



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

207 580

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) G 01 N 33/22

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N/ 2396 791

(22) 07.05.82

(44) 07.03.84

(71) siehe (72)

(72) SCHOENE, NORBERT, DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) MINISTERIUM F. NATIONALE VERTEIDIGUNG 1260 STRAUSBERG POSTFACH 98421

(54) VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER OXIDATIONSSTABILITAET VON FLUESSIGEN KRAFTSTOFFEN, INSBESONDERE VON VERGASER- UND DIESELKRAFTSTOFF

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von flüssigen Kraftstoffen, mit dessen Hilfe in kurzer Zeit eine Aussage über den voraussichtlichen oxidativen Abbau der flüssigen Kraftstoffe während einer langfristigen Lagerung getroffen werden kann. Das Ziel der Erfindung besteht darin, mit einem Verfahren die Oxidationsbeständigkeit von flüssigen Kraftstoffen, insbesondere von Vergaser- und Dieselkraftstoff prüfen zu können. Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von flüssigen Kraftstoffen, insbesondere von Vergaser-, Dieselkraftstoff und ähnlichen Produkten ist dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen des Oxidationsmediums aus 85% Eisessig in Wasser,  $5 \cdot 10^{-4}$  M bis  $5 \cdot 10^{-3}$  M Chromat (VI),  $5 \cdot 10^{-2}$  M bis  $5 \cdot 10^{-1}$  M Schwefelsäure bestehen, wobei Vergaserkraftstoffe und ähnliche Produkte in einer Konzentration von  $8,2 \cdot 10^{-3}$  M und Dieselkraftstoffe und ähnliche Produkte in einer Konzentration von  $4,5 \cdot 10^{-3}$  M hinzugegeben werden und die Redoxreaktion  $\text{Chrom (VI)} \rightarrow \text{Chrom (III)}$  spektrofotometrisch bei der Meßwellenlänge von 460 nm zu verfolgen ist.

239679 1

Titel der Erfindung

Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von flüssigen Kraftstoffen, insbesondere von Vergaser- und Dieselmotorkraftstoffen.

5 b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von flüssigen Kraftstoffen, mit dessen Hilfe in kurzer Zeit eine Aussage über den voraussichtlichen oxidativen Abbau der flüssigen Kraftstoffe während  
10 einer langfristigen Lagerung getroffen werden kann.

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Volkswirtschaft werden beträchtliche Mengen an flüssigen Kraftstoffen der langfristigen Lagerung unterzogen. Derartige Kraftstoffe müssen daher oxidationsstabil sein  
15 und über längere Zeiträume ein im Toleranzbereich liegendes Qualitätsniveau aufweisen.

Zur Produktionskontrolle und zur Vermeidung von Fehleinlagerungen besteht daher die Notwendigkeit, die voraussichtliche Oxidationsbeständigkeit von flüssigen Kraftstoffen durch  
20 einen geeigneten Test selektiv vorher bestimmen zu können. Bekanntlich bedient man sich im DD-Patent 93972 zur Bestimmung der Lagerstabilität von Vergaserkraftstoffen Konzentrationen von 85 % Eisessig in Wasser,  $1 \cdot 10^{-2} M$  Chromat (VI),  $1 M$  Schwefelsäure und  $0,3 M$  Kraftstoff (scheinbare Molarität)  
25 Langjährige Untersuchungen zeigten aber, daß bei diesen Konzentrationen keine genügende Selektivität vorlag, um eine gesicherte Aussage zu treffen.

Diese geringe Selektivität, die besonders bei dem FCC-Benzin auftritt, ist auf die hohe Reaktivität, die durch die im

30 DD-Patent 93972 angewendeten Konzentrationen hervorgerufen wird, zurückzuführen.

Es hat sich auch gezeigt, daß bei der aufgeführten Konzentration des Chromat (VI) das Lambert-Beersche Gesetz nicht voll gültig ist.

35 Eine Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Dieselkraftstoff und ähnlichen Produkten ist nicht bekannt. Die Bestimmung der Oxidationsstabilität nach dem ASTM-Bombentest ist für Dieselkraftstoff und ähnliche Produkte nicht aussagekräftig und hat zum anderen den Nachteil, daß sie mit  
40 großem apparativen Aufwand verbunden ist und sich über einen längeren Untersuchungszeitraum erstreckt.

Das Verfahren gemäß DD-Patent 93972 ist für die Bestimmung der Oxidationsstabilität von Dieselkraftstoff und ähnlichen Produkten nicht verwendbar.

45 d) Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine Testmethode zur Einschätzung der Oxidationsstabilität von flüssigen Kraftstoffen, insbesondere von Vergaser- und Dieselkraftstoffen, zu schaffen, wobei die aufgezeigten Nachteile zu beseitigen sind.  
50

e) Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu schaffen, das einen Konzentrationsbereich aufweist, in dem es möglich ist, eine selektive Einschätzung der Oxidationsstabilität von flüssigen Kraftstoffen vorzunehmen.  
55

Erfindungsgemäß wird dieses dadurch erreicht, daß eine Kraftstoffprobe bei 25 °C in einem oxidierendem Medium, bestehend aus 85 % Eisessig in Wasser,  $9 \cdot 10^{-4} M$  Chromat (VI),  $9 \cdot 10^{-2} M$  Schwefelsäure gelöst und eine Abnahme des Chrom  
60 (VI) in Abhängigkeit von der Zeit spektrofotometrisch verfolgt wird.

Bei der Auswertung der Messungen ist es vorteilhaft, die Abnahme des Chrom (VI) bis zur Hälfte von dessen Ausgangskonzentration (Halbwertszeit) grafisch zu bestimmen und  
65 diese Zeit ( in Min.) als Chromsäurezahl anzugeben.

Diese Zahl stellt eine Maßzahl für die Oxidationsstabilität des Kraftstoffes dar.

f) Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen  
70 näher erläutert werden.

Bei Langzeiteinlagerung von Vergaserkraftstoff mit FCC-Komponente und Dieselkraftstoff sollen dessen voraussichtlichen Oxidationsstabilitäten bestimmt werden.

Bei einer Meßwellenlänge von 460 nm wird die Abnahme der  
75 Chrom (VI)-Konzentration in einer wie folgt eingestellten Reaktionslösung spektrofotometrisch gemessen:

- 85 % Eisessig in Wasser
- $9 \cdot 10^{-4} M$  Chromat (VI)
- $9 \cdot 10^{-2} M$  Schwefelsäure
- 80 -  $8,2 \cdot 10^{-3} M$  Vergaserkraftstoff und ähnliche Produkte  
(scheinbare Molarität)
- $4,5 \cdot 10^{-3} M$  Dieselkraftstoff und ähnliche Produkte  
(scheinbare Molarität)

Die reaktionskinetischen Messungen zur Abnahme der Chrom(VI)-  
85 Konzentration können mit jedem handelsüblichen Spektrofotometer ausgeführt werden. Nach der beschriebenen Arbeitsweise wird beispielsweise für Vergaserkraftstoff mit FCC-Komponente eine Chromsäurezahl von 2 Min. und für Dieselkraftstoff DK-S eine Chromsäurezahl von 10 Min. gefunden.

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von flüssigen Kraftstoffen, insbesondere von Vergaser-, Dieselkraftstoffe und ähnliche Produkte, wobei bei Vergaserkraftstoffe die Prüfung auf der Basis von Konzentrationen an Eisessig in Wasser, Chromat (VI), Schwefelsäure und Kraftstoff spektrofotometrisch erfolgte, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen des Oxidationsmediums aus 85 % Eisessig in Wasser,  $5 \cdot 10^{-4} M$  bis  $5 \cdot 10^{-3} M$  Chromat (VI),  $5 \cdot 10^{-2} M$  bis  $5 \cdot 10^{-1} M$  Schwefelsäure bestehen, wobei Vergaserkraftstoffe und ähnliche Produkte in einer Konzentration von  $8,2 \cdot 10^{-3} M$  und Dieselkraftstoffe und ähnliche Produkte in einer Konzentration von  $4,5 \cdot 10^{-3} M$  hinzugegeben werden und die Redoxreaktion Chrom (VI)  $\rightarrow$  Chrom (III) spektrofotometrisch bei der Meßwellenlänge von 460 nm zu verfolgen ist.