

Chimia 48 (1994) 192–198
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Untersuchung der thermisch-oxidativen Stabilität von Gasölen mittels Druckdifferenz-Kalorimetrie (PDSC)

Adriano Zanier*, Urs Debrunner und Hans W. Jäckle

Abstract. Thermoanalytical techniques have found widespread use as a quality-control tool for petroleum and related products. Pressure differential scanning calorimetry (PDSC) has been effectively used as an alternative method to estimate thermal-oxidation stability of middle-distillate fuels. In this paper, the fuels were rated on thermal stability on the basis of their enthalpy of the exothermic reaction 'Oil + O₂ → Oxidation Products' under isothermal conditions. The thermograms before and after a certain period of time under thermal-oxidative strain have been compared in order to determine the average heat flow during that period and, therefore, to obtain an indication to fuel storage stability. Six heating oils of diverse composition and origin were selected for the investigation. On the basis of these examples a correlation between the physical-chemical properties and the DSC data has been shown and the factors influencing the thermal-oxidation stability have been evaluated. The reliability of the method with regard to predicting long-term storage stability has been discussed.

1. Einführung und Problemstellung

Mitteldestillate sind während der Lagerung Alterungsprozessen unterworfen. Unter Alterung versteht man chemische Reaktionen des Mitteldestillates, die zur Bildung von hochmolekularen Verbindungen (Alterungsprodukten) führen. Die Alterung ist eine Folge vielfältiger Einflussgrößen, wie der Herkunft und Zusammensetzung des Rohöls, seiner Verarbeitung in der Raffinerie und der Struktur der Kohlenwasserstoffe im fertigen Produkt [1]. Sie beruht auf der Anwesenheit von reaktionsfähigen Bestandteilen, darunter Olefinen, stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen, die sowohl untereinander oder aber mit O₂ reagieren können [2]. Verschiedene Faktoren verstärken den Reaktionsablauf katalytisch, insbesondere Licht, Wärme, Metalle (Kupfer u.a.) sowie Wasser und sonstige Verunreinigungen [3].

Alterungsvorgänge in Mitteldestillaten beginnen in der Regel mit der Bildung öllöslicher Reaktionsprodukte, die sich meist durch eine Farbvertiefung des Öls ankündigen. Durch Fortsetzung der Reaktion können diese Verbindungen nukleieren und bis zu einem ö unlöslichen Zustand wachsen. Nach der Ausscheidung setzen sich diese Alterungsprodukte, auch Harze genannt, am Boden des Lagerbehälters ab und können in den Ansaugbereich der Ölzuführung gelangen und somit zu Störungen im Verteilungs- und Verbrennungssystem führen. Sie weisen im Vergleich zum ursprünglichen Öl einen deutlich höheren Gehalt an Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff auf, sind meist sauer und wirken korrodierend.

Die speziell beim Endverbraucher sehr unterschiedlichen Lagerbedingungen von Gasölen lassen sich wegen ihrer Vielfältigkeit in einem Labortest nur schwer simulieren. Für die laufende Qualitätsüberwachung ist man deshalb auf Kurzzeit-Alterungstests angewiesen, die unter verschärften Bedingungen ablaufen. Als schnelle und aussagekräftige analytische Methode zur Überprüfung des thermooxidativen Alterungsverhaltens hat sich neu-

erdings die Druckdifferenz-Kalorimetrie (Pressure Differential Scanning Calorimetry, PDSC) bewährt [4–6].

Vorrangiges Ziel dieser Arbeit war es, am Beispiel in der Schweiz handelsüblicher Heizöle 'Extra Leicht' zu prüfen, inwieweit die mit diesem Analyseverfahren erhaltenen Messdaten eine differenzierte Beurteilung der Alterungsneigung in der Praxis zulassen. In diesem Zusammenhang stellte sich die Aufgabe, unter vergleichender Berücksichtigung der an der EMPA gegenwärtig angewendeten 'Langzeit'-Alterungsmethode ein versuchstechnisch einfaches Testverfahren zu erproben, mit dem in relativ kurzer Zeit das thermisch-oxidative Verhalten eines Heizöls untersucht werden kann.

2. Messverfahren und Arbeitsmethodik

Bei Gasölen, welche vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von ca. 170–380° bestehen, müssen die DSC-Messungen unter Druck durchgeführt werden, um im interessierenden Temperaturbereich eine Verdampfung der Öle zu vermeiden. Bei Atmosphärendruck würden die zu messenden chemisch bedingten Wärmeumsätze durch die endothermen Verdampfungswärmen überlagert. Wird unter erhöhtem Druck gearbeitet, wird die Verdampfung zu höheren, der Oxidationsbeginn zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

2.1. Messeinrichtung

Bei dem Messgerät handelt es sich um ein Thermoanalysen-System von *TA Instruments*, Modell *DSC 2910*, mit Hochdruckzelle. Die Hochdruckzelle besteht im wesentlichen aus einer DSC-Messzelle, die in einem Druckzylinder aus rostfreiem Stahl eingebaut ist. Sie ist mit Gasarmaturen ausgerüstet und kann bis zu einem Druck von von 7000 kPa betrieben werden. Mit diesem Thermoanalysen-System kann man bezüglich Atmosphäre im Probenraum verschieden verfahren: Die Versuche können bei konstantem Druck, Fluss oder Volumen durchgeführt werden. Um eine homogene Temperaturverteilung herzustellen und die Reaktion in einer ruhenden, quasi-selbsterzeugten Gasatmosphäre ablaufen zu lassen, wurde hier bei konstantem Volumen gearbeitet, d.h. bei Messbeginn wurde der Druck eingestellt, Ein- und Auslassventil geschlossen und während der Messung eine Druckänderung in Kauf genommen.

Bei der Untersuchung wurden tellerförmige Einwegtiegel aus Aluminium ver-

*Korrespondenz: Dr. rer. nat. Adriano Zanier
EMPA, Abt. Betriebsstoffe
CH-8600 Dübendorf

wendet, die mit einem Deckel, in den ein 0,5 mm grosses Loch gestanzt wurde, verschlossen waren. Der gelochte Deckel diente dazu, einen Druckausgleich herzustellen und gleichzeitig den Tiegelinhalt gegen Verspritzen zu sichern. Die Öffnung bot zudem die Möglichkeit, die Ölprobe über eine Kanüle erst nach Verschluss der Tiegel einzuspritzen. Das Tiegelvolumen betrug rund 10 µl.

2.2. Versuchstechnik

Die Prüfung der thermisch-oxidativen Stabilität von Mitteldestillaten mittels DSC beruht auf der Bestimmung der Wärmeumsätze der chemischen Reaktion 'Öl + O₂ oxidierte Produkte' unter isothermer Versuchsführung (statische PDSC) [5]. Dieses Verfahren hat sich jedoch bei den in der Schweiz handelsüblichen Heizölen 'Extra Leicht' als nicht anwendbar erwiesen. Zum einen gelingt es selbst bei verhältnismässig tiefen Temperaturen nicht, eine lineare Induktionsperiode zu erhalten und den Oxidationsbeginn (t_i) exakt festzulegen (Fig. 1). Zum anderen sind die gemessenen Wärmeströme gering und dadurch die Kurven schlecht reproduzierbar. Aus diesem Grund wurden bei dieser Untersuchung die isothermen Wärmelei-

stungen indirekt ermittelt, und zwar unter Zuhilfenahme der aus temperaturprogrammierter Versuchsführung (dynamische PDSC) resultierenden Energie für die gesamte Umsetzung. Durch Vergleich der Energiebeträge vor und nach einer ausgewählten Lagerzeit unter thermisch-oxidativer Belastung lassen sich die durchschnittlichen Wärmeumsätze während der Warmlagerung bestimmen. Auf diese Weise sind hohe Empfindlichkeiten zu erreichen, weil die isotherme Warmlagerung in Bereichen geringer chemischer Aktivität der Probe beliebig lang ausgedehnt werden kann.

Die isotherme Warmlagerung der Proben erfolgte in der DSC-Zelle. Das hatte den Vorteil, dass sie anschliessend aufgeheizt werden konnten, ohne eine Druckentlastung oder sonstige manuelle Umstellungen vornehmen zu müssen. Versuche, die isotherme Warmlagerung ausserhalb der Zelle in einer speziell für Probeniegel angefertigten Vorrichtung durchzuführen, schlugen fehl, weil beim Entlasten die flüchtigen Spaltprodukte entweichen und dabei auch etwas Öl mitrissen.

Dynamische PDSC-Messungen mit konstanter Heizrate zeigen, in welchen Temperaturbereichen ein Öl thermisch-

oxidative Aktivität entfaltet, und können zu einer ersten Qualitätsbeurteilung herangezogen werden. Die von der Probe abgegebene Wärme wird aus der Fläche zwischen der Messkurve und der Basislinie bestimmt (Fig. 2). Es ist also bei konstantem Druck und unter Berücksichtigung der Probemasse:

$$\Delta h = - \int_{T_b}^{T_e} (\Phi_r) \cdot dt$$

- Δh = spezifische Reaktionsenthalpie [J g⁻¹]
- Φ_r = spezifischer Reaktionswärmestrom [W g⁻¹]

Im Reaktionsintervall wird die Basislinie so interpoliert, als wenn keine Reaktionswärme freigesetzt worden wäre. Für die Auswertung ist die exakte Festlegung der Temperaturen für den Reaktionsbeginn (T_b) und das Ende (T_e) des Peaks wichtig. Aus dem Kurvenverlauf lassen sich zudem die Peaktemperatur (T_m) und die extrapolierte Anfangstemperatur (T_i, Schnittpunkt Wendetangente – Basislinie) entnehmen.

Tab. 1. Physikalisch-chemische Kenndaten der untersuchten Öle

Prüfungen	Methode	Einheit	Heizöl 'Extra Leicht'					
			A	B	C	D	E	F
Dichte bei 15°	ASTM D 4052	kg/m ³	825,1	824,0	843,2	839,1	855,0	852,7
Farbzahl	ISO 2049	-	L 0,5	1,0	1,5	L 2,0	L 2,5	2,5
Koksrückstand	ISO 10370	g/hg	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04
Abdampfrückstand	EMPA	mg/dl	4	4	10	14	11	9
gew. Abdampfrückstand	EMPA	mg/dl	2	1	1	2	3	2
Schwefelgehalt	ISO 8754	g/hg	0,07	0,07	0,18	0,16	0,14	0,13
Stickstoffgehalt	ASTM D 4629	mg/kg	34	38	210	140	199	203
FIA-Aromaten	ASTM D 1319	Vol. %	21,7	23,3	26,4	29,5	35,1	35,6
FIA-Olefin	ASTM D 1319	Vol. %	0,7	0,6	0,8	0,6	0,5	0,5
nach 4 Wochen bei 50°								
Farbzahl	ISO 2049	-	1,0	L 1,5	2,0	L 3,0	4,0	5,5
Koksrückstand	ISO 10370	g/hg	0,02	0,03	0,02	0,04	0,07	0,12
Abdampfrückstand	EMPA	mg/dl	4	12	12	12	12	29
gew. Abdampfrückstand	EMPA	mg/dl	1	2	3	2	8	19
unlösliches Harz	EMPA	mg/dl	0,1	0,2	0,3	0,5	1,1	2,0

Statische PDSC-Versuche dienten bei dieser Untersuchung ausschliesslich zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Reaktion. Die Aktivierungsenergie wurde dazu benutzt, isotherme Wärmeleistungen bei tieferen Temperaturen, die dem Experiment nicht zugänglich waren, abzuschätzen. Die Temperaturabhängigkeit des Reaktionswärmestroms folgt nämlich in nächster Näherung dem Arrhenius-Gesetz [7]

$$\Phi_r(T) = \Phi_r(T_{ref}) \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (2)$$

- E_a = Arrhenius'sche Aktivierungsenergie [$J \text{ mol}^{-1}$]
- R = Gaskonstante [$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
- T_{ref} = Referenztemperatur [K], auf die sich $\Phi_r(T_{ref})$ bezieht

Unter der Annahme, dass der Mechanismus der Reaktion innerhalb des überstrichenen Temperaturintervalls sich nicht ändert, anders ausgedrückt, dass das gleiche Zeitgesetz befolgt wird, ist die Aktivierungsenergie dieselbe.

3. Experimentelles

3.1. Verwendete Öle

In das Versuchsprogramm wurden sechs Heizöle 'Extra Leicht' verschiedener Herkunft und Zusammensetzung einbezogen. Bei Heizöl A und B handelt es sich um reine Primärdestillate, während Heizöl C, D, E und F Crack-Produkte sind bzw. Fraktionen enthalten, die beim thermischen oder katalytischen Cracken anfallen oder aus der Spaltung von Rohölschnitten stammen. Alle ausgesuchten Heizöle erfüllten die Qualitätsrichtlinie SN 181'160/2 für Heizöl EL, sie wiesen aber Unterschiede hinsichtlich Alterungsneigung auf. In Tab. 1 sind einige Eigenschaften aufgelistet, darunter die Testergebnisse der zur Zeit an der EMPA routinemässig angewendeten Alterungsmethode.

Diese Alterungsmethode ist eine Weiterentwicklung einer früheren BP-Methode (Nr. 323/64) und gestattet nach einer Lagerdauer von vier Wochen im Wärmeschrank bei einer Temp. von 50° Rückschlüsse auf das Langzeitverhalten des Öls zu ziehen [8]. Nach dieser Methode kennzeichnen Farbzahl, Koksrückstand und gewaschener Abdampfdruckstand den momentanen Alterungszustand des Öls ('existent stability'). Man geht von der Annahme aus, dass je dunkler die Farbtonung bzw. je höher Koks- und Abdampfdruckstand sind, um so gealterter das Öl ist. Diese Kennzahlen ändern sich im Verlauf der vierwöchigen Lagerdauer mehr oder minder stark. Das Öl wird dunkler, Koks- und Abdampfdruckstand werden grösser. Die beobachtete Änderung charakterisiert in Verbindung mit den während dieser Zeit angefallenen Alterungsprodukten (unlösliches Harz) den zukünftigen Alterungsverlauf des Öls ('potential stability')[9].

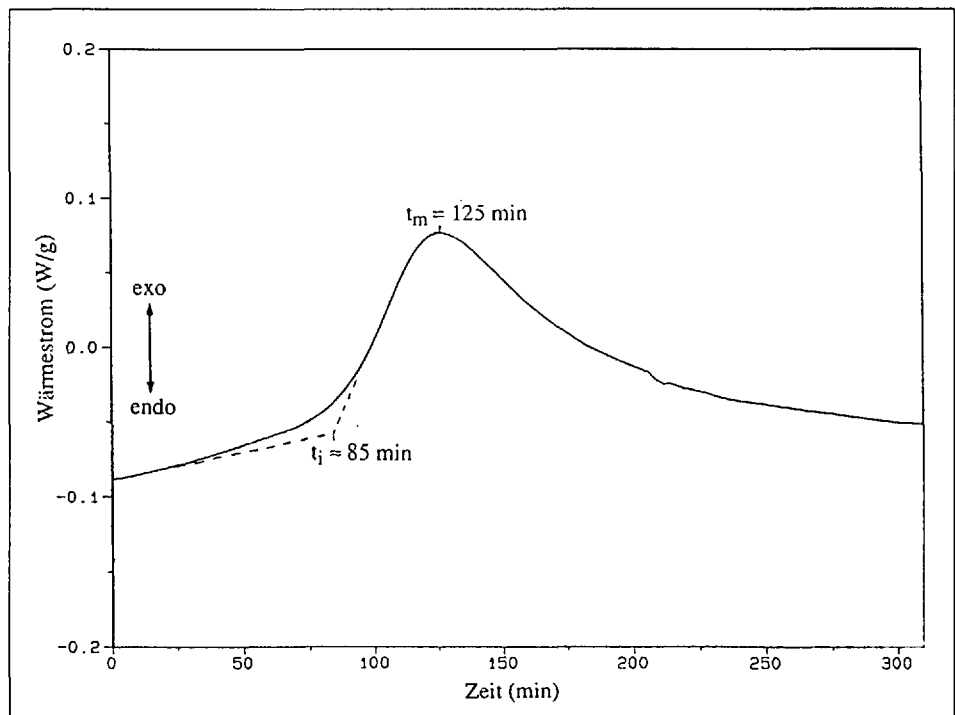


Fig. 1. Statische PDSC: Kurvenverlauf eines Heizöls (Heizöl B) unter einem O_2 -Druck von 3000 kPa und bei einer Arbeitstemperatur T_{iso} von 150° (formal autokatalytische Reaktion)

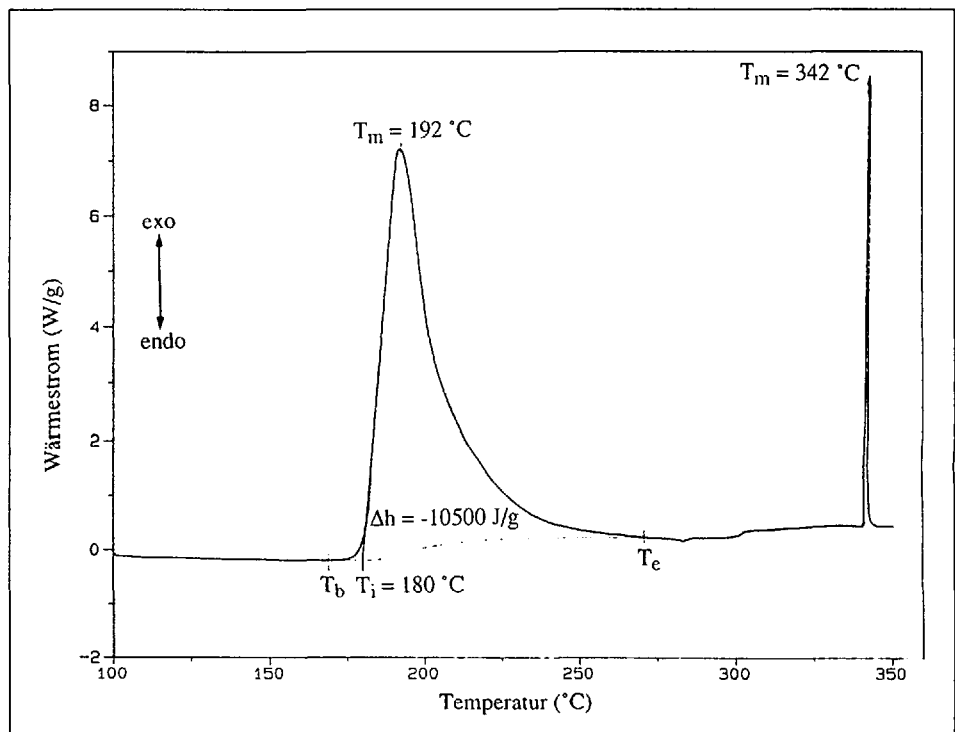


Fig. 2. Dynamische PDSC: Kurvenverlauf eines Heizöls (Heizöl B) unter einem O_2 -Druck von 3000 kPa und bei einer Heizrate von $1^\circ/\text{min}$

In Tab. 1 sind die Öle entsprechend ihrer Lagerstabilität von rechts nach links aufgelistet. Heizöl A stellt demnach das stabilste, Heizöl F das am wenigsten stabile Öl dar. Fig. 3 zeigt die Farbtonung der Öle vor und nach der vierwöchigen Lagerung bei 50°: Sie nimmt jeweils von Heizöl A (hellgelb) zu Heizöl F (braungelb) zu. Die die Farbintensität kennzeichnende Farbzahl steigt dabei von L 0,5 auf 2,5 an. Da sich die Farbstabilität in gleicher Richtung verschlechtert, ist die Farbabstufung nach der Lagerung noch deutlicher. Die Farbzahl beträgt nunmehr

1,0 bei Heizöl A und 5,5 bei Heizöl F. Aus Tab. 1 geht ausserdem hervor, dass Heizöl A und B den niedrigsten Schwefel- und Stickstoffgehalt aufweisen und dass der Aromatengehalt von Heizöl A zu Heizöl F steigt. Alterungsfördernde Olefine hingegen sind bei allen Ölen nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

3.2. Durchführung der PDSC-Messungen

Zur Festlegung optimaler Messbedingungen bezüglich Heizrate, Zellendruck und Probenmenge wurde eine Reihe orientierender Versuche mit

reinem O₂ als Oxidationsgas durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass der quantitative Einfluss dieser Parameter unterschiedlich ist. Mit höherer Heizrate verschiebt sich der Zersetzungsbeginn in Richtung höherer Temp. und die Oxidationswärme erhöht sich. Der Oxidationsbeginn ist indessen nur leicht druckabhängig und verschiebt sich mit steigendem Druck in Richtung tieferer Temp. Der Druck muss jedoch höher als 1000 kPa sein, um einen Probenverlust durch Verdampfen im oberen Temp.-Bereich zu unterdrücken. Ein höherer Druck als 3000 kPa birgt allerdings die Gefahr einer Selbstzündung des Öls [10]. Ölmengen über 5 mg führten bei 3000 kPa wegen der hohen Kriechneigung der Öle zum Ölaustritt aus dem Tiegel und folglich zu Messwertverfälschungen. Für diese Untersuchung wurden dementsprechend das Probenvolumen auf 5 µl (4,1–4,3 mg) und der Sauerstoffdruck auf 3000 kPa festgelegt. Für die dynamischen Versuche hat sich eine Heizrate von 1°/min als optimal erwiesen.

Die Probenmenge wurde in einen auf 0,01 mg genau gewogenen Tiegel eingespritzt. Anschliessend wurde der Tiegel auf die vordere Auflagefläche der Messzelle eingesetzt. Auf der hinteren Auflagefläche wurde ein leerer Tiegel plaziert, der als Referenz diente. Nachdem man die Zelle samt Aussenmantel verschlossen hatte, wurde das Einlassventil auf der Frontseite der Apparatur vorsichtig aufgedreht und Sauerstoff über eine druckfeste Leitung in die Zelle geleitet. Über das Auslassventil auf der Rückseite der Apparatur wurde die in der Zelle eingeschlossene Luft verdrängt. Das Auslassventil wurde nach kurzer Zeit wieder zugekehrt und der Druck langsam auf 3000 ± 200 kPa aufgebaut. Die Feinregulierung erfolgte über ein zweites Auslassventil,

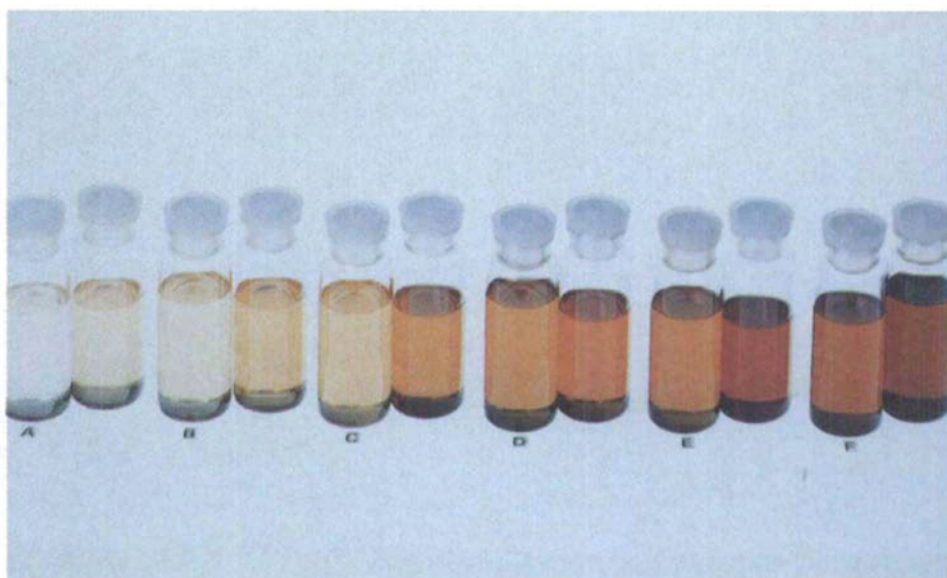


Fig. 3. Farbtönung der für die Untersuchung ausgewählten Heizöle EL vor und nach (Muster leicht nach hinten versetzt) vierwöchiger Lagerung im Trockenschrank bei 50°

das auf der Frontseite angebracht war. Der Druck liess sich an einem integrierten Manometer (0–7000 kPa) ablesen. Zur Gewährleistung eines konstanten Volumens blieben während der Messung alle Ventile geschlossen. Erst wenn die Messung beendet war und sich die Zelle abgekühlt hatte, wurde das Auslassventil geöffnet und die Apparatur entlastet.

Die temp.-programmierten Messungen begannen mit dem schnellen Aufheizen der Probe auf die Anfangstemp. von 100°. Danach wurde die Probe mit der gewählten Heizrate von 1°/min

bis auf eine Endtemp. von ca. 320° erwärmt. Bei dieser Temp. befand sich in dem Probenpfännchen keine Flüssigkeit mehr, sondern ein braunschwarzes Harz, wie es auch in gealtertem Öl vorkommt. Würde der Versuch fortgesetzt, erhielte man einen typischen Verbrennungsspeak (s. Fig. 2), deren Temp.-Lage unabhängig vom ursprünglich eingesetzten Öl ist [11].

Um signifikante Aussagen bei verhältnismässig kurzen Lagerzeiten zu erhalten und um den komplizierenden Einfluss des chemischen Umsatzes auf die Reaktionskinetik auszuschal-

Tab. 2. Thermoanalytische Kennwerte und Umsetzungsgrad der Reaktion

vor der Warmlagerung						
Heizöl	T _i * [°C]	Δh ₁ * [J/g]	T _i * [°C]	T _m [°C]	Δh ₁ * [J/g]	U ₁ [%]
A	–	–	181,0±2,3	192,5±0,9	–12800±650	83,1±1,2
B	–	–	180,5±2,0	192,9±1,4	–12250±570	85,5±0,9
C	160,7±2,0	–25±5	232,6±1,3	253,5±0,7	–10500±510	79,4±1,4
D	163,7±1,3	–15±5	231,4±0,7	252,6±0,5	–9700±370	83,2±1,2
E	171,4±1,1	–300±50	227,5±2,6	254,2±1,7	–8450±490	78,5±1,3
F	167,4±1,6	–400±30	225,5±2,3	252,5±1,3	–8000±330	79,4±1,0
nach der Warmlagerung (10 h, 100°, 3000 kPa)						
Heizöl	T _i * [°C]	Δh ₂ * [J/g]	T _i * [°C]	T _m [°C]	Δh ₂ * [J/g]	U ₂ [%]
A	–	–	170,7±0,4	192,2±1,5	–10300±100	88,6±1,8
B	–	–	167,6±1,5	193,6±1,0	–8650±600	90,6±1,5
C	157,4±1,5	–20±10	230,3±1,3	253,1±1,1	–8500±470	81,6±1,1
D	159,7±1,7	–30±10	229,3±1,4	251,6±0,6	–7500±540	85,0±1,5
E	167,3±1,9	–400±50	224,2±1,5	252,4±1,1	–7100±200	82,0±0,9
F	157,9±2,0	–350±30	222,1±1,8	250,4±0,9	–7350±200	81,1±1,0

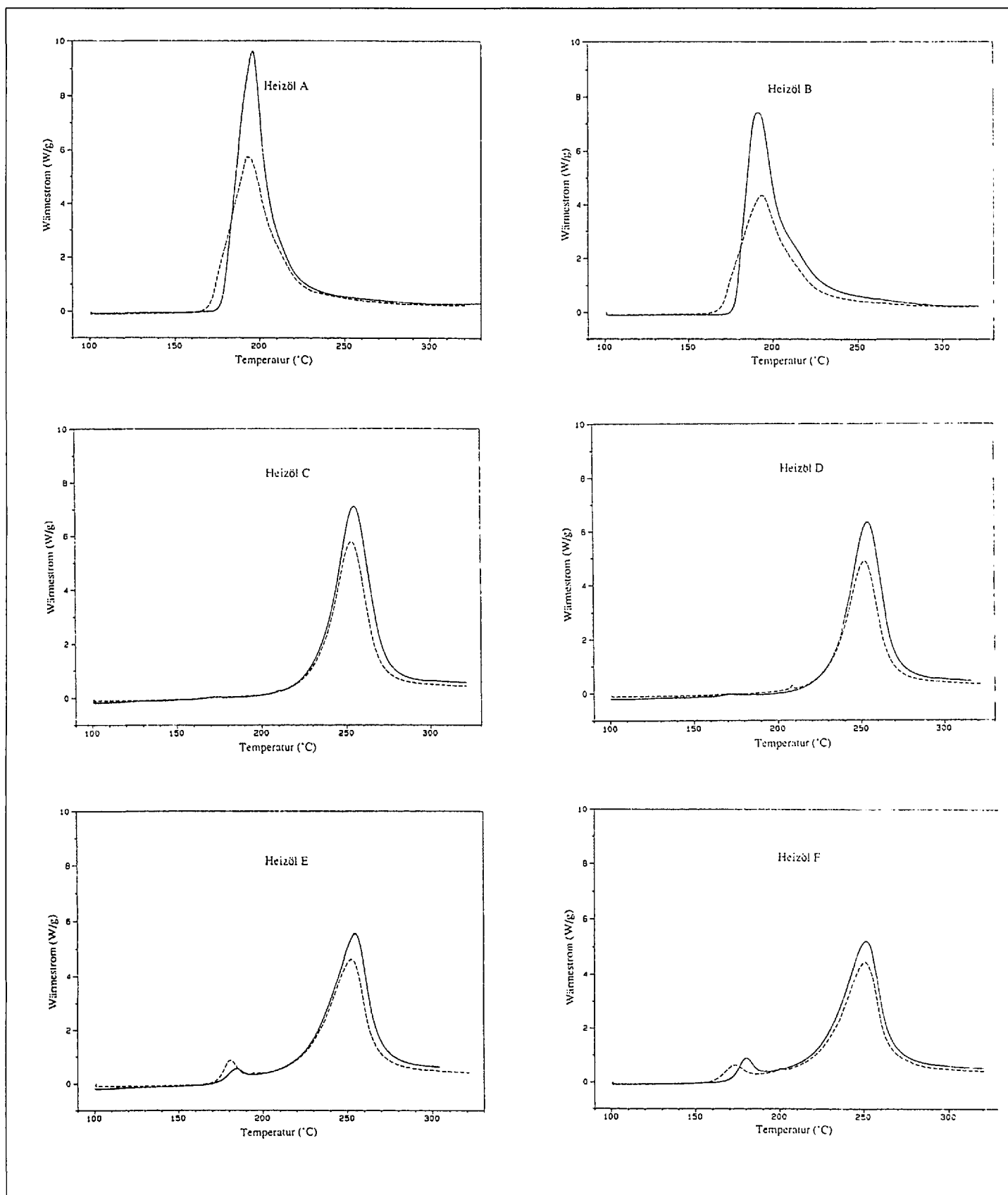


Fig. 4. Thermisch-oxidatives Verhalten von Heizöl A-F bei einer Heizrate von 1 °/min unter einem O₂-Druck von 3000 kPa vor und nach (gestrichelt) zehnstündiger Warmlagerung bei 100°

ten, waren die Bedingungen für die isotherme Warmlagerung so auszuwählen, dass die Oxidation zwar merklich, aber nicht allzuweit fortschritt. Eine Temperatur von 100° wurde bei einer Lagerdauer von 10 h und einem O₂-Druck von 3000 kPa als geeignet erachtet.

Am Ende der Messung wurde der Proben-

gel aus der Zelle herausgenommen, zurückgewogen und der Umsatz der Reaktion ermittelt. Jede Probe wurde mindestens fünfmal vor und nach der isothermen Warmlagerung geprüft und die erhaltenen Messkurven ausgewertet.

Die isothermen Messungen zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Reaktion wurden

für eine Reihe abgestufter Temp. durchgeführt, die bis zu 30° tiefer lagen als der extrapolierte Oxidationsbeginn T_i der Messungen unter dynamischer Versuchsführung (s. Fig. 1). Von den erhaltenen Messkurven wurden mit Hilfe eines TA-Software-Pakets reaktionskinetische Auswertungen vorgenommen [12].

4. Ergebnisse und Diskussion

Eine schematische Darstellung von den Kurvenverläufen der untersuchten Heizöle EL vor und nach der Warmlagerung zeigt Fig. 4. Daraus lässt sich ersehen, dass sich die Öle deutlich in ihrem Oxidationsverhalten unterscheiden. Vor der Warmlagerung beginnen die Vakuumdestillate A und B nach der Induktionsperiode bei ca. 180° kräftig zu oxidieren, und die Oxidation erreicht rasch die maximale Geschwindigkeit. Hingegen verläuft der Anstieg der Messkurve bei den gecrackten bzw. mit Crack-Produkten vermischten Ölen flacher. Die Oxidation zeigt sich zuerst mit einem mehr oder minder ausgeprägten Vorpeak um 170°, dann mit einem recht symmetrischen Hauptpeak von 210–290°. Gegenüber den Primärdestillaten stellt man bei diesen Ölen eine leichte Peakverbreiterung und eine geringere Peakhöhe fest. Die Peaktemperatur T_m liegt rund 60° über jener von Heizöl A und B.

Während der Warmlagerung findet ein oxidativer Prozess mit Wärmeentwicklung statt. Das hat zur Folge, dass die Proben bei der nachfolgenden temperaturprogrammierten Messung eine geringere Wärmemenge freisetzen. Der extrapolierte Oxidationsbeginn und – mit Ausnahme von Öl B – das Peakmaximum verschieben sich in Richtung tieferer Temperatur. Die deutlichste Verschiebung tritt beim Oxidationsbeginn von Öl A und B und bei den Vorpeaks von Öl E und F auf.

In Tab. 2 sind der Mittelwert und die Standardabweichung für die extrapolierte Anfangstemperatur, die Peaktemperatur und die freigesetzte Oxidationswärme vor und nach isothermer Warmlagerung aufgeführt. Die mit * versehenen Kennzahlen beziehen sich auf den bei den Crack-Produkten auftretenden Vorpeak. Ferner ist der Umsetzungsgrad U der Reaktion angegeben, der durch Wägung der Probe vor und nach der Messung bestimmt wurde.

Für die unterschiedliche Temperaturlage der Peaks dürften unterschiedlich leicht oxidierbare Anteile der Öle verantwortlich sein. Wegen ihrer stärkeren *sec*- bzw. *tert*-Alkyl-(C,H)-Bindungen oxidieren Paraffine und Cycloparaffine langsamer als Aromaten und Olefine mit ihren schwächeren benzyllischen bzw. allylischen C,H-Bindungen.

Die Oxidation in Mischungen verschiedener Kohlenwasserstoffe ist jedoch komplexer [2]. Unter den gewählten Messbedingungen oxidieren offensichtlich Vakuumdestillate trotz ihres höheren Paraffin-gehalts bei tieferer Temperatur als Crack-Produkte. Vermutlich findet eine thermi-

Tab. 3. Freigesetzte Wärme und durchschnittliche Wärmeleistung während der Warmlagerung bei 100° (3000 kPa) sowie Aktivierungsenergie der Reaktion und berechnete Wärmeleistung bei 50°

Heizöl	Δh_{iso} [J/g]	Φ_{100° [W/g]	E_a [kJ/mol]	Φ_{50° [W/g]
A	-2500	0,069	250±25	2,7 E-7
B	-3600	0,100	220±20	1,7 E-6
C	-2000	0,056	170±10	2,1 E-4
D	-2200	0,061	100±15	4,2 E-4
E	-1250	0,035	60±10	1,8 E-3
F	-700	0,019	40±15	2,6 E-3

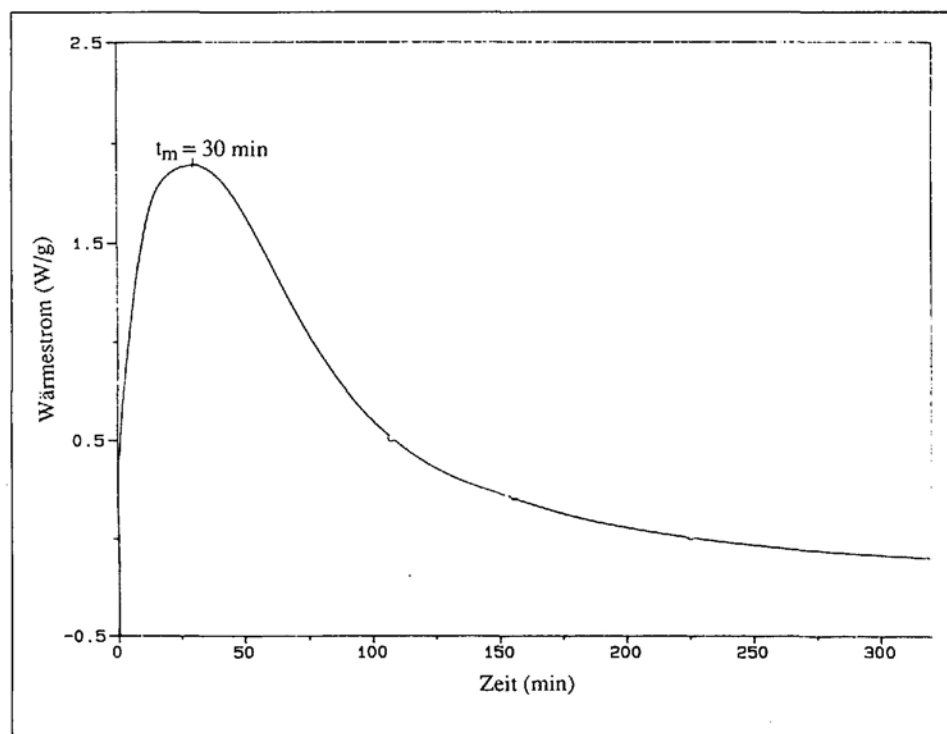


Fig. 5. Statische PDSC: Kurvenverlauf von Heizöl D unter einem O₂-Druck von 3000 kPa und bei einer Arbeitstemperatur T_{iso} von 230° (Reaktionsordnung $n = 0,5$)

sche Spaltung der C-Ketten statt. Höhere Paraffine sind in der Regel thermisch instabiler als beispielsweise Aromaten, und ihre Stabilität nimmt bei sonst gleichen Bedingungen mit zunehmender Molekülgröße ab.

Der Zersetzungsbeginn T_i , die Temperatur der maximalen Oxidationsgeschwindigkeit T_m und die Peakform können als Unterscheidungsmerkmal für die Öle dienen. Zieht man ausserdem die Oxidationswärme als Qualitätskriterium heran, ist sogar eine Klassierung möglich. Vor der Warmlagerung nimmt nämlich die Reaktionswärme von Heizöl A zu Heizöl F ab. Dies deckt sich mit den physikalisch-chemischen Kennzahlen in Tab. 1, die den momentanen Alterungszustand der Öle charakterisieren. Es scheint also ein direkter Zusammenhang zwischen der bei

der Gesamtumsetzung mit Sauerstoff gemessenen Wärme und der Ölqualität zu bestehen.

Aus Fig. 4 geht ausserdem hervor, dass die Vakuumdestillate, vor allem aber Öl B, die grösste Veränderung während der Warmlagerung erfahren haben. Das ist insofern bemerkenswert, als nach der EMPA-Alterungsmethode gerade diese beiden Öle die geringste Alterungsneigung, also die beste oxidative Stabilität, aufweisen müssten. Dieser Widerspruch lässt sich aber dadurch erklären, dass die für die Warmlagerung gewählte Temperatur der Temperatur des Oxidationsbeginns T_i für diese Öle am nächsten liegt. Eine tiefere Temperatur hätte aber wegen der zu erwartenden geringen Wärmeeinsätze keinen Vorteil gebracht, es sei denn, sie wäre mit einer längeren Lagerdauer

verbunden worden. Auf der anderen Seite weist Heizöl A nach der Warmlagerung immer noch eine Oxidationswärme auf, die jener von C vor der Warmlagerung nahekommt (Tab. 2). Angesichts der recht guten physikalisch-chemischen Eigenschaften von Heizöl C dürfte das warmgelagerte Heizöl A weiterhin normkonform sein (s. Tab. 1). Hingegen zeigt Heizöl D nach der Warmlagerung eine noch geringere Oxidationswärme als das ohnehin mittelmässige Heizöl F vor der Warmlagerung. Würde man also dieses Heizöl einer solchen Warmlagerung unterziehen, so entspräche es wohl wegen der erlittenen Qualitätseinbussen den Anforderungen für Heizöl EL nicht mehr. Beim Öl F selbst schreitet die Zersetzung während der Lagerung nur noch langsam voran. Es kommt lediglich zu einer Abnahme der Peakfläche von ca. 8%.

Die Zersetzung des Öls führt nicht nur zu hochmolekularen Verbindungen, sondern auch zur Bildung niedrigsiedender Spaltprodukte mit entsprechend hoher Flüchtigkeit. Nach der Warmlagerung ist der Umsetzungsgrad der Reaktion dementsprechend höher. Aufgrund des höheren Paraffinanteils ist die mit Kettenspaltung verbundene Entstehung leichter Fraktionen im Verlauf der Warmlagerung bei den Vakuumdestillaten A und B bevorzugt.

In Tab. 3 ist die während der isothermen Warmlagerung freigesetzte Wärme Δh_{150} zusammen mit der unter Berücksichtigung der Warmlagerzeit (10 h) errechneten durchschnittlichen Wärmeleistung (Φ_{100°) für das jeweilige Öl aufgelistet. Dabei wurde der Wärmeunterschied der Vorpeaks von Heizöl E und F berücksichtigt, jener von Heizöl C und D aber vernachlässigt. Weil jede thermische Umsetzung unter isothermen Bedingungen einer chemischen Umsetzung entspricht, ist der Betrag der isothermen Wärmeleistung ein Mass für die thermisch-oxidative Stabilität des Öls und steht in direktem Zusammenhang mit dessen Alterungsneigung. Anhand von Tab. 3 hätte also Heizöl B die geringste Stabilität, da es den höchsten Wärmeumsatz aufweist. Dies ist jedoch thermisch bedingt, denn die Temperatur für die Warmlagerung liegt weit über der in der Praxis üblichen Lagertemperatur. Zur Beurteilung des thermisch-oxidativen Verhaltens bei tieferen Temperaturen muss die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleistung bekannt sein. Hierzu musste eine reaktionskinetische Auswertung von den Messkurven der statischen PDSC-Versuche vorgenommen werden. Die Messkurven zeigten für Öl A und B ein ausgeprägtes autokatalytisches Reaktionsverhalten, d.h. eine Beschleunigung der anfängli-

chen Wärmeleistung in Funktion der Zeit (s. Fig. 1). Für Öl C, D, E und F ist die Wärmeproduktion hingegen am Anfang am grössten und nimmt dann gemäss einer Reaktion 'n-ter' Ordnung stetig ab (Fig. 5) [13]. Das ermittelte Zeitgesetz lässt zwar nur sehr bedingt Rückschlüsse auf den tatsächlichen Reaktionsmechanismus zu, dennoch kann die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion durchaus als Stabilitätskriterium für das Öl gelten [4]. Sie ist für das jeweilige Öl in Tab. 3 mit der entsprechenden Messunsicherheit angegeben.

Der Wert von E_a hängt mit der Höhe der bei der Reaktion zu überwindenden Energiebarriere zusammen. Eine hohe Aktivierungsenergie bedeutet eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion, was mit einer besseren Lagerstabilität des Öls bei tiefer Temperatur gleichzusetzen ist. Die Aktivierungsenergie wurde zur Berechnung von isothermen Wärmeleistungen bei einer angenommenen Warmlagerung von 50° nach Gl. 2 eingesetzt.

Bei dieser Temperatur wird die bessere thermisch-oxidative Beständigkeit der Vakuumdestillate richtig wiedergegeben. Diese Öle zeigen bei niedrigen Temperaturen eine deutlich bessere Stabilität als die gecrackten Öle. Dabei ist eine gute Korrelation mit den Ergebnissen der 4wöchigen EMPA-Alterungsmethode feststellbar.

5. Schlussfolgerungen

DSC-Messungen mit konstanter Heizrate gestatten eine erste Qualitätsbeurteilung von Heizölen EL. Vakuumdestillate lassen sich auf diese Weise von Crackprodukten unter anderem wegen der tieferen Temperaturlage des Hauptpeaks unterscheiden. Heizöle mittelmässiger Qualität sind durch einen deutlichen Vorpeak und eine geringere Oxidationswärme charakterisiert.

Die unter isothermen Bedingungen ermittelten Wärmeleistungen zeigen, dass die thermisch-oxidative Stabilität von Vakuumdestillaten, offensichtlich durch die hohe Temperatur für die Warmlagerung geringer ist, als dies aufgrund des analytisch ermittelten Kennzahlen zu erwarten wäre. Andererseits weisen die Vakuumdestillate die höchste Aktivierungsenergie der Reaktion auf, also eine weitaus bessere Stabilität bei tieferer Temperatur als die Crackprodukte. Die bei 50° berechnete thermisch-oxidative Stabilität für die sechs ausgesuchten Heizöle EL ergibt eine Reihenfolge, die mit jener der an der EMPA routinemässig verwendeten Alterungsmethode übereinstimmt.

Damit ist grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, aus den durchschnittlichen Wärmeumsätzen während einer isothermen Warmlagerzeit und der Aktivierungsenergie der Reaktion Rückschlüsse auf das thermisch-oxidative Verhalten von Gasölen zu ziehen. Eine sichere Beurteilung von Gasölen bezüglich Lagerstabilität setzt allerdings neben der Kenntnis der von der Zusammensetzung des Öls abhängigen thermisch-oxidativen Stabilität Informationen über die tatsächlich herrschenden Lagerbedingungen voraus. So können Licht, Schmutz u. ä. die im Öl innewohnende Alterungsneigung aktivieren, auch wenn das Öl in sich sehr oxidationsstabil ist. Nur wenn es gelingt, den Einfluss dieser Faktoren auf den Alterungsprozess weitgehend auszuschalten, ist eine Prognose der Lagerbeständigkeit allein aufgrund der mittels DSC ermittelten thermisch-oxidativen Stabilität möglich.

Eingegangen am 8. April 1994

- [1] J.W. Goetzinger, C.J. Thompson, D.W. Brinkmann, *United States Department of Energy, DOE/BETC/IC* 1983, 83, 3.
- [2] W.F. Taylor, J.W. Frankenfeld, 2nd International Conference on Long Term Storage Stability of Liquid Fuels, San Antonio, Texas, 1986.
- [3] J.R. Bentley, H.-U. Schellhase, B.C. Hydro R&D Centre, Surrey, B.C., SAE Publication No. 831275, 1985.
- [4] M.C. Neveu, D.P. Stocker, NASA Technical Memorandum 87002, 1985.
- [5] H.U. Schellhase, M.J. Colwell, B.C. Hydro R&D Centre, Surrey, B.C., SAE Publication No. 872145, 1987.
- [6] A.L. Cummings, P. Pei, S.M. Hsu, Stationary Gas Turbine Alternative Fuels, ASTM STP 809, Philadelphia, 1983, 335.
- [7] R.N. Rogers, E.D. Morris, *Anal. Chem.* 1966, 36, 412.
- [8] A. Zanier, H.W. Jäckle, EMPA Standard Operating Procedure Nr. 1303, 1993.
- [9] E. Gartenmann, 2nd International Conference on Long Term Storage Stability of Liquid Fuels, San Antonio, Texas, 1986.
- [10] A. Zeman, H.P. Binder, *Thermochim. Acta* 1986, 98, 159.
- [11] H. Kopsch, E. Wedepohl, *Tribologie Schmierungstechnik* 1983, 3, 132.
- [12] TA Instruments, DSC Isothermal Kinetics Data Analysis Program, 1988.
- [13] W.J. Sichina, Du Pont Application Brief No. TA-93, Wilmington DE, 1986.