

~~A~~

Arr. monickwerk, Miersburg (2. m. B. H.) Haupt-Berichte-Sammlung Feinste-Einstg
Mo N-2194 / Ia2

A 49

Bericht Nr. 511

Bl 19  
S. 13

# Motor und Kraftstoffe

104

8933



22  
 18  
 12  
 12  
 12  
 12



### Motor und Kraftstoffe

Man pflegt es als Selbstverständlichkeit hinzunehmen, dass die Verbrennungsmotoren unserer Verkehrstechnik mit Kohlenwasserstoffen betrieben werden. Es mag dies davon herrühren, dass die Natur uns diese Betriebsstoffe nahezu fertig in den Erdölen liefert. Aber auch bei der künstlichen Erzeugung von Betriebsstoffen werden Kohlenwasserstoffe für diesen Zweck hergestellt und es scheint zweckmäßig zu sein, festzustellen, worin die Überlegene Eignung dieser Stoffe begründet ist.

1. Kohlenstoff und Wasserstoff haben, auf die Gewichtseinheit bezogen, hohe Verbrennungswärmen, die für den Wasserstoff die höchste, überhaupt mögliche ist, während die des Kohlenstoffs nur durch die Verbrennungswärmen der seltenen Stoffe Beryllium, Bor und Lithium übertroffen wird.
2. Wasserstoff, der Stoff mit dem höchsten Heizwert bildet seine beständigsten Verbindungen mit Kohlenstoff.
3. Kohlenstoff und Wasserstoff verbinden sich in so vielgestaltiger Weise, dass je nach den Anforderungen Stoffe vom Gas bis zur sähen Flüssigkeit hergestellt werden können.
4. Kohlenwasserstoffe liefern beim Verbrennen gas- und dampfförmige Stoffe, die die im Motorenbau üblichen Werkstoffe nicht an greifen.
5. Kohlenwasserstoffe stellen nicht nur Stoffe höchster Verbrennungswärmen dar, sondern besitzen auch als Schmierstoffe hervorragende Eigenschaften.

Es treffen hier also Eigenschaften, die für die motorische Verwendung wertvoll sind, mit einer bemerkenswerten Fülle zusammen. Von ihnen hängt die jetzige Gestalt unserer Verbrennungsmotoren weitgehend ab.

Von der aus einer gegebenen Kraftstoffmenge freiwerdenden Energie hängt die Reichweite von Fahrzeugen und Flugzeugen ab. In Bild 1 sind die Heizwerte, bezogen auf die Gewichtseinheit, dargestellt. Im allgemeinen

nimmt der Heizwert mit dem Wasserstoffgehalt zu. Die Grenzen des Heizwertes flüssiger Kraftstoffe liegen etwa bei 10 500. Höhere Heizwerte werden nur von Gasen erreicht, die unter Druck gespeichert werden müssen, wie z.B. Propan, Butan oder auch Methan. Besieht man den Heizwert nicht auf die Gewichts-, sondern auf die Raumeinheit, so sind die wasserstoffärmeren Aromaten gegenüber den Paraffinen im Vorteil. Man wird deshalb bei Auswahl des Kraftstoffes zu berücksichtigen haben, ob das mitzuführende Gewicht von Bedeutung ist, oder ob die Aufgabe besteht, mit dem Inhalt eines gegebenen Behälters eine möglichst grosse Strecke zurückzulegen. Eine Berechnung des Heizwertes lediglich aufgrund des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff, wie sie gelegentlich vorgeschlagen wird, ist nicht möglich. Wie das Bild zeigt, hat die Art des Aufbaues, für die die mehrfachen Bindungen der Olefine und Acetylene kennzeichnende Beispiele sind, einen erheblichen Einfluss auf den Heizwert. Je nach Zusammensetzung ergibt sich also für die Benzine ein ziemlich breites Streuband. Für genauere Untersuchungen ist deshalb eine experimentelle Bestimmung des Heizwertes unerlässlich.

Der Heizwert der flüssigen Kraftstoffe hat nur eine Bedeutung für die Reichweite, jedoch keinen Einfluss auf die mit einer bestimmten Maschine erzielbaren Leistungen. Es ergibt sich nämlich, dass der Energieinhalt eines Kraftstoff-Luftgemisches im stöchiometrischen Verhältnis bei allen üblichen Kraftstoffen praktisch gleich ist (Bild 2). Bei den Gasen dagegen sinkt der Gemischheizwert merklich ab. Die Minderleistung von Fahrzeugen, die mit Generatorgas betrieben werden, ist allerdings hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass die Generatorgase stark mit Stickstoff und Kohlensäure verunreinigt sind. Der Gemischheizwert der Alkohole liegt zwar etwas tiefer als der der Benzine, doch wird praktisch mit Alkoholgemischen sogar eine höhere Leistung erzielt, die jedoch physikalisch durch die hohe Verdampfungswärme des Alkohols begründet ist. Der Methylalkohol hat beispielsweise eine dreimal höhere Verdampfungswärme wie Bensen. Durch die Verdampfung entsteht also eine Abkühlung und damit eine Verdichtung des Gemisches.

Für den Motorbetrieb hat der Wasserstoffgehalt des Kraftstoffes auch insofern eine Bedeutung, als hiervon der Luftbedarf bei der Verbrennung abhängt. Bei vergleichenden Versuchen auf dem Prüfstand ist es erforderlich, diese Grösse zu kennen. Es wird nun zuweilen vorgeschlagen, die hierzu erforderliche Elementar-Analyse dadurch überflüssig zu machen, dass man von der Wichte Schlüsse auf den Wasserstoffgehalt zieht (Bild 3). An den Beispielen der reinen Stoffe ist deutlich zu erkennen, dass eine Abhängigkeit nur für Kohlenwasserstoffe bestimmter Gruppen besteht. Demzufolge kann bei den Benzinen nicht von der Wichte auf den Wasserstoffgehalt geschlossen werden. Für genauere Untersuchungen ist deshalb auch hier eine Analyse unerlässlich.

Die Umwandlung der Verbrennungswärme in mechanische Arbeit geht nun so vor sich, dass in dem allseitig geschlossenen Verbrennungsraum des Motors der Kraftstoff nach Mischung mit Luft, entzündet wird, und die freiwerdende Wärme einen Temperaturanstieg und damit eine Druckerhöhung bewirkt.

Die Luft wird vor der Verbrennung mit dem Kraftstoff zweckmässig verdichtet, da der Wirkungsgrad hierdurch erheblich beeinflusst wird. Man kann sich den Arbeitsvorgang vereinfacht so vorstellen (Bild 4), dass nach adiabatischer Verdichtung die Wärmezufuhr erfolgt und zwar möglichst bei unveränderter Grösse des Raumes. Anschliessend folgt die adiabatische Dehnung. Das Diagramm lässt deutlich erkennen, dass durch höhere Verdichtung die Arbeitsfläche in einem günstigeren Verhältnis zur Verlustfläche steht. Es kann also aus einer gegebenen Kraftstoffmenge ein höherer Anteil der mechanischen Arbeit gewonnen werden.

In der verdichteten Luft wird der Kraftstoff verbrannt. Wie dies geschieht, ob sich also schon während der Verdichtung ein zündfähiges Gemisch aus Luft und Kraftstoff im Zylinder befindet und entsprechend dem Otto-Verfahren mit einem elektrischen Funken gezündet wird, oder ob man nach Diesel nur reine Luft verdichtet und zwar so hoch, dass der im richtigen Zeitpunkt eingespritzte Kraftstoff sich selbst entzündet, ist hier zu nächst gleichgültig. In jedem Falle bedeutet die Energiezufuhr eine Temperaturerhöhung und damit eine Drucksteigerung.

Eine weitere, wenn auch geringe Steigerung des Druckes wird auch dadurch hervorgerufen, dass durch die Verbrennung Gase mit grösserem Volumen entstehen. Wie Bild 5 zeigt, ist diese Volumenvermehrung bei den üblichen Benzinen nur gering. Bei Alkoholen kann sie sehr bedeutend sein und zweifellos trägt sie auch zu der hohen Leistung bei, die beim Betrieb von Motoren mit Alkoholen und Alkoholmischungen beobachtet wird.

Wenn es auch für die Energieumsetzung grundsätzlich gleichgültig ist, nach welchem Arbeitsverfahren der Kraftstoff zur Verbrennung kommt, so stellt doch die technische Anwendung so verschiedenartige Anforderungen an ihre Eigenschaften, dass man die Kraftstoffe in solche für Otto- und solche für Dieselmotoren einteilen muss.

Der Kraftstoff für Otto-Motoren muss leicht mit Luft mischbar, also leicht verdampfbar, weiterhin aber thermisch so beständig sein, dass er seine Oxydation erst beginnt, wenn der Zündfunke das Kommando gibt. Der Dieselmotorkraftstoff hingegen soll thermisch wenig beständig sein, damit man die Luft, in der er sich entsünden soll, durch Verdichten nicht höher zu erhitzen braucht, als diese unbedingt nötig ist. Bild 6 zeigt nämlich, dass durch Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses zwar beliebig hohe Temperaturen in der Ladung erzeugt werden können, dass hierdurch der Wirkungsgrad aber kaum gesteigert wird. Tatsächlich wachsen die technischen Schwierigkeiten mit höherer Verdichtung, sodass bei Verdichtungen über 1 : 12 kein Gewinn zu erzielen ist.

### Otto-Kraftstoffe

Die wesentlichste Eigenschaft der Otto-Kraftstoffe ist ihre thermische Beständigkeit, zunächst sollen aber erst kurz einige Eigenschaften besprochen werden, die ebenfalls erfüllt sein müssen.

Da beim Otto-Verfahren der Kraftstoff während des Ansaugens und Verdichtens in der Luft für die Verbrennung aufbewahrt wird, so muss er einen ausreichenden Dampfdruck haben. Möglichst grosser Dampfdruck ist wünschenswert, um im Winter auch im kalten Motor eine gute Gemischbildung

zu haben. Hoher Dampfdruck aber verursacht Dampfblasenbildung in Leitung und Vergaser bei warmer Maschine oder in grosser Höhe. Die Menge der Leichtflüchtigen in einem für den Winter bestimmten Benzin ist auch dadurch begrenzt, dass bei allzu hohem Dampfdruck die Verdampfungsverluste während der Bereitstellung im Sommer zu gross werden. Auch der sogenannte 10% Punkt der Siedekurve gibt einen Anhalt über den mittleren Dampfdruck (Bild 7). Aus seiner Lage kann auch auf die Temperatur geschlossen werden, bei der Anlassen eines kalten Ottomotors noch möglich ist.

Das andere Ende der Siedekurve ist ebenfalls aus motortechnischen Gründen festgelegt. Der Kraftstoff darf keine, oder doch nur in geringem Umfang, Stoffe enthalten, die einen bei den gegebenen Verhältnissen unzureichenden Dampfdruck haben, da sich diese Anteile meist im Zylinder niederschlagen, für die Verbrennung also verlorengehen und überdies die Schmierung des Kolbens schädigen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass Fahrbenzine einen Siedeschluss von etwa  $200^{\circ}$ , Flugbenzine einen solchen von etwa  $160^{\circ}$  haben sollen. Der Wunsch, die Siedegrenzen nach oben zu erweitern, hat verschiedene Ursachen.

Durch Aufnahme von höher siedenden Stoffen konnte, wenigstens in früheren Zeiten, ein billigerer Kraftstoff erzeugt werden, wie er z. B. als Traktorentreibstoff handelsüblich war. In den Zeiten nach 1918 wurden nun massenhaft sogenannte Schwerölvergaser angeboten, die meist mit besonders starker Heizung des Kraftstoffes arbeiteten, um die Bildung eines zündfähigen Kraftstoff-Luftgemisches zu erzwingen. Brauchbar waren nur die Heizplattenvergaser, bei denen der Kraftstoff in Gegenwart von Luft verdampft und teilweise gespalten wurden (Bild 8). Die Kokrückstände auf der Heizplatte müssen von Zeit zu Zeit entfernt werden.

Derartige Vergaser sind jedoch nur brauchbar, wenn an der Heizplatte eine ausreichende Temperatur vorhanden ist. Da die Heizung durch die Abgase erfolgt, ist diese Bedingung nur in der Nähe von Vollast gegeben.

Derartige Einrichtungen sind allenfalls für gleichmässig arbeitende Zugmaschinen brauchbar, es besteht aber keinerlei Aussicht, dass auf dieser Grundlage von der jetzt erprobten Lage der Siedekurve abgegangen werden kann.

Ein brauchbares Verfahren, hochsiedende Stoffe in Ottomotoren zu verarbeiten, besteht darin, dass man die Verweilzeit des Kraftstoff-Luftgemisches im Zylinder soweit verkürzt, dass kein Niederschlagen stattfinden kann. Nach dieser von Hesselmann angegebenen Arbeitsweise wird der Kraftstoff erst kurz vor der Entzündung, also erst gegen Ende der Verdichtung durch Einspritzen mit der Luft vermischt. Durch besondere Gestaltung des Kolbens wird der Kraftstoff ebenfalls vor der Berührung mit der Wand abgehalten (Bild 9). Die Einbusse an Gemischbildungszeit sucht man durch kräftige Wirbelung auszugleichen. Ein solcher Motor vermag tatsächlich Kraftstoffe vom Benzin bis zum hochsiedenden Gasöl oder Teeröl zu verarbeiten, wenngleich er nicht die gleichen Güterwerte erreicht, wie der übliche Otto-Motor. Seine besondere Bedeutung liegt aber darin, dass er hochsiedende aromatische Stoffe, wie z.B. Teeröle, verarbeiten kann, für die bisher weder im Otto- noch im Dieselmotor eine Verwendung gegeben war.

Die Entwicklung der Otto-Kraftstoffe befasst sich heute in erster Linie mit den Eigenschaften, die für den Ablauf der Verbrennung wichtig sind. Der Dieselmotorkraftstoff soll sich in der erhitzten Luft selbst entzünden, während der Otto-Kraftstoff, der schon lange vor seiner Entzündung mit der Luft vermischt wird, thermisch so widerstandsfähig sein soll, dass er sich nicht von selbst entzündet, sondern den Zündfunken abwartet. Die Reaktionen des Kraftstoffes mit dem Sauerstoff beginnen sofort nach der Vermischung, aber sie verlaufen im allgemeinen so gemächlich, dass sie nicht vor Einsetzen des Zündfunken zur Entflammung führen. Werden allerdings diese Vorreaktionen durch heisse Stellen im Verbrennungsraum, überhitze Kerzen, Ventile, Dichtungsänder usw. beschleunigt, so kann das berüchtigte ungesteuerte Arbeiten des Motors bei abgeschalteter Zündung auftreten.<sup>+)</sup>

<sup>+) Beim Glühkopfmotor wird die Zündung absichtlich durch eine glühende Stelle des Verbrennungsraumes bewirkt. Durch sorgfältige Abstimmung wird erreicht, dass die Zündung im richtigen Zeitpunkt erfolgt.</sup>

Die Vorreaktionen verlaufen so, dass Spaltungen, teilweise unter Sauerstoffanlagerung, eintreten, die eine Temperatursteigerung zur Folge haben und den Kraftstoff immer mehr der Selbstentzündung zuführen. Die Klopfestigkeit nimmt also bereits vor der Entzündung ab und zwar umso mehr, je länger die Verweilzeit des Kraftstoff-Luftgemisches im Zylinder ist. Es lässt sich deshalb zeigen, dass der bereits erwähnte, mit Späteinspritzung arbeitende Hesselman Motor geringere Anforderungen an die Klopfestigkeit der Kraftstoffe stellt als der normale Otto Motor mit Saughubeinspritzung. Soweit sie das Ausschalten vorzeitiger Entzündung betrifft, wird die Forderung nach thermischer Beständigkeit während der Verdichtung vom üblichen Kraftstoff her stets erfüllt.

Es muss nun aber eine thermische Beständigkeit gefordert werden auch unter den erschwerten Bedingungen der Verbrennung selbst. Wird die verdichtete Ladung durch den Zündfunken entflammt, so muss der noch nicht verbrannte Teil beständig sein, d. h. sich nicht von selbst entflammen, obgleich er durch die Dehnung des verbrannten Ladungsanteils zusätzlich verdichtet und durch die freierwerdende Wärme erhitzt wird.

Die ruhige Verbrennung läuft nun so ab, dass die **Flammenfront** den gesamten Verbrennungsraum durchläuft, bevor das unverbrannte Gemisch Zeit gefunden hat, seine eigene Umsetzung bis zur Verbrennung zu entwickeln (Bild 10, links). Die ausgezogene Kurve bedeutet den Umsatz durch die Flamme, während die gestrichelte Linie den Eigenumsatz anzeigt, der in diesem Falle langsam vor sich geht, um die Verbrennung zu beeinflussen. Unter diesen Bedingungen zeigt deshalb die **Flammenaufnahme**, dass in einem Rohr die Flamme gleichmässig von unten nach oben fortschreitet.

Klopfen tritt nun ein, wenn, wie im Bild rechts angedeutet, der Eigenumsatz im Raum vor der **Flammenfront** zu einer plötzlichen Selbstentzündung des Gemischrestes führt, bevor die Flamme eine allmähliche Entzündung bewirkt. Es entstehen also vor der **Flammenfront** einer oder auch mehrere **Flammenkerne**, von denen aus die Verbrennung der **Flammenfront** entgegenläuft.

und diese durch den entstehenden Gegendruck scheinbar aufhält, oder gar zurückdrückt. Trotzdem die Zusammensetzung und der Zustand der Restgase nicht einheitlich ist, und die Selbstzündung an einer oder mehreren Stellen beginnt, läuft die Verbrennung mit grosser Geschwindigkeit ab, wobei das bekannte harte Klopfgeräusch hörbar wird.

Leistung und Verbrauch des Motors ist an der Klopfgrenze besonders günstig, da der Verbrennungsablauf bei nahezu unveränderlichem Raum erfolgt. Infolge der heftigen Wirbelung, die durch die Druckgefälle innerhalb des Verbrennungsraumes entsteht, wird jedoch der Wärmeübergang in unerwünschter Weise verbessert, sodass Überhitzungen besonders des Kolbens auftreten. Derartige Klopfschäden treten an den Kolben und an den Wänden des Verbrennungsraumes an den Stellen auf, an denen das Restgasgemisch sich entzündet. Eine Untersuchung des Werkstoffes ergibt dann, dass nicht allein thermische, sondern auch mechanische Einflüsse vorliegen. Beim Klopfen werden offensichtlich hochfrequente Gasschwingungen angeregt, die eine mechanische Zermürbung des Kolbenwerkstoffes verursachen (Bild 11).

Die Vorstellung, die man sich jetzt vom Ablauf des Klopfens macht, befriedigt durchaus und bestätigt die Richtigkeit der bereits früher versuchsmässig gefundenen technischen Massnahmen. So wurde gefunden, dass die Klopfneigung durch Anordnung mehrerer Zündkerzen vermindert werden kann, da hierdurch die Durchzündung beschleunigt wird und sich Restgase zum mindesten nicht in grösseren Mengen selbständig entzünden können (Bild 12). Auch eine zentrale Anordnung der Zündkerze ist vorteilhaft, da hierdurch die Brennwege verkürzt werden. Eine ausserordentliche Verbesserung der Brennräume wird dadurch erzielt, dass man die Ladung an der heissesten Stelle, nämlich über dem Abgasventil zündet, und dem Teil des Verbrennungsraumes, in dem die Ladung von der Flammenfront zuletzt ergriffen wird, die Gestalt eines engen Spaltes zwischen Kolben und Werkstoff gibt, sodass der Gemischrest gut gekühlt wird (Bild 13). Eine weitere wichtige Massnahme ist die sogenannte Ventilüberschneidung. Beim Gaswechsel-Vorgang lässt man Ein- und Auslassventil eine gewisse Zeitspanne, die in Kurbelwinkelgraden angegeben wird,

gleichzeitig offen, sodass bei Motoren, die mit Überladung arbeiten, ein Ausspülen und somit Kühlen des Verbrennungsraumes bewirkt wird (Bild 14). Diese zur Kühlung benutzte Luftmenge wird umso grösser, je länger beide Ventile gleichzeitig geöffnet bleiben. Der Füllungsgrad des Zylinders wird also scheinbar grösser. Auch dieses Beispiel zeigt, dass durch die Gestaltung des Motors eine Verminderung der Klopfneigung erzielt werden kann.

Das Bestreben des Motorenbaues geht nun dahin, mit hohen Verdichtungsverhältnissen zu arbeiten, um den Wirkungsgrad zu steigern. Weiterhin sucht man die Leistung des Motors dadurch zu erhöhen, dass man ein erhöhtes Ladungsgewicht durch Zuführung unter Druck in den Zylinder bringt. Beide Massnahmen bedeuten höhere Anforderungen an der thermische Beständigkeit des Kraftstoffes. Für den Chemiker ergibt sich also die Aufgabe, Kraftstoffe zu schaffen, die reaktionsträge sind, oder aber Zusatzstoffe zu finden, die geeignet sind, die Eigenumsetzung zu hemmen. Wie sich die Kohlenwasserstoffe in Bezug auf die Klopfestigkeit, ausgedrückt in Oktanzahlen, verhalten, zeigt Bild 15.

Die am wenigsten klopfesten Kraftstoffe sind die normalen Paraffine, die mit zunehmender Kettenlänge immer weniger klopfest werden. Das gleiche ist auch bei den Olefinen und Naphthenen der Fall. Verzweigte Paraffine haben auch im hohen Siedebereich gute Klopfestigkeit. Noch klopfester sind die Aromaten, deren Klopfestigkeit mit dem Siedeverhalten ansteigt. Eine Bestimmung der Klopfestigkeit auf der Grundlage einer analytischen Untersuchung ist nicht möglich, ebenso können die Bemühungen mit Hilfe der Zündpunkte, Schlüsse auf die Klopfestigkeit zu ziehen, als gescheitert angesehen werden. Die sicherste Bestimmung bleibt die Untersuchung in dem hierfür vorgeschriebenen Prüfmotor.

Einen völlig anderen Weg zur Beschaffung ausreichend klopfester Kraftstoffe stellt der Zusatz von Klopfbremsen zu den Benzinen dar, deren Wirkung man sich so vorstellt, dass sie den Ablauf der selbständigen Reaktionen hemmen. Sie wirken also als negative Katalysatoren. Von diesen metall -

organischen Stoffen sind Eisenkarbonyl und Bleitetraäthyl die bekanntesten. Bild 16 lässt die Wirkung dieser Zusatzstoffe im Vergleich zu einigen anderen Verbindungen erkennen, die in grossen Mengen zugesetzt werden und klopfeste Kraftstoffe darstellen.

Die Wirksamkeit der Antiklopfmittel ist auf verschiedene Benzine unterschiedlich, so werden paraffinische Benzine stärker beeinflusst als aromatische. Am wenigsten empfindlich sind die Olefine (Bild 17).

Der Vergleich von Kraftstoffmischungen untereinander ist stark von den gegebenen Bedingungen im Motor abhängig. So können Mischungen von Benzin mit Aromaten und solche mit Iso-Paraffinen unter gewissen Bedingungen klopfgleich, unter anderen jedoch verschieden sein. Man hat deshalb bestimmte Prüfbedingungen und Prüfmotoren festgelegt, die den Verhältnissen des praktischen Betriebes nahekommen und eine einheitliche Beurteilung gestatten.

Es hat sich nun ergeben, dass die Bedingungen, die in Flugmotoren herrschen, so weit von denen des Fahrbetriebes abweichen, dass eine sichere Beurteilung in den normalen Prüfmotoren nicht möglich ist. Es ist deshalb zweckmässig, Kraftstoffe für Flugmotoren in den entsprechenden Zylindern selbst zu prüfen, da die Zylindergrösse von offenbar entscheidendem Einfluss auf die Bewertung des Kraftstoffes ist. Bei der Prüfung wird der Ladedruck festgestellt, bei dem der Motor zu klopfen beginnt. Ausserdem wird diese Untersuchung bei verschiedenen Kraftstoff-Luft-Verhältnissen vorgenommen und so im Gegensatz zur Oktanzahlbestimmung ein grösserer Überblick über das Betriebsverhalten des Kraftstoffes gewonnen.

Durch das Überladen ändert sich nur die Wärmebeaufschlagung des Brennraumes, während die Verdichtungsendtemperatur unverändert bleibt. Die Verbrennungstemperatur wird ebenfalls nur durch das Kraftstoff-Luft-Verhältnis beeinflusst. Die mit ausreichend klopfstem Kraftstoff ersielbaren Leistungen wachsen mit der Überladung, da hierdurch das Gewicht der Ladung und somit dessen Energiegehalt gesteigert wird. Der Wirkungsgrad und damit

die Kraftstoffverbräuche werden mit zunehmender Überladung günstiger, da der Reibungsverlust nicht in gleichem Masse zunimmt (Bild 18). Es ist deshalb vorauszusehen, dass bei Bestimmung der Klopfestigkeit durch Aufsuchen der Überladegrenze andere Ergebnisse erzielt werden, als bei der Oktanzahlbestimmung, bei der die Klopfgrenze durch Einstellung des Verdichtungsverhältnisses, also durch Veränderung der Verdichtungs- endtemperatur, erzielt wird.

Das Bild 19 zeigt dementsprechend auch, dass Kraftstoffe gleicher Oktanzahl weit voneinander abweichende Grenskurven haben können. Auch der Zusatz von Bleitetraäthyl wird nach dem Überladeverfahren ganz anders bewertet als die Oktanzahl vermuten lässt (Bild 20). Während die Oktanzahl nur um Punkte zunimmt, wird die Überladefähigkeit soweit gesteigert, dass ein Leistungsgewinn von 50% erzielt wird.

Bei der Verbrennung von Bensinen mit metallischen Antiklopfmitteln entstehen Rückstände, die aus dem Motor entfernt oder unschädlich gemacht werden müssen. Beim Eisenkarbonyl waren die Ablagerungen des Eisenoxydes besonders an den Zündkernen schädlich, sie waren Veranlassung zur Entwicklung hochfeuerfester Isolierkörper aus Sinterkorunt, und sie gaben hierdurch die Anregung zur Entwicklung der heutigen hochwertigen Zündkernen. Beim Bleitetraäthyl liegen die Verhältnisse insofern einfacher, als es gelingt, durch Hinzufügen von Brom- und Chlorverbindungen das Entstehen von Bleioxyd und metallischem Blei weitgehend zu vermeiden. Ein entsprechender Kunstgriff ist bei Eisenkarbonyl nicht möglich. Das entstehende Bleibromid, bzw. Bleichlorid, ist bei etwa  $800^{\circ}$  flüchtig, sodass der grösste Teil der Rückstände den Motor verlassen kann. Immerhin machen die noch im Motor verbleibenden Reste gewisse Vorkehrungen notwendig, da sie Metalle angreifen. Am meisten werden hiervon die Abgasventile betroffen, die mit ihren Temperaturen über  $700^{\circ}$  eine für den Angriff von Bleiverbindungen auf Eisen günstige Temperatur aufweisen. Hiergegen sucht man zunächst durch möglichst gute Kühlung anzukämpfen. Bei den sehr grossen Ventilen der Flugmotoren wendet man hierbei eine besondere Kühlung mit metallischem Natrium an, das sich in hohlen Ventilschaft befindet.

Die Sitzflächen werden durch Aufschweissen von Stellite, einer aus Chrom und Kobalt bestehenden Legierung, geschützt. Das Bild 21 zeigt, dass das Ventil nicht nur an den Sitzflächen, sondern auch auf der gesamten, von Feuergasen unspülten Fläche angegriffen wird und zwar wird nicht nur der Ventilstahl sondern sogar das Stellite angegriffen. Man ist deshalb schon seit längerem dazu übergegangen, die Ventile mit einem vollständigen Überzug aus einer stark nickelhaltigen Lieferung oder auch aus Chrom zu überziehen.

### Dieselmotorkraftstoffe

Bei den Dieselmotorkraftstoffen ist zweifellos die Zündwilligkeit die interessanteste Eigenschaft, obgleich auch die Siedelage, die Zähigkeit und das Verhalten bei Kälte manche interessante Frage stellt.

Wie schon ausgeführt wurde, geschieht die Energiezufuhr zu der in dem Zylinder eingeschlossenen Luft so, dass der Kraftstoff im richtigen Zeitpunkt, nämlich kurz vor Beendigung der Verdichtung, eingespritzt wird. Durch entsprechende Wahl des Verdichtungsverhältnisses muss hierbei dafür gesorgt werden, dass die Lufttemperatur so hoch ist, dass der Kraftstoff sicher gezündet wird. Der eingespritzte Kraftstoff beginnt zu verdampfen und gleichzeitig tritt auch unter Spaltung und Anlagerung von Sauerstoff eine Reaktion auf. Nach einer Zeitspanne, die man den Zündverzug nennt, geht die Umsetzung in Entflammung über und zwar an der Aussensteite des Strahles, wo eine besonders innige Mischung mit Luft gegeben ist. Der Kraftstoff verbrennt dann in dem Masse, wie er mit Sauerstoff und Luft in Berührung kommt. Durch gute Zerstäubung und heftige Wirbelung der Ladung sucht man zu erreichen, dass in der ausserordentlich kurzen Zeit die zur Verfügung steht, Kraftstoff und Luft vollständig gemischt werden. Es muss aber trotzdem ein gewisser Überschuss an Luft vorhanden sein, da sonst unvollständige Verbrennung erfolgt. Der Dieselmotor erreicht also nicht die Leistung des Otto-Motors. Andererseits kann aber im Dieselmotor ohne Veränderung der Luftmenge jede beliebig kleine Kraftstoffmenge verbrannt werden, da im Auflösungsgebiet des Kraftstoff-Strahles stets die Zündgrenze erreicht wird.

Die Zeitspanne des Zündverzuges soll nun ein gewisses Mass nicht überschreiten, da sonst verhältnismässig grosse Mengen des Kraftstoffes sich im Zylinder befinden und vor der Entzündung Zeit gefunden haben, sich hinreichend mit Luft zu mischen. Sie entzünden sich dann plötzlich, sodass eine Erscheinung auftritt, die Ähnlichkeit mit der klopfenden Verbrennung des Restgasgemisches im Ottomotor hat. Ist der Zündverzug dagegen klein, so setzt die Verbrennung bereits zu Beginn der Einspritzung ein und die Verbrennung verläuft ruhig.

Um den Zündverzug klein zu halten, wird man die Temperatur am Verdichtungsende möglichst hoch wählen, da hierdurch die Aufbereitungszeit des Kraftstoffes herabgesetzt wird. Dieses Hilfsmittel hat jedoch den Nachteil, dass durch höhere Verdichtungsverhältnisse auch der Höchstdruck der Verbrennung ansteigt. Die Folge ist eine Erhöhung der Reibungsverluste, die dazu führt, dass die Leistung absinkt. Wie aus Bild 22 hervorgeht, steigt die Leistung des Dieselmotors, wenn man das Verdichtungsverhältnis vermindert. Die höchste Leistung wird nahe der Grenze erzielt, an der die Verbrennungen beginnen, wegen unzureichend niedriger Zündtemperatur unsicher zu werden. Es geht daraus hervor, dass es nicht möglich ist, den Dieselmotor unter derartigen Verhältnissen zu betreiben. Hinzu kommt noch, dass der Zündverzug sehr stark temperaturabhängig ist und es folglich unmöglich wird, einen Motor zum Anlaufen zu bringen, wenn nicht die Verdichtungsendtemperatur um ein gewisses Mass über der Zündtemperatur des Kraftstoffes liegt. Immerhin geht das Bestreben des Motorenbaues dahin, mit möglichst niedrigen Verdichtungsverhältnissen auszukommen und für den Kaltstart besondere Anlasshilfsmittel zu benutzen.

Von der chemischen Seite her kann zur Lösung dieser Aufgabe durch Schaffung eines möglichst zündwilligen Kraftstoffes beigetragen werden. Nach dem, was über die Vorgänge vor und bei der Verbrennung im Otto- und Dieselmotor gesagt wurde, ist es einleuchtend, dass im Dieselmotor sich diejenigen Kraftstoffe günstig verhalten, die für den Ottomotor wegen mangelnder thermischer Beständigkeit ungeeignet sind. Geradkettige Paraffine sind also ausgezeichnete Dieselmotorkraftstoffe, während Olefine, Naphthene oder Aromaten weniger geeignete Stoffe sind. Cetan stellt praktisch den höchsten Wert an Zündwillig-

keit dar, der mit Paraffinen zu erreichen ist (Bild 23). Noch höhere Paraffinen scheiden wegen ihres zu hohen Schmelzpunktes aus. Eine eindeutige Bestimmung der Zündwilligkeit dieser Stoffe ist schwierig, weil einerseits das Auftreten von Peroxyden kaum vermieden werden kann, andererseits auch Isomere schwer auszuschalten sind. Alpha-Methyl-Naphtalin ist als Aromat sehr zündträge, sodass aus diesem Stoff in Mischung mit Cetan-Vergleichsmischungen zur Messung der Zündwilligkeit hergestellt werden können. Man könnte auch daran denken, Heptan/Oktan-Mischungen hierfür zu verwenden, doch gleicht Heptan in der Zündwilligkeit nur einem guten Gasöl, sodass hochwertige Dieselöle nicht unmittelbar gemessen werden können. Auch aus Gründen der Zähigkeit und des Dampfdruckes die bei Cetan und Alpha-Methyl-Naphtalin besser den Verhältnissen im Dieselmotor entspricht, benutzt man zur Bestimmung der Zündwilligkeit diese Stoffe. Beide Bewertungsmaßstäbe stehen aber in einem bestimmten Verhältnis, das auf Bild 24 dargestellt ist. Wenngleich es nicht möglich ist, Dieselöle im Ottomotor zu bewerten, so besteht doch durchaus die Möglichkeit, Benzin im Dieselmotor zu untersuchen. Da hierdurch jedoch neue Wertziffern geschaffen würden, würde die entstehende Verwirrung den Vorteil der Kraftstoffbewertung in nur einem Prüfmotor zweifellos aufheben.

Der Zündverzug eines Dieselmotorkraftstoffes soll zwar klein sein, doch hat diese Forderung in ihrem technisch erreichbaren Nutzen bei weitem nicht das Gewicht, das die Forderung nach höchster thermischer Beständigkeit beim Otto-Kraftstoff hat. Die Leistung des Ottomotors wird umso höher sein, je höher die Klopfestigkeit des Kraftstoffes ist, da dann die Überladung gesteigert werden kann. Beim Dieselmotor bringt die Steigerung der Zündwilligkeit über ein bestimmtes Mass hinaus keinen Vorteil, sondern sogar Nachteile. So erreicht der mit einem sehr zündwilligen Kraftstoff betriebene Dieselmotor nicht die gleiche Leistung wie wenn er mit gewöhnlichem Dieselöl mit einer Cetanzahl von etwa 45 betrieben wird. Die Ursache ist darin zu suchen, dass Stoffe, die sehr leicht zünden, nach dieser Zündung träge verbrennen. Soll

also der Höchstdruck, wie dies aus mechanischen Gründen zweckmässig ist, kurz nach dem Totpunkt auftreten, so müssen beide Kraftstoffe mindestens zur selben Zeit eingespritzt werden (Bild 25). Die Verbrennung setzt bei den sehr zündwilligen Kraftstoffen kurz nach dem Einspritzen ein. Da eine merkliche Auflösung des Strahles noch nicht begonnen hat, so bildet sich um den Strahl eine Hülle von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , die beide die Verbrennung hemmen. Zwar ist dies stets bei der Dieselerbrennung der Fall, doch hat bei grösserem Zündverzug eine grosse Kraftstoffmenge Zeit, sich vor Einsatz der Verbrennung inniger mit Luft zu mischen. Der zündwillige Kraftstoff dagegen muss sich in seiner Hauptmenge nach erfolgter Zündung den Weg zum Sauerstoff durch verbrannte Gase bahnen.

Es wird zuweilen angenommen, dass hochzündwillige Stoffe wegen ihrer geringen Aufbereitungszeit besonders für schnelllaufende Dieselmotoren geeignet seien, daraus aber, dass für die Umsetzung in mechanische Arbeit nicht der Zündverzug, sondern die Zeitspanne zwischen Einspritzbeginn und völliger Entflammung massgebend ist, geht hervor, dass hochzündwillige Kraftstoffe für Schnellläufer keine besondere Eignung besitzen.

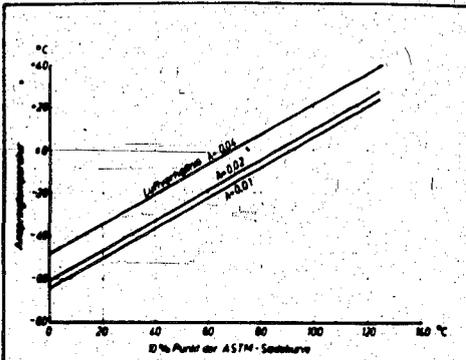
Immerhin besteht ein Interesse an ausreichender Zündwilligkeit und zwar wegen des Anlassens. Man kann zwar beispielsweise einen Fahrzeugmotor mit Kraftstoff niedriger Cetanzahl betreiben und eine gute Leistung erzielen, aber es wird nicht möglich sein, ihn beispielsweise mit einem Teeröl anzulassen. Das Anlassverhalten wird umso günstiger, je höher die Cetanzahl ist (Bild 26). Ausser der Cetanzahl hat aber auch die Flüchtigkeit aus rein physikalischen Gründen einen beträchtlichen Einfluss. Es ist dies leicht einzusehen, denn ein zündwilliges Dieselöl muss, wenn es bei den niederen Drehzahlen des Motors nur mangelhaft zerstäubt eingespritzt wird, schlecht verbrennen, während ein leichtflüchtiger Stoff auch bei schlechter Zerstäubung eher in der Lage ist, ein zündfähiges Gemisch zu bilden. Es ergibt sich daraus die zunächst überraschende, in der Praxis aber wohl bekannte Tatsache, dass Dieselmotoren mit Benzin, das eine sehr geringe Zündwilligkeit hat, gut angelassen werden können, während es sich im Betrieb selbst infolge des langen Zündverzuges durch harten Gang ungünstig verhält.

Wie man Ottokraftstoffe durch Zusatz der Antiklopffmittel reaktions-träger macht, so kann man umgekehrt Dieselkraftstoffe durch bestimmte Zusätze in ihrem Umsatz beschleunigen (Bild 27). Diese Stoffe, von denen die Peroxyde und Nitrite bezw. Nitrate die bekanntesten sind, haben jedoch aus der bereits geschilderten Gründen bei weitem nicht die Bedeutung der Antiklopffmittel erreicht. Zudem haben diese Stoffe den Nachteil zu korrodieren, Rückstände zu bilden, und in ihrer Herstellung und Handhabung gefährlich zu sein. Man wird deshalb derartige Hilfsmittel umso eher zu entbehren versuchen, als durch diese Zusätze zwar die Cetanzahl verbessert, das Verhalten beim Anlassen jedoch nur wenig verändert wird. Die Ursache mag daran liegen, dass bei betriebs-warmer Maschine bereits die geringe Wärmetönung, die das zerfallende Zusatz-mittel hervorruft, zu einer wesentlichen Verkürzung des Zündverzuges ausreicht, dass diese Energiemenge aber keineswegs genügt, um von tiefen Temperaturen ausgehend, die zur Entflammung des zündträgen Kraftstoffes nötige Wärme zu erzeugen. Besitzt anderseits ein Kraftstoff in seiner Gesamtheit eine gute Zündwilligkeit, so wird er sich auch beim Anlassen so verhalten, wie dies seiner Cetanzahl entspricht.

Es konnten in diesem Rahmen nur einige wenige Fragen berührt werden, die heute in der Kraftstoffkunde vorliegen. Sie zeigen aber bereits, in welchem starkem Ausmass Fragen der Gestaltung im Motorenbau durch die Eigenschaften der Kraftstoffe beeinflusst werden. Eine enge Zusammenarbeit zwischen Motorenbau und Chemie ist deshalb anzustreben. Die Entwicklung von Kraftstoffen auf heimischer Grundlage hat hierzu bereits eine starke Anregung gegeben und in der Schaffung von Kraftstoffen besonders hochwertiger Art einen wesentlichen Beitrag zu den Fortschritten des Motorenbaues geliefert.



# Bildblatt 2 zum Vortrag Penzig



**IG** Technische Zeitschrift 1927  
 Tafels Anzündtemperaturen von Vergasermotoren abhängig vom 80% Punkt der ASTM-Standardkurve  
 Techn. Zeitschrift 1927

Bild 7

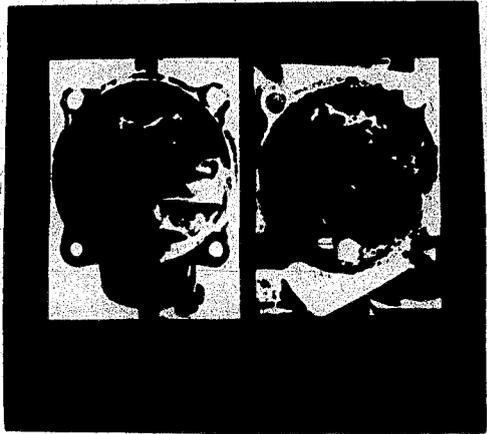
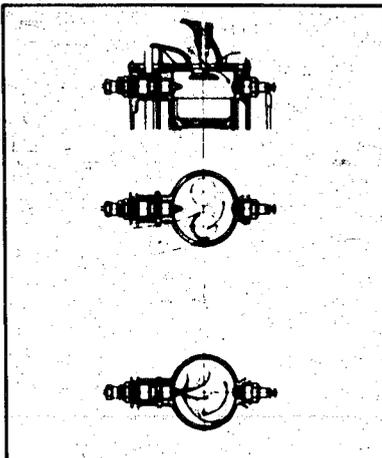
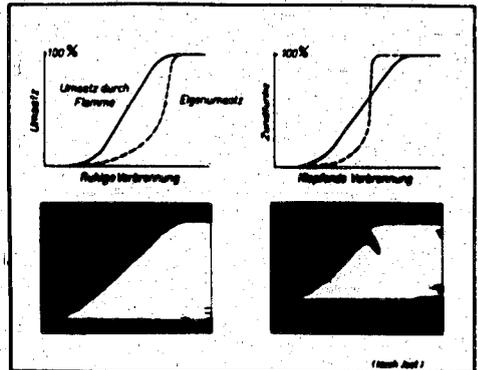


Bild 8



**IG** Technische Zeitschrift 1927  
 Drehbewegung der Luft im Messelwan-Motor  
 Techn. Zeitschrift 1927

Bild 9



**IG** Technische Zeitschrift 1927  
 Verlauf der Verbrennung  
 Techn. Zeitschrift 1927

Bild 10

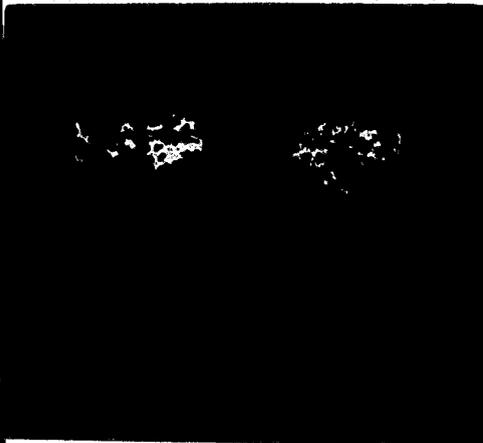
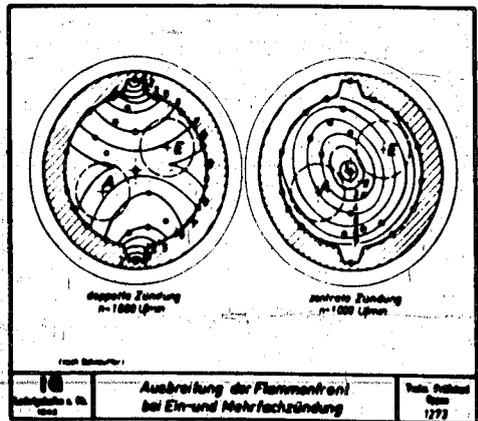


Bild 11



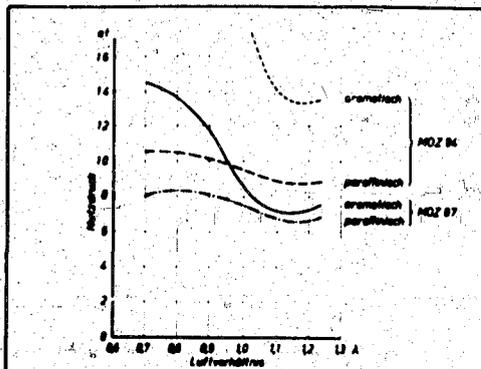
**IG** Technische Zeitschrift 1927  
 Ausbreitung der Flammenfront bei Ein- und Mehrfachzündung  
 Techn. Zeitschrift 1927

Bild 12

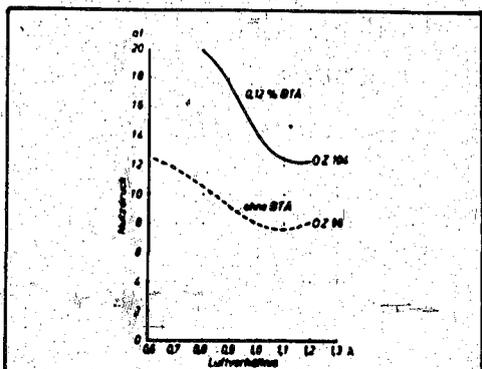
8951



# Bildblatt 4 zum Vortrag Penzig



**10** **Kipfgrenzkurven von Flugkraftstoffen gleicher Oktanzahl** **Techn. Institut Chem. 1263**



**10** **Abhängigkeit der oberen Kipfgrenzkurve von der BTX-Zusammensetzung** **Techn. Institut Chem. 1270**

Bild 19

Bild 20

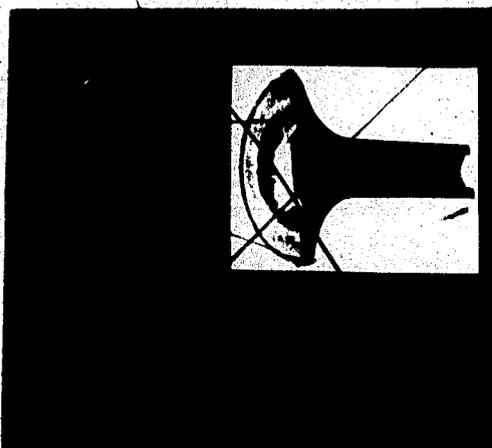
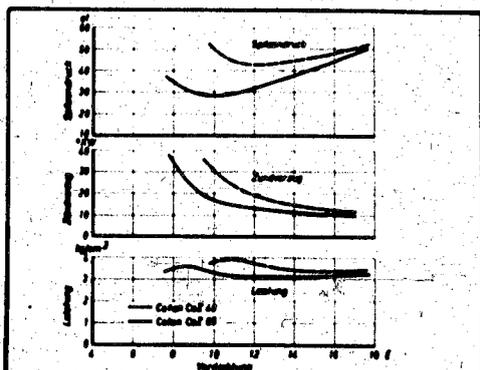
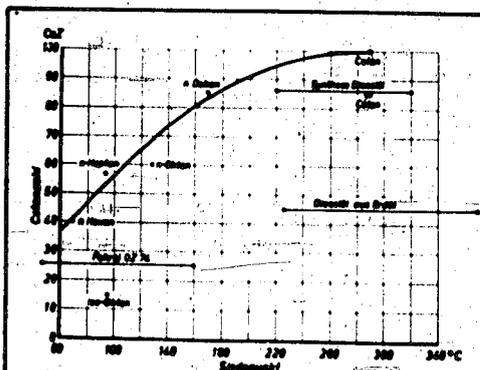


Bild 21



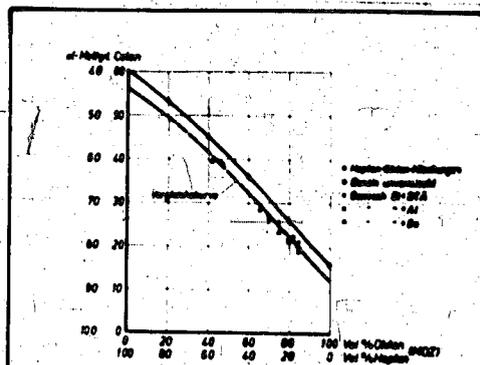
**10** **Verhalten eines Kraftstoffes hoher Zündwilligkeit im Dieselmotor** **Techn. Institut Chem. 1262**

Bild 22



**10** **Zündwilligkeit der n-Paraffine** **Techn. Institut Chem. 1271**

Bild 23



**10** **Abhängigkeit zwischen Zündzeitpunkt und BTX-Zusammensetzung** **Techn. Institut Chem. 1272**

Bild 24 8953



# Verein Deutscher Chemiker e. V.

im NS.-Bund Deutscher Technik



Bezirksverein Oberrhein

Herrn

Dipl. Ing. P e n n i g ;

Ludwigshafen/Rh.

Bezeichnet:

Dr. Hans Bähr,  
Ludwigshafen/Rhein,  
Beethovenstr. 9.

Der Zeichen

Der Schreiben von

Unters Zeichen

Tag

Dr. Bähr/E.

18. Juli 1942

Betr. Treibstofftagung in Ludwigshafen/Rh., 18./19.7.42.

Beigefügt übersende ich Ihnen das Programm für die Treibstofftagung in Ludwigshafen/Rh. und möchte Sie gleichseitig bitten, ein kurzes Referat für die Veröffentlichung des Vortrages in der Zeitschrift Öl und Kohle bereit zu halten, das der Schriftleiter dieser Zeitschrift, Herr Dr. Lauffa, von mir erbeten hat. Gleichseitig bitte ich Sie, ein zweites vollständiges Exemplar Ihres Vortrages zur Verfügung zu halten, da derselbe möglichst ungekürzt in einer der Fachzeitschriften erscheinen soll.

Heil Hitler!

*Bähr*

1 Anlage.

8955

## AUFWERTUNG DER VERBRENNUNGSGLEICHUNG

Von F. Penzig

Allgemeine Verbrennungsgleichung — Luftbedarf, allgemein; Luftbedarf der Kohlenwasserstoffe; Luftbedarf der einwertigen Alkohole — Kohlen-säurebildung, allgemein; Kohlen-säurebildung der Kohlenwasserstoffe; Kohlen-säurebildung der einwertigen Alkohole — Verbrennungswasser, allgemein; Verbrennungswasser der Kohlenwasserstoffe; Verbrennungswasser der einwertigen Alkohole — Volumenvergrößerung, allgemein; Volumenvergrößerung bei Kohlenwasserstoffen; Volumenvergrößerung bei Alkoholen — Heizwert.

Equazione generale della combustione — Fabbisogno d'aria in generale; fabbisogno d'aria degli idrocarburi; fabbisogno d'aria dei composti monovalenti alcoolici — Formazione d'acido carbonico, in generale; formazione di acido carbonico degli idrocarburi; formazione di acido carbonico degli alcool monovalenti — Acqua di combustione, in generale; acqua di combustione degli idrocarburi; acqua di combustione degli alcool monovalenti — Aumento di volume, in generale; aumento di volume negli idrocarburi; aumento di volume nel caso di alcool — Potere calorifico.

L'équation de combustion en général — Volume d'air nécessaire, en général; pour les alcools monovalents — Formation d'acide carbonique, en général; pour les carbures d'hydrogène; pour les alcools monovalents — Eau de combustion, en général; pour les carbures d'hydrogène; pour les alcools monovalents — Augmentation de volume, en général; pour les carbures d'hydrogène; pour les alcools — Pouvoir calorifique.

General combustion equation — Air required, general; air required by hydro-carbon; air required by the monovalent alcohols — Formation of carbonic acid, general; formation of carbonic acid of hydro-carbon; formation of carbonic acid of monovalent alcohols — Combustion-water, general; combustion-water of hydro-carbon; combustion-water of the monovalent alcohols — Volume augmentation, general; volume augmentation of hydro-carbon; volume augmentation of alcohols — Heating value.

### Einleitung

Bei motorischen Versuchen mit Kraftstoffen wird man oft in die Lage kommen, Werte wie

- Luftbedarf,
- CO<sub>2</sub> max.,
- Verbrennungswasser,
- Volumenvergrößerung,
- Heizwert,

zu berechnen, oder doch wenigstens zu schätzen. Es ist nun zweckmäßig, am Verhalten reiner Stoffe — mit denen man bei systematischen Versuchen oft genug zu tun hat — zu zeigen, wovon die erwähnten Daten abhängen und wie sich bestimmte Gruppen von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen verhalten. Daß hierbei die Rechnung in einiger Breite durchgeführt wird, kann als Vorteil angesehen werden; denn die Handbücher bringen meist nur die Schlussformeln, so daß demjenigen, der nicht ständig mit diesen Dingen zu tun hat, der Zusammenhang fehlt.

Es wird nun gezeigt, daß der Luftbedarf, die Kohlen-säure und das Verbrennungswasser lediglich vom Verhältnis H:C abhängen und einfache Schaubilder möglich sind, die für alle, also auch für die technischen Stoffe, Gültigkeit haben. Bei der Vermehrung des Volumens, die durch die Verbrennung entsteht, verhalten sich bestimmte Gruppen von Kohlenwasserstoffen ganz verschieden, das Verhältnis H:C gestattet jedoch die Berechnung. Beim Heizwert dagegen spielt der Aufbau des Moleküls eine so wichtige Rolle, daß eine Berechnung lediglich aus dem Verhältnis H:C nicht möglich ist.

Interessant ist, daß alle Darstellungen einen ausgezeichneten Punkt haben, in dem sich die Eigenschaften der Paraffine, Olefine, Alkohole und mit wachsender Zunahme der Seitenketten auch die der Aromaten treffen. Dies hängt damit zusammen, daß alle Gruppen mit zunehmender Gliederzahl dem einfachen Verhältnis C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> zustreben.

Als Grundlage der Darstellungen dient das Gewichtsverhältnis [H:C]. Eine Leiter H 100:H · C gestattet die Ablesung, wenn der Wasserstoffgehalt in Prozent gegeben ist. Diese Leiter gilt nicht für die Alkohole. Die an den Kurven angeschriebenen Zahlen bedeuten die Zahl der C-Atome.

### A. Allgemeine Verbrennungsgleichung

Bezeichnet man mit

- m = Anzahl der C-Atome,
- n = Anzahl der H-Atome,

- p = Anzahl der O-Atome,
- s = Anzahl der S-Atome<sup>1</sup>,

so ergibt sich z. B. Athylalkohol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH m = 2, n = 6, p = 1.

Die Verbrennungsgleichung lautet in Kilogramm:

#### a) Aufgewandt:

$$(m + n \frac{1}{4} - p \frac{1}{2} + \frac{3}{2}) \frac{32}{23,3} \text{ kg O}_2 + s \frac{32}{2} \text{ kg S} + (m + n \frac{1}{4} - p \frac{1}{2} + \frac{3}{2}) \frac{32}{23,3} \text{ kg N}_2 \text{ (Stickstoff)}$$

#### b) Erhalten:

$$m \cdot 44 \text{ kg CO}_2 + \frac{n}{2} \cdot 18 \text{ kg H}_2\text{O} \pm 0 \text{ kg O}_2 + s \cdot 80 \text{ kg SO}_2 + (m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + \frac{3}{2}) \frac{32}{23,3} \text{ kg N}_2$$

Bei der Errechnung des eingebrachten Stickstoffs wurden folgende Verhältnisse benutzt:

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Gewichtsteile	0,233	0,767
Raumteile	0,210	0,790

Die linke Seite der Gleichung lautet vereinfacht:

$$c_1) \quad m \cdot 12 \text{ kg C} + n \cdot k \text{ kg H} + p \cdot 16 \text{ kg O} + s \cdot 32 \text{ kg S} + (m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + \frac{3}{2}) \cdot 32 \text{ kg Sauerstoff, oder}$$

$$c_2) \quad m \cdot 12 \text{ kg C} + n \cdot k \text{ kg H} + p \cdot 16 \text{ kg O} + s \cdot 32 \text{ kg S} + (m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + \frac{3}{2}) \cdot \frac{32}{0,233} \text{ kg Luft}$$

$$c_3) \quad m \cdot 12 \text{ kg C} + n \cdot k \text{ kg H} + p \cdot 16 \text{ kg O} + s \cdot 32 \text{ kg S} + (m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + \frac{3}{2}) \cdot \frac{32}{0,233} \cdot \frac{24,42}{28,95} \text{ m}^3 \text{ Luft (735 mm Hg, 15°C)}$$

### B<sub>1</sub> Luftbedarf, allgemein:

$$a) \text{ bez. auf 1 Mol } (m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + \frac{3}{2}) \frac{32}{0,233} \text{ Mol Luft}$$

$$b) \text{ bez. auf 1 kg } (m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + \frac{3}{2}) \cdot 137,25 \text{ kg Luft}$$

$$m \cdot 12 + n \cdot k + p \cdot 16 + s \cdot 32 \text{ kg Kraftstoff.}$$

<sup>1</sup> Der Schwefel wurde hier lediglich der Vollständigkeit halber angeführt. Er ist in üblichen Kraftstoffen in so geringen Mengen vorhanden, daß er keine Rolle spielt.

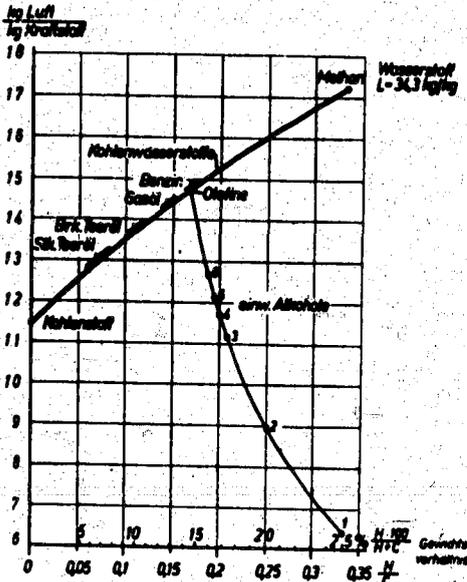


Abb. 1. Luftbedarf reiner Kohlenwasserstoffe

**B<sub>2</sub> Luftbedarf der Kohlenwasserstoffe:**

Für reine Kohlenwasserstoffe wird  $p = 0$  und  $s = 0$ ,  $m$  und  $n$  stehen in folgendem Verhältnis:

$$\frac{n}{12m} = \left[ \frac{H}{C} \right] = \text{Gewichtsverhältnis}$$

Die vereinfachte allgemeine Gleichung (B<sub>1</sub>)

$$\frac{(m + \frac{n}{4}) \cdot 137,25}{m \cdot 12 + n} \quad \frac{\text{kg Luft}}{\text{kg Kraftstoff}}$$

kann umgewandelt werden in:

$$a) \quad \frac{3 \left[ \frac{H}{C} \right] + 1}{\left[ \frac{H}{C} \right] + 1} \cdot 11,44 \quad \frac{\text{kg Luft}}{\text{kg Kraftstoff}}$$

Für reinen Kohlenstoff gilt

$$n = 0 \text{ und } \left[ \frac{H}{C} \right] = 0 \quad \text{Luftbedarf } 11,44 \text{ kg/kg}$$

Für reinen Wasserstoff gilt

$$m = 0 \text{ und } \left[ \frac{H}{C} \right] = \infty \quad \text{Luftbedarf } 34,3 \text{ kg/kg}$$

Nach der Gleichung B<sub>2</sub> ist in Abb. 1 der Luftbedarf der reinen Kohlenwasserstoffe dargestellt in Abhängigkeit vom Verhältnis [H/C] beginnend mit Kohlenstoff und endigend mit Methan. Einen ausgezeichneten Punkt stellen die Öle dar, die nach der Formel  $C_n H_{2n}$  aufgebaut sind und sämtlich ein [H/C]-Verhältnis  $\frac{1}{6} = 0,167$  haben.

aus Gleichung B<sub>1</sub>

Zwischen diesem Punkt und Methan liegen die Paraffinkohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n+2}$ . Vom Methan ausgehend, streben die Stoffe dieser Reihe auf den Punkt  $C_n H_{2n}$  zu, da bei den hochmolekularen Körpern das additive Glied 2, die endständigen H-Atome, das H/C-Verhältnis immer weniger beeinflussen.

Zwischen reinem Kohlenstoff und den Ölen liegen alle übrigen Kohlenwasserstoffe. Die ungefähre Lage technischer Produkte, wie Teeröl, Gasöl, Benzin, ist angedeutet.

**B<sub>3</sub> Luftbedarf der einwertigen Alkohole:**

Von den Nicht-Kohlenwasserstoffen sind die einwertigen Alkohole ebenfalls in Abhängigkeit vom [H/C]-Verhältnis dargestellt (Gleichung B<sub>3</sub>,  $p = 1$ ,  $s = 0$ ). Beginnend mit Methylalkohol, der dasselbe H/C-Verhältnis hat wie Methan, strebt die Kurve dem Punkt  $C_n H_{2n}$  zu, da das Atom Sauerstoff bei den höheren Alkoholen immer weniger in Erscheinung tritt.

**C<sub>1</sub> Kohlensäurebildung, allgemein:**

Die rechte Seite der Hauptgleichung, darstellend die Verbrennungsergebnisse, lautet (A<sub>1</sub>):

$$m \cdot 44 \text{ kg CO}_2 + \frac{n}{2} \cdot 18 \text{ kg H}_2\text{O} + s \cdot 80 \text{ kg SO}_2 + \left( m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \right) \cdot \frac{32 \cdot 76,7}{23,3} \text{ kg N}_2$$

Ausgedrückt in Raumentteilen:

$$m \text{ Mol CO}_2 + \frac{n}{2} \text{ Mol H}_2\text{O} + s \text{ Mol SO}_2 + \left( m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \right) \cdot \frac{32}{28} \cdot \frac{76,7}{23,3} \text{ Mol N}_2$$

Gehalt des trockenen Abgases an Kohlensäure bei vollständiger Verbrennung:

$$\frac{m}{m + s + \left( m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \right) \cdot 3,76} = \text{CO}_2 \text{ max. allgemein}$$

**C<sub>2</sub> Kohlensäurebildung der Kohlenwasserstoffe:**

$$p = 0, \quad s = 0, \quad n = 12m \left[ \frac{H}{C} \right]$$

$$\frac{m}{m + \left( m + \frac{n}{4} \right) \cdot 3,76} = \frac{1}{1 + \left( 1 + 3 \left[ \frac{H}{C} \right] \right) \cdot 3,76} = \text{CO}_2 \text{ max. bei Kohlenwasserstoffen}$$

Für reinen Kohlenstoff gilt  $n=0$ ,  $\left[ \frac{H}{C} \right] = 0$ ,  $\text{CO}_2 \text{ max.} = 21 \%$ .

In Abb. 2 ist die Kohlensäurebildung der reinen Kohlenwasserstoffe und der einwertigen Alkohole dargestellt.

**C<sub>3</sub> Kohlensäurebildung der einwertigen Alkohole:**

Alle diese Alkohole haben bei verschiedenem Luftbedarf den gleichen Gehalt an CO<sub>2</sub> im Endgas. Dieser Gehalt ist der gleiche wie bei den Ölen, deren Luftbedarf untereinander gleich ist und dem sich der des Alkohols mit wachsender Gliederzahl  $n$  nähert. Die Alkohole lassen sich durch die Formel darstellen



## Einfluss der Kraftstoffmolekulare auf den Brennerwert

Wasserdampf  $H_2 + O = H_2O$

$$1 + 0,5 = 1$$

$$1 + \frac{0,5}{0,21} \text{ Luft}$$

$$1 + 2,38 \text{ Luft}$$

$$\rightarrow 0,42 H_2 + 1 \text{ Luft}$$

$$2 \text{ kg} = 24,42 \text{ m}^3 \quad H_u = 28560$$

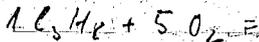
$$\frac{2}{24,42} \cdot 28560 \cdot 0,42 = \underline{982 \text{ kcal/kg}}$$

Luftbedarf 1,42  $\text{m}^3/\text{kg}$

Brenner auf angepasstes Mischgas gemittelt

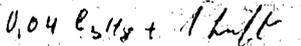
691 kcal/m<sup>3</sup> gemittelt

Propan



$$1 + \frac{5}{0,21}$$

$$1 + 23,8 \text{ Luft}$$



$$44 \text{ g} = 24,42 \text{ m}^3 \text{ C}_3\text{H}_8$$

$$H_u = 11040$$

$$\frac{44}{24,42} \cdot 0,042 \cdot 11040 = 835 \text{ kcal/m}^3 \text{ Luft}$$

$$\text{Luftbedarf } 1 + 0,42$$

gemittelt 801 kcal/m<sup>3</sup>

8958

Setzt man die allgemeine Formel (C<sub>1</sub>) ein

$$s = 0, p = 1, n = 2m + 2,$$

so erhält man

$$\frac{m}{m + (m + \frac{2m + 2}{4} - \frac{1}{2}) \cdot 3,76} = CO_2 \text{ max.}$$

gleich

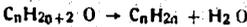
$$\frac{m}{m + 3,76m + \frac{1}{2}m \cdot 3,76 + \frac{1}{2} \cdot 3,76 - \frac{1}{2} \cdot 3,76} = CO_2 \text{ max.}$$

Daraus, daß die letzten beiden Glieder des Nenners sich aufheben und der ganze Ausdruck durch m gekürzt werden kann, ergibt sich

$$CO_2 \text{ max. bei einwertigen Alkoholen } \frac{1}{6,64} = 0,1505$$

Die Abgase aller einwertigen Alkohole haben also einen Gehalt von 15,05 % CO<sub>2</sub>.

Zur Erklärung dieser Tatsache kann man sich vorstellen, daß der Alkohol zunächst vollständig in sich verbrennt:



Für das gasförmige Glied C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> tritt dann eine Verbrennung ein, die notwendigerweise bei allen [H/C]-Verhältnissen zum gleichen CO<sub>2</sub>-Gehalt führt, der wiederum dem bei der Verbrennung der Olefine entspricht.

Die Luftpersparnis durch vorhandenen Sauerstoff ist übrigens auch der Grund, weshalb der Luftbedarf der Alkohole so sehr viel niedriger ist als der der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

**D<sub>1</sub> Verbrennungswasser, allgemein**

Das bei der Verbrennung von 1 kg Kraftstoff anfallende Verbrennungswasser errechnet sich zu:

(2. Glied d. Gl. A, b) : (1. Teil d. Gl. A, a)

$$\frac{\frac{n}{2} \cdot 18}{m \cdot 12 + n \cdot 1 + p \cdot 16 + s \cdot 32} = \frac{\text{kg Wasser}}{\text{kg Kraftstoff}} \text{ allgemein.}$$

**D<sub>2</sub> Verbrennungswasser der Kohlenwasserstoffe:**

$$p=0 \quad s=0 \quad n=12m \left[ \frac{H}{C} \right]$$

$$\frac{n \cdot 9}{m \cdot 12 + n \cdot 1} = \frac{9 [H/C]}{1 + [H/C]} = \frac{\text{kg Wasser}}{\text{kg Kraftstoff}} \text{ bei K. W.}$$

Für reinen Wasserstoff gilt 2 kg H<sub>2</sub> + 16 kg O<sub>2</sub> = 18 kg H<sub>2</sub>O, also 9 kg Wasser je kg Wasserstoff.

**D<sub>3</sub> Verbrennungswasser der einwertigen Alkohole:**

Setzt man in die allgemeine Formel (D<sub>1</sub>) ein

$$s = 0, p = 1, \text{ so erhält man,}$$

wenn man den für einwertige Alkohole gültigen Ausdruck n = 2m + 2 einsetzt:

$$\frac{9m + 9}{7m + 9} = \frac{\text{kg Wasser}}{\text{kg Kraftstoff}} \text{ bei einwertigen Alkoholen.}$$

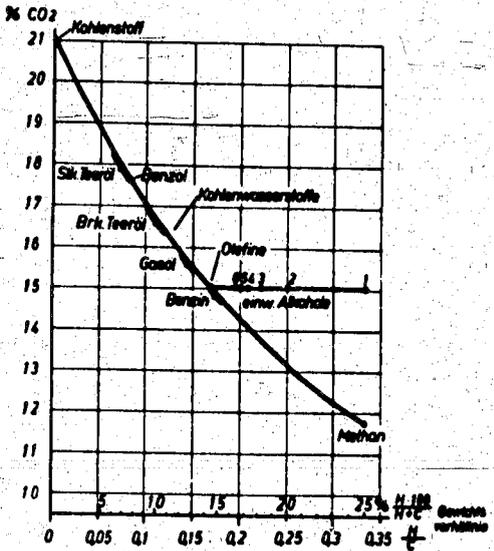
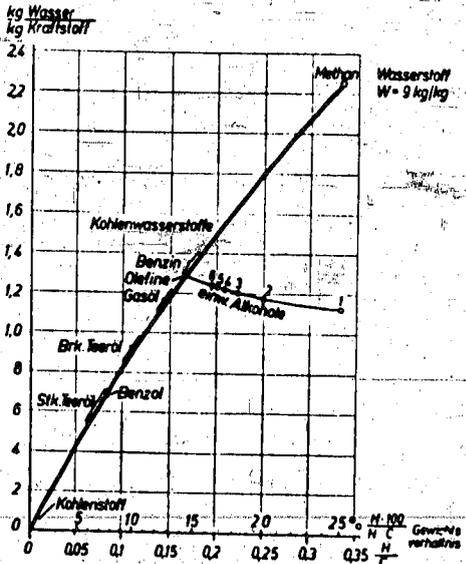


Abb. 2. Kohlendioxidbildung

Die Darstellung in Abb. 3 zeigt, daß bei Methylalkohol (CH<sub>3</sub>OH) nur halb so viel Wasser gebildet wird, wie bei Methan (CH<sub>4</sub>). Es erklärt sich daraus, daß beide Moleküle die gleiche Anzahl H-Atome haben, also die gleiche Gewichtsmenge Wasser bilden können, daß aber das Gewicht des Moleküls vom Methylalkohol doppelt so hoch ist als das von Methan. Die Tatsache, daß das Sauerstoffatom das Molekulargewicht des Alkohols verdoppelt gegenüber den entsprechenden Kohlenwasserstoffen gilt selbstverständlich nur für Methanol. Bei zunehmender Molekülgröße spielt das O-Atom eine immer geringere Rolle, so daß das Ver-

Abb. 3. Anfallendes Verbrennungswasser



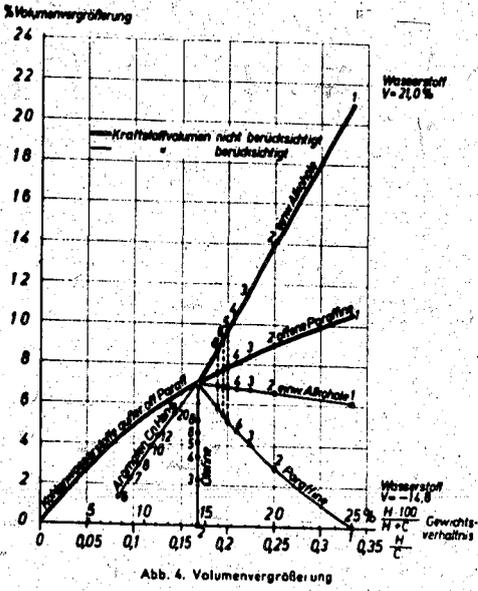


Abb. 4. Volumenvergrößerung

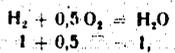
$$c) V_{\text{Sauerstoff}} = \frac{\frac{n}{4} + \frac{p}{2} - \frac{s}{2} - 1}{1 + m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + \frac{s}{2}} \quad \text{Verbrennung in Sauerst.}$$

Dieser Ansatz gilt nur für die Verbrennung in reinem Sauerstoff. Für Verbrennung in Luft sind die im Nenner den Sauerstoff darstellenden Werte zu vergrößern um

$$\frac{100}{21} = 4,76$$

$$d) V_{\text{Luft}} = \frac{\frac{n}{4} + \frac{p}{2} - \frac{s}{2} - 1}{1 + 4,76(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + \frac{s}{2})} \quad \text{Verbrennung in Luft.}$$

Bei der Verbrennung von Wasserstoff tritt eine Verminderung des Volumens ein. Dies zeigt die Knallgasreaktion



also eine Verminderung auf zwei Drittel. Auf Luft bezogen, ergibt sich

$$\frac{1 - 1,5}{1 + 4,76 \cdot 0,5} = -14,8 \%$$

brennungswasser je kg Kraftstoff wächst. Gleichzeitig sinkt aber der Einfluß der endständigen Glieder überhaupt, so daß die Kurve der Alkohole in die Kurve der reinen Kohlenwasserstoffe bei der Stelle  $C_{11}H_{22}$  einmündet.

**E<sub>1</sub> Volumenvergrößerung, allgemein:**

Unter Volumenvergrößerung wird verstanden:  
 Unterschied der Volumen nach und vor der Verbrennung  
 Volumen vor der Verbrennung

Beide Volumen sind dabei auf gleichen Zustand bezogen. Gewöhnlich wird dabei der Kraftstoff und auch das Wasser als gasförmig angenommen. Für den Kraftstoff kann dies nur für den besten Vergaser gelten. Beim schlechtesten Vergaser dagegen wird der Kraftstoff flüssig in den Zylinder gelangen, sein Volumen kann dann gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigt werden. Wird schließlich der Kraftstoff erst nach Schluß der Ventile in den Zylinder eingespritzt, wie z. B. beim Hesselmann-Motor, so kann er das Anfangsvolumen nicht vergrößern und erscheint dann auch hier in der Rechnung nicht. Die Rechnung hat also zwei Grenzfälle zu prüfen:

- a) Idealer Vergaser. Der Kraftstoff kann näherungsweise als permanentes Gas angesehen werden.
- b) Späteinjektion oder schlechter Vergaser. Der Kraftstoff beeinflusst nicht das Anfangsvolumen, oder kann, da flüssig, in seinem Volumen vernachlässigt werden.

$$V = \frac{CO_2 + H_2O_{Dpt.} + SO_2 - (Kraftst. + O_2)}{Kraftstoff + O_2}$$

Ausgedrückt in Molen (vgl. Gleichung A<sub>0</sub> und A<sub>2</sub>):

$$V = \frac{m + \frac{n}{2} + s - \text{Nenner}}{1 + m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + \frac{s}{2}}$$

**E<sub>2</sub> Volumenvergrößerung bei Kohlenwasserstoffen:**

$$p=0 \quad s=0$$

$$a) V = \frac{\frac{n}{4} - 1}{1 + 4,76(m + \frac{n}{4})} \quad \text{Kraftstoffvolumen berücksichtigt.}$$

Dieser Ausdruck kann keine für alle Kohlenwasserstoffe gültige Form erhalten, jedoch sind graphische Darstellungen für bestimmte Gruppen möglich.

Es gilt z. B. für

$$\text{Paraffine } C_mH_{2m+2} = \frac{m-1}{14,28m + 6,76}$$

$$\text{Olefine } C_mH_{2m} = \frac{m-2}{14,28m + 2}$$

$$\text{Aromaten } C_mH_{2m-6} = \frac{m-5}{14,28m - 12,28}$$

Die so errechneten Kurven sind in Abb. 4 dargestellt. Die Formeln lassen bereits erkennen, daß Methan ( $CH_4$ ,  $m=1$ ) und Äthylen ( $C_2H_4$ ,  $m=2$ ) den Wert 0, also keine Volumenvergrößerung ergeben, und es ist zu sehen, daß ganz allgemein die kleinsten Moleküle einer jeden Reihe die geringste Volumenvermehrung ergeben. Je größer die Moleküle werden, desto mehr nähert sich ihr Gewichtsverhältnis  $[H/C]$  dem Wert  $2/12 = 0,167$ . Die Gleichungen lassen auch erkennen, daß bei sehr großen Molekülen die additiven Glieder zu vernachlässigen sind und die Gleichungen übereinstimmend die Form annehmen:

$$V = \frac{1}{14,28} = 0,0702 = 7,02 \%$$

Die Kurven laufen dementsprechend im Punkt  $[H/C] = 0,1667$  und  $V = 7,02 \%$  zusammen. Bei diesem Grenzfalle tritt auch das

Volumen des Kraftstoffes nicht mehr in Erscheinung, so daß dieser Punkt auf der im folgenden beschriebenen Kurve liegt.

Die Gleichung  $E_{2a}$  stellt die Verhältnisse bei idealer Vergasung des Kraftstoffes dar. Sind die unter  $E_{1b}$  genannten Bedingungen gegeben, so kann das Volumen des Kraftstoffes vernachlässigt werden und aus Gleichung  $E_{2a}$  wird dann

$$b) V = \frac{n}{19,04 \left(m + \frac{n}{4}\right)} \text{ Kraftstoffvolumen vernachlässigt.}$$

Für reinen Kohlenstoff ergibt sich in diesem Fall keine Volumenvermehrung, denn für jedes verbrauchte Mol  $O_2$  wird ein neues Mol  $CO_2$  gebildet. Für Wasserstoff ( $m = 0, n = 2$ ) errechnet sie sich zu 21 %.

Diese Gleichung kann durch Einsetzen von  $n = 12 m \left[\frac{H}{C}\right]$  übergeführt werden in

$$c) V = \frac{[H/C]}{1,59 + 4,76 [H/C]} \text{ Kraftstoffvolumen vernachlässigt.}$$

Diese für alle Kohlenwasserstoffe gültige Abhängigkeit ist ebenfalls in Abb. 4 dargestellt.

**E, Volumenvergrößerung bei Alkoholen:**

Aus  $E_{1d}$  erhält man unter Einsatz von  $s = 0, p = 1$

$$V = \frac{\frac{n}{4} + \frac{1}{2} - 1}{1 + 4,76 \left(m + \frac{n}{4} - \frac{1}{2}\right)}$$

Für einwertige Alkohole  $C_mH_{2m+2}O$  gilt  $n = 2m + 2$

$$a) V = \frac{m}{14,28m + 2} \text{ Kraftstoffvolumen berücksichtigt.}$$

Kann das Kraftstoffvolumen vernachlässigt werden, so beträgt die Volumenvergrößerung:

$$b) V = \frac{m + 2}{14,28m} \text{ Kraftstoffvolumen vernachlässigt.}$$

Die Kurven für die Alkohole sind gleichfalls in Abb. 4 eingetragen. Bemerkenswert ist, daß die Volumenvermehrung je nach der Anwendungsart bei den Alkoholen sehr viel stärker verschieden ist als bei den Kohlenwasserstoffen. Die an Motoren stets beobachtete Mehrleistung ist zum Teil auf diesen Umstand zurückzuführen, denn selbst bei Saughubeinspritzung wird der hohen Verdampfungswärme wegen stets ein gewisser Teil des Alkohols auch nach Schluß der Ventile sich in flüssigem Zustand befinden.

Unter den Alkoholen zeichnet sich der seiner hohen Verdampfungswärme wegen auffällige Methylalkohol dadurch aus, daß er die höchste Volumenvermehrung besitzt, die der des flüssigen Wasserstoffes gleichkommt.

**F Heizwert:**

Die Heizwerte sind der Rechnung nicht aus dem Gewichtsverhältnis H/C zugänglich. In Abb. 5 sind die Heizwerte der wesentlichsten Kohlenwasserstoffe dargestellt. Aus dem Verhalten der Olefine und der Acetylene geht hervor, daß die Art des Auf-

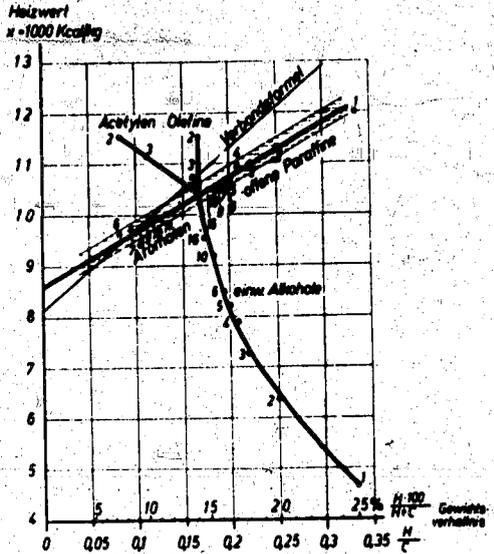


Abb. 5. Heizwerte (Zeichnungen des Verfassers)

baues, für die hier die mehrfachen Bindungen wesentlich sind, einen erheblichen Einfluß ausüben.

Läßt man diese Sonderfälle außer acht und betrachtet die üblichen Kraftstoffe, deren Heizwerte in das eingetragene Streuband fallen, so ist man versucht, eine Näherungsformel zur Berechnung aus C und H aufzustellen. Hierfür wird nach der „Verbandsformel“ vorgeschlagen, die Kohlenwasserstoffe als physikalische Gemische aus C ( $H_c = 8100 \text{ kcal/kg}$ ) und H ( $H_h = 29000 \text{ kcal/kg}$ ) aufzufassen. Die eingetragene Kurve zeigt, daß diese Formel nicht befriedigt und im Bereich üblicher Kraftstoffe einen um etwa 4 % zu hohen Wert angibt. Eine bessere Annäherung wird erzielt, wenn man willkürlich einsetzt:

Wasserstoff $H_h$	22 500 kcal/kg
Kohlenstoff $H_c$	8 600 kcal/kg

Damit ist jedoch nicht viel gewonnen, denn die möglichen Abweichungen sind so groß, daß man einfacher schätzt für:

Benzine	10 400 kcal/kg
Gosöle	10 200 kcal/kg
stark aromatische Benzine	10 000 kcal/kg
Aromaten	9 000—9 700 kcal/kg
Teeröle	9 000—9 400 kcal/kg

Der dabei mögliche Fehler beträgt 1 oder 2 %, fällt also kaum ins Gewicht. Für genauere Untersuchungen ist die experimentelle Bestimmung unerlässlich.

Die Heizwerte der Alkohole sind zur Vervollständigung ebenfalls in Abb. 5 eingetragen. Es ist bemerkenswert, daß sie in bezug auf den Heizwert erst bei einer sehr viel höheren C-Atomzahl den großen Paraffinen ähnlich werden, als dies in bezug auf den Luftbedarf, das Verbrennungswasser oder die Volumenvergrößerung der Fall ist. Während dort die einfache elementare Zusammensetzung bestimmend ist, entscheidet hier der den Heizwert vermindende Einfluß der Hydroxylgruppe OH. [68]