

B-101

I.G.PARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN/RHEIN
Technischer Prüfstand Oppau.

Kurzbericht Nr. 387

über

Versuche zur Verbesserung von Dieselmotoren durch
Erhöhung ihrer Zündwilligkeit.

(Abschrift des gemeinsamen Laborberichts Nr. 1671
Ammoniak / Technischer Prüfstand Oppau)

Abgeschlossen am 25.1.1944. L.

Bearbeiter: Dr. Drexler, Köhler, Lang

Die vorliegende Ausfertigung enthält
13 Textblätter.

27893

Versuche zur Verbesserung von Dieselkraftstoffen durch Erhöhung ihrer Zündwilligkeit.

Übersicht.

Auf Anregung von Herrn Dr. Ir. Goldberg (Dr. Kunze) wurden Versuche zur Verbesserung von Dieselölen unternommen. Es wurde insbesondere vorgeschlagen, Ammoniumnitrat in feinster bzw. kolloidaler Form in Dieselöle einzubringen. Dabei wurde gefunden, daß dieser Weg nicht gangbar ist. Bei Versuchen, Ammoniumnitrat aus den Komponenten im Öl selbst zu bilden, wurde aber festgestellt, daß bereits ein Gehalt von Stickoxyden im Öl eine Zündbeschleunigung bewirkt.

Für die Dieselkraftstoffindustrie besteht seit längerer Zeit das Problem, Kraftstoffe mit geringer Zündwilligkeit, die neben Paraffinen und Olefinen insbesondere auch Naphthene und Aromaten enthalten (wobei letztere Stoffe die Zündwilligkeit wesentlich verschlechtern), zu verbessern, d.h. ihre Zündwilligkeit, ausgedrückt in der Octanzahl, so zu erhöhen, daß sie im schnelllaufenden Fahrzeugdieselmotor verwendet werden können.

Eine Verbesserung der Zündwilligkeit hat man bisher auf folgenden Wegen versucht:

- 1) Mischung eines schlecht zündenden Kraftstoffes mit einem sehr zündwilligen,
- 2) Zusatz eines Zündbeschleunigers zum Kraftstoff,
- 3) Chemische Behandlung des Kraftstoffes.

Zu 1) Nach Kölbel (Öl und Kohle, Heft 46, 1938, S. 1042) hat allein bisher der Weg über die Zumischung von zündwilligen Kraftstoffen in Deutschland praktische Bedeutung erlangt. Von der Firma "Meingruber" wurde vor 1940 ein Mischkraftstoff vertrieben, der aus Steinkohlenteeröl und Zogauin zusammengesetzt war, erfolgreich wie dem üblichen Gasöl im Wettbewerb trat. Dabei waren jedoch allerdings anfänglich insoweit Schwierigkeiten, als der Mischkraftstoff bei längerem lagern Koksabscheidungen aufwies. Die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch beschränkt, da hochzündwillige Kraftstoffe nur in geringem Umfang zur Verfügung stehen.

Zu 2) Zur Verbesserung der Zündwilligkeit von in Deutschland und im Auslande, insbesondere in USA, wie sich die Häufigkeit der entsprechenden Patentliteratur ergibt, außerordentlich viele Vorschläge gemacht worden. Dies ist ein Zeichen dafür, daß man diesem Verfahren eine größere Bedeutung zuschreibt. So ist bekannt, durch Zusätze von Nitroprodukten aliphatisch oder hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Nitroethan, Nitroheptan, Tetravitromethan, weiterhin mit Alkylnitriten von Nitriten oder mit analogen Verbindungen, wie z.B. Phenolnitrit usw., oder mit aromatischen Nitroverbindungen, oder mit Peroxyden; entweder allein oder zusammen mit einem oder mehreren der vorgenannten Produkten, gegebenenfalls als Initialzünder bei Verwendung von Sprengstoffen, oder mit öllöslichen Oximen auch mit Aminen, Amiden und Oxyverbindungen der Naphthalinreihe die Zündwilligkeit der handelsüblichen Diesalkraftstoffe mit einer Octanzahl auf über 40 zu erhöhen. Zur Verbesserung bzw. zum Aufbau von anderen Kraftstoffen hat man bereits auch Zusätze von Nitriten und Nitronen, z.B. Ammonnitrat, verwendet.

Von den vorgeschlagenen Zusätzen zur Verminderung des Zündpunktes von Diesalkraftstoffen scheiden eine große Zahl aus

etwa entzündliche Flüssigkeit, ihrer Gefährlichkeit durch Körper & elektrische Schlagwellen gegen zu handhabungswinkeliger sind diese Flüssigkeiten für die Zwecke der Zündvollzugsprüfung nur um unbedeutende Fehler verantwortlich. Ein Zündvollzugsprüfer muss also folgende Voraussetzung erfüllen:

1. Vom Prüfstande abseits (etwa 1m) müssen sämtliche Gegenstände, die bei einer Prüfung von 200° C aufgeheizt werden,

2. Der Prüfstand darf keine Flüssigkeiten haben, die bei einer Prüfung von 200° C aufgeheizt werden.

3. Der Prüfstand darf keine Flüssigkeiten haben, die bei einer Prüfung von 200° C aufgeheizt werden.

4. Der Prüfstand darf keine Flüssigkeiten haben, die bei einer Prüfung von 200° C aufgeheizt werden.

5. Der Prüfstand darf keine Flüssigkeiten haben, die bei einer Prüfung von 200° C aufgeheizt werden.

6. Der Prüfstand darf möglichst über 100°C liegen, um eine ausreichende Anzahl von Zündvollzügen und Prüfungen zu ermöglichen.

7. Der Prüfstand darf möglichst über 100°C liegen, um eine ausreichende Anzahl von Zündvollzügen und Prüfungen zu ermöglichen.

8. Der Prüfstand darf möglichst über 100°C liegen, um eine ausreichende Anzahl von Zündvollzügen und Prüfungen zu ermöglichen.

9. Der Prüfstand darf möglichst über 100°C liegen, um eine ausreichende Anzahl von Zündvollzügen und Prüfungen zu ermöglichen.

10. Der Prüfstand darf möglichst über 100°C liegen, um eine ausreichende Anzahl von Zündvollzügen und Prüfungen zu ermöglichen.

11. Der Prüfstand darf möglichst über 100°C liegen, um eine ausreichende Anzahl von Zündvollzügen und Prüfungen zu ermöglichen.

12. Der Prüfstand darf möglichst über 100°C liegen, um eine ausreichende Anzahl von Zündvollzügen und Prüfungen zu ermöglichen.

13. Der Prüfstand darf möglichst über 100°C liegen, um eine ausreichende Anzahl von Zündvollzügen und Prüfungen zu ermöglichen.

14. Der Prüfstand darf möglichst über 100°C liegen, um eine ausreichende Anzahl von Zündvollzügen und Prüfungen zu ermöglichen.

Introduction

Während die ersten Bilder noch beschleunigt gezeigt

Geographische Lagen	Kontinente	Erholungs- Orte
Europa	Europa	8
Asien	Asien	12
Amerika	Amerika	16
Australien	Australien	18
Neuseeland	Neuseeland	20
Antarktis	Antarktis	24
Arktis	Arktis	27
Europa	Europa	4
Asien	Asien	9
Amerika	Amerika	10
Australien	Australien	19
Neuseeland	Neuseeland	22
Antarktis	Antarktis	23
Arktis	Arktis	5
Europa	Europa	37
Asien	Asien	26
Amerika	Amerika	9
Australien	Australien	18
Neuseeland	Neuseeland	25
Antarktis	Antarktis	6
Arktis	Arktis	18
Europa	Europa	35
Asien	Asien	10
Amerika	Amerika	23

27898

verhindert, daß die technischen Prüfstande einen Raum von

27899

Aus der Aufstellung ist zu erschen, daß einige wenige dieser untersuchten Zündbeschleuniger eine beachtliche Wirkung aufweisen. Es sind jedoch immer noch mehrere Prozente an Zündbeschleuniger notwendig, ehe die gewünschte Verbesserung eintritt. Das verhindert die al. sich billigen zündtragen Kraftstoffe erheblich. Gegenwärtig verwendet man als Zündbeschleuniger Athylnitrat, Amylperoxyd, Acetoneperoxyd, wobei festzustellen ist, daß Nitrate und Nitrite sowie Nitroverbindungen bei der Verbrennung Stickoxide erzeugen, welche wohl auch etwas Salpetersäure bilden, sodaß bei langerem Stehen des Motors Korrosions schäden an Zylinder, Ventilen und Auspuffleitungen entstehen können, während die Peroxyde größtenteils unbeständig sind, sodaß bei längerer Lagerung der Nitrate ihre Wirkung hinsichtlich der Zündwilligkeit abnimmt, ganz ab von ihrer geringen Explosions sicherheit. So löst sich Amylperoxyd nur eben zu 50% in Gasöl, während ein Überschuss diese Form eingesetzt und explosibel ist.

Hinzu die Flammpunktniedrigung ist insbesondere bei den leichten flüssigen Zusätzen wichtig, da der Flammpunkt im allgemeinen mit den Siedeverhältnissen parallel sich verändert. In Tabelle 2 wird Flammpunktniedrigung für einige Nitrate, die in amerikanischen Tabellen aufgeführt werden, aufgezeigt.

Tabelle 2

Flammpunktniedrigung durch Zusatz von Nitraten zu amerikanischem Gasöl

Zusatz pro Gall.	Flammpunktniedrigung	Siedepunkt °C
Athylnitrat	20	38
" " "	32	"
" " "	35	"
Amyl	12	"
" " "	18	"
" " "	23	"
Azyl	5	48
" " "	9	"
" " "	16	"
Hexyl	2	"
" " "	6	"
" " "	18	"

Zu 3) Bei Versuchen, Ammoniumnitrat als Zündbeschleuniger in Gasöl einzubringen, die im Ammoxidklaboratorium vorgenommen wurden, wurde gefunden, daß Ammoniumnitrat in Gasöl auf keinem Weg eingebracht ist, aber bei der Behandlung des Gasöles mit Salpetersäure die Zündwilligkeit des Öles beträchtlich verbessert werden kann. Durch Vergleichsversuche wurde außerdem festgestellt, daß die Verbrennung des Öls mit der verwendeten Menge NO_2 gleichartig mit dem Kreuzstoff behandelt wurde, und daß die Vergütung nur dann eine Konstante war, wie bei der Behandlung mit Salpetersäure durch die Verarbeitung von Gasöl durch Röhreiten von 30° und 40° ist, was leicht zu entnehmen ist.

Tabelle 3.

Verhältnisse zwischen Zündzeit und Zündung des Öls.

Temperatur	Zeit	Zeit
30°	10	10
35°	10	10
40°	10	10
45°	10	10
50°	10	10
55°	10	10
60°	10	10
65°	10	10
70°	10	10
75°	10	10
80°	10	10
85°	10	10
90°	10	10
95°	10	10
100°	10	10
105°	10	10
110°	10	10
115°	10	10
120°	10	10
125°	10	10
130°	10	10
135°	10	10
140°	10	10
145°	10	10
150°	10	10
155°	10	10
160°	10	10
165°	10	10
170°	10	10
175°	10	10
180°	10	10
185°	10	10
190°	10	10
195°	10	10
200°	10	10
205°	10	10
210°	10	10
215°	10	10
220°	10	10
225°	10	10
230°	10	10
235°	10	10
240°	10	10
245°	10	10
250°	10	10
255°	10	10
260°	10	10
265°	10	10
270°	10	10
275°	10	10
280°	10	10
285°	10	10
290°	10	10
295°	10	10
300°	10	10
305°	10	10
310°	10	10
315°	10	10
320°	10	10
325°	10	10
330°	10	10
335°	10	10
340°	10	10
345°	10	10
350°	10	10
355°	10	10
360°	10	10
365°	10	10
370°	10	10
375°	10	10
380°	10	10
385°	10	10
390°	10	10
395°	10	10
400°	10	10
405°	10	10
410°	10	10
415°	10	10
420°	10	10
425°	10	10
430°	10	10
435°	10	10
440°	10	10
445°	10	10
450°	10	10
455°	10	10
460°	10	10
465°	10	10
470°	10	10
475°	10	10
480°	10	10
485°	10	10
490°	10	10
495°	10	10
500°	10	10
505°	10	10
510°	10	10
515°	10	10
520°	10	10
525°	10	10
530°	10	10
535°	10	10
540°	10	10
545°	10	10
550°	10	10
555°	10	10
560°	10	10
565°	10	10
570°	10	10
575°	10	10
580°	10	10
585°	10	10
590°	10	10
595°	10	10
600°	10	10
605°	10	10
610°	10	10
615°	10	10
620°	10	10
625°	10	10
630°	10	10
635°	10	10
640°	10	10
645°	10	10
650°	10	10
655°	10	10
660°	10	10
665°	10	10
670°	10	10
675°	10	10
680°	10	10
685°	10	10
690°	10	10
695°	10	10
700°	10	10
705°	10	10
710°	10	10
715°	10	10
720°	10	10
725°	10	10
730°	10	10
735°	10	10
740°	10	10
745°	10	10
750°	10	10
755°	10	10
760°	10	10
765°	10	10
770°	10	10
775°	10	10
780°	10	10
785°	10	10
790°	10	10
795°	10	10
800°	10	10
805°	10	10
810°	10	10
815°	10	10
820°	10	10
825°	10	10
830°	10	10
835°	10	10
840°	10	10
845°	10	10
850°	10	10
855°	10	10
860°	10	10
865°	10	10
870°	10	10
875°	10	10
880°	10	10
885°	10	10
890°	10	10
895°	10	10
900°	10	10
905°	10	10
910°	10	10
915°	10	10
920°	10	10
925°	10	10
930°	10	10
935°	10	10
940°	10	10
945°	10	10
950°	10	10
955°	10	10
960°	10	10
965°	10	10
970°	10	10
975°	10	10
980°	10	10
985°	10	10
990°	10	10
995°	10	10
1000°	10	10

Umkehrung der Tatsache, daß bei Sättigung des Gasöles mit Ammoniumnitrat die Vergütung sprachhaft verläuft, und die Reaktion aufsteigt, zeigt Tabelle 4 an.

Tabelle 4.

Reaktion auf Sättigung ammoniumnitrat bei	Zündung des Gas-
25°	33
30°	21
35°	9
40°	4
45°	2
50°	1
55°	1
60°	1
65°	1
70°	1
75°	1
80°	1
85°	1
90°	1
95°	1
100°	1
105°	1
110°	1
115°	1
120°	1
125°	1
130°	1
135°	1
140°	1
145°	1
150°	1
155°	1
160°	1
165°	1
170°	1
175°	1
180°	1
185°	1
190°	1
195°	1
200°	1
205°	1
210°	1
215°	1
220°	1
225°	1
230°	1
235°	1
240°	1
245°	1
250°	1
255°	1
260°	1
265°	1
270°	1
275°	1
280°	1
285°	1
290°	1
295°	1
300°	1
305°	1
310°	1
315°	1
320°	1
325°	1
330°	1
335°	1
340°	1
345°	1
350°	1
355°	1
360°	1
365°	1
370°	1
375°	1
380°	1
385°	1
390°	1
395°	1
400°	1
405°	1
410°	1
415°	1
420°	1
425°	1
430°	1
435°	1
440°	1
445°	1
450°	1
455°	1
460°	1
465°	1
470°	1
475°	1
480°	1
485°	1
490°	1
495°	1
500°	1
505°	1
510°	1
515°	1
520°	1
525°	1
530°	1
535°	1
540°	1
545°	1
550°	1
555°	1
560°	1
565°	1
570°	1
575°	1
580°	1
585°	1
590°	1
595°	1
600°	1
605°	1
610°	1
615°	1
620°	1
625°	1
630°	1
635°	1
640°	1
645°	1
650°	1
655°	1
660°	1
665°	1
670°	1
675°	1
680°	1
685°	1
690°	1
695°	1
700°	1
705°	1
710°	1
715°	1
720°	1
725°	1
730°	1
735°	1
740°	1
745°	1
750°	1
755°	1
760°	1
765°	1
770°	1
775°	1
780°	1
785°	1
790°	1
795°	1
800°	1
805°	1
810°	1
815°	1
820°	1
825°	1
830°	1
835°	1
840°	1
845°	1
850°	1
855°	1
860°	1
865°	1
870°	1
875°	1
880°	1
885°	1
890°	1
895°	1
900°	1
905°	1
910°	1
915°	1
920°	1
925°	1
930°	1
935°	1
940°	1
945°	1
950°	1
955°	1
960°	1
965°	1
970°	1
975°	1
980°	1
985°	1
990°	1
995°	1
1000°	1

Bei allen diesen Versuchen tritt nach der Behandlung mit NO_2 eine Ausscheidung von Pech ein, was völlig analog der Behandlung des Öles mit Tetrachlormethan oder Salpetersäure ist. Das Öl wurde dabei jedoconal nach der Behandlung filtriert; obgleich die Ausscheidungen sich in kürzerer Zeit gut absetzen, genügt lediglich ein anschließendes Dekatieren des Öles nicht, da bei solchen Ölen die Bestimmung der Cetanzahl im Gegensatz zu den filtrierten Öl die Einspritzdüse des Prüfdiesels hängen bleibt.

Die Art der Einwirkung von NO_2 auf den Kraftstoff selber ist bisher nicht geklärt, da die verwendeten Dieselkraftstoffe nicht definierbar waren. Wahrscheinlich handelt es sich beim Sättigen des Öles mit NO_2 um eine Kombination von langsam verlaufender Oxydation, starker Absorption und Anlagerung an ungesättigte Komponenten. Es tritt während des Einleitens keine Reaktion ein, eine Entfernung des absorbierten NO_2 durch Einleiten von Luft, erhitzte Luft und Wasserdampf selbst bei höheren Temperaturen ist nicht mehr möglich. Erst bei 300°C tritt eine heftige Reaktion ein, die wahrscheinlich erst den eigentlichen Nitrierprozeß darstellt.

Versuche mit Nitrieraure zeigten gegenüber dem Einleiten von NO_2 keinen Vorzug, solche mit Cl_2 , NH_3 , KMnO_4 in schwefelsaurer Lösung, Fuchromatschwefelsäure zeigten wohl eine Abscheidung von Pech, führten aber zu keiner Vergütung des Kraftstoffes, welche aber hinsichtlich der Vergütung völlig negativ.

Es wurde außerdem versucht, durch Kracken mit verschiedenen Kontakten bei nicht zu hoher Temperatur, die Cetanzahl zu erhöhen. Dabei wurde lediglich gefunden, daß Titankontakt bei 300°C im Stickstoff- oder Luftstrom Gasöle wohl bleicht, daß aber die Cetanzahl dabei erhöht wird. Auch die Behandlung des Gasöles mit NO_2 in Gegenwart von Katalysatoren bei gewöhnlicher und erhöhte Temperatur ergibt keine besonderen Vorteile. Dennoch sind die Vergütungen immer höher, wenn man gekracktes Öl anstelle von gewöhnlichem Öl mit NO_2 behandelt.

Abbildung 10: Die technischen Prüfstände Oppm. Sitz

entstehen durch Verarbeitung von bei einer bestimmten erlaubten Temperatur und einem gewissen Druck mit NO_2 aus entsprechendem Vorstoff. Die Ergebnisse erhielten sind in Tabelle 8 dargestellt und sind im Diagramm Abb. 5 (siehe Guß).

Die Ergebnisse der Prüfung nehmen sich etwas vom Prüfstand ab, wobei die verschiedenen Anteile der Prüfung auf die Dauerleistung aufnehmen.

Die durch das Laboratorium hergestellten Produkte unterscheiden sich aber des Testes Prüfstandes keinerlei Korrosionswiderstand im Erdgas. Bei 150° verhakten jedoch die Produkte sehr in den jüngeren Rostern und einem Gemisch solcher bestreut waren. Im Dauerbetrieb bliebe also die Rosten unverändert korrosionsverursacht, die mit Eisen- und Kupferoxyd hergestellt wurden, verließen negative Nitriert man jedoch Stahlrohre, die einen hohen Phenolgehalt aufweisen, so zeigen

Die Arbeit des Prüfamtes ist im Laufe der Zeit und durch verschiedene Verfahren

Tab. 6
Wirkung der Arbeit des Prüfamtes

Arbeitszeit (Tage)	Opfer (Stück)	Arbeitszeit (Tage)	Opfer (Stück)
10	100	12	12
12	100	14	14
14	100	16	16
16	100	18	18
18	100	20	20
20	100	22	22
22	100	24	24
24	100	26	26
26	100	28	28
28	100	30	30
30	100	32	32
32	100	34	34
34	100	36	36
36	100	38	38
38	100	40	40
40	100	42	42
42	100	44	44
44	100	46	46
46	100	48	48
48	100	50	50
50	100	52	52
52	100	54	54
54	100	56	56
56	100	58	58
58	100	60	60
60	100	62	62
62	100	64	64
64	100	66	66
66	100	68	68
68	100	70	70
70	100	72	72
72	100	74	74
74	100	76	76
76	100	78	78
78	100	80	80
80	100	82	82
82	100	84	84
84	100	86	86
86	100	88	88
88	100	90	90
90	100	92	92
92	100	94	94
94	100	96	96
96	100	98	98
98	100	100	100

Die Wirkung der Arbeit des Prüfamtes auf die Opfer ist sehr verschieden. Es kann eine starke Wirkung, eine schwache Wirkung oder gar keine Wirkung geben.

Die Wirkung der Arbeit des Prüfamtes auf die Opfer ist sehr verschieden. Es kann eine starke Wirkung, eine schwache Wirkung oder gar keine Wirkung geben.

Die Wirkung der Arbeit des Prüfamtes auf die Opfer ist sehr verschieden. Es kann eine starke Wirkung, eine schwache Wirkung oder gar keine Wirkung geben.

B u n n a m e n s a f a c h s u n g

- 1) Aermisstrab konnte zu keiner Weise dem Dieselsel homogen entmischt werden.
- 2) Stickstoff begrenzt schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in Tabelle 1 und 2 eine Verbesserung der Zündwilligkeit (Tabelle 1 und 2). Die dabei auftretenden noch hältlichen Stoffmengen ergeben zu werden.
- 3) Insgesamt wird durch Verwendung von organischen Zwischenstoffen (siehe Tabellen 1 und 2) und die Aufstellung eines Motorbetriebs in bekannten Werte amerikanischer Lebereinstimmung übertragen.

gen. Drexler
Köhler
Lang

Die vorliegende Arbeit wurde im Ammoniaklaboratorium Oppau der Gruppe Dr. Drexler und dem Technischen Prüfstand Oppau (Dipl. Ing. Köhler) in der Zeit von Dezember 1940 bis Mai 1941 neben anderen Arbeiten durchgeführt.