



3445-30/5.01-68

000704

Q.1c

Harzbildungsverhinderer S t a b i s o l .

I. Die neuere Treibstoffentwicklung.

In der neueren Entwicklung der Treibstoffherstellung und der Motorentechnik gewinnen die ungesättigten Verbindungen eine zunehmende Bedeutung. Die in Krackbenzinen und Benzolen sowie in den verflüssigten Treibgasen enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind einesteils erwünscht, weil sie die Klopfestigkeit der Treibstoffe erhöhen, aber andernteils zugleich nachteilig, weil sie die Ursache der Harzbildung und der dadurch verursachten Ventilverpichtung und anderer Störungen darstellen.

Diesen gegensätzlichen Eigenschaften der rohen Treibstoffe wird die klassische Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure nicht gerecht, da die für die Klopfestigkeit wertvollen ungesättigten Verbindungen zum grossen Teil vernichtet werden. Auch die speziell für ungesättigte Treibstoffe entwickelten neueren Methoden der schonenden Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, mit Chlorzink, mit Absorptionserden in der Gasphase u.a.m., die darauf abzielen, nur die gefährlichsten Harzbildner zu entfernen, befriedigen nicht restlos bzw. nur in Einzelfällen. Meist ist die Lagerbeständigkeit so raffinierter Treibstoffe nicht ausreichend: sie verfärben sich und bilden bei längerer Lagerung im Tank, wie sie bei der Verteilung der Treibstoffe unumgänglich ist, erneut störende Harze.

Einen entscheidenden Fortschritt stellt erst die Verwendung von Harzbildungsverhinderern, auch Guminhibitoren, Stabilisatoren oder Antioxydantien genannt, dar, die besonders in den U.S.A., dem Ursprungslande der Krackverfahren, aus der dort verstärkten Notwendigkeit heraus, entwickelt wurden. Sie finden bereits in großem Ausmaße Verwendung.

Auch in der übrigen Welt wird die Herstellung von Krackbenzinen fortschreiten. Die Verwendung von Harzbildungsverhinderern gibt dann dem Erzeuger die Möglichkeit, unnötige Raffinationsverluste zu vermeiden. Dabei wird die Oktanzahl erhöht und zugleich ihre Erhaltung bei der Lagerung gewährleistet. Die Harzbildungsverhinderer stellen somit ein wichtiges Hilfsmittel zur rationelleren Ausnutzung der Rohstoffe dar.

II. Die Ursache der Harzbildung und die Wirkungsweise der Harzbildungsverhinderer.

Als primäre Ursache der Harzbildung nimmt man die Oxydation ungesättigter Verbindungen zu Peroxyden an, die ihrerseits als Katalysatoren - ebenfalls oxydativ - Aldehyde, Ketone, Säuren und schliesslich Harz bilden. Peroxydgehalt und Säurezahl stehen in einem direkten Verhältnis zum Harzgehalt eines Benzins. Diese Erklärung steht in Übereinstimmung mit dem üblichen Verlauf der Harzbildung. Das frisch hergestellte Benzin enthält kein oder nur wenig ursprünglich vorhandenes Harz. Während der Lagerung erfolgt zunächst nur eine sehr geringe, kaum merkliche Sauerstoffaufnahme. Erst nach einer gewissen Lagerzeit (Induktionszeit), die bei den einzelnen Treibstoffen sehr verschieden ist, setzt als Folge der während der Induktionsperiode gebildeten autokatalytisch wirkenden Peroxyde nunmehr in verhältnismässig kurzen Zeiten eine sehr erhebliche Bildung **n e u e n** Harzes ein.

Das Prinzip der Harzbildungsverhinderung besteht nun in folgendem: Den Treibstoffen werden Stoffe von einer ganz bestimmten Bindungsfähigkeit für Sauerstoff zugesetzt. Diese sollen nur den (hochaktiven) Sauerstoff der vorhandenen Peroxyde binden und ~~unschädlich machen~~. Ihre Affinität zu Sauerstoff soll aber andererseits nicht so groß sein, daß sie darüber hinaus noch freien Luftsauerstoff aufnehmen. Um dies zu verhindern, dürfen auch bestimmte Konzentrationsgrenzen der Oxydationsverhinderer im Treibstoff nicht überschritten werden.

Grundsätzlich ist eine ganze Reihe chemischer Verbindungen zu dieser Inhibitorwirkung befähigt. Der Inhibitor muß aber außer

einer hochwirksamen Oxydationsverhinderung noch eine Reihe weiterer Vorbedingungen erfüllen, wie z.B. genügende Löslichkeit in den Treibstoffen, damit er auch bei Abkühlung sich nicht ausscheidet, Unlöslichkeit in Wasser, damit er durch Wasser nicht ausgewaschen wird, keine Verfärbung der Treibstoffe, Wirksamkeit in so geringen Mengen, daß der Zusatz den Abdampfrückstand nicht vermehrt und die Farbe nicht verschlechtert, keine Korrosionswirkung und letzten Endes Wirtschaftlichkeit seiner Verwendung. Durch diese Forderungen wird die Zahl der brauchbaren Inhibitoren sehr stark eingeschränkt.

III. Das Stabisol und sein Anwendungsbereich.

Unter dem Namen S t a b i s o l gelangt ein hoch wirksamer Harzbildungsverhinderer in den Handel, dessen Verwendung bei Krack- und Polymerbenzinen aller Art, Leichtölen der Kokereien und der Schwelprozesse sowie den meisten sonstigen ungesättigten Kohlenwasserstoffölen angezeigt ist.

Da die Harzbildung ein höchst undurchsichtiger und komplizierter Vorgang ist, der sich in einer meist längeren Induktionszeit schleichend und auch analytisch schwer erkennbar vorbereitet, um dann plötzlich akut zu werden, hat man versucht, die Lagerbeständigkeit der Treibstoffe durch Schnell-Teste im Voraus zu bestimmen. Von diesen Methoden hat sich der Druckoxydationstest allgemein eingeführt. Bei diesem Test erfolgt die Harzbildung nach dem gleichen Reaktionsprinzip wie im Tank, nämlich durch Oxydation mittels Sauerstoffs, lediglich - zur Verkürzung der Zeit von mehreren Monaten auf wenige Stunden - unter verschärften Bedingungen (höhere Temperatur und Sauerstoffdruck). Auch wird der Raffineur aus seiner Kenntnis des Herstellungsprozesses und aus seiner Erfahrung sowie aus sonstigen Testen die Lagerbeständigkeit seines Benzins und die Anwendbarkeit des Stabisols beurteilen können. Ein endgültiges Urteil vermögen alle diese Testmethoden angesichts der Verschiedenartigkeit der Treibstoffe jedoch nicht zu geben, entscheidend ist für jeden besonderen Fall letzten Endes nur der praktische Lagerungsversuch, bei dem Proben

in Blechkannen oder in alkalifrei gewaschenen, vor Licht geschützten Flaschen ohne bzw. mit verschiedenen Stabisolzusätzen miteinander verglichen werden. Es liegt in der Natur der Harzbildung, daß alle diese Eignungsprüfungen mit ganz frisch hergestellten Proben, die noch keine Peroxyde enthalten, die sichersten Ergebnisse liefern.

IV. Die praktische Anwendungsweise des Stabisols.

Bei den meisten Krackbenzinen, von der Art wie sie in Amerika jetzt in weitgehendem Masse mit Stabilisatoren versetzt werden, hat sich ein Zusatz von 20 bis 50 mg Stabisol pro Liter Benzin, in seltenen Fällen mehr, als ausreichend und günstig erwiesen, um eine für die normale Lager ungszeit genügende Stabilität des Benzins gegen Harzneubildung und Verfärbung zu erreichen. Grössere Mengen anzuwenden ist bei vielen Benzinen ungünstig, der optimale Zusatz muß jeweils durch Vorversuche festgestellt werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Herstellung und Behandlung von Benzoltreibstoffen.

Das

Stabisol in fester Form

ist ein graues Pulver, das in Alkoholen sehr leicht (und zwar in Methanol, Äthanol, Butanol usw. in steigendem Masse), in aromatischen Kohlenwasserstoffen weniger leicht und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen verhältnismässig schwer löslich ist. Daher empfiehlt es sich bei den meisten Treibstoffen, die Auflösung der verhältnismässig sehr kleinen Mengen Stabisol in den sehr grossen Mengen Benzin in der Weise vorzunehmen, daß zuvor ~~konzentrierte-Stamm-lösungen~~ in Alkoholen oder Benzol hergestellt und diese dem Treibstoff im Tank zugemischt werden. Die Stamm-lösungen sind jedesmal frisch herzustellen und vor Luft- und Lichtzutritt zu schützen, da das Stabisol - seiner Wirkungsweise gemäss- eine ziemlich empfindliche Substanz darstellt. Die Stamm-lösungen werden bei Alkoholen und Alkoholgemischen zweckmässig in einer Konzentration von 20 Gew.-% und bei Benzolen in einer solchen von 1 Gew.-% verwendet. Bezogen auf den Treibstoff ist die

Menge des zugesetzten Lösungsmittels ganz minimal und ohne jeden schädlichen Einfluß.

Wenn dem Benzin ohnehin Alkohol oder Benzol als Treibstoff-Komponenten beigemischt werden, wird man zweckmässig diese Stoffe, einzeln oder im Gemisch, zur Herstellung der Stammlösungen verwenden. Wo das Lösungsmittel eigens angeschafft wird, empfehlen wir Alkoholgemische zu verwenden, möglichst unter Verwendung von Butanol, weil dieses die Durchmischbarkeit und glatte Auflösung des Stabisols im Tank am sichersten gewährleistet. Bewährt ist folgendes Mischungsverhältnis:

20 Gew. Teile	Stabisol	pulverförmig
32 " "	"	Butanol
48 " "	"	Methanol.

Die Stabilis-Lösung ist eine konzentrierte Lösung des Stabilisators in einem organischen Lösungsmittel. Die dunkle Farbe stört bei den sehr kleinen Zusatzmengen nicht. Diese Stabilisollösung wird dem Treibstoff zweckmässig unmittelbar an der Erzeugungsstelle, z.B. vor dem Abpumpen des erzeugten Produktes in die Lagerstation zugegeben. Sie mischt sich leicht und vollständig mit dem Treibstoff, so daß besondere Maßnahmen nicht erforderlich sind. Die zuzugebende Menge richtet sich nach der Art des Treibstoffes. Sie beträgt 10 - 30 cc je 100 Liter Treibstoff. Die Verwendung dieser Stabilisollösung hat sich sehr gut für Motorenbenzol bewährt. Für mittlere und kleine Anlagen ist die Zugabe der Stabilisollösung zum Treibstoff der bequemste Weg.

Der Vorteil des Stabisolzusatzes liegt darin, daß die Raffination nur soweit getrieben zu werden braucht, daß den Anforderungen in Bezug auf Schwefelgehalt, Farbe und Abscheidung des ursprünglich vorhandenen Harzgehaltes genügt wird. Die erst bei der Lagerung verharzenden Inhaltsstoffe brauchen nicht abgeschieden zu werden, vielmehr wird die Lagerungsbeständigkeit allein durch das Stabisol bewirkt.

Dadurch läßt sich der Raffinationsverlust und der Raffinationsaufwand bedeutend vermindern. Zur Einhaltung der Toleranzen

000709

- 6 -

genügt eine sehr viel schonendere Raffination, z.B. durch Waschen mit Lauge, verdünnter Schwefelsäure und Behandlung mit Bleicherden, sofern nicht der eine oder andere Arbeitsgang sich erübrigt. Lediglich alkalische Reaktion ist peinlichst zu vermeiden. Die verlustreiche Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und die zur Abtrennung der dabei entstehenden höher siedenden Kondensationsprodukte notwendige Redestillation wird in den meisten Fällen wegfallen können. Es liegt in der ungeheuren Kompliziertheit der Erdölchemie und der grossen Verschiedenartigkeit im chemischen Charakter der Treibstoffe begründet, dass die speziellen Eigentümlichkeiten des Benzins in jedem einzelnen Fall bei der Anwendung des Stabisols berücksichtigt werden müssen. Wenn auch das Stabisol allgemein wirksam und anwendungsfähig ist, so ist doch aus dem Vorstehenden ersichtlich, dass die Erfahrungen des Raffineurs und seine Einfühlung in die komplizierten Vorgänge der Treibstoffverharzung - ebenso wie in den übrigen Zweigen seiner Industrie - auch hier nicht zu entbehren sind. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass die Erhaltung und Stabilisierung der ungesättigten Verbindungen im Treibstoff eine - vom Gesichtspunkt der rationellen Rohstoffausnutzung wie auch des Motorenwesens - absolut richtige Entwicklung darstellt, die sich unbedingt durchsetzen wird.