

Über die Dampfdruckhöhung von Benzin durch Methanol und Äthanol.

Der in Gemischen verschiedener untereinander mischbarer Flüssigkeiten für das Gesamtgemisch geltende Dampfdruck läßt sich nach dem Raoult'schen Gesetz aus der Summe der Produkte von Molprozenten und Dampfdruck der Einzelkomponenten berechnen. Eine Bestätigung dieser Regel ergaben Bestimmungen des Dampfdrucks von Benzin-Benzolgemischen. Bei Verwendung eines Benzins mit einem Dampfdruck von 0,76 atü und von Benzol mit einem Dampfdruck von 0,28 atü bei 38° (nach Reid) ergaben Rechnung und Messung folgende Werte:

	Gewicht g	Mol- ge- wicht	Mole %	Mol %	Dampfdruck bei 38°	Partial- druck ata	Messung nach Reid ata
I							
Benzin	45,3	86	0,527	56,3	0,76	0,427	
Benzol	32,8	80	0,410	43,7	0,28	<u>0,122</u>	
						0,549	0,56
II							
Benzin	66,0	86	0,767	77,3	0,74	0,57	
Benzol	18,0	80	0,225	22,7	0,28	<u>0,063</u>	
						0,633	0,64

Im Gegensatz zu der guten Übereinstimmung von Benzol-Benzin-gemisch-Dampfdrucken mit der Theorie ergaben Messungen an alkoholhaltigen Gemischen, daß regelmäßig ein wesentlich höherer Dampfdruck gemessen wird als der Berechnung entspricht. Die Dampfdruckkurven von reinem Methanol und reinem Äthanol sind im Kurvenblatt 1 wiedergegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß die Dampfdrucke beider Alkohole tiefer liegen als die des reinen Stabilbenzins. In Gemischen der Alkohole mit Benzin sind daher Dampfdrucke zu erwarten, die tiefer liegen als die des reinen Benzins. Das Gegenteil wird jedoch bei den Messungen beobachtet.

Die für die folgenden Messungen benutzten Mischungskomponenten ergaben in reinem Zustand bei 38° folgende Dampfdrucke:

Methanol	wasserfrei	0,36 ata
Äthanol	"	0,18 "
Kraftsprit	"	0,27 "
Benzol	"	0,24 "
Stabilbenzin	"	0,80 "

Die binären Gemische mit den Alkoholen ergaben folgende

Dampfdrucke:		Dampfdruck berechnet	Dampfdruck gemessen
87 Gew.% Stabilbenzin	13 Gew.% Methanol	0,67 bei 38°	1,00
87 " "	13 " Äthanol	0,66	0,87
80 " Benzol	20 " Kraftsprit	0,25	0,34

Die Ursache für die erheblichen Erhöhungen des Dampfdrucks bei Alkoholzusätzen besteht wahrscheinlich darin, daß die Alkohole in Benzinlösung nicht mehr in assoziiertem Zustand vorliegen, in dem sie in reiner Form anzunehmen sind.

Aus den Dampfdruckmessungen an binären Gemischen mit Alkoholen läßt sich der Partialdruck des Alkoholanteils und damit auch der scheinbare Dampfdruck der Alkohole berechnen, mit dem sie in derartigen Gemischen zur Auswirkung kommen. So wurden für verschiedene Methanol-Stabilbenzin-Gemische folgende scheinbare Dampfdrucke des Methanols errechnet:

Methanol Mol %	Stabilbenzin Mol % (Druck 0,66 ata)	Dampfdruck des Gemisches bei 38° ata	Scheinbarer Dampfdruck des Methanols bei 38° ata
0,086	0,913	0,816	2,9
0,15	0,85	0,837	2,40
0,21	0,79	0,86	1,70
0,29	0,71	0,875	1,50

Für Äthanol-Stabilbenzingemischen wurden folgende scheinbare Dampfdrucke des Äthanols errechnet:

Äthanol Mol %	Stabilbenzin Mol % (Druck 0,66 ata)	Dampfdruck des Gemisches bei 38° ata	Scheinbarer Dampfdruck des Äthanols bei 38° ata
0,1	0,9	0,69	1,3
0,22	0,78	0,727	1,11

Aus diesen Messungen ist zu erkennen, daß der scheinbare Dampfdruck, mit dem Methanol und Äthanol in Gemischen sich auswirkt, bei bestimmter Temperatur nicht eine bestimmte Höhe besitzt, sondern in Abhängigkeit von der Konzentration des Alkohols sich ändert. Der scheinbare Dampfdruck der Alkohole liegt umso höher, je geringer die Konzentration des Alkohols im Benzin ist. Das hat zur Folge, daß bei Steigerung der Methanolkonzentration im Gemisch mit Stabilbenzin von 0,086 Mol % (= 3,41 Gew.%) auf 0,15 Mol % (= 6,2 Gew.%) der resultierende Dampfdruck des Gemisches bei 38° nur von 0,81 auf 0,88 ata wächst und bei weiterer Erhöhung der Konzentration praktisch konstant bleibt. Auch beim Äthylalkohol ist die Änderung des scheinbaren Dampfdruckes zu erkennen, doch wirkt sich der Äthylalkohol in allen Fällen mit bedeutend geringerem Dampfdruck aus, sodaß sein Einfluß ungefährlicher ist.

Aber nicht nur von der Konzentration der Alkohole ist die Höhe ihres scheinbaren Dampfdruckes abhängig, sondern auch von der Natur der Kohlenwasserstoffe, mit denen die Alkohole gemischt werden. Anscheinend bewirken die verschiedenen Klassen der Kohlenwasserstoffe eine verschieden starke Verminderung des Assoziationsgrades. Das ergibt sich aus dem Vergleich der Dampfdrucke von Gemischen, die aus gleichen Mol % Methanol und

- 1) Fischer-Benzin (= rein aliphatischer Kohlenwasserstoff)
- 2) Cyklohexan (= rein naphtenischer " )
- 3) Benzol (= rein aromatischer " )

hergestellt wurden.

In allen Fällen betrug die Methanolkonzentration 15 Mol %. Bei diesem Mischungsverhältnis war das Methanol in allen 3 Kohlenwasserstoffen bei 38° homogen löslich. Die Dampfdruckmessungen ergaben:

		<u>1) Methanol-Fischerbenzin.</u>				
	Mol %	Gew. %	Mol- gewicht	Dampfdruck bei 38° ata	Dampfdruck des Gemisches	Scheinbarer Dampfdruck des Methanols
Stabilbi	85	93,85	86,0	0,62 )	0,887	2,40
Methanol	15	6,15	32,0	)		
		<u>2) Methanol-Cyklohexan.</u>				
Cyklohexan	85	93,7	84,0	0,31 )	0,49	1,50
Methanol	15	6,3	32,0	)		

3) Methanol-Benzol

1865

Benzol	85	93,3	78,0	0,22 )		
Methanol	15	6,7	32,0	)	0,28	0,62

Der scheinbare Dampfdruck des Methanols bei 38° beträgt also in Abhängigkeit von der Kohlenwasserstoffart 2,4 - 0,62 ata statt des Dampfdrucks von 0,30 ata von reinem Methanol, und zwar wird durch Benzol der Dampfdruck am wenigsten gesteigert. Man erkennt daraus, wie besonders ungünstig das Methanol auf rein aliphatische Treibstoffe einwirkt. Um bei Zusätzen von 3 Gew.% den äußerst zulässigen Dampfdruck von 0,85 einzuhalten, müßte das Ausgangsbenzin bis auf einen Dampfdruck von 0,65 ata stabilisiert werden. Das bedeutet für das Fischerbenzin bereits einen sehr weitgehenden, schwer erreichbaren Stabilisationsgrad, der nur noch einem Gehalt von 1,5 Gew.% Butan bei vollständiger Propanfreiheit entspricht.

Die gleichen ungünstigen Einflüsse der Alkoholzusätze, die im vorstehenden nur für die Temp. von 38° abgeleitet waren, gelten für den gesamten, im Fahrbetrieb zur Anwendung kommenden Temperaturbereich von 20 - 70°.

Dampfdrücke von Benzin und Benzinalkoholgemischen

zwischen 20 und 70°.

	I	II	III
	Stabilbenzin ata	Stabilbenzin + 3,4 Gew.% Methanol ata	Stabilbenzin + 5,5 Gew.% Äthanol ata
20	0,30	0,40	0,32
30	0,51	0,64	0,55
38	0,66	0,89	0,74
40	0,74	0,96	0,82
50	1,04	1,35	1,16
60	1,40	1,86	1,61
70	1,80	2,54	2,12

Es ist anzunehmen, daß Dampfblasenbildung in der Kraftstoffzuleitung dann eintritt, wenn der Dampfdruck 1,0 ata merklich übersteigt. Demnach läge im Methanolgemisch II die höchstzulässige Temperatur bei ca. 42°, also rund 8° tiefer als beim Ausgangsbenzin I.

Nachdem aus den vorstehenden Messungen die Verhältnisse in Zweiergemischen aus Alkohol und Benzin übersichtlich werden, wurden weiterhin die Dampfdruckbeziehungen von Dreiergemischen aus Alkohol, Benzin und Benzol geprüft. Vor allem war von Interesse, ob in solchen Gemischen der hemmende Einfluß des Benzols auf die Dampfdruckerhöhung der Alkohole sich durchsetzt. Wie die folgenden Messungen an Treibstoffgemischen im Vergleich zu den vorstehenden Zahlen zeigen, ist tatsächlich die günstige Wirkung des Benzols deutlich erkennbar.

	IV	V	VI
	Stabilbenzin 66 Gew.%	66 Gew.%	Shell-
	Methanol 4,5 "	6,5 "	benzin
	Äthanol 8,5 "	6,5 "	
	Benzol 21 "	21 "	
20°	0,28	0,31	0,31
30	0,47	0,50	0,48
38	0,64	0,70	0,66
40	0,70	0,78	0,70
50	1,00	1,12	1,06
60	1,41	1,58	1,42
70	1,88	2,20	1,95

Das Gemisch IV hat trotz seines Methanolgehalts von 4,5 % keinen höheren Dampfdruck als das Ausgangsbenzin I auf Seite 4. Aus den bekannten Dampfdrucken für Stabilbenzin, Benzol und Äthanol läßt sich für das Gemisch IV berechnen, daß das Methanol mit einem Dampfdruck von 0,7 ata bei 38° sich auswirkt. Dieser Wert nähert sich schon stark dem Dampfdruck, mit dem das Methanol in Gemischen mit Reinbenzol (= 0,60 ata bei 38°) wirkt. Die dampfdruckerniedrigende Wirkung des Benzols ist also schon bei relativ kleiner Benzolkonzentration erheblich, und ermöglicht es allein, daß die Methanolgehalte des Treibsprits in der jetzt angewandten Menge bezüglich des Dampfdrucks erträglich bleiben. Wie Gemisch V zeigt, läßt sich dank des Benzolgehalts der Methanolgehalt sogar über die jetzige Konzentration hinaus noch steigern, ohne erhebliche Verschlechterung des Dampfdrucks. Vergleichsweise ist unter IV der Dampfdruckverlauf eines Markenbenzins angegeben, der erkennen läßt, daß unsere methanolhaltigen Benzingemische in der jetzigen Zusammensetzung den üblichen Dampfdruckanforderungen entsprechen.

*Prüfung*