

# UNTERSUCHUNG VON MISCHUNGSEFFEKTE PARAFFINISCHER BRENNSTOFFE MIT MINERALÖLSTÄMMIGEN RESTMENGEN IM TANK

Metalia IRAWAN-PIEPERHOFF<sup>1</sup>, Laurin GRABLER, Wolfgang SCHRADER<sup>2</sup>

## Inhalt

Die Vornorm DIN/TS 51603-8 [1] bestrebt, alternative paraffinische Produkte zur Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes im Heizölmarkt einzusetzen. Dann wäre die Betankung von Heizölverbraucheranlagen mit 100 % paraffinischem Heizöl möglich, derzeit sind nur bis zu 30 % erlaubt. Wird ein paraffinischer Brennstoff auf einen nicht vollständig entleerten Tank aufgetankt, so ergibt sich eine Vermischung mit (üblicherweise schon mehrere Jahre altem) konventionellem Heizöl. Je nach Restfüllstand des Tanks werden Mischungsverhältnisse zwischen 10 % bis 50 % Altprodukt in Paraffin erwartet. Im Gegensatz zu Mineralölprodukten sind Paraffine unpolare Produkte. Die Löslichkeit von polaren Alterungsprodukten ist damit geringer. Im Gegensatz zu einer Betankung mit gleichem Produkt können dabei aufgrund der chemisch-physikalischen Unterschiede einige Schwierigkeiten auftreten. Die resultierenden Mischungen im Tank bestehen nach dem Tanken nun zum großen Teil aus Paraffin, wobei aber zusätzlich Alterungsprodukte aus dem alten Heizöl und ggf. Sedimente enthalten sind. Zum einen ist es möglich, dass die Alterungsprodukte, die vorwiegend oxygeniert und somit polar sind, leichter aus der paraffinreichen, unpolaren Mischung ausfallen. Je nach Additivierung und wie lange die Ruhezeit zwischen dem Auftanken und dem Wiedereinschalten der Anlage ist, können auch die Sedimente durch die Aufwirbelung beim Betankungsvorgang mobilisiert und in den Brennstofffilter transportiert werden, sodass dieser verstopft. Je nach entstandenem Mischungsverhältnis im Tank können auch weitere ungünstige Mischungseffekte auftreten. Zu all diesen möglichen Schwierigkeiten gibt es bisher keinen ausreichenden Kenntnisstand. Unklar ist, welche Wechselwirkungen von paraffinischen Produkten mit mineralölstämmiger Altware zu erwarten sind. Um aber Paraffine auch in reiner Form im Heizölbereich einsetzen zu können, muss geklärt werden, in welchem Ausmaß die oben beschriebenen und ggf. weitere Effekte auftreten und wie sie vermieden werden können.

## Methodik

Im Rahmen eines durch die IGF geförderten Projekts sollen die Mischungseffekte von mineralölstämmigen Tankrestmengen mit frischen synthetischen paraffinischen Heizölen werden hier sowohl mit den Auswirkungen im technischen Bereich als auch auf molekularer Ebene untersucht. Im ersten Schritt werden die Blends aus und ungealterten synthetischen Heizölen vorgesehen (20 % bis 50 % Altware in paraffinisches Heizöl) detailliert untersucht. Als Paraffine werden hier GtL (Gas to Liquid) und HVO (Hydrotreated Vegetables Oils) mit unterschiedlicher Additivierung ausgewählt, um auch den Einfluss von Clean-up-Additiven zu untersuchen. Als Altware werden hier ältere Heizöle ausgesucht, die sowohl noch normgerechte als auch nicht mehr normgerecht sind.

Um das Verhalten bei weiter andauernder Lagerung analytisch untersuchen zu können wird daher eine Langzeitlagerung der Blends bis 18 Monaten bei 40°C in offenen Glasbehältern durchgeführt. Mit einem ATES-Prüfstand aus DGMK 729 [2] soll die Wechselwirkung von Kraft- und Brennstoffen und realen Brennerbauteilen mittels Kreislaufprüfstand überprüft werden. Er bildet ein Heizölbrennersystem von der Bevorratung bis zu Düse ab. Mit einem geringen Volumen von 5 Liter werden die Brennstoffmischungen durch Temperatur und Licht anwendungsnah in verkürzter Zeit gealtert.

Von den gealterten Produkten werden die flüssige Brennstoffphase und das ausgefallene Sediment untersucht. Hierbei werden die Standardanalyseverfahren wie Oxidationsstabilität,

---

<sup>1</sup> OWI Science4Fuels, Kaiserstr.100, 52134 Herzogenrath, +49-2407 – 9518137, E-mail: m.irawan-pieperhoff@owi-aachen.de, www.owi-aachen.de

<sup>2</sup> Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, +49.208.306-2271, Email: [grabler@kofo.mpg.de](mailto:grabler@kofo.mpg.de), www.kofo.mpg.de

Gesamtverschmutzung, Aromatengehalt, Destillationsverläufe und Wassergehalt werden durchgeführt. Des Weiteren werden analytische Verfahren für die Untersuchung von Feststoffen und Flüssigkomponenten entwickelt, unter anderem mittels hochauflösender Massenspektrometrie [3].

## Ergebnisse

Die ersten Ergebnisse der standardisierten Analytikmethoden von den verschiedenen Blends ergab eine gute Stabilität innerhalb der ersten sechs Monate Lagerzeit. Innerhalb dieses Zeitraums zeigten sich noch keine Veränderungen, sowohl bei den reinen fossilen und synthetischen Heizölen, beziehungsweise bei den Blends. Die Oxidationsstabilität, sowie die weiteren Testparameter blieben innerhalb des ersten Testzeitraumes in allen Proben näherungsweise konstant. Auch auf molekularer Ebene konnten keine Veränderungen festgestellt werden. Auffällig war, dass die beiden fossilen Heizöle unterschiedlichen Alters (3 und 5 Jahre Lagerhistorie) eine sehr vergleichbare Zusammensetzung aufwiesen, mit nur geringfügigen Unterschieden in der Zusammensetzung der einzelnen Klassen. Da vor allem der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen sehr ähnlich ist, traten die wichtigsten Alterungserscheinungen möglicherweise innerhalb der ersten drei Jahre auf.

Die Untersuchung mit den Standardanalysenverfahren ergaben sich bisher noch keine unerwarteten Ergebnisse, es wurden nur die für eine Alterung typischen Veränderungen gefunden, wie z.B. Anstieg des Wassergehalts und Absinken der Oxidationsstabilität. Der ATES-Prüfstand zeigte in einigen Fällen eine Durchflussverlaufsabnahme, welche auf Ablagerungen in den Bauteilen zurückzuführen sind, die zur Verstopfung der Düse verursacht, wie in der untenstehenden Abbildung zu sehen ist.

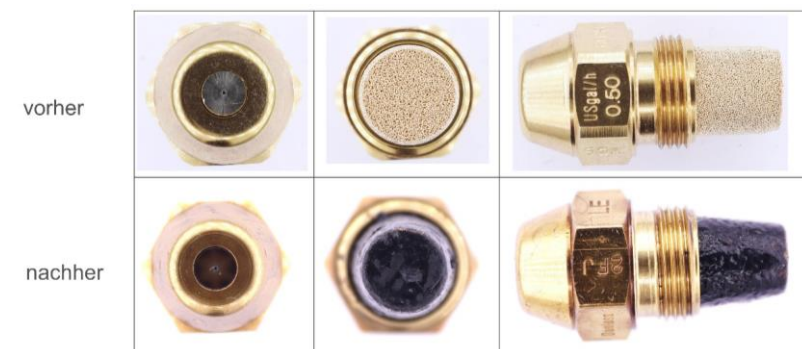


Abbildung: Düse nach der Alterungslauf im ATES-Prüfstand bis 883 h mit Altware Heizöl

Zum jetzigen Zeitpunkt zeigt die versuchsweise Lagerung von Heizölblends mit paraffinischen Brennstoffen, sowohl im Modell der offenen Tanklagerung als auch im simulierten technischen Betrieb des ATES-Prüfstands, keine qualitativen Unterschiede zwischen den beiden Arten von Heizölen bezüglich ihrer Lagerstabilität. Auch eine gemeinsame Lagerung im Rahmen eines Transitionsprozesses scheint zum jetzigen Zeitpunkt möglich zu sein, da die Blends innerhalb der technischen Parameter bleiben.

## Referenzen

- [1] DIN/TS 51603-8 Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 8: Paraffinische Heizöle, Mindestanforderungen, 2021.
- [2] MARTIN, N., FELDHOF, S., KOCH, W.: Anwendungstechnische Eigenschaften flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen, DGMK Forschungsbericht 729, ISBN 978-3-941721-53-1, 2015
- [3] VETERE, A.; SCHRADER, W.: Mass Spectrometric Coverage of Complex Mixtures: Exploring the Carbon Space of Crude Oil, ChemistrySelect, pp. 47-54, 2017