

Chemisch-physikalische Erfassung des Überlade-
verhaltens von Treibstoffen.

Von Dozent Dr. Hans Frommherz,
I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen /Rh. (Hochdruckversuche)

Der Inhalt des Vortrages stellt eine kurze Übersicht über zwei Arbeitsrichtungen der I.G. Ludwigshafen, Hochdruckversuche, dar.

I. Zur theoretischen Deutung von Klopfgrenzkurven.¹⁾

Das Ziel war, die inneren Zusammenhänge, die die Lage, Form und Temperatur-Abhängigkeit der Klopfgrenzkurven verschiedener Kraftstoffarten bedingt, theoretisch verstehen zu lernen.

Um den charakteristischen Verlauf der Klopfgrenzkurven theoretisch zu erklären, wurde von der bekannten Vorstellung ausgegangen, daß für das Eintreten des Klopfens die höchste im unverbrannten Teil der Zylinderladung erreichte Temperatur verantwortlich ist. Diese ändert sich bei Änderung der Ladelufttemperatur und der Luftüberschußzahl λ in einer Weise, die sich aus der Kompressions- und Verbrennungstemperatur berechnen läßt. Bei der Aufnahme der Klopfgrenzkurven wird die Änderung der Maximaltemperatur in Abhängigkeit von λ durch eine entsprechende Ladedruckänderung so kompensiert, daß gerade wieder Klopfen einsetzt. Kennt man nun die Temperatur und Druckabhängigkeit der hierfür maßgebenden chemischen Reaktionen, so kann man auf Grund dieser Überlegung Klopfgrenzkurven berechnen. In dieser Weise wurden aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Selbstzündungsreaktion für zwei in ihrem motorischen Verhalten stark verschiedene Kohlenwasserstoffe, Isooktan und Benzol, in Abhängigkeit von der Luftüberschußzahl λ Klopfgrenzkurven für verschiedene Ladelufttemperaturen berechnet. Die berechneten Kurven zeigen eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten.

1) Gemeinsam mit Dr. v. Müffling und Dr. Nonnenmacher

- 1) Beim Benzol verlaufen die Klopfgrenzkurven wesentlich steiler als beim Isooktan.
- 2) Bei Erhöhung der Ladelufttemperatur nehmen die Ladedrücke beim Benzol stärker ab als beim Isooktan.
- 3) Das Minimum der Klopfgrenzkurven liegt bei einer Ladelufttemperatur von 80°C in der Umgebung von $\lambda = 1,1$ und zwar bei Isooktan bei höheren λ -Werten als bei Benzol. Es verschiebt sich bei Erhöhung der Ladelufttemperatur bei Benzol nach kleineren λ -Werten, bei Isooktan ist eine schwache Verschiebung nach höheren λ -Werten zu erkennen.
- 4) Die Klopfgrenzkurven verlaufen allgemein bei Erhöhung der Ladelufttemperatur steiler, d.h. die Grenzdrücke verschieben sich im Luftüberschußgebiet stärker als im fetten Gebiet.

Darnach stimmt also der charakteristische Verlauf der berechneten Kurve mit den experimentellen Kurven weitgehend überein. Obgleich zur Gewinnung eines ersten Einblicks bei der Berechnung verschiedene vereinfachende Annahmen gemacht wurden, weist die Übereinstimmung doch darauf hin, daß die zugrunde gelegte Theorie die wirklichen Verhältnisse annähernd richtig beschreibt. Demnach lassen sich die charakteristischen Eigenschaften der Klopfgrenzkurven chemisch verschiedener Kraftstoffe in ihrer Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Kraftstoff-Luft und von der Ladelufttemperatur, in erster Näherung allein aus dem Verlauf der Temperatur in Kraftstoff-Luftgemisch bei der Kompression und Verbrennung ableiten, ohne besondere Zusatzannahme über unterschiedliche Reaktionsmechanismen der einzelnen Kraftstoffe. Mit diesen Vorstellungen lassen sich auch die Unterschiede der Klopfgrenzkurven mit veränderlicher und konstanter Zündung und die Klopfgrenzkurven mit großer Ventilüberschneidung verstehen.

II. Berechnung der Klopfgrenzkurven von Treibstoffen aus der Oktanzahl des Restbenzins und aus dem Aromatengehalt (und Naphthengehalt).

Aus Abschnitt I geht die Möglichkeit hervor, die wesentlichen Gesetzmäßigkeiten der Klopfgrenzkurven durch reine Temperaturbetrachtungen ohne Annahme spezieller Reaktionsmechanismen zu erklären. Dies legt nahe, das Überladerverhalten von Treibstoffgemischen additiv aus dem Verhalten der einzelnen Komponenten mittels einer Mischungsregel zu berechnen. Dies läßt sich in der Tat mit einer Genauigkeit von ± 1 at in p_{me} für das Maximum und für das Minimum der Klopfgrenzkurven durchführen.

Die allgemeine Regel dieser Berechnung läßt sich in folgendem zusammenfassen:

1) Die Maxima und Minima der Klopfgrenzkurven, insbesondere von Aromatentreibstoffen setzen sich in erster Näherung additiv nach der Mischungsregel zusammen aus einer Einheitsklopfgrenzkurve für Aromaten und der Klopfgrenzkurve des Restbenzins (gegebenenfalls des Restbenzins einschl. Isooktan).

2) Die Maxima und Minima der Klopfgrenzkurve des Restbenzins geht mit seiner Motoroktanzahl parallel nach einer durch eine Kurve gegebene empirische Beziehung.

Diese allgemeine Regeln lassen feinere Einflüsse wie die Wirkung des Naphthengehaltes im Restbenzin oder das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Aromaten unberücksichtigt.

Einfluß des Naphthengehaltes. Ersetzt man in einem Benzin (bezw. Restbenzin) einen gewissen Prozentsatz des darin enthaltenen Naphthens durch den gleichen Prozentsatz an paraffinischem Benzin mit einer dem herausgenommenen Naphthen gleichen Oktanzahl (Motormethode), so ändert sich an der Klopfgrenzkurve folgendes:

a) das $p_{me}(\text{Min.})$ (bei $\lambda = 1,2$) ändert sich in erster Näherung nicht.

- b) das p_{me} (Max.) (bei $\lambda = 0,8$) wird für je 10 Vol.% herausgenommen und durch paraffinisches Benzin der gleichen Oktanzahl ersetzten Naphthens näherungsweise um 0,65 at erniedrigt.

Unterschiedliches Verhalten der Aromaten.

Ein sorgfältiger Vergleich einer sehr großen Anzahl entsprechender Klopfgrenzkurven zeigte, daß gewisse höher als Toluol siedende Aromaten ein besseres Überladeverhalten als niedere Aromaten haben.

Eine eingehende Untersuchung ließ erkennen, daß Aromaten, die Seitenketten mit mindestens 2 C-Atomen in der Kette besitzen, ein besonderes günstiges Überladeverhalten aufweisen. Bekanntlich ist die C-C-Bindung zwischen dem ersten und zweiten C-Atom der Seitenkette am schwächsten. Das Vorhandensein einer derartig schwachen Stelle wirkt sich offenbar, ähnlich wie bei den Olefinen die Doppelbindung, für das Klopf- und Überladeverhalten günstig aus.

Das oben auseinandergesetzte Verfahren zur angenäherten Vorausberechnung von Klopfgrenzkurven aus Aromatengehalt und Oktanzahl des Restbenzins kann auch mit Erfolg benutzt werden, um die praktisch sehr wichtige Frage quantitativ zu beantworten, in welcher Menge man geeignete Stoffe (von Isooktan, Alkyloktan, Alkoholbenzin, Leichtbenzin oder Aromaten) zu einem gegebenen Benzin zugeben muß, um es auf C_3 oder C-Qualität zu bringen.

Es möge zum Schluß noch besonders betont werden, daß es sich bei dieser Ausführung um erste, noch keineswegs fest fundierte Ansätze handelt, die mehr den Charakter von Arbeits-hypothesen haben.

Trotzdem stellen sie für uns jetzt im Kriege eine wertvolle Hilfe dar, wo es heißt, bei plötzlich auftretenden kriegswichtigen Fragen schnell eine Übersicht zu gewinnen und schnell zu entscheiden und zu handeln, ohne daß die Möglichkeit besteht, noch langwierige Untersuchungen anzustellen.