

Lagerungsverhalten von Kraftstoffen.

Von Dr. H. Velde, Ruhrbenzin A.-G., Oberhausen-Holten.

Ich möchte in folgendem über Erfahrungen berichten, die wir bei der Lagerung von Primärprodukten des Syntheseverfahrens und Spaltprodukten gewonnen haben. Wenn 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 wurde von uns im Jahre 1938 eine ganze Serie angesetzt, um die Lagerbeständigkeit der Primärprodukte, der aus den höhersiedenden Primärprodukten hergestellten Spaltbenzine und der Mischung beider, 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 bis 7 bestanden aus Mischung 1,2; 1,3; 2,3 und 1, 2, 3. Als Lagerungsgefäße wurden sowohl verzinkte Eisenfässer als auch reine Eisenfässer gewählt, um festzustellen, inwieweit 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 bis 4 Oktanzahleinheiten und können z.T. durch eine wenn auch geringe Verdampfung erklärt werden. Auch Treibstoffsprit hat bei Primärbenzin inhibierend gewirkt, sodaß die Oktanzahl konstant blieb, während bei Spaltbenzin ein Ab-

fall von 4 bis 6 Oktanzahleinheiten eintrat. Erstaunlicherweise hat auch der TEL-Zusatz, sowohl bei Primärbenzin als auch bei Spaltbenzin, so stark inhibierend gewirkt, daß die Oktanzahl unverändert bei 72 im Falle von Primärbenzin und bei 80 bis 81 im Falle von Spaltbenzin blieb, mit einer Einschränkung allerdings; diese inhibierende Wirkung des TEL trat nur im verzinkten 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 bis 700 und in dem Originalspaltbenzin 1000 - 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 obengenannten 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 der Originalprodukte. 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 bis 60 mg/Ltr., bei Zusatz von Kresol und Treibstoffsprit liegt sie sogar nur in der Größenordnung von 10 bis 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 1000 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 hervorruft. Das Benzin ist auch absolut wasserhell geblieben. Bei Spaltbenzin sind die Ergebnisse für sämtliche mit Inhibitoren versehenen Proben gleich günstig, während die Originale Abblaseteste bis 385 mg aufweisen und Induktionszeiten von 100 bzw. 120 Minuten haben. Von den mit TEL versetzten Proben ist wieder die im verzinkten 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 Std., 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 zwei 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 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 wurde durch den Zusatz von Inhibitor, Treibstoffsprit und in gewissem Umfange auch TEL sowohl die Erniedrigung der Oktanzahl aufgehalten 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 Peroxydnahme eine Erniedrigung der Oktanzahl eingetreten, während sich der Harzgehalt nicht veränderte.