

000983

3441-30/5.01-2

Peroxide formation & Stabilization
of Spent

Herrn

Professor Dr. H. H o c k

Institut für Kohlechemie an der
Bergakademie Clausthal (Harz)

(20) C l a u s t h a l - Z e l l e r f e l d 1

Betr.: Ihr Schreiben vom 2.3.44
Ihr Zeichen: So.7. 102/44.

Sehr geehrter Herr Professor Hock!

Für Ihr Schreiben vom 2.3. und Ihre Hinweise zu meiner Arbeit danke ich Ihnen verbindlichst. Wenn ich in meiner Arbeit davon schreibe, daß das Synthesebenzin infolge seines rein aliphatischen Aufbaues besonders oxydabel sei, so sollte das natürlich nicht heißen, daß ich etwa die aliphatischen Kohlenwasserstoffe bzw. Olefine mit anderen Kohlenwasserstoffgruppen vergleichen wollte, sondern lediglich, daß das Synthesebenzin im Vergleich zu anderen synthetischen oder natürlichen Treibstoffen diese spezifische Eigenschaft aufweist.

Bezüglich der "Entfernung der Peroxyde" durch Behandlung mit Ferrosulfat-Lösung möchte ich bemerken, daß es sich hierbei um ein "terminus-technicus" handelt, der gebraucht wird, ohne daß hiermit eine exakte Aussage gemacht werden soll was mit den Peroxyden in Wirklichkeit geschehen ist. Ich verweise hierbei auf die von Ihnen auch erwähnte Arbeit von Herrn Dr. Dannefelser, in der ebenfalls von "Entfernung der Peroxyde" und "Auswaschung" mit Ferrosulfat-Lösung gesprochen wird. Was wirklich mit den Peroxyden geschieht, ist wohl nicht ganz einfach zu bestimmen, da die Reduktion mit Ferrosulfat bei den im Treibstoff vorliegenden kleinen Mengen unter Umständen doch etwas anders verlaufen kann als mit reinen Peroxyden. Nach Ihren Arbeiten können hier ja sowohl Ketone wie Alkohole und Kohlenwasserstoffe entstehen, von denen die Alkohole zweifellos am wasserlöslichsten sein dürften. Vielleicht liegt auch im Verbleiben der reduzierten Substanz in den Treibstoffen letzten Endes begründet, daß wir nicht mehr die Originaloktanzahl erreicht haben. Gegen diese Auffassung spricht allerdings, daß die Alkohole und Ketone stets mindestens die gleiche Oktanzahl haben wie die Ausgangskohlenwasserstoffe

Die Arbeit von Herrn Dr. Dannefelser habe ich nicht erwähnt, da ich ihren Inhalt im einzelnen nicht kannte. Ich wußte zwar davon, weil sich Herr Dr. Dannefelser, bevor er in Ludwigshafen seinen Vortrag hielt, schon mit mir in Verbindung gesetzt hatte, um sich über unser Erfahrungen hinsichtlich der Lagerung von Synthesebenzin und der Veränderung der Oktanzahl durch Bildung von Peroxyden zu unterrichten. Ich habe schon damals mit ihm vereinbart, daß ich unsere eigenen Versuche, die schon mehrere Jahre zurückreichen, jetzt zusammenfassend darstellen wollte. Von den ins einzelne gehenden Untersuchungen des BV-Laboratoriums wußte ich, wie Herr Dr. Dannefelser mit mir sprach, allerdings nichts. Es war mir nur bekannt, daß man an anderen Stellen bereits Ferrosulfat-Lösung zum Unschädlichmachen der Peroxyde benutzt hatte.

000985

Es würde mich außerordentlich interessieren, ob Sie sich in der letzten Zeit auch noch mit dem Problem der Peroxydbildung und ihrer Bestimmung in Treibstoffen beschäftigt haben, da diese Frage nach wie vor für uns außerordentlich interessant ist und wir mit der Bestimmungsmethode nach Youle und Wilson, die im allgemeinen bei uns angewandt wird und jetzt sogar vom Zentralbüro für Mineralöl vorgeschrieben ist, nicht recht zufrieden sind. Wir haben sie zwar schon etwas verändert, indem wir z.B. stets soweit verdünnen, daß wir die bekannte Korrekturkurve nicht mehr anwenden müssen, aber selbst unter diesen Bedingungen kann man sehr leicht recht verschiedenartige Werte bekommen.

Mit freundlichem Gruß und

Heil Hitler!
Ihr ergebener

H. Vellus

000986

Institut für Kohlechemie an der Bergakademie Clausthal (Harz).

(Am Kaiser-Wilhelm-Schacht).

Professor Dr. H. H o c k .

Fernsprecher: Clausthal-Zellerfeld 251, 252, 253.

Herrn

Dr. H. V e l d e ,

O b e r h a u s e n /Rhld.

Ihr Zeichen:

Ihr Schreiben vom:

Unser Schreiben

Clausthal-Zellerfeld 1.

So.7. 102/44.

den 2. März 1944.

Betrifft:

Sehr geehrter Herr Dr. Velde !

Bei Durchsicht Ihrer kürzlichen Veröffentlichung in Oel und Kohle 1944, Heft 1/2, S. 10, ist mir folgendes aufgefallen. Gleich zu Anfang wird bemerkt, dass "das Synthese-Benzin infolge seines rein aliphatischen Aufbaues besonders oxydabel ist". Man könnte zu der Meinung kommen, dass hiernach die Aliphaten (besser gesagt Kettenolefine) in besonders hohem Grade autoxydabel wären, was aber nicht stimmt. Vielmehr werden dieselben z.B. um ein Vielfaches übertroffen von den Cycloolefinen. Ich verweise hierzu u.a. auf unsere Veröffentlichung Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 72, S. 1562 (1939).

Ferner ist mir noch aufgefallen (Seite 14, rechte Spalte), dass "durch Waschen mit Ferrosulfat-Lösung die Peroxyde entfernt werden sollen." Diese Behandlung bewirkt jedoch ~~aber~~ keine Entfernung (vgl. H. Hock u. W. Susemihl, Brennstoffchemie 1933, Seite 107, rechte Spalte), sondern vielfach eine Überführung in Keton, unter Umständen auch eine Reduktion, wobei die Reaktionsprodukte, die im allgemeinen nicht wasserlöslich sind, aber im Benzin verbleiben, zudem dieselben ja nunmehr unschädlich sind. Eine ähnliche Bemerkung wie die Ihre ist übrigens auch in dem Aufsatz in Oel und Kohle 1943, Heft 41/42, Seite 906, rechte Spalte oben, zu finden.

Mit Glückauf und Heil Hitler !

Ihr ergebener

H. Hock.

000987

Typescript of a paper by Vilde entitled

'^u Über die Abhängigkeit der Oktanzahl vom
Peroxidgehalt bei Synthesebenzin' (Oct. 1943).

which has now appeared in *Oil u. Kohle*
has been placed in the duplicate bag
corresponding to this document.

23. Juni 1941

000988

Niederschrift über die Tagung bei der DVL vom 17.6.1941 über Lagerung und chemische Charakteristik von Kraftstoffen.

Herr von Philippovich teilte zu Anfang mit, daß er beabsichtigte, sämtliche Beiträge, sofern die Vortragenden damit einverstanden sind, in einen geheimen Bericht zusammenzufassen und allen Teilnehmern zuzuleiten. Ich kann mich daher bei meinem Bericht im wesentlichen auf die in der Diskussion berührten Fragen beschränken.

Das Programm sah folgende Vorträge vor:

1. Grundsätzliches

Herr von Philippovich machte nur einige kurze prinzipielle Ausführungen über die Lagerungsbeständigkeit und ihre Kontrolle, worin die Mitteilung besonders bemerkenswert war, daß sich gebleite aromatische Flugkraftstoffe sehr ungünstig verhalten und Bleiausfällungen ergeben, die zum Absinken der Oktanzahl führen. Die Laboruntersuchungen speziell für diesen Fall sind sehr schwierig, sodaß es auf alle Fälle notwendig erscheint, Inhibitoren anzuwenden.

2. Chemische Charakteristik der Lagerungseigenschaften Dr. Morshes, Dr. Velde

Zur Prüfung der Lagerungseigenschaften von verschiedenartigen Kraftstoffen ist von der DVL ein Ringversuch durchgeführt worden, der sehr schlechte Ergebnisse gebracht hatte. Dr. Morshes hat daraufhin den Bombentest, um den es sich vor allem handelte, genau untersucht und geprüft, wie sich verschiedene Abweichungen bei der Durchführung auf die Ergebnisse auswirken, z.B. Temperatur, Art des Glases, Sauerstoff, Druck usw. Die Ergebnisse wurden in einigen Punkten zusammengefaßt, die unter allen Umständen einzuhalten sind. Die Aufarbeitung des mit Sauerstoff behandelten Benzins soll nach den neuen Vorschlägen der von der DVL modifizierten Methode vorgenommen

werden, bei der auch der Bleigehalt nach der Sauerstoffbehandlung bestimmt wird, sodass nur das Maß der Bleierstörung bekommt.

Ich brachte in meinem Vortrag die wesentlichen Punkte meines Berichtes über das Lagerungsverhalten von Primär- und Spaltbenzinen unter Zusatz von Inhibitor, Blei und Alkohol.

In der Diskussion wurde mehrfach daraufhingewiesen, dass hocharomatische verblühte Kraftstoffe zu unangenehmen Bleierstörungen und dadurch bedingter Oktanzahlabfall neigen. Die Ursache für diese Bleierstörungen wurde nicht weiter erörtert. Es scheint mir aber so zu sein, dass vor allem die Schwefelverbindungen, die in den Hydrierbenzinen enthalten sind, für die Zerstörung von Bleitetraäthyl verantwortlich sind. Das ungünstige Lagerungsverhalten von hocharomatischen Kraftstoffen ist aus 2 Gründen von Bedeutung: 1. Bei der praktischen Lagerung erhält die Luftwaffe unter Umständen schlechte Benzine und 2. wird durch dieses Verhalten die motorische Überprüfung außerordentlich erschwert, da man häufig bei einer Wiederholung, beispielsweise der Überladeprüfung, damit rechnen muß, zu ganz anderen Ergebnissen zu kommen, die sich durch die mangelnde Lagerstabilität erklären lassen. Die BVL glaubt die Erfahrung gemacht zu haben, daß auch noch unkontrollierbare Einflüsse das Lagerverhalten bestimmen können und schlug daher vor, die gesamte analytische Überprüfung einschließlich der Bleibestimmung erst nach einer Lagerzeit von 4 Wochen durchzuführen, innerhalb deren sich durch evtl. Bleiausfällung gezeigt hätte, ob das Produkt lagerbeständig ist oder nicht.

Eine weitere Frage war die, ob durch den Bombentest überhaupt etwas über das Lagerverhalten ausgesagt werden kann und welcher Harzgehalt in der Praxis wirklich schädlich ist. Zu diesem Punkt gab unter

3. Praktische Lagerung

Dipl.-Ing. Wallner von der Luftfahrtuntersuchungsstelle Travemünde einen Bericht. Insgesamt wurden 10 Kraftstoffe gealtert und Oktanzahl, Harzgehalt und Bleigehalt geprüft. Grundsätzlich

Ruhrbergwerk Aktiengesellschaft
Oberhausen-Hellern

war festzustellen, daß hocharomatische Kraftstoffe mit einem Aromatengehalt oberhalb 45 % nicht lagerbeständig waren, wenn sie mit Blei eingelagert wurden. Die unverbleiten Kraftstoffe hatten alle eine gute Lagerbeständigkeit. Bei der Kurzprüfung in der Bombe ergab sich, daß nur 3 von den 16-Benzinen dem Verhalten bei der Lagerung entsprachen. Von den restlichen 13 wurden 12 in der Bombe schlechter beurteilt während eines im Bombentest gut war, obwohl es ein schlechtes Lagerungsverhalten ergab. Hemmstoffe sind bei diesen Untersuchungen nicht zugesetzt worden. In seinem Bericht gab Herr Dr. Gallner noch an, daß bei der Luftwaffe einmal Eisenverstopfungen aufgetreten wären bei einem Harzgehalt von 2 mg/100 cm³. In der Diskussion erwähnte Herr Dr. Lange von der Luftfahrtuntersuchungsstelle Wechlin, daß sie Versuche gemacht hätten mit künstlichem Zusatz von Harz und auch bei 40 mg/100 cm³ keine Einwirkung beobachtet hätten. Es besteht allgemein Übereinstimmung darüber, daß es offensichtlich auch auf die Art des Harzgehaltes ankommt.

Punkt 4 galt der Einwirkung von Hemmstoffen. Das Referat hierüber hielt Dr. Morgen, der allerdings nur kurz eine Zusammenstellung brachte, in der festgestellt wurde, daß bei der Bombenprüfung durch den Zusatz von Hemmstoffen eine Verbesserung erzielt werden kann. Da offensichtlich in der letzten Zeit z.T. recht schlechte Erfahrungen mit verbleiten, hocharomatischen Kraftstoffen gemacht worden waren, wurde auch vom RAB darauf gedrängt, daß Hemmstoffe angewandt werden sollen. Dr. Behalew von ELK war der Meinung, daß die Lieferfirmen zunächst ihre Ergebnisse mit Hemmstoffzusatz vorlegen sollten. Die Wahl der Inhibitoren überläßt er den einzelnen Firmen, hält nur wasserunlösliche Inhibitoren für unbedingt erforderlich, da man in der Praxis damit rechnen muß, daß das Benzin mit Wasser in Berührung kommt. Eine evtl. Verfärbung hält er nicht für allzu schlimm. Außer der Lagerbeständigkeit muß aber auch unbedingt die Korrosion geprüft werden, da einzelne Inhibitoren korrosiv wirken können. Es wird festgelegt, daß nach dieser Richtung hin ^{Prüf-}versuche durchgeführt werden, wobei sowohl auf die Qualität der Benzine, als auch auf die Korrosion der Behälter geachtet werden soll. Die zur Zeit Flugkraftstoffe liefernde Firmen sollen

Rubberbenzin-Mischgesellschaft
Oberhausen-Hellern

je 200 l nach Recklin und Travemünde schicken; die Benzine sollen inhibiert, aber ungebleicht versandt werden, wobei die Firmen, die über Erfahrungen mit Inhibitoren verfügen, die von ihnen verwandten Substanzen der SLX an Herrn Dr. Bayer mitteilen sollen. Falls bei einzelnen Firmen keine Erfahrungen mit Inhibitoren vorliegen, sollen sie sich mit der DVL in Verbindung setzen. Von den gleichen Benzinen sollen auch an die DVL Mengen versandt werden, damit sie dort geprüft werden können. In der Luftfahrt-untersuchungsstelle Recklin und Travemünde wird in 30 l Behältern das Lagerungsverhalten geprüft, wobei verschiedene Behälterstoffe untersucht werden sollen: verzinktes Eisen, reines Eisen, zementiertes Eisen und ein Spezialbehälter der Luftwaffe. Außerdem sollen Mischungen verschiedener Benzine vorgenommen werden, um festzustellen, ob die Inhibitoren unter Umständen gegenseitig ausfallende und sich störende Wirkung haben.

Jedenfalls scheint man jetzt auf einen dem Zusatz von Hemmstoffen ganz außergewöhnliche Beachtung zu schenken. Es müsse also sehr unangenehme Bleiserstörungen vorgekommen sein, speziell bei hocharomatischen Fliegerbenzinen.

5. Sonstige Prüfverfahren Aromatenbestimmung, Jodzahl und Bleibestimmung

Über Aromatenbestimmung sprach Herr Dr. Hirschberger von der I.G. und beschrieb ein neues in Ludwigshafen ausgearbeitetes Verfahren, das auf der Anilinpunktsbestimmung basiert. Voraussetzung ist allerdings, daß die Aromaten stets in gleichen, konstanten Mischungsverhältnissen zueinander vorkommen. Ein evtl. Olefingehalt wirkt sich bis zu 5 % nicht sehr stark aus; später sollen Korrekturen angebracht werden. Mit mehr als 10 % Olefine ist bisher noch nicht gearbeitet worden. Es scheint also, daß für höher olefinische Benzine diese Methode nicht mehr ausreicht. Über die Kettwinkel Methode sprach sich Herr Dr. Hirschberger sehr ungünstig aus und gab an, daß nur sehr schlecht reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten waren, auch bei olefinfreien Benzinen. Insbesondere bemängelte er bei der in den Bauvorschriften angegebenen Methode, daß nicht alle Faktoren, die das Endresultat beeinflussen können, genau festgelegt seien. Für die

Rubbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höllen

Anilinpunktmethode gab er ein Beispiel an, bei der in einer geradezu verblüffenden Genauigkeit der Aromatengehalt berechnet wurde.

Herr Dr. Mayer-Eugström von der DVL gab eine kurze Übersicht über die Versuche, die zur Festlegung der Schwefelsäuremethode geführt hatten. Ich führte kurz aus, daß nach unseren Erfahrungen die in den Bauvorschriften beschriebene Trennung von Olefinen und Aromaten nicht durchgeführt werden könnte, daß wir aber mit dem Kattwinkel Reagenz an sich bei unseren aromatenfreien Benzinen recht gut reproduzierbare Ergebnisse erzielen können. In der Diskussion besteht Übereinstimmung darüber, daß die Olefinbestimmung mit der 30 figen Schwefelsäure aus den Bauvorschriften verschwinden muß. Über die Zweckmäßigkeit der Anilinpunktmethode oder der Kattwinkel-Methode konnte keine endgültige Klärung herbeigeführt werden. Das RLK will einen Ringversuch veranstalten und von sich aus an die Firmen herantreten. Dieser Ringversuch soll in Gemeinschaft mit dem BVA, das ja ebenfalls Interesse an aromatischen Kraftstoffen hat, durchgeführt werden.

Über die Jodzahl lag nur ein Referat von mir vor, in dem ich unsere Erfahrungen mit den verschiedenen Methoden erläuterte. Auch hier soll ein Ringversuch vom RLK und BVA gemeinsam durchgeführt werden, die auch die anzuwendenden Analysemethoden festlegen sollen. Falls die Hanusmethode überhaupt zur Anwendung kommen soll, soll auf die Vorschrift aus dem Jahr 1938 zurückgegriffen werden, bei der der Jodüberschuß nicht so groß war. Von einigen Stellen wurde nämlich angegeben, daß auch bei reinem Xylol eine Jodzahl von etwa 4 bis 5 nach der neuen Methode, die in den Bauvorschriften 1940 festgelegt ist, gefunden werden kann. Von mir wurde in diesem Zusammenhang auch auf die von EB zur Zeit benutzte Methode verwiesen. Evtl. könnte auch, falls die neue Jodzahlmethode aus dem Hauptlabor bis zu Beginn der Ringversuche sprechreif ist, auch diese Methode herangezogen werden. Die I.G. ist im übrigen auch im Begriff eine Jodzahlmethode zu erproben. Zur Zeit werden anscheinend Ringversuche in dem internen Kreis der I.G. und Hydrierwerke durchgeführt. Vor Beendigung der Ringversuche scheint aber bei der I.G.

Durchschrift

Rubibenzin-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Hellern

noch keine Neigung vorzuliegen, die Methode herauszugeben.

Über Bleibestimmungsverfahren sprach im wesentlichen nur Herr Dr. Widmaier vom Forschungsinstitut für Kraftfahrzeuge in Stuttgart, der zwei Methoden beschrieb, eine jodometrische Titration, die als Schnellmethode nicht allzu genau ist und eine 2. bei der unter Zusatz von Trichlor-Essigsäure gearbeitet wird und nach Abfiltration mit Kalium-Dichromat und Thio-sulfat titriert wird. Die Methoden sollen evtl. durch das NLF veröffentlicht werden. Die Diskussion über diesen Punkt ergab nichts wesentliches mehr.

Unter Punkt 6 hatte Herr von Philippovich eine Zusammenfassung der Ergebnisse gebracht, die als Beschlussfassung vorgesehen ist. Die von ihm vorgeschlagene Form wurde ohne weitere Diskussion angenommen.

9. Juni 1941

Betr.: Ausführungen auf der Aussprachetagung der DVL über Lagerungsverhalten von Kraftstoffen und einige Prüfverfahren

A. Lagerungsverhalten von Kraftstoffen

Ich möchte in folgenden über Erfahrungen berichten, die wir bei der Lagerung von Primärprodukten des Syntheseverfahrens und Spaltprodukten gewonnen haben. Da es sich hierbei auch nicht um Flugkraftstoffe bzw. Bestandteile von Flugkraftstoffen handelt, so glaube ich doch, daß ein Teil dieser Erfahrungen von Interesse sein wird.

Bei der Lagerung von Kraftstoffen sind es besonders 2 Eigenschaften deren Veränderungen zu überwachen sind.

1. Oktanzahl
2. Harzgehalt

Von den verschiedenen Ursachen, die speziell eine Verringerung der Oktanzahl bewirken, möchte ich diejenigen außer Acht lassen, die rein physikalischer Natur sind, also auf einer Vergasung oder einer Verdampfung der leicht siedenden Anteile beruhen und nur von denen sprechen, die chemische Ursachen besitzen.

Unter den Kohlenwasserstoffgruppen, die in Kraftstoffen enthalten sind, sind für eine chemische Veränderung im wesentlichen nur diejenigen verantwortlich zu machen, die olefinische Doppelbindungen enthalten, da diese besonders reaktionsfähig sind und vor allem Sauerstoff leicht anlagern. Es kommen hierbei in Frage, sowohl aliphatische, als auch cyclische Olefine. Besonders unangenehm machen sich bemerkbar Kohlenwasserstoffe mit 2 Doppelbindungen, speziell diejenigen, bei denen die beiden Doppelbindungen konjugiert sitzen, z.B. Cyclopentadien.

Es ist daher verständlich, daß Kraftstoffe, die vorwiegend Krackbenzin enthalten bei der Lagerung besonders empfindlich sind. Die Primärprodukte der Benzinsynthese enthalten ebenfalls beträchtliche Anteile geradkettiger Olefine, doch treten hier, da es sich um fast reine Monoolefine handelt, ganz spezielle Verhältnisse auf, sodaß sie sich grundsätzlich von Krackbenzin unterscheiden.

Da zunächst auf Grund der von den Spaltbenzinen her bekannten Eigenschaften der Olefine zu vermuten war, daß bei den Primärprodukten der Synthese die gleichen Verhältnisse auch auftreten, wurde bei uns schon frühzeitig mit Versuchen begonnen, um die Einwirkung der Lagerungszeit auf das Verhalten von vorwiegend aus Primärprodukten der Synthese zusammengesetzten Kraftstoffen zu untersuchen. Nach verschiedenen Vorversuchen wurden von uns im Jahre 1938 eine ganze Serie angesetzt, um die Lagerbeständigkeit der Primärprodukte, der aus den höhersiedenden Primärprodukten hergestellten Spaltbenzine und der Mischung, bei der, sowohl im Original, als auch mit Zusatz von Inhibitoren, Treibstoffsprit und Blei zu klären. Wir haben die Benzine dabei in 200 Ltr.-Fässern eingelagert und folgende Zusätze gewählt:

- 1) Kresol als Inhibitor 0,2 g/l
- 2) Treibstoffsprit 11,5 Vol. %
- 3) TEL 0,5 cm³/l

Jeweils die Proben 4 - 7 bestanden aus Mischung 1,2; 1,3; 2,3; und 1,2,3. Als Lagerungsgefäß wurden sowohl verzinkte Eisenfässer, als auch reine Eisenfässer gewählt, um festzustellen, in wie weit das Gefäßmaterial auf die Veränderungen bei der Lagerung einen Einfluß ausübte.

Nach zweijähriger Lagerungszeit wurden die Benzine im Jahre 1940 wieder untersucht und einige sehr interessante Beobachtungen dabei festgestellt, von denen die wichtigsten hier mitgeteilt werden sollen.

1. Veränderung der Oktanzahl

Die Oktanzahl war bei den Originalproben stark abgefallen. Bei Primärbenzin beispielsweise von 58 auf ~40 und bei Spaltbenzin von 66 auf ~43. Der Zusatz von Inhibitor hat diesen Oktanzahlabfall praktisch vollständig verhindert. Die Veränderungen liegen hier nur in der Größenordnung von 3 - 4 Oktanzahleinheiten und können z.T. durch eine, wenn auch geringe Verdampfung erklärt werden. Auch Treibstoff-sprit hat bei Primärbenzin inhibierend gewirkt, sodaß die Oktanzahl konstant blieb, während bei Spaltbenzin ein Abfall von 4 - 6 Oktanzahleinheiten eintrat. Erstaunlicherweise hat auch der TEL-Zusatz, sowohl bei Primärbenzin, als auch bei Spaltbenzin so stark inhibierend gewirkt, sodaß die Oktanzahl unverändert bei 72 im Falle von Primärbenzin und bei 80 - 81 im Falle von Spaltbenzin blieb, mit einer Einschränkung allerdings, diese inhibierende Wirkung des TEL trat nur im versinkten Eisengefäß in Erscheinung, während in dem reinen Eisenfaß ein Abfall von 7 Einheiten für Primärbenzin und 12 Einheiten bei Spaltbenzin beobachtet wurde. Da die Einzelkomponenten im wesentlichen inhibierende Eigenschaften haben, ist es verständlich, daß ihre Mischungen gleichfalls die Oktanzahl auf der ursprünglichen Höhe hielten.

Die Ursache für den in einigen Fällen beobachteten Abfall der OZ, speziell bei den Originalprodukten, ist durch eine starke Neubildung von Peroxyden begründet. Aus der Literatur her ist es ja bekannt, daß Peroxyde die Oktanzahl ganz wesentlich beeinflussen können. Ich verweise hier z.B. auf die Arbeit von Schildwächter in der Brennstoffchemie 1938, der bei seinen Versuchen für eines der untersuchten Benzine die Abhängigkeit der Oktanzahl vom Peroxydgehalt darstellt. Er findet hierbei, daß ein Peroxydgehalt von 700 die Oktanzahl um 11 Punkte erniedrigt. Die Zunahme des Peroxydgehaltes ist auch bei unseren Proben z.T. recht beträchtlich, z.B. in dem Originalprimärbenzin 600 - 700 und in dem Originalspaltbenzin 1000 -

Primärbenzin-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtzen

1400 mg aktiver Sauerstoff/Ltr. Durch die erwähnten Zusätze ist allerdings die Peroxydneubildung weitgehend gehemmt worden. Sie liegt z.B. bei Primärbenzin in fast allen Proben mit den oben genannten Zusätzen nach zweijähriger Lagerzeit unterhalb 10 mg/Ltr. Lediglich die Probe mit dem Bleizusatz hat eine stärkere Erhöhung erfahren auf 160 mg im verzinkten Eisengefäß und auf 460 mg im Eisengefäß, liegt aber immer noch wesentlich unterhalb den Originalprodukten. Es ist aber bemerkenswert, auch hier wieder der Unterschied zwischen reinem Eisengefäß und verzinktem Eisengefäß, da die Probe in dem reinen Eisengefäß eine höhere Peroxydzunahme zeigt. Bei dem Spaltbenzin ist die inhibierende Wirkung der Zusätze erwartungsgemäß nicht so gut wie bei Primärbenzin. Sie liegt allerdings in allen mit Kresol versetzten Proben in der Größenordnung von 30 - 60 mg/Ltr., bei Zusatz von Kresol und Treibstoffsprit liegt sie sogar nur in der Größenordnung von 10 - 20 mg. Treibstoffsprit und TEL allein und in Mischung haben keine so gute Wirkung wie im Falle des Primärbenzins; die Zunahme des Peroxydgehaltes liegt in diesen Fällen über 100 mg und geht bei reinem TEL-Zusatz bis auf 100 mg im Eisengefäß, während wieder das verzinkte Eisengefäß eine geringere Zunahme ergab.

2. Harzgehalt

Zur Bestimmung des Harzgehaltes wurde sowohl der Abblasetest bestimmt, als auch der Bombentest mit 7 atü Sauerstoff durchgeführt, allerdings in der durch den BV modifizierten Form bei 70°.

Nach zweijähriger Lagerungszeit war das Primärbenzin in allen Fällen stabil geblieben. Die Abblaseteste liegen sämtlich höchstens bei 6 mg/100 cm³ und nach dem Bombentest bei 70° bei 7 mg. Die Induktionszeiten sind selbstverständlich in allen Fällen mehr als 4 Stunden, d.h. also daß die durch Oxydation bewirkte Zunahme des Peroxydgehaltes auf bis über 700 mg Sauerstoff/Ltr. zwar die Oktanzahlen beeinflusst, aber keinerlei Harzabscheidungen her-

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Eberhausen-Holten

vorrufft. Das Benzin ist auch absolut wasserhell geblieben. Bei Spaltbenzin sind die Ergebnisse für sämtliche mit Inhibitoren versehenen Proben gleich günstig, während die Original-Abblaseteste von bis 385 mg aufweisen und Induktionszeiten von 100 bzw. 120 Minuten haben. Von den mit TEL versetzten Proben ist wieder die im verziakten Eisengefäß stabil geblieben, während im reinen Eisengefäß die Induktionszeit stark abgefallen ist. Auch die mit Treibstoffsprit versetzten Proben haben Abblaseteste über 10 mg und beim Bombentest zwar noch Induktionszeiten von über 4 Stunden, aber Abblaseteste über 20 mg.

3. Sonstige Analysendaten

Von den sonstigen Analysendaten ist besonders erwähnenswert, daß die NZ sich nur in den wenigen Fällen, in denen der Peroxydgehalt angestiegen ist, in gewissem Umfange erhöht hat, allerdings auch nicht in allen Fällen, während in den anderen Fällen, in denen keine Peroxyderhöhung eingetreten ist, auch bei der NZ keine eindeutige Veränderung zu erkennen ist.

Eine Verdampfung leichtsiedender Anteile ist im Laufe der zweijährigen Lagerungszeit nur in sehr geringem Umfange eingetreten. Der Dampfdruck beispielsweise hat sich im Mittel um etwa $0,05 \text{ kg/cm}^2$, gemessen nach Reid, erniedrigt. Ebenso ist die Siedekennziffer, entsprechend dem mittleren Siedeverhalten, nur um 2 Einheiten in die Höhe gegangen.

Zusammenfassung

Zusammenfassend ist über das Verhalten von Primär- und Spaltbenzin bei der Lagerung folgendes festzustellen: Das vorwiegend Monoolefine enthaltende Primärbenzin hat bei der Lagerung eine erhebliche Zunahme des Peroxydgehaltes erfahren, die eine Verringerung der Oktanzahl bewirkt hat, dagegen auf den Harzgehalt keinen Einfluß ausübte. Zusatz von Inhibitor, Treibstoffsprit und in gewissem Umfange auch TEL haben die Peroxydbildung und damit

Reubenzin Aktiengesellschaft
Eberhausen-Holters

den Oktanzahlabfall weitgehend unterdrückt.

Bei den raffinierten Spaltbenzinen ist in der Originalprobe durch die Zunahme des Peroxydgehaltes außer einer Erniedrigung der Oktanzahl auch eine Erhöhung des Harzgehaltes eingetreten. Auch hier wurden durch den Zusatz von Inhibitor, Treibstoffsprit und in gewissem Umfange auch TEL, sowohl die Erniedrigung der Oktanzahl aufgehoben, als auch die Harzzunahme erniedrigt.

Verwendet man das Primärbenzin als Mischungskomponente, so ist auch bei längerer Lagerungszeit keine Einwirkung zu erwarten, da die Oxydationsgeschwindigkeit durch die Verdünnung sehr stark zurückgedrängt wird.

In diesem Zusammenhang ist noch erwähnenswert, daß sämtliche olefinhaltigen Benzine, wie es aus der Literatur teilweise bekannt ist, außerordentlich lichtempfindlich sind. Bei einigen von mir durchgeführten Versuchen nach dieser Richtung, bei denen Primärbenzin in fest verschlossenen Flaschen dem Tageslicht ausgesetzt wurde, erfolgte eine außerordentlich rasche Zunahme des Peroxydgehaltes die in 30 Tagen ~ 350 mg betrug. Aber auch hier konnte wieder durch Inhibitorzusatz die Oxydationswirkung fast vollständig unterdrückt werden, da z.B. in Parallelproben mit Inhibitor versetztes Primärbenzin in 30 Tagen am Tageslicht nur eine Zunahme von 40 mg Sauerstoff/Ltr. ergab. Auch bei diesen Versuchen war durch die Peroxydzunahme zwar eine Erniedrigung der Oktanzahl eingetreten, während sich der Harzgehalt nicht veränderte.

B. Einige Prüfverfahren

Von den zur Diskussion stehenden Prüfverfahren möchte ich einiges über unsere Erfahrungen bei der Aromatenbestimmung und der Jodzahl mitteilen. Es handelt sich hierbei um ein Gebiet, das von außerordentlich vielen Seiten schon bearbeitet worden ist, ohne daß aber eine endgültige Klärung über die absolute Sicherheit der einen oder anderen Methode erzielt werden konnte. Ich möchte mich daher in meinen Ausführungen darauf beschränken, mich mit den Methoden auseinanderzusetzen die bei uns angewandt bzw. geprüft worden sind.

~~Die Aromatenbestimmung ist zwar für unsere Primärprodukte ohne Bedeutung, da diese frei von Aromaten sind. Wir haben uns aber bei Untersuchung unserer Spaltbenzine und gewissen anderen Produkten mit der Bestimmung des Aromatengehaltes auseinandergesetzt. Man kann hierbei unterteilen zwischen einem Kraftstoff der sich aus vielerlei Einzelkohlenwasserstoffen zusammensetzt und gewissen eng geschnittenen Fraktionen. Hat man ganz eng geschnittene Fraktionen, so lassen sich schon auf Grund physikalischer Daten z.B. Dichte, Refraktion usw. Aussagen über den Aromatengehalt machen. Bei Kraftstoffen dagegen versagen diese Bestimmungen natürlich und man muß andere Untersuchungsmethoden anwenden. Das Schwefelsäureverfahren hat sich hierbei nicht bewährt. Ich bezeichne hier mit Schwefelsäureverfahren, die Methode, bei der der Olefingehalt mit 90 %iger Schwefelsäure und Olefine + Aromaten mit dem Kattwinkel Reagenz bestimmt werden sollen. Speziell das Kattwinkel Reagenz ist wenig geeignet den wahren Aromaten- und Olefingehalt zu ermitteln, insbesondere wenn größere Mengen sauerstoffhaltiger Produkte in den zu untersuchenden Fraktionen enthalten sind. Wir sind daher bisher noch intern dazu übergegangen, bei der Untersuchung mit dem Kattwinkel Reagenz überhaupt nicht mehr von Olefinen oder Aromaten zu sprechen, sondern bezeichnen die gefundene Volumenverminderung als SPL, Schwefelsäure-Phosphorsäure-Lösliches.~~

Rubbenzin-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Ich möchte aber daraufhinweisen, daß sich das Kattwinkel Reagenz in besonders gelagerten Fällen bei uns sehr gut bewährt hat, vor allem erhält man gut reproduzierbare Werte bei allen Benzinen, die nur aliphatische Olefine enthalten; man kann hierbei auch recht gute absolute Werte bekommen, muß allerdings das Verhältnis von Säure zu Produkt nicht 3 : 1 nehmen, sondern 4 : 1, da sonst bei hoch olefinischen Produkten ausgesprochen zu wenig gefunden wird. Bei eng geschnittenen Fraktionen des genannten Benzins, wird auch gute Übereinstimmung mit dem durch die Jodzahl und Molegewicht bestimmten Olefingehalt erreicht. Nach unseren Erfahrungen würde ich vorschlagen die Bestimmung des Aromatengehaltes neben Olefinen nur in eng geschnittenen Fraktionen vorzunehmen, da man dann auch physikalische Untersuchungsmethoden heranziehen kann.

Bei der Jodzahl liegen die Verhältnisse ähnlich; die Hauptschwierigkeit liegt, wie allgemein bekannt ist, bei der Jodzahlbestimmung darin, daß kein scharfer Haltepunkt auftritt, sondern durch Substitution die Jodanlagerung immer weiter geht. Besonders empfindlich sind hierbei diejenigen Olefine, die verzweigter Natur sind. Ich verweise hier auf die Arbeiten von Grosse-Oetringhaus, Kaufmann, Richter und Koch, die sich neben vielen anderen mit diesen Jodzahlmethoden kritisch auseinandersetzen.

Grundsätzlich muß man feststellen, daß die Auswahl einer Jodzahlmethode nach folgenden Gesichtspunkten zu erfolgen hat:

1. Erforderliche Genauigkeit
2. Die Leichtigkeit der Durchführung
3. Die Beschaffbarkeit der Reagenzien

Bezüglich der erforderlichen Genauigkeit muß man sich stets darüber im Klaren sein, welche Art von Olefinen zu erwarten ist. Wenn ich also ein Polymerbenzin beispielsweise untersuchen will, so kann ich keine Jodzahlmethode anwenden, von der ich weiß, daß Substitutionen zu erwarten sind. Habe ich

Ruhbenzin-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

dagegen andererseits z.B. ein Benzin vorliegen, wie das Primärbenzin der Synthese, in dem nur wenig verzweigte Olefine vorkommen, so kann ich schon eine Methode anwenden, die unter anderen Umständen Substitutionen ergäbe.

Zu Punkt 2 kann man sagen, daß man in vielen Fällen darauf angewiesen ist, verhältnismäßig schnell Ergebnisse zu erhalten und infolgedessen keine Methode anwenden kann, die voraussetzt, daß das Jodzahlreagenz mehrere Stunden einwirkt.

Zu Punkt 3 wäre generell zu sagen, daß man speziell heute, während des Krieges auch an die Beschaffung der Reagenzien denken sollte und möglichst solche Bestimmungen anwenden sollte, bei denen der Verbrauch an Jod und Jodverbindungen nicht allzu groß ist, besonders wenn es sich um Reihenuntersuchungen mit großem Materialverbrauch handelt.

Unter Berücksichtigung der obigen Gesichtspunkte haben wir sehr gute Erfahrungen mit folgenden Methoden gemacht: Bei den Primärprodukten arbeiten wir nach der Methode von Rosenmund und Kuhnemann, die jetzt auch vom ZB vorgeschrieben worden ist. Sie ergibt für nicht allzu stark verzweigte Benzine einen scharfen Haltepunkt und hat den besonderen Vorzug, daß man nur eine Einwirkungszeit von 2 Minuten braucht. Ihre Durchführung ist ebenfalls sehr einfach, da man zur Anlagerung eine Lösung von Brom in Pyridin Sulfat benutzt und mit Arseniger Säure zurücktitiert. Jod wird bei der Bestimmung überhaupt nicht gebraucht.

Für Benzin mit stärker verzweigten Olefinen haben wir uns bisher überhaupt noch nicht auf eine endgültige Methode festgelegt, da die sämtlichen bisher bekannten Jodzahlmethoden gewisse Mängel aufweisen. Recht gute Erfahrungen haben wir mit der Kaufmann'schen Methode gemacht. Die Jodrhodanzahl und die Jodzahl nach Wijs sind nur in beschränktem Umfange anwendbar, da häufig bei der normalerweise vorgeschriebenen Einwirkungszeit noch keine vollständige Addition eingetreten ist. Auch die Hanus Jodzahl hat sich hier nicht besonders gut bewährt, einerseits ebenfalls wegen der Neigung zu Substitutionen, andererseits auch weil das Hanus Reagenz

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

außerordentlich empfindlich ist gegen äußere Einflüsse, z.B. Spuren von Wasser, eine Eigenschaft, die es allerdings mit Jodrhodan teilt.

Eines unserer Laboratorien ist daher zur Zeit damit beschäftigt noch eine weitere Jodzahlmethode auszuarbeiten, die auch für stärker verzweigte Benzine anwendbar ist.

Auch bei Schmieröl haben wir bisher nach Rosenmund und Kuhnenn bzw. nach Kaufmann gearbeitet, sind uns aber noch nicht restlos im Klaren, ob die dabei erhaltenen Werte ganz exakt sind.

Meine bisherigen Ausführungen betreffen allerdings nur Benzine mit mittleren und hohen Jodzahlen. Handelt es sich um die Bestimmung von Olefinen in Flugkraftstoffen, d.h. also von Produkten mit Jodzahlen in der Größenordnung von 5, so kann man meines Erachtens die Auswahl der Methode nach anderen als den bisher genannten Gesichtspunkten treffen. Da die Genauigkeit in den meisten Fällen nicht größer als etwa $\frac{1}{2}$ Jodzahleinheit zu sein braucht, spielt die Substitution nicht mehr die entscheidende Rolle wie vorher, und man kann sich nach der leichten Durchführbarkeit der Methode richten. Ich schlage nach dem bisherigen Stande unserer Untersuchungen daher vor, auch in diesem Falle die bereits vom ZB für die Untersuchungen vorgeschriebene Methode von Rosenmund und Kuhnenn anzuwenden, die den Vorzug hat, sehr leicht durchführbar zu sein, bei einer Einwirkungsdauer von nur wenigen Minuten. Zur endgültigen Klärung wäre vielleicht noch ein Versuch durchzuführen, in dem wenige Kraftstoffe an einigen Untersuchungsstellen zu prüfen wären.

Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Kottow

An

Zentralbüro für Mineralöl G.m.b.H.

B e r l i n - Charlottenburg 9
Adolf-Hitler-Platz 7-11

TA-Ltg.Dr.Co/E

BL II V/Wk

10. April 1941

Betr.: Lagerbeständigkeit von Benzin

Zu Ihrer Anfrage bezüglich der Entfernung des Peroxydgehaltes aus Kraftstoffproben vor der Bestimmung der Oktanzahl, haben wir folgendes zu bemerken:

Nach unseren Erfahrungen ist es in jedem Falle zweckmäßiger, die Peroxydbildung von vorne herein zu vermeiden, da eine nachträgliche Behandlung des Benzins Ursache aller möglichen Fehler sein kann, z.B. derart, daß beim Auswaschen leicht siedende Anteile verloren gehen usw. Darüber hinaus ist es nicht ganz sicher, ob die Entfernung der Peroxyde ausreicht, in allen Fällen die Originaloktanzahl zu erreichen, auch, wenn die oben genannten Fehler nicht bei der Behandlung auftreten. Wir sind aber zur Zeit damit beschäftigt, diese Frage noch einmal zu überprüfen und werden Ihnen nach Abschluß unserer Versuchsreihe darüber Nachricht zukommen lassen. Wir sind der Auffassung, daß kleine Proben am besten einen Zusatz von Inhibitor erhalten, um von vorne herein bei längerer Lagerzeit eine Peroxydbildung weitgehend auszuschließen.

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Kolten

Zentralbüro für Mineral GmbH 10. April 1941

Im Gegensatz dazu sind wir der Auffassung, daß unser normales Grundbenzin einen Inhibitorsatz nicht benötigt, da ein Mischbenzin dessen Synthesekomponente nur etwa 15 bis 20 % beträgt, infolge des geringen darin enthaltenen Olefingehaltes nur eine so geringe Sauerstoffempfindlichkeit zeigt, daß ein Einfluß auf die Oktanzahl nicht zu erwarten ist.

RUHRBENZIN AKTIENGESELLSCHAFT

H. Hagemann



7. April 1941.

B.L. II V/Sche

Herrn Dir. H a g e m a n n !

Betrifft : Sitzung des technischen Ausschusses mit Vortrag über
die Lagerbeständigkeit von Synthesebenzin.

In der Aussprache zu meinem Vortrag sprach nur Herr Dr. Veller der auf frühere Arbeiten des Benzolverbandes mit ähnlichen Ergebnissen hinwies. Er hält im übrigen eine nachträgliche Entfernung der Peroxyde im Benzin mit Ferrosalzlösung für möglich. Ob dabei die ursprüngliche Oktanzahl wieder voll erreicht wird, war seinen Ausführungen nicht klar zu entnehmen. Ich hatte in einer kurzen Einführung zu meinem Bericht darauf hingewiesen, daß die Bildung der Peroxyde bei der Lagerung vermieden werden müsse, da eine nachträgliche Entfernung des Peroxydgehaltes nur mit großen technischen Schwierigkeiten durchführbar wäre. Desweiteren teilte er mit, dass der B.V. vom Zentralbüro darauf aufmerksam gemacht worden wäre, daß beim Synthesedieselöl Korrosionserscheinungen aufgetreten wären, auch wenn die Neutralisationszahl so niedrig war, daß die übliche Korrosionsprobe ein negatives Ergebnis gezeitigt hatte. Er behauptete, diese Korrosionserscheinungen könnten nur durch eine Säureneubildung über Peroxyd aufgetreten sein und gab dazu an, daß er jetzt bei Versuchen festgestellt hätte, daß die Synthesedieselöle verhältnismässig leicht zu Peroxydbildung neigten. Ich habe ihn nach der Sitzung nochmals auf diese Korrosionserscheinung angesprochen, er wußte aber nichts näheres, oder hatte mir zumindestens nichts weiter gesagt. Ich hatte im Dezember 1938 kleine Korrosionsproben mit gelaugtem Dieselöl angesetzt; da ich aber die Zahlen nicht mehr genau im Gedächtnis hatte, in der Sitzung darüber keine Angaben gemacht. In der beifolgenden Tabelle gebe ich Ihnen die Zahlen, die wir mit gelaugtem und ungelaugtem Dieselöl gefunden haben. Es ergibt sich daraus, dass bei gelaugtem Dieselöl in zweijähriger Lagerzeit, sowohl mit reinem Eisen, als auch mit verzinktem Eisen, keinerlei Veränderungen eingetreten sind. Ablagerungen im Dieselöl sind nicht aufgetreten, die Peroxydbildung ist nur gering desgleichen die Zunahme der Neutralisationszahl.

Eine starke Korrosion ist nur bei ungelautem Dieselöl aufgetreten, wobei aber die Peroxydneubildung außerordentlich gering geblieben ist und die Neutralisationszahl sogar abgenommen hat, was vermutlich auf die Auflösung von Zink durch die Säuren zurückzuführen ist.

In folgender Weise sind die Korrosionsproben angesetzt worden: In einem Standkolben mit 1 l Inhalt wurden 750 cm³ eingemessen und mit einem Korkstopfen fest verschlossen. Vom Korkstopfen hing an einer normalen Hanfkordel die Korrosionsprobe in die Flüssigkeit. Die Korrosionsprobe bestand aus Eisenblech mit 30 cm² Fläche (100 x 15 mm.) Die Eintauchhöhe war teilweise nur 70 mm um die evtl. an den Grenzflächen Dieselöl-Luft stärker werdenden Korrosionen gut beobachten zu können. Es ist aber wie aus dem oben zusammengestellten Befund bereits hervor geht keinerlei Veränderungen der Korrosionsprobe eingetreten.

Ich würde es sehr begrüßen, wenn es möglich wäre vom Zentralbüro direkt Näheres über die Art und das Ausmass der Korrosionen mit gelaugtem Dieselöl zu erfahren.

Allen

001008

Tabelle

Korrosionsversuche mit verzinktem Eisenblech im gelaugtem Dieselöl

Verzinktes Eisenblech
Eintauchhöhe ↑
Angew. Menge Dieselöl
Neutralisationszahl

: 100x15 mm
: 70 mm
: 750 cm³
: 0,0460 mg KOH/g

Probe	Angesetzt	Gewicht der Blechstreif.	Unters. Tag	Gewicht am Korrosion Unters. Tag	Korrosion im Öl	Abscheidung Peroxyde N.Z.
1	14.12.38	7,9390	26.1.39	7,9384	-0,6	keine
2	14.12.38	7,6500	3.5.39	7,6496	-0,4	keine
3	14.12.38	7,5875	15.9.39	7,5869	-0,6	keine
4	14.12.38	7,6025	4.4.41	7,6208	+17,3?	keine
5	14.12.38	7,6928	4.4.41	7,7000	+ 7,2	keine
6	14.12.38	7,4860	5.4.41	7,4922	+ 6,2	keine
						169
						140
						0,127
						0,14

Duisburger Metallwerke
Drehmaschinen

001009

Tabelle

Korrosionsversuche mit verzinktem Eisenblech im gelaugtem Dieselöl

Verzinktes Eisenblech : 100 x 15 mm
 Eintauchhöhe : 100 mm
 angew. Menge Dieselöl : 750 cm³
 Neutralisationszahl : 0,0460 mg KON/g

Probe	Angesetzt	Gewicht der Blechstreifen	Inters.Tag	Gewicht am Korrosion Unters.Tag	Korrosion im Öl	Abscheidung im Öl	Peroxy-NZ
1	14.12.38	7,8254	26.1.39	7,8242	-1,2	keine	Durchschnitt
2	14.12.38	7,8620	3.5.39	7,8616	-0,4	keine	
3*	14.12.38	7,2935	15.8.39	7,2912	-2,3	keine	
4	14.12.38	7,9990	4.4.41	7,9998	+ 0,8	keine	68 0,068
5	14.12.38	7,9020					

Duisburger Metallgesellschaft
 Oberhausen-Station

001010

Tabelle

Korrosionsversuchen mit verzinktem Eisenblech im ungelagtem Dieselöl.Verzinktes Eisenblech
Eintauchhöhe: 100 x 15 mm
: 70 mmAngew. Menge Dieselöl
Neutralisationszahl: 750 cm³
: 0,8 mg/ KOH/g

Probe	Angesetzt	Gewicht der Bleichstreif.	Unters. Tag	Gewicht am Unters. Tag	Korrosion Abscheidung Peroxyde N.Z. im Öl	Durchschnitt
1	14.12.38	7,5190	26.2.39	7,4445	-74,5	stark positiv
2	14.12.38	7,6048	3.5.39	7,4115	-193,3	"
3	14.12.38	7,7630	15.8.39	7,3500	-13,0	"
4	14.12.38	7,9190	4.4.41	7,4958	-423,2	sehr stark
5	14.12.38	7,7085			34	0,32

*Dübelingen Metallwerke
Dresdener Str. 10*

001011

Tabelle

Korrosionsversuche mit Eisenblech im gelaugtem Dieselöl.

Eisenblech : 100 x 15 mm
 Eintauchhöhe : 70 mm
 Angew. Menge Dieselöl : 750 cm³
 Neutralisations: 0,0460 mg KOH/g

Probe	Angesetzt	Gewicht der Bleichstreif.	Unters.Tag	Gewicht am Unters.Tag	Korrosion mg	Abscheidung im Öl	Peroxyde N.Z.
1	14.12.38	7,4450	26.1.39	7,4444	-0,6	keine	
2	14.12.38	7,3414	3.5.39	7,3414	-0,4	keine	
3	14.12.38	6,9763	15.8.39	6,9768	-0,5	keine	
4	14.12.38	7,4504	4.4.41	7,4530	+2,6	keine	89,5 0,068
5	14.12.38	7,9343					

Durchschnitt

Duisburger Stahlwerk
 Oberhausen-Stetten

001013

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Korrosionsversuche mit verzinktem Eisenblech

Datum

Erzeugnis: **Dieselöl Nr. 5** Anlage:

Eintauchhöhe 70 mm. Wag.Nr.

Farbe: **hell**

Geruch:

Spez. Gew.: **0,765/15°C**

Olefine:

Anilinpunkt (Orig.):

Jodzahl:

Abblasetest:

Bombentest bei: °C

Induktionszeit:

Abblasetest:

Neutralisationszahl:

Trübungspunkt:

Ausflockungspunkt:

Stockpunkt:

Dampfdruck:

Oktanzahl:

Bemerkungen:

Siedeverhalten (A. S. T. M.)
(Engl.-Ubbel.)

Beginn: 205 °C	— 200°%	5% °C
— 30°%	— 210°	5,0 %	15% °C
— 40°%	— 220°	19,0 %	25% °C
— 50°%	— 230°	35,0 %	35% °C
— 60°%	— 240°	51,0 %	45% °C
— 70°%	— 250°	64,0 %	55% °C
— 80°%	— 260°	74,0 %	65% °C
— 90°%	— 270°	81,0 %	75% °C
— 100°%	— 280°	88,0 %	85% °C
— 110°%	— 290°	92,0 %	95% 300 °C
— 120°%	— 300°	95,0 %	K.Z. = 245,1
— 130°%	— 310°	96,5 %	
— 140°%	— 320°%	
— 150°%	— 330°%	
— 160°%	— 340°%	
— 170°%	— 350°%	
— 180°%	— 360°%	
— 190°%			
			313 °C	97,0 %
Nachlauf	0,5 % °C	 %
Rückstand	2,5 % °C	 %
Dest. Verlust % °C	 %

Betriebslaboratorium, den 19

26. März 1941

BL II V/Wk

1) Lagerbeständigkeit

Ich möchte Ihnen heute über unsere Arbeiten über die Lagerbeständigkeit und Lichtempfindlichkeit von Primärbenzinen und Spaltbenzinen des Synthese-Verfahrens berichten. Wie wir unsere Arbeiten begannen lagen schon einige nicht veröffentlichte Angaben des KWI vor, in denen darauf verwiesen wurde, daß die Primärprodukte sehr leicht O_2 unter Peroxybildung aufnehmen und dadurch an OZ einbüßen. Auch von anderer Seite war schon festgestellt worden, daß olefinische Benzine bei der Lagerung empfindlicher sind als die aromatischen oder naphthenischen.

Bei der Lagerung von Benzin sind zwei Eigenschaften besonders zu beachten

- 1) Oktanzahl
- 2) Harzgehalt

und unsere Untersuchungen bezweckten zweierlei

- a) unter welchen Bedingungen fällt die OZ und steigt der Harzgehalt
- b) wie kann man die Eigenschaften des Benzins konstant halten.

Es stellte sich auch bei uns heraus, daß die Benzine außerordentlich leicht Sauerstoff anlagern unter Bildung von Peroxyden, z.B. steigt der Peroxydgehalt schon durch eine Labordestillation unter ungünstigen Bedingungen, d.h. starker Lichteinwirkung schnell an. Dabei traten deutlich merkbare Veränderungen der OZ ein. Ich habe daher einige Versuche durchführen lassen, um über das Ausmaß dieser Veränderung Klarheit zu gewinnen. Außerdem wurden direkt Lagerversuche angesetzt, bei denen auch systematische verschiedene Zusätze auf ihre Wirkung bei der Lagerung geprüft wurden.

001016

A) Peroxydgehalt und Oktanzahl

Der Peroxydgehalt und die Oktanzahl stehen in direkter Beziehung zueinander, derart, daß die Erhöhung des Peroxydgehaltes eine Abnahme der OZ bewirkt.

1) A.K.-Benzin

Ohne Zusatz steigt der Peroxydgehalt auf mehrere 100 g/1000 l an, während die OZ um 15 - 20 Punkte abfällt; dagegen bewirkt schon der Kresolzusatz von 0,02 g/100 cm³, daß das Benzin völlig stabil bleibt und die OZ sich nur wenig verändert; ebenso wirkt Alkohol hemmend auf die Peroxydbildung ein; überraschenderweise wirkt auch der Zusatz von TEL stabilisierend auf das Benzin ein, sodaß im verzinkten Eisenfaß der Peroxydgehalt nur auf 160 g/1000 l steigt, während die OZ sogar konstant bleibt; geringer ist die Hemmwirkung von TEL im Eisenfaß, in dem der Peroxydgehalt auf 460 g/1000 l ansteigt, und die OZ um 6 - 7 Punkte abfällt

In sämtlichen anderen Fällen, also den Mischzusätzen, bleibt der Peroxydgehalt praktisch unter 10 g/1000 l und die OZ konstant.

2) Spaltbenzin

Für Spaltbenzin gilt im wesentlichen das Gleiche wie für A.K. Benzin: ohne Zusatz starker Anstieg des Peroxydgehaltes und starker Abfall der OZ (20-25 Punkte); Kresolzusatz schützt weitgehend, sodaß nur eine geringe Veränderung der OZ zu verzeichnen ist; der Alkoholzusatz wirkt bei Spaltbenzin nicht ganz so gut wie bei A.K.-Benzin, es tritt eine Erhöhung des Peroxydgehaltes und eine Verringerung der OZ um 4 - 6 Punkte ein; bei Bleizusatz zeigt sich wieder der Unterschied zwischen verzinktem Eisen und reinem Eisen; im verzinkten Eisenfaß ist im Verhältnis zur ungeschützten Probe nur eine geringe Erhöhung des Peroxydgehaltes eingetreten und die OZ sogar konstant geblieben, während im Eisenfaß eine sehr erhebliche Oxydationswirkung auftritt und die OZ um 12 Punkte gefallen ist.

Bei den Mischzusätzen liegen die Peroxydgehalte alle unter 100, während die OZ um 0 - 6 Punkte abgefallen sind.

3) Mischbenzin

Das Mischbenzin verhält sich mehr wie A.K.-Benzin, vor allem hinsichtlich der OZ; bei TEL-Zusatz sind die Veränderungen von Peroxyden und OZ sogar geringer als bei A.K.-Benzin. Die OZ haben sich bei Mischzusätzen nicht geändert.

B) Harzgehalt

Bei der Bestimmung des Harzgehaltes mit Abblasetest und Bombentest zeigte sich wieder die schon früher gefundene Erscheinung (vgl. Bericht über die Lichtempfindlichkeit), daß bei den Primärbenzinen der Synthese eine hohe Peroxydzahl nicht mit hohem Harzgehalt gleichzusetzen ist. Erst bei Spaltbenzin tritt die an sich vorauszusehende Verschlechterung von Abblasetest und Bombentest ein.

1) A.K.-Benzin

Sämtliche Proben, auch das Originalbenzin ohne Zusatz, zeigen nach zweijähriger Lagerzeit Abblaseteste < 10 mg und stabile Bombenteste bei 70° .

2) Spaltbenzin

Das Originalbenzin ohne Zusatz hat, wie nicht anders zu erwarten war, einen Abblasetest über 10 mg und Induktionszeiten bei dem 70° -Bombentest von < 240 Min.

Von den Proben mit Zusätzen sind die mit Kresol versetzten sämtlich stabil geblieben, während Alkoholzusatz zwar die Induktionszeit auf > 240 Min. hält, dagegen nicht verhindern kann, daß die Abblaseteste im Original > 10 mg und in der gealterten Probe > 20 mg liegen. In gleicher Weise wie bei den Peroxyden wirkt auch der TEL-Zusatz hemmend auf die Harzbildung ein, allerdings nur im verzinkten Eisenfaß, während das Benzin im Eisenfaß einen hohen Abblasetest und eine Induktionszeit < 240 Min. hat.

3) Mischung A.K.-Benzin-Spaltbenzin

Von der Mischung zeigen nur das Original und die mit TEL versetzte Probe im Eisenfaß Abnahme der Induktionszeit bzw. Zunahme der Abblaseteste. Alle übrigen Proben, auch die mit Alkohol versetzten sind stabil geblieben.

C) Sonstige Analysendaten

- | | |
|------------------------|---|
| 1) Farbe | unverändert |
| 2) d_{15} | unverändert oder wenig erhöht |
| 3) Siedeverhalten | Ein äußerst geringer Anteil der niedrigsiedenden KW-Stoffe ist verdampft, dadurch leichte Erhöhung der KZ. |
| 4) Dampfdruck | Bei A.K.-Benzin, bei dem allein der Originaldampfdruck in allen Proben bestimmt wurde, ist im Mittel ein Abfall von nur $0,05 \text{ kg/cm}^2$ eingetreten. Die anderen Benzine weisen, soweit es sich beurteilen läßt, ähnliche Veränderungen auf. |
| 5) NZ | Die NZ zeigt in Fällen mit starker Peroxydbildung die erwartete Erhöhung, sonst ist keine eindeutige Veränderung zu erkennen. |
| 6) Olefine,
Jodzahl | unverändert |

Punkt 3 und 4 bedingen geringen Abfall der OZ von ca. 1 - 2 Punkten.

Vollst.

	Original			+ Kresol 0,02 g/100 cm ³			+ Treibstoff- spiritus 11,5 Vol. %			+ TEL 0,5 cm ³ /l			+ Treibstoff- spiritus u. Kresol			+ TEL u. Kresol			+ TEL u. Treibstoff- spiritus			+ Treibstoff- spiritus u. Kresol u. TEL		
	Eisen- faß		verz. Eisenf.	Eisen- faß		verz. Eisenf.	Eisen- faß		verz. Eisenf.	Eisen- faß		verz. Eisenf.	Eisen- faß		verz. Eisenf.	Eisen- faß		verz. Eisenf.	Eisen- faß		verz. Eisenf.	Eisen- faß		verz. Eisenf.
	38	40		38	40		38	40		38	40		38	40		38	40		38	40		38	40	
Farbe	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell	wasser- hell
d ₁₅	0,716	0,721	0,718	0,724	0,719	0,727	0,725	0,719	0,719	0,719	0,727	0,725	0,719	0,719	0,727	0,725	0,719	0,719	0,719	0,719	0,727	0,725	0,719	0,719
Olefine %	110	115	114	117	115	103	105	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103
Jodzahl	55	56	55	58	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
Abblasetest mg/100 cm ³	145	149	144	148	150	134	130	134	154	154	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134
Bombentest bei 70°	3,0	226	5,0	385	1,0	170	17,4	3,4	7,9	1,8	25	347	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Induktionszeit Min.	> 240	> 120	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240	> 240
Abblasetest mg/100 cm ³	3,0	549	5,4	573	3,0	130	22	4,0	4,8	4,0	347	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Bombentest bei 100°	70	-	70	-	-	70	-	100	85	60	-	826	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Induktionszeit Min.	1504	-	1448	-	-	1015	-	1166	826	2658	-	826	1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166	1166
Abblasetest mg/100 cm ³	0,003	0,007	0,005	0,009	0,0035	0,01	0,017	0,011	0,004	0,004	0,01	0,004	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011
NZ	0,5	1420	0,5	990	1,0	123	169	1,0	67	0,5	990	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Peroxyde gO ₂ /1000 l	0,70	0,62	0,72	0,53	0,63	0,71	0,68	0,63	0,59	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
Dampfdruck	65,5	~43	65,5	~43	61,6	73,3	71,2	77,4	80,6	80,5	68,3	80,5	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4
OZ	65,5	~43	65,5	~43	61,6	73,3	71,2	77,4	80,6	80,5	68,3	80,5	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4	77,4
Alkoholgehalt in Vol. %	-	-	-	-	-	10,5	11,5	12,0	10,5	-	-	11,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0

Farbe
d₁₅
Olefine %
Jodzahl
Abblasetest
mg/100 cm³
Bombentest bei 70°
Induktionszeit Min.
Abblasetest
mg/100 cm³
Bombentest bei 100°
Induktionszeit Min.
Abblasetest
mg/100 cm³
NZ
Peroxyde gO₂/1000 l
Dampfdruck
OZ
Alkoholgehalt
in Vol. %

Lagerungsversuch für Mischung von stab. A.K.-Benzin und Spaltbenzin TVP

001021

Original	+ Kresol 0,02 g/100 cm ³			+ Treibstoff- spiritus 11,5 Vol. %			+ TEL 0,5 cm ³ /l			+ TEL u. Kresol			+ TEL u. Treibstoff- spiritus			+ Treibstoff- spiritus u. TEL Kresol u. TEL				
	verz. Eisenf.	Eisen- faß	verz. Eisenf.	Eisen- faß	verz. Eisenf.	Eisen- faß	verz. Eisenf.	Eisen- faß	verz. Eisenf.	Eisen- faß	verz. Eisenf.	Eisen- faß	verz. Eisenf.	Eisen- faß	verz. Eisenf.	Eisen- faß	verz. Eisenf.	Eisen- faß		
																			November	
38	40	38	40	38	40	38	40	38	40	38	40	38	40	38	40	38	40	38	40	
wasser- hell	0,688	0,703	0,697	0,701	0,706	0,709	0,698	0,705	0,708	0,697	0,698	0,705	0,697	0,698	0,705	0,705	0,705	rot	rot	rot
102	104	102	103	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	rot	rot	rot
45	43	44	43,5	43,5	43,5	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	rot	rot	rot
122	126	178	-	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	rot	rot	rot
1,8	<1,0	1,8	1,6	2,3	2,6	2,6	1,0	1,0	6,5	19,1	19,1	1,0	1,0	1,4	3,7	1,2	1,2	rot	rot	rot
>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240	>240
3,0	7,0	4,5	2,0	9,0	9,4	9,4	2,0	2,0	8,0	27,7	27,7	6,0	7,6	2,6	6,0	6,0	6,0	rot	rot	rot
85	85	>240	>240	85	85	85	95	85	85	85	85	17	7,6	12	125	115	115	>240	>240	>240
977	626	5,0	1,0	338	338	338	885	840	840	840	840	140	8,5	15	524	494	494	rot	rot	rot
0,005	0,002	0,003	0,003	0,01	0,01	0,01	0,00	0,002	0,017	0,006	0,006	0,00	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	rot	rot	rot
0,5	0,5	0,5	Spur	34	34	34	0,5	0,2	67	136	136	0,5	8,2	Spur	0,5	0,5	0,5	rot	rot	rot
0,66	0,66	0,64	0,60	0,70	0,70	0,70	0,68	0,56	0,68	0,58	0,58	0,73	0,64	0,64	0,75	0,75	0,73	rot	rot	rot
63	63	63	63	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	76,1	76,1	72,5	79,3	77,7	85,1	84,9	85,6	rot	rot	rot
-	-	-	-	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	11,5	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	rot	rot	rot

Farbe

d 15

KZ

Olefine %

Jodzahl

Abblasetest
mg/100 cm³

Bombentest bei 70°

Induktionszeit Min.

Abblasetest
mg/100 cm³

Bombentest bei 100°

Induktionszeit Min.

Abblasetest
mg/100 cm³

NZ

Peroxyde gO₂/1000 l

Dampfdruck

OZ

Alkoholgehalt
in Vol. %