

TITLE PAGE

19. Anforderungen der Verbrennungsmotoren an die Treibstoffe und Wege zu ihrer Verwirklichung in Deutschland.

Requirements put to the fuels by the combustion engine and ways to their realization in Germany.

Frame Nos. 209 - 243

Anforderungen der Verbrennungsmotoren an die Treibstoffe und Wege zu ihrer Verwirklichung in Deutschland.

Die Durchführung des vom Führer im Jahre 1933 verkündeten Programmes für die Motorisierung des Verkehrs in Deutschland brachte nicht nur einen stets wachsenden Mehrbedarf an Treibstoffen mit sich, sondern führte auch zu einer erheblichen Steigerung der Anforderungen an dieselben. Dies ist am eindrucksvollsten auf dem Gebiet der Flugmotoren zu beobachten. Wie schnell die Entwicklung vor sich ging, zeigt die Tatsache, daß im Jahre 1920 das beste Fliegerbenzin nur ein Verdichtungsverhältnis von weniger als 5 : 1 ohne Überladung mit entsprechend geringer Leistung ermöglichte. Heute ist man dagegen in der Lage, mit Treibstoffen von der Oktanzahl 87 oder mehr Verdichtungsverhältnisse über 6 : 1 bei gleichzeitiger beträchtlicher Überladung anzuwenden; Hiermit ist eine erhebliche Steigerung der Leistung verbunden; diese ist ja u. a. direkt abhängig vom mittleren effektiven Druck im Zylinder, der durch Überladung und gleichzeitige Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses gesteigert werden kann.

I. Anforderungen an Treibstoffe.

a) Ottomotor.

Einer Leistungssteigerung bei Otto-Motoren sind durch die Klopffestigkeit der Kraftstoffe Grenzen gezogen. Klopfen der Motoren ist ein Anzeichen einer unregelmäßigen und anormalen

Verbrennung und muß wegen des Leistungsverlustes und der Schädigung der Maschine unter allen Umständen vermieden werden. Es tritt oberhalb eines bestimmten, von der Motorart und den Arbeitsbedingungen ^{abhängigen}, für die einzelnen Treibstoffe charakteristische Kompressionsverhältnisse auf. Die Klopfestigkeit wird durch die Oktenzahl bewertet; sie ist für die einzelnen Stoffe in verschiedenen Maße von der Motortemperatur abhängig und kann durch Zusätze, wie Bleitetraethyl, verbessert, durch andere verschlechtert werden. Dieser Einfluß von Bleitetraethyl auf das Klopfverhalten ist von der Natur des Treibstoffes und von seinem Raffinationsgrad abhängig; der letztere ist außerdem noch von Bedeutung für die Lagerbeständigkeit, für die Gum-Abscheidung und für die korrodierende Wirkung des Treibstoffes.

Diesen chemischen Anforderungen reiht sich als wichtigste physikalische Anforderung an die Motortreibstoffe ihr Siedeverhalten an. Die Siedekurve (Abhängigkeit der Destillatmenge von der Siedetemperatur) bildet einen wichtigen Maßstab für die Verdampfbarkeit des Benzins; hiervon hängt insbesondere das leichte Anspringen der Motoren bei kalter Maschine und die Anpassungsfähigkeit an Belastungswechsel ab, und schließlich ist sie auch für die Warmlaufperiode ausschlaggebend. Die Siedekurve hat im allgemeinen einen S-förmigen Verlauf mit allmählich und gleichmäßig ansteigendem Mittelteil. Treibstoffe mit einer steilen, unregelmäßigen oder gar unstetigen Siedekurve neigen zu unvollkommener Verbrennung (Abreißen der Verbrennung); abgesehen von einer Leistungsinderung ist eine schädliche Schmierölverdünnung die Folge. Bei Fliegerbenzin muß der Anteil an niedrig-

stehenden Bestandteilen größer sein als bei Autobenzin wegen der größeren Start- und Vorwärmungsschwierigkeit, jedoch muß der Dampfdruck niedriger liegen, damit nicht bei Flügen in großer Höhe Störungen in der Brennstoffzufuhr u. a. durch unerwünschte Verdampfung auftreten.

b) Dieselmotor.

Eine ähnlich schnelle Entwicklung wie bei den Otto-Motoren setzte auch bei den Dieselmotoren ein, nachdem es der deutschen Maschinenindustrie gelungen war, den Vorteil des besseren Wirkungsgrades des Dieselprinzips in kleineren, schnelllaufenden Motoren nutzbar zu machen. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ging so schnell vor sich, daß die deutsche Kraftstoffindustrie zunächst mit der Lieferung der notwendigen Kraftstoffmengen nicht nachkam; 1938 mußten noch etwa 90% des Bedarfs vom Ausland eingeführt werden.

Darum besteht auch noch keine völlige Klarheit über die an die Dieselkraftstoffe zu stellenden Anforderungen. Die Beziehungen zwischen Kraftstoff und Maschinenkonstruktion sind nicht so eng wie bei den Otto-Motoren. Bei letzteren hängt nicht nur die erreichbare spezifische Leistung, sondern auch die ganze Maschinenkonstruktion fast nur von der Oktanzahl des Brennstoffes ab. Außerdem ist das Verdichtungsverhältnis beim Otto-Motor noch so niedrig, daß die Erhöhung der Oktanzahl auch über O.Z. 100 hinaus noch eine Verbesserung des Wirkungsgrades mit sich bringt; beim Dieselmotor ist das zur Erreichung der Fortzündungstemperatur notwendige Verdichtungsverhältnis schon so hoch, daß

durch seine Steigerung keine nennenswerte Erhöhung des Wirkungsgrades mehr möglich ist und die Grenze der Entwicklung in dem maximalen Zylinderdruck liegt, der technisch noch zu beherrschen ist; die Abhängigkeit vom Brennstoff, insbesondere von dessen Zündwilligkeit, spielt dabei eine geringere Rolle.

Die wichtigsten Anforderungen, die auf Grund der in den letzten Jahren gesammelten Erfahrungen an Dieselkraftstoffe gestellt werden, betreffen: Zündverhalten, Verkokungsneigung, Viskosität für gute Gemischbildung, Fließvermögen in der Kälte, Lagerbeständigkeit und Mischbarkeit. Die Anforderungen sind also entsprechend der verschiedenen motorischen Arbeitsweise ganz andere, als sie an die Kraftstoffe für Otto-Motoren gestellt werden. Insbesondere im Klopfverhalten sind die Erscheinungen der Kraftstoffe bei beiden Motorengattungen vollkommen gegensätzlich; Beim Otto-Motor mit Fremdzündung durch die elektrische Zündkerse nimmt das Klopfen mit erhöhter Verdichtung und Belastung, sowie mit dem Heißfahren der Maschine zu, während beim Dieselmotor, wo die Verbrennung des Kraftstoffes durch Selbstzündung an der erhitzten Luft erfolgt, das Gegenteil der Fall ist.

Ausschlaggebend für das Klopfverhalten eines Dieselkraftstoffes ist seine Zündwilligkeit, die durch die Messung des Zündversugs nach dem Einspritzen bestimmt und nach Getzsaehler bewertet wird. Die erforderliche Zündwilligkeit richtet sich nach der Art der Dieselmotoren, sie wächst mit kleiner werdendem Kompressionsverhältnis, abnehmender Größe der Maschinen und

steigender Umdrehungszahl an. Für große, ortsfeste, langsam laufende Motoren genügen meist niedere Umdrehungszahlen unter 45, hochtourige Maschinen für Fahrzeug- und Flugdieselmotoren dagegen erfordern hohe Umdrehungszahlen, etwa 45 bis 70. Umdrehungszahl über 70 verbessert den Zündversug nur wenig.

Von großer Bedeutung ist neben der Zündwilligkeit die chemische Reinheit und Stabilität des Dieseldraftstoffes. Der Kraftstoff darf bei den hohen Temperaturen an den Einspritzorganen des Dieselmotors keine Harz- bzw. Asphaltstoffe oder Koks bilden, da sonst Störungen in der Kraftstoffverteilung auftreten.

II. Chemische Konstitution und motorisches Verhalten.

a) Allgemeine Vorstellungen über die Verbrennung.

Klopffestigkeit und Zündwilligkeit sind vom chemischen Aufbau der Kraftstoffe abhängig. Über diese Abhängigkeit gewinnt man durch gewisse Erscheinungen und Erfahrungen bei der Verbrennung im Motor Aufschluß. Auf Grund dessen wurden von zahlreichen Forschern neuerdings insbesondere von B. Lewis und G. v. Elbe und von W. Jost fruchtbare Vorstellungen über die Verbrennung und über das Klopfen entwickelt und angewendet:

Normalerweise schreitet die Flammenfront im komprimierten Brennstoff-Luft-Gemisch vom elektrischen Zündfunken aus kontinuierlich durch den Zylinder fort. Neben dieser Zündreaktion läuft unter allen Umständen im unverbrannten Gemisch eine spontane Oxydationsreaktion ab, die ganz unregelmäßig an irgend einer Stelle des komprimierten und heißen Verbrennungsgemisches beginnen kann. Führt diese Spontanreaktion eher als die Funkenzündung zur Selbstzündung, so hat man den Fall der "Frühselbstzündung", läuft sie sehr langsam ab, so tritt sie gar

nicht in Erscheinung; wenn aber im Verlauf des Verbrennungsvorganges die spontane Reaktion die Funkenflamme überholt, so entwickelt sich das typische Bild des Klopfens.

Hieraus ergibt sich, daß man das Klopfen auf zweierlei Weise zurückführen kann:

- 1) durch Beschleunigung der normalen Verbrennung, derart, daß die Zündflammenreaktion am Ende ist, bevor die Reaktionsgeschwindigkeit der Spontanreaktion im unverbrannten Gemisch einen kritischen Wert überstiegen hat,
- 2) durch Hemmung der Reaktion im unverbrannten Gemisch, z.B. durch geeignete Zusätze.

Um eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit in der angedeuteten Richtung vornehmen zu können, muß man etwas über die Reaktion selbst wissen. Dahin zielende Untersuchungen haben gezeigt, daß der zum Klopfen führende Selbstzündungsprozess keine Wärmeexplosion ist, bei der durch den Anstieg der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit ins Ungemessene steigt, sondern eine Kettenexplosion.

Bei der Kettenexplosion schließen sich an einen einleitenden Schritt, bei dem aktive, kettentragende Teilchen gebildet werden (Radikale, angeregte Moleküle), Folgereaktionen an, bei denen aktive Teilchen verbraucht und wieder gebildet werden, und Kettenverzweigungen, wobei gleichzeitig mehrere Kettenträger gebildet werden. Eine Kette kann 10^6 Glieder haben und jede kann sich verzweigen, wodurch die Reaktionsmöglichkeiten und Reaktionsgeschwindigkeiten explosionsartig ins Ungemessene steigen; gerade

dies kennzeichnet eine Kettenexplosion. Eine Kette hört durch irgendeinen Kettenabbruch-Mechanismus auf.

Ketteneinleitungs-, Kettenfortpflanzungs- und Kettenabbruch-Reaktionen beherrschen die Explosion im Verbrennungsmotor. Nach diesen Vorstellungen kann man dem Klopfen dadurch entgegenwirken, daß man 1) die Ketteneinleitung unterdrückt, 2) die Kettenfortpflanzung erschwert und 3) den Kettenabbruch fördert.

Es ist klar, daß durch Wegfangen von Kettengliedern im Anfangstadium der Reaktion eine große Anzahl von Folgereaktionen unterbunden werden kann.

Unter diesen allgemeinen Gesichtspunkten und Vorstellungen lassen sich gewisse Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Klopfverhalten bzw. Zündwilligkeit heute in großen Zügen verstehen und weiterverfolgen.

b) Benzin.

Das Klopfverhalten kann nach den Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der Verbrennung auf ganz verschiedene Weise zustandekommen. In einem Grenzfall werden wenige Ketten eingeleitet, die Abbruchwahrscheinlichkeit ist dagegen normal (Gruppe 1), im zweiten Grenzfall wird zwar eine große Zahl von Ketten eingeleitet, die Abbruchwahrscheinlichkeit der Ketten ist aber ebenfalls sehr groß (Gruppe 2). Dazwischen gibt es Übergänge, die außerdem noch durch besondere Faktoren, die die Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung beeinflussen, modifiziert werden können.

Co H₂
 H₂
 H₂

Die Beobachtung spricht dafür, daß sich Paraffine und Naphthene in ihrem Verhalten in die erste Gruppe einordnen lassen, Olefine und in geringerem Maße Aromaten fallen unter die zweite Gruppe.

Als Centren für die Einleitung von Reaktionsketten wird man in erster Linie primäre Produkte des thermischen Zerfalls von Peroxyde (und des oxydativen Abbaus) Kohlenwasserstoffen (z.B. Radikale) anzunehmen haben. Zerfallsmöglichkeit und Klopfneigung werden daher unter sonst gleichen Bedingungen parallel laufen. Zum Beispiel nimmt in einer homogenen Reihe von Paraffinen mit steigender Länge der Paraffinkette also mit steigendem Siedepunkt, gleichzeitig mit der Zerfalleneigung auch die Klopfneigung zu.

Vergleicht man dagegen geradkettige Paraffine mit verzweigten, so findet man unter gleichen Bedingungen trotz wenig verschiedener Zerfalleneigung ganz verschiedene Klopfestigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von Paraffinen mit steigender Verzweigung abnimmt. Der normale oxydative Abbau einer Paraffinkette geht offenbar entlang einer Kette nur bis zu einem Verzweigungspunkt des Paraffinmoleküls, wo er, vermutlich unter intramolekularer Bildung von Ketonen, abbricht. Damit steht in Einklang, daß Ketone, insbesondere solche mit verzweigten Ketten (Mesityloxyd) hohe Oktanzahlen besitzen.

Bei den Olefinen und Aromaten ist für die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar hauptsächlich die Kettenabbruchwahrscheinlichkeit ausschlaggebend; nur so ist es zu verstehen,

daß die reaktionsfähigen Olefine im unverbrannten Gemisch langsamer oxydieren, also klopfester sind als die Normal-Paraffine, obgleich unter sonst gleichen Bedingungen mehr Ketten eingeleitet werden. Die Klopfestigkeit der Aromaten wird zudem noch dadurch erhöht, daß die höhere Temperatur der Zündflamme den für die Klopfestigkeit wesentlichen raschen Ablauf der Zündflammenfront begünstigt.

Im Bild 1 ist das geschilderte Klopfverhalten der verschiedenen Kohlenwasserstoff-Klassen, ausgedrückt in Oktanzahlen, dargestellt. Es handelt sich um 20-prozentige Mischungen mit einem Grundbenzin. Man sieht daraus, daß in dem Siedebereich über 100°C nur die Aromaten und Isoparaffine sehr gute Klopfestigkeiten zeigen, während die Naphthene, die Ungesättigten und die n-Paraffine nur unter 100°C gutes Klopfverhalten zeigen und mit steigendem Siedepunkt sehr schnell an Klopfestigkeit verlieren.

Daraus folgt für die Erreichung einer hohen Oktanzahl des Grundbensins:

- a) Der Anteil an geradkettigen Paraffinen muß möglichst niedrig gehalten werden,
- b) Das gleiche gilt für hochsiedende Naphthene und hochsiedende Ungesättigte,
- c) Weitgehende Verwendung von Aromaten,
- d) Weitgehende Verwendung von verzweigten Paraffinen.

Die Gruppe 2) (Olefine und Aromaten) zeichnet sich durch eine große Temperatursensibilität der Oktanzahl aus;

dies ist offenbar auf eine starke Temperaturabhängigkeit des Kettenabbruch-Mechanismus zurückzuführen. Mit steigender Temperatur nimmt der Klopfwert ab. Dies ist von Wichtigkeit für das Klopfverhalten in Hochleistungsmotoren, wo man mit Steigerung der Leistung zu immer höheren Zylinderkammertemperaturen kommt. Bild 2 gibt über die Temperaturabhängigkeit des Klopfverhaltens von Kohlenwasserstoffen Aufschluß.

Die Herstellung von Benzinen, die auch bei hoher Temperatur noch möglichst gute Klopfestigkeit aufweisen, richtet sich demnach nach folgenden Gesichtspunkten:

- a) Die größte Temperaturbeständigkeit ihrer Klopfestigkeit haben bei hoher Grundtaktanzahl die Isoparaffine.
- b) Aromaten haben auch bei hohen Temperaturen trotz des starken Abfalles mit steigender Temperatur noch überlegene Klopfestigkeit; den niedrigsten Temperaturabfall haben die Aromaten im Siedebereich von etwa 160°C.

Auf Grund dieser Vorstellungen läßt sich auch die Wirkung von Zinkzinn, insbesondere die Bleigempfindlichkeit, verstehen, das heißt, die Möglichkeit, durch Zusatz von Bleitetraäthyl die Klopfestigkeit zu steigern.

Von der Wirkung von Bleitetraäthyl und von Metallcar-
bonyl, macht man sich folgende Vorstellungen: Bei den hohen Temperaturen der ~~Verbrennung~~ wird die Schwermetallverbindung zersetzt und zu Metalloxid verbrannt. Der im Verbrennungsgemisch fein verteilte ^{Zersetzungsprodukte} Metalloxydstaub wirkt im reaktionskinetischen Sinne als "Wand"; an solchen Wänden werden Reaktionsketten abgebrochen und damit die für das Klopfen verantwortlichen Selbstzündungsreaktionen unterdrückt.

Nun ist es verständlich, daß sich diese Eigenschaft von Bleitetraäthyl und von Metallcarbenylen vor allem auf die Stoffe der Gruppe 1, also auf Paraffine und Naphthene, auswirkt, wo von vornherein die Kettensahl klein, aber die Kettenabbruchswahrscheinlichkeit nicht groß ist; hier hat man die Möglichkeit, durch Bleitetraäthyl die Abbruchwahrscheinlichkeit und damit den Klopfwert stark zu erhöhen. Die Bleiempfindlichkeit für die Gruppe 1 ist daher groß, während, wie schon früher ausgeführt, die Temperaturempfindlichkeit gering ist.

Andererseits können die Stoffe der Gruppe 2, also Olefine und Aromaten, bei welchen zwar viele Ketten eingeleitet, aber auch von vornherein die Abbruchwahrscheinlichkeit groß ist, durch die massenhafte kettenabbrechende Wirkung von zugegebenem Bleitetraäthyl in ihrem Klopfwert nur unwesentlich verbessert werden. Die Bleiempfindlichkeit der Gruppe 2 ist daher gering, ja es ist sogar schon eine negative Bleiwirkung auf Olefine beobachtet worden. Diese ist auf eine mäßige ketteneinleitende Wirkung von Bleitetraäthyl zurückzuführen, die dadurch hervorgerufen wird, daß Bleitetraäthyl bei der thermischen Zersetzung Primär-Radikale bilden kann, die bekanntlich Ketten einleiten; diese negative Bleiwirkung wird im allgemeinen durch ihre starke kettenabbrechende Wirkung verdeckt.

Derartige ketteneinleitende Radikale bilden sich insbesondere bei der thermischen Zersetzung von Nitraten (Amylnitrat, Äthylnitrat) und Peroxyden. In der Tat beobachtet man auch bei Zugabe solcher Stoffe zu Benzin eine Erniedrigung der Oktanzahl.

Die Raffinierung von Treibstoffen hat auf die Bleiempfindlichkeit einen merklichen Einfluß; einerseits wird durch Herausnahme von Olefinen die Oktanzahl verringert, aber ^{wird durch} andererseits die Entfernung von Schwefel die Bleiempfindlichkeit erhöht, da Schwefel die Gegenklopfwirkung von Bleitetraäthyl hemmt.

In Bild 3 und 4 wird gezeigt, wie der Zusatz von Isoktan bzw. Isodekan zu einem Grundbenzin die Bleiempfindlichkeit und die Temperaturabhängigkeit beeinflusst. In Bild 5 wird der Einfluß des Refinationsgrades dargestellt.

Nach unseren Vorstellungen ist zu erwarten, daß der Zusatz eines klopffesten Stoffes zu einem weniger klopffesten nicht nur als Verdünnung dient, sondern den Reaktionsablauf beeinflusst. Stoffe der Gruppe 2, bei denen ja von vornherein die Kettenabbruchwahrscheinlichkeit groß ist, werden kettenabbruchend wirken und eine hohe Mischoktanzahl haben, die über 100 liegt; andererseits haben sie ja geringe Bleiempfindlichkeit. Extrem hohe Bleiempfindlichkeit und hohe Mischoktanzahl schließen sich demnach aus.

g) Dieselöl.

Die obigen Ausführungen lassen weiterhin ganz allgemein erkennen, daß die Oktanzahl und Cetanzahl und damit die Qualität der Otto- und Diesel-Treibstoffe in entgegengesetztem Sinne von der chemischen Konstitution abhängen müssen. Denn die Cetanzahl ist ja umso höher, je früher die Selbstzündung eintritt, während für eine hohe Oktanzahl und damit für ein gutes Klopf-

verhalten im Otto-Motor eine möglichst weitgehende Unterdrückung der Selbstzündung wesentlich ist.

Mit steigendem Wasserstoffgehalt werden daher die Kraftstoffe im allgemeinen zündwilliger, wobei kettenförmig gebaute Moleküle bessere Zündeigenschaften haben als ringförmig oder verzweigt angeordnete Moleküle. Bild 6 zeigt die Beziehung zwischen Cetanzahl und Wasserstoffgehalt von Dieseldieselkraftstoffen. Die für einige ringförmige und verzweigte Kohlenwasserstoffe eingetragenen Werte zeigen den besprochenen Einfluß des chemischen Aufbaues der Moleküle. Bei zusammengeballten ringförmigen Aromaten und bei verzweigten Kohlenwasserstoffen bringt auch starke Erhöhung des Wasserstoffgehaltes keine nennenswerte Verbesserung der Zündwilligkeit. Aromaten mit lockerer Ringanordnung haben auch bei niederen Wasserstoffgehalt bessere Cetanzahl als solche von zusammengeballter Struktur. Doppelbindungen verschlechtern die Zündwilligkeit. Bild 7 zeigt den Einfluß der Siedekurve auf das Zündverhalten. Grundsätzlich gilt, daß die Cetanzahl nach den obigen Vorstellungen mit steigender Siedekurve zunimmt. Bei *der Siedekurve unter 300° fällt die Cetanzahl wieder ab* einer mittleren Siedekennzahl von etwa 300°C wird jedoch ein Maximum durchschritten; höhere Anteile zeigen wahrscheinlich zu geringe Dampfbildung und hemmen dadurch die Reaktion des Zündvorganges.

Bild 8 zeigt den zu erwartenden, oben besprochenen Einfluß von Amylnitrat als Zündhilfe auf die Cetanzahl bei Dieseldiesel mit schlechter Zündwilligkeit. Man ersieht daraus, daß ziemlich große Zusätze nötig sind, um die Cetanzahl wesentlich zu erhöhen. Da solche Zusätze einmal den Flammpunkt der Dieseldiesel stark er-

niedrigen und außerdem keine Besserung des Anspringens der Motoren in der Kälte bringen, haben sie sich in der Praxis nicht einführen können.

III. Wege zur Beschaffung geeigneter Treibstoffe.

Für die Gewinnung von Isoparaffinen und Aromaten stehen uns für die Verarbeitung der Rohstoffe und Zwischenprodukte verschiedene chemische und physikalische Verfahren zur Verfügung. Die wichtigsten sind: Destillation, Extraktion, thermische Umsetzung ohne und mit Katalysatoren (Kracken), Umsetzungen in Gegenwart von Wasserstoff mit Katalysatoren (katalytische Druckhydrierung), Polymerisation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Synthese aus technischen Gasen (Wassergas), chemische Raffination; sie werden für sich allein oder kombiniert miteinander angewendet.

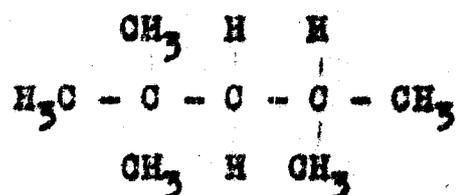
a) Paraffine mit Kettenverzweigungen.

Für die Gewinnung von Isopentan, das bei etwa 30°C siedet und eine Oktanzahl von über 90 bei guter Bleisapfindlichkeit hat, werden geeignete Benzine, insbesondere Erdgasbenzine oder künstliche Benzine, die z.B. durch Druckhydrierung erzeugt sind, fraktioniert destilliert. Isopentan, das Flugbenzinen zur Erhöhung von Klopfwert und Flüchtigkeit in einer Menge von meist unter 15 % zugesetzt wird, ist das einzige flüssige Isoparaffin, das in technischem Maßstab aus schon vorhandenen Stoffen in reinem Zustand gewonnen wird.

Nach einer amerikanischen Schätzung besteht die Möglichkeit, auf diese Weise etwa 450 000 t Isopentan aus dem Erdgasbenzin der Vereinigten Staaten abzutrennen.

Für die Gewinnung von Isooktan konnte dieser einfache Weg der Abtrennung durch Destillation bisher nicht beschrieben werden.

Isooktan



wird technisch durch Polymerisation von Isobutylen zu Diisobutylen und Anhydrierung des letzteren zu Isooktan erzeugt. Isobutylen selbst ist in großen Mengen in Raffinerieabgasen enthalten, es läßt sich auch aus Isobutan durch Dehydrierung gewinnen. Isobutan ist ebenfalls ein Bestandteil der Raffinerieabgase und auch in den Abgasen der Anlagen zur Druckhydrierung enthalten. Eine weitere Quelle für Isobutylen ist bekanntlich auch der Isobutylalkohol, der als Nebenprodukt der Methanolsynthese gewinnbar ist.

Neben reinem 2-2-4-Isooktan werden isomere verzweigte Oktane mit einer Oktanzahl von etwa 95 durch Mischpolymerisation von Isobutylen mit Butylen und Hydrierung der Dimeren erhalten und derart die Rohstoffbeschaffung erleichtert.

Die technische Bedeutung des Isooktans geht daraus hervor, daß allein in Amerika 8 Isooktananlagen mit einer Kapazität von etwa 150 000 t pro Jahr gebaut sind. Der Verbrauch an L-Benzin mit Oktanzahl 100 beträgt nach amerikanischer Schätzung allein bei den Militärfliegern der USA 1938/39 etwa 110 000 t. Derartige Benzine enthalten etwa 50% eines Destillationsbenzins, der Rest ist Isooktan und evtl. Isopentan, außerdem enthalten sie Bleitetraäthyl.

Auch für die Langstreckenflüge der zivilen Luftfahrt haben derartige Benzine eine stets zunehmende Bedeutung ¹⁾. Nach amerikanischen Schätzungen könnten in U.S.A. 400 000 bis 1 200 000 t Isooktane mit Oktanzahl 95 bis 100 aus vorhandenen Rohstoffen gewonnen werden.

Neuerdings gelingt auch die direkte Gewinnung von Iso-
paraffinen durch Alkylierung von Paraffinen (z. B. Isobutan)
mit Olefinen (Propylen, Butylen) mit konzentrierter Schwefelsäure
als Katalysator. Das so erhaltene Isoheptan und Isooktan haben
die Oktanzahl 90 bis 100.

Auch die Reaktion der direkten Isomerisierung von
Normal-Paraffinen ist durchgeführt worden. Sie verläuft langsam

- 18 -

1) Dies geht aus der folgenden einfachen Rechnung hervor: Ein
1000 PS-Flugzeug habe eine Geschwindigkeit von 300 km je Stunde
und eine Flugstrecke von 4 500 km zu bewältigen, für die es also
15 Stunden benötigt. Bei einem spezifischen Verbrauch von 220
g/PSH ist also ein Treibstoffvorrat ohne Reserve von $1000 \cdot 15 =$
 3500 kg nötig. Durch Erhöhung der Klopfestigkeit von 87 auf 100
und damit des Kompressionsverhältnisses sinke der spezifische
Verbrauch um 12 % auf 193 g/PSH, für obige Strecke sind somit
nur $1000 \cdot 0,193 \cdot 15 = 2900$ kg Treibstoff nötig. Die Nutzlast
erhöht sich demnach um 400 kg. Setzt man ein, daß dadurch
20 000 Briefe von je 20 g mit RM 0,10 Flugporto befördert werden,
so heißt dies, daß man für 2 900 kg Treibstoff Oktanzahl 100
RM 2 000.-- oder etwa RM 0,70 je kg mehr bezahlen kann.

und führt zu einem Gleichgewicht vieler Isomeren, sodaß die Abtrennung der technisch wichtigen Stoffe hoher Oktanzahl schwierig wird.

b) Isoparaffinreiche Benzine.

Neben der Herstellung von Isopentan oder Isooktan, also chemischen Individuen, ist es von großer Bedeutung, direkt Benzine mit hohem Isoparaffingehalt und hoher Klopfestigkeit zu gewinnen. Hier muss vor allem das Verfahren der katalytischen Druckhydrierung, das ja für Deutschland besonders wichtig ist, hervorgehoben werden. Durch spaltende Hydrierung geeigneter Mittelöle in Gasphase mit Katalysatoren bei Temperaturen in der Größenordnung von 400°C erhält man Benzine von bestem Raffinationsgrad, die ihre hohe Oktanzahl und gute Bleisempfindlichkeit einem hohen Gehalt an Isoparaffinen verdanken. Die Oktanzahl ist umso höher, je aromatenreicher das ursprüngliche Mittelöl ist, sodaß man aus bitumenarmen Kohlen, insbesondere Steinkohle, oder paraffinarmen Erdölen oder Crackrückständen, sehr klopfeste Benzine hoher Bleisempfindlichkeit bei geringem Aromatengehalt erhält. Derartige Benzine, deren Eigenschaften die folgende Tabelle aufweist, haben einen Isoparaffin-Gehalt von 30% und mehr.

Hydrierbenzine aus Flugmotoren aus Erdölmittelölen.

Hydrierbenzin aus :	Gemischbasischem Erdölmittelöl	Asphaltbasischem Erdölmittelöl
Spezifisches Gewicht	0,718	0,725
% bis 100°	57	72
Endpunkt °C	145	155
Dampfdruck nach Reid 38°	0,48	0,49
Oktanzahl (Motor-Methode)	72	77
" Motormethode + 0,09 Vol.-% Bleitetra- äthyl	90	91,5
" Motormethode + 0,27 Vol.-% Bleitetra- äthyl	98	100

Auch durch katalytische Krackung kann man sehr klopf-
feste Benzine erzeugen, die jedoch auch noch ungesättigte Anteile
enthalten und deren Eignung als Flugmotorenbenzine wohl noch
nicht in jeder Hinsicht völlig nachgewiesen ist. Überdies sei
darauf hingewiesen, daß das katalytische Cracken nur eine teil-
weise Umwandlung von Gasölen in Flugbenzine erlaubt. Die Ausbeu-
te an Benzin mit Flugbenzin-Siedekurve beträgt etwa 20% auf
Gasöl bezogen; neben etwa 10% Gas und Koks fallen etwa 70% an
Wasserstoff verarbeitetes Gasöl an. Demgegenüber wird nach dem Ver-
fahren der katalytischen Druckhydrierung eine völlige Umwandlung
des Gasöls in Benzin neben wenig Gas erzielt, und wasserstoff-
arme Mittelöle, wie sie z. B. beim Cracken erhalten werden, und
sich dort nicht mehr umsetzen lassen, geben mit hoher Ausbeute
gute Benzine.

g) Treibstoffe aus Wassergas

Die Durcharbeitung des Gebietes der Wassergasumsetzung bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck hat es ermöglicht, die verschiedenartigen Produkte zu erhalten. Die Umsetzung bei gewöhnlichem Druck, die von Fischer und Tropsch zum Erfolg geführt wurde, ergibt mit aktivierten Kobalt-Kieselgur-Katalysatoren und Temperaturen von etwa 200°C fast reine Kohlenwasserstoffe einer großen Molekulargewichts-Skala von Gas über Benzin und Gasöl zum hochschmelzenden Paraffin. Diese sind rein aliphatisch und enthalten in ihren unteren Gliedern etwa 50% Olefine, während die oberen Glieder fast reine Paraffine sind. Der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen ist sehr gering und bleibt dies auch, wenn man zu Drucken von der Größenordnung von 10 Atm. übergeht. Entsprechend ihrer Zusammensetzung sind die derart erhaltenen Bensine nicht klopfest. Durch Cracken der höheren Fraktionen kann die Oktanzahl verbessert werden, sodaß man gute Automotoren-Treibstoffe erhält.

Arbeitet man bei Drucken von etwa 20 Atm. und wendet höhere Temperaturen von etwa 300° und andere Katalysatoren an, so erhält man überwiegend Kohlenwasserstoffe, die jedoch schon einen deutlichen Gehalt von Alkohol, Ketonen und dergleichen haben und deren Bensinfraktionen bedeutend klopfester sind, als die bei niedrigem Druck erhaltenen. Einen Vergleich der Klopfwerte der Fraktionen dieser Bensine mit Druckhydrierungs- und Erdölbenzinen enthält Abbildung 9.

Bei noch höherem Druck, etwa 200 Atm., erhält man

z. B. mit Zn-Zn-Katalysatoren Alkohole; insbesondere ist es auf diesem Wege möglich, reines Methanol herzustellen. Die Methanolsynthese war die erste großtechnisch durchgeführte Synthese flüssiger Produkte aus Wassergas.

Sauerstoffhaltige Treibstoffe bzw. Treibstoffzusätze hoher Klopfestigkeit, von denen außer den Alkoholen als Beispiele Isopropyläther, ^{und} Isoketon genannt seien, haben für das Flugwesen eine gewisse Bedeutung. ⁽¹⁴⁾ lassen sich aus Abgasen von Raffinerien, Synthese- oder Hydrieranlagen herstellen. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Stoffe wird trotz hoher Oktanzahl von über 100 durch den niedrigeren Heizwert je kg beeinträchtigt, der zum Beispiel bei Isopropyläther 9400 WE/kg gegenüber 11 370 WE/kg beim Isoketon beträgt.

d) Aromaten.

Die Aromaten, die andere Gruppe klopfester Treibstoffe, werden bisher fast nur aus der Kohle gewonnen; sie fallen bekanntlich bei der Verkokung von Steinkohle als Nebenprodukt an. Als klopfester Treibstoff brauchbar sind nach entsprechender Raffination im wesentlichen die Ring-Aromaten, wobei aber das Benzol selbst infolge seines bei +6°C liegenden Schmelzpunktes als Flugbenzinanteil in hoher Konzentration nicht verwendbar ist.

Das bei der Verkokung von Steinkohle anfallende Rohbenzol, das aus Benzol und seinen Homologen besteht, muß vor der Verwendung als Treibstoff raffiniert, d. h. von Harzbildnern und Schwefelverbindungen, befreit werden. Diese Raffination

wird mit Schwefeladure durchgeführt und hat merkliche Substanzverluste zur Folge. Diese steigen bei den höheren Fraktionen z.B. von 120 bis 160°C stark an, sodaß das über etwa 160° siedende Schwerbenzol sich kaum mehr raffinieren läßt. Derartige Substanzverluste können praktisch ohne Klopfwerteinbuße durch katalytische Druckraffination mit Wasserstoff bei etwa 350° C und Drucken von 50 bis 200 Atm. vermieden werden. So läßt sich auch Schwerbenzol raffinieren und als klopfestes Sicherheitsbenzin mit den folgenden Eigenschaften verwenden:

Spezifisches Gewicht	0,910
Siedekurve: bis 180°C	28 %
" 200°C	88 %
Endpunkt	220°C
H ₂ SO ₄ - Test	2
Jodzahl	4
Gum./100 ccm	3 mg
Schwefel	0,013 %
Flammpunkt	40°C
Oktanzahl (Delco)	97

e) Aromatenreiche Benzine.

Benzol und Homologe sind im Kokersiteer in so hoher Konzentration vorhanden, daß man durch einfache Fraktionierung und Raffination die chemischen Individuen, wie Benzol, Toluol usw., in reiner Form isolieren kann. Andere Rohstoffe, wie Benzine aus Erdölen, z. B. von Borneo und Sumatra, manche Krackbenzine und entsprechend hergestellte Druckhydrierungsbenzine enthalten zwar auch Aromaten, aber ihre Abtrennung durch Destillation allein wird bisher technisch nicht angewendet,

obwohl eine derartige Feindestillation in besonders wirksamen Kolonnen mit größeren, etwa vierfachen, Rückfluß schon durchgeführt wurde. Für die Abtrennung in reinem Zustand erscheint die Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln, es sei zum Beispiel das SO_2 genannt, einfacher. Die extrahierten Aromaten werden dann, wie beim Rohbenzol des Kokereiteeres, durch fraktionierte Destillation in Benzol, Toluol, Xylole usw. zerlegt.

Ebenso wie durch Erhitzung der Kohle auf hohe Temperaturen Aromaten entstehen, bilden sie sich auch bei der Pyrolyse von Ölen und Kohlenwasserstoffgasen. Bei einer derartigen Umsetzung von Ölen ist die Ausbeute an Aromaten ziemlich gering, sodaß gewöhnlich derartige Verfahren wirtschaftlich nicht in Frage kommen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung billiger gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Die Umsetzung von Propan und Butan ist verhältnismäßig einfach; sie wird bei erhöhtem Druck und hoher Temperatur durchgeführt und liefert Benzine mit einem hohen Gehalt an Aromaten und Olefinen. Die Umsetzung von Methan erfolgt dagegen bei sehr hoher Temperatur und gewöhnlichem Druck, wurde jedoch bisher nur im Laboratoriumsmaßstab ausgeführt.

Auch auf dem Gebiete der Aromatenherstellung gewinnt die Katalyse auf verschiedenen Wegen Bedeutung. So haben die beim katalytischen Cracken von Gasölen mit Silikat-Katalysatoren erhaltenen Benzine Gehalte an Aromaten von etwa 30%. Es ist andererseits gelungen, mit Tonerde-chromhaltigen Katalysatoren

reine Aliphaten in Aromaten, also z. B. Heptan in Toluol, mit guter Ausbeute überszuführen.

Leichter ist es naturgemäß, Naphthene zu Aromaten zu dehydrieren, wobei keine Änderung des Kohlenstoffgerüsts erfolgt. Diese Reaktion der reinen Wasserstoffabspaltung kann in Gegenwart von Wasserstoff mit schwefelbesten Katalysatoren, die z. B. Wolframsulfid enthalten und große Lebensdauer haben, unter erhöhtem Druck, z. B. bei 50 Atm., durchgeführt werden.

Hohe Aromatenausbeuten aus Kohle und auch aus wasserstoffarmen Ölen liefert eine besondere Arbeitsweise des Verfahrens der katalytischen Druckhydrierung. Zu diesem Zweck werden Mittelöle unter Wasserstoffdruck von etwa 200 Atm. über Katalysatoren bei Temperaturen der Größenordnung von 500° geleitet. Diese "Aromatisierung" liefert aus wasserstoffarmen Mittelölen, wie sie z. B. aus Kokereiteer stammen, oder durch Sumpffasehydrierung von Kohle oder Crackrückständen erhalten werden, Benzine mit 50% und mehr Aromaten. Zum Unterschied von anderen ^(vgl. Abb. 9) ~~Benzinen~~ nimmt bei diesen Aromatisierungsbenzinen die Klopfestigkeit der oberen Fraktionen nicht ab, ja sie wird in manchen Fällen sogar größer.

Wie groß die Ausbeute ist, zeigt folgende Abbildung, 10 in der die aus 1000 kg Steinkohle durch Verkokung, gewöhnliche Hydrierung und aromatisierende Hydrierung gewinnbare Menge an niedrigsiedenden Aromaten aufgetragen ist. Während man durch Verkokung nur etwa 1 % niedrigsiedende Aromaten, bezogen auf Kohle, erhält, ist diese Zahl bei der normalen Kohlehydrierung

etwa 4 %, um bei der Aromatisierung auf etwa 25 % anzuheben.
Diese Zahl kann durch Dehydrierung der im Benzol enthaltenen
Naphthene noch auf etwa 35 % erhöht werden.

Abbildung ist unzu-
reichend, soll nur
qualitativ zeigen,
was beabsichtigt
ist.

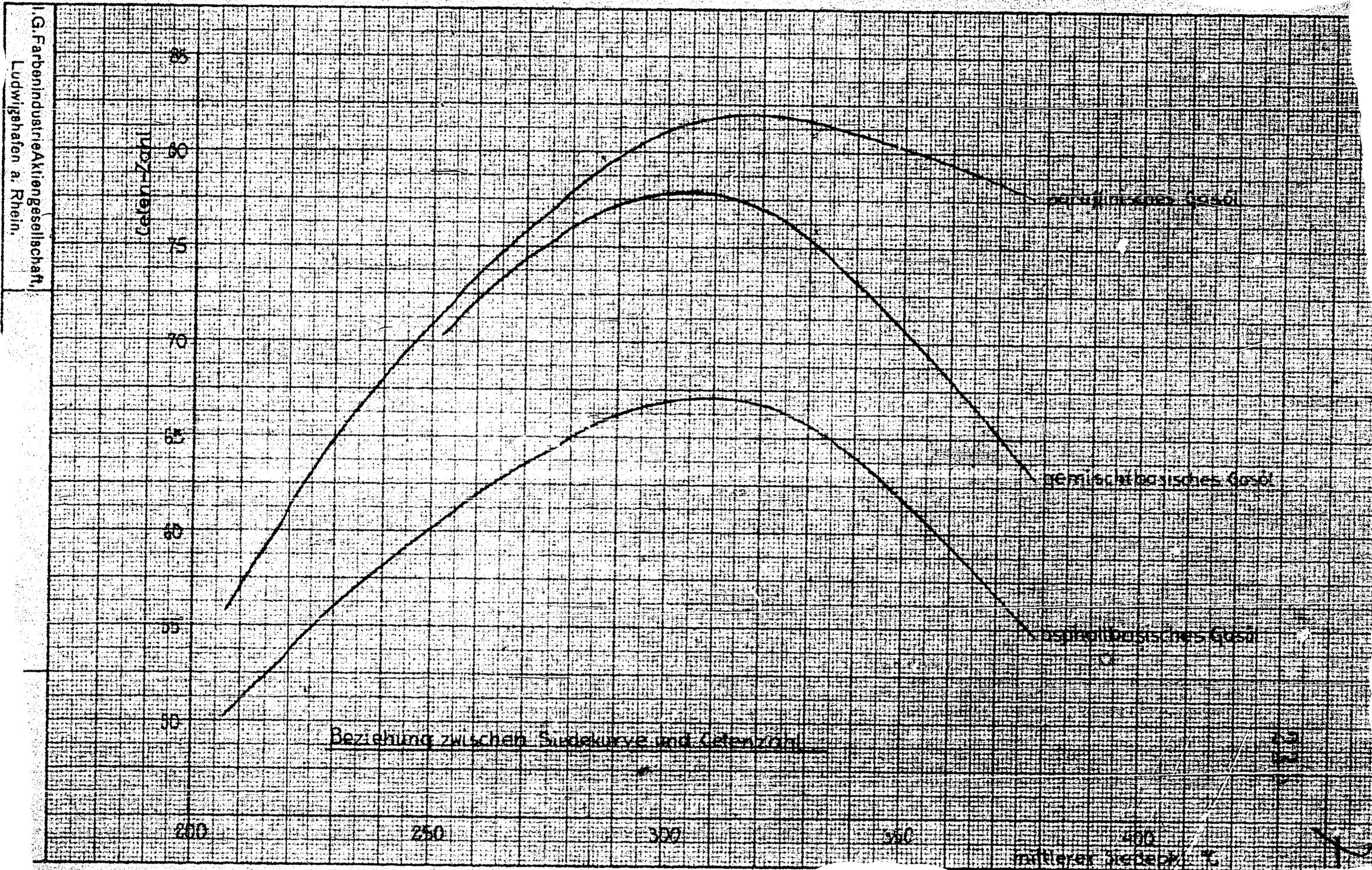
Durch diese sehr weit getriebene Lenkung der Hydrierungsreaktion
ist es möglich, Aromaten herzustellen, ohne daß, wie bei der
Verkokung, ein vielfaches an anderen Produkten entsteht. Die
Aromaten dieser Benzine werden z. B. durch Extraktion und
Fraktionierung in reiner Form gewonnen, diese Benzine sind aber
für sich ein wertvoller, klopfester Treibstoff für Motoren
jeder Art. Die niedrigsiedenden Anteile sind ein hervorragendes
Flugbenzin, die hochsiedenden ein guter Sicherheitstreibstoff,
wie z. B. folgende Tabelle zeigt:

	<u>Leichtbenzin</u>	<u>Sicherheitsbenzin</u>
Spezifisches Gewicht	0,798	0,874
Siedebeginn °C	48	157
% bis 100°	46	0
% " 180°	-	53
Endpunkt °C	151°/98%	209°/99%
% Aromaten	41	66
Oktanahlen:		
Research-Methode	89,5	93
Motor-Methode	77,5	79
" + 0,09 % Pb	87,5	85

Zügen Schluss.

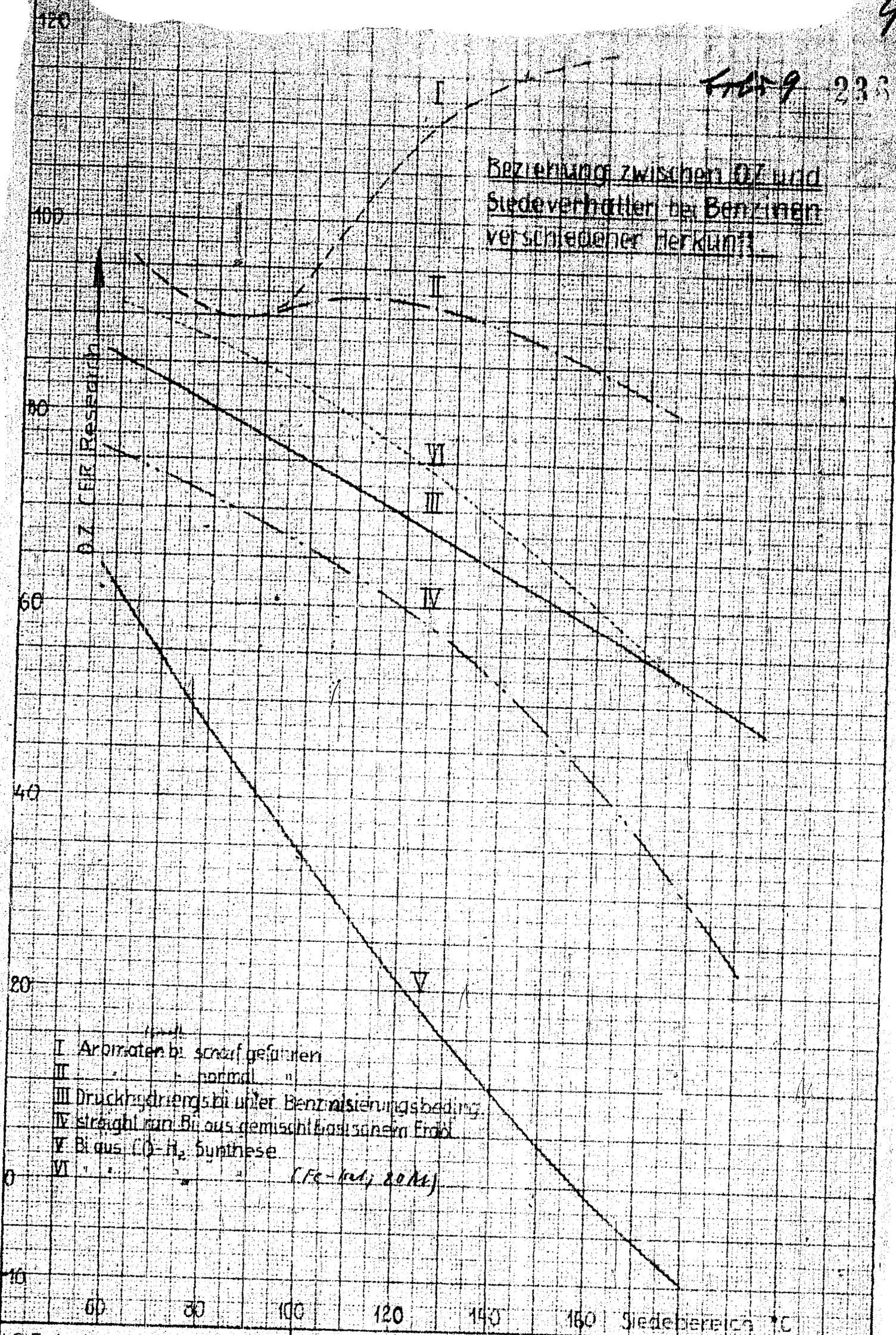
In großen Zügen wurde versucht, aufzuzeigen, welche Anforderungen heute an Treibstoffe für Verbrennungskraftmaschinen gestellt werden, und wie es der deutschen Forschung und Industrie gelungen ist, geeignete Treibstoffe durch Verarbeitung unserer reichen Kohlenvorräte zur Verfügung zu stellen, trotzdem unser Vaterland arm an Erdöl ist.

Bild 20



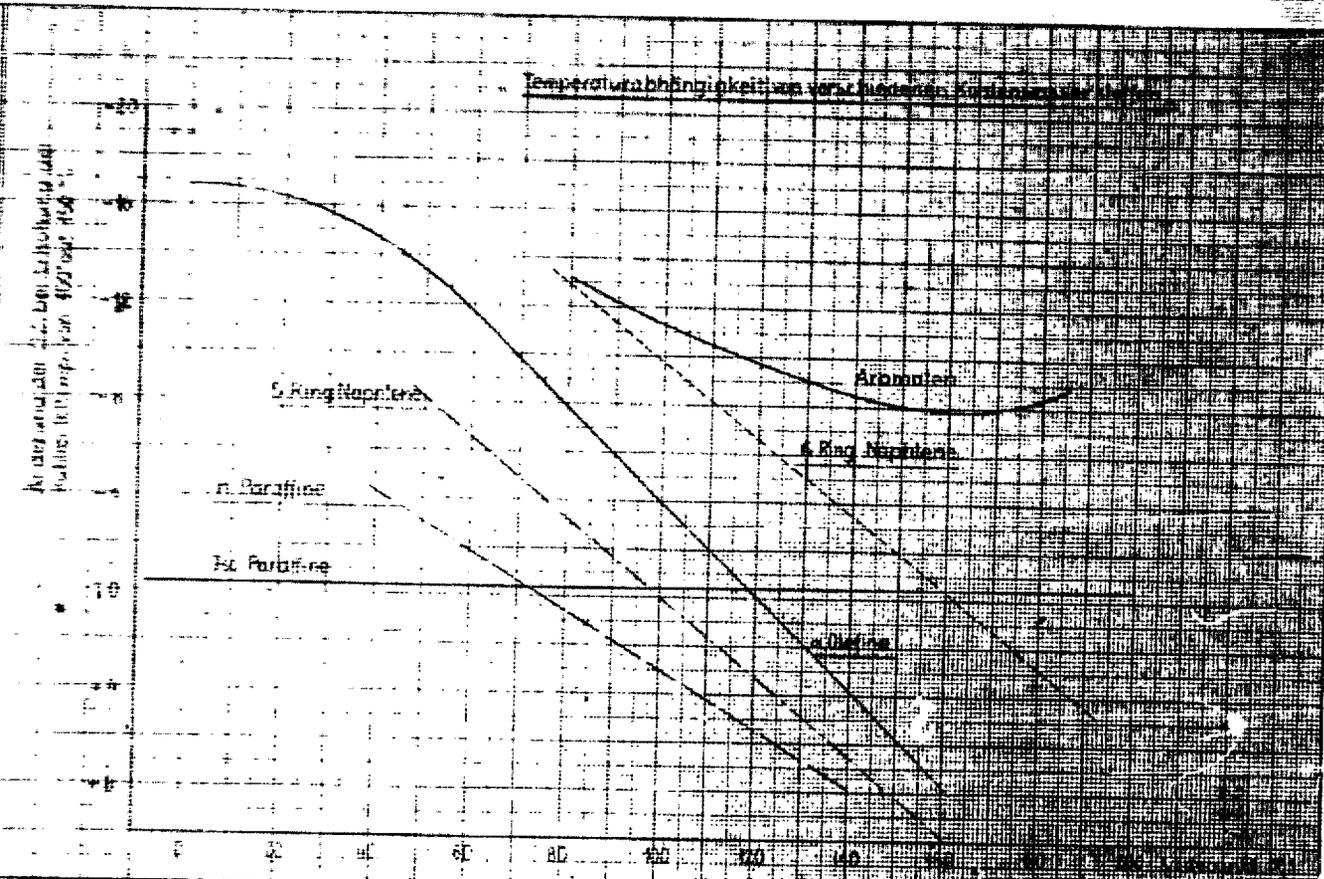
1929 233

Beziehung zwischen OZ und Siedeverhalten bei Benzinien verschiedener Herkunft



- I Arbitratoren bei schief geführten
- II " " normal "
- III Druckfraktionieren bei unter Benzinsierungsbeding.
- IV straight run Bi aus gemischt basischem Erdöl
- V Bi aus CO-H₂ Synthese
- VI " " " (Fe-Kat; 20 At)

Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Kristallarten



Anzahl der Kristalle pro Gramm Paraffin bei 100°C

Temperatur in °C

n-Paraffine

iso-Paraffine

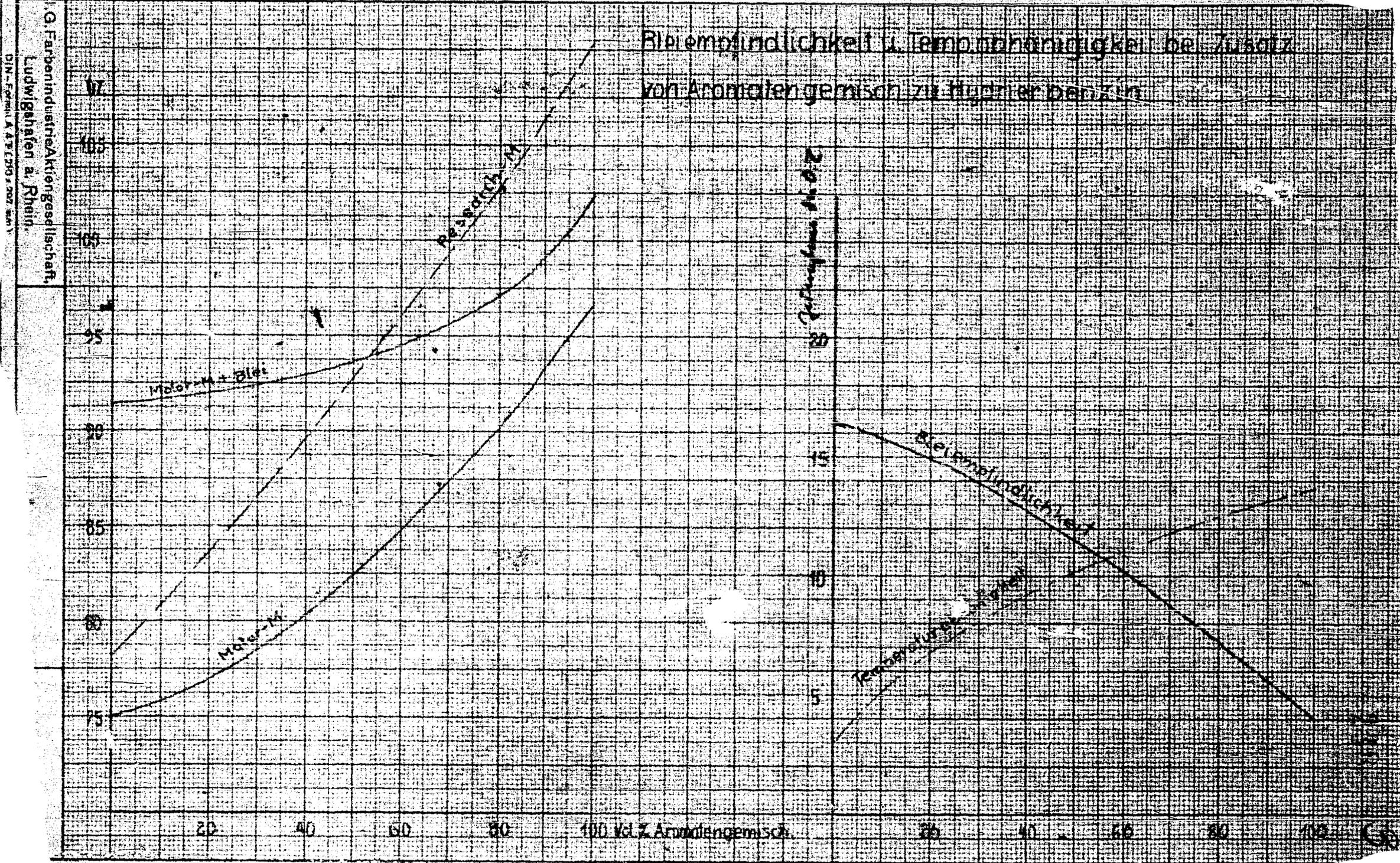
5-Ring-Naphtene

6-Ring-Naphtene

Aromaten

Fig 30

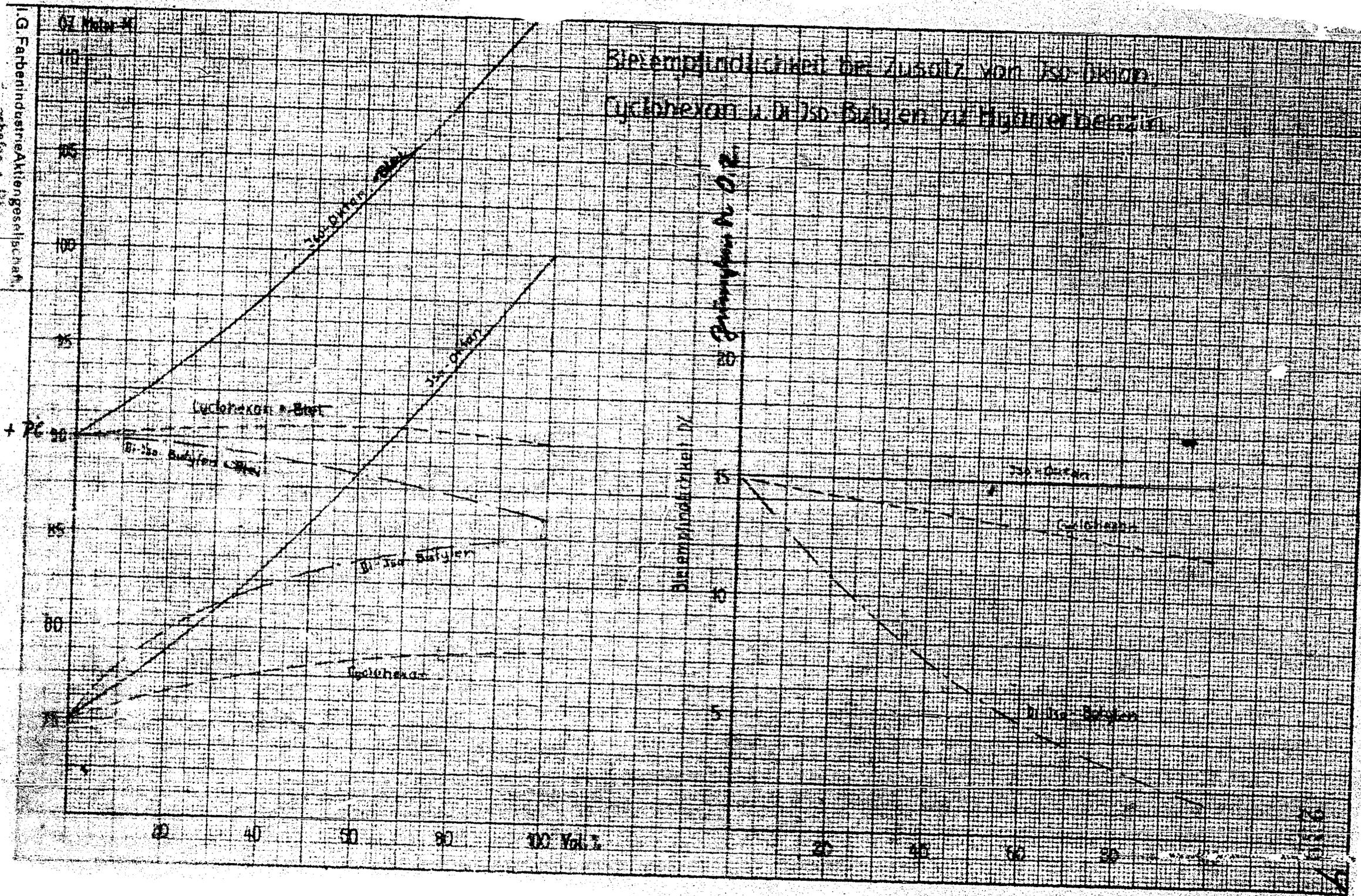
Bleiempfindlichkeit u. Tempabhängigkeit bei Zusatz von Anilinder gemisch zu Hydrocarbenzin



G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN - Formblatt A 3 7 (2/19) 2007 mm

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Labor 2. Df.

Beispielrechnung der ZUSATZ von Iso-Okten
Cyclohexan u. Di-Iso-Butylen zu Hydrierbenzin

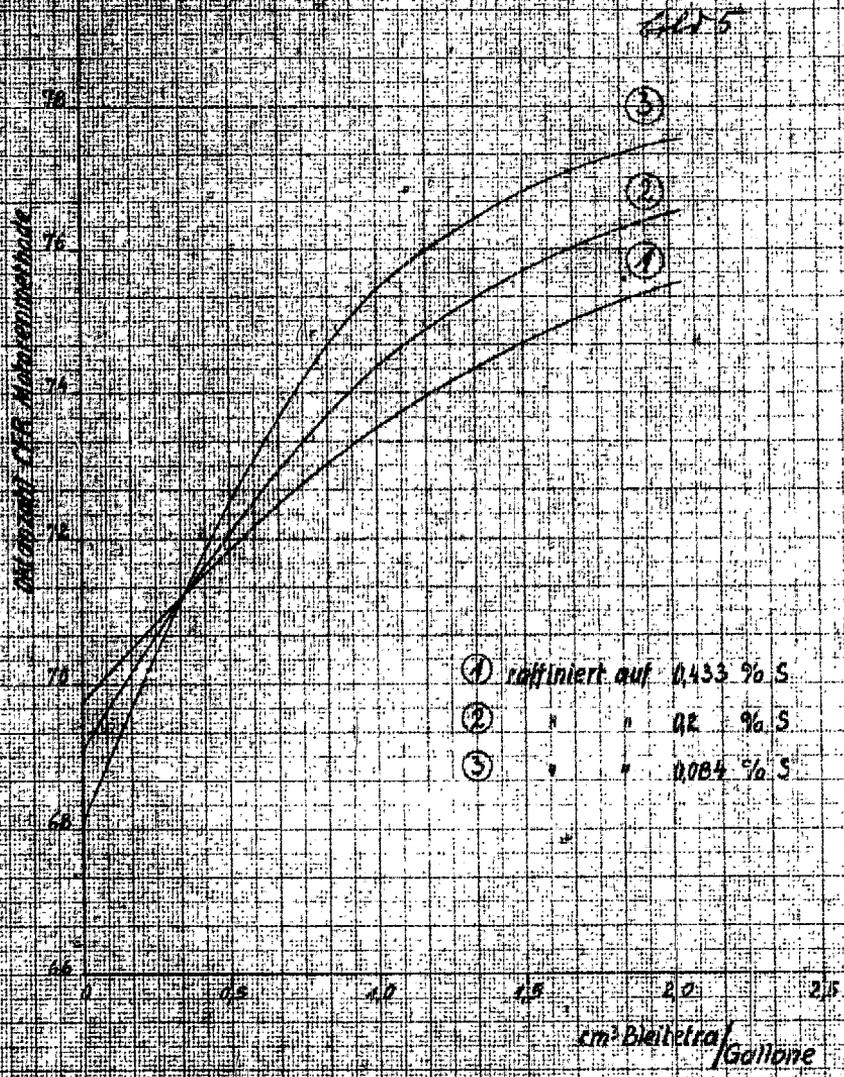


11/17

Einfluss der Raffination mit Schwefelsäure auf Viskosität und Bleiemfindlichkeit.

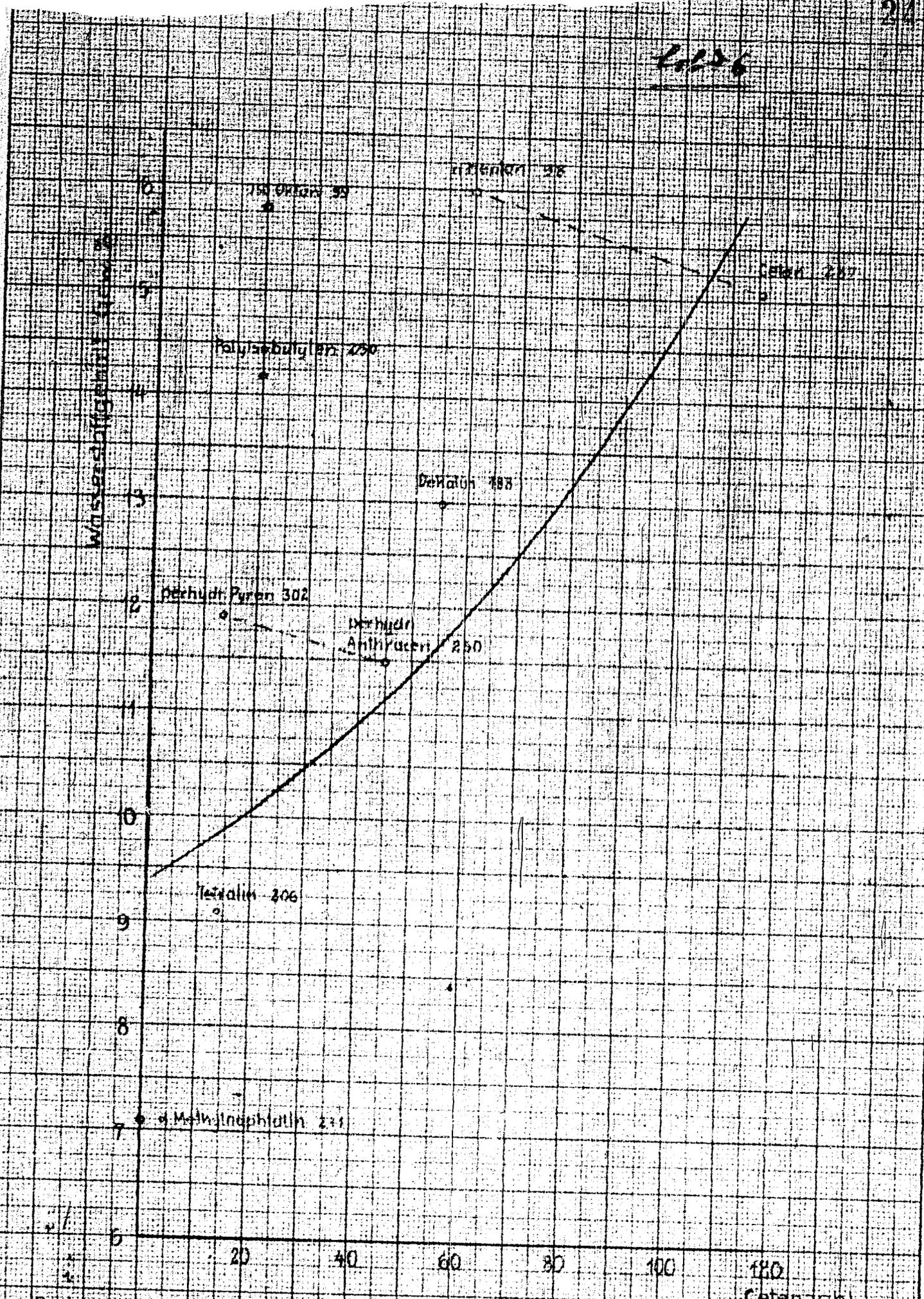
214

(nach Rev. Petrolif. Nr. 206 v. 7.10.38.)



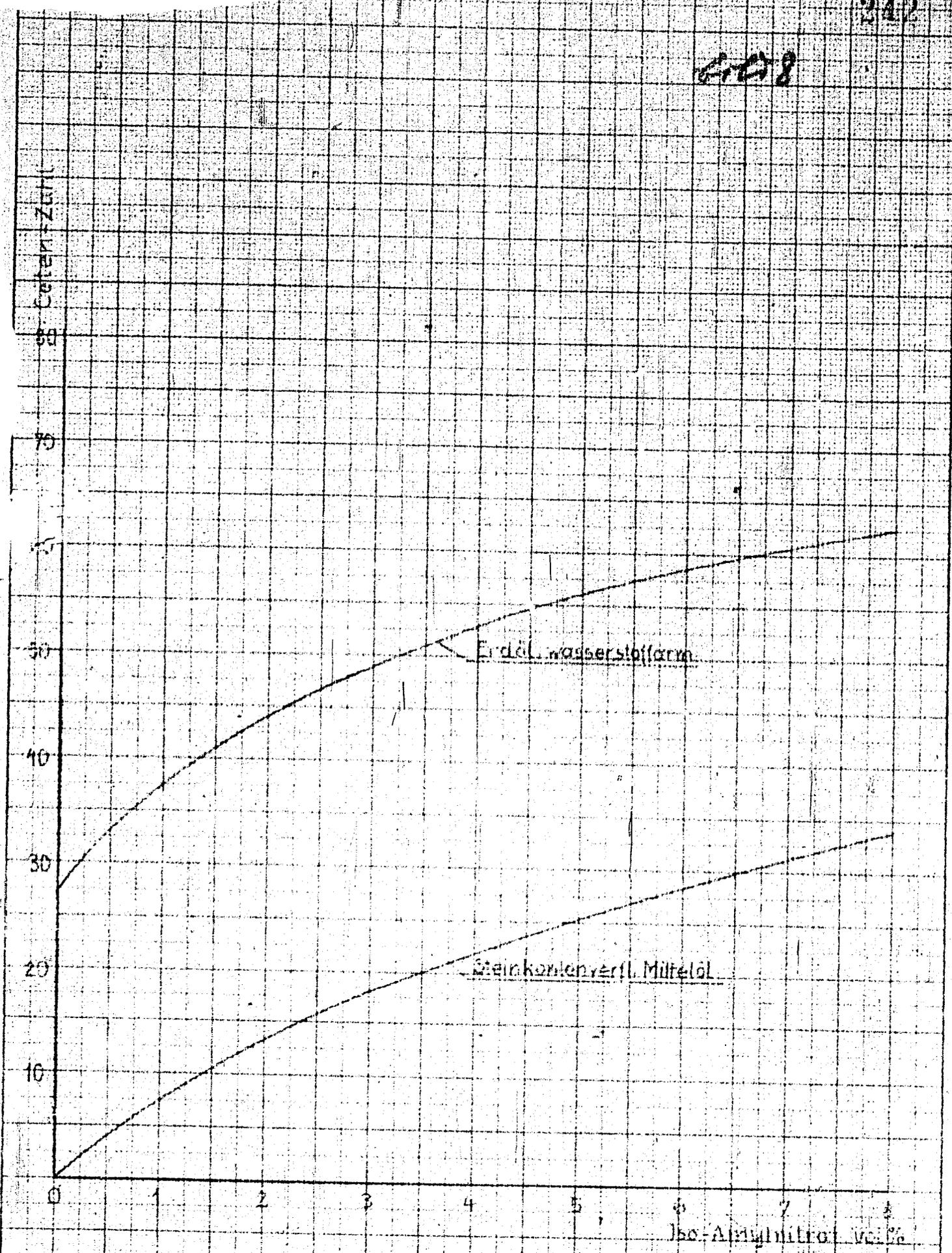
8.3.1939.
Ludw.amm

1226

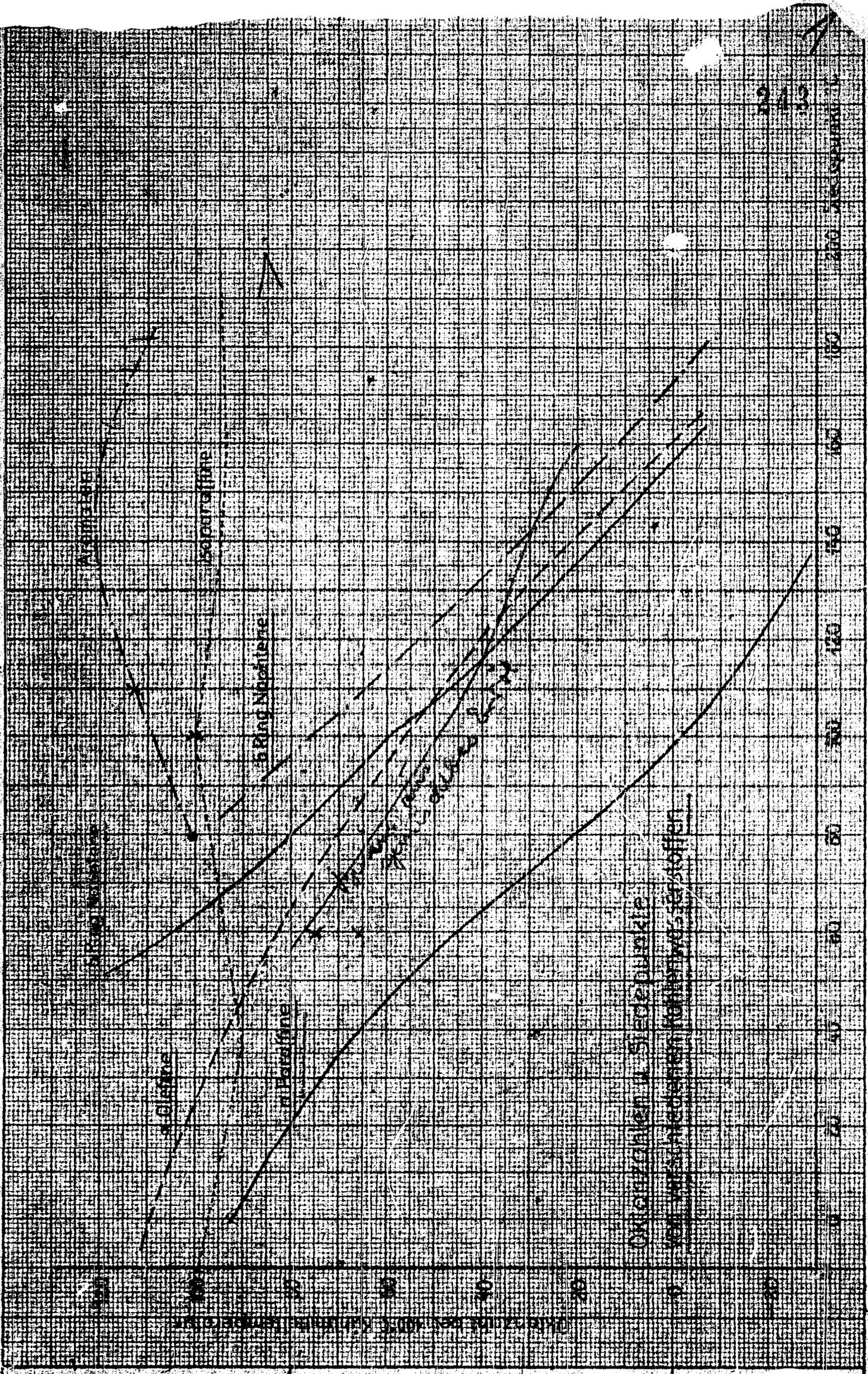


Beziehung zwischen Cetanzahl und Wassergehalt von Diesekraftstoffen bezogen auf gleiche mittlere Siedekennziffer von 350 °C.
 (Kontrolldiagramm aus Erdöl-Jahrb.)

6-18



Zusatz von Iso-Ämylnitrat zu verschiedenen Gasölen



243