



# INFORMATION

Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft  
für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.

Hamburg, 7. Juli 2005

02/2005

## DGMK-Untersuchungsbericht

### Absetzverhalten von Rückständen aus Heizöl EL-Lagertanks in Gegenwart von Performance-Additiven

(im Rahmen des DGMK-Projektes 637  
Einfluss von Tankrevisionen auf die Heizölqualität)

#### Projektbegleitung (DGMK-Arbeitskreis Additive)

I. Böhm, Shell Global Solutions (Deutschland)  
Dr. M. Eh, Symrise GmbH & Co. KG  
P. Hirsch, Deutsche Infinium GmbH  
M. Homann, ESSO Deutschland GmbH  
Dr. B. Karle, ARAL Forschung  
S. Knittel, Lubrizol Deutschland GmbH  
Dr. G. Lohmann, Octel Deutschland GmbH  
L. Lucks, IWO Institut für wirtschaftliche Oelheizung e. V.  
H. Magtengaard, AFTON Chemical GmbH  
Dr. M. Müller, ERC Emissions Reduzierungs Concepte GmbH  
U. Nowak, GMA-Ges. für Mineralöl-Analytik und Qualitätsmanagement mbH + Co. KG  
I. Schaumann, OMV Aktiengesellschaft  
Dr. W. Schütz, Beratungsgesellschaft für Mineralölanwendungstechnik mbH  
Dr. A. Vinckier, BASF AG

**Weitere Informationen:** Jan Ludzay, DGMK  
☎ 040 – 63 90 04 33

## Zusammenfassung

Der Arbeitskreis „Additive“ des DGMK-Fachausschusses „Brennstoffe“ hat im Rahmen seiner Tätigkeiten Untersuchungen zum Einfluss von handelsüblichen Performance-Additiven auf das Absetzverhalten von Heizöl EL-Tankrückständen durchgeführt.

Bei der Auswahl geeigneter Laboruntersuchungen hat sich die Beobachtung des zeitlichen Verlaufes des Absetzens in einem Glaszylinder als praktikabel erwiesen.

Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Performance-Additiven zu repräsentativen Tankrückstandsproben zu keiner messbaren negativen Beeinflussung des Absetzverhaltens führt. Allerdings ist festzuhalten, dass das Absetzverhalten der meisten untersuchten Tankrückstände als schlecht zu bezeichnen ist.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe spezieller Additive zu voll formulierten Performance-Paketen das Absetzverhalten sogar beschleunigt werden kann.

## 1 Veranlassung und Zielsetzung

Seitens Tankschutz und Behälterbau wurde an die Mineralölwirtschaft herangetragen, dass das Absetzverhalten der Rückstände in den letzten Jahren ein zunehmendes Problem bei den Endkunden darstellt. Als mögliche Ursache wurde der verstärkte Einsatz von Performance-Additiven vermutet. Um dieser Fragestellung gemeinsam zu begegnen, wurde das DGMK-Projekt 637 *Einfluss von Tankrevisionen auf die Heizölqualität* initiiert. In diesem Projekt werden im Rahmen der DGMK-Gemeinschaftsforschung - unter Koordination des IWO (Institut für wirtschaftliche Oelheizung e. V.) - Tankreinigungen begleitet und umfangreich dokumentiert sowie die Heizölqualität vor und nach der Tankreinigung untersucht.

Um dieses Projekt zu unterstützen, hat der Arbeitskreis Additive des DGMK-Fachausschusses „Brennstoffe“ anhand von Tankrückständen aus obigen Untersuchungen labortechnische Untersuchungen ausgewählt und durchgeführt, die eine Aussage über den Einfluss von Performance-Additiven auf das Absetzverhalten gestatten.

An den labortechnischen Untersuchungen haben sich folgende Firmen beteiligt:

BASF AG, Ludwigshafen  
ERC GmbH, Hamburg  
GMA mbH + Co. KG, Hamburg/Frankfurt  
Deutsche Infineum GmbH, Köln  
OCTEL Deutschland GmbH, Herne  
SHELL Global Solutions (Deutschland), Hamburg

## 2 Auswahl der Prüfprozeduren und Additive

Für die Untersuchungen standen 5 stark unterschiedliche Rückstandsmuster aus dem Tankreinigungsprojekt zur Verfügung. Es handelte sich hierbei um den Rest, der gewöhnlicherweise der Entsorgung zugeführt wird.

Von den Arbeitskreismitgliedern wurde auf Grund der Erfahrungen im Umgang und Einsatz von Additiven folgende Prüfprozeduren hinsichtlich ihrer Tauglichkeit zur Beurteilung des Absatzverhaltens evaluiert:

- Verlauf der Gesamtverschmutzung (gem. DIN EN 12662)
- Filtrierbarkeit (gem. SEDAB-Test)
- Zeitlicher Verlauf der Trübung (visuelle Bewertung, siehe Kap. 6)

Im Rahmen der Untersuchungen wurden folgende Additivkombinationen überprüft:

Untersuchte Additive:

- Additiv 1: Detergent, Alterungsstab., Duftstoff, Schmierfähigkeitsverbesserer
- Additiv 2: Detergent, Alterungsstab., Korrosionsschutz, Verbrennungsverbesserer, Duftstoff
- Additiv 3: Stabilisator, Dehazer, MDFI Middle Distillate Flow Improver
- Additiv 4: angepasstes Additiv zur Beschleunigung des Absatzverhaltens (inkl. Detergent, Stabilisator, Duftstoff)

Die Additive wurden gemäß Herstellerangaben verwendet. Als zusätzliche Parameter wurde

- der Einfluss von Wasser und
- mechanischer Stress (Homogenisierung)

mit in die Bewertungen einbezogen. Auch doppelte Additivkonzentrationen wurden untersucht.

## 3 Durchführung

Die Tankproben enthielten neben Grobstoffen einen erheblichen Anteil feindisperser Verunreinigungen und wurden als für die Untersuchungen besonders geeignet eingestuft. Eine Tendenz zum schlechteren Absatzverhalten, bedingt durch eine chemische Wechselwirkung mit den Performance-Additiven, müsste vor allem bei kleinen Partikeln nachweisbar sein.

Während tendenziell größere Partikel allein durch ihre Schwerkraft zu Boden sinken können, muss der Abtrennung eines tendenziell kleineren Partikels zunächst ein Agglomerationsprozess vorangehen, der ggf. durch Zusatz oberflächenaktiver Stoffe verzögert bzw. unterbunden wird. Genau solche Stoffe könnten über das Additivpaket eingebracht werden.

## 4 Gesamtverschmutzung

Es konnte bei keinem der Tests in den teilnehmenden Laboratorien ein Unterschied des Gehaltes der Gesamtverschmutzung der Rückstände gem. DIN EN 12662 mit oder ohne Additivierung festgestellt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen schwankten stark.

Beispielhaft zeigt Tabelle 1 die gemessene Gesamtverschmutzung nach einwöchiger Lagerdauer einer additivierten und einer unadditivierten Probe in einem 100 ml-Standzylinder:

Tabelle 1:

<i>untersuchter Bereich</i>	<i>unadditiviert</i>	<i>Anteil in %</i>	<i>additiviert</i>	<i>Anteil in %</i>
100 – 66 %	134,8 mg/kg	7	164,5 mg/kg	6,5
65 – 33 %	132,5 mg/kg	7	159,7 mg/kg	6,3
32 – 0 %	1608,8 mg/kg	86	2229,8 mg/kg	87

Eine sinnvolle Diskriminierung im Bodenbereich der Proben war allgemein nicht reproduzierbar möglich, da zum Teil Bodensatz mit angesaugt wurde. Daher ist die Bestimmung der Gesamtverschmutzung in dem untersuchten Messbereich offensichtlich zu ungenau.

## 5 Filtrierbarkeit

Eine Filtration gem. SEDAB-Test (Filtration über einen 0,8 µm-Filter in festgelegter Zeit) wurde als ungeeignet verworfen. Die Filtration ergab keine Diskriminierung additiviert/unadditiviert und das Filtrat war auch nach der Filtration noch trübe, so dass von einem erheblichen Anteil an Teilchengrößen im Öl ausgegangen werden muss, die weit unterhalb 0,8 µm liegen.

## 6 Visuelle Beurteilung des Absetzverhaltens

Zur visuellen Beurteilung des Absetzverhaltens der Tankrückstände wurden Messzylinder mit der durch Schütteln homogenisierten und ggf. additivierten Probelösung gefüllt und das Absetzverhalten bei Raumtemperatur über Stunden und Tage verfolgt. Die Proben konnten kontinuierlich visuell verfolgt werden; die Ergebnisse lassen sich fotografisch festhalten. Neben dem Absetzen tendenziell größerer Partikel lässt sich das Absetzen der tendenziell kleineren Partikel über die Beobachtung der Transparenz der Probe beurteilen.

Diese Vorgehensweise erwies sich für die gleichen Proben als zuverlässig reproduzierbar und ergab auch bei unterschiedlichen Rückstandsproben gut diskriminierbare Ergebnisse:

In Abbildung 1 sind Ausschnitte von zwei 500 ml-Zylindern dargestellt. Eine von der überstehenden trüben Phase getrennte Grobphase, die sich bereits nach zwei Stunden einstellte, ist (im Originaldruck) gut zu erkennen. Das Absetzen der Schwebstoffe lässt sich über die Beobachtung der Transparenz der Proben nach Stunden, Tagen und Wochen gut verfolgen und vergleichen.



Abbildung 1: Sedimentation nach zwei Stunden

## 7 Einfluss von Fremdstoffen und mechanischem Stress

Es wurden im Rahmen der Untersuchungen auch Proben mit Wasserzusatz (10 %) und doppelter Additiv-Dosierung hergestellt. Des Weiteren wurden Proben vor der Untersuchung mit einem Ultrathorax homogenisiert.

Es konnte bei keiner der Proben eine Diskriminierung des Absetzverhaltens von additivierten oder unadditivierten Proben erzielt werden.

## 8 Bewertung

Zusammenfassend können aus den durchgeführten Untersuchungen folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- Als geeignetste Methode zum Vergleich des Absetzverhaltens von Tankrückständen im Labormaßstab hat sich die Beobachtung der zeitlichen Veränderung in einem zylindrischen Gefäß ergeben.
- Die repräsentativen Tankrückstandsproben enthalten neben den groben Partikeln einen großen Anteil sehr kleiner Partikel, die sich auch über längere Zeiträume nicht aus der Matrix absetzen.
- Das Absetzverhalten dieser kleinen Partikel wird durch Zugabe von unterschiedlichen aktuell als Performance-Verbesserer eingesetzten Additiven nicht negativ beeinflusst.
- Mit ausgewählten Additiven ist es möglich, selbst die kleinen Partikel beschleunigt abzutrennen. Zusätzliche Untersuchungen, um die Betriebstauglichkeit dieser Additive im Markt zu gewährleisten, müssen noch erfolgen.

- Sinnvoll lassen sich momentan nur direkte qualitative Vergleiche des Absetzverhaltens durchführen.

Für eine quantitative Beurteilung des Absetzverhaltens müssten

- ein reproduzierbares Messverfahren zum Absetzverhalten verwendet werden (z. B. in Anlehnung an die ASTM D 7061 – 04 für Schweröle),
- eine homogene und typische Probenmatrix bereitstehen.

Die Herstellung einer Standard-Verschmutzungsprobe hingegen gestaltet sich nach Auffassung des Arbeitskreises weitaus schwieriger, wenn nicht unmöglich.

## 9 Ausblick



Abbildung 2: Sedimentation nach 3 Wochen

Aufgrund der guten Diskriminierung bei der visuellen Beurteilung des Absetzverhaltens wurde die Eignung dieser Vorgehensweise mit auf verbessertes Absetzverhalten eingestellten Additiven überprüft. In Abbildung 2 ist die Blindprobe (ohne Additiv: links) einer additivierten Probe gegenübergestellt. Die Abbildung zeigt den Vergleich nach 3 Wochen, nach denen die Schwebstoffe mit Hilfe des Additivs vollständig aus der Probe abgetrennt werden konnten. Die Blindprobe war hingegen noch immer trübe.

Mit dieser Vorgehensweise wurden auch Konzentrationsreihen mit dem absetzungsbeschleunigenden Additiv durchgeführt. Die unterschiedlichen Konzentrationen ließen sich mit Hilfe dieser Vorgehensweise über die Absetzgeschwindigkeit gut voneinander abgrenzen.

Diese Untersuchungen zeigen, dass es mit ausgewählten Additiven möglich ist, selbst die kleinen Partikel beschleunigt abzutrennen. Zusätzliche Untersuchungen, um die Betriebstauglichkeit dieser Additive im Markt zu gewährleisten, müssen noch erfolgen.