

Nur für den Dienstgebrauch

B24

G 11 - 3

Deutsche Luftfahrtforschung

Forschungsbericht Nr. 1406

Einfluss von Schwefelverbindungen auf die Klopffestigkeit
und Rückstandsbildung bei verbleiten Kraftstoffen

O. Widmaier

000218

Verfaßt bei

Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren
an der Technischen Hochschule Stuttgart

Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen
der Luftfahrtforschung des Generalluftzeugmeisters (ZWB)
Berlin-Adlershof

000219

Zur Beachtung!

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstgebrauch des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb dieses Dienstgebrauchs nur an Persönlichkeiten ausgehändigt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für ihre Arbeiten zu schöpfen vermögen.

Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise) sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstgebrauchs des Empfängers ist ausgeschlossen.

Der Bericht ist unter Stahlblechverschluss

mit Patenschloß zu halten.

000220

Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Klopf-
festigkeit und Rückstandsbildung bei verbleiten
Kraftstoffen.

Übersicht:

Im allgemeinen ruft der Zusatz von Bleitetraäthyl zu Kraftstoffen je nach der Art des Kraftstoffes eine bestimmte Reaktion hervor, die eine Erhöhung der Klopfestigkeit zur Folge hat. Diese sogenannte Bleiemfindlichkeit hängt von der Zusammensetzung des Grundkraftstoffes und seiner Raffinierung ab und ist bei sog. Straight-run-Benzinen sehr hoch, bei Spaltbenzinen verhältnismäßig niedrig. Da die Raffinierung vielfach mit Schwefelsäure durchgeführt wird, besteht die Annahme, daß der im Kraftstoff manchmal in Spuren noch vorhandene Schwefel sich ungünstig auswirken kann. Bei künstlich zugesetzten Schwefelverbindungen zu Kraftstoffen ist tatsächlich ein nicht unwesentlicher Einfluß festzustellen.

Nachstehend wird an Hand von Versuchsergebnissen der Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Klopfestigkeit gezeigt.

Gleichzeitig werden Versuchsergebnisse über die Harzbildung von geschwefelten Bleibenzenen und deren Lichtbeständigkeit mitgeteilt.

Bericht aus dem
Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren
an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Institutleiter:

W. Kamm
W. Kamm

Gliederung:

I. Aufgabenstellung

II. Wahl der Kraftstoffe

III. Bleiempfindlichkeit von Kraftstoffen und Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Klopfestigkeit

1. Einwirkung von Bleitetraäthyl und Thiophen auf die Klopfestigkeit von Kraftstoffen

2. Einwirkung von Bleitetraäthyl und Kohlenschwefelstoff auf die Klopfestigkeit von Kraftstoffen

3. Einwirkung von Bleitetraäthyl und Äthylmerkaptan auf die Klopfestigkeit von Kraftstoffen

4. Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Klopfestigkeit von hochverbleiten Flugmotorenkraftstoffen

5. Vergleich der Wirkungen der Schwefelverbindungen

Harzbildung von Kraftstoffen unter Einfluß von Schwefelverbindungen

1. Harzgehalt der unverbleiten Kraftstoffe und der Einfluß von Schwefelverbindungen

2. Harzbildung bei verbleiten Kraftstoffen und der Einfluß von Schwefelverbindungen

3. Bestimmung des Harzgehaltes von Kraftstoffen in Leichtmetallschalen

V. Einfluß des Lichtes auf die Klopfestigkeit von schwefelhaltigen Bleibenzinen

VI Zusammenfassung

Der Bericht umfasst:

29 Seiten mit
12 Abbildungen und
10 Zählentafeln

Abteilungsleiter:

P. Rieker

P. Riekert

Bearbeiter:

O. Widmaier

O. Widmaier

I. Aufgabenstellung

Die Flugmotorenkraftstoffe werden heute fast ausschließlich mit einem kleinen Zusatz von Bleitetraäthyl (Höchstmenge 0,125 Vol%) versehen, um ihre Klopfestigkeit zu steigern. Diese Klopfestigkeitssteigerung ist von der Zusammensetzung der Grundkraftstoffe abhängig. So ist z.B. bekannt, daß stark aromatenhaltige Kraftstoffe nicht so bleiempfindlich sind wie reine Paraffin-Benzine.

Da die Flugmotorenkraftstoffe einer besonderen Raffinierung unterzogen werden, ist zu untersuchen, ob bei Anwendung schwefelhaltiger Raffinationsmittel zurückgebliebene Spuren von Schwefel die Klopfestigkeit beeinträchtigen.

S. F. Birch und R. Stansfield¹⁾ haben in dieser Richtung Versuche angestellt und konnten finden, daß die Bleiempfindlichkeit der Kraftstoffe von ihrer Reinheit abhängig ist. Auch M.S. Komsky²⁾ fand, daß geringe Mengen von Schwefel die Bleiempfindlichkeit abschwächen, so daß Bleitetraäthyl nur noch eine stark verminderte Wirksamkeit hat.

Vor allem ist es wichtig zu wissen, in welchem Maße bleihaltige Kraftstoffe auf die einzelnen Schwefelverbindungen ansprechen. Weiterhin ist der Einfluß geschwefelter Schmieröle zu klären.

Gleichzeitig ist zu untersuchen, ob die Harzbildung durch Schwefelverbindungen in Verbindung mit B.T.A.-Bleitetraäthyl gesteigert wird. Schließlich soll der Einfluß des Lichtes auf die Rückstandsbildung von geschwefelten Bleibenzinen geprüft und sollen hieraus die günstigsten Lagerungsbedingungen gefolgert werden.

II. Wahl der Kraftstoffe.

Die Wahl der Kraftstoffe wurde so getroffen, daß sie in der Zusammensetzung und damit in der Oktanzahl große Unterschiede zeigen.

1) S. F. Birch u. R. Stansfield, Ind. Eng. Chemistry Bd. 28 (1926) S. 688

2) M.S. Komsky, Petrol. ind (1937) Nr. 7 S. 3844

Es handelt sich dabei um folgende Kraftstoffe:

- 1) Benzin Nr. 1 mit der Oktanzahl 41,5 (auf rein paraffinischer Grundlage aufgebaut)
- 2) Benzin Nr. 2 mit der Oktanzahl 74,5 (Leuna-Hydrierbenzin)
- 3) Benzin Nr. 3 mit der Oktanzahl 64,0 (auf naphtenischer Grundlage aufgebaut; rumänisches Benzin)

Weiter sind noch zwei handelsübliche Flugmotorenkraftstoffe - B 4-Kraftstoffe - für die Versuche herangezogen worden (Benzin Nr. 3 und 4). Die Analysenwerte der fünf Kraftstoffe gehen aus der Zahlentafel 1 hervor.

III. Bleiempfindlichkeit von Kraftstoffen und Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Klopfestigkeit.

Zunächst wurden die Kraftstoffe 1 bis 3 hinsichtlich ihrer Bleiempfindlichkeit untersucht. Zu diesem Zwecke wurden den Kraftstoffen in verschiedenen Mengen Bleitetraäthyl in Form von Ethylfluid beigegeben und die Oktanzahl am I.G.-Prüfmotor bestimmt.

Weiter wurde die Einwirkung der Schwefelverbindungen Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Aethylmercaptan an den Kraftstoffen 1 bis 5 geprüft.

1. Einwirkung von Bleitetraäthyl und Thiophen auf die Klopfestigkeit von Kraftstoffen.

Die Benzine 1, 2 und 3 wurden nacheinander mit 0,05, 0,10 und 0,15 Vol% Ethylfluid versetzt und die Klopfestigkeit der einzelnen Kraftstoffproben bestimmt.

Dabei enthalten:

0, 05 Vol% Ethylfluid	0,0326 Vol% Pb(C ₂ H ₅) ₄
0, 10 " " "	0,0653 " "
0, 15 " " "	0,0979 " "

Die einzelnen Klopfestigkeitswerte sind aus Bild 1 bis 3 ersehen.

Bei der höchsten Verbleiung, - also bei einem Zusatz von 0,15 Vol% Ethylfluid - wird für Benzin 1 (ohne Thiophen-Zusatz) die Oktanzahl 73,2; für Benzin 2 die Oktanzahl 91,5 und für Benzin 3 74,2 erhalten. Bei Benzin 3 fällt sofort auf,

daß es nicht so bleiempfindlich ist wie die Benzine 1 und 2; am bleiempfindlichsten ist Benzin 1. Diese Bleiempfindlichkeit ist einzig und allein von der Zusammensetzung der Kraftstoffe abhängig, wobei natürlich der von vornherein im Grundbenzin vorhandene Schwefel eine wesentliche Rolle spielt (Zahlentafel 1).

Durch Zusatz von beispielsweise 0,05 Vol% Thiophen sinken die Oktanzahlen bei Benzin 1 auf 70,0; bei Benzin 2 auf 88,88 und bei Benzin 3 mit 0,1 Vol% Thiophen auf 73,7; es ist also eine Oktanzahlerniedrigung um 3,2 Einheiten für Benzin 1, um 2,7 für Benzin 2 und mit der doppelten Thiophenmenge um 0,5 für Benzin 3 festzustellen. Daraus sieht man, daß Schwefel auf die Klopfestigkeit umgekehrt einwirkt wie Blei.

Wird der Thiophenzusatz noch höher gewählt, so tritt eine weitere Erniedrigung der Oktanzahl ein. Bei einem Zusatz von 2% Thiophen - was allerdings praktisch nicht vorkommt - sinkt sie bei Benzin 1 auf 56,0; bei Benzin 2 auf 80,0 und bei Benzin 3 auf 76,6 ab. Auffallend ist hier, daß trotz des hohen Zusatzes von 2 Vol% Thiophen bei Benzin 3 die Oktanzahl nur um 3,6 Einheiten absinkt. Benzin 3 spricht also sowohl auf Blei, als auch auf Schwefel am wenigsten an.

2. Einwirkung von Bleitetraäthyl und Schwefelkohlenstoff auf die Klopfestigkeit von Kraftstoffen.

Anstelle von Thiophen wurde nun Schwefelkohlenstoff verwendet. Bild 4 bis 6 zeigen, daß auch hier die Klopfestigkeit abnimmt. Das Benzin 1 ergibt z. B. mit 0,15 Vol% Ethylfluid und 0,10 Vol% Schwefelkohlenstoff nur noch die Oktanzahl 53,4. Unter denselben Bedingungen wird für Benzin 2 die Oktanzahl 85,8 und für Benzin 3 72,6 erhalten. Bei größeren Zusätzen von Schwefelkohlenstoff werden die Oktanzahlen entsprechend niedriger. Im Vergleich zu Thiophen ist die Oktanzahlerniedrigung durch den Einfluß von Schwefelkohlenstoff größer.

3. Einwirkung von Bleitetraäthyl und Äthylmerkaptan auf die Klopfestigkeit von Kraftstoffen.

Als weitere Schwefelverbindung ist Äthylmerkaptan verwendet worden. Das Äthylmerkaptan wurde genau unter den gleichen Bedingungen den einzelnen Kraftstoffen zugegeben und der Einfluß auf die Klopfestigkeit bestimmt.

Werden dem mit 0,15 Vol% Ethylfluid versetzten Benzin 1 0,10 Vol% Äthylmerkaptan zugegeben, so sinkt die Oktanzahl von 73,2 auf 63,8 ab (Bild 7). Das Benzin 2 hat unter gleichen Bedingungen nur noch die Oktanzahl 84,8 (Bild 8) und das Benzin 3 die Oktanzahl 72,0 (Bild 9).

Bei gleichbleibendem Bleitetraäthylgehalt und 2 Vol% Äthylmerkaptan sinkt die Oktanzahl des Benzins 1 auf 43,8 (Bild 7), die des Benzins 2 auf 73,8 (Bild 8) und die des Benzins 3 auf 64,0 (Bild 9) ab. Damit ist für Benzin 1 die Klopfestigkeit des Grundbenzins beinahe erreicht; bei Benzin 2 wird die Klopfestigkeit des Grundbenzins bereits unterschritten und bei Benzin 3 grade erhalten.

Im Vergleich zu Thiophen und Schwefelkohlenstoff setzt Äthylmerkaptan die Oktanzahl am meisten herab.

4. Einfluß von Schwefelverbindungen auf hochverbleite Flugmotorenkraftstoffe.

An zwei handelsüblichen Flugmotorenkraftstoffen mit den Oktanzahlen 90,0 (Benzin 4) und 87,9 (Benzin 5) wurde ebenfalls der Einfluß von Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Äthylmerkaptan geprüft (Bild 10 und 11).

Die Oktanzahlerniedrigung ist bei gleichem Zusatz der einzelnen Schwefelverbindungen für beide Benzine jeweils etwa dieselbe. Auch hier ruft den geringsten Einfluß auf die beiden Bleibenzine Thiophen hervor und Äthylmerkaptan den größten. Bei 2 Vol% Äthylmerkaptan beträgt die Oktanzahl beispielsweise für Benzin 4 72,8 (Bild 10), während bei 2 Vol% Thiophen immer noch 82,0 erreicht werden. Das Benzin 5 verhält sich in Gegenwart von Schwefelverbindungen ganz ähnlich (Bild 11).

5. Vergleich der Wirkungen der Schwefelverbindungen.

Aus dem Vergleich von Bild 1 bis 7 geht eindeutig hervor, daß die einzelnen untersuchten Schwefelverbindungen verschiedene Wirksamkeit haben. Die Klopfestigkeit sämtlicher geprüfter Benzine nimmt mit dem Zusatz der Schwefelverbindungen durchweg in folgender Reihenfolge ab:

1. Thiophen $\text{CH} = \text{CH}_2$
 $\text{CH} = \text{CH}_2$
2. Schwefelkohlenstoff (CS_2)
3. Äthylmerkaptan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$)

An Hand der chemischen Formeln läßt sich der jeweilige Gehalt an Schwefel leicht errechnen. Er beträgt für :

Thiophen	38,1 %
Schwefelkohlenstoff	42,1 %
Äthylmerkaptan	51,6 %

Die Menge des in den einzelnen Verbindungen auftretenden Schwefels scheint danach die Hauptsache der Oktanzahlerniedrigung zu sein. Dieses Versuchsergebnis wird durch die Arbeit von L.M. Fenderson, W.B.Ross und C.E.Ridgway ³⁾ bestätigt, in der auf Grund praktischer Versuche nachgewiesen wird, daß mit Natriumplumbit und Schwefel behandelte Benzine zur Erreichung einer bestimmten Oktanzahl mehr Bleitetraäthyl benötigen als nur mit Natriumhydroxyd raffinierte Benzine. Die erforderliche Bleitetraäthylmenge fällt ebenfalls, wenn man der Behandlung eine Umsetzung mit Alkali voranstellt. Die Bleiempfindlichkeit steigt dabei um so mehr, je mehr Merkaptanschwefel bei der Alkaliwäsche entfernt wird.

Aus der eingehenden Betrachtung der erhaltenen Versuchsergebnisse können folgende Schlüsse gezogen werden:

Die Bleiempfindlichkeit des Benzins 1 mit der Oktanzahl 41,5 ist am größten, denn durch Zusatz von 0,15 Vol% Äthylfluid wird die Oktanzahl 73,2 erreicht, was eine Steigerung um 31,7 Einheiten bedeutet. Das Benzin 2 mit der schon verhältnismäßig hohen Oktanzahl 74,5 kommt bei gleicher Verbleiung auf die Oktanzahl 91,5 und ist damit um 17,0 Einheiten in die Höhe gegangen. Am bleiempfindlichsten verhält sich das Benzin 3 mit der Oktanzahl 64,0, das mit 0,15 Vol% Äthylfluid nur eine um 10,2 Einheiten höhere, nämlich die Oktanzahl 74,2 erreicht. Diese Oktanzahlsteigerung ist vor allem deshalb als gering anzusehen, da die Bleiempfindlichkeit der Kraftstoffe im allgemeinen um so größer ist, je niedriger die Oktanzahl des Grundbenzins ist. Demnach müssen in dem Benzin 3, das ein rumänisches Benzin darstellt, also von vornherein Bestandteile vorhanden sein, die die Bleiempfindlichkeit stark herabsetzen. Dies ist auch tatsächlich der Fall, denn beim Vergleich der Elementaranalyse der Benzine 1 bis 3 (Zahlentafel 1) fällt sofort auf, daß das Benzin 3 an sich schon 0,025 Gew.% Schwefel enthält.

³⁾ L.M.Henderson, W.B.Ross u.C.E.Ridgway, Ind. Engng.Chem.1939 Bd. Nr.31 S.27 /30

Wie die Bleiempfindlichkeit, so ist auch die Schwefelempfindlichkeit jeweils von dem Grundbenzin abhängig. Obwohl die unverbleiten Kraftstoffe hinsichtlich ihrer Klopffestigkeit nicht in dem gleichen Maße wie die verbleiten Kraftstoffe ansprechen, so ist doch vor allem bei Zusatz von Äthylmerkaptan eine deutliche Oktanzahlerniedrigung wahrzunehmen (Zahlentafel 2). Die Schwefelverbindungen Thiophen und Schwefelkohlenstoff dagegen rufen keine merkliche klopfbegünstigende Wirkung hervor. Schwefelempfindlichkeit und Bleiempfindlichkeit sind einander in der Weise zugeordnet, daß hohe Schwefelempfindlichkeit einer hohen Bleiempfindlichkeit entspricht und umgekehrt. Das Benzin 1, das beispielsweise durch Bleitetraäthyl eine ganz erhebliche Oktanzahlerniedrigung erfährt, wird in verbleitem Zustand durch Schwefelzusätze in seiner Klopffestigkeit beeinträchtigt. Das Benzin 3, das nur wenig bleiempfindlich ist, wird auch durch Schwefel - vor allem bei geringen Zusätzen - nur wenig beeinflusst. Das Benzin 2 nimmt gegenüber Benzin 1 und 3 eine Mittelstellung ein. Durch grössere Äthylmerkaptan-Zusätze lässt sich bei sämtlichen verbleiten Benzinen die Oktanzahl des Grundbenzins annähernd erreichen und sogar unterschreiten.

IV. Harzbildung von Kraftstoffen unter Einfluss von Schwefelverbindungen.

Die Harzbildung von Kraftstoffen hat für den motorischen Betrieb besondere Bedeutung, da hierdurch die Kolbenringe verkleben und die Ventile hängen bleiben können. Aus diesem Grunde darf ein Kraftstoff nicht mehr als $10 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ Verdampfungs-rückstand (Harzgehalt) aufweisen.

In diesem Zusammenhang entsteht die Frage, inwieweit Schwefelverbindungen an der Harzbildung beteiligt sind.

1. Harzgehalt der unverbleiten Kraftstoffe und der Einfluß von Schwefelverbindungen:

Der Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Harzbildung wurde an den Grundkraftstoffen 1 bis 3 geprüft. Die Versuche zeigen, daß auch bei höheren Schwefelzusätzen keine Harzgehalte über $10 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ auftreten (Zahlentafel 3). Dies ist wohl auf das Siedeverhalten der organischen Schwefelverbindungen zurückzuführen. So hat z.B. Thiophen einen Siedepunkt von 84°C , Äthylmerkaptan siedet bereits bei

37°C und Schwefelkohlenstoff hat mit 46°C ebenfalls einen niederen Siedepunkt. Aus diesem Grunde geht der Schwefel vermutlich bei der Verdampfung aus der Glasschale dampfförmig ab. Wie diese Schwefelverbindungen sich in geschlossenen Verbrennungsraum verhalten, müßte noch durch praktische Versuche geklärt werden. Irgendwelche chemischen Reaktionen scheinen demnach bei atmosphärischem Druck nicht vor sich zu gehen.

2. Harzbildung bei verbleiten Kraftstoffen und der Einfluß von Schwefelverbindungen.

Der Zusatz von Bleitetraäthyl (Höchstmenge 0,0979 Vol% entsprechend 0,15 Vol% Äthylfluid) führt erstaunlicherweise zu keiner nennenswerten Erhöhung der Harzbildung (Zahlentafel-4), denn sämtliche Harzwerte liegen unter 10 mg/100 cm³. Spätere Versuche zeigen allerdings, daß durch Lagerung der bleihaltigen Kraftstoffe Rückstände entstehen, die in der Hauptsache aus Bleisalzen bestehen. Auf diese Erscheinung wird später noch eingegangen.

Werden nun die verbleiten Kraftstoffe mit den Schwefelverbindungen Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Äthylmercaptan versetzt, so tritt auch hierbei kein erhöhter Harzgehalt auf, wie aus Zahlentafel 5 bis 7 hervorgeht. Diese niederen Harzwerte sind wieder auf das günstige Siedeverhalten der verwendeten organischen Schwefelverbindungen zurückzuführen.

Diese Harzwerte wurden durch einfaches Abdampfen des Kraftstoffes in der Glasschale unter Atmosphärendruck erhalten. Für den motorischen Betrieb müßten noch die Einflüsse des erhöhten Druckes sowie der anwesenden Metalle berücksichtigt werden. Hierbei sind chemische Reaktionen dankbar. Im Institut wird deshalb ein Gerät zur Bestimmung des Harzgehaltes entwickelt, das den motorischen Bedingungen weitgehend Rechnung trägt.

3. Bestimmung des Harzgehaltes von Kraftstoffen in Leichtmetallschalen.

Um den im Motor herrschenden Bedingungen zum mindesten in einer Hinsicht näher zu kommen, wurden anstelle von Glas Schalen aus Leichtmetall-Legierungen ⁴⁾ verwendet.

Diese Vorversuche wurden nur an einem hochverbleiten B4-Kraftstoff durchgeführt. Dabei wurden die aus Zahlentafel 8 bis 10 zu entnehmenden Harzwerte erhalten. Die Harzwerte sind durch-

⁴⁾ Die Leichtmetallschalen wurden von der Firma Mahle, Bad Cannstatt, kostenlos angefertigt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

weg höher als die in der Glasschale gefundenen. Auch tritt der Einfluß des Siedeverhaltens der Schwefelverbindungen nicht mehr in den Vordergrund, denn das bei 34°C siedende Thiophen zeigt zum Teil niedrigeren Harzwerte als das Bleibenlin selbst (Zahlentafel 8). Der bei 46°C siedende Schwefelkohlenstoff dagegen gibt durchweg höhere Harzwerte (Zahlentafel 10). Diese Werte sprechen dafür, daß der in den einzelnen Schwefelverbindungen vorhandene Schwefelgehalt maßgebend für die Harzbildung ist.

V. Einfluß des Lichtes auf die Klopfestigkeit von schwefelhaltigen Bleibenzenen.

Schon bei früheren Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß durch das Tageslicht bei bleihaltigen Kraftstoffen Rückstände entstehen, die eine zum Teil beträchtliche Klopfestigkeitsverminderung hervorrufen ⁵⁾. Diese Rückstandsbildung und die damit verbundene Oktanzahlerniedrigung tritt zwar auch bei der Lagerung im Dunkeln auf, dann aber nur in vermindertem Maße. Diese Erscheinung ist von der Zusammensetzung des Kraftstoffes abhängig.

Bei den geschwefelten Bleibenzenen fällt auf, daß die Rückstandsbildung bei Tageslicht sehr schnell einsetzt, um dann schon frühzeitig wieder zum Stillstand zu kommen.

Dieser Einfluß des Tageslichtes auf die Klopfestigkeit wurde nur an Benzin 2 geprüft ⁶⁾. Den in verschiedenen Grenzen (0,05 bis 0,15 Vol% Athylfluid) verbleiten Benzinproben wurden 0,1 Vol% und 2 Vol% der oben angegebenen Schwefelverbindungen beigegeben und die Klopfestigkeit vor und nach Belichtung bestimmt, wobei die Proben etwa 8 Tage dem Tageslicht ausgesetzt waren. Bild 12 zeigt jeweils die Oktanzahlen vor und nach der Belichtung, wobei die Oktanzahlerniedrigung immer als Fläche dargestellt ist.

Während das Tageslicht bei den mit Thiophen- und Athylmerkaptan versetzten Proben nur geringe Klopfestigkeitsverminderung hervorruft, zeigen die schwefelkohlenstoffhaltigen Proben ganz beträchtliche Oktanzahlerniedrigung. Bei einem Zusatz von 2,0 Vol%

⁵⁾ O. Widmaier, Siedeverhalten und Rückstandsbildung von Flugmotorenkraftstoffen, Jahrbuch der Deutschen Luftfahrtforschung 1939, II, S.336

⁶⁾ Die Ergebnisse eingehender Versuche darüber werden in einem besonderen Bericht zusammengestellt.

Schwefelkohlenstoff zu der mit 0,15 Vol% Äthylfluid versetzten Benzinprobe wird beispielsweise die Oktanzahl von 77,0 auf 70,9 erniedrigt. Diese im Bild 12 zusammengefaßten Versuchsergebnisse bestätigen also; daß die Zusammensetzung der Bleibenzine außerordentlich wichtig für die Bleiausflockung und den dadurch bedingten Oktanzahlabfall ist.

VI. Zusammenfassung.

An Kraftstoffen verschiedener Zusammensetzung wurde die Bleiempfindlichkeit und die Schwefelempfindlichkeit hinsichtlich des Klopfverhaltens und der Rückstandsbildung untersucht. Dabei wurde gefunden, daß sowohl die Bleiempfindlichkeit, als auch die Schwefelempfindlichkeit mit der Reinheit der Kraftstoffe zunimmt.

Auf verbleite Kraftstoffe üben die untersuchten Schwefelverbindungen einen sehr ungünstigen Einfluß aus, indem schon durch geringe Mengen die Klopfestigkeit nicht unwesentlich erniedrigt wird. Von den gewählten Schwefelverbindungen: Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Äthylmerkaptan hat Äthylmerkaptan die größte, Thiophen dagegen die kleinste Wirksamkeit. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß es auf den in den Schwefelverbindungen auftretenden Schwefelgehalt ankommt.

Die Harzbildung der untersuchten Kraftstoffe wird durch den Zusatz von Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Äthylmerkaptan nicht beeinflusst, wenn der Harzgehalt unter gewöhnlichem Luftdruck in der Glasschale ermittelt wird. In Leichtmetallschalen werden durchweg höhere Harzgehalte erhalten.

Bleihaltige Kraftstoffe sind lichtempfindlich, was sich so auswirkt, daß bei Lichteinwirkung Bleisalz ausflockungen auftreten, die die Oktanzahl erniedrigen. Diese Lichtempfindlichkeit ist von der Zusammensetzung der Bleibenzine abhängig. Durch Zusatz von geringen Mengen Schwefelkohlenstoff wird die Lichtempfindlichkeit stark erhöht.

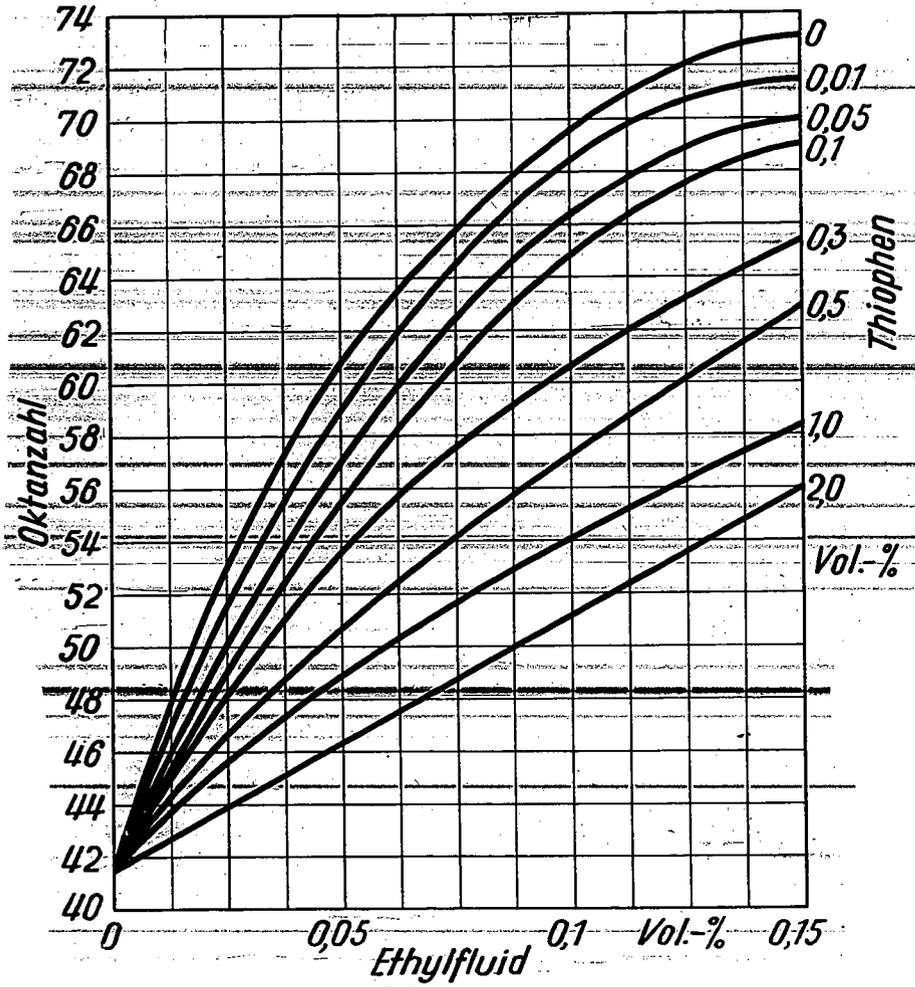


Bild 1 Einfluss von Thiophen auf die Klopfestigkeit des verbleiten Benzins 1.

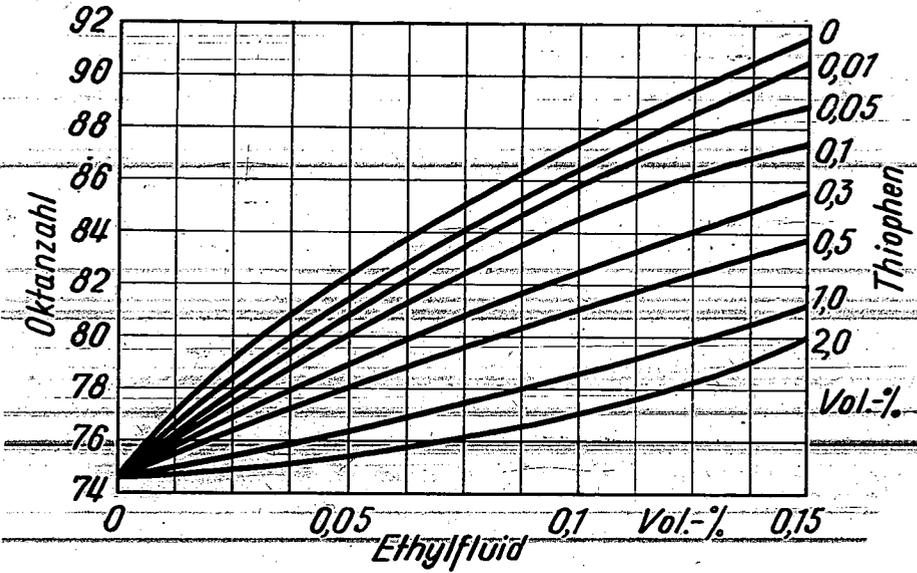


Bild 2 Einfluss von Thiophen auf die Klopfestigkeit des verbleiten Benzins 2.

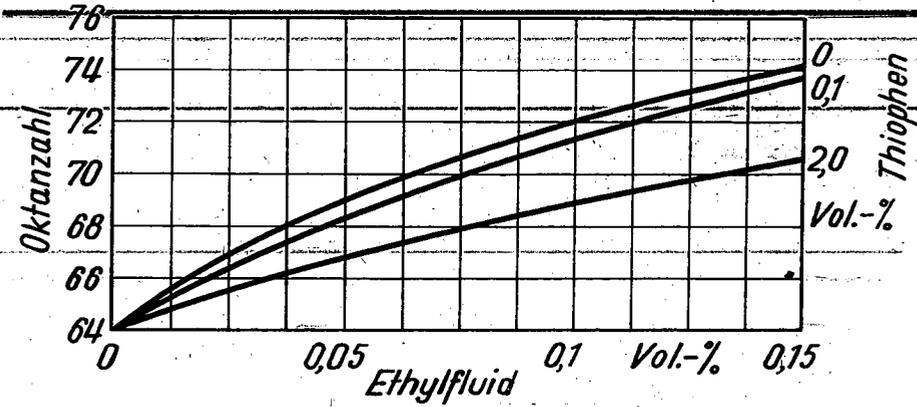


Bild 3 Einfluss von Thiophen auf die Klopfestigkeit des verbleiten Benzins 3.

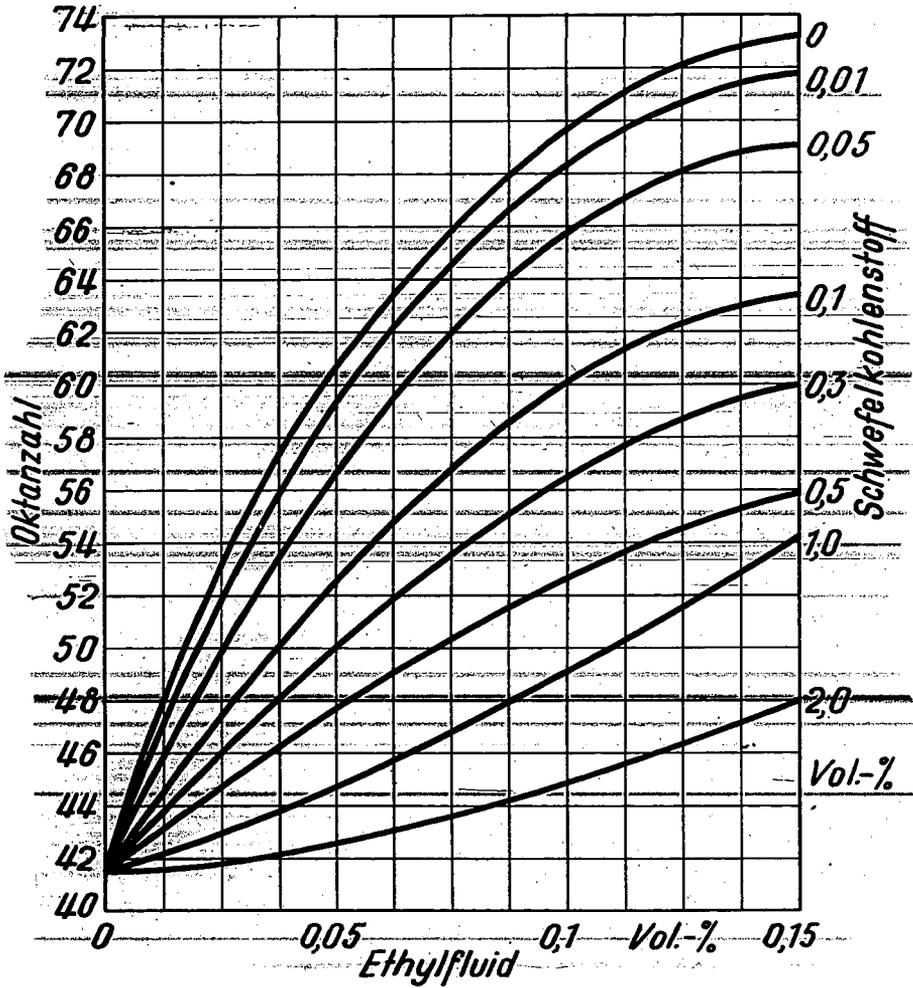


Bild 4 Einfluss von Schwefelkohlenstoff auf die Klopfestigkeit des verbleiten Benzins 1.

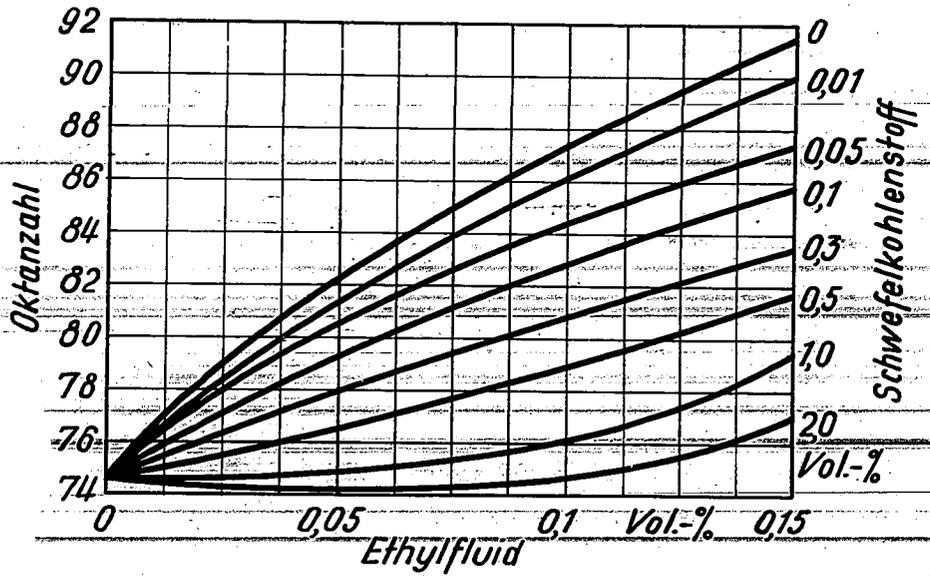


Bild 5 Einfluss von Schwefelkohlenstoff auf die Klopfestigkeit des verbleiten Benzins 2.

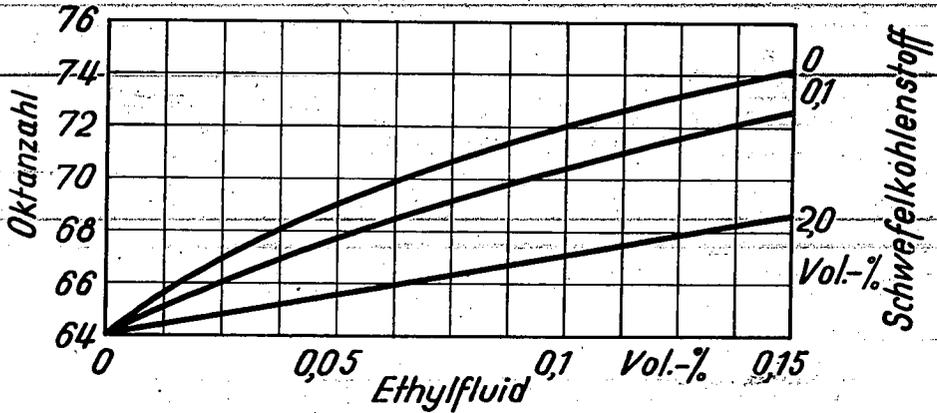


Bild 6 Einfluss von Schwefelkohlenstoff auf die Klopfestigkeit des verbleiten Benzins 3.

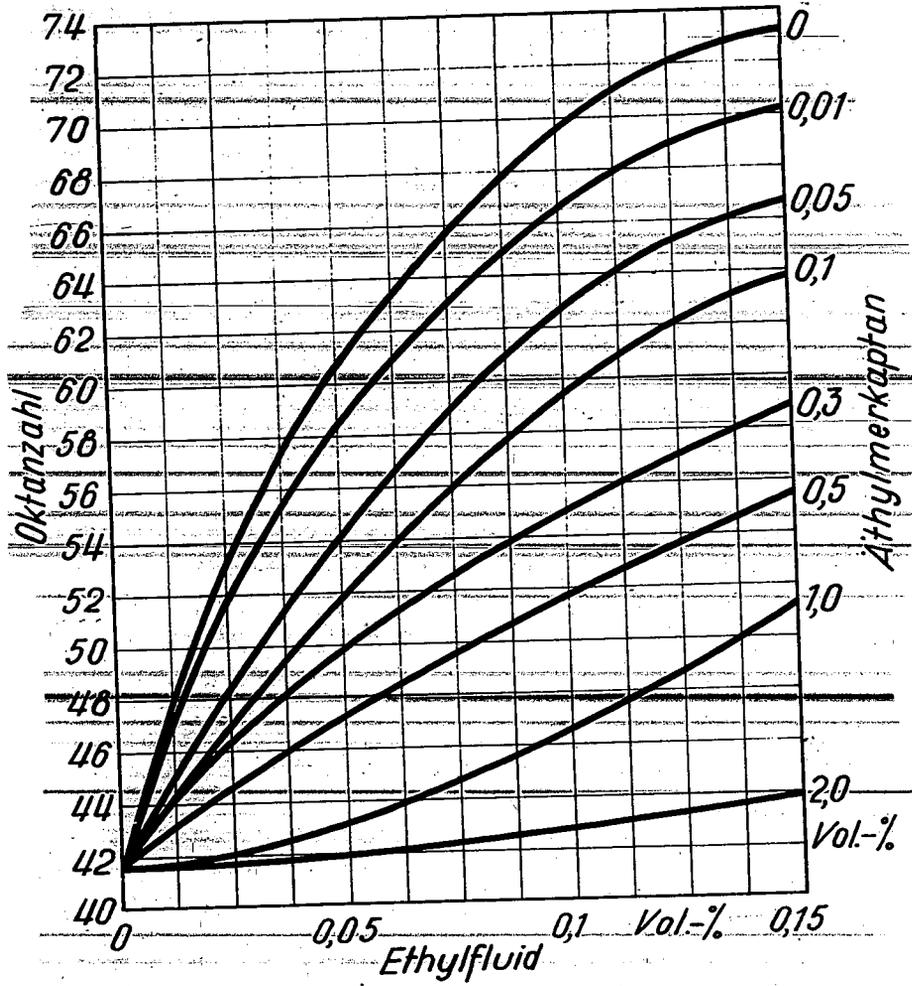
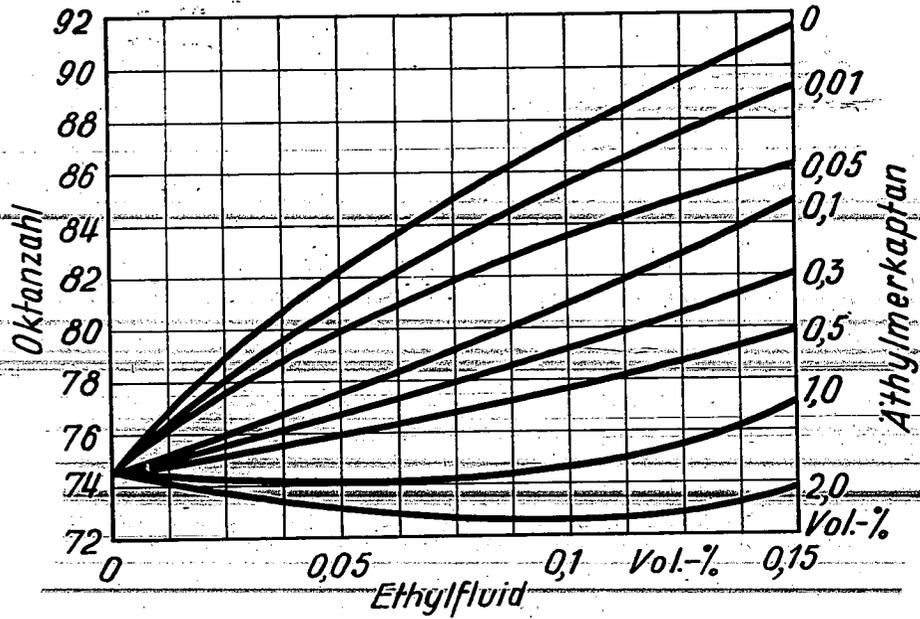


Bild 7 Einfluss von Aethylmerkaptan auf die Klopf-
festigkeit des verbleiten Benzins 1.



~~Bild 8~~ Einfluss von Aethylmerkaptan auf die Klopf-
festigkeit des verbleiten Benzins 2 .

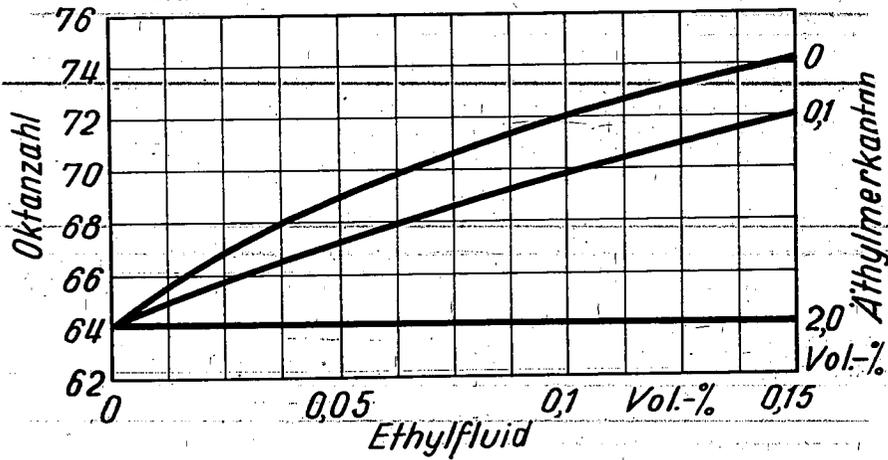


Bild 9 Einfluss von Aethylmerkaptan auf die Klopf-
festigkeit des verbleiten Benzins 3 .

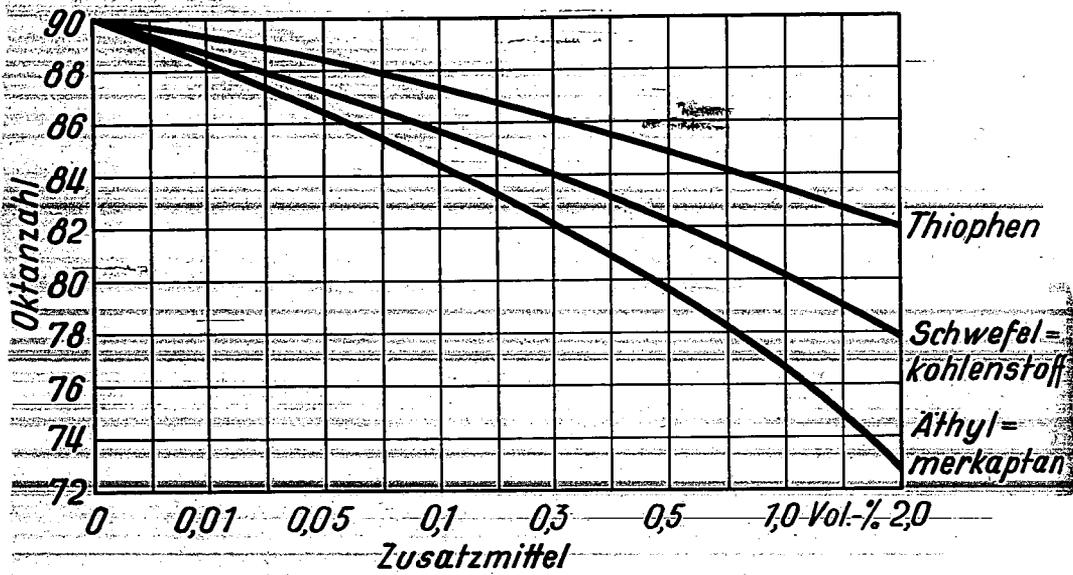


Bild 10

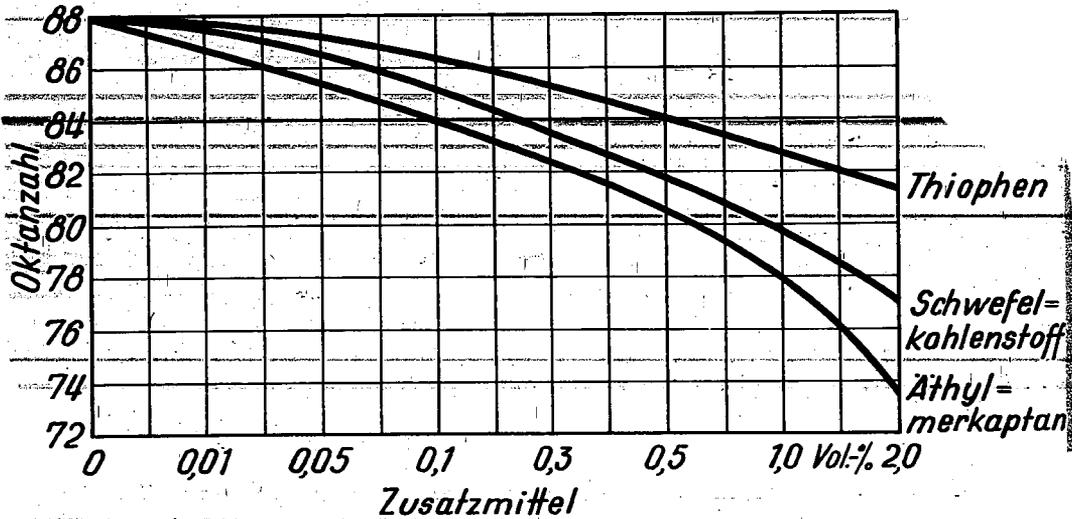


Bild 11 Einfluss von Schwefelverbindungen auf die Klopf-
 Bild 10 festigkeit von zwei handelsüblichen Flugmotoren-
 kraftstoffen.

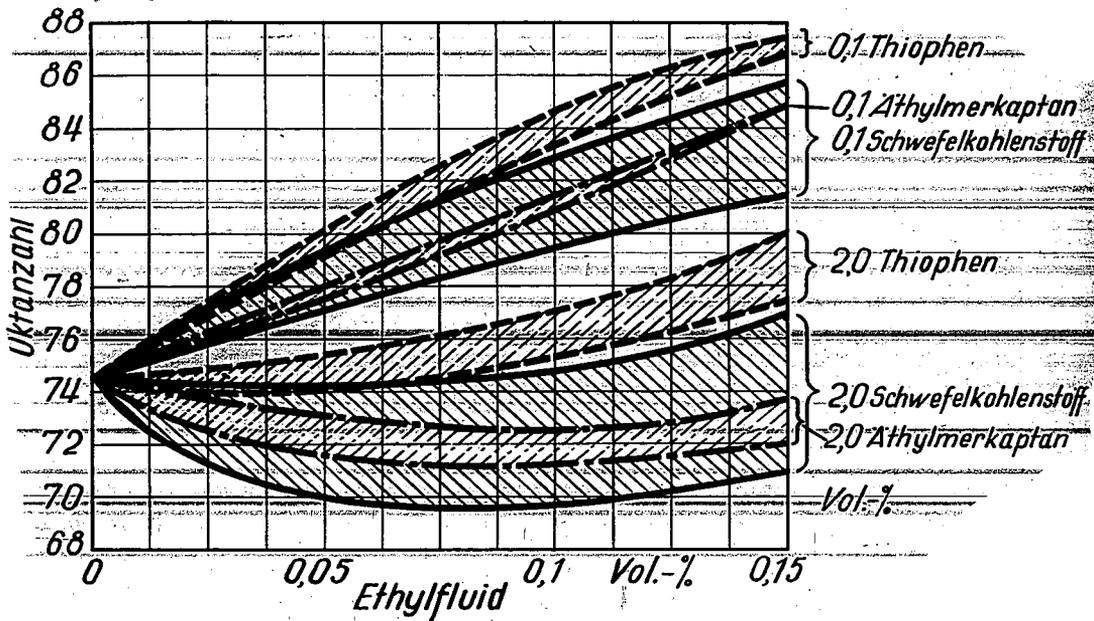


Bild 12. Einfluss des Lichtes auf die Klopfestigkeit von geschwefeltem Bleibenzin.

Die Oktanzahlerniedrigung nach 8 Tagen Belichtung ist jeweils als Fläche dargestellt.

Zahlentafel I. Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Kraftstoffe.

	Benzin 1	Benzin 2	Benzin 3	Benzin 4	Benzin 5
	farblos	farblos	gelblich	durch Farbstoff blau gefärbt	
wasserlösliche Bestandteile:	0	0	0	0	0
Dichte bei 20°C g/cm ³	0,7111	0,735	0,726	0,7242	0,734
Berechnungszahl	1,3996	1,4198	1,4093	---	---
Harzgehalt					
bei 110°C mg/100 cm ³	4,4	3,9	3,0	4,1	2,4
bei 220°C mg/100 cm ³	3,1	1,1	1,5	1,4	1,2
Dimethylsulfat-Zahl (Kronaten + Olefine) Vol.-%	6,2	12,0	12,8	10,4	13,6
Anilinpunkt °C	65	49,3	53,5	55,2	52,5
(Naphthengehalt) Vol.-%	(16)	(61)	(48)	(44)	(50)
Stadebeginn °C	67	44	40,5	50,6	48,0
übergende Destillatmenge					
5 Vol.-% bis °C	81	56	50	64	64
" " " °C	98	104	88	82,5	86
" " " °C	114	135	120	101	105
" " " °C	142	159	169	135	147
" " " °C					
Stadeschluss (Vol.-%)	155 (97,6)	160,5 (96,5)	179 (97)	150 (97,5)	155 (97,0)
Stadekennzahl	108	114,6	105	93,9	98,4
Elementaranalyse:					
C Gew.-%	84,7	85,8	85,2	85,9	86,6
H Gew.-%	15,3	14,1	14,75	14,05	13,3
S Gew.-%	0,002	0,007	0,025	0,003	0,005

Zahlentafel 2 Einfluss von Schwefelverbindungen auf die Klopffestigkeit der Benzine 1 bis 3.

Oktanzahl des Grundkraftstoffs	Oktanzahl bei Zusatz von:		
	2 Vol.-% Thiophen	2 Vol.-% Schwefel- kohlenstoff	2 Vol.-% Aethyl - merktan
Benzin 1 41,5	41,5	41,5	38,0
Benzin 2 74,5	74,5	73,4	69,0
Benzin 3 64,0	64,0	62,1	57,8

Zahlentafel 3 Harzgehalt von drei verschiedenen Kraftstoffen
in mg/100 cm³ in Gegenwart von Schwefelverbindungen.

	Benzin 1		Benzin 2		Benzin 3	
	110°C	220°C	110°C	220°C	110°C	220°C
+ 0,1 Vol.-% Thiophen	1,3	1,0	1,4	0,8	6,0	1,0
+ 0,5 " " "	2,6	1,3	1,9	0,3	6,0	1,0
+ 1,0 " " "	1,9	1,0	1,2	0,6	7,0	1,6
+ 2,0 " " "	3,1	1,4	1,7	0,7	4,7	1,0
+ 0,1 Vol.-% Schwefelkohlenstoff	2,7	0,7	1,3	0,6	4,5	1,0
+ 0,5 Vol.-% Schwefelkohlenstoff	5,6	1,5	1,2	0,4	4,4	1,3
+ 1,0 Vol.-% Schwefelkohlenstoff	2,6	0,7	1,1	0,2	4,1	1,2
+ 2,0 Vol.-% Schwefelkohlenstoff	3,0	0,9	1,2	0,4	5,1	1,4
Ohne Zusatz	3,7	1,4	0,6	0,2	3,3	0,5
+ 0,1 Vol.-% Aethylmerkaptan	3,4	2,0	1,2	0,7	6,0	1,2
+ 0,5 Vol.-% Aethylmerkaptan	2,6	1,2	1,0	0,8	7,0	1,2
+ 1,0 Vol.-% Aethylmerkaptan	1,9	0,9	1,9	1,5	5,6	1,2
+ 2,0 Vol.-% Aethylmerkaptan	1,7	0,6	1,9	1,5	7,0	1,2

Zahlentafel 4 Harzgehalt von drei verschiedenen Kraftstoffen
in mg/100 cm³ in Gegenwart von Bleitetraäthyl

	Benzin 1		Benzin 2		Benzin 3	
	110°C	220°C	110°C	220°C	110°C	220°C
+ 0 Vol.-% Ethylfluid	3,7	1,4	0,6	0,2	3,3	0,5
+ 0,05 Vol.-% Ethylfluid	4,3	4,2	3,4	2,8	7,4	2,2
+ 0,1 Vol.-% Ethylfluid	3,2	2,7	5,7	5,0	5,8	1,6
+ 0,15 Vol.-% Ethylfluid	4,3	2,8	4,9	4,4	6,7	2,0

000232

Zahlentafel 2 Harzgehalt von verbleiteten Benzin (Benzin 1) in mg/100 cm³ in Gegenwart von Schwefelverbindungen.

Art der Schwefel- verbindung	Benzin 1 + 0,05 Vol.-% Ethyfluid + Schwefel- Verbindung			Benzin 1 + 0,1 Vol.-% Ethyfluid + Schwefel - Verbindung			Benzin 1 + 0,15 Vol.-% Ethyfluid + Schwefel- Verbindung			
	0,01	0,05	1,0	0,01	0,05	1,0	0,01	0,05	0,1	
Gehalt an Schwefel- verbindg. Vol.-%	0,01	0,05	1,0	0,01	0,05	1,0	0,01	0,05	0,1	
Harzgehalt in mg/100 cm ³										
T h i o p h e n bei 110°C	1,5	1,2	1,4	1,4	2,0	1,4	3,1	2,0	2,6	4,0
	1,2	1,1	1,1	0,4	1,4	0,4	1,5	1,4	2,3	3,4
Schwefelkohlenstoff bei 110°C	2,1	1,8	1,7	1,6	2,1	2,1	3,9	2,5	4,3	2,7
	1,1	1,1	0,6	1,1	1,0	1,0	2,2	4,1	2,2	0,2
Aethylmercaptan bei 110°C	3,1	2,7	4,0	2,9	2,6	2,1	2,1	2,5	1,2	7,4
	2,9	2,6	2,9	2,6	1,9	1,2	1,1	1,9	7,2	2,2
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C										
bei 220°C				</						

Zahlentafel 6. Harzgehalt von verbleiteter Benzin (Benzin 2) in mg/100 cm³ in
Gegensatz von-Schwefelverbindungen.

Gehalt an Schwefel- verbindung Vol.-%	Benzin 2 + 0,05 Vol.-% Ethylfluid			Benzin 2 + 0,1 Vol.-% Ethylfluid			Benzin 2 + 0,15% Ethylfluid															
	0,01	0,05	0,1	0,01	0,05	0,1	0,01	0,05	0,1													
Harzgehalt in mg/100 cm ³																						
Art der Schwefel- verbindung																						
Thiophen bei 110°C bei 220°C	2,9	2,1	3,0	2,8	2,5	2,0	2,1	1,9	6,9	3,1	2,2	2,7	2,1	3,6	2,0	2,7	2,1	3,6	2,0	2,7	1,6	3,7
	2,6	1,8	2,7	2,3	2,1	1,6	1,3	1,3	1,2	2,7	0,0	0,0	0,1	0,4	1,6	1,2	1,0	0,7	1,6	1,2	1,0	0,7
Schwefelkohlenstoff bei 110°C bei 220°C	6,1	10,4	6,3	3,2	2,0	4,1	2,1	2,2	3,2	3,2	1,8	3,8	1,0	2,2	1,5	1,5	2,2	2,2	1,5	1,5	2,2	2,5
	1,3	1,6	1,4	1,5	1,1	1,4	0,8	1,3	2,0	1,9	1,1	2,6	0,2	0,2	0,3	1,2	0,4	0,2	0,3	1,2	0,4	0,9
Aethylmercaptan bei 110°C bei 220°C	4,2	5,1	5,5	4,6	4,6	2,9	1,9	1,3	5,0	2,0	6,4	8,7	1,1	1,5	2,9	7,2	1,1	1,5	2,9	7,2	2,8	2,2
	2,5	2,9	3,0	4,1	4,1	2,7	0,9	0,8	3,1	0,6	2,5	4,1	0,1	0,6	1,7	2,2	0,1	0,6	1,7	2,2	0,8	1,0

Zahlentafel 2 Harzgehalt von verbleitem Benzin (Benzin 3) in mg/100 cm³
in Gegenwart von Schwefelverbindungen.

	Benzin 3 + Ethylfluid	0,05 Vol.-%	Benzin 3 + Ethylfluid	0,1 Vol.-%	Benzin 3 + Ethylfluid	0,15 Vol.-%
Gehalt an Schwefel- verbindung Vol.-%	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0
Art der Schwefel- verbindung	Harzgehalt in mg/100 cm ³					
Thlophen bet 110°C bet 220°C	7,4 5,5	7,8 6,5	7,7 1,4	6,6 1,7	8,0 6,2	10,0 6,7
Schwefelkohlenstoff bet 110°C bet 220°C	8,7 6,5	8,9 4,5	5,3 1,4	6,5 1,2	8,6 5,8	11,1 6,7
Aethylmerkaptan bet 110°C bet 220°C	5,9 1,5	6,7 1,9	7,5 2,8	7,6 1,9	6,6 1,4	7,3 3,0

Zahlentafel 8 Harzgehalt in Leichtmetallschalen unter Einfluss von Thiophen .

Legierung Temperatur	EGY		EC 124		EC 138	
	110°C	220°C	110°C	220°C	110°C	220°C
	Harzgehalt in mg/100 cm ³					
Bleibenzin	55,7	24,2	56,5	10,9	56,2	20,2
+ 0,01 Vol.-% Thiophen	58,9	40,1	58,5	23,7	55,9	36,3
+ 0,05 Vol.-% Thiophen	34,7	16,3	32,8	7,8	32,5	14,5
+ 0,1 Vol.-% Thiophen	29,7	14,5	29,7	7,0	27,4	11,4
+ 0,5 Vol.-% Thiophen	30,2	14,7	32,0	4,8	32,4	16,4
+ 1,0 Vol.-% Thiophen	34,5	15,2	29,0	8,3	30,6	13,5

Zahlentafel 9 Harzgehalt in Leichtmetallschalen unter Einfluss von Schwefelkohlenstoff.

Legierung	ECY		EC 124		EC 138	
	110°C	220°C	110°C	220°C	110°C	220°C
Temperatur						
	Harzgehalt in mg/100 cm ³					
Bleibbenzin	55,7	24,2	56,5	10,9	56,2	20,2
+ 0,01 Vol.-% CS ₂	115,5	49,7	105,5	21,1	101,0	52,0
+ 0,05 Vol.-% CS ₂	116,5	50,2	105,7	18,7	99,1	52,0
+ 0,1 Vol.-% CS ₂	111,3	39,2	106,3	23,7	100,4	51,4
+ 0,5 Vol.-% CS ₂	102,4	45,8	107,3	19,4	107,9	54,1
+ 1,0 Vol.-% CS ₂	63,0	26,1	64,9	13,4	61,5	21,3

Zahlentafel 10 Harzgehalt in Leichtmetallschalen unter Einfluss von Aethylmerkaptan .

Legierung	ECY		EC 124		EC 138	
	110°C	220°C	110°C	220°C	110°C	220°C
Temperatur						
	Harzgehalt in mg/100 cm ³					
Bleibenzin	55,7	24,2	56,5	10,9	56,2	20,2
+ 0,01 Vol.-% Aethylmerkaptan	120,5	68,3	117,0	45,8	110,8	78,4
+ 0,05 Vol.-% Aethylmerkaptan	118,9	70,4	114,5	42,5	114,2	75,3
+ 0,1 Vol.-% Aethylmerkaptan	124,2	72,5	126,8	69,9	119,5	72,3
+ 1,0 Vol.-% Aethylmerkaptan	110,5	49,4	109,2	45,6	111,2	49,6