

3445-30/501-39

000066

Deutsche Kraftfahrtforschung
im Auftrag des Reichs-Verkehrsministeriums

Heft 47

B-28

**Einfluß von Zusätzen auf die Kälte-
und Wasserbeständigkeit sowie auf
den Dampfdruck von Kraftstoffen**

**Prof. Dr. Richard Heinze,
Dozent Dr. Maximilian Marder und
Dr.-Ing. Nikita Fürst-Trubetzkoj**
Institut für Braunkohlen- und Mineralöl-
forschung an der Technischen Hoch-
schule Berlin

1941

VDI-Verlag GmbH · Berlin NW 7

000067

Bibliothek
der
Ruhrechemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Deutsche Kraftfahrtforschung
im Auftrag des Reichs-Verkehrsministeriums

Heft 47

Einfluß von Zusätzen auf die Kälte-
und Wasserbeständigkeit sowie auf
den Dampfdruck von Kraftstoffen

Prof. Dr. Richard Heinze,
Dozent Dr. Maximilian Marder und
Dr.-Ing. Nikita Fürst Trubetzkoy
Institut für Braunkohlen- und Mineralöl-
forschung an der Technischen Hoch-
schule Berlin

Bibliothek

der

Ruhrechemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

der
Ruhrechemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Eingetragen unter

Nr. 2049

1941

VDI-Verlag GmbH • Berlin NW 7

INHALTSVERZEICHNIS

1 Die Wirkung der Beimischung von Alkoholen auf das Verhalten von Kraftstoffen im motorischen Betrieb	1
2 Untersuchungen über die Verbesserung der Kälte- und Wasserbeständigkeit von Alkoholkraftstoffen durch homogenisierende Zusätze	3
21 Versuchsdurchführung und Kennzeichnung der Ausgangsstoffe	3
22 Einwirkung von Zusätzen höherer Alkohole	5
221 Einwirkung von Isopropyl- und Isobutylalkohol-Zusätzen	5
222 Einwirkung von Gärungsamylalkohol und von höheren, bei der Methanolsynthese als Nebenerzeugnisse anfallenden Alkoholen	10
23 Einwirkung von Dimethylazetal	14
3 Einwirkung von Zusätzen auf den Dampfdruck von Vergaserkraftstoffen	15
31 Äthanol und Methanol	15
32 Andere Stoffe als Alkohole	18
4 Zusammenfassung	19
5 Schriftumsverzeichnis	21

D 83

Die Arbeit wurde als Dissertation des Mitverfassers Herrn Dr.-Ing. Nikita Fürst Trubetzkoy von der Technischen Hochschule Berlin angenommen.

Alle Rechte vorbehalten · Copyright 1941 by VDI-Verlag GmbH, Berlin NW 7

Printed in Germany · Druck: Triasdruck GmbH, Berlin SW 68

DW 853

1 Die Wirkung der Beimischung von Alkoholen auf das Verhalten von Kraftstoffen im motorischen Betrieb¹⁾

Seit etwa 15 Jahren hat man erkannt, daß Alkohole, besonders Äthanol, den Leichtkraftstoffen ohne wesentliche Nachteile beigemischt werden können. Für erdölarne Länder war es deshalb natürlich, durch Zumischen von Alkoholen die eigenerzeugte Benzinmenge zu strecken und gleichzeitig die Einfuhr von Vergaserkraftstoffen herabzudrücken; denn die Alkohole können synthetisch aus Kohle oder aus landwirtschaftlichen Erzeugnissen in großen Mengen in jedem Lande hergestellt werden. Alkoholkraftstoffe werden infolgedessen in vielen europäischen Staaten verwendet.

Die mannigfaltigen Veränderungen, die Alkoholzusätze z. T. grundlegend auf die Eigenschaften der Kraftstoffe ausüben, machen es jedoch notwendig, die Beimischung der Alkohole zu Benzinien ständig zu überwachen und genau festzulegen²⁾. Die wichtigsten Eigenschaftsänderungen sollen im folgenden kurz erörtert werden.

Äthanol und Methanol besitzen eine hohe Klopfestigkeit, die sie entsprechend der angewandten Zusatzmenge auf die meist wenig klopfesten Benzine übertragen. Die durch 1% Alkohol hervorgerufene Klopfestigkeitssteigerung von Benzinien wird je nach der Oktanzahl des Grundbenzins mit 0,7 bis 1,5 Oktanzahleinheiten angegeben [2]³⁾. Diese sehr erwünschte Eigenschaft der Alkohole, eine Erhöhung der Klopfestigkeit unzureichend klopfester Destillationsbenzine (Oktanzahl etwa 50 bis 65) auf die für den neuzeitlichen Automotorbetrieb erforderlichen Oktanwerte (z. Zt. 74) zu bewirken, hat viel zur Einführung der Alkohole in die Kraftstoffwirtschaft beigetragen.

Ein Nachteil der Alkohole ist ihr verhältnismäßig geringer Heizwert. Der obere Heizwert des Äthanol beträgt 7100 kcal/kg, der des Methanol sogar nur 5330 kcal/kg. Im Gegensatz dazu liegt der obere Heizwert der Benzine bei 10600 bis 11300 kcal/kg. An sich sollte dem kalorisch niedrigen Energiegehalt der Alkohole ein höherer Kraftstoffverbrauch entsprechen. In eingehenden Untersuchungen stellte es sich jedoch heraus, daß bei Verwendung von Kraftstoffen, die bis zu 20 Gew.-% Äthanol enthalten, eine Verbrauchssteigerung nicht eintritt. Diese Erscheinung ist auf die hohe Verdampfungswärme der Alkohole (Äthanol 221,2, Methanol 281,0 kcal/kg bei 20°) zurückzuführen. Die höhere Verdampfungswärme der Alkoholkraftstoffe verursacht eine Herabsetzung der Zylinder-temperatur, eine Erhöhung der im Ansaughub eingeführten Luftmenge und damit eine Steigerung der Leistung [3]. Bei Methanol liegt die Zusatzgrenze, bis zu der eine Verbrauchssteigerung noch nicht hervorgerufen wird, wegen der noch niedrigeren Verbrennungswärme bei 15 Gew.-% [4].

Zu nennen ist weiter die gute Löslichkeit der Alkohole für Harz (gum) und für Wasser. Während durch die gute Harzlöslichkeit eine Verbesserung der Lagerfähigkeit erzielt wird, ruft die Wasserlöslichkeit der Alkohole (s. weiter unten) bemerkenswerte Nachteile hervor.

Dampfblasenbildung. Destilliert man Alkoholkraftstoffe, so gehen wesentlich größere Kraftstoffmengen bei niedrigen Temperaturen über, als man aus dem Siedeverhalten der Gemischteilnehmer schließen sollte. Äthanol und besonders Methanol bilden mit Benzin-Kohlenwasserstoffen sog. azeotropische Gemische mit Siedepunktminimum. Die dadurch verursachte Siedepunktsherabsetzung hat zur Folge, daß einerseits die Motoren mit Alkoholkraftstoffen leichter gestartet, und beschleunigt werden können; andererseits bewirkt aber die mit der Siedepunktserniedrigung verbundene Dampfdrucksteigerung — vor allen Dingen bei warmer Witterung — eine Dampfblasenentwicklung.

¹⁾ Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungsprogramms des Reichsverkehrsministeriums durchgeführt. Das Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin dankt an dieser Stelle dem Herrn Reichsverkehrsminister für die zur Durchführung der Forschungsaufgabe gegebene Unterstützung.

²⁾ Siehe z. B. Anordnung Nr. 22 A der Überwachungsstelle für Mineralöl vom 28. Juni 1939 (DRA. Nr. 146 vom 28. 6. 1939).

³⁾ Die Zahlen in ockigen Klammern verweisen auf das Schriftumsverzeichnis.

lung (vapor lock) in den Kraftstoffleitungen, die eine ausreichende Kraftstoffzufuhr zum Vergaser verhindern kann.

Kältebeständigkeit. Äthanol mischt sich bei allen praktisch in Frage kommenden Temperaturen in jedem Verhältnis mit Benzin. Die Mischbarkeit des Methanols mit Benzin ist jedoch begrenzt; sie hängt von der chemischen Zusammensetzung des Benzins, vom Mischungsverhältnis Benzin-Methanol und von der Temperatur ab. Die geringe Mischbarkeit des Methanols mit Benzin bewirkt, daß bestimmte Gemische des Systems Benzin-Methanol-Äthanol unterhalb bestimmter Temperaturen, der sog. Trübungspunkte (s. S. 3), ebenfalls eine Entmischung erleiden; man spricht dann von geringer Kältebeständigkeit des Gemisches. Unterhalb des Trübungspunktes erhält man eine wenig Benzin enthaltende Alkoholschicht und darüber eine wenig Alkohol enthaltende Benzinschicht. Dem Nachteil der geringen Mischbarkeit des Methanols könnte man leicht dadurch begegnen, daß man solche Mischungsverhältnisse mit Benzin oder Benzin-Äthanol wählt, bei denen unter den in der Praxis vorliegenden Bedingungen eine Entmischung mit Sicherheit nicht eintreten kann.

Wasserbeständigkeit. Außer der begrenzten Mischbarkeit des Methanols mit Benzin macht sich jedoch seine hohe Wasserlöslichkeit noch viel unangenehmer bemerkbar. Bereits durch kleine Mengen Wasser wird die Benzinlöslichkeit des Äthanol und erst recht die des Methanols aufgehoben. Bei Verwendung von Alkoholkraftstoffen ist also peinlich darauf zu achten, daß kein Wasser in den Kraftstoff gerät; denn mit den sich bei der Entmischung bildenden Einzelphasen läßt sich der motorische Betrieb nicht mehr aufrechterhalten. Die Vergaserdüse ist auf den geringen Energieinhalt der unteren, zunächst zufließenden Alkoholschicht nicht eingestellt. Man erhält ein zu mageres Gemisch. Aber auch mit dem oberhalb der Alkoholschicht stehenden spezifisch leichteren Benzin läßt sich ein einwandfreier Betrieb deshalb nicht durchführen, weil das von Alkohol befreite Benzin meist eine unzureichende Klopfestigkeit besitzt.

Geringe Kälte- und Wasserbeständigkeit und große Neigung zur Dampfblasenbildung sind aus den eben erwähnten Gründen sehr unerwünschte Erscheinungen; deshalb verdient deren genaueres Studium besonderes Interesse.

Es erscheint auf zwei Wegen möglich, der geringen Kälte- und Wasserbeständigkeit von Alkoholkraftstoffen zu begegnen, und zwar:

einerseits durch Auswahl solcher Mischungsverhältnisse, die eine betrieblich tragbare Wasserbeständigkeit besitzen, oder

andererseits durch Zusatz von Stoffen, die die geringe Beständigkeit von Alkohol-Benzin-Gemischen gegenüber Kälte und Wasser heraufsetzen.

Die Wahl der technisch brauchbaren Gemische aus den Komponenten Benzin, Methanol und Äthanol wird durch Verwendung der von *Heinze, Marder* und *Elsner* [5] bzw. *Heinze* und *Göroldt* [6] aufgestellten Konzentrationsdreiecke ermöglicht. Über die Wirkung von Lösungsvermittlern auf die Kälte- und Wasserbeständigkeit von Alkoholkraftstoffen sind jedoch sehr wenig quantitative Zusammenhänge aus dem Fachschrifttum zu entnehmen [4, 6, 7]. Lediglich von *Heinze* und *Göroldt* [6] wurden einige orientierende Untersuchungen über den Einfluß von Isopropyl- und Isobutylalkohol auf das Verhalten von Alkoholkraftstoffen gegenüber Wasser und Kälte durchgeführt. Außerdem ist es bekannt, daß in Deutschland höhere Alkohole zur Erhöhung des Wasseraufnahmevermögens den Alkoholkraftstoffen zeitweilig zugesetzt wurden [8].

Die Verwendung von Alkoholkraftstoffen in fast allen erdölarmlen Ländern läßt es als notwendig erscheinen,

1. die Möglichkeiten der Erhöhung der Kälte- und Wasserbeständigkeit durch homogenisierende Zusätze sowie

2. deren Einfluß auf den Dampfdruck von Reinbenzinen und damit auf die Dampfblasenbildung durch Zusätze von Alkoholen und anderen Stoffen einer systematischen Prüfung zu unterziehen.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher folgendes untersucht:

1. Der Einfluß auf Trübungspunkt und Wasserwert kraftsprithaltiger Benzine durch Zusätze von

- a) höheren Alkoholen,
- b) Dimethylazetal.

2. Die Beeinflussung des Dampfdruckes reiner Benzine durch Zusätze von

- a) Äthanol, Methanol und deren Gemische,
- b) Benzol, Toluol, Azeton und Diisopropyläther.

2 Untersuchungen über die Verbesserung der Kälte- und Wasserbeständigkeit von Alkoholkraftstoffen durch homogenisierende Zusätze

Die Kälte- und die Wasserbeständigkeit von Kraftstoffen werden durch Bestimmung des Trübungspunktes und des Wasserwertes ermittelt.

Der als Maß der Kältebeständigkeit geltende Trübungspunkt gibt die Temperatur an, bei der ohne Anwesenheit von Wasser im Kraftstoff entweder eine zweite flüssige Phase (Entmischung) oder eine feste Phase (Kristallisation) eintritt.

Der Wasserwert gilt als Maß für die Wasserbeständigkeit und gibt die Wassermenge in cm^3 an, die 100 cm^3 eines zu untersuchenden Kraftstoffes bei der Prüftemperatur gerade aufzunehmen vermögen, ohne daß Entmischung eintritt.

Im Gegensatz zu einigen Arbeiten des Schrifttums wurden die Wasserwerte der vorliegenden Arbeit aus Zweckmäßigkeitsgründen, und zwar wegen der damit verbundenen Vereinfachung der Versuchsdurchführung, in cm^3 je 100 g und nicht in cm^3 je 100 cm^3 angegeben. Im übrigen weichen diese Werte nicht wesentlich von ersteren ab; sie können mit Hilfe der Wichten der Kraftstoffkomponenten leicht umgerechnet werden.

21 Versuchsdurchführung und Kennzeichnung der Ausgangsstoffe

Die Bestimmung der Trübungspunkte und der Wasserwerte geschah nach der von Heinze, Marder und Elener [5] angegebenen Arbeitsweise wie folgt:

Bei der Bestimmung des Trübungspunktes werden 50 g des zu untersuchenden Kraftstoffgemisches in einen mit einem Korkstopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben von 150 cm^3 Inhalt in einem Kältebad aus Alkohol und Trockeneis solange gekühlt, bis eine bleibende Trübung eingetreten ist. Sodann wird der Kolben dem Kältebad entnommen und der Inhalt durch lebhaftes Schütteln bis zum Verschwinden der Trübung langsam durch Außentemperatur oder Handwärme erwärmt. Der Versuch wird zwei- bis dreimal wiederholt. Der Mittelwert der beim Verschwinden der Trübung abgelesenen Temperatur wird als Trübungspunkt angegeben.

Die heutige Praxis fordert, daß der Trübungspunkt nicht höher als minus 20° liegen soll.

Die Bestimmung der Wasserwerte des Kraftstoffes bei -10°, 0° und +20° wird anschließend mit derselben Kraftstoffprobe vorgenommen, mit der der Trübungspunkt bestimmt wurde. Zu diesem Zweck wird der tiefgekühlte Kolbeninhalt ohne Beachtung des auftretenden Trübungspunktes (1. Trübung) auf etwa -10° gebracht. Bei dieser Temperatur wird aus einer Mikrobürette soviel destilliertes Wasser von Zimmertemperatur zugegeben, daß eine Trübung erneut auftritt (2. Trübung). Darauf wird durch leichtes Erwärmen mit der Hand die Temperatur weiter gesteigert, bis diese Trübung wieder verschwindet. Diese Temperatur wird festgestellt. Die zugesetzte Wassermenge in $\text{cm}^3/100$ g Kraftstoff ist der Wasserwert des Kraftstoffes bei der betreffenden Temperatur. Das gleiche Verfahren wird bei annähernd 0° und +20° wiederholt. Um aus den bei etwa -10°, 0° und +20° ermittelten Wasserwerten die Wasserwerte bei genau -10°, 0° und +20° zu errechnen, werden die gemessenen Wasserwerte in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Diagramm aufgetragen. Aus dieser Wasserwert-Temperatur-Beziehung lassen sich graphisch die Wasserwerte bei den angegebenen Temperaturen unmittelbar ablesen.

Der Wasserwert soll nach den heute geltenden Forderungen des Oberkommandos des Heeres 0,25 cm^3 Wasser, bezogen auf 100 cm^3 Kraftstoff, bei 20° nicht unterschreiten.

Zur Prüfung des Einflusses höherer Alkohole auf die Trübungspunkte und die Wasserwerte von Alkohol-Benzin-Gemischen wurden die Trübungspunkte sowie die Wasserwerte bei -10°, 0° und +20° einer so großen Zahl von Gemischen aus Methanol, Äthanol und dem jeweilig vorliegenden Benzin gemessen, daß Konzentrationsdreiecke (Grunddreiecke) nach Gibbs [1] aufgestellt werden konnten. Aldann wurden dieselben Gemische hergestellt, wobei aber zu den fertigen Gemischen jedesmal eine konstante Gewichtsmenge des jeweiligen höheren Alkohols gegeben wurde. Trübungspunkte und Wasserwerte wurden hierauf erneut bestimmt. Durch Konstanthalten der 4. Komponente des Vierstoffsystems: Benzin-Methanol-Äthanol-höherer Alkohol konnte die Eigenheiten eines Dreistoffsystems beibehalten und vergleichbare Konzentrationsdreiecke dargestellt werden.

In früheren Arbeiten [5, 6] wurde erkannt, daß von den in Deutschland benutzten Benzin-Alkohol-Gemischen die mit Hydrier- und Braunkohlenbenzin angesetzten die größten Unterschiede in ihrer Kälte- und Wasserbeständigkeit zeigen, und zwar besitzen Gemische aus Braunkohlenbenzin

und Alkohol niedrige Trübungspunkte und hohe Wasserwerte, während sich Hydrierbenzin-Alkohol-Gemische umgekehrt verhalten. Durch Untersuchung der beiden genannten Benzine im Gemisch mit Alkohol lassen sich deshalb grenzwertmäßige Aussagen über alle in Deutschland marktgängigen Alkoholkraftstoffe machen.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurden die hinsichtlich ihrer analytischen und motorischen Zahldaten zugrunde gelegten Benzine, und zwar ein Hydrierbenzin der I. G. Farbenindustrie, Leuna („Hydrierbenzin“) und ein Braunkohlenschwelenbenzin der Kohlenveredlung und Schwelwerke AG., Berlin („Braunkohlenbenzin“) verwendet; die Daten sind in Zahlentafel I enthalten.

Zur Herstellung der Benzin-Alkohol-Gemische wurden handelsübliche Alkohole benutzt, und zwar: Motorenmethanol mit Wichte $d_{20} = 0,798$, Motorenäthanol mit Wichte $d_{20} = 0,789$.

Zahlentafel I. Analytische Daten der zu den Untersuchungen verwendeten Grundbenzine.

		Untersuchungen der Kälte- und Wasserbeständigkeit		Untersuchungen der Dampfblasenbildung	
		Hydrierbenzin	Braunkohlenbenzin	Korasin I	Krackbenzin
Kohlenwasserstoffanalyse [Vol.-%]:					
	Olafino*)	11	17	—	—
	Aromaten*)	7	46	—	—
	Naphthene**)	46	22	—	—
	Paraffine	36	15	—	—
		100	100	—	—
Anilinpunkt nach Entfernung der Aromaten und Ungesättigten		57,9°	57,5°	—	—
Wichte d_{20} bei 20° [kg/dm ³]		0,749	0,791	0,704	0,738
Oktanzahl nach der Parachormethode [9]		64	75	—	—
Oberer Heizwert [kcal/kg]		11050	10750	11400	10900
Brechungsindex $n_{D,20}^p$		1,4203	1,4461	1,6345	1,4384
Dampfdruck nach Reid [13] [kg/cm ²]				0,22	0,37
	bei 20°	—	—	0,38	0,55
	bei 30°	—	—	0,58	0,74
	bei 40°	—	—	—	—
Siedeverhalten	Siedebeginn	42,0°	65,0°	47,0°	35,0°
	Es destillieren 5 cm ³ über bis	65,5°	91,0°	56,0°	44,0°
	15 „ „ „	77,0°	98,0°	68,0°	58,0°
	25 „ „ „	88,5°	103,5°	78,0°	73,5°
	35 „ „ „	99,5°	108,0°	88,5°	90,5°
	45 „ „ „	111,5°	111,5°	100,5°	107,0°
	55 „ „ „	125,0°	118,0°	114,5°	123,5°
	65 „ „ „	139,0°	125,5°	129,5°	141,0°
	75 „ „ „	152,0°	132,0°	144,0°	159,0°
	85 „ „ „	165,0°	141,0°	160,5°	180,5°
	95 „ „ „	182,0°	156,0°	183,0°	205,0°
	Siedekennziffer	121,5	118,5	112,3	121,7
	Siedende	211°	165°	198,0°	204,0°
	Es gehen über bis 40°	—	—	0 cm ³	3 cm ³
	50°	—	—	2 „	10 „
	60°	2,5 cm ³	—	8 „	17 „
	70°	9,0 „	—	17 „	23 „
	80°	17,5 „	—	27 „	30 „
	90°	28,5 „	4,5 cm ³	36 „	35 „
	100°	35,0 „	19,5 „	45 „	41 „
	110°	44,0 „	40,5 „	52 „	47 „
	120°	51,0 „	58,0 „	59 „	54 „
	130°	58,5 „	73,5 „	65 „	59 „
	140°	66,0 „	84,5 „	72 „	65 „
	150°	74,0 „	92,5 „	78 „	70 „
160°	80,5 „	98,0 „	84 „	76 „	
170°	87,0 „	—	90 „	80 „	
180°	90,5 „	—	93 „	85 „	
190°	94,0 „	—	96 „	90 „	
200°	97,0 „	—	—	93 „	
210°	98,0 „	—	—	—	

*) Nach *Riesenfeld und Bante* [14]. **) Nach der Anilinpunktmethode [15]

Die wesentlichsten physikalischen Daten der zu den Untersuchungen verwendeten Zusätze werden in Zahlentafel 2 angeführt.

Zusatz	Wichte d_{20} kg/dm ³	Siedeverhalten
Isopropylalkohol	0,781	Siedepunkt 82°
Isobutylalkohol	0,800	Siedepunkt 108°
Gärungsamylalkohol	0,810	Siedebereich 128 bis 131°
Höhere synth. Alkohole	0,825	Siedebereich 110 bis 181°
		Siedeverhalten:
		bis 120° . . . 12 Vol.-%
		„ 130° . . . 26 „
		„ 140° . . . 40 „
		„ 150° . . . 49 „
		„ 160° . . . 58 „
		„ 170° . . . 81 „
		„ 180° . . . 95 „
Azetaldehyd-Dimethylacetal	0,853	Siedegrenzen 60 bis 66°

Zahlentafel 2.

Physikalische Daten der zu den Untersuchungen verwendeten Zusätze.

22 Einwirkung von Zusätzen höherer Alkohole

Die Trübungspunkte der Systeme Hydrier- bzw. Braunkohlenbenzin-Methanol-Äthanol sind in Bild 1 und 27 in der Dreiecksdarstellung (Grunddreiecke) nach *Gibbs* [1] dargestellt und in den Zahlentafeln 3 und 10 wiedergegeben. Legt man die in der Praxis gültige Forderung zugrunde, daß der Trübungspunkt von Alkoholkraftstoffen -20° nicht überschreiten soll, so ergibt sich ein verhältnismäßig großer Bereich von Gemischen aus Hydrierbenzin, Methanol und Äthanol, der den technischen Anforderungen an die Kältebeständigkeit nicht entspricht. Alle im Dreiecksausschnitt *ABC* (Bild 1) liegenden Gemische besitzen Trübungspunkte über -20° . Es handelt sich dabei in erster Linie um Gemische aus Benzin-Methanol, die sich größtenteils bereits oberhalb der Raumtemperatur entmischen.

Mischungen aus Benzin-Äthanol zeigen in allen Fällen genügend niedrige Trübungspunkte (unter -60°). Setzt man den Benzin-Äthanol-Gemischen Methanol zu, so steigt der Trübungspunkt proportional dem Methanolzusatz erheblich an.

Im Gegensatz zur Kältebeständigkeit fällt das Wasseraufnahmevermögen mit steigendem Methanolzusatz nur in geringem Maße (Bild 2 bis 4 und 28 bis 30). Dafür erweisen sich aber Benzin-Äthanol-Gemische mit niedrigem Äthanolgehalt (mit weniger als 4% Äthanol) als praktisch unverwendbar; denn der Wasserwert bei $+20^{\circ}$ soll nach den vom Oberkommando des Heeres aufgestellten Lieferbedingungen $0,25 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ nicht unterschreiten (s. S. 3). Diese Bedingung wird von allen innerhalb des Ausschnittes *ABCD* im Konzentrationsdreieck Bild 4 liegenden Gemischen nicht erfüllt.

Benzin-Methanol-Gemische mit weniger als 74% Methanol besitzen ebenfalls einen niedrigeren Wasserwert als $0,25 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ bei $+20^{\circ}$ (vgl. Bild 4).

221 Einwirkung von Isopropyl- und Isobutylalkohol-Zusätzen

Zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit wurden den Benzin-Äthanol-Methanol-Gemischen in zwei Versuchsreihen 2 Gew.-% Isopropyl- bzw. Isobutylalkohol zugesetzt. Die durch diesen Zusatz bewirkte Erniedrigung der Trübungspunkte ist nur unerheblich (vgl. Bild 5 und 9 sowie Zahlentafeln 4 und 5). Dasselbe gilt für die Änderung der Wasserbeständigkeit der Gemische. Die für die verschiedenen Wasserwerte bei -10° , 0° und $+20^{\circ}$ gemessenen Kurven verschieben sich nur um wenig zur Methanolseite hin (Bild 6 bis 8 und 10 bis 12; Zahlentafel 4 und 5). Am besten kommt die hervorgerufene Verbesserung zum Ausdruck, wenn man die Wasserwerte $0,0 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$ bei 20° für Gemische mit und ohne Zusatz von höheren Alkoholen miteinander vergleicht. Dieser Null-Wasserwert bei 20° entspricht dem Trübungspunkt bei 20° . Die durch diese Wasserwerte begrenzte Mischungslücke wird durch den Isopropylalkoholzusatz verringert; die durch Isobutylalkohol hervorgerufene Wirkung ist jedoch größer.

Um zu ermitteln, ob durch einen größeren Zusatz höherer Alkohole eine erheblich stärkere Wirkung auf die Kälte- und Wasserbeständigkeit der Alkoholgemische ausgeübt werden kann, wurden vergleichsweise auch 4% Isobutylalkohol den Benzin-Methanol-Äthanol-Gemischen zugegeben (vgl. Bild 13 bis 16 sowie Zahlentafel 6). Es ist leicht erkennbar, daß durch den Zusatz von 4% Isobutylalkohol zwar eine weitere Steigerung der Kältebeständigkeit der Alkoholgemische eingetreten ist; die erzielte Verschiebung der Kurven ist aber angenähert dem erhöhten Zusatz von Isobutylalkohol proportional. Es ist deshalb nicht zu erwarten, daß durch eine weitere geringe Steigerung des Isobutylalkoholzusatzes, wie sie für technische Zwecke in Frage kommt, schließlich eine ausreichende Steigerung der Kältebeständigkeit hervorgerufen werden kann.

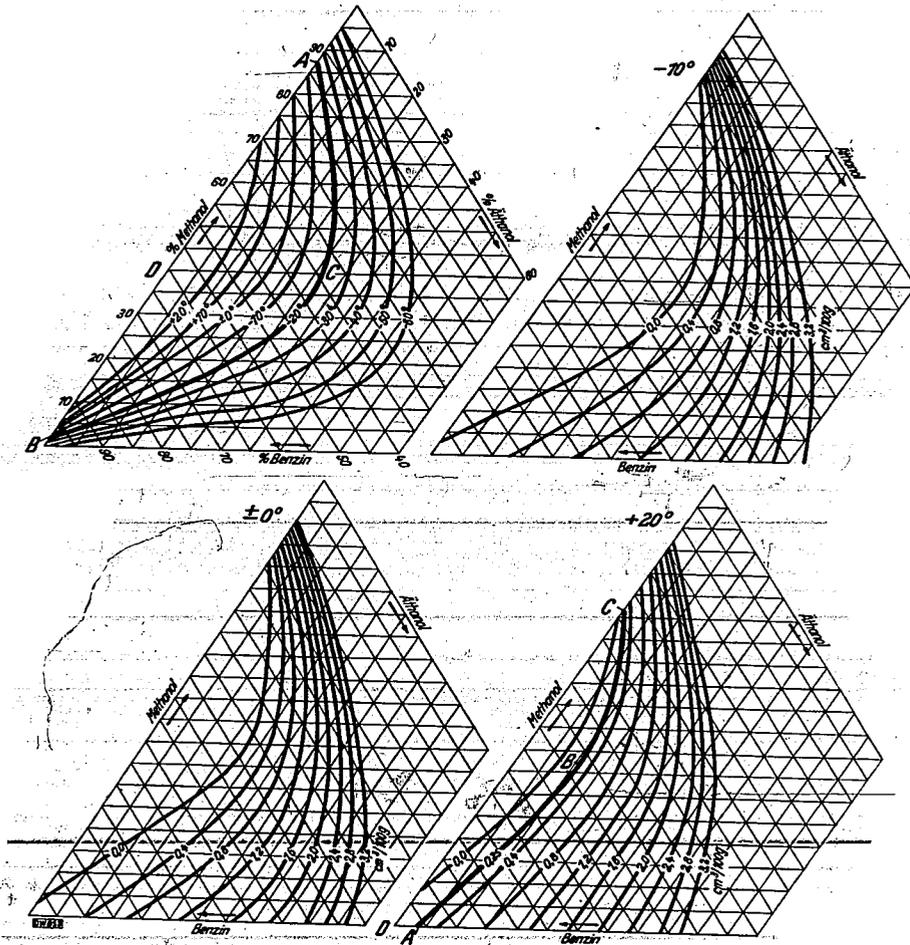


Bild 1 bis 4. Trübungspunkte und Wassergehalte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol ohne Zusätze (vgl. Zahlentafel 3).

Bild 1. Trübungspunkte.

Bild 2 bis 4. Wassergehalte bei -10° , 0° und $+20^{\circ}$.

Zahlentafel 3 und 4. Trübungspunkte und Wasserwerte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol.

Zahlentafel 3. Ohne Zusätze.

Gewichtsprozent			Trübungs- punkt °C (Bild 1)	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		-10° (Bild 2)	± 0° (Bild 3)	+20° (Bild 4)
95	5	0	+10,5	—	—	0,13
90	10	0	+23,7	—	—	—
35	65	0	+27,0	—	—	—
30	70	0	+19,2	—	—	0,03
25	75	0	+10,5	—	—	—
20	80	0	+ 0,5	—	—	1,24
15	85	0	+10,0	—	—	—
10	90	0	-31,0	2,12	2,88	4,40
5	95	0	-57,0	—	—	—
87	3	10	-55,2	0,19	0,25	0,41
85	5	10	-40,5	0,16	0,24	0,41
80	10	10	-18,7	—	—	—
75	15	10	- 5,2	—	0,08	0,36
70	20	10	+ 2,0	—	—	—
65	25	10	+ 7,3	—	—	0,28
55	35	10	+13,0	—	—	0,18
45	45	10	+14,5	—	—	0,20
35	55	10	+ 8,0	—	—	0,53
25	65	10	- 5,5	—	0,22	1,50
15	75	10	-26,3	1,24	2,00	3,80
10	80	10	-43,2	—	—	—
75	5	20	-59,0	0,53	0,69	1,05
15	20	20	-26,7	0,29	0,48	0,97
80	25	20	-12,3	0,05	0,30	0,93
45	35	20	- 6,8	—	0,20	0,99
35	45	20	- 9,3	—	0,36	1,41
25	55	20	-18,0	0,47	1,16	2,52
15	65	20	-39,3	2,26	3,13	5,18
10	70	20	-54,5	—	—	—
60	10	30	-49,8	—	—	—
55	15	30	-39,0	0,74	1,03	—
45	25	30	-28,5	0,64	1,00	1,88
35	35	30	-26,5	0,78	1,28	2,36
25	45	30	-33,4	1,40	2,06	3,46
15	55	30	-49,6	3,40	4,28	6,04
11	59	30	-62,5	—	—	—
45	15	40	-52,0	1,42	1,82	2,86
35	25	40	-45,5	1,60	2,11	3,36
25	35	40	-48,5	2,44	3,08	4,60

Zahlentafel 4. Zusatz: 2 Gew.-% Isopropylalkohol.

Gewichtsprozent			Trübungs- punkt °C (Bild 5)	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		-10° (Bild 6)	± 0° (Bild 7)	+20° (Bild 8)
95	5	0	- 1,0	—	—	—
90	10	0	+14,2	—	—	—
85	15	0	+20,6	—	—	—
35	65	0	+21,0	—	—	—
30	70	0	+14,5	—	—	0,24
25	75	0	+ 7,5	—	—	0,69
15	85	0	-13,2	—	—	2,65
10	90	0	-31,5	2,3	3,0	—
5	95	0	-59,5	—	—	—
85	5	10	-44,0	0,25	0,32	0,52
80	10	10	-25,2	0,14	0,22	0,51
75	15	10	-12,0	0,02	0,10	0,48
70	20	10	- 3,0	—	—	0,42
65	25	10	+ 3,0	—	0,03	0,38
55	35	10	+ 9,5	—	—	0,32
45	45	10	+10,6	—	—	0,38
35	55	10	+ 5,5	—	—	0,72
25	65	10	- 8,0	—	0,47	1,07
15	75	10	-31,0	1,70	2,40	4,10
75	5	20	-62,0	—	0,79	1,17
70	10	20	-44,5	—	—	1,13
65	15	20	-31,4	—	0,58	1,10
55	25	20	-17,6	—	0,43	1,07
45	35	20	-10,7	—	0,37	1,16
35	45	20	-13,0	0,15	0,55	1,00
25	55	20	-24,3	0,78	1,36	2,75
15	65	20	-44,5	2,05	3,42	5,40
60	10	30	-54,5	0,97	1,24	2,00
55	15	30	-43,5	0,85	1,18	1,92
45	25	30	-32,5	0,76	1,15	2,06
35	35	30	-30,5	0,98	1,47	2,64
25	45	30	-38,5	1,71	2,30	3,65
15	55	30	-54,3	3,62	4,48	—
45	15	40	-55,5	1,57	2,00	3,02
35	25	40	-49,0	1,87	2,35	3,65
25	35	40	-53,0	2,65	3,25	4,75

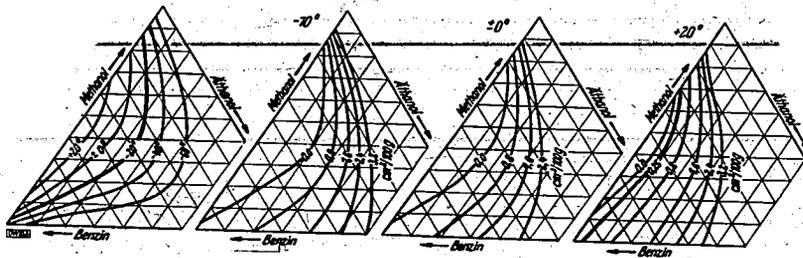


Bild 5 bis 8. Trübungspunkte und Wasserwerte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol mit Zusatz von 2% Isopropylalkohol (vgl. Zahlentafel 4).

Bild 5. Trübungspunkte.

Bild 6 bis 8. Wasserwerte bei -10°, 0°, +20°.

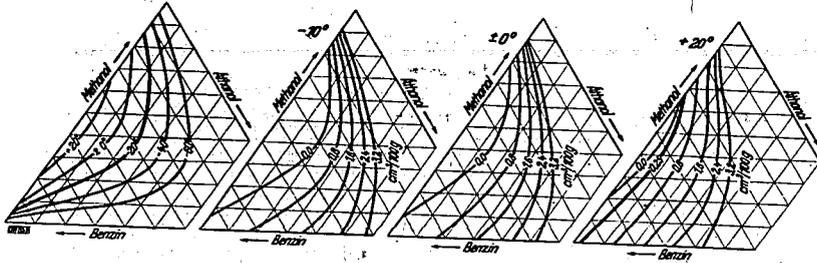


Bild 9 bis 12. Mit Zusatz von 2% Isobutylalkohol (vgl. Zahlentafel 5).

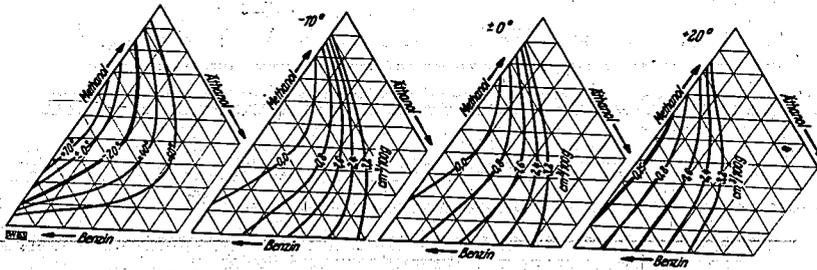


Bild 13 bis 16. Mit Zusatz von 4% Isobutylalkohol (vgl. Zahlentafel 6).

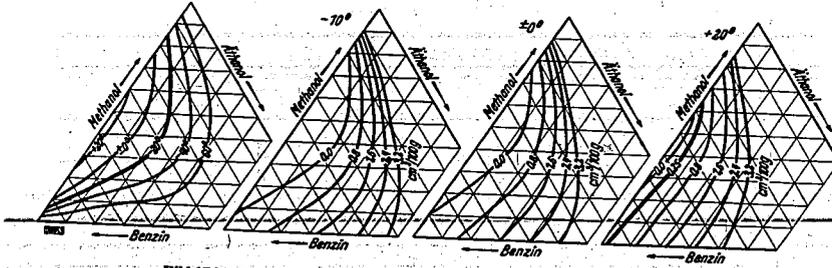


Bild 17 bis 20. Mit Zusatz von 2% Ämilsamylalkohol (vgl. Zahlentafel 7).
 Bild 9, 13 und 17. Trübungspunkte. Bild 10 bis 12, 14 bis 16 und 18 bis 20. Wasserwerte bei -10° , 0° und $+20^{\circ}$.

Bild 9 bis 20. Trübungspunkte und Wasserwerte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol.

Hierzu (auf der gegenüberstehenden Seite) Zahlentafel 5 bis 7. Trübungspunkte und Wasserwerte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol.

Zahlentafel 5. Zusatz: 2 Gew.-% Isobutylalkohol.

Gewichtsprozent			Trübungs- punkt °C	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		-10° (Bild 9)	± 0° (Bild 10)	+20° (Bild 11)
97	3	0	-54,0	0,40	0,58	0,95
95	5	0	-27,0	0,03	0,05	0,09
90	10	0	+1,5	—	—	0,09
85	15	0	+12,5	—	—	0,06
75	25	0	+22,0	—	—	—
45	55	0	+26,0	—	—	—
35	65	0	+19,5	—	—	0,04
25	75	0	+6,0	—	—	0,87
15	85	0	+17,5	0,63	1,24	2,25
10	90	0	-36,0	2,68	3,64	5,44
5	95	0	unter-60,0	—	—	—
90	0	10	unter-65,0	0,45	0,50	0,63
85	5	10	-59,2	0,31	0,38	0,58
80	10	10	-33,0	0,19	0,29	0,55
75	15	10	-21,0	0,07	0,27	0,54
70	20	10	-9,5	—	0,16	0,52
65	25	10	-2,0	—	0,04	0,48
55	35	10	+5,0	—	—	0,47
45	45	10	+6,5	—	—	0,53
35	55	10	+1,5	—	—	0,86
25	65	10	+10,6	0,10	0,76	2,00
15	75	10	-33,5	1,93	2,70	4,32
10	80	10	-49,0	4,20	5,04	6,68
5	85	10	unter-65,0	—	—	—
80	0	20	unter-65,0	0,66	0,82	—
75	5	20	unter-65,0	0,54	—	—
70	10	20	-50,6	0,64	0,82	1,28
65	15	20	-35,5	0,51	0,73	1,28
60	20	20	-27,0	0,37	0,62	1,25
55	25	20	-19,0	0,23	0,53	1,22
45	35	20	-14,5	0,16	0,53	1,33
35	45	20	-16,7	0,28	0,75	1,81
25	55	20	-26,8	1,00	1,62	2,96
15	65	20	-45,7	3,04	3,82	5,34
10	70	20	-61,5	—	—	—
60	10	30	-58,5	1,13	1,42	2,16
55	15	30	-48,1	1,04	1,35	2,12
45	25	30	-36,2	0,91	1,30	2,26
35	35	30	-34,4	1,20	1,70	2,74
25	45	30	-41,0	1,92	2,59	4,00
15	55	30	-58,0	3,94	4,76	6,32
45	15	40	-58,7	1,73	2,17	3,24
35	25	40	-52,8	2,12	2,61	3,88
25	35	40	-55,5	2,76	3,40	4,92
20	40	40	-62,2	3,68	4,40	6,20

Zahlentafel 6. (Fortsetzung).

Gewichtsprozent			Trübungs- punkt °C	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		-10°	± 0°	+20°
70	20	10	-19,0	0,16	0,36	0,78
60	30	10	-6,5	—	0,17	0,76
50	40	10	-2,8	—	0,03	0,70
40	50	10	-0,0	—	0,10	1,09
30	60	10	-9,4	—	0,56	1,66
20	70	10	-25,0	1,16	2,00	3,60
10	80	10	-54,0	4,50	5,40	7,20
70	10	20	-56,6	0,82	1,04	1,61
65	15	20	-43,3	0,70	0,96	1,56
55	25	20	-27,9	0,51	0,80	1,24
45	35	20	-20,2	0,37	0,76	1,05
35	45	20	-21,6	0,56	1,08	1,65
25	55	20	-30,5	1,36	2,00	3,50
15	65	20	-48,8	3,26	4,10	5,80
55	15	30	-53,7	1,28	1,63	2,50
45	25	30	-42,2	1,22	1,62	2,64
35	35	30	-40,0	1,34	1,96	3,12
25	45	30	-46,2	1,20	2,86	4,36
15	55	30	-63,0	4,10	4,90	7,20
40	20	40	-60,0	2,16	2,68	3,96
30	30	40	-58,5	2,64	3,28	4,88
26	34	40	-60,0	3,18	3,26	5,13

Zahlentafel 7.

Zusatz: 2 Gew.-% Isoamylalkohol (Gärungsamylalkohol).

Gewichtsprozent			Trübungs- punkt °C	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		-10° (Bild 17)	± 0° (Bild 18)	+20° (Bild 19)
97	3	0	-40,0	—	—	—
95	5	0	-22,5	0,020	0,036	0,076
90	10	0	+4,5	—	—	0,070
85	15	0	+12,5	—	—	0,046
80	20	0	+18,0	—	—	0,022
45	55	0	+24,5	—	—	0,16
35	65	0	+18,0	—	—	0,16
25	75	0	+3,6	—	—	1,06
15	85	0	-18,5	0,74	1,60	3,40
10	90	0	-39,5	2,70	3,80	6,20
85	5	10	-55,0	0,299	0,361	0,525
75	15	10	-20,1	0,120	0,256	0,57
65	25	10	-3,4	—	—	0,50
55	35	10	+4,5	—	—	0,48
45	45	10	+6,0	—	—	0,53
35	55	10	+0,5	—	—	0,96
25	65	10	-12,0	0,10	0,68	2,04
15	75	10	-33,3	1,66	2,44	4,50
10	80	10	-49,0	3,80	4,50	7,60
70	10	20	-51,0	0,64	0,85	1,35
65	15	20	-38,0	0,53	0,76	1,27
45	35	20	-20,7	0,28	0,57	1,26
35	45	20	-15,6	0,16	0,55	1,40
25	55	20	-16,2	0,30	0,78	1,84
15	65	20	-27,0	1,09	1,50	3,08
10	70	20	-46,2	2,92	3,86	5,60
5	85	20	-58,5	4,90	5,80	7,50
60	10	30	-58,9	1,14	1,44	2,18
55	15	30	-49,0	1,04	1,39	2,16
45	25	30	-36,2	0,96	1,37	2,34
35	35	30	-33,4	1,19	1,68	2,80
15	55	30	-55,8	3,90	4,80	7,50
45	15	40	-58,0	1,80	2,26	3,32
35	25	40	-51,5	2,00	2,54	3,76
25	35	40	-57,5	2,85	3,60	5,22

Zahlentafel 8. Zusatz: 4 Gew.-% Isobutylalkohol.

Gewichtsprozent			Trübungs- punkt °C	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		-10° (Bild 13)	± 0° (Bild 14)	+20° (Bild 15)
95	5	0	-58,0	0,116	0,140	0,200
90	10	0	-20,8	0,048	0,068	0,212
85	15	0	-6,0	—	0,056	0,220
75	25	0	+9,6	—	—	0,180
65	35	0	+15,9	—	—	0,101
55	45	0	+19,3	—	—	0,020
45	55	0	+17,5	—	—	0,118
35	65	0	+11,0	—	—	0,48
25	75	0	+1,5	—	0,20	1,24
15	85	0	-24,0	1,20	1,94	3,60
10	90	0	-41,2	3,00	4,00	5,80
7	93	0	-57,5	5,60	6,70	8,60
84	6	10	-67,0	0,472	0,578	0,850
80	10	10	-47,0	0,374	0,500	0,796

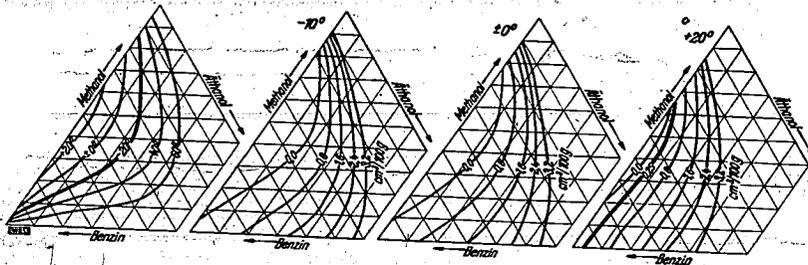


Bild 21 bis 24. Trübungspunkte und Wasserwerte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol mit Zusatz von 2% höheren synthetischen Alkoholen (vgl. Zahlentafel 8).

Bild 21. Trübungspunkte.

Bild 22 bis 24. Wasserwerte bei -10° , 0° und $+20^{\circ}$.

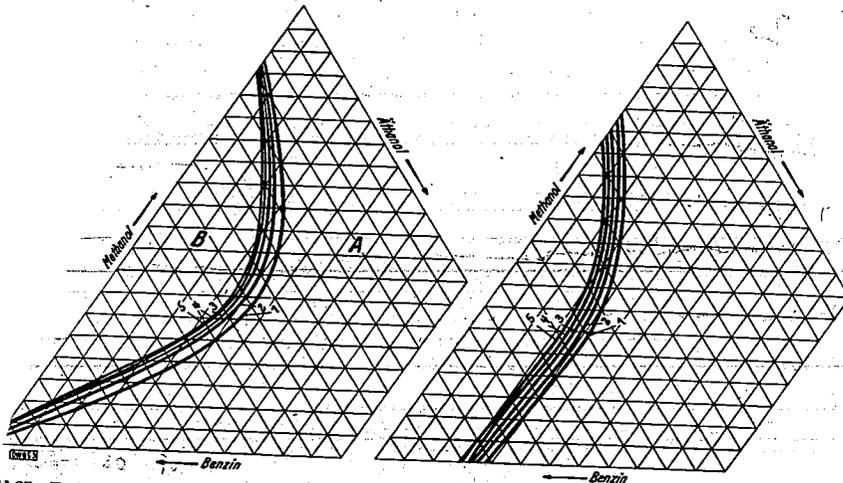


Bild 25. Trübungspunkte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol bei -20° ohne und mit Zusätzen.

- 1 ohne Zusatz (vgl. Bild 1),
- 2 mit 2% Isopropylalkohol (vgl. Bild 5),
- 3 mit 2% Isobutylalkohol (vgl. Bild 9),
- 4 mit 2% Gärungsamylalkohol (vgl. Bild 17),
- 5 mit 2% höheren synthetischen Alkoholen (vgl. Bild 21).

Bild 26. Wasserwerte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol bei $+20^{\circ}$ nach Zusatz von 1g Wasser zu 100g Kraftstoff ohne und mit Zusätzen.

- 1 ohne Zusatz (vgl. Bild 4),
- 2 mit 2% Isopropylalkohol (vgl. Bild 8),
- 3 mit 2% Isobutylalkohol (vgl. Bild 12),
- 4 mit 2% Gärungsamylalkohol (vgl. Bild 20),
- 5 mit 2% höheren synthetischen Alkoholen (vgl. Bild 24).

222 Einwirkung von Gärungsamylalkohol und von höheren, bei der Methanolsynthese als Nebenerzeugnisse anfallenden Alkoholen

Da Isobutylalkohol eine stärkere Wirkung auf die Trübungspunkte und Wasserwerte der Benzin- und Wasserbeständigkeit dieser Gemische mit steigender Kohlenstoffatomanzahl der zugesetzten höheren Alkohole ansteigt. Aus diesem Grunde wurden in den weiteren Versuchen 2% Gärungsamylalkohol⁴⁾ bzw. 2% eines Gemisches von höheren synthetischen Alkoholen, die Hexyl- und Heptyl-Methanol-Gemischen zugesetzt⁵⁾. Tatsächlich erhält man durch diese Zusätze eine weitere Steigerung

Zahlentafel 8 und 9. Trübungsunkte und Wasserwerte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol.

Zusatz: 2 Gew.-% höhere synthetische Alkohole.

Zahlentafel 8.

Gewichtsprozente			Trübungs- punkt °C (Bild 21)	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		-10° (Bild 22)	± 0° (Bild 23)	+20° (Bild 24)
97	3	0	-58,3	—	—	—
95	5	0	-33,5	—	—	—
90	10	0	-0,6	—	—	0,21
85	15	0	+10,2	—	—	0,19
80	20	0	+15,3	—	—	0,15
75	25	0	+19,5	—	—	0,07
45	55	0	+21,5	—	—	—
35	65	0	+4,5	—	—	0,30
25	75	0	+0,5	—	—	0,30
15	85	0	-21,4	0,94	1,78	1,24
10	90	0	-43,0	3,10	3,90	3,70
85	5	10	-59,5	0,39	0,44	0,62
75	15	10	-24,0	0,16	0,21	0,62
65	25	10	-5,8	—	0,12	0,56
55	35	10	+2,7	—	—	—
45	45	10	+4,2	—	—	0,53
35	55	10	+1,9	—	—	0,58
25	65	10	-15,0	0,20	0,03	1,05
15	75	10	-36,6	1,92	0,82	2,15
10	80	10	-51,7	3,90	2,61	3,80
70	10	20	-55,5	0,74	0,91	1,40
65	15	20	-42,0	0,61	0,81	1,33
55	25	20	-23,3	0,36	0,65	1,32
45	35	20	-17,0	0,25	0,61	1,47
35	45	20	-18,4	0,40	0,88	1,93
25	55	20	-29,6	1,10	1,78	3,20
15	65	20	-49,0	3,15	4,10	5,80
10	70	20	-61,0	5,00	6,00	—
60	10	30	-61,5	1,21	1,50	2,23
55	15	30	-51,7	1,12	1,48	2,22
45	25	30	-38,5	1,03	1,47	2,43
35	35	30	-35,2	1,28	1,79	2,88
25	45	30	-42,0	2,07	2,84	4,16
15	55	30	-58,2	4,00	5,00	—
45	15	40	-60,5	1,85	2,33	3,40
35	25	40	-53,6	2,10	2,64	3,88
25	35	40	-60,1	2,90	3,70	5,40

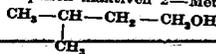
Zusatz: 4 Gew.-% Acetaldehyd-Dimethylazetal.

Zahlentafel 9.

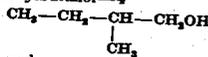
Gewichtsprozente			Trübungs- punkt °C	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		-10°	± 0°	+20°
95	5	0	-5,0	—	—	—
85	15	0	+18,0	—	—	0,009
45	55	0	+22,9	—	—	0,055
35	65	0	+15,3	—	—	0,024
25	75	0	+2,8	—	—	—
15	85	0	-20,0	0,82	1,72	1,10
10	90	0	-36,5	2,52	3,56	3,42
6	94	0	-56,4	5,30	6,80	5,68
85	5	10	-51,5	0,27	0,35	0,54
80	10	10	-28,5	0,18	0,29	0,65
70	20	10	-8,2	—	0,15	—
60	30	10	+1,1	—	—	0,66
50	40	10	+3,8	—	—	0,52
40	50	10	+2,0	—	—	0,62
30	60	10	-6,0	—	—	0,89
20	70	10	-23,0	0,76	0,32	1,53
10	80	10	-47,0	3,90	1,57	3,38
70	10	20	-48,3	0,664	4,80	6,40
65	15	20	-36,5	0,664	0,870	1,360
55	25	20	-21,5	0,56	0,80	1,35
45	35	20	-16,0	0,34	0,67	1,39
35	45	20	-17,5	0,25	0,66	1,60
25	55	20	-25,0	0,38	0,90	2,08
15	65	20	-42,4	0,99	1,68	3,10
10	70	20	-60,5	2,82	3,64	5,32
60	10	30	-57,0	1,23	1,55	2,33
55	15	30	-45,5	1,18	1,46	2,30
45	25	30	-35,0	0,98	1,43	2,46
35	35	30	-33,0	1,20	1,72	2,96
25	45	30	-39,5	2,08	2,80	4,90
15	55	30	-56,5	4,20	5,10	7,40
45	15	40	-58,2	1,92	2,44	3,60
40	20	40	-53,0	1,98	2,46	3,74
30	30	40	-52,6	2,00	3,26	4,76
25	35	40	-55,0	3,08	3,80	5,52
20	40	40	-63,0	4,12	4,92	6,80

1) Gärungsamylalkohol enthält

1. den aus Leuzin sich bildenden optisch inaktiven 2-Methylbutanol-4

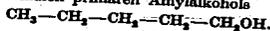


2. den optisch aktiven 3-Methylbutanol-4



der aus Isoleucin stammt, und

3. sehr geringe Mengen des normalen primären Amylalkohols



2) Diese Alkohole sind keine einheitlichen Stoffe; es handelt sich vielmehr nach *Mittsch* [10] um ein Gemisch von Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isobutanol, Amylalkohol (Siedepunkt 128°), Hexanol (Siedepunkt 148°), Heptanol (Siedepunkt 160 bis 165°) und Oktanol (Siedepunkt 180°). Andere Forscher wie *Morgan*, *Hardy* und *Procter* [11] konnten aus dem Gemisch von höheren, aus Wassergas synthetisierten Alkoholen folgende Alkohole identifizieren: Fraktion bis 85°: Methanol und Äthanol; Fraktion über 85°: Isobutanol, n-Butanol, 2-Pentanol, 2-Hexanol und 2-3-Dimethylpentanol. Da die zu dieser Arbeit benutzten Alkohole Siedegrenzen von 110 bis 181° besitzen, können sie nur Alkohole vom Amylalkohol an bis zum Oktylalkohol enthalten.

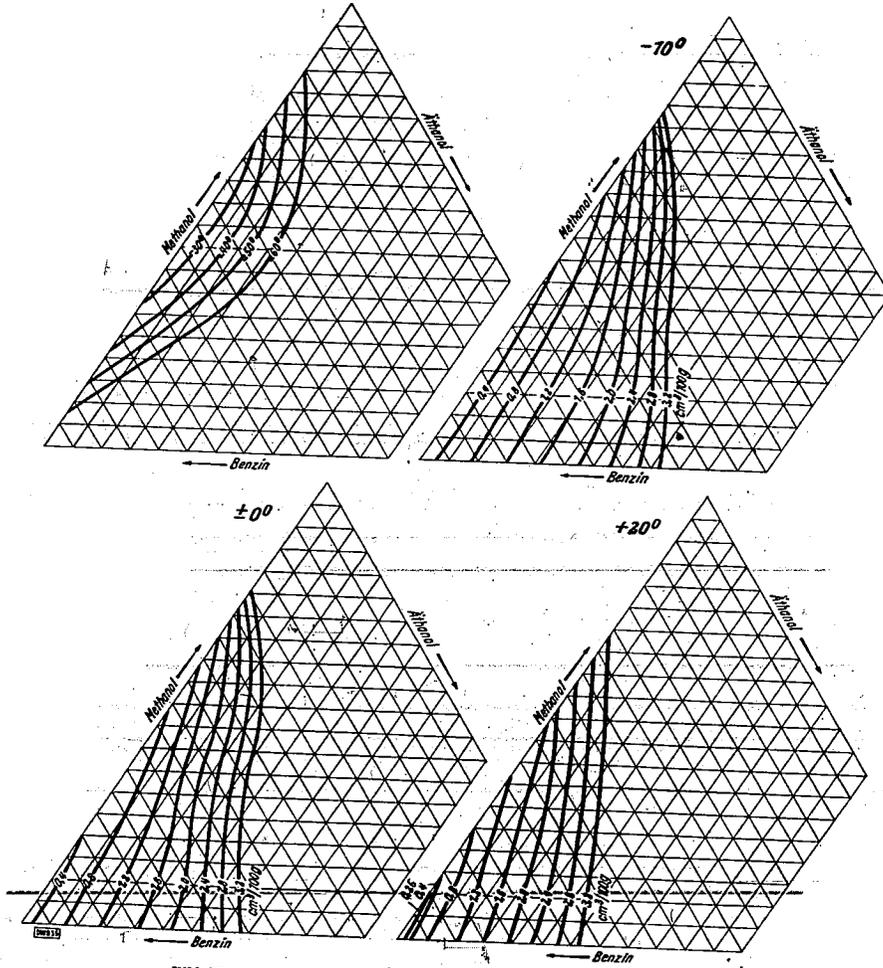


Bild 27 bis 30. Trübungspunkte und Wasserwerte des Systems Braunkohlenbenzin - Methanol - Äthanol ohne Zusätze (vgl. Zahlentafel 10).

Bild 27. Trübungspunkte.

Bild 28 bis 30. Wasserwerte bei -10° , 0° , $+20^{\circ}$.

Zahlentafel 10 und 11. Trübungspunkte und Wasserwerte des Systems Braunkohlenbenzin - Methanol - Äthanol.

Zahlentafel 10. Ohne Zusätze.

Gewichtsprozent			Trübungs- punkt °C (Bild 27)	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		- 10° (Bild 28)	± 0° (Bild 29)	+ 20° (Bild 30)
95	5	0	unter - 65,0	0,076	0,104	0,161
90	10	0	- 57,5	0,150	0,182	0,240
85	15	0	- 49,0	0,232	0,306	0,476
75	25	0	- 36,8	0,33	0,47	0,84
65	35	0	- 29,5	0,38	0,62	1,15
55	45	0	- 25,2	0,42	0,73	1,45
45	55	0	- 25,5	0,60	1,00	2,06
35	65	0	- 32,0	1,16	1,68	2,86
25	75	0	- 44,0	2,38	3,10	4,54
20	80	0	- 52,0	3,6	4,5	6,3
65	25	10	- 60,2	1,00	1,24	1,84
55	35	10	- 49,2	1,12	1,62	2,26
45	45	10	- 45,5	1,56	2,02	2,96
35	55	10	- 49,5	2,22	2,60	3,88
25	65	10	- 59,0	3,38	4,16	5,68
20	70	10	unter - 65,0	4,60	5,50	6,50

Zahlentafel 11.
Zusatz: 2 Gew.-% höhere synthetische Alkohole.

Gewichtsprozent			Trübungs- punkt °C (Bild 31)	Wasserwerte bei		
Benzin	Metha- nol	Ätha- nol		- 10° (Bild 32)	± 0° (Bild 33)	+ 20° (Bild 34)
75	25	0	- 53,0	0,68	0,75	1,14
65	35	0	- 41,5	0,70	0,95	1,52
55	45	0	- 36,1	0,77	1,10	1,90
45	55	0	- 36,5	1,06	1,50	2,50
35	65	0	- 40,5	1,64	2,22	3,50
25	75	0	- 52,0	2,90	3,60	5,20
65	25	10	unter - 65,0	1,42	1,70	2,36
55	35	10	- 59,2	1,52	1,92	2,78
45	45	10	- 55,0	1,88	2,38	3,36
35	55	10	- 56,8	2,58	3,20	4,56

Bild 31 bis 34. Trübungspunkte und Wasserwerte des Systems Braunkohlenbenzin-Methanol-Äthanol mit Zusatz von 2% höheren synthetischen Alkoholen (vgl. Zahlentafel 11).

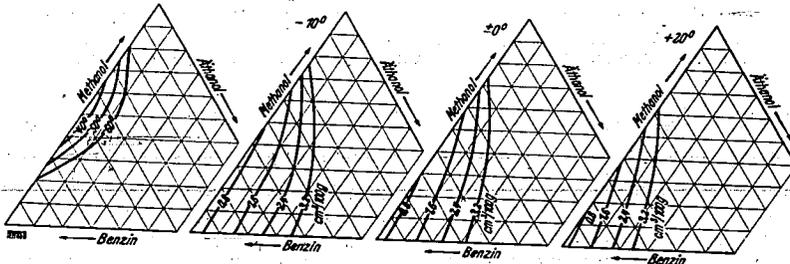


Bild 31. Trübungspunkte.

Bild 32 bis 34. Wasserwerte bei - 10°, 0° und + 20°.

sowohl der Kälte- als auch der Wasserbeständigkeit der Benzin-Alkohol-Gemische (s. Bild 17 bis 24 sowie Zahlentafel 7 und 8), doch ist die Verbesserung, die man gegenüber gleich hohen Isobutylalkohol-zusätzen gewinnt, noch geringer als diejenige, die man beim Übergang von Isopropylalkohol zu Isobutylalkohol erreicht.

Im ganzen ist die gewonnene Verbesserung der Kälte- und Wasserbeständigkeit durch Zusatz der höheren Alkohole verhältnismäßig gering. Sie kommt am besten in den in Bild 25 und 26 wieder-gegebenen Diagrammen zum Ausdruck, in denen alle Benzin-Alkohol-Gemische ohne und mit Zusatz höherer Alkohole angegeben sind, deren Trübungspunkte bei - 20° liegen und deren Wasserwerte bei + 20° 1 g/100 g-Kraftstoff betragen. In Bild 25 ist deutlich zu sehen, daß der Dreiecksausschnitt der Gemische mit Trübungspunkten über - 20° um so kleiner wird, je höher die Kohlenstoffatom-anzahl des zugesetzten Alkohols ist.

Aus früheren Arbeiten [5, 6] ist es bekannt, daß sich Benzine verschiedener Herkunft nicht wesentlich in ihrem Verhalten gegenüber Kälte und Wasser unterscheiden. Trotzdem wurden auch dem in Zahlentafel I gekennzeichneten Braunkohlenbenzin, das eine größere Kälte- und Wasserbeständigkeit als das Hydrierbenzin besitzt, ebenfalls 2% des Gemisches aus höheren synthetischen Alkoholen zugesetzt (vgl. Bild 31 bis 34 und Zahlentafel 11). Der Kurvenverlauf für die Trübungspunkte und Wasserwerte von Braunkohlenbenzin-Alkohol-Gemischen ist, wie zu erwarten war, nicht erheblich von dem für Hydrierbenzin aufgestellten verschieden. Besonders ist zu erkennen, daß die Wirkung der höheren Alkohole auf die Kälte- und Wasserbeständigkeit der Braunkohlenbenzinglyemische größenordnungsmäßig etwa dieselbe ist wie die der Hydrierbenzinglyemische. Es erübrigt sich deshalb, weitere Untersuchungen mit Braunkohlenbenzin als Grundbenzin durchzuführen.

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß der Zusatz höherer Alkohole nur eine verhältnismäßig geringe Verbesserung der Kälte- und Wasserbeständigkeit von Benzin-Alkohol-Gemischen hervorrufen kann.

Wie aus Bild 25 hervorgeht, wird die Zusammensetzung der Gemische, die einen Trübungspunkt von -20° besitzen, bei Zusatz von 2 Gew.-% Isopropylalkohol im Mittel um etwa 3 Gew.-% nach der Benzin-Methanol-Seite hin verschoben. Setzt man statt des Isopropylalkohols Isobutylalkohol zu, so tritt eine stärkere Verschiebung der Trübungspunktkurven für -20° um insgesamt ungefähr 5 Gew.-% ein. Die größte Verschiebung wurde bei Zusatz des Gemisches aus höheren synthetischen Alkoholen gemessen. Aus dem Verlauf der angenähert parallelen Kurven ist jedoch ersichtlich, daß durch Zusatz von Alkoholen mit noch größerer Kohlenstoffatomanzahl eine beträchtliche Vergrößerung des Dreiecksausschnittes (Gebiet A) mit Trübungspunkten unter -20° nicht erwartet werden kann; denn die Verbesserung der Kältebeständigkeit nimmt zwar mit steigender Kohlenstoffatomzahl je Molekül, nimmt jedoch ab und ist beim Übergang von Amylalkohol zu hexylheptylalkoholhaltigen Gemischen schon sehr gering.

Die technische Bedeutung des Zusatzes höherer Alkohole zu Benzin-Alkohol-Gemischen beschränkt sich deshalb in wesentlichen nur auf solche Gemische, deren Trübungspunkte und Wasserwerte bereits an der Grenze der technischen Zulässigkeit liegen. Am besten eignen sich die aus der Methanolsynthese zur Verfügung stehenden Gemische von Hexyl- und Heptylalkohol oder Gärungsamylalkohol.

23 Einwirkung von Dimethylazetal

Von italienischer Seite wurde mehrfach vorgeschlagen, Dimethylazetal^{*)} wegen seiner großen Wasserbeständigkeit bei verhältnismäßig hohem Heizwert und guter Klopfestigkeit als Zusatz zu Leichtkraftstoffen zu verwenden [12]. Im Konzentrationsdreieck, Bild 35, werden z. B. die Trübungspunkte des Systems Benzin-Dimethylazetal-Äthanol (Äthanol 95%ig) nach Meneghini [12] wiederzugeben. Obwohl statt des in Deutschland verwendeten wasserfreien Äthanol nur 95%iges Äthanol zugesetzt wurde, verläuft die Kurve für die Trübungspunkte bei -20° bei etwa denselben Mischungsverhältnissen wie in den Konzentrationsdreiecken des Systems Benzin-Äthanol-Methanol (Äthanol 100%ig, Bild 1). Das Wasseraufnahmevermögen der Benzin-Äthanol-Gemische wird also durch Zusätze von Dimethylazetal außerordentlich erhöht.

In weiteren Versuchen wurde deshalb geprüft, ob Dimethylazetal ebenso oder in noch stärkerem Maße als die höheren Alkohole die Wasserbeständigkeit von Benzin-Methanol-Äthanol-Gemischen zu verbessern gestattet. Die Diagramme in den Bildern 36 bis 39 zeigen die Trübungspunkte und die Wasserwerte bei -10° , 0° und $+20^{\circ}$ des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol nach Zugabe von 4 Gew.-% Dimethylazetal (vgl. auch Zahlentafel 9). Vergleicht man den Verlauf der Kurven für gleiche Trübungspunkte bzw. Wasserwerte bei dem genannten Dreistoffsystem ohne und mit

*) Azetaldehyd-Dimethylazetal $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2)_2$.

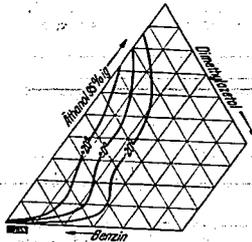


Bild 35. Trübungspunkte des Systems Benzin-Äthanol-Dimethylazetal (nach Meneghini [12]).

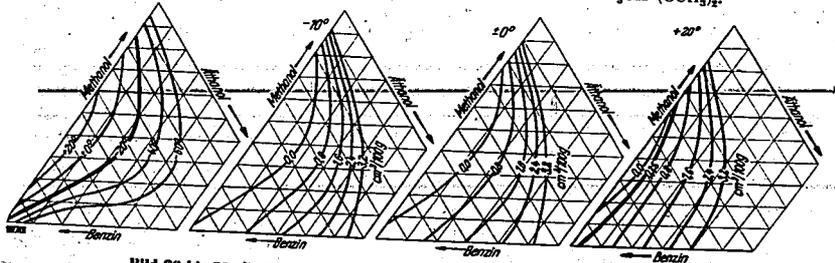


Bild 36 bis 39. Trübungspunkte und Wasserwerte des Systems Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol mit Zusatz von 4% Dimethylazetal.

Bild 36. Trübungspunkte.

Bild 37 bis 39. Wasserwerte bei -10° , 0° und $+20^{\circ}$.

Zusatz von Dimethylazetal, so erkennt man tatsächlich eine erhebliche Verbesserung der Kälte- und Wasserbeständigkeit. Die erzielte Verbesserung ist jedoch geringer als die durch den gleichen Zusatz von Isobutylalkohol gewonnene (vgl. Bild 13 bis 16).

Die Untersuchungen bestätigen demnach die von *Meneghini* gefundene gute Wirkung von Dimethylazetal auf das Wasseraufnahmevermögen von Benzin-Alkohol-Gemischen. Die durch Isobutylalkohol oder andere Alkohole mit noch höherer Kohlenstoffatomanzahl hervorgerufene Wasserbeständigkeits-erhöhung wird durch Dimethylazetal jedoch nicht erreicht.

3 Einwirkung von Zusätzen auf den Dampfdruck von Vergaserkraftstoffen

Durch Zusatz von Alkohol, insbesondere des verhältnismäßig niedrig siedenden Methanol, wird, wie bereits erwähnt, der Dampfdruck und damit auch die Neigung der Benzine, Dampfblasen in den Kraftstoffleitungen zu bilden, wesentlich erhöht. Die Bildung von Dampfblasen (vapor lock) in den Kraftstoffleitungen stört den Motorbetrieb empfindlich, vor allem im Sommer; denn das Auftreten von Dampfblasen in den Kraftstoffleitungen verhindert eine ausreichende Förderung der Kraftstoffe zum Vergaser, so daß der Motor zum Stillstand kommen kann. Am einfachsten ließe sich die Dampfblasenbildung in Kraftstoffleitungen durch Verwendung von Benzinen mit verhältnismäßig niedrigem Dampfdruck, d. h. mit hohem Siedebeginn, vermeiden. Dieser Lösung steht jedoch entgegen, daß gerade die niedrigsiedenden Kraftstoffe mit hohem Dampfdruck eine gute Klopfestigkeit besitzen, und die Ursache für ein gutes Startvermögen sind. Da sich beide Eigenschaften — geringe Neigung zur Dampfblasenbildung und hohes Startvermögen — nicht vereinigen lassen, bleibt nur übrig, die Siedegrenzen der Benzine so zu wählen, daß bei möglichst guter Startfähigkeit Dampfblasenbildung bei den im Motorbetrieb herrschenden Temperaturen noch nicht zu befürchten ist.

Versieht man reine Benzine mit Zusätzen von Methanol, Äthanol und von Gemischen aus beiden Alkoholen, so wird eine Dampfdruckerhöhung hervorgerufen, die bedeutend größer ist, als man auf Grund der Dampfdrücke der reinen Alkohole annehmen sollte.

Es wurden deshalb systematische Untersuchungen über den Einfluß von Zusätzen an Methanol und Äthanol und an Gemischen der beiden Alkohole auf die Dampfdrücke von Benzinen vorgenommen.

Als Ausgangsstoffe wurden zwei Benzine verschiedener chemischer Zusammensetzung verwendet, und zwar ein weitgehend paraffinisches Benzin aus der Fischer-Tropsch-Synthese („Kogasin I“) und ein Erdöl-Krackbenzin mit verhältnismäßig hohem Gehalt an Ungesättigten aus einer Dubbs-Spaltanlage („Krackbenzin“). Die wichtigsten analytischen Daten der beiden Benzine sind in Zahlentafel 1 mitgeteilt. Die zu den Untersuchungen benutzten Alkohole, Motorenmethanol und -äthanol, wurden bereits in Zahlentafel 2 gekennzeichnet.

Die Messung des Dampfdruckes wurde in einem von *Reid* [13] entwickelten Gerät in Anlehnung an die Vorschriften der American Society for Testing Materials (A. S. T. M.) durchgeführt. Dieses Gerät besteht aus einer Kraftstoffkammer und einem Luftraum mit oben aufgeschraubtem Präzisionsmanometer.

Zur Durchführung einer Dampfdruckmessung werden die 200 cm³ fassende Kraftstoffkammer sowie der in einer geschlossenen Glasflasche befindliche Kraftstoff 15 Minuten lang im Wasserbad bei 20° gehalten. Darauf werden 200 cm³ Kraftstoff vorsichtig durch einen bis auf den Boden reichenden Glasheber in die Kraftstoffkammer eingegossen, um Erschütterungen und Gasverluste zu vermeiden. Das Gerät wird darauf zusammengeschraubt und in ein gasbeheiztes Wasserbad mit Kontaktthermometer gebracht. Der Dampfdruck des Kraftstoffes wird bei drei zwischen 20° und 45° liegenden Temperaturen gemessen. Bevor der Dampfdruck am Manometer abgelesen wird, wird der Kraftstoff 15 bis 20 Minuten bei der jeweilig eingestellten Temperatur belassen. Um die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der flüssigen und der dampfförmigen Phase zu beschleunigen, wird das Gerät von Zeit zu Zeit umgekippt, damit der Kraftstoff den zur Verfügung stehenden Raum erfassen kann. Ändert sich die Manometereinstellung bei konstanter Badtemperatur nicht mehr, so wird der Dampfdruck abgelesen. Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dampfdrücke werden nach Umrechnung auf den gleichen Barometerstand in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

31 Äthanol und Methanol

In Zahlentafel 12 (vgl. auch Bild 40 bis 44) ist die Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke eines synthetischen Benzins (Kogasin I) und eines Krackbenzins sowie von Gemischen dieser Benzine mit Äthanol und Methanol in verschiedenen Mischungsverhältnissen angegeben.

Bild 40 läßt erkennen, daß der Dampfdruck des synthetischen Benzins Kogasin I über den untersuchten Temperaturbereich durch Zusätze von Äthanol in jedem Falle beträchtlich erhöht wird. Diese Erhöhung ist jedoch dem Alkoholzusatz nicht proportional. Um die Steigerung des in

Zahlentafel 12. Dampfdrücke von Benzin mit Zusätzen von Äthanol, Methanol sowie deren Gemischen.

	Temperatur °C	Dampfdrücke (kg/cm ²) beim Mischungsverhältnis Benzin : Alkohol [Gew.-%]						Bild
		98 : 2	95 : 5	90 : 10	85 : 15	80 : 20	75 : 25	
a) Kogasin I + Äthanol	20	—	0,270	0,310	0,300	0,285	0,245	40, 41
	30	—	0,440	0,480	0,470	0,455	0,405	
	40	—	0,680	0,715	0,700	0,665	0,625	
b) Krackbenzin + Äthanol	20	—	0,375	0,385	0,380	0,380	0,380	42
	30	—	0,575	0,585	0,575	0,570	0,560	
	40	—	0,795	0,805	0,800	0,795	0,790	
c) Kogasin I + (Äthanol-Methanol 2 : 1)	20	—	0,280	0,355	0,335	0,320	0,365	41
	30	—	0,460	0,530	0,530	0,515	0,500	
	40	—	0,700	0,775	0,765	0,745	0,730	
d) Krackbenzin + (Äthanol-Methanol 2 : 1)	20	—	0,395	0,405	0,395	0,395	0,380	42
	30	—	0,585	0,610	0,610	0,610	0,580	
	40	—	0,840	0,865	0,870	0,860	0,830	
e) Kogasin I + (Äthanol-Methanol 1 : 2)	20	—	0,310	0,340	0,335	0,330	0,325	43
	30	—	0,520	0,550	0,540	0,530	0,525	
	40	—	0,760	0,810	0,795	0,780	0,770	
f) Krackbenzin + (Äthanol-Methanol 1 : 2)	20	—	0,430	0,430	0,425	0,420	0,415	44
	30	—	0,645	0,655	0,650	0,645	0,630	
	40	—	0,925	0,940	0,930	0,930	0,910	
g) Kogasin I + Methanol	20	0,280	0,345	0,340	0,340	—	0,330	43
	30	0,490	0,570	0,565	0,565	—	0,545	
	40	0,735	0,840	0,830	0,830	—	0,805	
h) Krackbenzin + Methanol	20	0,420	0,465	0,445	0,430	—	0,405	44
	30	0,625	0,695	0,680	0,670	—	0,640	
	40	0,885	0,990	0,980	0,960	—	0,930	

Die fettgedruckten Werte sind in Bild 45 enthalten

Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Dampfdruckes der Benzin-Äthanol-Gemische vom Mischungsverhältnis besser erkennen zu können, wurde in Bild 41 (vgl. auch Zahlentafel 12a) der bei 20°, 25°, 30°, 35° und 40° gemessene Dampfdruck der Benzin-Äthanol-Gemische als Ordinate, der Zusatz an Äthanol als Abszisse aufgetragen. Die auftretenden Abhängigkeiten beweisen eindeutig, daß das Äthanol mit synthetischem Benzin ein azeotropisches Gemisch ergibt, dessen Maximum bei etwa 10 Gew.-% Äthanol zu 90 Gew.-% Benzin liegt. Mit steigender Meßtemperatur tritt dieses Maximum immer deutlicher in Erscheinung.

Beim Dubbs-Spältbenzin (Krackbenzin) erhält man ein ähnliches Bild; auch hier tritt ein Dampfdruckmaximum auf, das jedoch bei weitem nicht so ausgesprochen ist wie bei dem synthetischen Benzin (Bild 42 und Zahlentafel 12b).

Erhöht man die zugesetzte Äthanolmenge über das Dampfdruckmaximum hinaus, so kann man bei Verwendung von Krackbenzin sogar eine schwache Dampfdruckerniedrigung erzielen, wie die Dampfdruckkurve in Bild 42 im Bereiche niedriger Temperaturen (20°) deutlich zeigt. Zum Beispiel besitzt das reine Spältbenzin bei 20° einen Dampfdruck von 0,375 kg/cm², während ein Gemisch aus 75 Gew.-% dieses Benzins mit 25 Gew.-% Äthanol einen solchen von nur 0,360 kg/cm² aufweist.

Setzt man statt des Motorenäthanol Motorenmethanol zu (Bild 43 und 44, Zahlentafel 12g und h), so findet man ebenfalls ein Dampfdruckmaximum, das bei einem Zusatz von etwa 5 Gew.-% Motorenmethanol liegt; außerdem findet eine wesentlich stärkere Dampfdruckerhöhung statt, die mit steigender Temperatur immer ausgesprochener wird. Steigert man den Methanolanteil über 5 Gew.-% hinaus, so tritt zwar ein Druckabfall ein; dieser Abfall ist aber bedeutend schwächer als der Druckanstieg bei Methanolzusätzen unter 5 Gew.-%. Das gilt sowohl bei Krackbenzin (Bild 44) als auch bei synthetischem Benzin (Bild 43) als Gemischteilnehmer.

Da den Kraftstoffen in der Praxis vielfach Gemische aus Äthanol und Methanol zugesetzt werden, wurde auch die Wirkung solcher Gemische auf die Dampfdruck-Temperaturabhängigkeit der beiden Benzine (Zahlentafel 1) untersucht, und zwar wurden Gemische von Äthanol und Methanol im Verhältnis 2 : 1 und 1 : 2 angewandt. Der Einfluß dieser Alkoholgemischzusätze auf die Dampfdrücke zum Ausdruck, in denen der Dampfdruck der Benzin-Alkohol-Gemische in Abhängigkeit vom Äthanol-Methanol-Zusatz aufgetragen ist. In beiden Fällen ist nur eine unwesentliche Verschiebung des Dampfdruckmaximums nach niedrigeren Alkoholgehalten hin zu verzeichnen, dagegen ist deutlich zu

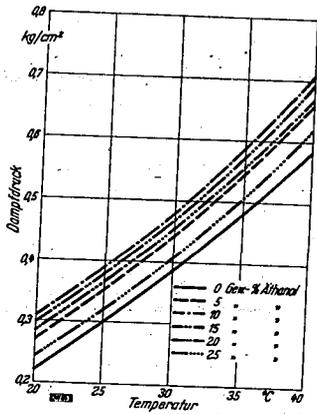


Bild 40. Dampfdrücke von Kogasin I mit verschieden hohen Zusätzen von Äthanol in Abhängigkeit von der Temperatur.

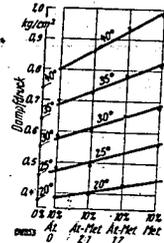


Bild 45. Dampfdrücke von Krackbenzin mit Zusätzen von 10 Gew.-% Äthanol, Äthanol-Methanol-Gemisch und Methanol. Vgl. die ausgefüllten Punkte der Bilder 42 und 44.

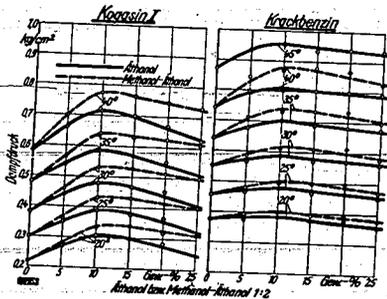


Bild 41 und 42. Dampfdrücke von Kogasin I (links, Bild 41) und Krackbenzin (rechts, Bild 42) in Abhängigkeit von verschiedenprozentigen Zusätzen reinen Äthanols (ausgezogene Kurven) und einer Mischung Äthanol-Methanol 2:1 (gestrichelte Kurve) bei verschiedenen Temperaturen. Vgl. Zahlentafel 12a bis d.

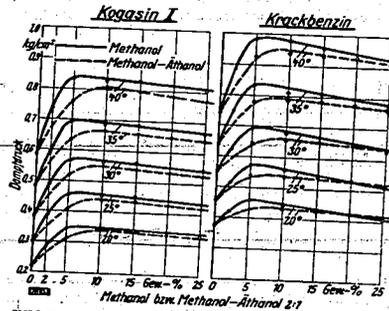


Bild 43 und 44. Dampfdrücke von Kogasin I (links, Bild 43) und Krackbenzin (rechts, Bild 44) in Abhängigkeit von verschiedenprozentigen Zusätzen reinen Methanols (ausgezogene Kurven) und einer Mischung Äthanol-Methanol 1:2 (gestrichelte Kurven) bei verschiedenen Temperaturen. Vgl. Zahlentafel 12e bis h.

erkennen, daß die Dampfdruckerhöhung beim Maximum um so größer ist, je mehr sich das Mischungsverhältnis der beiden Alkohole zur Seite des Methanols verschiebt. Um das noch klarer zum Ausdruck zu bringen, ist in Bild 45 der Dampfdruck des Krackbenzins mit Zusätzen von 10 Gew.-% Alkohol in Abhängigkeit vom Äthanol-Methanol-Mischungsverhältnis dargestellt. Es ergibt sich eine nahezu geradlinige Steigerung des Dampfdrucks mit zunehmender Erhöhung des Methanolanteils am Gemisch. Aus den gefundenen Beziehungen ist der hohe Einfluß der Alkohole, besonders des Methanols, auf den Dampfdruck und damit auch auf das Dampfblasenbildungsvermögen ersichtlich. Dieser Einfluß ist am größten beim Dampfdruckmaximum, das bei Zusatz von reinem Äthanol in Höhe von etwa 10 Gew.-% und bei Zugabe von Methanol in Höhe von ungefähr 5 Gew.-% liegt. Bei Mischungen aus Äthanol und Methanol trat das Dampfdruckmaximum bei 8 bis 10 Gew.-% Zusatz auf. Die Dampfdruckmaxima liegen also sämtlich in der Größenordnung der in der Technik üblichen Zusätze von Äthanol und Methanol. Die dadurch verursachte starke Erhöhung des Dampfblasenbildungsvermögens der Kraftstoffe ist bei manchen schon genügend leichtflüchtigen Benzenen unerwünscht. Aus diesem Grunde wurden weitere Untersuchungen angestellt, durch die eine Anzahl anderer Stoffe als Zusätze zu Benzenen in ihrer Einwirkung auf deren Dampfdruck überprüft wurde.

32 Andere Stoffe als Alkohole

Die starke Änderung, die der Dampfdruck von Benzin durch Zusatz von Äthanol, Methanol oder von Gemischen beider Alkohole erfährt, läßt es interessant erscheinen, den Einfluß auch anderer Zusätze als der Alkohole auf den Dampfdruck von Benzin zu untersuchen. In diese Untersuchungen wurden folgende Stoffe einbezogen: Benzol, Toluol, Xylol, Azeton und Isopropyläther. Alle genannten Stoffe werden bereits technisch den Kraftstoffen beigemischt. In Zahlentafel 13 und den Bildern 46 bis 51 sind die durch die genannten Zusätze eintretenden Druckveränderungen des Spaltbenzins und zum Teil auch des Kogasins I veranschaulicht.

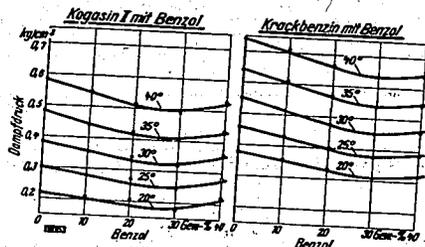


Bild 46 und 47 (links). Dampfdrücke von Kogasin I (links, Bild 46) und Krackbenzin (rechts, Bild 47) in Abhängigkeit von verschiedenprozentigen Zusätzen von Benzol bei verschiedenen Temperaturen. Vgl. Zahlentafel 13 a.

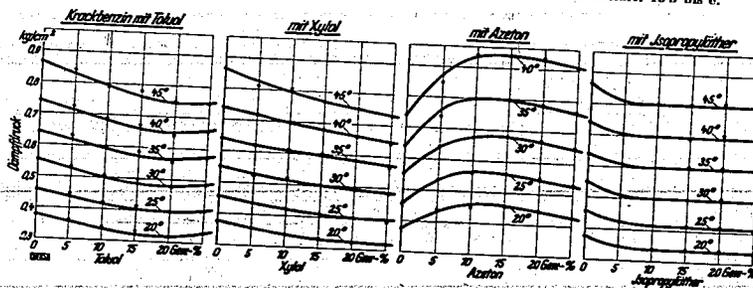


Bild 48 bis 51 (unten). Dampfdrücke von Krackbenzin in Abhängigkeit von verschiedenprozentigen Zusätzen von Toluol, Xylol, Azeton und Isopropyläther. Vgl. Zahlentafel 13 b bis e.

Zahlentafel 13. Dampfdrücke von Benzin mit Zusätzen von Benzol, Toluol, Xylol, Azeton und Isopropyläther.

	Temperatur °C	Dampfdrücke [kg/cm²] beim Mischungsverhältnis Benzin : Zusatz [Gew. %]						Bild	
		05 : 5	10 : 10	15 : 15	20 : 20	25 : 15	30 : 30		40 : 40
a ₁) Kogasin I + Benzol	20	—	0,210	—	0,205	—	0,180	0,220	46
	30	—	0,355	—	0,340	—	0,320	0,360	
	40	—	0,550	—	0,515	—	0,494	0,530	
a ₂) Krackbenzin + Benzol	20	—	0,355	—	0,330	—	0,305	0,315	47
	30	—	0,510	—	0,475	—	0,450	0,460	
	40	—	0,710	—	0,665	—	0,635	0,640	
b.) Krackbenzin + Toluol	20	0,300	0,340	0,330	0,315	0,330	—	—	48
	30	0,530	0,505	0,495	0,475	0,485	—	—	
	40	0,725	0,690	0,670	0,640	0,655	—	—	
c) Krackbenzin + Xylol	20	0,355	0,340	0,330	0,320	0,320	—	—	49
	30	0,525	0,520	0,500	0,490	0,480	—	—	
	40	0,720	0,700	0,680	0,660	0,640	—	—	
d) Krackbenzin + Azeton	20	0,440	0,450	0,455	0,445	0,425	—	—	50
	30	0,640	0,675	0,680	0,670	0,650	—	—	
	40	0,845	0,940	0,940	0,935	0,905	—	—	
e) Krackbenzin + Isopropyläther	20	0,345	0,340	0,340	0,340	0,330	—	—	51
	30	0,510	0,500	0,500	0,505	0,500	—	—	
	40	0,705	0,700	0,695	0,710	0,695	—	—	

Ein ähnliches Verhalten wie Methanol und Äthanol zeigt Azeton, das mit dem Krackbenzin ein Dampfdruckmaximum bei einem etwa 12%igen Zusatz bildet (Bild 50 und Zahlentafel 13d).

Alle übrigen Stoffe verursachen einen mehr oder minder starken Abfall des Benzindampfdruckes. Zum Teil liegen azotropische Gemische, jedoch mit Dampfdruckminimum, vor, das z. B. bei Spaltbenzin-Benzol bzw. Spaltbenzin-Toluol-Gemischen bei etwa 30% Benzol bzw. bei etwa 20% Toluol liegt (Bild 46 bis 48 und Zahlentafel 13 a und b). Die Verhältnisse für Zusätze von Xylol und Isopropyläther sind aus den Bildern 49 und 51 (Zahlentafel 13 c und e) zu entnehmen.

Mit Ausnahme des Azetons kommen also sämtliche untersuchten Stoffe als Kraftstoffzusätze zur Herabminderung eines zu hohen Dampfdruckes vor allem der Benzin-Alkohol-Gemische in Frage. Die Herabsetzung des Benzindampfdruckes durch Zusatz von Stoffen, die ein Dampfdruckminimum bilden, ist dem Siedepunkt des jeweiligen Zusatzes nicht proportional. In Bild 52 wurde der Dampfdruck des Zusatzes aufgetragen. In diesem Bild kommt zwar die allgemeine Tendenz des Dampfdruckes zum Ausdruck, mit steigendem Siedepunkt des Zusatzes abzufallen, bemerkenswerte Ausnahmen bilden aber Methanol, Äthanol und Isopropyläther. Methanol- und Äthanolzusätze erzeugen eine ihrem Siedepunkt nicht entsprechende Erhöhung des Dampfdruckes, Isopropyläther dagegen ergibt eine so erhebliche Herabsetzung des Spaltbenzindruckes, als wenn ihm ein wesentlich höherer Siedepunkt zukäme. Naturgemäß ergeben die Zusätze von Toluol und Xylol ebenfalls eine Dampfdruckerniedrigung; diese Erniedrigung entspricht jedoch ihrem verhältnismäßig hohen Siedepunkt nicht. Ihre Wirkung auf den Benzindampfdruck ist etwa dieselbe wie die des Benzols. — Dasselbe ergibt sich, wenn man die genannten Stoffe dem Kogasin I zusetzt. Allerdings wurden dem Kogasin I nur Methanol, Äthanol, Benzol und Toluol zugemischt. Da ein abweichendes Verhalten gegenüber dem Krackbenzin nicht beobachtet wurde, wurde von weiteren Messungen mit dem Kogasin I abgesehen.

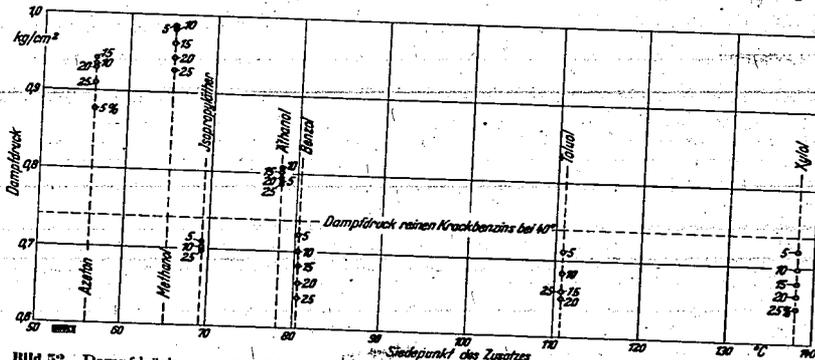


Bild 52. Dampfdrucke von Krackbenzin bei 40° in Abhängigkeit von den Siedepunkten der Zusätze. Die einzelnen Werte (Punkte) beziehen sich auf Temperaturen zwischen 5 bis 25°, sie entsprechen den 40°-Kurven der Bilder 50 (Azeton), 44 (Methanol), 51 (Isopropyläther), 42 (Äthanol), 47 (Benzol), 48 (Toluol), 49 (Xylol).

Als bester Zusatz zur Herabsetzung eines hohen Dampfblasenbildungsvermögens von Benzin kommt also in erster Linie Isopropyläther in Frage. Bemerkenswert ist dabei, daß durch einen 5%igen Zusatz von Isopropyläther fast dieselbe Wirkung wie durch einen 25%igen Zusatz dieses Stoffes erreicht wird (vgl. Bild 52). Da Isopropyläther außerdem eine hohe Klopfestigkeit besitzt, ist ihm eine gute Eignung als Benzinzusatz zur Herabsetzung eines zu hohen Dampfblasenbildungsvermögens zuzusprechen.

4 Zusammenfassung

Die Verwendung von Äthanol und Methanol als Beimischung zu Benzin bringt neben vielen wirtschaftlichen und technischen Vorzügen auch manche unerwünschten Erscheinungen mit sich, u. a. eine Herabsetzung der Kälte- und Wasserbeständigkeit sowie eine Erhöhung des Dampfblasenbildungsvermögens (vapor lock).

Grundsätzlich kann man der geringen Kälte- und Wasserbeständigkeit auf zweierlei Weise begegnen: entweder durch Benutzung solcher Mischungsverhältnisse von Benzin, Methanol und Äthanol, die eine genügende Kälte- und Wasserbeständigkeit im praktischen Motorbetrieb aufweisen, oder durch Zusatz von Stoffen, die sowohl die Kälte- als auch die Wasserbeständigkeit der Alkoholkraftstoffe erhöhen. Während über die Wahl der technisch brauchbaren Gemische aus Benzin, Methanol und Äthanol schon Arbeiten erschienen sind, ist über die Wirkung lösungsvermittelnder Zusätze im Fachschrifttum außer orientierenden Untersuchungen wenig bekannt geworden.

Im ersten Teil dieser Arbeit (Abschnitt 2) wurde deshalb der Einfluß von Zusätzen auf die Kälte- und Wasserbeständigkeit von Benzin-Alkohol-Gemischen systematisch festgestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in Konzentrationsdreiecken nach *Gibbs* [1] veranschaulicht. Als Grundbenzine wurden ein Hydrier- und ein Braunkohlenbenzin verwendet, weil diese Benzine im Gemisch mit Alkoholen bei sonst gleichen Bedingungen die größten Unterschiede in ihrer Kälte- und Wasserbeständigkeit aufweisen. Für jedes der beiden Benzine wurden Konzentrationsdreiecke in Abhängigkeit vom Methanol- und Äthanolgehalt sowohl für die Trübungspunkte als Maß der Kältebeständigkeit als auch für die Wasserwerte bei -10° , 0° und $+20^{\circ}$ als Maß der Wasserbeständigkeit aufgestellt.

Dieselben Konzentrationsdreiecke wurden sodann nach Zugabe bestimmter Mengen von Zusatzstoffen zu den Gemischen aufgenommen. Als Zusätze wurden zwei einheitliche Stoffe — Isopropyl- und Isobutylalkohol — und zwei uneinheitliche, in der chemischen Industrie als Nebenprodukt anfallende Erzeugnisse — Gärungsamylalkohol und synthetische höhere Alkohole — gewählt. Außerdem wurde die Wirkung von Dimethylazetal festgestellt.

Es ergab sich, daß diese Zusätze die Kälte- und Wasserbeständigkeit der Benzin-Alkohol-Gemische um so mehr erhöhen, je größer die Kohlenstoffatomanzahl je Molekül des Zusatzes ist. Die Erhöhung von Glied zu Glied nimmt jedoch ab; sie ist beim Übergang von Isopropylalkohol zu Isobutylalkohol am größten und beim Übergang von Isopropylalkohol zu den höheren synthetischen Alkoholen am kleinsten. Aber selbst bei Zusätzen der höheren synthetischen Alkohole ist die erzielte Steigerung der Kälte- und Wasserbeständigkeit verhältnismäßig gering. Keiner der untersuchten Zusatzstoffe eröffnet die Möglichkeit, eine bemerkenswerte Verbesserung der Beständigkeit von Benzin-Alkohol-Gemischen hervorzurufen.

Der zweite Teil der Arbeit (Abschnitt 3) beschäftigt sich mit der Frage des Einflusses von Zusätzen auf den Dampfdruck von Motorbenzinen, der in engem Zusammenhang mit dem zu Fahrzeugen führenden Dampfblasenbildungsvermögen steht. Es wurden sowohl Zweistoff- und Methanol hinsichtlich ihres Dampfdruckes untersucht. Die Messungen wurden in dem von *Reid* [13] entwickelten Dampfdruckprüfer vorgenommen.

Die graphische Darstellung der Dampfdruckabhängigkeit vom Alkoholzusatz ergab, daß Methanol ein starkes Dampfdruckmaximum bei Zusatz von etwa 5 Gew.-% Methanol zu 95 Gew.-% Benzin bildet. Äthanol-Gemische zeigen ein schwächeres Maximum bei etwa 10 Gew.-% Äthanol und 90 Gew.-% Benzin. Zusätze von Gemischen aus Äthanol und Methanol im Verhältnis 1 : 2 und 2 : 1 weisen ein den beiden reinen Alkoholen entsprechendes Verhalten auf. Das bedeutet, daß Benzinbildung neigen.

Ferner wurde der Einfluß des Zusatzes einer Reihe anderer Stoffe zu Benzin untersucht; es wurden solche Stoffe genommen, die technisch bereits den Kraftstoffen beigemischt werden: Benzol, Toluol, Nylol, Azeton und Diisopropyläther.

Es ergab sich, daß diese Stoffe mit Ausnahme von Azeton den Dampfdruck von Benzinen mit steigendem Mischungsverhältnis erniedrigen. Zum Teil liegen azeotropische Gemische mit Dampfdruckminimum vor, wie z. B. bei Benzin-Benzol- und Benzin-Toluol-Gemischen. Außer Azeton, das wie Methanol und Äthanol mit Benzin ein azeotropisches Gemisch (Dampfdruckmaximum) bildet, kommen also sämtliche untersuchten Stoffe als Zusätze zu Leichtkraftstoffen zur Herabsetzung eines zu hohen Dampfdruckes in Frage. Die durch die verschiedenen Zusätze hervorgerufene Dampfdruckerniedrigung ist dem Siedepunkt der Zusatzstoffe nicht proportional. Die stärkste Erniedrigung wird durch den verhältnismäßig niedrig siedenden Diisopropyläther erzielt.

5 Schriftumsverzeichnis

- [1] Siehe z. B. *J. Eggert*: Lehrbuch der physikalischen Chemie — Leipzig: S. Hirzel 1934, S. 330 über Konzentrationsreihe nach *J. W. Gibbs*. (Die Originalarbeiten von *J. W. Gibbs* sind in den „Trans. Connecticut Acad.“ in den Jahren 1874 bis 1878 erschienen.)
- [2] *L. M. Christensen*: Alcohol-Gasoline Blends — Ind. Engng. Chem. (Industr. Ed.) Bd. 28 (1936) S. 1089/94.
A. R. Ogaton: Alcohol Motor Fuels — J. Instn. Petrol. Technol. Bd. 23 (1937) S. 506/23.
- [3] *E. Hubendick*: Über Erfahrungen mit Spirituskraftstoffen in Schweden — Petroleum, Berl. Bd. 26 (1930) Beilage Nr. 12 S. 3/9.
- [4] *D. A. Howes*: Die Verwendung von synthetischem Methylalkohol als Motortreibstoff — J. Instn. Petrol. Technol. Bd. 19 (1933) S. 301/11.
- [5] *R. Heinze, M. Marder* und *G. Elsner*: Über die Kälte- und Wasserbeständigkeit von Alkoholkraftstoffen — Beihefte der Zeitschriften des V. D. Ch. Nr. 30 (1938).
- [6] *R. Heinze* und *H. Göroldt*: Zur Frage der Kälte- und Wasserbeständigkeit von Leichtkraftstoffen — Diss. T. H. Berlin 1941.
- [7] *K. Gordon*: Lösungsvermittler für Benzin-Methanolgemische — Wld. Petrol. Congr. 1933, Proc. Bd. 2 (1934) S. 788/94.
- [8] *F. Spausta*: Treibstoffe für Verbrennungsmotoren — Berlin: J. Springer 1939, S. 139.
- [9] *R. Heinze* und *M. Marder*: Eine Laboratoriumsmethode zur Bestimmung der Motoreignung (Oktan-zahl) leichter Kraftstoffe — Angew. Chem. Bd. 48 (1935) S. 335/38.
- [10] *A. Mittasch*: Bemerkungen zur Katalyse — Ber. Dtsch. chem. Ges. Bd. 59 (1926) Abt. B S. 13/25.
- [11] *G. T. Morgan, D. V. N. Hardy* und *R. A. Procter*: Die Beeinflussung der Methanolcondensation durch alkalihaltige Katalysatoren — J. Soc. chem. Ind. Bd. 51 (1932) Trans. S. 1/7.
- [12] Siehe z. B. *D. Meneghini*: Untersuchungen über Dimethylacetal als Treibstoff — Ric. sci. Progr. teen. Econ. Naz. Nr. 2 (v. 8. 1. 1937) S. 459/67.
- [13] Arbeitsvorschrift der Amer. Soc. of Test. Mater., A. S. T. M.-Jber. 1932 des Committees D 2 S. 247 (Methode 323-32 T). Vgl. *D. Holde*: Kohlenwasserstofföle und Fette — Berlin: J. Springer 1933, S. 199.
- [14] *E. H. Riesenfeld* und *G. Bante*: Die Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Benzenen — Erdöl u. Teer Bd. 2 (1926) S. 491/92, 587/89, 715/17, 829; Bd. 3 (1927) S. 139/42.
- [15] *F. H. Garner*: Die Analyse von Crackbenzenen. Bestimmung der Aromaten, Olefine, Naphthene und Paraffinkohlenwasserstoffe — J. Instn. Petrol. Technol. Bd. 14 (1928) S. 695/734.