

R-65

I.G. FARBEINSTITUT FÜR AKTIVIERTE UND DABEST AROMATISCHE STOFFE/BERLIN

Technische Abteilung Nippau

Kurzbericht Nr. 342

Über

Am Verhalten des in Otto-Klebstoffen gelösten Wassers

bei tiefen Temperaturen

Abgeschlossen am 31. August 1942 Gr.

Bearbeiter: Dr. Seidel

Die vorliegende Ausarbeitung (I) enthält

7 Textblätter, 2 Bildblätter.

Verteiler:

- 1.) Obersting. Heidenreich, Wiesbaden,
- 2.) " " "
- 3.) Pl. Oberstabsing. Glücklich, Berlin,
- 4.) Dipl. Chem. Glück
- 5.) Dr. Thiel
- 6.) Obering. Penzig
- 7.) Dr. Seidel
- 8.) Dipl. Chem. Bauer
- 9.) " " Wilhelmi
- 10-15 Rechn. Prüfstand

27675

hier normiert auf die Orlitz-Kraftstoffe galten.

Ergebnisse bei tiefen Temperaturen:

- Ursprünglich seit Jahren von Ottokreuzen wird bei tiefen Temperaturen zwischen einer Verzögerung der gefrorenen Kraftstoffmenge beobachtet. Diese Verzögerung ist auf den Gehalt des Kraftstoffes an Wasser zurückzuführen, der sich zu den kalten Schmelzungen als Eis niederschlägt und die Ausbreitrate verlangsamt. Durch Zusatz von etwa 1% Äthylalkohol zum Ottokraftstoff wird dieses Phänomen wirksam begegnet werden.

Zweck der Versuche: Es ist beobachtet worden, dass Kraftstoffleitungen infolge Kühlungswirkung auch oberhalb des Kristallisierungspunktes des Kraftstoffen verstopft werden können. Es kommt hierfür das im Spuren im Kraftstoffen gelöste Wasser durch Niederschlägen in Form von Eis an engen Leitungsschichten als Ursache in Frage.

Es war nun von Interesse, den Verstopfungsvergang an Hand von verabredeten Daten (z.B. Durchflussgeschwindigkeit) etwas genauer zu verfolgen, den entsprechenden Verhalten verschiedener Kraftstoffsorten miteinander zu vergleichen und schließlich zu versuchen, diese Störung durch geeignete Zusätze zum Kraftstoff zu beseitigen.

Versuchseinrichtung: Zur Durchführung der Versuche war die Schaffung einer Apparatur notwendig, die unter Wahrung get definierter und konstant zu haltender Versuchbedingungen möglichst empfindlich auf den zu untersuchenden Vorgang der Verstopfung von Rohrleitungen bei grosser Kälte ansprach und für die einzelnen Durchflusstests keine allzu lange Zeit in Anspruch nahm. Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde die auf Blatt 1 schematisch dargestellte Versuchseinrichtung gestaltet.

Von einem hochgelegenen Vorratsbehälter fließt der Kraftstoff über ein mit Hilfe einer Schwimmerdüse konstant gehaltenes Niveau nach dem Steigrohr A, das zum Entfernen von Luftblasen dient und mit Marken für 1, 2, 3 cm versehen ist. Der Zufluss zum Steigrohr kann durch Schieber eines Zahnes unterbrochen werden, sodass dann nur aus dem Steigrohr Kraftstoff nachfließt, dessen Durchlaufgeschwindigkeit mit Hilfe von Eichmarken gestoppt werden kann. Der Verbindungsenschlauch vom Steigrohr zum Verbindungsrohr B ist aus bensinfestem Schlauch 0,8 mm Ø (Guttasyn oder Igelit). Durch Veränderung seiner Länge kann man verschiedene Fallhöhen einstellen. Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde eine Fallhöhe von 35 cm angewandt. Das aus Stahl gefertigte Kühlrohr ist durch Schlauchverbindungen mit wärmeisolierten zylindrischen Rohr B und C eingesetzt und taucht bis zu einem Anschluss des Kapillarkühlrohrs in das Kältebad ein. Das Kapillarrohr ist 100 cm lang und hat eine lichte Weite von 1 mm bei einer Wandstärke von 0,25 mm. Zur Messung der Austrittstemperatur dient ein Stotzpunktthermometer, das in den Rohr C eingeführt ist.

Versuchsdurchführung: Nach Einfüllen der Kühltröhre in das Kältebad, das eine Temperatur von -70°C besitzt, wurde mit dem Durchfluss des Benzins am der Fallbeulstelle beginnen. So, als auch Versuchsbegrenzung wurde die erste Mengeneinheit durchgeführt. Dabei wurde die Zeit für den Durchfluss von 2 von Benzin bestimmt. Gleichzeitig wurde die Temperatur im Kühlraum aufgehalten. Diese Werte wurden zu einem Abschnitt von je 5 Minuten wiederholt und die Versuche auf diese Zeitabteilung fortgesetzt, bis ein Wert erreicht der Kapillare einztrete.

Die untersuchten Kraftstoffe sind mit ihren Kenngrößen in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Tabellle 1: Kenngrößen der Kraftstoffe

Kraftstoffart	Brennstoff-Nr.	Siedekennzeichner und Fraktionsziffer	Dichte bei 20°C	H ₂ O-Gehalt im angelieferten Zustand Vol-%
E 4 (Leuna)	16 61	88+35	0,734	0,009
Brabag-Si	76 9a	108+45	0,735	0,013
ET 110	2460	116+37	0,763	0,009
CV2k	2521	115+36	0,770	0,016
Aut.-Grundöl	Durchschnitts-Nr. proben	116+60	0,727	0,035
Eichhäuslin	30 9	116+40	0,720	
R.M.-So.-Osnabrück	33 9c	106+46	0,762	

Versuchsergebnis: Die erste Meßung wurde mit Kraftstoff IG 31 durchgeführt. Das Ergebnis ist in Bild 1 dargestellt. Man erkennt daraus, dass schon von Anfang an eine Verringerung der Durchlaufmenge eingesetzt. Dies ist in den ersten Minuten vielleicht zum Teil auf die Zunahme der Zähigkeit des Kraftstoffs infolge der fort schreitenden Abkühlung, zum grössten Teil aber auf die Verengung der Querschnitte durch Eisbildung zurückzuführen. Nach einer Versuchsdauer von 1 Stunde betrug die Durchlaufmenge nur noch rund 4% gegenüber dem Anfang. Die Kapillare ist also so gut wie verstopft.

Die Austrittstemperatur erreicht erst nach etwa 1/2 Stunde einen konstanten Wert von -58°C . Dieser Beharrungszustand bleibt jedoch nur kurze Zeit bestehen, da infolge der starken Verringerung der Durchlaufgeschwindigkeit gegen Schluss des Versuches der aus der Kapillare austretende Kraftstoff längst Zeit findet sich wieder zu erwärmen, bevor er das Thermometer erreicht. Dieser Vorgang ruft ein langsames Ansteigen der Austrittstemperatur hervor.

Es war nun von Interesse, bei welcher Temperatur die Verstopfung durch Auftauen wieder behoben werden konnte. Deshalb wurde das Kühlbad langsam erwärmt. Es tropfte dabei gleichmäßig langsam weiter, bis bei 0° Badtemperatur schlagartig die ursprüngliche hohe Durchlaufgeschwindigkeit wieder einzestießt. Damit ist bewiesen, dass es sich bei der Verstopfung um Abscheidung von Eis handelt, das bei 0° schmilzt.

Ein ähnliches Verstopfungsverhalten zeigen die übrigen Kraftstoffe, wie aus Bild 2 hervorgeht. Der Charakter der von den einzelnen Kraftstoffen erhaltenen Kurven ist ziemlich stark verschieden. Wie weit die hier erhaltenen Unterschiede tatsächlich auf die Zusammensetzung des Kraftstoffs zurückzuführen sind und welche Rolle dabei die Streuung spielt, wurde nicht untersucht. Man darf jedoch vor vornherein eine gute Wiederholbarkeit der Ergebnisse nicht erwarten; denn die Durchflussgeschwindigkeit ist einerseits proportional der Länge der Kapillare, andererseits aber ungekennert proportional der 4. Potenz des Kapillarenradius. Wenn sich

man durch feste Ablagerungen das eine Mal ein langer flacher, das andere Mal ein kurzer dicker Bulst bildet, so wirkt sich das naturgemäß in völlig unübersehbarer und stark vom Zufall abhängiger Weise auf den Verdampfungsvorgang aus.

Die Versuchsanordnung Bl-Be-Messung 10 90 werden abweichend bei -60°C Dultempiratur vorgenommen, da der Kristallisationspunkt bei -50° liegt und ein stetiger Einfluss von Kristalleinscheidung ausgeschlossen werden sollte. Will man eine Abhängigkeit der Kraftstoffe hinsichtlich ihrer Vereisungswirkung aufstellen, so müsste man 10 90, 10 90, 3725 als alle zu stärksten gefürchteten bezeichnen.

Der Vierpunkt ist nun die Frage, ob die Vereisungsgefahr von Kraftstoffen durch Zusatz von Alkohol verhindert oder ganz beseitigt werden kann. Hierzu wurden versetzt die im Parallelschmelzgefäß mit Zusatz von absolutem Äthylalkohol untersucht. Da Alkohol auch die Aufnahmefähigkeit von Wasser zunimmt, wurde in den meisten Fällen nach dem Alkoholzusatz durch Schütteln mit allgemein für zur Kältebenden Trituration vorgefügtem Wasser den Kraftstoffen die erwartete hohe Feuchtigkeit verliehen.

Bei Vergleich von Versuch I mit II sieht man, dass in diesem Falle schon der Zusatz von 0,1% absol. Alkohols genügt, um den Kraftstoff bei einer Abkühlung bis auf -70°C vereisungsfest zu machen und bei einer Abkühlung bis auf -40°C sein Vereisungsverhalten wesentlich zu verbessern. 1% Alkoholzusatz macht den Kraftstoff offenbar völlig vereisungssicher bis zu einer Abkühlung auf etwa -50°C in einem Kältebad von -70°C (siehe Versuche 5, 16, 11, 6), solange wenn der Kraftstoff Gelegenheit hat, sich nach dem Alkoholzusatz bei Zimmertemperatur wieder mit Wasser zu sättigen. Dagegen reicht ein Zusatz von 0,5% Alkohol noch nicht sicher aus (siehe Versuche 10, 15).

Tabelle 2: Veränderung der Verarbeitungsfestigkeit von Kraftstoffen durch Zusatz von alkoholischen Alkohol.

Kraftstoff	Versuch Nr.	Alkohol- Zusatz Vol-%	Temperatur Anstritt °C	Versuchs- zeit min		Durchflussergebnis bei Versuchs- ende Kraftstoff mit unbehandelten Geschütteln
				3040	3040	
10	9	0	-30	-22 bis -27 [†]	30	50
	9	0,1	-50	-20 [†]	30	100
	9	0,2	-50	-30 bis -35 [†]	30	2
	9	0,5	-50	-27 [†]	30	100
9c	12	0	-60	-40 bis -47	25	0
	13	0	-60	-37 bis -45	30	0
	14	0	-60	-40 bis -50	5	0
	15	0,5	-60	-38	30	100
9c	15	1,0	-60	-39	40	100
	82	0	-70	-45 bis -56	40	25 ++
	81	0	-70	-42 bis -57	35	11
	9	0,1	-70	-40 [†]	40	80
	9	0,2	-70	-42 bis -53 [†]	30	25
	10	0,5	-70	-46 bis -59	30	35 +++
	11	1,0	-70	-44	40	100 ++++
	9	1,0	-70	-50 bis -52	40	100

* Sintanchtiere des Kühlrohrchens etwas geringer, daher etwas höhere Austrittstemperatur.

++ 0,009% H₂O vor Durchlaufen
0,005% H₂O nach Durchlaufen

+++ 0,010% H₂O vor Durchlaufen
0,005% H₂O nach Durchlaufen

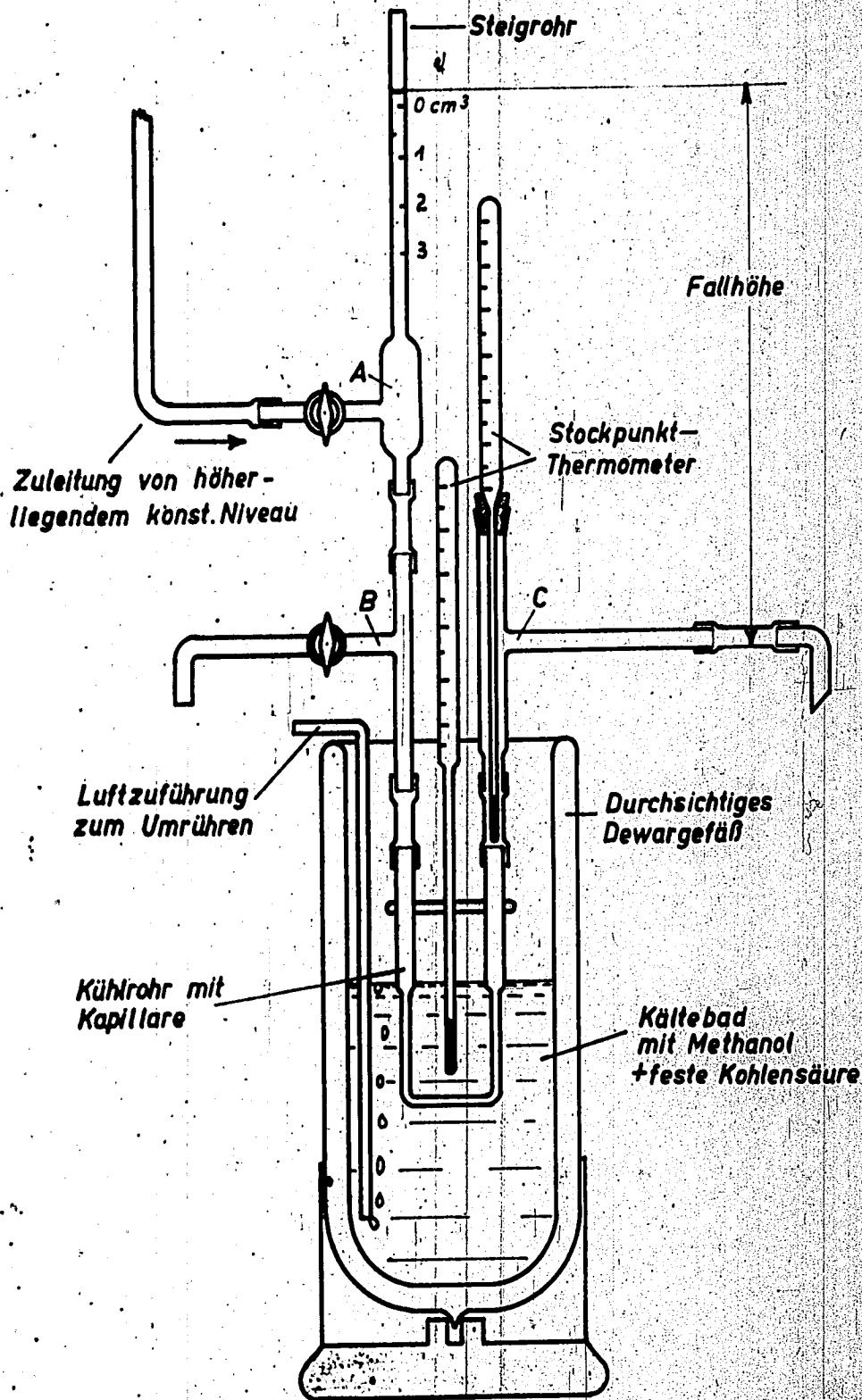
++ 0,015% H₂O vor Durchlaufen
0,012% H₂O nach Durchlaufen

Damit ist gezeigt, dass die Vereisungsgefahr von Kraftstoffen durch Zusatz von absolutem Alkohol von Seiten des Kraftstoffes völlig beseitigt werden kann, da die hier gewählten Versuchsbedingungen besonders scherf sind und da in der Praxis niemals Bedingungen vorliegen werden, die das Auftreten von Verstopfungen in gleicher Weise begünstigen, wie z.B. die Abkühlung des Kraftstoffes von +25° bis -50° an der engsten Stelle der Leitung. Mischungen von Benzin mit geringen Alkoholmengen können auch durch geringe Wassermengen zum Zerfall gebracht werden; andererseits ist aber die Lösungsgeschwindigkeit für Wasser bei diesen Gemischen gering, sodass, wie auch die Versuche zeigen, nach Schütteln mit Wasser die Schutzwirkung des Alkohols bestehen bleibt.

Die Wirkung des Alkoholzusatzes muss man sich so vorstellen, dass das beim Abkühlen und Unterkreiten des Trübungspunktes sich in Spuren ausscheidende Wasser-Alkohol-Gemisch noch flüssig und emulgiert bleibt. In Übereinstimmung damit wurde gefunden, dass die mittels Alkohol vereisungsfest gewählten Kraftstoffe einen trüben Ablauf zeigten, während der Ablauf der Vereisung zeigenden Kraftstoffe klar war.

Ges. Dr. Seidel

Gerät zum Ausfrieren des in Kraftstoff gelösten Wassers



27632

Durchflußmenge und Austrittstemperatur in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

