

A b s c h r i f t

einer Abschrift eines Berichtes vom Kaiser-Wilhelm-
Institut für Kohlenforschung - Mulheim.

Über die Herabsetzung der Klopfestigkeit des Kogasin I bei der
Lagerung als Folge der Peroxydbildung und über die Wirkung von
Inhibitorkonzentrationen.

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildete die Beobachtung, dass die Oktanzahl des Kogasin I beim Lagern in Berührung mit Luft beträchtlich verschlechtert wird, wenn keine Hemmstoffe zugesetzt werden. Im April 1935 wurden im Institut aus der Moltener Anlage etwa 350 Ltr. Kogasin überlassen, das nach dem Entsäuern auf Fahrbenzin (Endsiedepunkt ca. 190°) verarbeitet wurde. Die Oktanzahl dieses frischen Produktes wurde damals nicht ermittelt. Ein vorher untersuchtes Kogasin I mit ähnlichem Siedeverlauf, Siedeendpunkt und Olefingehalt ergab nach der CFR-Motormethode die Oktanzahl 47, sodass also die Oktanzahl des frischen Fahrbenzins ebenfalls ca. 40 - 45 betragen haben wird. Das Fahrbenzin wurde in einem gut verschlossenen 200 Ltr.-Fass von Mai 1935 bis Juli 1936 gelagert; anfangs Juli 1936, also nach mehr als 1 Jahr, ergab eine Bestimmung bei der Erdöl-Raffinerie Salzbergen, (Ersag) nur noch eine Research-Oktanzahl von 14,5. Ein Zusatz von 0,5 ccm Bleiäthyl je Liter erhöhte die Oktanzahl auf 40,5. Eine Probe, die diesen Bleiäthylzusatz bereits vor der Lagerung enthielt, hatte nachher nur noch eine Oktanzahl von 23,5.

Es wurde festgestellt, dass diese Verschlechterung der Oktanzahl offenbar mit der Bildung mit Peroxyden im Zusammenhang steht. Der Peroxydgehalt des von Mai 1935 bis Juli 1936 gelagerten Fahrbenzins wurde nach der Rhodania-Methode von Yule und Wilson bestimmt. Die Peroxydzahl betrug 43,5 d.h. in 1000 Ltr. des Benzin waren 43,5 g-äquivalent aktiver Sauerstoff enthalten. Im Verlauf der weiteren Lagerung wurde ein anhaltendes Ansteigen der Peroxydzahl beobachtet. So betrug sie z. B. am 14.12.36 schon 87. Es wurde festgestellt, dass die Art der Lagerung offenbar von erheblichem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Peroxydbildung ist, sodass nur unter genau gleichen Bedingungen aufbewahrte Benzinproben einen Vergleich gestatten. Für eine seit 1934 in einer farblosen, mit Korkstopfen verschlossenen Glasflasche aufbewahrte Kogasinprobe wurde eine Peroxydzahl von 187 gefunden, bei anderen Kogasinfraktionen ergaben sich

noch höhere Peroxyzahlen bis zu 250.

Im Gegensatz zu dem bei natürlichen Benzen beobachteten Verhältnissen tritt beim Kogasin trotz der unter Umständen sehr erheblichen Peroxybildungen keine Bildung harzartiger Stoffe auf. Für die schon erwähnte, seit 1934 aufbewahrte Lagersprobe mit einer Peroxyzahl von 187 wurde ein Abdampfrückstand von 4,5 mg je 100 ccm gefunden, für das seit Mai 1935 im Fass gelagerte Fahrbenzin mit einer Peroxyzahl von 87 eine Harzzahl von 3 mg je 100 ccm. Eine besondere Massnahme zur Verhütung einer Harzbildung ist also bei Kogasin nicht erforderlich, jedoch bedingt die ungünstige Wirkung der Peroxybildung der Klopffestigkeit den Zusatz von Antioxydationsmitteln.

Zunächst wurde geprüft, ob schon vorhandene Peroxyde aus dem Kogasin auf einfache Weise wieder entfernt werden können und damit die ursprüngliche Octanzahl wieder erhalten wird. In Anlehnung an von Yule und Wilson beschriebene Versuche wurden peroxydreiche Proben mit verschiedenen Lösungen gewaschen, z.B. mit alkalischer Formaldehyd bzw. Pyrogallolösung, mit Wasserdampf destilliert oder mit Silicagel geschüttelt. In allen Fällen wurde nur eine teilweise Entfernung der Peroxyde erreicht und beobachtet, dass die behandelten Proben schnell wieder O₂ peroxydisch binden. Bessere Erfolge konnten mit Behandlung mit Eisenpulver und verdünnter Schwefelsäure, neutraler bzw. saurer Ferrosulfatlösung oder alkalischer Ferrohydroxydsuspension erzielt werden. Der Peroxydgehalt konnte auf diese Weise soweit erniedrigt werden, dass die Peroxydzahl von 88 auf unter 1 sank.

Durch die motorische Untersuchung wurde anschliessend festgestellt, dass durch die Entfernung der Peroxyde die Octanzahl erheblich verbessert wird. Für das peroxydreiche Fahrbenzinbenzin (Peroxydzahl etwa 90) ergab sich die Octanzahl (Motormethode) 14, nach Entfernung der Hauptmenge der Peroxyde bis auf eine Peroxydzahl von 1,9 wurde eine Octanzahl von 26,5 erhalten.

Es wurde in diesem Zusammenhang untersucht, ob sich bereits verhältnismässig geringe Peroxydgehalte motorisch auswirken. Ein praktisch, peroxydfreies Fahrbenzin (Peroxydzahl 0,25) wurde mit 2 Vol% eines peroxydreichen Kogasins (Peroxyd-

zahl 187) versetzt. Das Gemisch hatte die Peroxydzahl 3,7. Die motorische Prüfung ergab folgende Werte:

Probe	Peroxydzahl	Octanzahl
Fuhrbenzin	0,26	45,5
Fuhrbenzin und 2 Vol% Peroxydreiches Kogasin	3,7	39,5

Es ergibt sich daraus, dass offenbar schon diese verhältnismässig geringen Peroxydgehalte sich auf die Klopfestigkeit recht ungünstig auswirken. Diese Tatsache verdient besondere Beachtung, da ähnliche Peroxydgehalte im Kogasin bereits nach ziemlich kurzer Zeit (Lagerungszeit) auftreten können, wie die im folgenden beschriebenen Lagerungsversuche beweisen.

Versuche über die Lagerbeständigkeit.

Am 20. Juli 1936 wurde eine grössere Probe A-Kohle-Benzin unmittelbar aus der A-Kohle-Anlage in Rauxel entnommen und im Institut durch Waschen mit Lauge von Säure befreit. Das frische Produkt mit einem Clefingehalt von 42,0 % hatte eine Peroxydzahl von 0,6 und zeigte bei der motorischen Prüfung im GER-Motor nach der Research-Methode die Octanzahl 48,5. Gleichzeitig wurde für dieselbe Probe nach Zumischung von 10 Vol% Athanol und 2 Vol% Methanol die Research-Octan-Zahl 63 gefunden.

Phenole als Inhibitoren.

Zur Durchführung des Lagerversuches wurden jeweils 2,5 Ltr Kraftstoff in 3 Ltr. fassenden braunen Glasflaschen stehen gelassen, die Flaschen waren mit gut gedichteten Korkstopfen verschlossen, in die 5 cm Glaskapillaren von etwa 0,3 mm l.w. eingesetzt waren. Als Antioxydationsmittel kamen - Naphtol, Hydrochinon und Pyrogallol in Mengen von 0,0015 % (entsprechend 0,026 g je 2,5 Ltr.) zur Anwendung. Ausser dem Kogasin selbst wurde die Mischung mit 10% Athanol und 2 % Methanol ohne Inhibitor und mit 0,0015% Pyragallol gelagert. Die Flaschen wurden in einem ziemlich dunklen und kühlen Kellerraum aufgestellt.

Die Proben wurden nach Lagerzeit von jeweils ungefähr 1 Monat analytisch auf die Bildung von Peroxyden untersucht. Auch die Bildung von Säuren wurde untersucht. Die Bestimmung der Octanzahl erfolgte nach einer Lagerung von ca. 4 Monate und weiter etwa 6 Monate. In der folgenden Übersicht sind die Untersuchungsergebnisse zusammengefasst.

Tafel I.

Die aufgeführten Research-Octanzahlen wurden von der Erdöl-Raffinerie Salzbergen (Ersag) mit ihrem CFR-Motor ermittelt, die in der letzten Spalte enthaltenen Motor-Octan-Zahlen sind mit dem I.G.Klopffprüfgerät des Instituts bestimmt worden. Aus der Übersicht ist zu entnehmen, dass A-Kohle-Benzin bereits nach 40 Tagen einen beträchtlichen Peroxydgehalt (Peroxydzahl 5,3) aufweist, wenn es nicht mit einem Hemmstoff versetzt ist. Entsprechend der früher erwähnten Feststellung, wonach eine Peroxydzahl von 3,7 schon einen Abnahme der Octanzahl von 6 Einheiten bedingt, dürfte die vorliegende Probe ebenfalls schon eine ähnliche verschlechterte Octanzahl aufweisen. Durch die motorische Untersuchung ist belegt, dass nach etwa 4 Monaten die Octanzahl um 12,5 Einheiten, nämlich von 48,5 auf 36 gefallen ist, während die Peroxydzahl auf 21,6 angestiegen ist. Die nach 6 Monaten, am 26.1.1937, vorgenommenen motorische Prüfung ist nicht ohne weiteres mit den früheren zu vergleichen, da sie nach der Motormethode erfolgte. Sie ergibt jedoch sonst das gleiche Bild. Die mit Antioxydationsmittel versetzten Proben haben nach 1/2 Jahr. noch keinerlei Verschlechterung der Klopf-festigkeit erfahren.

Entsprechend ist auch in allem Fällen der Gehalt an Peroxyd noch praktisch gleich 0. Auch die Zumischung von Alkohol allein hat unter den gewählten Versuchsbedingungen die Bildung des Peroxyds und damit rine Herabsetzung der Octanzahl verhindert. Aus anderen Versuchen, bei denen die Einwirkung des Luftsauerstoffes kräftiger war (Luft und Licht), geht jedoch hervor, dass ein Alkoholzusatz die Sauerstoffaufnahme weniger lange verhindert als die anderen Inhibitoren.

Über die Bildung von organischen Säuren im Verlauf der Lagerung ist zu sagen, dass in allen Fällen eine ebenerkennbare Zunahme zu beobachten ist, am stärksten bei der Kogasinprobe ohne Zusatz. Ein näherer Zusammenhang mit der Peroxydbildung ist nicht einwandfrei feststellbar.

Holzteerdestillat als Inhibitor.

Ausser den genannten drei aromatischen Oxydverbindungen wurde im Hinblick auf die Anwendung im grossen ein Holzteerdestillat als Inhibitor gegen die Peroxydbildung untersucht. Der Lagerungsversuch wurde in derselben Weise wie vorher beschrieben, vorgenommen. Die Kogasinprobe entstammte der Anlage

der Muhrbenzin Oberhausen-Holten, Das am 22.9.36 gelieferte Produkt wurde entsäuert und besass am 12.10. die Peroxydzahl 1,4. Am 9.10.36 wurden je 2,5 Ltr. folgender Proben angesetzt:

- 1) Kogasin I unter 200° siedend ohne Zusatz
- 2) " " + 0,025 % Holzteerdestillat
- 3) " " 90 Vol.% + 10 Vol.% Äthanol
- 4) " " 90 " + 10 " " + 0,025 % Holzteerdestillat

Nach einer Lagerungszeit von 3 1/2 Monaten wurden die Octanzahlen der Kraftstoffproben ermittelt. Die nicht geschützte Probe hätte eine um 14 Einheiten niedrigere Octanzahl als die mit Holzteerdestillat versetzte Probe. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkohol ist auch ohne Inhibitor noch keine Verschlechterung der Octanzahl erkennbar. Die nachstehende Übersicht (Tafel 2) gibt die zahlenmässige Ergebnisse des Versuches wieder.

Lagerung bleihaltiger Kogasinproben.

Über die Lagerbeständigkeit von Kogasinproben, die mit Bleiäthyl versetzt sind, in Gegenwart eines Inhibitors wurden ebenfalls Versuche angesetzt, deren Ergebnisse erst zum Teil vorliegen. Aus den am Anfang dieses Berichtes erwähnten Zahlen geht hervor, dass bei Lagerung des Bleiäthylhaltigen Kogasins ohne Inhibitor und ohne Alkohol die klopferverhindernde Wirkung des Bleiäthyls grösstenteils verloren geht. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von Interesse, dass bei der mit Blei versetzten Probe nach gleicher Lagerungszeit der Peroxydgehalt um ein mehrfaches höher lag, als bei derselben Probe ohne Bleizusatz. Es hat also den Anschein, als ob die Anwesenheit von Bleitetraäthyl die Bindung des Sauerstoffes in Form von Peroxyden begünstigt.

Es wurde festgestellt, dass das Bleiäthyl (0,5 cem Ltr.) in Gegenwart von 0,0015% Hydrochinen seine volle Wirksamkeit während einer Lagerung von 3 Monaten beibehält. Der Lagerungsversuch wurde in der bereits beschriebenen Weise unter Verwendung brauner Glasflaschen bei beschränktem Luftzutritt, durchgeführt. Nachdem die Proben vom 14.12.36 bis 4.2.37 gestanden hatten, wurden die Octanzahlen ermittelt. Gleichzeitig wurden ~~fr~~ frisch mit derselben Menge Bleiäthyl versetzten Proben motorisch untersucht. Die Ergebnisse der Versuche bringt die nachstehende Übersicht (Tafel 3).

Zusammenfassung.

Aus dem vorliegenden Bericht geht hervor, dass beim Kogasin die Bindung des Luftsauerstoffs in Form von Peroxyden sehr leicht eintritt und damit die Octenzahl stark herabgesetzt wird. Es wurde festgestellt, dass nach Zusatz von 0,0015 % Naphtol, Hydrochinon oder Pyrogallol mindestens innerhalb eines halben Jahres keinerlei Verschlechterung der Klopfestigkeit des Kogasins eintritt. Über die Wirkung von Holzteerdestillat kann bis heute gesagt werden, dass ein Zusatz von 0,025 % das Kogasin mindestens für 2 3 1/2 Monate unverändert lagerunfähig macht. Durch sofortiges Zumischen von Treibstoffalkohol vor der Lagerung wird die Gefahr einer Peroxydbildung bereits ziemlich weitgehend unterdrückt, jedoch gewährleistet der Alkohol allein keine Lagerbeständigkeit über mehr als 1/2 Jahr. Nach den bisherigen Versuchen behält eine Mischung aus Kogasin, Alkohol und Bleitetraäthyl, stabilisiert mit Hydrochinon, die anfängliche Klopfestigkeit 2 Monate. Wie lange dieser Anfangswert nach auf der gleichen Höhe bleiben wird, darüber können wir erst nach Ablauf der nötigen Zeit berichten.

Die vor allem für Crackbenzine vorgeschlagenen Zusätze zur Verhinderung einer Gum-Bildung sind dieselben Stoffe, die auch die Peroxydbildung beim Kogasin wirksam unterdrücken. Es erhebt sich die Frage, ob die Verwendung von Phenolen, Aminen und ähnlichen Stoffen bezw. Holzteerdestillation beim Kogasin den bestehenden Schutzrechten unterliegt, obwohl mit der Verwendung gar nicht das erreicht werden soll, was den Inhalt der Patente bildet, nämlich die Verhinderung einer Harzbildung.

Die Verwendung von Holzteerdestillaten zur Verhinderung der Harzbildung in Motortreibmitteln ist der Universal Oil Products Company durch Patente geschützt (z.B.A.P. 1 889 835 vom 18.12.31, A.P. 1 889 836 v. 11.3.32, F.P. 746 562 vom 29.11.32). Ob ein Schutzrecht auch für Deutschland besteht, konnte bis jetzt noch nicht festgestellt werden. Es wäre wünschenswert, wenn darüber Unterlagen beschafft würden.

Lagerungsversuche des Logasins mit und ohne Inhibitoren.

Tafel 1

Zusatz zum Logasin		untersucht am					
		2.7.	1936		1937		26.1.37
		2.7.	2.9.	12.10.	14.11.	12.1.	26.1.37
Kein Zusatz	P.Z.	0,6	5,3	12,4	21,6	32,0	31,4
	Säure	0,03	--	--	0,82	1,04	1,08
	O.Z.	48,5 _R	--	--	26 _R	--	35,9 _M
0,0015 % Pyro- gallol	P.Z.	0,6	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2
	Säure	0,03	--	--	0,67	0,76	0,65
	O.Z.	48,5 _R	--	--	52 _R	--	46,6 _M
0,0015 % Hydrochl- non	P.Z.	0,6	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2
	Säure	0,03	--	--	0,42	0,42	0,43
	O.Z.	48,5 _R	--	--	52,5 _R	--	46,3 _M
0,0015 % - Naphtol	P.Z.	0,6	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2
	Säure	0,03	--	--	0,24	0,46	0,45
	O.Z.	48,5 _R	--	--	52 _R	--	46,3
10% Athanol 2 % Methanol	P.Z.	0,6	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4
	Säure	0,03	--	--	0,33	0,45	0,45
	O.Z.	63 _R	--	--	64 _R	--	55 _M
10% Athanol 2% Methanol	P.Z.	0,6	0,0	0,1	0,1	0,3	0,2
	Säure	0,3	--	--	0,41	0,81	0,70
	O.Z.	63	--	--	64,5 _R	--	55,7 _M

P.Z. = Peroxydzahl

Säure = $\frac{1}{50}$ ccm KOH je 100 ccm Benzin

O.Z. = Octanzahl

R = Research-Methode

T a f e l 2.

Zusatz zum Kogasin		untersucht am		
		9.10.36	4.1.37	28.1.37
Rein Zusatz	P.Z.	1,4	14,5	18,6
	O.Z.	41,5	--	27,5
0,025% Holzteerdestillat	P.Z.	1,4	0,1	0,2
	O.Z.	41,5	--	41,5
10 Vol.% Athanol	P.Z.	1,4	0,2	0,2
	O.Z.	48,5	--	48,5
10 Vol.% Athanol 0,025% Holzteerdestillat	P.Z.	1,4	0,1	0,2
	O.Z.	48,5	--	48,5

P.Z. = Peroxydzahl
O.Z. = Octanzahl Motor-Methode.

T a f e l 3.

Nr.	Untersuchter Kraftstoff (alle Proben mit 0,015% Hydrochinon)	Octanzahl am 4.2.1937 Motormethode
1	Kogasin I	40,5
2	Kogasin I 90 Vol. Alkohol 10 "	49,5
3	Kogasin I am 14.12.36 mit 0,5 ccm/ Liter Pb versetzt	64,6
4	Kogasin I am 4.2.37 mit 0,5 ccm/ Liter Pb versetzt	64,6
5	Kogasin I 90 Vol. Alkohol 10 " am 12.12.36 mit 0,5 ccm/Ltr. Pb versetzt	69,3