Technologische Rubrik : die technische Bedeutung verschieden flüchtiger Bleialkylverbindungen als Klopfbremsen

Autor(en): Ruf, H.

Objekttyp: Article

Zeitschrift: Bulletin der Vereinigung Schweiz. Petroleum-Geologen und -

Ingenieure

Band (Jahr): 29 (1962-1963)

Heft 77

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-192070

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek* ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

Technologische Rubrik

Die technische Bedeutung verschieden flüchtiger Bleialkylverbindungen als Klopfbremsen

von Dr. H. Ruf, EMPA, Dübendorf ZH

Zum störungsfreien Betrieb moderner, hochverdichteter Automobilmotoren wird bekanntlich ein genügend klopffester Treibstoff benötigt. Es zeigte sich aber, daß es nicht genügt, daß er als Ganzes ein bestimmtes Klopffestigkeitsniveau erreicht. Die klopffesten Anteile sollten auch — vor allem für europäische Motoren mit Handschaltung — möglichst gleichmäßig über den Siedebereich verteilt sein; vor allem dürfen die leichtsiedenden Anteile nicht ausgesprochen weniger klopffest sein als das Gesamtbenzin. Bei niedrigen Drehzahlen und beim Beschleunigen tritt bei Wagen mit Handschaltung nämlich leicht die Erscheinung der Segregation auf, d. h. es gelangen vorübergehend vorwiegend leichtsiedende, im Vergaser verdampfte Treibstoffanteile in die Zylinder, während die höher siedenden die Tendenz haben, sich an den Wandungen des Ansaugsystems niederzuschlagen und dann erst mit einiger Verzögerung in die Zylinder zu gelangen.

Sind die leichtflüchigen Anteile eines Automobiltreibstoffs nun bedeutend weniger klopffest als das Gesamtbenzin, so neigt der Treibstoff in Wagen mit Handschaltung zum Beschleunigungsklopfen.

Die Oktanverteilung über den Siedebereich ist bei den heutigen Automobiltreibstoff-Basisbenzin nun leider oft unausgeglichen. Dies kommt daher, daß die klopffesten Anteile meist aus stark aromatischen, aber naturgemäß relativ schwerflüchtigen Reformaten bestehen und an leichtsiedenden Anteilen in den nun in letzter Zeit in Europa erstellten sog. «Hydroskimming»-Raffinerien nur ein ungenügend klopffestes Straightrun-Benzin zur Verfügung steht. Nur bei Raffinerien, welche über Krackanlagen verfügen, kann für diesen Zweck das wesentlich klopffestere Krackbenzin verwendet werden. Da in Europa heute aber ein sehr großer Teil des Roherdöles auf Heizöl verarbeitet werden muß, haben Krackanlagen in vielen Fällen keine Berechtigung mehr.

Diese unerwünschte Situation wird nun auch noch dadurch verschlimmert, daß die dem Basisbenzin bisher zugesetzte Klopfbremse, das Bleitetraäthyl (Btä) auch relativ schwerflüchtig ist (Siedepunkt etwa 200° C). Die beim Beschleunigen in die Zylinder gelangenden Treibstoffanteile sind deshalb oft nicht nur schon von Haus aus weniger klopffest; sie bringen auch einen unterdurchschnittlichen Anteil an Klopfbremse mit.

Diese ist in Tabelle I an Hand von Analysen von Superbenzinen des Schweizer Marktes (Proben A—F) festgehalten. Sie enthalten heute als Klopfbremse ausschließlich das schwerflüchtige Bleitetraäthyl. Wie ersichtlich tritt bei wenig verschiedener Research-OZ des Gesamtbenzins eine bis zu 9½ Punkte betragende Streuung der ROZ der daraus im Laboratorium herzustellenden leichter siedenden Anteile auf, und zwar jeweils dann, wenn es sich bei den Basisbenzinen um ausgesprochene Gemische

von aromatischen Reformaten und wenig klopffesten, gesättigten Destillatbenzinen handelt. Sobald das Gemisch jedoch ein olefinisches Krackbenzin in größeren Mengen enthält, reduziert sich der Unterschied zwischen der Research-OZ des Gesamtbenzins und jener der leichtsiedenden Anteile ($\triangle R$ genannt).

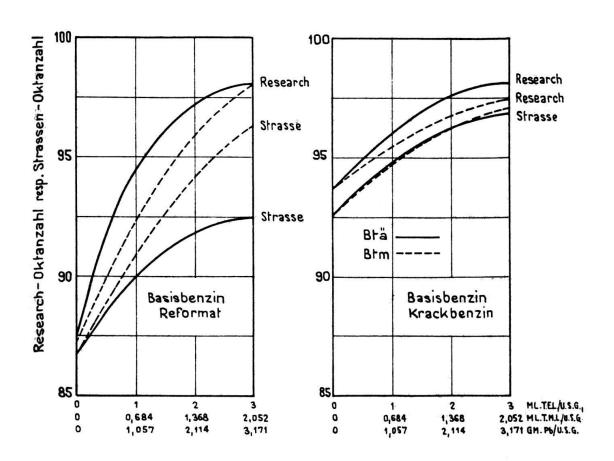
Im Gegensatz dazu glückt es im Ausland, wo heute die Verwendung der leichter flüchtigen Klopfbremse Bleitetramethyl (Btm) (Siedepunkt 110° C) zugelassen ist, auch den Hydroskimming-Raffinerien Treibstoffe relativ kleinen $\triangle R$'s herzustellen. Dies geht sehr deutlich aus den Analysen der Proben G—L von Tabelle I hervor.

Daß es sich bei dem beschriebenen Effekt nicht nur um eine Laboratoriumskonstruktion, sondern eine auch von der Praxis bestätigte Erscheinung handelt, zeigen die von der Associated OCTEL Comp. erhaltenen und in den Kurven der beiliegenden Abbildung zum Ausdruck kommenden Versuchsresultate.

Es wurden darin die durch Zusatz von Btä einerseits und Btm andrerseits zu zwei verschiedenen Basisbenzinen:

- a) einem katalytischen Reformat
- b) einem katalytischen Krackbenzin

erhaltenen Laboratoriums-Research-Oktanzahlen (des Gesamtbenzins) und entsprechenden Straßen-Oktanzahlen aufgetragen.



Einfluss von Bta und Btm auf die Klopffestigkeit verschiedener
Basisbenzine

Es ist daraus ersichtlich, daß zwar die Laboratorium-Research-OZ des Gesamtbenzins in beiden Fällen bei der Beimischung äquivalenter Mengen an Btm unter jener für die Btä-Gemische bestimmten liegt, daß jedoch die weitaus maßgebendere Stra-Ben-OZ bei den Btm-Gemischen des Reformates aus den beschriebenen Gründen bedeutend höher ausfällt als jene der Btä-Gemische. Bei den Versuchen mit dem katalytisch gekrackten Basisbenzin dagegen war wie zu erwarten kein entsprechender Unterschied festzustellen.

Aus solchen Resultaten geht hervor, daß sich bei gewissen Basisbenzinen durch den vollständigen oder teilweisen Ersatz des schwerflüchtigen Bleitetraäthyls durch das leichter flüchtige Bleitetramethyl ganz erhebliche technische Vorteile erzielen lassen.

Tabelle 1

Bleigehalt, Klopffestigkeitszahlen und chemische Zusammensetzung typischer Schweizer Superbenzine

Kode	Gehalt an Klopf- bremse		Oktanzahl Research Methode		Chem. Zusammen- setzung Vol. %		Bemerkung
	TEL ml/L	TML	Gesamt- benzin	75 Vol. % Tops	Olefine	Aromaten	
A	0,55	0	99	87	7½	37	Typ HS
B	0,52	0	97	84	3½	33	Typ HS
C	0,42	0	98½	88½	3½	43	Typ HS
D	0,47	0	98½	93½	23	31	Typ K
E	0,51	0	98½	90	14½	$34\frac{1}{2}$ $34\frac{1}{2}$	Typ Z
F	0,34	0	98½	90½	15		Typ Z

Typ HS: Benzin einer ausgesprochenen Hydroskimming-Raffinerie

Typ K: Benzin einer Raffinerie, welche auch über Krackbenzin verfügt

Typ Z: Zwischentyp

Bleigehalt, Klopffestigkeitszahlen und chemische Zusammensetzung von Superbenzinen aus dem Ausland, wo die Verwendung von TML zugelassen ist

G	0,02	0,25	96	93	1/2	371/2	Typ HS
\mathbf{H}	0,35	0,18	98	921/2	71/2	35	Typ HS
I	0,28	0,23	98	921/2	31/2	371/2	Typ HS
K	0,16	0,18	98	92	1/2	33	Typ HS
L	0,08	0,22	$96\frac{1}{2}$	93	1/2	351/2	Typ HS