

*B-108*  
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN/RHEIN  
TECHNISCHER PRÜFSTAND OPPAU.

Krauszbericht Nr. 396

Über

Klopverhalten von Glykolen und Glykoläthern

Vorgehensweise: 24,5,2944./L

Bearbeiter: Dipl.-Ing. J. Wodzicki

Die vorliegende Ausfertigung enthält  
100seitige Tabelle, 3 Bildblätter

27945

## Klopffverhalten von Glykolen und Glykoläthern

In Verlaufe von systematischen Untersuchungen wurde die Reihe von Glykolen, bzw. Glykolabkömmlingen im Motor geprüft. Bei mir war es nur annäherungsweise möglich, die Oktanzahlen von Stoffen mit niedrigem Siedepunkt zu bestimmen, da die üblichen Prüfmotoren die Oktanzahlen von Stoffen geringen Heizwerts nicht ausreichende Vergaserleergeschwindigkeiten aufweisen, mit Hilfe eines mit Einspritzung arbeitenden Klopffestraumkettens von Stoffen, die im Motorfaktor nicht sehr bestimmt werden konnten, zu unterscheiden. Stoffen mit einer OZ über 40 wurde die OZ und das Verdichtungsverhältnis, bei jenem mit einer OZ unter 40 das kritische Verdichtungsverhältnis angegeben, da die Beziehungsgrundlage von Verdichtungsverhältnis und OZ fehlt. Außerdem wurde noch die Zündwilligkeit bestimmt.

Wurden folgende Glykole und Glykolderivate getestet (siehe Tabelle I):

### Klopffverhalten im Ottomotor:

Es zeigt sich, daß Äthylenglykol, 1,4, Butanol und 1,3, Butylen glykol erwartungsgemäß hohe Oktanzahlen aufweisen und wie einwertigen Alkohole hoch klopfest sind. Wie wir aus den Analysendaten ersehen, kommen sie als Otto-Kraftstoffe im eigentlichen Sinne nicht in Frage, da der Heizwert sehr niedrig und der Siedepunkt hoch ist. Auch als Zusatzkomponente sind sie wenig geeignet, da sie nur beschränkt benzinfestig und sehr waschlich sind. Ein anderes Verhalten in Bezug auf Klopfestigkeit zeigen die normalen Monoäther des Äthylenglykols bzw. die entsprechende

Äther des Di- und des Triäthylenglykols. Faßt man die Stoffe als homologe Reihen auf (s Schaublatt 1a), so zeigt es sich, daß in dieser Reihe, wenn das unveränderte Äthylenglykol als Anfangsglied genommen wird, das Klopffverhalten mit zunehmender Kohlenstoffatomanzahl, d.h. also auch mit zunehmender Kettenlänge der zweiten Alkoholgruppe schlechter wird. Glykol hat also eine höhere Oktanzahl als Methylglykol. Dieses wieder ist im Klopffverhalten besser als Äthylglykol. Das schlechteste Klopffverhalten zeigt Butylglykol in dieser Reihe.<sup>x)</sup> Äthylglykol und Propylglykol zeigen gleich gutes Klopffverhalten. Dies dürfte aber auf eine Verunreinigung der Stoffe zurückzuführen sein. Es handelt sich ja in allen Fällen um technische Produkte. Analog verhalten sich die Di-Glyko

Es zeigt sich also wieder, daß Äther mit geraden Ketten ein schlechtes Klopffverhalten aufweisen, auch wenn bei zweiwertigen Alkoholen nur eine OH-Gruppe veräthert ist. (Monoglykoläther) Ist die eine Äthergruppe aber verzweigt, wie z.B. bei t-Butylmonoglykoläther so ist das Klopffverhalten dieses Stoffes weit aus besser als das des n-Butylmonoglykoläthers (n-Butylglykol OZ 46, t-Butylglykol OZ Mischwert 150). Die Art und Verzweigung der Äthergruppen spielt also eine ausschlaggebende Rolle im Bezug auf das Klopffverhalten des Stoffes.

Vergleicht man nun die einzelnen Homologen in den verschiedenen Gruppen (Schaublatt 1b), also Methylglykol mit Methyltriäthylglykol, Propylglykol mit Propyl di-Glykol und Butylglykol mit Butyltriäthylglykol, so zeigt sich, daß das di-Glykol immer ein schlechteres Klopffverhalten aufweist als das Monoglykol. Bei dem Vergleich von Äthylglykol und Äthytriäthylglykol findet man ebenfalls, daß das eingesogene Produkt klopfester ist. Bei gleicher sonstiger Konstitution ist also das höher kondensierte Produkt weniger klopfest.

\* Die Methyl-, Äthyl-, propyl- und Butylglykoläther wurden in den einzelnen Gruppen auf den Schaublättern mit 1, 2, 3 und 4 bezeichnet.

Aus den Schaublättern 2a und 2b ersieht man weiterhin, dass mit zunehmendem Sauerstoffgehalt in den einzelnen Gruppen (mono- und di-Glykole) die Oktanzahl größer wird und mit der Länge des Heizwert abnimmt.

### Zündwilligkeit im Dieselmotor

Bewertungsgemäß verhalten sich die Mono-, Di- und Tri-Glykole bei der Cetanzahlbewertung dem Klopfverhalten gegenüber. Die niedrigste Cetanzahl hat Äthylenglykol (Glykole mit zunehmender Molekülgroße steigen die Cetanzahlen). Bei den einzelnen Gruppen (Mono-, Di- und Tri-Glykolen) an Schaublatt 3a verglichen wir die Homologen der verschiedenen Gruppen. So sind die Tri- bzw. Diglykole besser als die entsprechenden Mono-Glykolen (Schaublatt 3b). Die Cetanzahlen steigen in den einzelnen Gruppen mit der Länge des Atherrestes an und was hier auffällt ist, dass bei den Diglykolen der Anstieg stärker erfolgt als bei den Mono-Glykolen. Triglykole mit längeren Ketten wären sicherlich zündwilliger analog den Diglykolen ansteigt, reicht jedoch diese Kraftstoffe nach der Cetanzahl als Dieseltreibstoffe nicht aus. Diese von den hier untersuchten Stoffen nur Propantriäthylglykol sowie Athyltriglykol Heizwertsmäßig liegen diesbezüglich ziemlich ungünstig (Literheizwert für Gasöl) und hier für Butyldiglykol ~ 6700 kcal/ltr. Die Raumtemperatur in der Größeordnung der gebräuchlichen Dieselsöle.

### Zusammenfassung

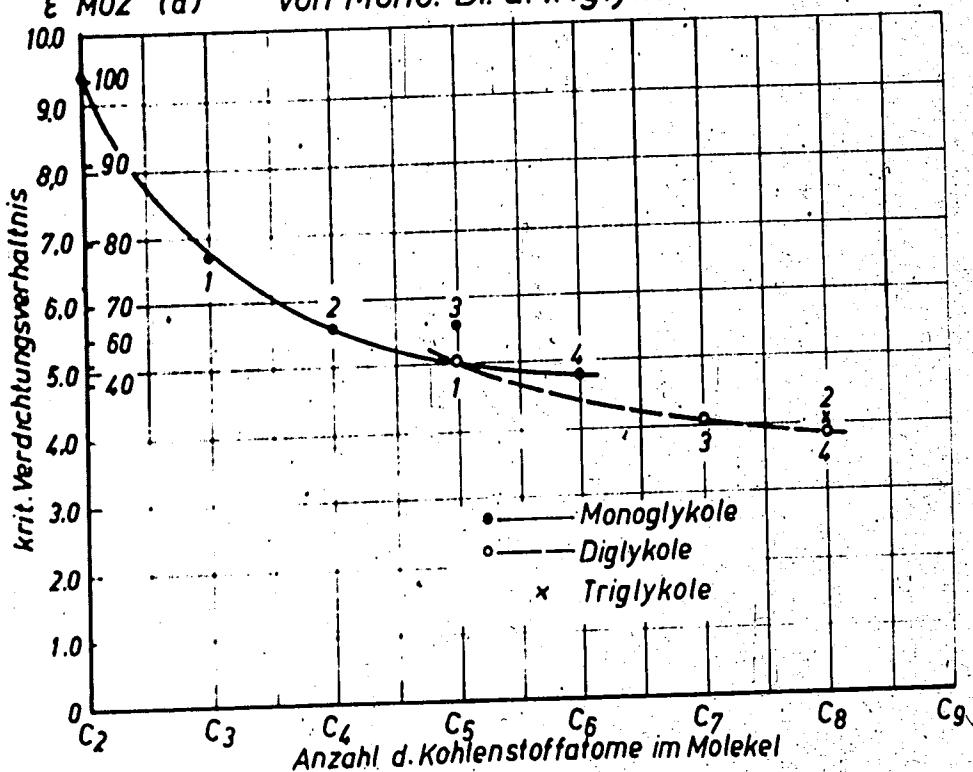
Die untersuchten Glykole sind klopfest, haben aber sehr niedrigen Heizwert. Bei der Verätherung mit einem geradkettigen Alkohol sinkt die Klopfestigkeit mit der Länge der alkoholartigen Gruppe rasch ab. In Bezug auf Zündwilligkeit verhalten sich umgekehrt, und die höheren Homologen geben noch brauchbare Dieseltreibstoffe, allerdings mit niedrigem Heizwert.

(Perig Wirt)

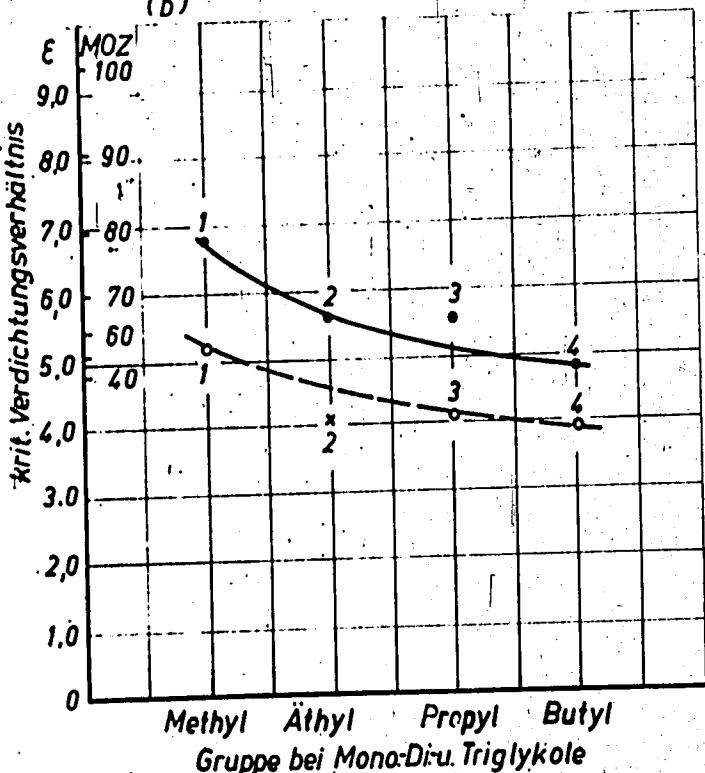
Stoff	Tabelle I 1,4-Butan-1,3-diol glycol	Aldehyd- glycolal	Reaktionen mit Aldehyden	Methan- glycolal	Aldehyd- glycolal	Droge	Bulky	Molalität	Propyl- diglycolal	Bulky/- diglycolal
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Strukturformel	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHOH OH OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COH OH OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH OH OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH OH OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH OH OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH OH OH
Siedepunkt °C (Siedemittelrat)	~ 230	204	107	153	122-125	133-135	151-155	160-173	191-199	192-216
Wichte 20 °C	1,021	1,008	1,037	0,987	0,961	0,977	0,983	0,989	1,035	0,993
Heizwert kcal/kg (unter berechnet)	6060	6060	4050	6470	5220	6240	6140	6140	5600	Verbandsformel 6570 6958 6000
Heizwert kcal/kg (obere berechnet)	6640	6640	4540	7000	5980	6805	7270	7300	—	—
Luftheadarf kg/kg	8,4	8,4	5,6	10	7,25	8,42	9,37	9,25	7,95	8,84
MOZ (Verdichtungs- verhältnis)	93,5 (86)	101 (9,45)	101 (9,45)	150	785 (675)	638 (5,61)	638 (5,61)	430 (4,67)	495 (5,72)	< 40 (4,72) < 40 (3,92) < 40 (4,7)
Cetanzahl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Flammpunkt °C	—	—	—	—	45	40	50	55	85	105
% Gehalt O <sub>2</sub>	35,5	35,5	51,55	27,7	35,6	30,8	27,1	40,0	32,4	29,6
Massgewicht	90	90	62	76	90	104	118	120	148	162
Wasserlöslichkeit	—	sehr	—	—	789/100g 18°C	sehr	sehr	sehr	sehr	sehr
										sehr

Molekelgröße u. krit. Verdichtungsverhältnis (Oktanzahl)

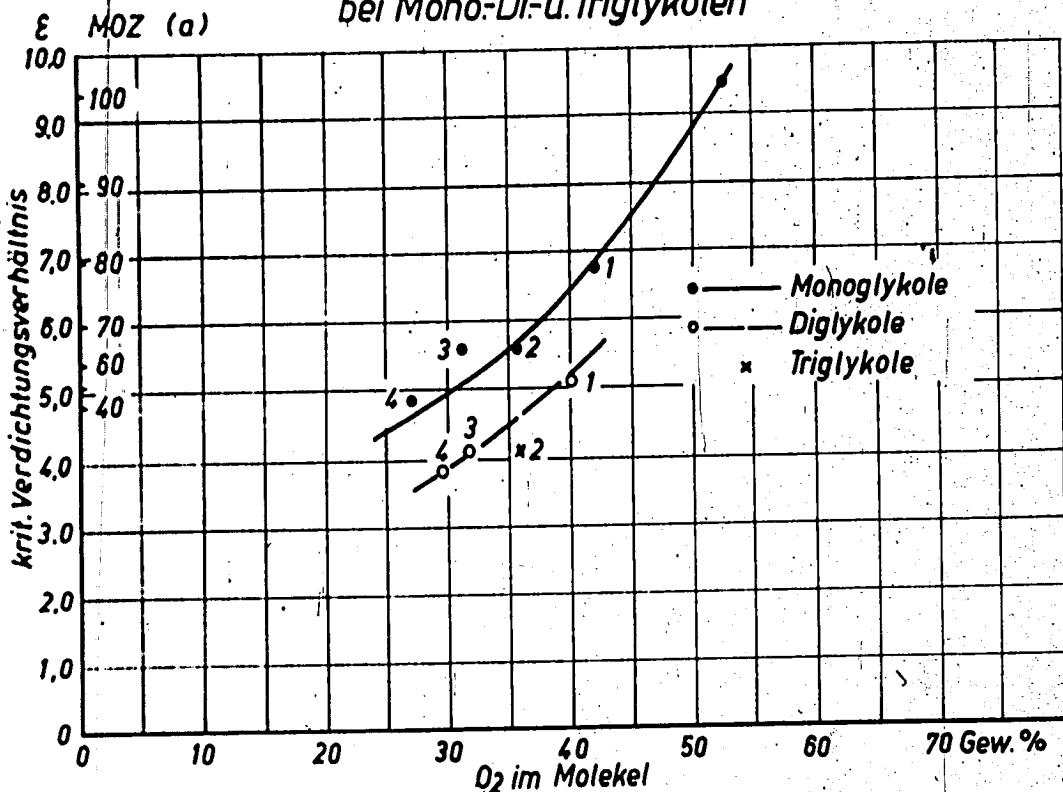
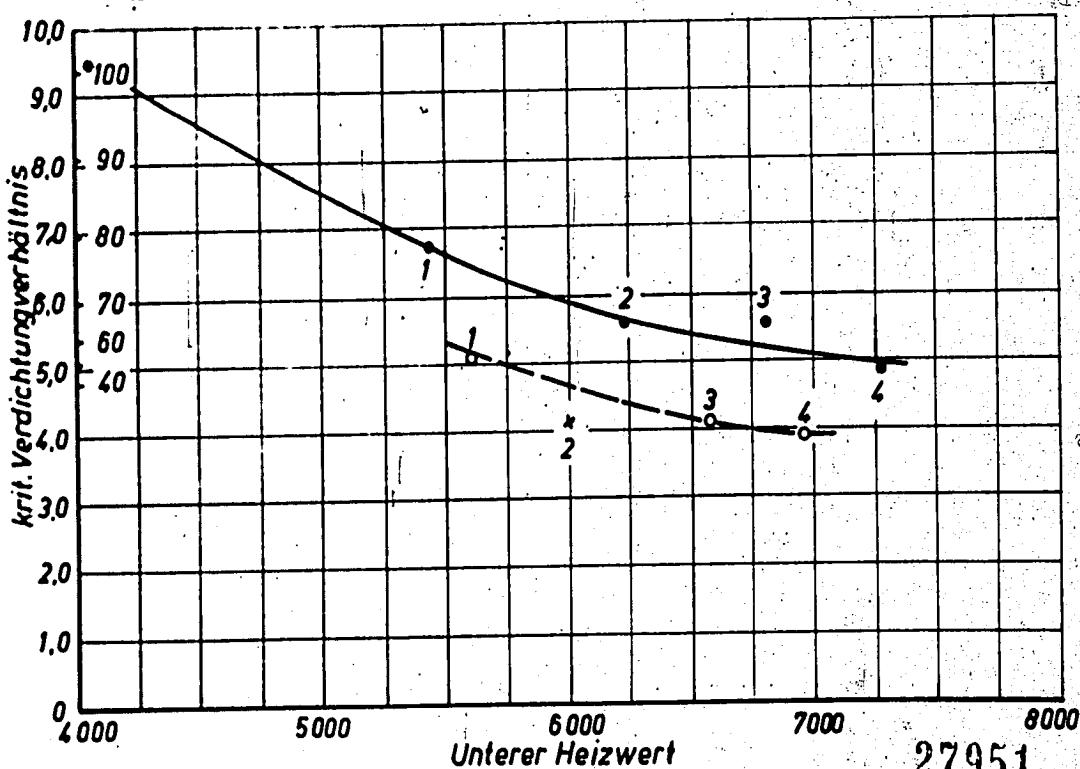
$\epsilon$  MOZ (a) von Mono.-Di.-u. Triglykolen



Einfluß d. Methyl.-Athyl.-Propyl.-Butylgruppe  
bei Mono.-Di.-u. Triglykole  
auf das krit. Verdichtungsverhältnis (Oktanzahl)  
(b)

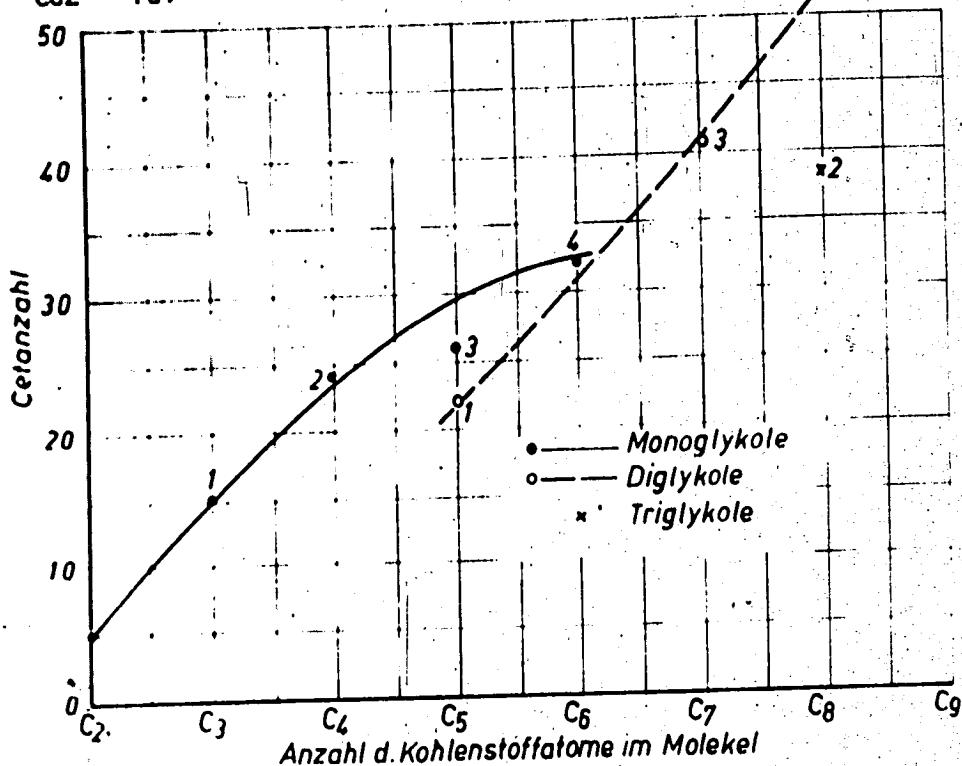


27950

Sauerstoffgehalt u. krit. Verdichtungsverhältnis (Oktanzahl)  
bei Mono-, Di- u. TriglykolenHeizwert u. krit. Verdichtungsverhältnis (Oktanzahl)  
von Mono-, Di- u. Triglykolen

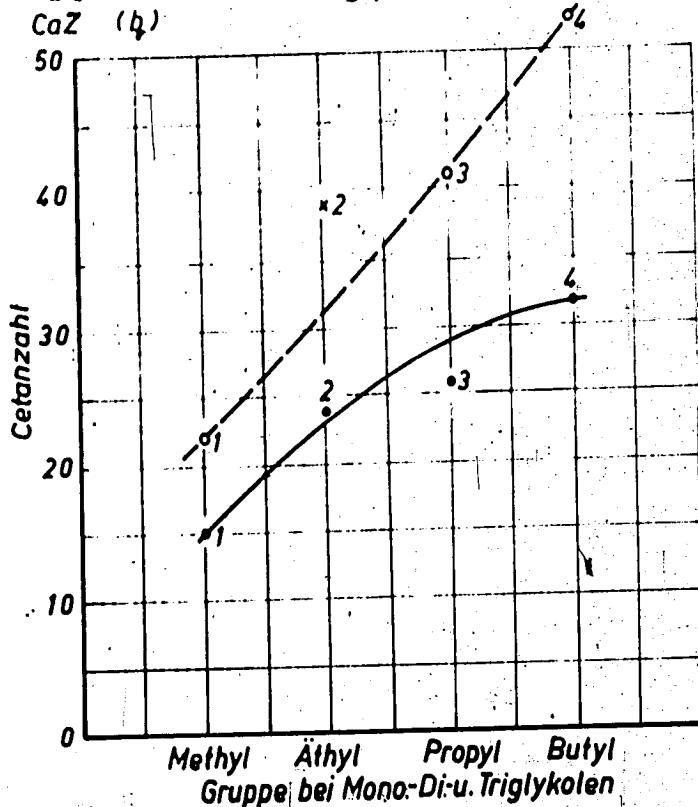
Molekelgröße u. Cetanzahl von Mono-Di-u. Triglykolen

CaZ (a)



Einfluß d. Methyl-Aethyl-Propyl-u Butylgruppe  
bei Mono-Di-u. Triglykolen auf die Cetanzahl

CaZ (b)



27952