



Doctoral Thesis

Studien über die Korrosionsangriffe durch Vergasertreibstoffe, unter besonderer Berücksichtigung der Rolle ihrer Wasser- und Säuregehalte

Author(s):

Bukowiecki, Antoni

Publication Date:

1948

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093071> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Studien über die Korrosionsangriffe
durch Vergasertreibstoffe,
unter besonderer Berücksichtigung der Rolle
ihrer Wasser- und Säuregehalte**

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Antoni Bukowiecki

Dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Polen

Referent: Herr Prof. Dr. P. Schläpfer

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

Benzin enthielt, wurde ein neuer, viel benzinreicherer Autotreibstoff von folgender Zusammensetzung eingeführt:

- 90 % Benzin
- 8 % Alkoholgemisch «2:3»
- 2 % «Para»

Die Versuche wurden mit einem durch Zusammenmischen dieser Ausgangsstoffe hergestellten Muster dieses Gemisches ausgeführt.

Bei der orientierenden Charakterisierung ergab sich folgendes:

1. Wassertoleranz beträgt bei 30° C nur 0,12 Volumenprozent.
2. Nach der Überschreitung dieses Wasserwertes zeigt sich im Treibstoff eine geringe Menge einer Bodenphase.

3. Die Säurezahl beträgt nur 0,15 mg KOH/g.

Auf Grund dieser Angaben kann man das geprüfte Gemisch zu den «benzinähnlichen» Treibstoffen zählen. Somit sind im wasserhaltigen, noch homogenen Gemisch nur unbedeutende Korrosionsangriffe zu erwarten. Im heterogenen Treibstoff dürften infolge der geringen Säurezahl nur in der Bodenphase deutliche Angriffe auftreten. Dies wurde durch die folgende Korrosionsprüfung bewiesen:

Versuch 41. Korrosionswirkung des neuen Autogemisches auf Eisen

- a) Flüssigkeit: neues Autogemisch, praktisch wasserfrei, respektive mit Wasser entsprechend 30, 60, 90 und 120 Prozent der Wassertoleranz versetzt;
- b) Metall: Eisen;
- c) Resultate: siehe Tab. 44.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst die bisherigen Literaturangaben über Korrosionsangriffe durch Vergasertreibstoffe und deren einzelne Komponenten, dann die für Korrosionsvorgänge wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe besprochen und auf Grund der durchgeführten experimentellen Untersuchungen die Rolle von einzelnen Korrosionsfaktoren erörtert.

Für die Versuche wurden Benzin, verschiedene Sauerstoffverbindungen (Alkohole, Azeton, Äthylazetat) und Gemische aus Benzin und Sauerstoffverbindungen verwendet. Sie wurden in unbehandeltem Zustand und nach Zugabe bestimmter Wasser- und Säuremengen geprüft. Als Versuchsmetalle wurden gewählt: Eisen, Aluminium 99,5, Zink, Kupfer, Blei und Magnesiumlegierung «Airal Mg 104». Es wurden hauptsächlich einfache Standversuche bei 30° C und einwöchiger Dauer mit teilweise eingetauchten Metallproben ausgeführt. Bei einigen Serien wurden die Versuchsbedingungen durch Änderung der Temperatur, Verlängerung der Versuchsdauer, Anwendung von Schüttelvorrichtungen usw. modifiziert.

Aus den ausgeführten Versuchen konnten folgende Schlüsse abgeleitet werden:

1. In den Treibstoffen, welche praktisch als mit Wasser unmischbar angesprochen werden dürfen (Benzine, Benzole, an Sauerstoffverbindungen arme Treibstoffgemische usw.) kön-

nen sich bereits in homogenem Zustand «wässrige Abscheidungen» an den Metallen bilden und, wie die beim Verweilen der Metalle in der feuchten Luft auftretenden Kondensate, als Belüftungselemente wirken. Diese Abscheidungen entstehen deshalb, weil die gelösten Säuren an Metallen hydrophile Salzfilme bilden, welche das Wasser anziehen. Die Gefahr dieser Korrosionsart ist bei Gegenwart von Säuren immer vorhanden, weil die Treibstoffe dieser Gruppe unter praktischen Verhältnissen meistens wassergesättigt sind. Die Angriffe werden allerdings nur in Gegenwart des Bodenwassers intensiv. Das Bodenwasser selbst ruff normale, für wässrige Flüssigkeiten typische Metallangriffe hervor.

2. In den Treibstoffen, die sich mit Wasser nur teilweise mischen und definierte Wassertoleranzwerte aufweisen (Butanole und höhere Alkohole, Ester, Äther, an Sauerstoffverbindungen reichere Treibstoffgemische usw.) sind die Angriffe unter den wässrigen Abscheidungen an der Metalloberfläche viel stärker. Sie können bereits durch geringste Säuremengen ausgelöst werden, wie sie auch in käuflichen Reinpräparaten vorhanden sind. Die Angriffe treten aber erst nach Überschreitung eines bestimmten «kritischen Wassergehaltes», welcher in den meisten Fällen um 30 Prozent der Wassertoleranz herum liegt, auf. Die wasserfreien Treibstoffe dieser Gruppe greifen

Metalle in Gegenwart von geringen Säuremengen praktisch nicht an. Die stärksten Angriffe treten in den durch Wasserzugabe heterogen gewordenen Systemen auf.

3. In den Treibstoffkomponenten, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen (niedere Alkohole, Azeton usw.), ist die Tendenz zur Wasserabscheidung und damit auch zu den Korrosionsangriffen noch schwächer, weil in diesem Falle zwischen dem Wasser und den organischen Flüssigkeiten stärkere Hydratationskräfte wirken. Die Angriffsintensität nimmt mit der geringer werdenden Polarität der organischen Stoffe zu (mit 5 Volumenprozent Wasser versetztes Methanol verhält sich zum Beispiel gegenüber Eisen indifferent, Äthanol verursacht nur leichte, Azeton

und Propanol starke Rostangriffe). Bei den Alkoholen kommen noch folgende Korrosionsarten in Betracht, welche unter Umständen sehr starke Metallbeschädigungen hervorrufen: Alkoholatbildung und direkte Wirkung von gelösten Säuren.

Die durch wässrige Abscheidungen bedingten Korrosionsangriffe werden durch die Temperaturerhöhung intensiviert und durch die Abkühlung bedeutend gehemmt. Die Bewegung begünstigt diese Angriffe stark, weil sie die Sauerstoff- und Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft erleichtert.

Diese Gesetzmässigkeiten wurden auch durch Prüfung von verschiedenen praktisch verwendeten Treibstoffgemischen und deren Komponenten kontrolliert und bestätigt.

RESUME

Après une discussion des données fournies par la littérature concernant les attaques corrosives par les carburants et leurs divers constituants, ainsi que des propriétés physico-chimiques intervenant principalement au cours de ce phénomène, le présent travail décrit les expériences exécutées en vue d'étudier le rôle des différents facteurs conditionnant la corrosion.

On a utilisé, pour les essais, la benzine, plusieurs combinaisons oxygénées (alcools, acétone, acétate d'éthyle), ainsi que des mélanges de benzine et de combinaisons oxygénées, et cela aussi bien tels quels qu'additionnés de quantités déterminées d'eau et d'acide. Les métaux choisis pour les expériences furent le fer, l'aluminium 99,5 pour cent, le zinc, le cuivre, le plomb et l'alliage de magnésium «Airal Mg 104». Ces expériences ont pour la plupart consisté à abandonner, pendant une semaine, des lamelles métalliques partiellement immergées dans les liquides à 30° C. Dans certains cas on a modifié ces conditions opératoires en choisissant d'autres températures, en prolongeant la durée d'immersion, en utilisant un dispositif agitateur, etc.

On peut tirer, des essais exécutés, les conclusions suivantes:

- 1⁰ Dans les carburants qu'on est en droit de considérer comme pratiquement non miscibles avec l'eau (benzine, benzols, mélanges pauvres en combinaisons oxygénées, etc.), il

peut se séparer, à l'état homogène déjà, des «dépôts aqueux» contre les surfaces métalliques, lesquels, comme les condensats engendrés sur des métaux séjournant à l'air humide, agissent comme éléments d'aération. Ces séparations s'effectuent parce que les acides dissous forment contre les surfaces métalliques des pellicules salines hydrophiles qui attirent l'eau. Le risque d'une telle corrosion existe toujours en présence d'acides, parce que la plupart des carburants de ce groupe sont saturés d'eau dans la pratique. Les attaques ne sont cependant intenses qu'en présence d'«eau de fond». Celle-ci, d'ailleurs, provoque elle-même les corrosions métalliques typiques des liquides aqueux.

- 2⁰ Dans les carburants seulement en partie miscibles avec l'eau et possédant des valeurs définies de la tolérance d'eau (butanols et alcools supérieurs, esters, éthers, mélanges de carburants assez riches en combinaisons oxygénées, etc.), les attaques se montrent beaucoup plus fortes sous les dépôts aqueux séparés contre les surfaces métalliques. Elles peuvent être déclenchées déjà par les minimales quantités d'acides présentes dans les produits commerciaux purs. Les attaques ne se manifestent qu'une fois dépassée une certaine «teneur critique en eau» dont la valeur, dans la plupart des cas, atteint environ 30 pour cent de la tolérance d'eau. Les carburants pratiquement anhydres de ce groupe

n'attaquent pratiquement pas les métaux en présence de faibles quantités d'acide. Les plus fortes attaques se produisent dans les systèmes rendus hétérogènes par adjonction d'eau.

3⁰ Dans les constituants de carburants miscibles avec l'eau en toutes proportions (alcools inférieurs, acétone, etc.) la tendance aux attaques corrosives en corrélation avec la séparation d'eau est encore plus faible, parce que, dans ce cas, les forces d'hydratation entre l'eau et les liquides organiques sont plus grandes. L'intensité de la corrosion augmente avec la diminution de la polarité de la substance organique. (C'est ainsi que, par exemple vis-à-vis du fer, le méthanol additionné de 5 pour cent de volume d'eau se comporte indifféremment, l'éthanol ne produit que de légères corrosions, tandis que

l'acétone et le propanol provoquent une forte rouille). Les alcools peuvent posséder un pouvoir corrosif dû, en outre, à deux autres causes et capable, le cas échéant, de détériorer fortement les métaux: par formation d'alcoolates et par action directe des acides en dissolution.

Les attaques corrosives conditionnées par des séparations aqueuses se trouvent intensifiées par élévation de température et notablement freinées par refroidissement. Le mouvement favorise considérablement ces attaques, parce qu'il facilite l'absorption d'oxygène et d'humidité de l'air.

Ces lois ont été également contrôlées et confirmées par des expériences avec différents mélanges carburants utilisés dans la pratique et leurs divers constituants.

SUMMARY

The present publication first gives a review of the literature on the corrosive properties of motor fuels and their components. It then discusses those physico-chemical properties of these materials which are especially important for corrosion-reactions. Finally the results of experiments to study each of these factors experimentally are given.

The trials were carried out with gasoline, different organic oxygen compounds (alcohols, acetone, ethylacetate) and mixtures of the latter with gasoline. They have been tested as such, and after the addition of definite amounts of water and acids. The test metals used were iron, aluminium 99.5 per cent, zinc, copper, lead and a magnesium-alloy called "Airal Mg 104". Chiefly simple storage tests at 30° C, of a duration of one week, with partly immersed metal specimen were carried out. In some of the series, the test conditions were altered by changing temperature, duration of test, use of a shaking device, etc.

From these tests the following conclusions could be drawn:

1⁰ In motor fuels practically immiscible with water (gasoline, benzole, mixtures of a low content of oxygen compounds, etc.), "watery deposits" which, like condensates formed by humid air, act as aeration elements, can be formed on the metals even from the homo-

geneous phase. These deposits occur, because hydrophile salt films, which are formed on the metals surface by the dissolved acids, attract the water. There is always the danger for this kind of corrosion in the presence of acids, as motor fuels of this type under practical conditions are usually saturated with water. However, the attack becomes only then severe when water-bottoms are present. The water-bottoms themselves cause the normal metals attack typical for watery liquids.

2⁰ For motor fuels which are only partly miscible with water, and, therefore possess a definite water tolerance (butanols and higher alcohols, esters, ethers, motor fuel blends rich in oxygen compounds, etc.), the attacks underneath the watery deposits on the metal surface are much stronger. They are initiated even by traces of acids such as contained in "commercially pure" materials. The attack commences only then when a certain "critical watercontent" is exceeded, which latter in most cases lies in the vicinity of 30 per cent of the water tolerance. The waterfree fuels of this group do practically not attack metals in the presence of small quantities of acid. The attack is strongest in systems which have become heterogeneous due to the addition of water.

3⁰ For motor fuels miscible with water in all proportions (lower alcohols, acetone, etc.), the

tendency to separate water on the metal surface and, therefore, to cause corrosion is again less since, in this case, stronger hydration forces act between the organic fluid and the water. The intensity of the attack increases with decreasing polarity of the organic fluid (viz. methanol to which 5 per cent by volume of water has been added is indifferent towards iron; ethanol only causes slight, acetone and propanol, however, heavy corrosion). With alcohols also other types of corrosion prevail which may cause very serious metal attack, viz. the formation of

alcoholates and the direct action of the dissolved acid.

The corrosion caused by watery deposits on the metal surface is enhanced by an increase of temperature and markedly reduced by cooling. Aeration favours this type of attack, since it facilitates the absorption of oxygen and moisture from the air.

This theory was further tested and confirmed by studying the corrosion behaviour of various commercial motor fuel blends and motor fuel components.

