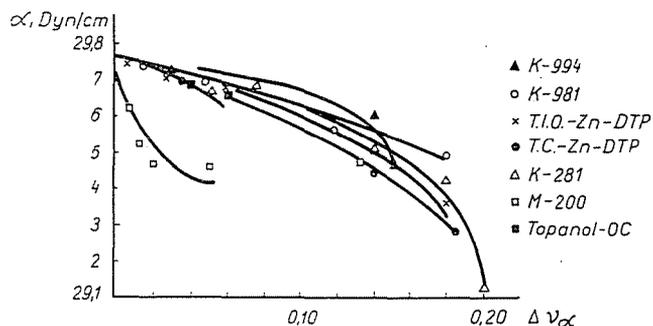


Abb. 7. Wirksamkeit von Zusätzen in kosmetischem Weißöl

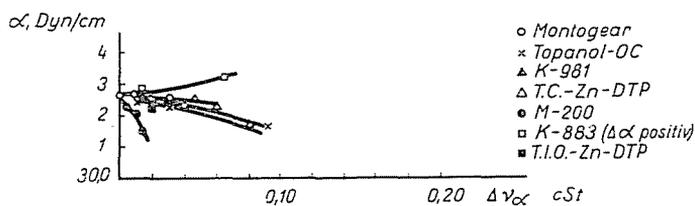


Abb. 8. Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und dem Meßfehler für legiertes Paraffinum liquidum

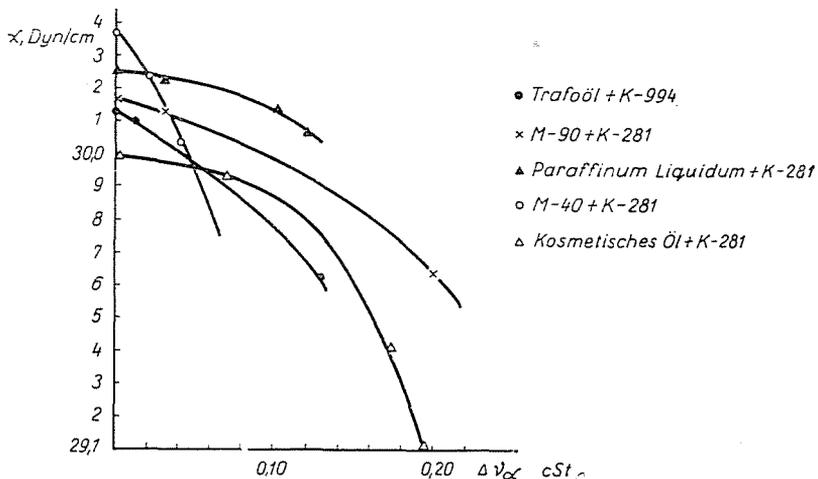


Abb. 9. Abhängigkeit des systematischen Meßfehlers von der Oberflächenspannung

tät wurde berechnet und als durch die Oberflächenspannung verursachte Viskositätsänderung ( $\Delta v_\alpha$ ) betrachtet.

Alle zur Berechnung herangezogenen Meßwerte sind Durchschnittswerte aus mindestens zehn Messungen. Es wurden insgesamt mehr als zweitausend

Viskositätsmessungen durchgeführt. Es zeigte sich, daß mit der einzigen Ausnahme des Zusatzes K-981 die Meßwerte im Cannon—Fenske-Viskosimeter für legierte Öle höher als im Ubbelohde-Viskosimeter lagen. Bei letzterem schwankten die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenze. Abb. 4, 5, 6 zeigen die Änderung des Viskositätsunterschiedes mit der Konzentration der Zusätze und es geht aus den Bildern hervor, daß diese Kurven den Erwartungen entsprechend hyperbolisch verlaufen [siehe Gleichungen (8) und (9)].

Abb. 7, 8 und 9 zeigen die Änderung der Viskositätsabweichung mit der Oberflächenspannung. Den theoretischen Erwägungen entsprechend hat die Kurve eine abnehmende Tendenz [Gleichung (15)].

Auf Grund von theoretischen Überlegungen müssen die Meßpunkte bei den kleinen Viskositätsänderungen  $\Delta v_c$  durch die Viskosität des Zusatzes, die vernachlässigt werden kann, auf ein und derselben Kurve liegen. Die Bilder zeigen, daß dies mit Ausnahme des stets abweichende Werte ergebenden Zusatzes M-200 praktisch zutrifft. Noch eine scheinbare Abweichung liegt beim Zusatz K-883 vor. Da aber durch diesen Zusatz die Oberflächenspannung erhöht wird, muß die Kurve mit gleichem, aber entgegengesetztem Neigungswinkel verlaufen, was auch tatsächlich der Fall ist.

Abb. 7 zeigt die Kurven für kosmetisches Weißöl. Im Vergleich hierzu ist die Kurve für Paraffinum liquidum weniger steil (Abb. 8). Es zeigt sich, daß die Wirkung des Oberflächenfehlers mit zunehmender Viskosität abnimmt. Abb. 9 zeigt die Kurven für verschiedene Industrie- und Motoröle. Die Tendenz der Kurven entspricht durchaus den in den theoretischen Überlegungen vorausgesetzten Prinzipien. Hingegen liegen die Punkte bei gleicher Viskosität nicht immer auf einer gleichen Kurve, was darauf hindeutet, daß auch die gegenseitigen Wirkungen des Zusatzes und der Öle verschiedener chemischer Konstitution einen gewissen Einfluß auf den Viskositätsfehler haben.

Schließlich wurden die bisher in Centistokes ausgedrückten Viskositätsfehler in Prozente der im Ubbelohde-Viskosimeter erzielten Werte umgerechnet. Tabelle 2 zeigt die prozentuellen Abweichungen, und zwar für jedes Öl bei der maximalen untersuchten Legierung. Es sei hierzu bemerkt, daß die maximale Legierung durchaus nicht höher als die industriell übliche Legierung ist. Es geht aus der Tabelle hervor, daß der Fehler bis 0,7% ansteigt, also in gewissen Fällen den doppelten Wert des nach den amerikanischen und englischen Normen zulässigen Fehlers erreicht und in sechs Fällen auch die nach den sowjetischen und ungarischen Normen zulässige Grenze übersteigt.

Hierzu soll noch bemerkt werden, daß nach Philippoff das Ubbelohde-Viskosimeter nicht die volle Oberflächenspannungswirkung auszuschalten vermag, da das hängende Niveau Schwingungen besitzt, die die vollständige Kompensierung des Fehlers nicht zulassen. Philippoff schätzt die Herabsetzung der Oberflächenspannungswirkung durch das Ubbelohde-Viskosimeter auf etwa 50%. Demzufolge könnten für den behandelten Modellfall unter An-

Tabelle 2

Maximale Abweichungen für verschiedene Öl-Zusatz-Kombinationen

Kosmetisches Öl	$\Delta v_z$ max. %	Paraffinum liquidum	$\Delta v_z$ max. %
M-200	+0,23	M-200	+0,10
Topanol-OC	+0,26	Topanol-OC	+0,08
Montogear	+0,28	Montogear	+0,02
K-883	+0,52	K-883	+0,06
K-994	+0,65	K-981	-0,07
T.I.O.-Zn-DTP	+0,60	K-994	0,00
T.C.-Zn-DTP	+0,56	T.I.O.-Zn-DTP	+0,07
K-281	+0,69	T.C.-Zn-DTP	+0,09
K-981	+0,65	K-281	+0,11
Verschiedene Öle + K-994			$\Delta v_z$ % max.
Transformatorenöl			+0,48
Motoren-Grundöl M-40			+0,04
Motoren-Grundöl M-90			+0,06

wendung genauerer Korrekturen die Fehler fast den doppelten Wert haben. Dies ist zwar nur eine Annahme, doch weist sie darauf hin, daß der Oberflächenspannungsfehler in sehr vielen Fällen unter Anwendung des Cannon—Fenske-Viskosimeters signifikant ist. Beim Ostwald—Pinkewitsch-Viskosimeter ist die Differenz  $R_1 - R_2$  viel größer als beim Cannon—Fenske-Viskosimeter. Für solche Fälle ist es daher gewiß keine bloße Annahme, daß der Oberflächenspannungsfehler größer ist als in dem von uns geprüften Fall.

\*

Wir möchten an dieser Stelle dem Ministerium für Schwerindustrie für die Finanzierung sowie den Herren Dipl.-Ing. P. Bence, Prof. Dr. L. Vajta und Dipl.-Ing. D. Eötvös für die Hilfe und Unterstützung unseren Dank aussprechen.

### Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei relativen Kapillarviskosimetern, bei denen die beiden Ölgefäße nicht die gleichen Dimensionen besitzen und auch kein hängendes Niveau vorliegt, der Oberflächenspannungsfehler signifikant ist. Seitdem in letzter Zeit viele legierte Öle in Kapillarviskosimetern geprüft werden, übersteigt der durch die Oberflächenspannung verursachte Fehler den in den Normen zugelassenen Wert. Es entsteht dadurch ein zusätzlicher, bis 0,7% ansteigender systematischer Fehler. Auf Grund dieser Feststellungen muß vorgeschlagen werden, die ungarischen Normen so zu ändern, daß die Ergebnisse mit den tatsächlichen Werten im Einklang seien.

## Literatur

1. ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants D-445-BT Appendix B (1959)
2. GOST 1929-42 und 33-46 (1946)
3. VÁMOS, E.: Ásványolajtermékek viszkozitása, Budapest 1957 und MNOSz 3256
4. UMSTÄTTER, H.: Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie. Berlin, 1952
5. MÓZES, G., VÁMOS, E.: A reológia és reometria alapjai s. a. 1968
6. GRÜNEISEN, E.: Wiss. Abh. der PTR 4, 153 (1904)
7. ÜBBELOHDE, L.: Zur Viskosimetrie. Berlin 1944
8. HENGSTENBERG, J. und Mitarb.: Messen und Regeln in der Chemischen Technik. Berlin 1964
9. KOHLRAUSCH, F.: Lehrbuch der Praktischen Physik 1921
10. COHEN, K., BRUINS: Zschr. für Phys. Chem. 103, 438 (1923)
11. IP. Standard Methods of Testing Petroleum and its Products. London 1967
12. ERK, S.: Zähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten und Untersuchungen von Viskosimetern. PTR-VDI 1927
13. VÁMOS, E.: Mérés és automatika 2, 5, 149 und 2, 10, 303 (1954)
14. DIN-Industrienormen. Erdöl u. Kohle 5, 2, 105 (1952) und DIN Norm 53, 016
15. PINKEWITSCH, J.: Sbornik isd. ANSSSR 2, 173 (1944)
16. VÁMOS, E.: MÁFKI Mitteilung 1, 5 (1960)

Dr. Ernő NEUMANN }  
Dr. Endre VÁMOS } Budapest XI., Budafoki út 8, Ungarn