

Über die Herabsetzung der Klopfintensität des Kogasin I bei der Lagerung als Folge der Peroxybildung und über die Wirkung von Inhibitorsalzen.

(Bericht von Herrn Dr. Koch vom 12. Februar 1937)

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 dem Institut aus der Holtener Anlage etwa 350 Liter Kogasin überlassen, das nach dem Entkaren auf Fahrbenzin (Siedepunkt ca. 190°) verarbeitet wurde. Die Oktanzahl dieses frischen Produktes wurde damals nicht ermittelt. Eine vorher untersuchte Kogasin I mit ähnlichem Siedeverlauf, Siedepunkt und Olefingehalt ergab nach der O F R & Motormethode die Oktanzahl 47, so dass also die Oktanzahl des frischen Fahrbensins ebenfalls ca. 49 - 45 betragen haben wird. Das Fahrbenzin wurde in einem gut verschlossenen 200 Liter-Fass von Mai 1935 bis Juli 1936 gelagert; Anfang Juli 1936, also nach mehr als einem Jahr, ergab eine Bestimmung bei der Erdöl-Raffinerie Salzbirgen (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 von Peroxyden in Zusammenhang steht. Der Peroxydgehalt des von Mai 1935 bis Juli 1936 gelagerten Fahrbensins wurde nach der Rhodanid-Methode von Iale und Wilson bestimmt. Die Peroxydsahl betrug 43,5, d.h. in 1000 Litern des Bensins waren 43,5 Gramm-äquivalent aktiver Sauerstoff enthalten. Im Verlauf der weiteren Lagerung wurde ein anhaltendes Ansteigen der Peroxydsahl beobachtet. So betrug sie z.B. am 11.12.1936 schon 87. Es wurde festgestellt, dass die Art der Lagerung offenbar von erheblichem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Peroxydbildung ist, so dass nur unter genau gleichen Bedingungen

aufbewahrte Benzinsproben einen Vergleich gestatten. Für eine seit 1934 in einer farblosen, mit Korkstopfen verschlossenen Glasflasche aufbewahrte Kogasinprobe wurde eine Peroxydsahl von 187 gefunden, bei anderen Kogasinfraktionen ergaben sich noch höhere Peroxydsahlen bis zu 250.

Im Gegensatz zu den bei natürlichen Benzinen beobachteten Verhältnissen tritt beim Kogasin trotz der unter Umständen sehr erheblichen Peroxydbildung keine Bildung harzartiger Stoffe auf. Für die schon erwähnte seit 1934 aufbewahrte Kogasinprobe mit einer Peroxydsahl von 187 wurde ein Abdampfrückstand von 4,3 mg je 100 ccm gefunden, für das seit Mai 1935 in Fässen gelagerte Fahrbenzin mit einer Peroxydsahl von 87 eine Harzsahl von 3 mg je 100 ccm. Eine besondere Massnahme zur Verhütung einer Harzbildung ist also offenbar beim Kogasin nicht erforderlich, jedoch bedingt die ungünstige Wirkung der Peroxydbildung auf die Klopffestigkeit den Zusatz von Antioxydationsmitteln.

Insoweit wurde geprüft, ob schon vorhandene Peroxyde aus dem Kogasin auf einfache Weise wieder entfernt werden können und damit die ursprüngliche Oktanzahl wieder erhalten wird. In Anlehnung an von Yale und Wilson beschriebene Versuche wurden peroxydreiche Proben mit verschiedenen Lösungen gewaschen, z.B. mit alkalischer Formaldehyd- bzw. Pyrogallollösung, 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 durch Behandeln mit Eisenpulver und verd. Schwefelsäure, neutraler bzw. saurer Ferrosulfatlösung oder alkalischer Ferrohdroxydsuspension erzielt werden. Der Peroxydgehalt konnte auf diese Weise soweit erniedrigt werden, dass die Peroxydsahl von etwa 88 auf unter 1 sank.

Durch die motorische Untersuchung wurde anschliessend festgestellt, dass durch die Entfernung der Peroxyde die Oktanzahl erheblich verbessert wird. Für das Peroxydreiche Fahrbenzin (Peroxydsahl etwa 90) ergab sich die Oktanzahl (Motor-Methode) 14, nach Entfernen der Hauptmenge der Peroxyd bis auf eine Peroxydsahl von 1,9 wurde eine Oktanzahl von 26,5 erhalten.

Es wurde in diesem Zusammenhang untersucht, ob sich bereits verhältnismässig geringe Peroxydgehalte motorisch auswirken. Ein praktisch peroxydfreies Fahrbenzin (Peroxydzahl 0,26) wurde mit 2 Vol % eines peroxydreichen Kogasins (Peroxydzahl 187) versetzt. Das Gemisch hatte die Peroxydzahl 3,7. Die motorische Prüfung ergab folgende Werte.

Probe	Peroxydzahl	Oktanzahl
Fahrbenzin	0,26	45,5
Fahrbenzin + 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 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 Raaxel entnommen und im Institut durch Waschen mit Lauge von Säuren befreit. Das frische Produkt mit einem Olefingehalt von 42% hatte eine Peroxydzahl von 0,6 und zeigte bei der motorischen Prüfung im G.P.R.-Motor nach der Research-Methode die Oktanzahl 48,5. Gleiches wurde für dieselbe Probe nach Mischung von 10 Vol % Athanol und 2 Vol % Methanol die Research-Oktanahl 63 gefunden.

Phenole als Inhibitoren.

Zur Durchführung des Lagerungsversuches wurden jeweils 2,5 Liter Kraftstoff in 3 Liter fassenden braunen Glasflaschen stehen gelassen, die Flaschen waren mit gut gedichteten Korkstopfen verschlossen, in die 5 cm lange Glaskapillaren von etwa 0,3 mm l.W. eingesetzt waren. Als Antioxydationsmittel kamen α -Naphthol, Hydrochinon und Pyrogallol in Mengen von 0,0015 % (entsprechend 0,026 g je 2,5 Liter) zur Anwendung. Ausser dem Kogasin selbst wurde die Mischung mit 10 % Athanol und 2 % Methanol ohne Inhibitor und mit

10128

0,0015 % Pyrogallol gelagert. Die Flaschen wurden in einem ziemlich dunklen und kühlen Kellerraum aufgestellt.

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

Tafel 1.

Die aufgeführten Research-Oktanzahlen wurden von der Erdöl-Raffinerie Salzburg (Braug) in ihrem C. F. R.-Motor ermittelt, die in der letzten Spalte enthaltenen Motor-Oktanzahlen sind mit dem I.C.-Klopffprüfgerät des Instituts bestimmt worden. Aus der Übersicht ist zu entnehmen, dass das 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 eine Abnahme der Oktanzahl um 6 Einheiten bedingt, dürfte die vorliegende Probe ebenfalls schon eine ähnliche verschlechterte Oktanzahl aufweisen. Durch die motorische Untersuchung ist belegt, dass nach etwa 4 Monaten die Oktanzahl um 12,5 Einheiten, nämlich von 48,5 auf 36 gefallen ist, während die Peroxydzahl inzwischen auf 21,6 angestiegen ist. Die nach 6 Monaten, am 26.1.1937 vorgenommene motorische Prüfung ist nicht ohne weiteres mit den früheren zu vergleichen, da sie nach der Motor-Methode erfolgte. Sie ergibt jedoch sonst das gleiche Bild. Die mit Antioxydationsmitteln versetzten Proben haben nach 1/2 Jahr noch keinerlei Verschlechterung hinsichtlich der Klopfestigkeit erfahren. Entsprechend ist auch in allen Fällen der Gehalt an Peroxyd noch praktisch gleich mall. Auch die Zumischung von Alkohol allein hat unter den gewählten Versuchsbedingungen die Bildung von Peroxyd und damit eine Herabsetzung der Oktanzahl verhindert. Aus anderen Versuchen, bei denen die Einwirkung des Luftsauerstoffs kräftiger war (Luft und Licht), geht jedoch hervor, dass ein Alkoholsatz die Sauerstoffaufnahme weniger Tage verhindert als die anderen Inhibitoren.

1937

Tafel 1.

128

Einatz von Kocasin

untersucht am

		1936				1937	
		23.7.	2.9.	12.10.	14.11.	12.1.	26.1.
Kein Einatz	P.S.	0,6	5,3	12,4	21,6	32,0	31,4
	Share	0,03	-	-	0,82	1,04	1,08
	O.S.	R 48,5	-	-	R 36	-	R 35,9
0,0015 % Pyro- gallol	P.S.	0,6	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2
	Share	0,03	-	-	0,67	0,76	0,65
	O.S.	R 48,5	-	-	R 52	-	R 46,6
0,0015 % Hydro- chinon	P.S.	0,6	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2
	Share	0,03	-	-	0,42	0,42	0,43
	O.S.	R 48,5	-	-	R 52,5	-	R 46,3
0,0015 % - Naphthal	P.S.	0,6	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2
	Share	0,03	-	-	0,24	0,46	0,45
	O.S.	R 48,5	-	-	R 52	-	R 46,3
10 % Ethanol 2 % Methanol	P.S.	0,6	0,1	0,2	0,2	0,4	0,3
	Share	0,03	-	-	0,33	0,45	0,45
	O.S.	R 63	-	-	R 64	-	R 55
10 % Ethanol 2 % Methanol 0,0015 % Pyrogallol	P.S.	0,6	0,0	0,1	0,1	0,3	0,2
	Share	0,03	-	-	0,41	0,81	0,70
	O.S.	R 63	-	-	R 64,5	-	R 55,7

- P.S. = Peroxyzahl
- Share = $\frac{R}{50}$ KOH je 100 cem Benzol
- O.S. = Oktanahl
- R = Research-Methode
- M = Meter-Methode

Versuchsversuche des Kocasin mit und
ohne Inhibitoren.

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

Holsteerdestillat als Inhibitor.

Außer den genannten drei reinen aromatischen Oxydverbindungen wurde in Hinblick auf die Anwendung im Grossen ein Holsteerdestillat als Inhibitor gegen die Peroxybildung untersucht. Der Lagerungsversuch wurde in derselben Weise wie vorher beschrieben vorgenommen. Die Kogasinprobe entstammt der Anlage der Ruhrbanzin A.G., in Oberhausen-Holten. Das am 27.9.1936 gelieferte Produkt wurde entsäuert und beansucht am 12.10. die Peroxyzahl 1,4. Am 9.10.36 wurden je 2,5 Liter folgender Proben angesetzt:

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

Nach einer Lagerungszeit von 3 1/2 Monaten wurden die Oktanzahlen der Kraftstoffproben ermittelt. Die nicht geschützte Probe hatte eine um 14 Einheiten niedrigere Oktanzahl als die mit Holsteerdestillat versetzte Probe. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkohol ist auch ohne Inhibitor noch keine Verschlechterung der Oktanzahl erkennbar. Die nachstehende Übersicht (Tafel 2) gibt die schlemmässigen Ergebnisse des Versuchs 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

10096

130

Zusatz zum Kogasin		untersucht am		
		9.10.36	4.1.37	28.1.37
Kein Zusatz	P.Z.	1,4	14,5	18,6
	O.Z.	41,5	-	27,5
0,025 % Holz- teerdestillat	P.Z.	1,4	0,1	0,2
	O.Z.	48,5	-	48,5
10 % Vol Äthanol	P.Z.	1,4	0,2	0,2
	O.Z.	48,5	-	48,5
10 Vol % Äthanol 0,025 % Holzteer- destillat	P.Z.	1,4	0,1	0,2
	O.Z.	48,5	-	48,5

P.Z. = Peroxydsahl

O.Z. = Oktanzahl Motor-Methode.

Lagerung des Kogasins mit Holzteerdestillat
als Inhibitor.

Probe nach gleicher Lagerungszeit der Peroxydgehalt um ein Mehrfaches höher lag als bei derselben Probe ohne Bleisusatz. Es hat also den Anschein, als ob die Anwesenheit von Bleitetraäthyl die Bindung des Sauerstoffs in Form von Peroxyden begünstigt.

Es wurde festgestellt, dass das Bleiäthyl (0,5 ccn/Ltr.) in Gegenwart von 0,0015 % Hydrochinon seine volle Wirksamkeit während einer Lagerung von rund 3 Monaten beibehält. Der Lagerungsversuch wurde bereits in der 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 Oktanzahlen ermittelt. Gleichzeitig wurden frisch mit derselben Menge Bleiäthyl versetzte Proben motorisch untersucht. Die Ergebnisse des Versuchs bringt die nachstehende Übersicht.

Tafel 3.

Nr. Untersucher Kraftstoff
(alle Proben mit 0,0015 %
Hydrochinon)

131

Oktanzahlen am
4.2.37
Motor-Methode

Kogasin I		
1		40,5
2	Kogasin I 90 Vol Alkohol 10 Vol	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 Vol am 14.12.36 mit 0,5 ccm/Liter Pb versetzt	69,3
6	Kogasin I 90 Vol Alkohol 10 Vol am 4.2.37 mit 0,5 ccm/Liter Pb versetzt	69,3

Zusammenfassung.

Aus dem vorliegenden Bericht geht hervor, dass beim Kogasin I die Bindung des Luftsauerstoffs in Form von Peroxyden sehr leicht eintritt und damit die Oktanzahl stark herabgesetzt wird. Es ist deshalb nötig, die Peroxydbildung bei der Lagerung durch Zugabe von Antioxydationsmitteln zu verhindern. Es wurde festgestellt, dass nach Zusatz von 0,0015 % α -Naphthol, Hydrochinon oder Pyrogallol mindestens innerhalb eines halben Jahres keinerlei Verschlechterung der Klopfestigkeit des Kogasins eintritt. Über die Wirkung von Holsteerdessillat kann bis heute gesagt werden, dass ein Zusatz von 0,025 % das Kogasin mindestens für 3 1/2 Monate unverändert lagerungsfähig macht. Durch sofortiges Zuziehen von Treibstoffalkohol vor der Lagerung wird die Gefahr einer Peroxydbildung bereits ziemlich weitgehend unterdrückt, jedoch gewährleistet der Alkohol allein keine unbedingte Lagerbeständigkeit über mehr als ein halbes Jahr. Nach den bisherigen Versuchen behält

eine Mischung aus Kogasin, Alkohol und Bleitetraäthyl, stabilisiert mit Hydrochinon, die anfängliche Klebfestigkeit zwei Monate. Wie lange dieser Anfangswert noch auf der gleichen Höhe bleiben wird, darüber können wir erst nach Ablauf der nötigen Zeit berichten.

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

Die Verwendung von Holzsteerdestillaten zur Verhinderung der Harzbildung in Motortreibmitteln ist der Universal Oil Products Company durch Patente geschützt (z.B. A.P. 1 809 835 vom 18.12.1931, A.P. 1 809836 vom 11.3.1932, F.P. 746 562 vom 29.11.1932). Ob ein Schutzrecht auch für Deutschland besteht, könnte bis jetzt nicht festgestellt werden. Es wäre wünschenswert, wenn darüber Unterlagen beschafft würden.