

Nur zum Dienstgebrauch im Ge-
schäftsbereich des Empfängers

004060

Deutsche Kraftfahrtforschung

im Auftrage des

Reichs- und Preußischen Verkehrsministeriums

TECHNISCHER FORSCHUNGSBERICHT

Zwischenbericht Nr. 9

über

Lagerfähigkeit von Leichtkraftstoffen

Verfaßt beim

Institut für Brennstoffen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin
Prof. Dr. Heinze

Zur Beachtung!

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstgebrauch des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb des Dienstgebrauchs nur zu Persönlichkeiten ausgehändigt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für ihre Arbeiten zu ziehen vermögen. Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise) sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstgebrauchs des Empfängers ist ausgeschlossen. Der Bericht ist unter Vermeidung zu halten.

Nur zum Dienstgebrauch im Ge-
schäftsbereich des Empfängers

4060A

Deutsche Kraftfahrtforschung

Im Auftrage des

Reichs- und Preußischen Verkehrsministeriums

TECHNISCHER FORSCHUNGSBERICHT

Zwischenbericht Nr. 9

über

Lagerfähigkeit von Leichtkraftstoffen

Verfaßt beim

Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin
Prof. Dr. Heinze

Zur Beachtung!

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstgebrauch des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb des Dienstgebrauchs nur an Persönlichkeiten ausgeteilt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für ihre Arbeiten zu ziehen vermögen. Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise) sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstgebrauchs des Empfängers ist ausgeschlossen. Der Bericht ist unter Verschluss zu halten.

Die bisherigen Kenntnisse über die Lagerbeständigkeit
und Mischbarkeit von Mineralölen mittlerer Siedegrenzen

Während die Lagerbeständigkeit von Leichtkraftstoffen und ihren Gemischen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen der letzten Jahrzehnte war ¹⁾, ist über die Lagerfähigkeit der Mineralöledestillate mittlerer Siedegrenzen nur wenig bekannt geworden. Die große Lagerbeständigkeit der oberhalb der Benzinsiedegrenzen übergehenden Destillate der Erdöle verleitete zu der Ansicht, daß Harz- und Asphaltausscheidungen ganz allgemein nur bei den niedrig siedenden Inhaltstoffen der Leichtkraftstoffe zu befürchten seien. Die Frage der Lagerbeständigkeit der Dieselmotorkraftstoffe und Heizöle gewann erst in den letzten Jahren mit der Herstellung größerer Mengen von Tief- und Hochtemperaturteer- sowie von Hydrier- und Synthesölen Bedeutung. Denn wegen der sehr verschiedenen Zusammensetzung der aus verschiedenen Rohstoffen und nach verschiedenen Verfahren hergestellten Öle treten in Mischungen von Ölen verschiedener Herkunft mehr oder weniger starke Ausscheidungen auf. Manche nicht genügend raffinierten Teeröle zeigen sogar, ohne mit anderen Ölen gemischt zu sein, asphaltartige Niederschläge beim Lagern. Solche Ausscheidungen wirken sowohl im Ölfeuerungs- als auch in Dieselmotorbetrieb äußerst störend, weil sie zu Verstopfungen in den Brennstoff-Leitungen und -Filtern und zu Verkokungen an den Einspritzdüsen und im Zylinder Veranlassung geben. Zur Vermeidung von Ausscheidungen erscheint es deshalb unerlässlich, eine Arbeitsweise zur Vorausbestimmung der Lagerfähigkeit von Dieselmotorkraftstoffen und Heizölen auszuarbeiten.

Über erste Arbeiten zur Entwicklung einer solchen Arbeitsweise wurde kürzlich von R. Heinsie und M. Mardier berichtet. Übereinstimmend mit der allgemein gültigen Meinung wurde festgestellt, daß die durch Synthese und Hydrierung sowie die aus Erdölen gewonnenen Öle mittlerer Siedegrenzen eine praktisch ungetragene Lagerfähigkeit besitzen, daß aber in längeren Lagerzeiten auch bei ihnen geringe Eigenschaftsänderungen zu verzeichnen sind. Dasselbe gilt für Dieselmotorkraftstoffe aus Braunkohlen- und Steinkohlenteer, sofern sie einer genügenden Raffination, wie sie bei Kraftstoffen des Handels stets vorgenommen wird, unterzogen wurden.

Ein unerwartetes Verhalten zeigten dagegen Gemische aus Kraftstoffen verschiedener Herkunft. Manche für sich lagerbeständigen Kraftstoffe wiesen im Gemisch miteinander starke Ausscheidungen auf, obwohl ihr Gehalt an mit Normalbenzin ausfällbarem Asphalt nur einen sehr geringen Wert besaß. Die Ausscheidungen entstanden besonders in Gemischen von Teerölen mit stark paraffinischen Kraftstoffen, z.B. mit Kogasin II, dem nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren gewonnenen Dieselmotorkraftstoff. Offenbar bewirken Zusätze paraffinischer Dieselmotorkraftstoffe in ähnlicher Weise wie Normalbenzin die Ausscheidung der in den Kraftstoffen enthaltenen asphaltartigen Stoffe. Trotzdem ist es nicht möglich, den mit Normalbenzin ausfällbaren Anteil von Kraftstoffen als Maß für die Lagerbeständigkeit zu verwenden; denn der mit Normalbenzin ausfällbare Anteil erwies sich nur bei Kraftstoffen einheitlicher Herkunft der Lagerfähigkeit proportional. In

2 09400

Kraftstoffgemischen traten dagegen in vielen Fällen wesentlich größere Ausscheidungen auf, als der in den Einzelkraftstoffen gemessene Gehalt an Normalbenzin-Unlöslichem erwarten ließ. Gerade wegen der gelegentlich entstehenden starken Ausscheidungen in Kraftstoffgemischen ist aber die Vorausbestimmung der Lagerfähigkeit der Gemische besonders wichtig; denn beim Tanken an verschiedenen Tankstellen ist die Entstehung von Gemischen aus Kraftstoffen verschiedener Herkunft kaum vermeidlich.

Es ergibt sich deshalb die Notwendigkeit, nach einem neuen Maßstab für die Vorausbestimmung der Lagerbeständigkeit von Dieselmotorkraftstoffen und Heizölen zu suchen.

Entwicklung einer Arbeitsweise zur Vorausbestimmung der Lagerfähigkeit und Mischbarkeit von Mineralölen mittlerer Siedegrenzen

1. Die theoretischen Grundlagen der Arbeitsweise

Die bisher gefundenen Messergebnisse beim Lagern von Kraftstoffen und Kraftstoffgemischen erfahren eine einfachere Erklärung, wenn man eine klare Unterscheidung zwischen der Lagerfähigkeit und der Mischbarkeit der Kraftstoffe trifft.

Die durch die in bestimmten Zeiten gebildeten Ausscheidungen gegebene Lagerfähigkeit läßt sich mit hinreichender Genauigkeit aus dem Gehalt an Normalbenzin-Unlöslichem voraussagen. Aber auch die Lagerfähigkeit von Kraftstoffgemischen kann man in dieser Weise weitgehend angehenheit bestimmen, vorausgesetzt, daß der im Normalbenzin unlösliche Anteil des Kraftstoffgemisches und nicht derjenige der Gemischteilnehmer gemessen wird. Da sich aber bei den früheren Untersuchungen ergab, daß manche Kraftstoffgemische, z. B. Gemische mit Kraftstoffen aus der Druckwärmespaltung, trotz einer nur geringen, durch Normalbenzinfällung erhaltenen Gesamtverschmutzung erhebliche Ausscheidungen beim Lagern aufweisen können, erscheint es in jedem Falle besser, statt der Gesamtverschmutzung die Mischbarkeit der Kraftstoffe zur Prüfung ihrer Beständigkeit heranzuziehen.

Die Mischbarkeit von Kraftstoffen wird im Gegensatz zur Lagerfähigkeit durch die Ausscheidungen angegeben, die während des Lagerens in Gemisch mit irgend einem beliebigen Kraftstoff anderer Herkunft gebildet werden. Sie ist also von der Art des zugegebenen Kraftstoffes und den gewählten Mischungsverhältnissen abhängig. Die Vorausbestimmung der Mischbarkeit erscheint darum wesentlich schwieriger als die der Lagerfähigkeit. Aber unter dem Gesichtspunkt, daß die Handelsdieselmotorkraftstoffe, gleich welcher Herkunft, stets eine solche Vorbehandlung erfahren, daß sie in jedem Falle als völlig lagerbeständig angesprochen werden können, besteht kein Zweifel, daß die Bildung von Niederschlägen in Dieselmotorkraftstoffen in erster Linie auf die ungenügende Mischbarkeit der Kraftstoffe unterschiedlicher Herkunft zurückzuführen ist.

In praktischem Fahrbetrieb ist, wie bereits erwähnt, die Bildung von Kraftstoffgemischen unvermeidlich; denn die Tankstellen können unwillkürlich Kraftstoffe jeder Herkunft führen; beim Auf-

füllen der Kraftstofftanks werden also häufig Mischungen aus Kraftstoffen verschiedener Herstellungsweise entstehen. An die im Handel befindlichen Kraftstoffe muß demnach die Forderung gestellt werden, daß sie unabhängig von ihrer Herkunft in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind, ohne beim Lagern Abscheidungen zu bilden.

Nach den vorstehenden Ausführungen muß also der Mischbarkeit der Dieselkraftstoffe eine wesentlich höhere Bedeutung als der eigentlichen Lagerbeständigkeit, die durch die Bestimmung der Mischbarkeit stets miterfaßt wird, zugebilligt werden; denn ein die Forderung der Mischbarkeit erfüllender Kraftstoff ist stets auch als lagerbeständig anzusprechen.

Zur Prüfung der Mischbarkeit benötigt aber der Kraftstoffhersteller eine Kurzmethode, die ihn in den Stand setzt, bereits bei der Herstellung die Mischbarkeit der Kraftstoffe vorauszubestimmen. Denn ohne Kenntnis einer Kurzmethode ist es zu einer gewissenhaften und sorgfältigen Prüfung der Mischbarkeit notwendig, den zu untersuchenden Kraftstoff in verschiedenen Verhältnissen mit allen übrigen auf dem Markt befindlichen Kraftstoffen zu mischen und die in den Gemischen entstehenden Abscheidungen nach bestimmten Zeiträumen zu messen. Ein solches Verfahren ist aber viel zu langwierig und umständlich, um praktische Anwendung finden zu können.

Eine wesentliche Vereinfachung der Mischbarkeitsuntersuchung läßt sich dadurch erzielen, daß man den zu prüfenden Kraftstoff nur mit demjenigen Kraftstoff mischt, mit dem von vornherein die größten Niederschlagsmengen zu erwarten sind. Da bei allen Kraftstoffen, wie auch bei den bereits angeführten früheren Untersuchungen festgestellt wurde, die stärksten Abscheidungen stets im Gemisch mit dem nahezu rein paraffinischen Kogasindieseldieselkraftstoff entstehen, verwendet man zur Mischbarkeitsuntersuchung am besten gerade diesen Kraftstoff. Das Mischungsverhältnis zwischen dem zu untersuchenden Kraftstoff und Kogasin II ist dabei so zu wählen, daß die etwaige Bildung von Abscheidungen möglichst begünstigt wird. Voraussetzung für die praktische Verwendbarkeit einer solchen Methode ist jedoch, daß die in kurzer Zeit, etwa in 24 Stunden, ausfallenden Asphaltmengen den in längeren Lagerzeiten auftretenden wenigstens ungefähr proportional sind.

2. Die praktisch durchgeführten Lager- und Misch-Versuche

Um das Verhalten von Mineralöldestillaten mittlerer Siedegrenzen für sich und in Gemischen beim Lagern kennen zu lernen und um die Brauchbarkeit des vorstehend gemachten Vorschlages zur Bestimmung der Mischbarkeit und Lagerfähigkeit zu ermitteln, wurden die folgenden Öle sowohl für sich als auch in verschiedenen Verhältnissen mit Kogasin II gemischt längere Zeit gelagert:

1. Braunkohlen-Dieseldieselkraftstoff R (aus Rolleofen-Teer)
2. Braunkohlen-Dieseldieselkraftstoff S (unter Verwendung des Spritzverfahrens aus Rolleofenteer)
3. Braunkohlen-Dieseldieselkraftstoff G (Spalterzeugnis aus Geissenofenteer)

4. Braunkohlen-Paraffinöl (unter Verwendung des Spritverfahrens aus Rolleofen-Teer)
5. Steinkohlenheizöl (aus Schmelzteer nach dem Verfahren der Brennstofftechnik, Essen)
6. Steinkohlen-Heizöl (aus Schmelzteer nach dem Krupp-Verfahren)
7. Kogasin II (von 180° - 320° siedender Fischer-Tropsch-Kraftstoff).

Erdöldestillate wurden in die Untersuchung nicht mit einbezogen, weil Erdöldestillate im Gemisch mit Kogasin II keine Ausscheidungen bilden und dementsprechend als völlig lagerbeständig und nichtbar anzusprechen sind.

Die wichtigsten analytischen Daten der zu den Untersuchungen herangezogenen Öle sind in Zahlentafel 1 mitgeteilt:

Zahlentafel 1

Nr.	Art des Kraftstoffes	Dichte bei 20°	Siedekennziffer	Normalbenzin-Unlösliches Gew. %	Kreosotgehalt in Vol. %
1	Braunkohlen-Dieselmkraftstoff R	0,895	278	0,03	2
2	" S	0,868	255	0,02	0
3	" O	0,885	270	0,05	1
4	Braunkohlen-Paraffin-Öl	0,898	300	0,19	6
5	Steinkohlen-Heizöl B	1,009	296	3,70	39
6	Steinkohlen-Heizöl K	1,017	300	0,58	19
7	Kogasin II	0,772	291	0,00	0

Die Dichte der Öle wurde mit Aräometern, die Siedekennziffer^{x)} nach O s t w a l d³⁾ in der Engler-Ubbelohde'schen Destillationsapparatur⁴⁾ gemessen. Die Bestimmung des Gehaltes an Normalbenzin-Unlöslichem geschah nach der von W o o g⁵⁾ und V i r a u d o n⁶⁾ angegebenen Methode durch Zusatz von 200 ccm Normalbenzin (Kahlbaum) zu 5 g des zu untersuchenden Öles. Der nach 24stündigen Stehen gebildete Niederschlag wurde durch einen mit Glaspulver beschickten Goochtiiegel filtriert, mit Normalbenzin gewaschen und gewogen. Der Kreosotgehalt wurde nach der Differenzmethode⁸⁾ bestimmt, nach der 25 ccm des zur Untersuchung ste-

x) Zur Bestimmung der Siedekennziffer addiert man die Temperaturen, bei denen 5, 15, 25 usw. bis 95 Vol % des zur Untersuchung stehenden Öles übergehen, und dividiert die erhaltene Summe durch 10.

herden Öles mit dem gleichen Volumen Benzol und dem doppelten Volumen 13,5 %iger Natronlauge versetzt worden. Die Volumenabnahme der Öl-Benzol-Schicht nach dem Absetzen ergibt mit 4 multipliziert unmittelbar den Kreosotgehalt in Vol.-%.

Stetliche zu den Lager- und Mischversuchen herangezogenen Öle erwiesen sich für sich als lagerfähig; Ausscheidungen wurden innerhalb von 180 Tagen nicht festgestellt. Die Lagerung erfolgte in 500 ccm Erlenneyer-Kolben, die etwa zur Hälfte gefüllt waren und, mit einem Kork verschlossen, am Licht aufbewahrt wurden.

Zur Feststellung ihrer Mischbarkeit wurden die Öle 1 - 6 (Zahlentafel 1) in Volumenvverhältnis 20 : 80, 40 : 60, 60 : 40 und 80 : 20 mit Kogasin II versetzt (Gemische 8 - 31); die Mischungen wurden in derselben Weise wie die Ausgangsöle 1 - 7 gelagert. Nach 24 Stunden sowie nach 14, 28, 42 und 56 Tagen wurden die entstandenen Ausscheidungen festgestellt. Da sich die gebildeten Asphaltmengen zum Teil aber fest an den Wandungen abgesetzt hatten, wurde dabei in der folgenden Weise verfahren:

Das hinsichtlich seiner Ausscheidungen zu untersuchende Öl wurde durch einen Goochtiigel im Wasserstrahlvakuum filtriert. Das Lagergefäß wurde sodann zur Entfernung restlicher Ölmengen mehrmals mit wenig Normalbenzin ausgewaschen. Die Normalbenzin-Öllösungen wurden nach Wechsolung der das Filtrat aufnehmenden Wolff'schen Flasche ebenfalls durch den Goochtiigel filtriert, einerseits, um den im Tiegel verbliebenen Rückstand von anhaftenden Öl zu befreien und andererseits, um geringe im Normalbenzin suspendierte Asphaltmengen mit zu erfassen. Der Goochtiigel wurde daraufhin bei 100° in Trockenschrank 2 Stunden getrocknet und gewogen. Die gefundene Rückstandsmenge wurde auf die Ausgangsölmenge in Gew. % berechnet.

Zur Bestimmung der an den Lagergefäßwänden fest anhaftenden Ausscheidungen wurden die Gefäße wie gewöhnlich mit Normalbenzin gewaschen, sodann im Trockenschrank bei 100° 2 Stunden getrocknet und gewogen. Nach Ablösung des Niederschlags mit heißem Alkohol wurde das Lagergefäß nochmals gewogen und der Gewichtsverlust zum Goochtiigelrückstand addiert.

3. Die erzielten Versuchsergebnisse und ihre Auswertung

Nach der Lagerfähigkeitsbestimmung wurden die Öle und Ölgemische in die Lagergläser zurückgegeben und darin bis zur nächsten Untersuchung wie vorher aufbewahrt. Die nach der vorbeschriebenen Arbeitsweise nach den verschiedenen Lagerzeiten gefundenen Abscheidungen der Gemische 8 - 31 sind in den Zahlentafeln 2 und 3 zusammengestellt und in Abbildung 1 - 3 in Abhängigkeit von der Lagerzeit aufgetragen.

Die mit Braunkohlendieselskraftstoffen und Kogasin II angesetzten Gemische ^{x)} wiesen mit Ausnahme des der Druckwärmespäl-

x) Die mit den Braunkohlendieseln R und S angesetzten Gemische sind in den Zahlentafeln 2 und 3 nicht verzeichnet, weil sie selbst nach 180 tägigem Lagern keine Niederschläge zeigten.

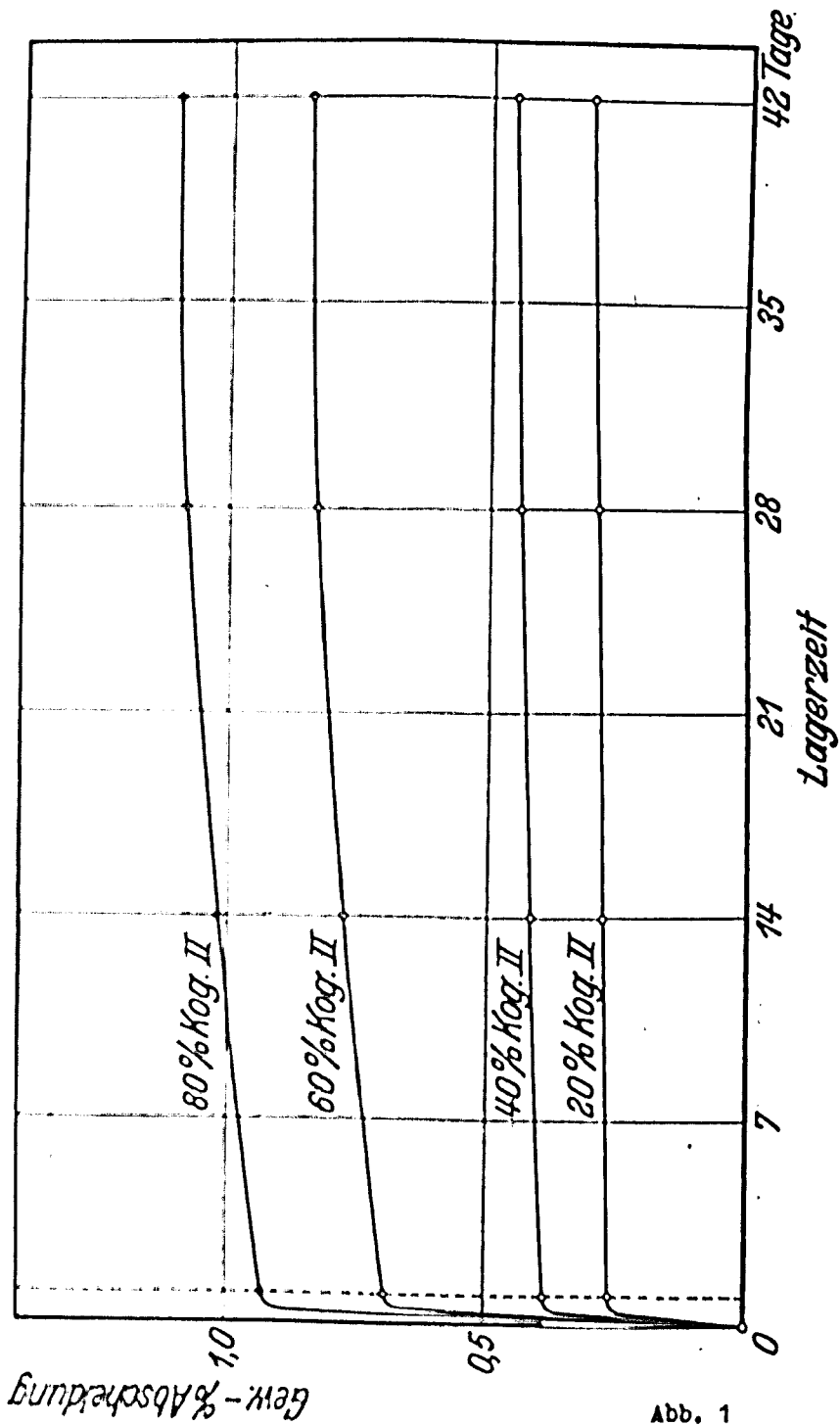


Abb. 1

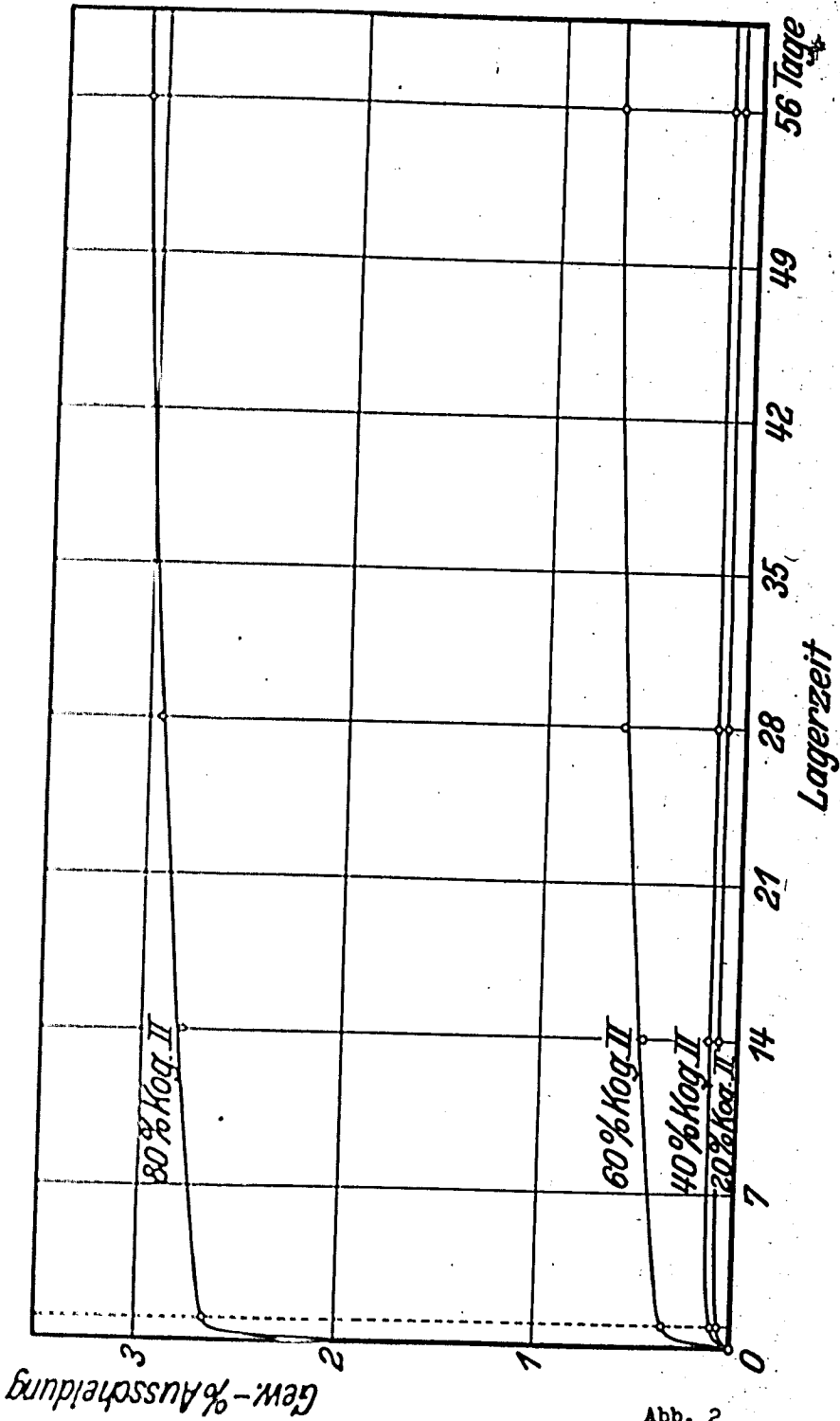


Abb. 2

г. 4069

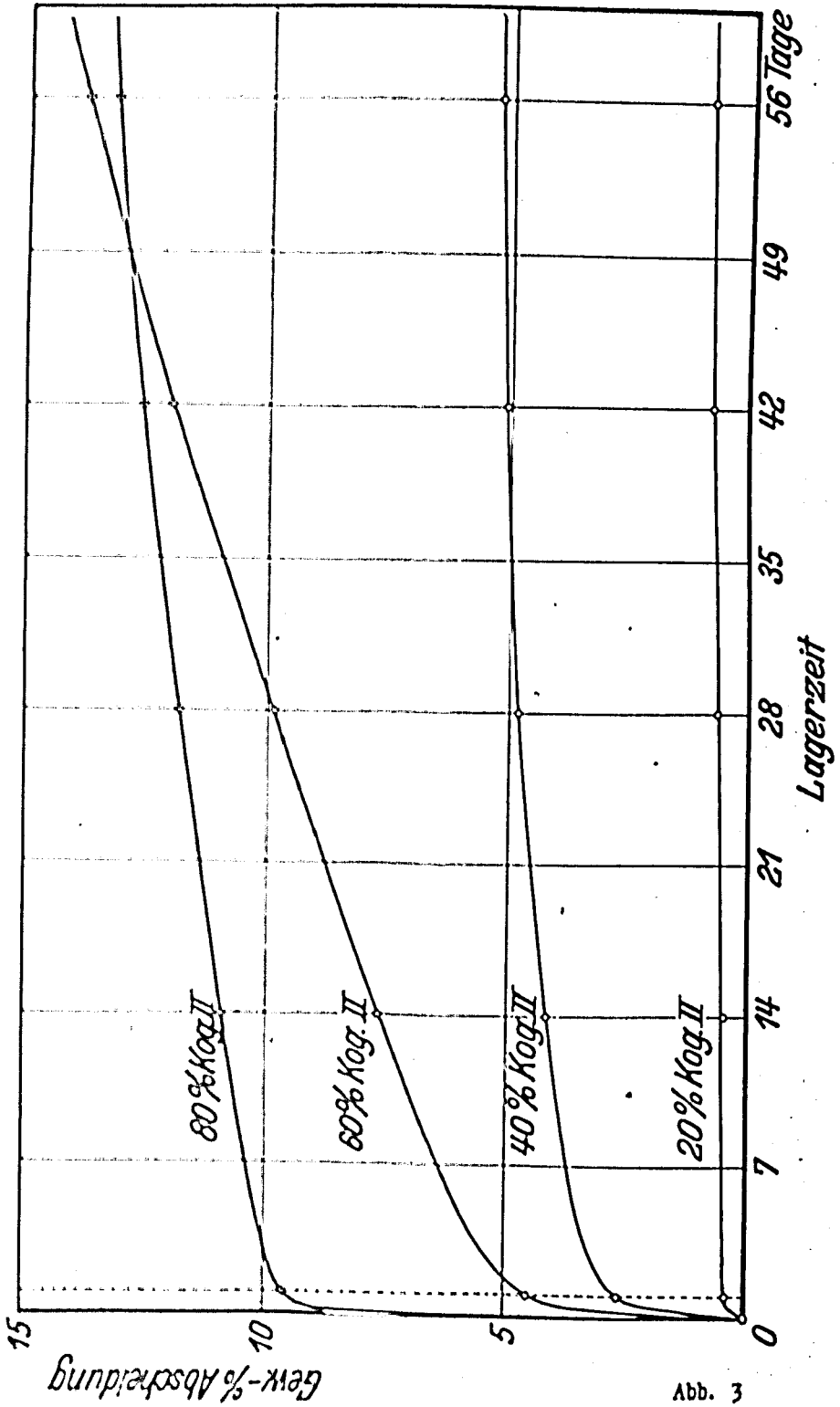


Abb. 3

tung unterworfenen Öl G keine Ausscheidungen auf. Aber auch die in den Gemischen des Öl G gefundenen Ausscheidungen sind sehr gering. Bemerkenswert ist, daß bei diesen Mischungen nach 24 stündiger Lagerzeit weitere Ausscheidungen nicht mehr auftraten.

Das in die Untersuchungen einbezogene Braunkohlenparaffinöl zeigte dagegen im Gemisch mit Kogasin II schon bedeutend höhere Asphaltausscheidungen, und zwar sind die Ausfällungen, bezogen auf die Gemische, unabhängig vom Gewichtsanteil des Kogasins, praktisch dieselben. Das bedeutet, daß die aus dem Braunkohlenparaffinöl abgeschiedene Asphaltmenge mit steigendem Kogasinzusatz zunimmt. Entsprechend wächst auch der Gewichtsanteil der Ausscheidungen, wenn man ihn auf die Gewichtsmenge des in den Gemischen enthaltenen Braunkohlenöles berechnet (vgl. die Werte b in Zahlentafel 2 b). Ebenso wie bei dem Braunkohlen-Dieselmotorenstoff G ist die Ausfällung der Niederschläge nach 24 Stunden praktisch beendet (s. Abb. 1).

Die im Steinkohlenheizöl K beobachteten Niederschläge bewegen sich etwa in der Größenordnung der Ausscheidungen des Braunkohlen-Paraffinöles (Zahlentafel 3 a); die Zunahme der Niederschlagsmengen mit steigendem Kogasinzusatz ist jedoch wesentlich größer als bei diesem Öl (vgl. Abb. 2).

Die bei weitem größten Niederschlagsmengen entstanden im Steinkohlenheizöl B (Zahlentafel 3 b). Die Ursache hierfür ist sicherlich der große Kresotgehalt des Heizöles B von 39%. Sowohl die tatsächlich nach 24 Stunden gefundenen Ausscheidungen (a) als auch die auf den Gehalt an Öl B umgerechneten Werte b steigen mit dem Kogasingehalt der Mischungen ziemlich stark an. Bei längerem Lagern erwies sich jedoch die mit nur 60% Kogasin angesetzte Mischung als die unbeständigste (vgl. Abb. 3).

Aus den Ergebnissen der beschriebenen Lagerversuche an Kogasin II - Teeröl - Mischungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

Manche Braunkohlen- und Steinkohlenteeröle, die für sich allein völlig lagerbeständig sind, scheiden im Gemisch mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie sie z.B. im Kogasin II vorliegen, Niederschläge aus, deren Menge in erster Linie vom Raffinationsgrad der Teeröle und von der zugesetzten Kogasinnenge abhängig ist. Von den untersuchten Ölen erwiesen sich nur die in normaler Destillation gewonnenen Teer-Dieselmotorenstoffe des Handels, die einer ausreichenden Refinement unterworfen wurden, in jedem Mischungsverhältnis als vollkommen lagerfähig. Nach 24 stündigen Stehen wurden die größten Ausscheidungen stets bei den Gemischen mit dem höchsten Kogasingehalt gemessen, während nach längeren Lagerzeiten die Gemische mit 60% Kogasin die geringste Beständigkeit zeigten. Offensichtlich wirken mehrere Größen beim Zustandekommen der Ausscheidungen zusammen, und zwar die mit steigendem Kogasinzusatz zunehmende Beschleunigung der Asphaltausscheidung, die mit dem Kogasingehalt abnehmende Asphaltlöslichkeit der Mischungen und die in derselben Richtung abfallende absolute Menge an Teeröl im Gemisch.

In kurzen Lagerzeiten, z.B. nach 24 Stunden, ist, besonders bei Teerölen mit hohem Asphaltgehalt, die durch den Kogasinzusatz hervorgerufene Beschleunigung der Asphaltausscheidung

Zahlentafel 2

Abscheidungen in Gemischen aus Kogasin II

und Braunkohlenteerölen

a) Kogasin II + Braunkohlendiesolkraftstoff G

Lagerzeit in Tagen	Vol. % Kogasin II							
	60		60		40		20	
	Ausscheidungen in Gew. %							
	a	b	a	b	a	b	a	b
1	0,04	0,18	0,04	0,09	0,02	0,03	0,01	0,01
14 28 42 55	nach 56 Tagen keine weiteren Ausscheidungen							

b) Kogasin II + Braunkohlen-Paraffinöl

Lagerzeit in Tagen	Vol. % Kogasin II							
	60		60		40		20	
	Ausscheidungen in Gew. %							
	a	b	a	b	a	b	a	b
1	0,21	0,93	0,30	0,69	0,25	0,39	0,22	0,26
14	0,23	1,02	0,34	0,77	0,27	0,42	0,23	0,28
28	0,24	1,03	0,36	0,82	0,29	0,45	0,24	0,29
42	0,25	1,10	0,37	0,84	0,30	0,47	0,25	0,31
55	0,26	1,12	0,38	0,86	0,36	0,47	0,25	0,31

- a = Gew. % Ausscheidung, bezogen auf das Gewicht des jeweilig vorliegenden Gemisches
- b = Gew. % Ausscheidung, bezogen auf das Gewicht des Teeröles in Teeröl-Kogasin-Gemisch

Zahlentafel 3

Ausscheidungen in Gemischen aus Kogasin II
und Steinkohlenteerölen

a) Kogasin II + Steinkohlen-Schwelteeröl K

Lagerzeit in Tagen	Vol. % Kogasin II							
	80		60		40		20	
	Ausscheidung in Gew. %							
	a	b	a	b	a	b	a	b
1	0,31	1,26	0,17	0,36	0,07	0,10	0,06	0,09
14	0,33	1,35	0,23	0,48	0,09	0,13	0,07	0,10
28	0,38	1,53	0,29	0,61	0,10	0,14	0,07	0,10
42	—	—	—	—	—	—	—	—
56	0,42	1,68	0,35	0,69	0,10	0,14	0,07	0,10

b) Kogasin II + Steinkohlen-Schwelteeröl B

Lagerzeit in Tagen	Vol. % Kogasin II							
	80		60		40		20	
	Ausscheidung in Gew. %							
	a	b	a	b	a	b	a	b
1	2,37	9,60	2,09	4,52	1,78	2,69	0,31	0,37
14	2,70	10,96	3,10	7,69	2,76	4,16	0,38	0,46
28	2,90	11,80	3,69	9,92	3,17	4,77	0,52	0,63
42	3,10	12,59	4,26	12,10	3,36	5,09	0,61	0,75
56	3,27	13,23	4,73	13,90	3,47	5,23	0,67	0,83

maßgeblich. Dementsprechend liegt das Maximum der gebildeten Asphaltmengen nach 24 Stunden bei den Gemischen mit hohem Kogasin-gehalt (vgl. Zahlentafel 2 und 3, Abb. 1 - 3); denn diese Mischungen scheiden den gesamten in ihnen enthaltenen Asphalt in kurzer Zeit aus. Mit zunehmender Lagerzeit verschiebt sich jedoch das Maximum der Ausscheidungen zu den Gemischen mit geringerem Kogasingehalt, die wegen ihres höheren Teerölanteiles eine größere Menge Asphalt enthalten, der aber um so längere Zeiten zur Ausfällung benötigt, je geringer der Kogasinanteil der Mischungen ist. Theoretisch sollte in sehr langen Lagerzeiten das reine Teeröl die größte Ausscheidungsmenge aufweisen. Praktisch zeigten sich jedoch die untersuchten Teeröle für sich als völlig lagerbeständig. Offensichtlich ist die Asphaltlöslichkeit der Teeröle so groß, daß beim Lagern Ausscheidungen in allgemeinen gar nicht auftreten. Aber auch durch Zugabe geringer Mengen Kogasin II wird die Asphaltlöslichkeit der Teeröle nicht wesentlich herabgesetzt. Innerhalb eines Tages wird bei solchen wenig Kogasin enthaltenden Teerölgemischen der oberhalb der Löslichkeitsgrenze vorhandene Asphalt zur Ausfällung gebracht; das restliche Gemisch ist wiederum als praktisch lagerfähig anzusehen (vgl. s.B. Zahlentafel 2 und 3 a). Mit steigendem Kogasinzusatz nimmt die Ausfällungskraft des Kogasins für Asphalt mehr und mehr zu und wird schließlich bei einem Gehalt von 60 - 70 Vol. %, entsprechend 50 - 60 Gew. % Kogasin, so groß, daß der in dem Gemisch enthaltene Asphalt nach einer Lagerzeit von etwa 2 Monaten völlig ausgeschieden wird. In diesen etwa gleiche Gewichtsteile Kogasin und Teeröl enthaltenden Mischungen sind deshalb auch die höchsten Ausscheidungen nach längeren Lagern zu erwarten; denn mit weiter zunehmendem Kogasingehalt wird zwar die Löslichkeit für asphaltartige Verbindungen herabgesetzt, aber der Gehalt der Mischungen an Asphalt erhöht gleichzeitig eine der Erhöhung des Kogasinanteiles entsprechende Abnahme.

In Abbildung 4 sind die in den untersuchten Teeröl - Kogasin - Mischungen nach 56 tägigen Lagern +) gemessenen, auf das Gemisch berechneten Asphaltwerte (a - Werte der Zahlentafeln 2 und 3) in Abhängigkeit vom Teeröl - Kogasin - Mischungsverhältnis aufgetragen. In Übereinstimmung mit der in vorstehenden Abschnitt dargelegten Auffassung steigt der Gewichtsanteil der Ausscheidungen von Null an, erreicht bei 60 - 70 Vol. % Kogasingehalt ein Maximum und fällt beim reinen Kogasin wieder auf Null ab.

Außer den auf das Gemisch bezogenen Asphaltmengen a wurden in den Zahlentafeln 2 und 3 auch die auf den Gewichtsanteil Teeröl berechneten Asphaltausscheidungen b angegeben. Die auf den Teerölanteil der Gemische bezogenen Asphaltausscheidungen geben ein Bild von der durch den Kogasinzusatz hervorgerufenen Herabsetzung der Asphaltlöslichkeit. Mit steigender Kogasinzugabe nimmt die auf den Teerölgehalt der Mischungen berechnete Niederschlagsmenge naturgemäß bedeutend zu (vgl. s.B. Abb. 1 - 3). Außerden sind die durch Kogasin II gebildeten Ausscheidungen wesentlich größer als die durch Normalbenzin ausgefällten; s. B. beträgt der in Normalbenzin unlösliche Anteil der Steinkohlen-

*) Die nach 56 tägigen Lagern abfiltrierten Mischungen wiesen beim weiteren Lagern nur noch sehr geringe Ausscheidungen auf.

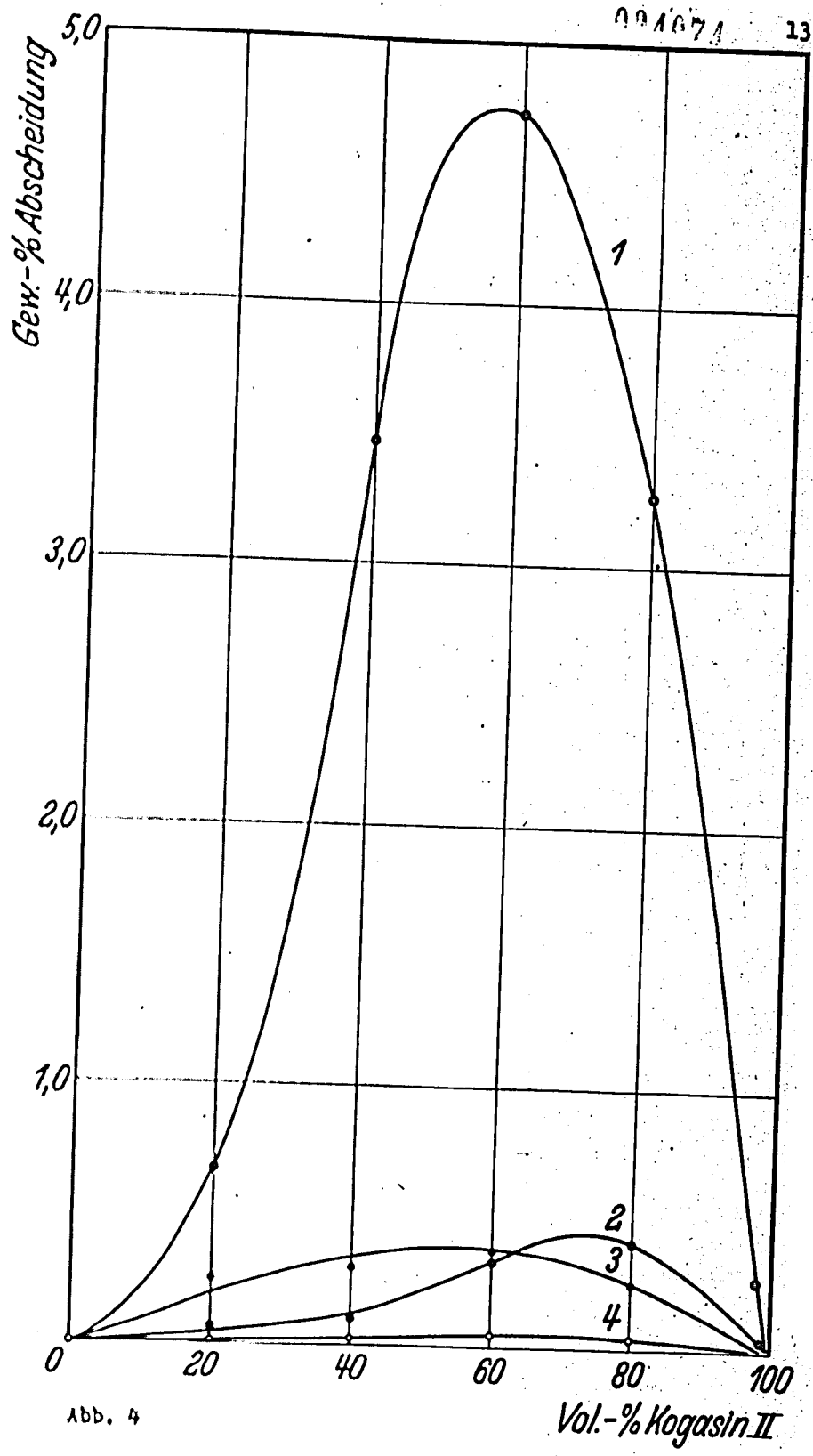


Abb. 4

Vol.-% Kogasin II

Beispiels B und K 3,70 bzw. 0,58 Gew. % (Zahlentafel 1), während durch Zugabe von 80 Vol. % Kogasin II nach 24 Stunden 9,60 bzw. 1,26 Gew. % Asphalt (Zahlentafel 3) niedergeschlagen wurde. Um festzustellen, ob durch sehr große Kogasinzusätze noch stärkere Ausscheidungen hervorgerufen werden können, wurde eine weitere Versuchsreihe angesetzt, in der zu je etwa 5 g der Ausgangsprobe 1 - 6 200 ccm Kogasin II zugesetzt wurden. Die nach 24 Stunden entstandenen Bodensätze wurden wie bei den übrigen Versuchen gewichtsprozentlich ermittelt (Zahlentafel 4).

Zahlentafel 4

Die in Gemischen der Öle 3 - 8 mit

Kogasin II in 24 Stunden gebildeten Ausscheidungen

Mischungsverhältnis Kogasin II : Teeröl = 5 g : 200 ccm

Nr.	Art des Öles	Gew. % Ausscheidung bezogen auf	
		das untersuchte Gemisch	den Teerölgehalt des Gemisches
3	Braunk.-Dieselkraftstoff R	0,00	0,00
4	" " B	0,00	0,00
5	" " G	0,005	0,20
6	Braunk.-Paraffinöl	0,02	0,90
7	Steink.-Heizöl B	0,37	12,16
8	" " K	0,04	1,25

Bei den Braunkohlen-Dieselmkraftstoffen R, B und G, beim Braunkohlen-Paraffinöl und Steinkohlenheizöl K trat durch Steigerung des Kogasinzusatzes eine Erhöhung der Asphaltausscheidungen (auf den Teerölanteil berechnet) gegenüber den mit 80 Vol. % Kogasin angesetzten Mischungen praktisch nicht auf (vgl. Zahlentafel 2 und 3). Nur im Steinkohlen-Heizöl B stieg der Gewichtsanteil der Ausscheidungen durch die Erhöhung des Kogasinzusatzes von 9,60 (Zahlentafel 3) auf 12,15 Gew. % (Zahlentafel 4). Bei den erstgenannten Ölen wurde also das Maximum der Asphaltausscheidungen bereits durch Zusatz von 80 Vol. % Kogasin erreicht. Für diese Öle genügt es zur Bestimmung ihrer Mischbarkeit völlig, die mit 80 Vol. % Kogasin in 24 Stunden entstandenen Ausscheidungen zu messen. Um auch Öle mit hohem Asphaltgehalt wie das Heizöl 3 hinsichtlich ihrer Mischbarkeit zu untersuchen, ist es jedoch notwendig, höhere Kogasinzusätze zu verwenden. Denn eine Bewertung der Mischbarkeit von Kraftstoffen läßt sich nur auf Grund der Kenntnis der maximalen Ausscheidungen, die ein Kraftstoff überhaupt zu bilden vermag, vornehmen.

4. Die Entwicklung einer Arbeitsvorschrift zur
Vorausbestimmung der Lagerfähigkeit und Misch-
barkheit der Mineralöle mittlerer Siedegrenzen

Die Bestimmung der Mischbarkeit und damit auch der Lagerfähigkeit der Mineralöledestillate wird auf Grund der erzielten Ergebnisse bei den praktischen Lagerversuchen am besten durch Zugabe von 200 ccm Kogasin II (Siedegrenzen 180 - 320°) zu 5 g Kraftstoff und Feststellung der nach 24 Stunden gebildeten Asphaltmengen vorgenommen. Durch ein solches Verfahren erhält man die maximal in einem zu untersuchenden Mineralöl fällbaren Ausscheidungen, die zwar beim Lagern niemals völlig ausfallen, aus denen aber die nach langen Lagern maximal ausfällbaren Asphaltmengen für jede Mischung zwischen Kogasin II und dem zu untersuchenden Öl errechnet werden können. Zu diesem Zweck ist es nur notwendig, von dem durch Zusatz von 200 ccm Kogasin II zu 5 g Öl gefundenen Asphaltgewichtsanteil soviel in Abzug zu bringen, wie dem Gewichtshundertsatz Kogasin II im Öl - Kogasin - Gemisch entspricht. Beispielsweise beträgt die aus einem Gemisch von 50 Gew. % Heizöl B und 50 Gew. % Kogasin maximal ausfällbare Asphaltmenge 6,08 Gew. %, d. i. die Hälfte des in Zahlentafel 4 für das B. T.-Heizöl angegebenen Maximalfüllungswertes.

Gerade dieser halbe Maximalfüllungswert mit Kogasin II, das bei weitem die höchste Fällungskraft für Asphalt besitzt, ist für die Beurteilung der Lagerfähigkeit und Mischbarkeit der Dieselkraftstoffe und Heizöle maßgeblich. Denn Mischungen mit geringeren Kogasingehalt als 50 Gew. % scheiden, wie eindeutig nachgewiesen wurde, nur Bruchteile des in ihnen enthaltenen Asphaltes aus, während Gemische mit mehr als 50 Gew. % Kogasin weniger ausfällbare Asphaltstoffe als die gleichen Gewichtsanteile der Teilnehmer enthaltenden Gemische besitzen (vgl. Abb. 4). Der halbe Maximalfüllungswert gibt also unmittelbar den Gewichtsanteil Asphalt an, der überhaupt beim Lagern von Dieselkraftstoffen und Heizölen für sich oder in Gemisch mit Ölen anderer Herkunft entstehen kann, und ist deshalb ausgezeichnet als Maß der Lagerfähigkeit und Mischbarkeit der Öle mittlerer Siedegrenzen verwendbar. Die gute Übereinstimmung zwischen den sich beim Lagern bildenden und den aus dem Maximalfüllungswert errechneten Ausscheidungen läßt sich aus Zahlentafel 5 entnehmen, in der die aus dem Maximalfüllungswert vorausbestimmten und die durch Lagerversuche empirisch ermittelten Asphaltausscheidungen einer Anzahl 60 Gew. % Kogasin II enthaltender Teeröl - Kogasin II - Gemische nebeneinander gestellt sind.

Die Durchführung der Vorausbestimmung der Lagerfähigkeit und Mischbarkeit von Mineralölen mittlerer Siedegrenzen gestaltet sich also denkbar einfach. Man hat lediglich den Maximalfüllungswert eines zu untersuchenden Öles zu messen. Die Bestimmung des Maximalfüllungswertes geschieht folgendermaßen:

Etwa 5 g des zu prüfenden Öles (auf der Analysenwaage gewogen) werden mit 200 ccm Kogasin II (Siedegrenzen 180 - 320°) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der entstandene

4077

Zahlentafel 5

Nr.	Art des Teeröles	Beim Lagern auftretende Ausscheidung nach Zusatz von 60 Gew. % Kogasin II	
		in Gew. % gemessen ^{*)}	errechnet ^{**)}
3	Braunkohlendiesel- kraftstoff R	0,00	0,00
4	• • S	0,00	0,00
5	• • G	0,04	0,08
6	Braunkohlenparaffinöl	0,37	0,36
7	Steink.-Heizöl B	4,42	4,86
8	• • K	0,43	0,38

- *) aus den in Abb. 4 dargestellten Abhängigkeiten bei 60 Gew. % = 67 Vol. % Kogasin II abgelesen
- **) aus den in Zahlentafel 4 angegebenen Maximalfällungswerten durch Multiplikation mit 0,4 (dem Teerölanteil der Mischungen) errechnet.

Niederschlag wird sodann durch einen Goochtiiegel filtriert, mit wenig Normalteeröl gewaschen, im Trockenschrank bei 100° getrocknet und gewogen. Der in % errechnete Gewichtsanteil des Niederschlages an der Ausgangsölmenge ist der Maximalfällungswert, dessen halber Wert die maximal aus den untersuchten Öl fällbare Asphaltenmenge angibt.

Zusammenfassung

Bei der Prüfung der motorischen Eignung von Kraftstoffen mittlerer Siedegrenzen setzte man bisher voraus, daß eine Bildung von harz- und asphaltartigen Ausscheidungen auch während langer Lagerzeiten nicht stattfindet, so daß sich eine Untersuchung der Lagerbeständigkeit dieser Kraftstoffe erübrigte.

Bei der technischen Erprobung der neuerdings aus verschiedenen Rohstoffen und nach verschiedenen Verfahren hergestellten Kraftstoffe wurde aber die Feststellung gemacht, daß diese Voraussetzung nur für Kraftstoffe einheitlicher Herkunft gültig ist, daß dagegen bei Gemischen von Kraftstoffen verschiedener Herkunft zum Teil beträchtliche Ausscheidungen auftreten.

Nach Arbeiten von H e i n z e und M a r d e r, deren Ergebnisse bestätigt werden konnten, stehen diese Ausscheidungen zu den durch Fällung mit Normalbenzin festgestellten Asphaltmengen in keiner Beziehung. Es ergibt sich deshalb die Notwendigkeit, eine Arbeitsweise zur Vorausbestimmung der Lagerbeständigkeit und Mischbarkeit der Kraftstoffe auszuarbeiten; denn an alle in Handel befindlichen Kraftstoffe muß wegen der Störungen, die Asphaltniederschläge z.B. durch Verstopfen der Brennstoffleitungen und -Filter und durch Verkoken der Einspritzdüsen und der Zylinder hervorrufen, die strenge Forderung nach der völligen Lagerbeständigkeit sowohl für sich als auch im Gemisch mit Kraftstoffen anderer Herkunft gestellt werden.

Da die aus beliebigen Rohstoffen gewonnenen Kraftstoffe bei der Herstellung eine so gründliche Raffination erfahren, daß sie für sich stets lagerbeständig sind, ist die Bildung von Ausscheidungen offenbar auf die ungenügende, bisher nicht kontrollierbare Mischbarkeit der Kraftstoffe unterschiedlicher Herkunft zurückzuführen.

Die Bestimmung der Mischbarkeit von Kraftstoffen läßt sich aber auf Grund des praktischen Befundes vornehmen, daß alle Kraftstoffe in Gemisch mit Kogasin II, dem nach dem Syntheseverfahren von Fischer-Tropsch gewonnenen Dieselkraftstoff, bei

weisen die stärksten Ausscheidungen ergeben. Die Niederschläge, auf den Gewichtsteil des dem Kogasin beigemischten Kraftstoffes berechnet, sind um so größer, je mehr das Mischungsverhältnis auf die Seite des Kogasins verschoben ist. Außerdem wird die Ausfallungsgeschwindigkeit für Asphalt durch große Kogasinzusätze so sehr beschleunigt, daß die Ausfällungen nach 24 Stunden praktisch beendet sind. Versetzt man also einen zu prüfenden Kraftstoff mit einem großen Überschuß von Kogasin II, so erhält man in den innerhalb von 24 Stunden gebildeten Ausscheidungen die maximal aus dem Kraftstoff ausfällbare Asphaltmenge, die gleichfalls als ein Maß für die Mischbarkeit des Kraftstoffes angesehen werden kann.

Die Anwendbarkeit einer solchen Bestimmungswiese für die Mischbarkeit wurde durch praktische Lagerversuche an Gemischen aus Kraftstoffen und Heizölen verschiedener Herkunft nachgewiesen. Hierbei ergab sich, daß die aus einem Kraftstoff ausfällbaren Ausscheidungen den halben Wert des durch Zusatz eines hohen Kogasinüberschusses gemessenen Maximalausfällungswertes praktisch nicht überschreiten.

Fachschrifttum

1. Aldrich und Robie S.A.E.Journal 30, 198 (1932)
Freund Brennstoff-Chemie 4, 62 (1933)
Mardless und Moss World Petroleum Congress 2,
116 (1933)
Kogermann World Petroleum Congress 2,
113 (1933)
2. Heinze und Marder Brennstoff-Chemie 18,
117 (1937)
3. Ostwald Autotechnik 13, Nr. 9. 10. (1924).
4. Engler und Ubbelohde Holde S. 160 ff.; Verlag
Springer, Berlin 1933
5. Woog und Givaudon Revue Pétrolifère Nr. 408
S. 105 (1931)
6. Holde S. 538 Verlag Springer
Berlin 1933