

## Beiträge zur analytischen Bestimmung der Cetanzahl von Dieselkraftstoffen\*

PER GUSTAVSON

Einer Mitteilung der Zeitschrift »Petroleum« zufolge (8 (1950) 278) hat die »C. F. R. Diesel-Fuels Division of the U. S.-Coordinating Research Council« ein Verfahren ausgearbeitet, das die laboratoriumsmässige Bestimmung der Cetanzahl von Dieselkraftstoffen gestattet. Für Cetanzahlen (Caz) zwischen 40 und 60 soll die Genauigkeit der neuen Methode in 75 von hundert Fällen  $\pm 2$  Caz betragen. Die vorliegende Arbeit stellt den Abschluss einer Reihe von Versuchen dar, die R. Heinze (†) und M. Marder (†) vor etwa zehn Jahren mit Erfolg im »Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg« durchgeführt haben. Mit dieser Arbeit, die ursprünglich nicht veröffentlicht werden sollte, sind diese Versuche auf einem Teilgebiet zu einem erfolgreichen Abschluss gebracht worden. Diese Arbeit wird jetzt veröffentlicht, um die Verdienste, die R. Heinze und M. Marder für die Entwicklung des für die Praxis wichtigen Verfahrens der laboratoriumsmässigen Bestimmung der Cetanzahl von Dieselkraftstoffen haben, klarzustellen. Die Arbeit ist dem ehrenden Andenken der beider Forscher gewidmet.

### EINLEITUNG

Die üblichen Qualitätsanforderungen an Dieselkraftstoffe erstrecken sich auf folgende Grössen: Heizwert, spezifisches Gewicht, Flammpunkt, Wassergehalt, Aschegehalt, Zähigkeit, Stockpunkt, Filtrierbarkeit, Korrosionsverhalten, Verkokbarkeit, Zündwilligkeit, Schwefelgehalt und Mischbarkeit.

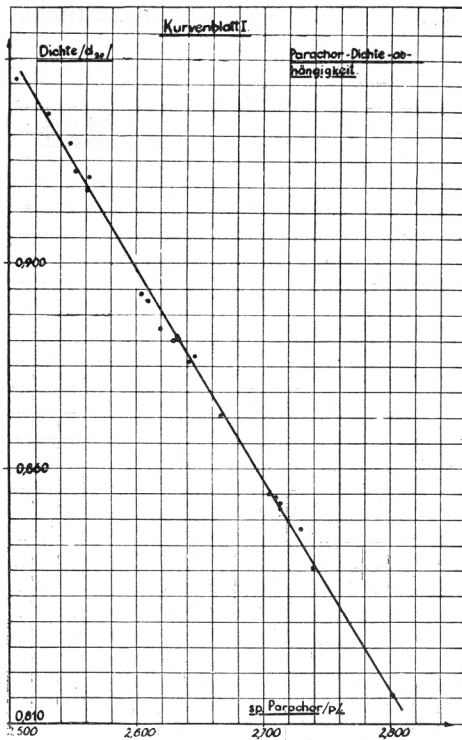
Unter diesen Anforderungen ist die Zündwilligkeit eine der wesentlichen die Güte eines Dieselkraftstoffes bestimmenden Eigenschaften. Da beim Dieselmotor die Verbrennung des Kraftstoffes nicht durch Fremdzündung, sondern durch die Kompressionswärme der hochverdichteten Verbrennungsluft ausgelöst wird, ist zündtechnisch eine gute Zündwilligkeit erwünscht. Die gegenteilige Erscheinung ist die Zündträgheit, die im Zündverzug ihren Ausdruck findet. Man versteht darunter die Zeit, die zwischen der Kraftstoffeinspritzung und dem Druckanstieg vergeht. Ist das Intervall gross, so wirkt sich dies auf den Gang des Motors schädlich aus: der Motor klopft, läuft hart und der Auspuff qualmt.

Um die Zündwilligkeit zu ermitteln sind motorische und laboratoriumsmässige Verfahren ausgebildet worden, an deren Vereinheitlichung zur Zeit noch gearbeitet wird. Da man bis jetzt nach keine wissenschaftliche Erklärung der Zündwilligkeit aus der Stoffzusammensetzung und aus dem Molekularaufbau geben kann, sind alle Prüfweisen meist empirisch und schlecht mit einander vergleichbar. Im Folgenden soll kurz auf einige

\* Ausgearbeitet im Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg (1940).

Bestimmungsarten der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen eingegangen werden.

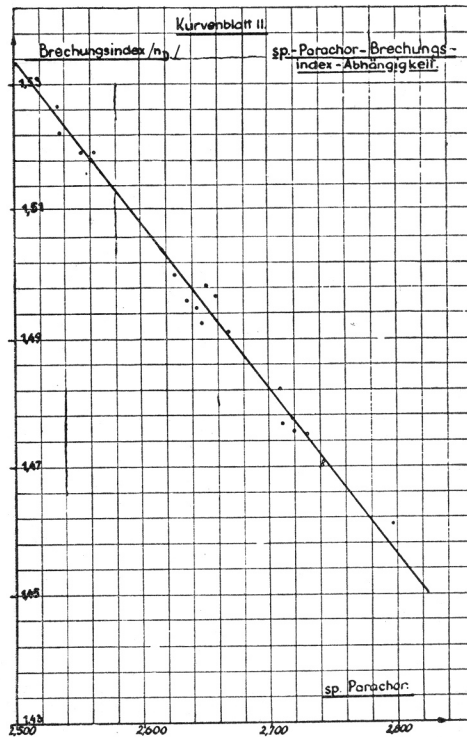
Diese Methoden laufen alle darauf hinaus, eine Möglichkeit zu schaffen, die es erlaubt, den zu prüfenden Kraftstoff mit bekannten Gemischen aus einem zündwilligen und einem zündträgen Eichstoff zu vergleichen. Als Bezugsstoffe wurden Ceten und 1-Methylnaphtalin gewählt. Da sich das Ceten unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes beim Lagern wegen seines ungesättigten Charakters langsam verändert, geht man in neuerer Zeit dazu über, statt Ceten das gesättigte Cetan zu ver-



wenden. Der Begriff der bei fast allen Zündwilligkeitsbestimmungen ermittelten Grösse, — der Ceten- (Cez) bzw. Cetanzahl (Caz), — soll hier kurz erläutert werden. Die Cetanzahl ist ein Mass für die Zündwilligkeit und somit für die Güte eines Kraftstoffes. Um die Cetanzahl motorisch zu bestimmen vergleicht man das Zündverhalten eines Dieselkraftstoffes im selben Motor und unter gleichen Bedingungen mit Kunstgemischen aus den beiden Eichstoffen. Der Gehalt an Ceten, dem zündwilligen Eichstoff, in dem Eichmisch, das dasselbe Zündverhalten wie der zu untersuchende Kraftstoff hat, wird Cetanzahl genannt. Eine höhere Cetanzahl ist also gleichbedeutend mit höherer Zündwilligkeit und besserer Qualität des Kraftstoffes. Zur Bestimmung wird im Motor eine der Prüfbedingungen so lange verändert, bis der Kraftstoff gerade noch zündet.

Unterwirft man nun vorher verschiedene bekannte Gemische von Ceten und 1-Methylnaphtalin denselben Veränderungen der Prüfbedingungen, so lässt sich eine Kurve aufstellen, aus der man ohne weiteres diejenige Mischung der Eichstoffe ablesen kann, die dem Zündverhalten des zu untersuchenden Kraftstoffes entspricht. An Stelle des teuren Cetens bzw. Cetans benutzt man oft Hilfseichstoffe (»Substandards«), z. B. gute lagerfähige Erdöldieselmotorkraftstoffe, deren Cetanzahlen im Prüfmotor zuverlässig festgestellt worden sind.

Eine übersichtliche Aufstellung der verschiedenen motorischen und laboratoriumsmässigen Prüfverfahren findet sich in dem Bericht von Heinze und Marder: Anforderungen an neuzeitliche Dieselmotorkraftstoffe.<sup>1)</sup>



## Verfahren zur Bestimmung der Cetanzahl

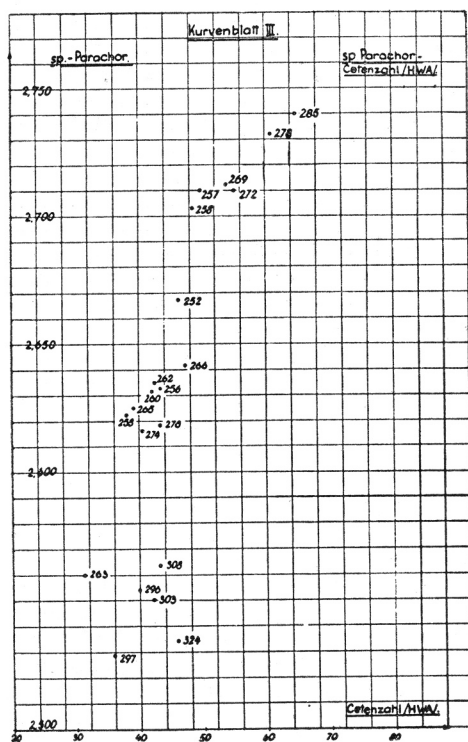
### 1. Motorische Methoden

a) Zündverzugsmethode.<sup>2)</sup> Man gibt den Winkel an, den die Kurbelwelle des Prüfmotors von der Einspritzzeit bis zum Zündbeginn zurücklegt. Die Ergebnisse werden optisch aufgenommen.

b) Messmethode unter Ermittlung des kritischen Verdichtungsverhältnisses. Man verwendet eine abgeänderte CFR-Maschine (Coopera-

tive Fuel Research Committee) und stellt unter Veränderung des Verdichtungsverhältnisses dasjenige Verdichtungsverhältnis fest, bei dem gerade noch Zündung des zu prüfenden Kraftstoffes erfolgt.

c) Anlass- oder Drosselverfahren. (H W A — Prüfmotor nach Vorschlägen des Heereswaffenamtes). Der fremd angetriebene Motor wird auf einer konstanten Umdrehungszahl von 900 U/min gehalten. Mit Hilfe einer Drosselklappe wird die Menge der Ansaugluft verändert. Der durch die Drosselung im Ansaugrohr entstehende Unterdruck ist ein Mass für die Zündwilligkeit. Sie ist bei einem Kraftstoff um so höher, je grösser der Unterdruck ist, bei dem er noch zündet.

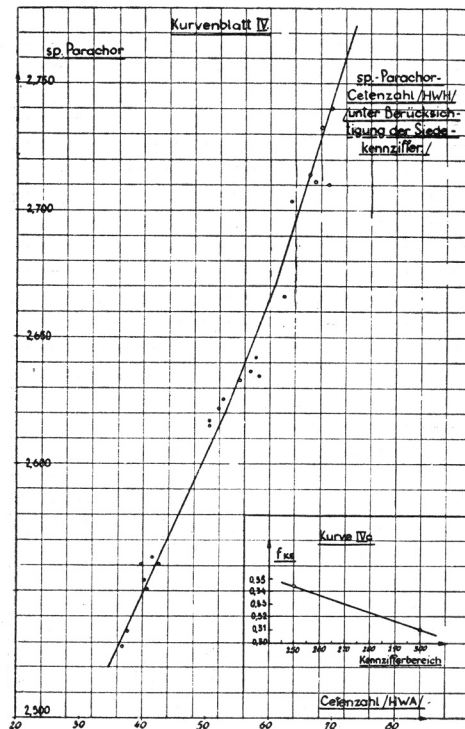


Die motorischen Methoden versagen bei Kraftstoffen mit Cetenzahlen unter 25, da sie im Prüfdieselmotor nicht mehr zum Zünden zu bringen sind.<sup>9)</sup> Ebenso sind sie bei Kraftstoffen mit Cetenzahlen über 100 nicht mehr anwendbar, da sich die Werte hier nur durch Extrapolation der Eichkurve ermitteln lassen.

Erwähnenswert ist die Tatsache, dass selbst bei gleicher motorischer Prüffart auf den verschiedenen Prüfständen teilweise erhebliche Unterschiede in den ermittelten Cetenzahlen auftreten, was nicht ohne Einfluss auf die Anwendbarkeit der analytischen Bestimmungsmethoden

bleiben kann, da diese, wie gezeigt wird, zunächst auch auf der motorisch bestimmten Cetenzahl fussen.

Man darf die Cetenzahl nicht als den Grenzwert der Zündwilligkeit eines Dieselkraftstoffes auffassen. Sie besagt lediglich, dass der Motor mit dem Kraftstoff unter den gegebenen Bedingungen gut läuft. Daraus ist ersichtlich, dass die grosse Zahl von Prüfmotoren, die teilweise unter sehr verschiedenen Bedingungen arbeiten, selten miteinander vergleichbare Werte liefern. Neben den beiden bereits erwähnten Prüfmotoren seien hier nur noch genannt: der Gardner-(Körting)-Motor und der Prüfmotor der Deutschen Versuchsanstalt für Luftschiffahrt (D V L-Motor).



## 2. Laboratoriumsmässige Methoden

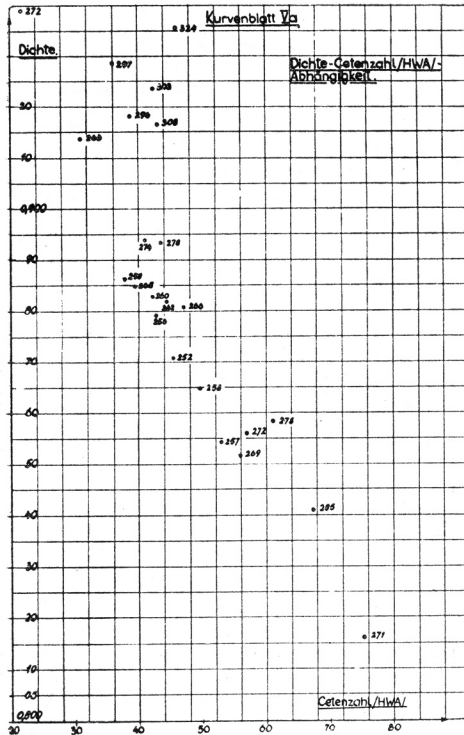
Gegenüber den motorischen Methoden stehen die laboratoriums-mässigen Methoden, die sich aus der Notwendigkeit ergeben haben, schnelle und billige Bestimmungen durchzuführen. Die Notwendigkeit einer raschen Prüfweise besteht besonders für den Kraftstoffhersteller während des Destillationsbetriebes.

a) Nach dem Jentsch'schen Verfahren<sup>4)</sup> ermittelt man im sogenannten Zündwertprüfer den oberen und den unteren Zündwert sowie die Siedezahl. Aus diesen Werten errechnet man sogenannte Vergleichzahlen, die nach Jentsch ein allgemeines Urteil über das motorische

Verhalten des Kraftstoffes gestatten. Diese Prüfweise hat sich bei den durch verschiedene Prüfstellen vorgenommenen Vergleichs- und Ringversuchen bisher nicht als wiederholbar herausgestellt.<sup>5)</sup>

b) Nach Moore und Kaye<sup>6)</sup> besteht eine quantitative Beziehung zwischen der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen und der Viskositätsdichtekonstante. Diese kombiniert kinematische Viskosität und spezifisches Gewicht.

c) Becker und Fischer<sup>7)</sup> fanden Beziehungen zwischen dem Dieselindex und der Zündwilligkeit, letzere ausgedrückt in Cetenzahlen. Dabei stellt der Dieselindex das Produkt aus dem in Grad Fahrenheit gemessenen

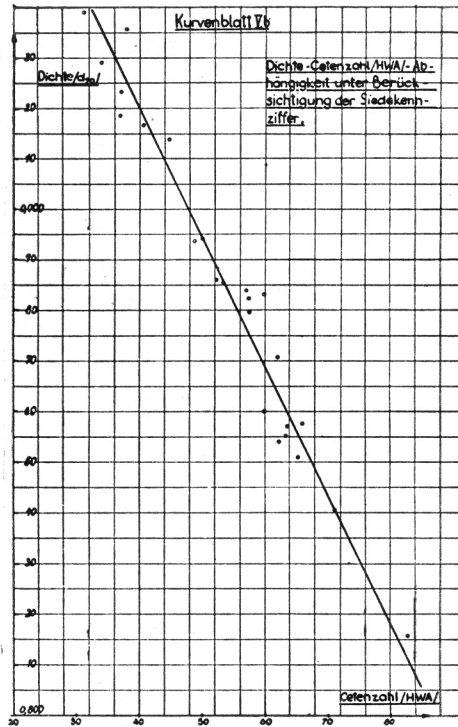


Anilinpunkt und dem in API-Graden ausgedrückten spezifischen Gewicht dividiert durch 100 dar.

d) Heinze und Marder<sup>8, 9)</sup> gehen in ihrer Parachor — bzw. Dichtemethode von der Ueberlegung aus, dass die Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen im Wesentlichen von zwei Faktoren abhängig ist, von der chemischen Zusammensetzung und von der mittleren Molekülgröße der Kraftstoffinhaltsstoffe. Bei Kraftstoffen von gleicher mittlerer Molekülgröße hängt die Zündwilligkeit nur von dem mehr paraffinischen oder mehr aromatischen Charakter der im Kraftstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffe ab. Das spezifische Gewicht ist ein summarischer Ausdruck für

die Art der im Kraftstoff vertretenen Kohlenwasserstoffe. Die mit ihrem spezifischen Gewicht zwischen den Paraffinen und Aromaten liegenden anderen Kohlenwasserstoffreihen, die Olefine und Naphthene, zeigen eine ihrem spezifischen Gewicht entsprechende Zündwilligkeit, die zwischen der der Aromaten und Paraffine liegt. Für Kraftstoffe gleicher mittlerer Molekülgrösse ist also das spezifische Gewicht ein unmittelbarer Masstab der Zündwilligkeit.

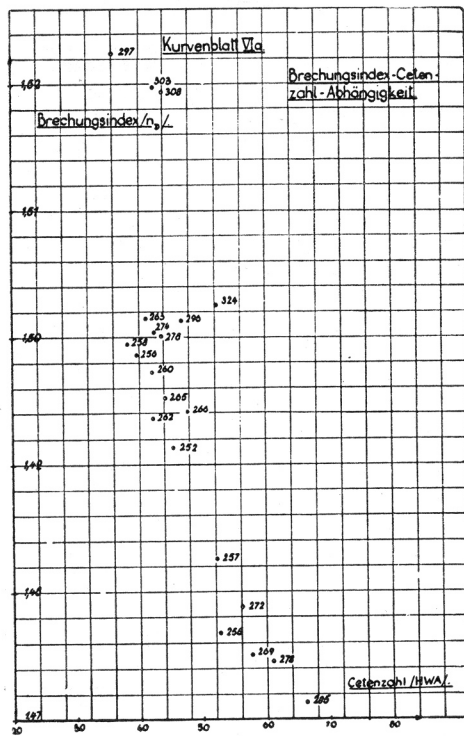
Diese Zusammenhänge werden anschaulicher, wenn man die vor der Zündung im Dieselmotor auftretenden Erscheinungen näher untersucht. Vor der Entflammung des in den Verbrennungsraum eingespritzten Kraft-



stoffes verdampft ein Teil, während ein anderer thermisch gespalten wird. Diese Spaltfähigkeit wird nach Boerlage und Broeze<sup>10)</sup> Zerfalls — bzw. Zündneigung genannt. Die Spaltfähigkeit, somit auch die Zündwilligkeit bzw. Cetanzahl des Kraftstoffes steht in engstem Zusammenhang mit der Eigenart seiner Inhaltsstoffe. Aus einer Untersuchung von G. R. Schultze<sup>11)</sup> ist zu ersehen, dass aliphatische Kohlenwasserstoffe zur Aufspaltung ihrer — C — C — Bindung weniger Energie benötigen als aromatische Kohlenwasserstoffe zur Aufspaltung ihres Ringes. Letztere sind also bei den hohen Temperaturen, die bei der Kompression auftreten, wesentlich beständiger und daher auch zündträger. Naphthene und

Olefine nehmen nach den Untersuchungen von G. R. Schultze eine Mittelstellung ein, was mit den Ueberlegungen von Heinze und Marder in Einklang steht. Paraffine sind also zündwilliger, haben aber bei gleicher Molekülgröße ein niedrigeres spezifisches Gewicht als Aromaten.

Um die Cetenzahl aus dem spezifischen Gewicht von Dieselkraftstoffen mit verschiedener mittlerer Molekülgröße bestimmen zu können, müsste man bei den Untersuchungen das Molekulargewicht in Rechnung setzen. Diese Größe ist aber im technischen Laboratorium verhältnismässig schwierig zu bestimmen; man berücksichtigt infolgedessen die dem mittleren Molekulargewicht proportionale Siedekennziffer, die sich bedeutend leichter ermitteln lässt.

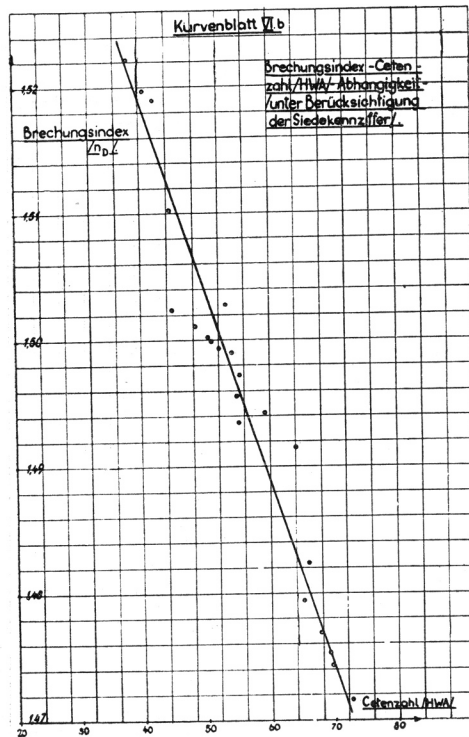


Eine ausführliche Darstellung der Versuche, die zu diesem Verfahren führten, haben R. Heinze und M. Marder in ihrer Mitteilung »Ueber die Verwendbarkeit physikalischer Konstanten zur Bestimmung des Zündverhaltens (Cetenzahl) von Dieselkraftstoffen«<sup>8)</sup> gegeben. Danach waren zwar Beziehungen zwischen Zündverhalten und physikalischen Konstanten wie Brechungsindex, Dichte und Parachor schon länger bekannt; es gelang aber, diese Größen mit den Cetenzahlen erst dann vergleichbar zu machen, wenn man die Vergleiche auf Kraftstoffe mit derselben Siedekennziffer beschränkte, oder wenn man bei verschiedenen Kennziffern



Korrektionsfaktoren berücksichtigte. Aus den vorstehenden Erläuterungen ist zu folgern, dass solche Beziehungen erst nach der motorischen Messung der Cetenzahl aufgestellt werden können.

Wie aus Zahlentafel 1. zu ersehen ist, unterscheiden sich die Cetenzahlen desselben Kraftstoffes wesentlich, wenn sie im HWA- und im CFR-Prüfmotor gemessen werden. Eine zuverlässige Beziehung zwischen den Differenzen der einzelnen Prüfergebnisse besteht nicht. Die Methode zur laboratoriumsmässigen Bestimmung der Cetenzahl, wie sie in dieser Arbeit vorgeschlagen wird, beruht auf Messungen im HWA-Prüfmotor.



## VERSUCHSERGEBNISSE

### I. Analytische Messungen

Es wurden die folgenden Messungen an 23 verschiedenen Dieselmotorkraftstoffen vorgenommen: a) Spezifisches Gewicht bei 20°C ( $d_{20}$ ), b) Brechungsindex ( $n$ ), c) Siedeverhalten und Berechnung der Siedekennziffer ( $KZ$ ), d) Oberflächenspannung und Berechnung des spezifischen Parachors ( $p$ ).

## Zahlentafel I.

Im H W A — bzw. C F R — Motor ermittelte Cetenzahlen von Dieselkraftstoffen.

Dieselkraftstoff Nr.	Cetenzahlen		Differenzen
	C F R - Motor	H W A - Motor	
17.	23	21,5	1,5
13.	34	31	3
5.	41	36	5
12.	44,5	33	11,5
9.	46	34	12
6.	49	43	6
3.	54	45	9
15.	60	55,5	4,5
14.	62	55	7
10.	68	54	14
7.	77,5	60,5	17
1.	87,5	74,5	13

## II. Motorische Messungen

a) Cetenzahl gemessen im H W A - Motor, b) Cetenzahl gemessen im C F R - Motor.

Das Siedeverhalten wurde nach der Engler - Ubbelohde - Destillation unter genormten Bedingungen untersucht. Es wurden bei 100 ccm Flüssigkeit die den übergegangenen Mengen von 5, 15, 25—95 ccm entsprechenden Temperaturen abgelesen. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug 2 Tropfen in der Sekunde. Zur Vermeidung der Abscheidung von höheren Fraktionen im Kühlrohr wurde mit Luft gekühlt. Eine Korrektur des herausragenden Thermometerfadens wurde nicht vorgenommen; sie wurde bei der Auswertung am Schlusse dieser Arbeit berücksichtigt, ebenso der Barometerstand nach den Zahlen, die Holde in seinem Buch über Kohlenwasserstofföle und Fette anführt<sup>13)</sup>.

Die Siedekennziffer wurde aus der Summe der aus den überdestillierten Flüssigkeitsmengen von 5, 15, 25—95 ccm zugehörigen Temperaturen und Teilung durch 10 berechnet. Genauigkeit:  $\pm 2$  Kennziffereneinheiten.

Die Oberflächenspannung<sup>14)</sup> wurde mit dem Steighöhenmessgerät nach Ubbelohde im Temperaturbad ermittelt. Die Oberflächenspannung dient — mit Hilfe der Dichte des Kraftstoffes — zur Errechnung des spezifischen Parachors.

Motorische Messungen. Das Prüfverfahren in H W A - Motor gründet sich auf die Tatsache, dass die Selbstentzündung eines in den Motor eingespritzten Kraftstoffes abhängig von dem erreichten Kompressionsdruck ist. Da, wie in der Aufzählung der motorischen Prüfverfahren schon erwähnt wurde, die angesaugte Luftmenge durch eine Drosselinrichtung im Ansaugrohr geregelt wird, ist die Unterdruckgrenze, bei der der Dieselkraftstoff gerade noch zündet, ein Mass für seine

Zündwilligkeit. Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Werte ist konstante Temperatur von Ansaugluft und Kühlwasser.

Die Prüfapparatur des H W A - Prüfmotors besteht aus einem Deutz-Einzyylinder-Dieselmotor (Type F 1 M 317, 1,92 lit Hubvolumen mit direkter Strahleinspritzung) und einem Antriebselektromotor mit einer konstanten Umdrehungszahl von etwa 940 U/min. Es handelt sich um einen normalen Drehstrommotor für 220 bis 380 Volt Spannung. Die Luft des Dieselmotors wird durch einen Luftansaugestutzen angesaugt, der mit einem Luftfilter, einem Heizrohr, einer regulierbaren Drosselklappe und einem Anschluss an ein Manometer versehen ist. Die Temperatur der Ansaugluft muss auf  $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$  gehalten werden. Sie wird mittels eines Kontaktthermometers reguliert. Die Kühlwassertemperatur soll  $70 \pm 0,5^\circ\text{C}$  betragen. Sie wird in einem Ausgleichbehälter geregelt.

Um mit der Prüfung eines Dieselkraftstoffes beginnen zu können, müssen innerhalb des Motors vollkommener Temperatúrausgleich herrschen und Ansaugluft und Kühlwasser die vorgeschriebene Temperatur erreicht haben. Zu diesem Zweck schaltet man den Elektromotor ein und lässt den Diesel-Motor mindestens 1 Std. leerlaufen.

Zu einer Messung benötigt man eine Menge von 150—220 ccm gut gefilterten Kraftstoff. Durch dreimaliges Durchspülen mit dem zu prüfenden Kraftstoff ist das Einspritzsystem vom vorher geprüften Kraftstoff zu reinigen. Es geschieht dies durch Einfüllen von etwa 40 ccm Kraftstoff in das Glasgefäß über der Einspritzpumpe und Öffnen des darunter liegenden Schiebers und der Entlüftungsschraube. Indem man letztere schliesst, wird durch 20 Einspritzungen auch noch das Einspritzventil durchgespült.

Die eigentliche Prüfung des Kraftstoffes geschieht folgendermassen: Unter genauer Einhaltung der Temperatur von Luft und Kühlwasser schickt man 10 Einspritzgruppen von je 3 Einspritzungen in den Zylinder. Zwischen den 3 Einspritzungen einer Gruppe ist eine Unterbrechung von 1 sec. Dauer, zwischen den einzelnen Gruppen eine solche von 20 sec. möglichst genau einzuhalten. Man steigert zwischen jeder Messreihe den Unterdruck des Ansaugrohres in Stufen von je 2—4 mm Hg solange, bis Aussetzer beobachtet werden. Diese machen sich durch dichte Kraftstoffnebel ohne Knallerscheinung im Auspuffrohr bemerkbar. Als kennzeichnend für die Zündwilligkeit eines Kraftstoffes gilt dann der höchste Unterdruck, bei dem gerade noch in allen 10 Einspritzgruppen sämtliche Einspritzungen zünden.

Nach demselben Verfahren ist vorher eine Kurve mit verschiedenen Ceten - 1 - Methylnaphtalingemischen aufgestellt worden. Durch Vergleich der Unterdrucke lässt sich nun die Cetenzahl unter Berücksichtigung des Barometerstandes direkt ablesen.

#### VERGLEICHBARKEIT DER PHYSIKALISCHEN GRÖSSEN UND AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

Um die Vergleichbarkeit der ermittelten physikalischen Grössen zu erweisen, wurden Kurven konstruiert, die den Parachor einmal in Abhängigkeit von der Dichte und das andere Mal in Abhängigkeit vom

Brechungsindex zeigen, (Kurvenbilder I und II). Wie man sieht, liegen die einzelnen Punkte ziemlich genau auf einer Geraden, man kann also diese drei Festwerte in den folgenden Betrachtungen gegenseitig ersetzen.

Es wurden die Parachore der einzelnen Dieselkraftstoffe in Abhängigkeit von den im HWA-Motor gemessenen Cetenzahlen aufgetragen (Kurvenbild III). Bei den einzelnen Punkten wurden die dazugehörigen Siedekennziffern vermerkt. Obwohl sich beim ersten Anblick keinerlei Gesetzmässigkeit aus dieser Darstellung ergibt, was aus den in der Einleitung erwähnten theoretischen Betrachtungen auch nicht zu erwarten ist, lässt sich doch mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass für Kraftstoffe mit gleichem Parachor die Cetenzahl mit steigender Siedekennziffer wächst. Wir können die Siedekennziffern allerdings deshalb nicht ohne weiteres miteinander vergleichen, weil wir bei den Temperaturen des Siedeverlaufes, aus dem ja die Kennziffer gebildet wird, keine Thermometerkorrektion angebracht haben. Bei den erreichten Destillationstemperaturen (rd. 300°C) fällt sie erheblich ins Gewicht und bewirkt, dass alle Kennziffern eine Erhöhung erfahren müssten. Diese Korrektion müsste bei den hohen Siedekennziffern grösser sein als bei den niedrigen. Die Korrektion des Quecksilberfadens beträgt bei 300°C z. B. schon 16°C. Wir müssen sie in den weiteren Verlauf unserer Ueberlegungen einschalten, um die eben gefundene Beziehung auch mathematisch ausdrücken zu können.

Versuchen wir, die Differenz zwischen den Cetenzahlen, die zwischen einem Kraftstoff der Kennziffer  $x$  und einem Kraftstoff, der bei gleichem Parachor die Kennziffer 300 haben würde, mit der Differenz der Kennziffern ( $300 - x$ ) in Beziehung zu bringen, so müssen wir die Kennziffern der Kraftstoffe verschieden bewerten. Die Kennziffer 300 als Bezugskennziffer wurde willkürlich gewählt. Die verschiedene Bewertung der Kennziffern drücken wir dadurch aus, dass wir dem aufzufindenden Faktor, der, mit der Differenz der Kennziffer multipliziert, die Cetenzahldifferenz zwischen den Cetenzahlen beider Kraftstoffe geben würde, für verschiedene Kennzifferbereiche auch verschiedene Grössen zuschreiben. Dieser Gedankengang dürfte die nächstliegende Ausdrucksweise für die gefundene Beziehung sein.

Bei der vorstehenden Ueberlegung traten zwei unbekannte Grössen auf, deren Auffindung nicht ohne weiteres ersichtlich ist: 1) die Cetenzahldifferenz zwischen den Cetenzahlen zweier Kraftstoffe, die den gleichen Parachor, aber die Kennziffern  $x$  und 300 haben, und 2) der gesuchte Faktor selber.

Da wir den Faktor experimentell nicht direkt bestimmen können, versuchen wir, die der Kennziffer 300 entsprechenden Cetenzahlen für alle Parachore zu ermitteln; dieses geschieht allerdings auch nicht experimentell, weil Dieselkraftstoffe der Siedekennziffer 300 nicht in der gewünschten Menge zur Verfügung stehen, sondern graphisch:

Wir legen durch die Punktschar des Kurvenbildes IV eine Kurve, die aus den Lagen und Siedekennziffern der umliegenden Punkte be-

stimmbar ist; ihr Verlauf entspricht ungefähr der Abhängigkeit Parachor-Cetenzahl für die Siedekennziffer 300 (IV b). Jetzt ist es möglich, die gesuchte Cetenzahl für jeden beliebigen Parachor abzulesen, die Differenz mit der motorisch bestimmten Cetenzahl des untersuchten Kraftstoffes zu bilden und den gesuchten Faktor zu berechnen. Dieser Faktor erlaubt es, mit Hilfe des Parachors und der Siedekennziffer eines beliebigen Kraftstoffes an Hand der eben aufgestellten Kurve auf seine Cetenzahl zurückzuschliessen.

Vergegenwärtigen wir uns den eben durchgeführten Gedankengang noch einmal, so ist ersichtlich, dass diese Bestimmung der Cetenzahl aus Parachor und Siedekennziffer über die Gleichung

$$\text{Cez}_x = \text{Cez}_{300} (300 - \text{KZ}_z) \cdot f$$

zum Ziele führt.<sup>8)</sup>

In dieser Gleichung bedeutet  $\text{Cez}_x$  die gesuchte Cetenzahl des Kraftstoffes,

$\text{KZ}_z$  its seine Siedekennziffer,  $\text{Cez}_{300}$  ist die Cetenzahl, die dem gemessenen Parachor entsprechen würde, wenn der Kraftstoff die Kennziffer 300 hätte. Da dies nicht der Fall sein muss, wird von dem auf der Kurve gefundenen Wert die Differenz der Siedekennziffern multipliziert mit dem Faktor  $f$  abgezogen. Dieser Faktor ist, wie oben gezeigt, in verschiedenen Kennzifferbereichen verschieden gross, was sich auch beim Aneinanderreihen der einzelnen experimentell gefundenen Grösse  $f$  ergeben würde.

Trägt man nun mit Hilfe des Faktors die auf die Siedekennziffer 300 bezogenen Cetenzahlenwerte in Abhängigkeit vom Parachor auf, so ergibt sich das Kurvenbild IV, das zugleich auch als Eichkurve zur Bestimmung der Cetenzahl aus Parachor und Siedekennziffer mit Hilfe der oben angeführten Gleichung dienen kann.

Genau dieselben Betrachtungen und dasselbe Verfahren wurden mit Dichte und Brechungsindex angestellt. Diese beiden Grössen sind in Abhängigkeit von den Cetenzahlen (korrigiert und unkorrigiert) in den Kurvenbildern V a, V b, VI a und VI b aufgetragen worden.

In Tafel II wurden die Differenzen zwischen den korrigierten Cetenzahlen und ihrem bei der Siedekennziffer 300 gefundenen theoretischen Wert zusammengestellt. Vergleicht man die mittleren Abweichungen der drei Methoden miteinander, so stellt sich heraus, dass die Parachor-Methode am genauesten ist, die Dichte-Methode aber nicht sehr zurücksteht. Aus Gründen der Einfachheit ist allerdings die Dichte-Methode für den praktischen Gebrauch allein zu empfehlen. Um hier ein Verfahren auszuarbeiten, das es erlaubt, mit besonders geeichten Spindeln die Cetenzahl für Kraftstoffe der Siedekennziffer 300 direkt zu bestimmen, wäre es allerdings nötig, noch eine grössere Anzahl von Kraftstoffen zu untersuchen, um die Eichkurve ganz genau zu ermitteln. Bei 23 untersuchten Kraftstoffen sind immer noch Ungenauigkeiten in der Lage der Kurve möglich. Vor allen Dingen lässt sich eine unter Umständen vorhandene,

stärkere oder schwächere Krümmung nicht mit Sicherheit feststellen. Auch eine genaue Faktorbestimmung ( $f$ ) muss der Untersuchung von weiteren Kraftstoffen vorbehalten bleiben. Es handelt sich hier besonders um den Kennzifferbereich über 300, der in dieser Arbeit fast gar nicht berücksichtigt werden konnte, da nur drei Kraftstoffe mit Kennziffern über 300 zur Untersuchung gelangten.

Es wäre von Interesse festzustellen, wie sich die Kurven von Kraftstoffen verhalten würden, die alle dieselbe Herkunft hätten. Bei einem so komplizierten Stoff, wie es das Erdöl ist, wird sich bei den unendlich vielen Variationsmöglichkeiten an Zusammensetzung und Molekülgrösse eine von mannigfaltigen Voraussetzungen schon allein stofflicher Art abhängige Eigenschaft, wie die Zündwilligkeit, wohl kaum durch ein allgemein gültiges Gesetz erfassen lassen. Es ist deshalb anzunehmen, dass die einzelnen, nach ihrer Herkunft geordneten Kraftstoffgruppen verschiedene Kurvenbilder und vielleicht auch verschiedene Korrekturfaktoren ergeben. Bei der praktischen Verwertung des analytischen Verfahrens der Cetenzahlbestimmung würde dies zwar eine Komplizierung der Auswertung der Messungen mit sich bringen, die Ergebnisse würden aber wahrscheinlich erheblich genauer sein.

Beurteilt man die Zuverlässigkeit der aufgestellten Kurven, so sieht man, dass bei ihrer Steilheit eine erhebliche Änderung der physikalischen Grössen keine grossen Cetenzahlunterschiede hervorruft; umgekehrt musste aber bei der Aufstellung der Beziehungen eine ungenau gemessene Cetenzahl bereits weitgehende Folgen in der Lage der Kurve nach sich ziehen. Das Verhältnis lässt sich auch nicht durch eine Maßstabsänderung des Achsenkreuzes grundsätzlich verändern; denn wegen der Ganzzahligkeit und der erheblichen Fehlergrenzen der motorischen Cetenzahlbestimmung (günstigsten Falls 0,5 Cetenzahlen) ist ein allzu grosser Masstab für die Cetenzahlwerte der Abszisse nicht zulässig. Vergleichen wir umgekehrt die Fehlergrenzen der physikalischen Festwerte mit den entsprechenden Cetenzahländerungen, so ist selbst die doppelte Fehlergrenze, verglichen mit der dadurch verursachten Cetenzahländerung, durchaus tragbar. Aus dieser und der oben schon festgestellten Tatsache der Unterschiede in den Versuchsergebnissen auf verschiedenen Prüfständen kann man die beiden folgenden Gesichtspunkte herausstellen:

- 1) Eine aus motorisch ermittelten Cetenzahlen konstruierte Kurve hat keine Allgemeingültigkeit und ersetze die motorische Bestimmung der Cetenzahl unbekannter Kraftstoffe lediglich in dem betreffenden Motor.

- 2) Abgesehen von den stofflich bedingten Unregelmässigkeiten steht und fällt die Genauigkeit der Eichkurven mit der Genauigkeit der motorischen Prüfung.

## Zahlentafel II

Abweichungen der berechneten Cetenzahlwerte von der idealen auf die Siedekennziffer 300 bezogenen Kurve.

Cetenzahl-Parachor	Cetenzahl-Dichte	Cetenzahl-Brechungsindex
0,5	2,0	1,0
0,0	4,0	1,0
0,0	4,0	3,5
4,0	2,0	6,0
1,0	4,0	3,0
2,0	1,0	2,0
2,0	2,0	2,0
1,0	1,0	2,0
0,0	2,0	1,0
2,5	2,0	1,0
0,5	0,0	1,0
1,5	3,0	0,5
1,5	3,0	1,0
2,0	5,0	4,0
1,0	1,0	6,0
1,0	3,0	2,0
2,0	2,0	1,0
0,5	1,0	1,0
0,0	1,0	2,0
0,0	2,0	1,0
0,5	4,0	3,0

Die berechneten Cetenzahlen haben folgende mittlere Abweichungen:

Bei der Cetenzahl-Parachor-Kurve . . . . . 1,2 Cez

Bei der Cetenzahlen-Dichte-Kurve . . . . . 2,2 "

Bei der Cetenzahl-Brechungsindex-Kurve . . . . . 2,1 "

## ZUSAMMENFASSUNG

Mit der Entwicklung des Dieselmotors zum schnelllaufenden, nicht ortsfesten Fahrzeugmotor sind die Ansprüche an Dieselkraftstoffe erheblich gestiegen.

Unter diesen Anforderungen ist die Zündwilligkeit eines Dieselkraftstoffes sehr wesentlich. Sie wurde bisher nur motorisch und neuerdings auch laboratoriumsmässig bestimmt. Durch die vorliegende Arbeit wird gezeigt, dass unter Berücksichtigung der Siedekennziffer zwischen Parachor, Dichte und Brechungsindex einerseits und den im HWA-Prüfmotor gemessenen Cetenzahlen Beziehungen bestehen, die sich in einfacher Weise graphisch ausdrücken lassen. Ein Korrektionsfaktor, der die verschiedenen Siedekennziffern berücksichtigt, wurde bestimmt.

Das vorliegende Verfahren gestattet es, Cetenzahlen von Dieselkraftstoffen unter Umgehung der motorischen Prüfung im Laboratorium mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

## Zahlentafel III

Zusammenstellung der Messergebnisse  
(Dichte, Brechungsindex, Siedekennziffer u. Steighöhe).

Dieselmkraftstoff Nr.	Dichte, $d_{20}$	Brechungs- index $n_D$	Siede- kenn- ziffer, KZ	Steighöhe, $h$ (cm)
1.	0,8610	1,4615	271	5,453
2.	8928	5036	278	333
3.	8710	4915	252	334
4.	9231	5196	303	311
5.	9290	5221	297	238
6.	9170	4748	308	361
7.	8480	4748	278	421
8.	8850	4953	265	250
9.	8865	4998	258	259
10.	8530	4780	272	368
11.	9355	5275	324	258
12.	9180	5159	296	206
13.	9145	5180	263	240
14.	8516	4752	269	339
15.	8540	4828	257	361
16.	8945	5040	274	351
17.	9460	5396	272	238
18.	8550	4770	258	335
19.	8845	4986	256	304
20.	8865	4975	260	338
21.	8415	4717	285	363
22.	8810	4942	266	308
23.	8815	4937	262	377

Eingegangen am 9. Juli 1951.

## FACHSCHRIFTTUM

- 1) Oel u. Kohle, **14** (1938) 833.
- 2) Engineering, **132** (1931) 603, 687, 755.
- 3) Brennstoff-Chem., **19** (1938) 341.
- 4) M o h r, Dissertation, Kiel 1936.
- 5) Oel u. Kohle, **14** (1938) 341.
- 6) Oil Gas J., **33** (1934) Nr. 26, 108.
- 7) S. A. E. Journal, **35** (1934) Nr. 4, 376.
- 8) Brennstoff-Chem., **16** (1935) 286.
- 9) Oel u. Kohle, **11** (1935) 724.
- 10) S. A. E. Journal, **31** (1932) 283.
- 11) Oel u. Kohle, **12** (1936) 267.
- 12) Brennstoff-Chem., **17** (1936) 441.
- 13) D. H o l d e, Kohlenwasserstofföle und Fette. 7. Aufl. Berlin 1933. str. 162.
- 14) Petroleum, **29** (1933) 22 (Beilage).

## IZVOD

Prilog analitičkom određivanju cetenskog broja pogonskog goriva za Diesel-motore  
PER GUSTAVSÖN

»Petroleum« donosi vijest<sup>1</sup>, da je »C. F. R. Diesel-Fuels Division of the U. S. Coordinating Research Council« izradio metodu za laboratorijsko određivanje

<sup>1</sup> Petroleum, 8 (1950), 278.



cetanskog broja diesel-ulja. Postupak se osniva na prethodnim studijama »Research Division of the Esso Laboratories«. Prema ovom se postupku cetanski broj određuje pomoću A. P. I. — gustoće i srednjeg vrelišta goriva. Po ovom se postupku trgovačka diesel-ulja sa cetanskim brojem između 40 i 60 mogu u 75% slučajeva ocijeniti glede svojih motornih svojstava s točnošću od  $\pm 2$  cetanska broja. Za cetanske brojeve iznad 60 se u 50% slučajeva postizava točnost od  $\pm 4$  cetanska broja. Diagrami, koji su rezultat ovih istraživanja, odnose se na destilaciona i krekovana ulja i na njihove mješavine. Radove je vodio H. D. Young.

Rad koji se sada objavljuje u »Arhivu za kemiju«, predstavlja završnu fazu niza radova, koje su pred desetak godina s uspjehom na istom području izveli R. Heinze(†) i M. Marder(†) u »Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg«. Ovaj se rad sada publicira, da bi se utvrdile zasluge, koje R. Heinze i M. Marder imaju za razvijanje postupka za laboratorijsko određivanje cetanskog broja. Članak je posvećen uspomeni ovih naučenjaka, koji su se na području tehnologije goriva istakli.

Zahtjevi, koji se postavljaju na diesel-ulja, znatno su porasli, otkako se diesel-motori upotrebljavaju kao brzoходni motori u pokretnim vozilima. Među tim se zahtjevima ističu svojstva paljenja goriva. Od dobrog se diesel-ulja traži, da se u komprimiranoj smjesi sa zrakom lako i brzo zapali. Sklonost paljenju može se ispitati samo praktičkim pokusom u motoru. Ovim se radom utvrđuju funkcionalne povezanosti između parakora, indeksa loma svijetla i gustoće goriva s jedne strane i sklonosti paljenju s druge strane. Ovi se odnosi utvrđuju uspoređivanjem laboratorijskih i motornih ispitnih metoda, a daju se izraziti krivuljama, koje se mogu upotrijebiti nakon što se primijeni korekcijski faktor, koji se ovim radom utvrđuje. Ovaj postupak dozvoljava laboratorijsko određivanje cetanskog broja na osnovu destilacione analize i mjerenja gustoće goriva. Dobiveni se rezultati podudaraju s dovoljnom točnošću s ispitivanjima u motoru.

Primljeno 9. srpnja 1951.