

Der Einfluß der Treibstoffzusammensetzung

M. Brunner

Zusammenfassung

Die Zusammenhänge werden erörtert, die zwischen der Zusammensetzung der heutigen Benzine für 4- und 2-T-Motoren sowie der Dieseltreibstoffe und dem Gehalt der Auspuffgase an unerwünschten, insbesondere toxischen Komponenten bestehen. Bei 4-T-Ottomotoren beeinflußt die Zusammensetzung der heute üblichen Benzine den Gehalt an Kohlenoxyd nur in sehr untergeordnetem Maße, ebenso wie auch den Ausstoß von Stickoxyden. Dagegen wird der Gehalt des Auspuffgases an Schwefeldioxyd (besonders bei Dieselmotoren), in beschränkterem Maße an Bleiverbindungen (bei 2- und 4-T-Motoren), bei 2-T-Motoren auch an Ölrauch, direkt vom Gehalt des Treibstoffs an Schwefel, Blei und 2-T-Öl bedingt. Von weitaus größerer Wichtigkeit als die Treibstoff-erweist sich die Gemischzusammensetzung (Luftzahl). Bei aus Tank und Vergaser ins Freie entweichendem Benzindampf sowie Blow-by ist auch der Gehalt des Benzins an Bleialkylen und Aromaten von Bedeutung.

Résumé

L'auteur expose les corrélations qui existent entre, d'une part, la composition des carburants actuellement utilisés pour alimenter les moteurs à 4 et à 2 temps, ainsi que les moteurs Diesel et, d'autre part, la teneur des gaz d'échappement en composés indésirables, entre autres en raison de leur toxicité. Dans le cas des moteurs Otto à 4 temps, la composition des essences courantes ne se répercute que très peu sur la teneur des gaz d'échappement en CO et sur l'émission d'oxydes d'azote. En revanche, la teneur des gaz d'échappement en SO₂ (moteurs Diesel principalement) et, dans une mesure plus limitée, en composés plombiques (moteurs à 4 et à 2 temps), ainsi qu'en fumée d'huile (moteurs à 2 temps) est directement conditionnée par les teneurs du carburant en soufre, en plomb et en huile. Cependant, la composition du mélange carburé (coefficient d'air) exerce une plus grande influence que la composition du carburant. Dans le cas de vapeurs d'essence se dégageant du réservoir et du carburateur et de blow-by et parvenant dans l'atmosphère, leur teneur en alcoyles de plomb et en hydrocarbures aromatiques est d'importance.

Im Zusammenhang mit der Luftverschmutzung durch Motorfahrzeuge erhebt sich naturgemäß auch die Frage, inwieweit die Zusammensetzung der Treibstoffe, insbesondere ihr Chemismus, die Zusammensetzung des Auspuffgases seinen Gehalt an toxischen Komponenten beeinflußt, ferner, welche Verbesserungen von seiten des Treibstoffs zur Verminderung derselben realisierbar sind. Vorerst soll der *Einfluß der Benzinzusammensetzung* behandelt werden. Es sei vorweggenommen, daß man den Ausstoß gesundheitsschädlicher Auspuffgasbestandteile in Nm³, zum Beispiel pro 1 l verbranntes Benzin, ohne

weiteres als einigermaßen proportional dem Volum-Prozentsatz, in welchem sie im Auspuffgas vertreten sind, annehmen darf. Dies ist deswegen erlaubt, weil die *gesamte*, einem bestimmten Betriebszustand entsprechende totale Auspuffgasmenge praktisch nicht oder nur sehr wenig von der Zusammensetzung der Benzine, wie sie in der Schweiz normalerweise verwendet werden, abhängt.

I. Zusammensetzung der schweizerischen Autobenzine

Das handelsübliche, mit mehr oder weniger Bleialkylen als Antiklopfmittel sowie andern Additives versetzte Autobenzin, sei es «Normal» oder «Super», besteht zu 98–99% aus Kohlenwasserstoffen der verschiedensten Molekülgröße und Konstitution. Dieselben stellen heute nur noch zum kleineren Teil natürliches Destillatbenzin dar (wie es aus dem Roherdöl durch atmosphärische Destillation in passendem Siedebereich herausfraktioniert wird). Zum größeren Teil besteht es aus einem Gemisch von halb- und vollsynthetischen, im Sinne höherer Klopfestigkeit und Bleiempfindlichkeit chemisch umgewandelten Benzinen, zu deren Herstellung jedoch ebenfalls das Erdöl die Grundlage bildet.

Neben Krackbenzinen mit hohen Anteilen an ungesättigten olefinischen Verbindungen finden sich mehr oder weniger hohe Anteile an sogenannten Reformaten mit hohem Gehalt an den sehr klopfesten aromatischen und kleinerem an den sehr gesuchten isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen. Außerdem werden etwa noch höhersiedende klopfeste isoparaffinische Alkylate mitverwendet.

Die Variationsmöglichkeiten sind groß, durch Vermischen natürlicher und vor allem synthetischer klopfester Basisprodukte zu Basisbenzinen geeigneten Siedebereichs und Dampfdrucks, und nach Zusatz der verschiedenen Additives zu einem den heutigen Klopfestigkeitsansprüchen genügenden Normal- oder Superbenzin zu gelangen. Vor allem zu erwähnen sind hier die Bleialkyle wie Bleitetraäthyl, Bt₄ und -methyl, Btm, die in der Schweiz in den behördlich noch tolerierten Mengen entsprechend maximal 0,63 g Blei/L (= 0,60 ml/L) dem Benzin zu einem den heutigen Ansprüchen genügenden Klopfestigkeitsniveau entsprechend einer MOZ/ROZ von etwa 84/91 beim Normal- und einer MOZ/ROZ von etwa 90/97 beim Superbenzin (± 2 OZ) verhelfen. Im weitern sind hier noch zu erwähnen: Inhibitoren gegen Harzbildung, gegen Zersetzung der Bleialkyle, Phosphorverbindungen gegen Zündkerzenstörungen und Glühzündungen, als Verschleißverminderer; Zusätze gegen Vergaser-Vereisung, als Rostschutz, zum Lösen von harzartigen Ablagerungen bei der Blow-by-Rückführung aus dem Kurbelgehäuse usw.

Auch innerhalb der gleichen Markenbezeichnung kann die chemische Zusammensetzung, einschließlich auch der Bleigehalt, erheblichen Schwankun-

gen unterworfen sein und trotzdem das fertig komponierte Fahrzeugbenzin durchaus in jeder Beziehung den heutigen Spezifikationen genügen. Ob ein Benzin zum Beispiel etwas mehr paraffinische, isoparaffinische, naphthenische, olefinische und in gewissen Grenzen auch aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, ist bei kloppfreiem Betrieb und richtiger Gemischeinstellung auf die Zusammensetzung der Auspuffgase und deren Gehalt an toxisch wirkenden Bestandteilen ohne größere Bedeutung. Sogar die Höhe des Gehaltes an Bleialkylen ist innert weiten Grenzen ohne wesentlichen Einfluß auf den Gehalt an mit dem Auspuff ausgestoßenen sehr feinkörnigen und die Atemwege erreichenden Bleiverbindungen.

Über die Eigenschaften (Mittelwerte) der schweizerischen Auto-Normal- und -Superbenzine orientiert Tabelle 1.

Eingehende und mit allen modernen Mitteln durchgeführte Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung des Benzins und der daraus resultierenden Auspuffgase wurden kürzlich vom BP-Research Centre in Sunbury-on-Thames in England durchgeführt. Nach dieser wohl umfassendsten neueren Studie ergab sich unter anderem folgendes:

Gehalt an Kohlenoxyd. Derselbe wird von der Zusammensetzung des Benzins praktisch nicht beeinflusst und ist lediglich von der Luftzahl λ (Vergasereinstellung) abhängig. Auch die üblichen bereits obengenannten Additives, eingeschlossen die Bleialkyle, zeigen in dieser Richtung praktisch keine Wirkung.

Stickoxyde. Diesbezüglich ist der Einfluß der Benzinzusammensetzung ebenfalls gering: immerhin bewirken ein erhöhter Aromaten- und Olefingehalt eher eine zunehmende Bildung von Stickoxyden¹, ein erhöhter Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen einen etwas niedrigeren. Für die Praxis sind jedoch die Unterschiede eher als belanglos zu bezeichnen, indem Fahrzeugart, Vergasereinstellung und Betriebsbedingungen auch hier einen weit größeren und teilweise auch unberechenbaren Einfluß ausüben, dies ganz im Gegensatz zu den viel leichter übersehbaren Zusammenhängen beim CO und SO₂.

Der *Schwefelgehalt* der heutigen Autobenzine, herrührend von stabilen organischen S-Verbindungen, liegt im Rahmen von 0,01–0,1, im Mittel in der Schweiz um 0,05 Gew.%. Bei der Verbrennung dieses Schwefels erhält das Auspuffgas einen SO₂-Gehalt von maximal 30 ppm, der im Vergleich zu den 10 000–40 000 ppm CO als derart gering zu bezeichnen ist, daß er ohne weiteres vernachlässigt werden darf.

Unter den glücklicherweise in den Schweizer Städten nie auftretenden atmo-

¹ Es bliebe hier jedoch noch abzuklären, ob dieser Zusammenhang eventuell davon herrührt, daß beim Übergang von einem spezifisch leichteren aromatenarmen Benzin zu einem schwereren aromatenreicheren bei gleichbelassener Vergaserbestückung das Ladegemisch nicht etwas ärmer wird, d. h. ein höheres λ (Luftzahl) erhält, und, wie die Erfahrung zeigt, aus diesem Grunde im Auspuff der Gehalt an Stickoxyden zunimmt.

Tabelle 1 Autobenzine (Schweiz) 1965. (Hier werden nur einige der für die Luftverschmutzung mehr oder weniger bedeutsamen Eigenschaften aufgeführt.)

Benzin-Bezeichnung:		«Normal»	«Super»
<i>Zusammensetzung</i>			
Kohlenwasserstoffe, total	Vol. % etwa	> 98	> 98
Olefine (ungesättigte Kohlenwasserstoffe)	Vol. % etwa	0–20	0–20
Benzol	Vol. % etwa	< 5	< 10
Aromaten, total (inkl. Benzol)	Vol. % etwa	15–35	25–55
Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe	Vol. % etwa	45–85	30–75
[= 99 Vol. % minus (Olefine + Aromaten)]			
<i>Schwefelgehalt</i> (totaler)	Gew. %	0,01–0,10	0,01–0,10
<i>Spezifisches Gewicht</i> bei 15 °C	meist etwa	0,725–0,745	0,735–0,775
<i>Siedeanalyse</i>			
Siedebeginn	°C	30–40	30–42
10 Vol. % verdampft	°C	48 ¹ –60	48 ¹ –60
50 Vol. % verdampft	°C	85–100	85–105
90 Vol. % verdampft	°C	145–165	150–170
Siedeschluß	°C	175–200	170–205
<i>Dampfdruck</i> nach Reid (37,8 °C)	kg/cm ²	0,5–0,8 ¹	0,5–0,8 ¹
<i>Luftbedarf</i> kg Luft/1 kg Benzin		14,7–14,8	14,6–14,7
<i>Klopfestigkeit</i> Oktanzahlen (Research-) ROZ		90–93	97–99
(Motor-) MOZ		82–86	87–93
ROZ des 75-Vol. %-Destillates		75–84	84–95
Übrige Daten entsprechen den internationalen Spezifikationen			
<i>Additives</i>			
Bleitetraäthyl ²	ml/L	0,35–0,50	0,05–0,60
Bleitetramethyl ²	ml/L	0 –0,20	0 –0,36
Bleigehalt (als Pb) total	max. g/L	0,63	0,63
Inhibitoren (meist substit. Phenole und Amine)			
Kupferdesaktivatoren (Aminoverbindungen)			
Phosphor-, Bor-, Manganverbindungen			
Mittel gegen Vergaservereisung (Alkohole, Amide)			
Detergents (Metallsulfonate usw.)			
2-Takt-Öle mit zum Teil metallorg. und andern			
Zusätzen (als Rostschutz, gegen Verschleiß, Oxydation, Kolbenringverkleben usw.)			
¹ Die tieferen Temperaturen des 10-Vol. %-verdampft-Punktes und die höhern Werte des Reid-Dampfdruckes speziell bei den Winterbenzinen.			
² noch mit kleinen Anteilen Äthylenhalogeniden.			

sphärischen Verhältnissen, die zum Beispiel in Los Angeles und andern Städten zur Smog-Bildung Anlaß geben, ist vor allem die Emission von Olefinen und Stickoxyden unerwünscht. Da die heutigen Autobenzine meistens einen nur mäßigen, gewisse überhaupt keinen Olefingehalt aufweisen, brauchen wir hier diese Zusammenhänge nicht mehr weiter zu verfolgen. Ungünstiger liegt die Situation bezüglich des *Aromatengehaltes* (Benzol, Toluol, Xylole und höhere Aromaten). Die hohe thermische Stabilität dieser Komponenten bewirkt, daß sie im Motor nicht so leicht gekrackt, oxydiert und weiter in CO, CO₂ und

H₂O umgewandelt werden wie die andern Kohlenwasserstoffe. Vielmehr erscheinen sie besonders bei mangelhaften und ungünstigen Verbrennungsbedingungen in höherem Ausmaß im Auspuffgas und Blow-by. Auch nimmt man an, daß die Bildung des krebserzeugenden *3,4-Benzpyrens* und anderer ähnlich wirkender Verbindungen durch einen höhern Aromatengehalt des Benzins begünstigt wird. Absolut gesehen ist jedoch die Benzpyren-Erzeugung im Motor außerordentlich gering, so daß der Gehalt an dieser Verbindung in der Stadtluft niemals den Wert von $1-5 \cdot 10^{-6} \text{ g/100 m}^3$ übersteigt und kaum mit den anderen cancerogenen Luftverunreinigungen, wie sie zum Beispiel in einer rauchgeschwängerten Bar vorliegen, vergleichbar ist.

Ebenfalls wenig geklärt ist die Frage, wie sich die neuerdings dem Bleibenzin zugesetzten organischen Phosphor- und Borverbindungen nach ihrer Verbrennung im Motor verhalten. Diese Additives sollen vor allem durch Bildung von Bleiphosphat und -borat Zündkerzenstörungen und Glühzündungen durch hochoberhitzte Beläge aus Gemischen von ruß- und kohleartigen Rückständen und Bleihalogeniden verhindern. Sie werden dem Benzin entsprechend seinem Bleigehalt meist in etwa einem Viertel des stöchiometrisch nötigen Verhältnisses zugesetzt, um eine wenigstens teilweise Überführung der unerwünschten Bleiverbindungen in Bleiphosphat oder -borat zu erreichen. Diese Verbindungen bewirken im Verein mit kohleartigen Rückständen weniger Glühzündungen und Zündkerzenstörungen. Man darf annehmen, daß sich das im Vergleich zu den Bleihalogeniden erheblich weniger wasserlösliche Bleiphosphat $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ bei Aufnahme durch die Atmungsorgane toxisch günstiger verhält als die viel leichter wasserlöslichen Bleihalogenide. Daß Zusätze von «Wundermitteln» zum Benzin, die große Mengen Chlor (gebunden) enthalten und bei der Verbrennung unter anderem Salzsäuregas entwickeln, auch vom hygienischen Standpunkt aus alles andere als erwünscht sind, braucht wohl nicht weiter ausgeführt zu werden.

Treibstoffe für 2-T-Motoren

In der Regel werden heute für die meisten 2-T-Motoren dieselben gebleiten Autobenzine wie für die 4-T-Motoren verwendet, jedoch noch versehen mit einem Zusatz von 1–5% spezieller Motorenöle. Während früher hiezu ausschließlich zusatzfreie, meist naphthenische bis gemischtbasische SAE-40- bis SAE-50-Mineralöle verwendet wurden, oft mit beträchtlichem Anteil an Bright-Stock, so sind mit der Weiterentwicklung und Verbesserung der 2-T-Motoren neue Gesichtspunkte aufgetreten. Einmal veranlaßten die bei Verwendung der gebleiten Benzine, bzw. der darin enthaltenen Äthylenhalogenide aufgetretenen Korrosionen an den Haupt-Kugel- und -Rollenlagern die Einverleibung rostschtzender Additives, die jedoch auch wieder nicht zu weiteren Schwierigkeiten führen dürfen, wie Zündkerzenstörungen, stärkere Belags-

bildung im Verbrennungsraum und in den Auspuffschlitzen. Sodann war es wünschenswert, dem Öl wirksame metallorganische Detergents zur Verringerung der Neigung zum Kolbenring-Verkleben und des Zumachens der Auspuffschlitze einzuverleiben. Mit der zunehmenden Verwendung der weniger viskosen SAE-30- bis SAE-40-Typen, die wohl eine geringere Neigung zur Rückstandsbildung aufweisen, wurde auch das Problem der Verbesserung der Schmierfähigkeit der dünnflüssigeren Öle akut (Verhinderung des Anfressens oder Blockierens der Kolben bei starker Beanspruchung des Motors). So werden den 2-T-Ölen gelegentlich noch speziell ausgesuchte Schmierfähigkeitsverbesserer zugesetzt, die jedoch die Rückstandsbildung im Verbrennungsraum und an den Zündkerzen nicht erhöhen dürfen. Additives auf Zinkdithiophosphat-Basis haben sich im allgemeinen hier nicht bewährt.

Die oft für diese Zwecke angewandten metallorganischen Verbindungen auf Basis von Erdalkali-Sulfonaten u. a. müssen sich neben guter Wirkung noch dadurch auszeichnen, daß allfällig im Verbrennungsraum gebildete Beläge sich nicht zu dicken Krusten aufbauen, sondern vorweg wieder abblättern und mit dem Auspuff ins Freie befördert werden, wo sie sich wegen ihrer Größe und ihrem hohen spezifischen Gewicht rasch zu Boden setzen. Die mit dem Ölrauch zum Teil unverändert, zum Teil chemisch verändert, zusammen mit den (wie bei 4-T-Motoren zusammengesetzten) Abgasen ins Freie gelangenden fein dispersen Additives-Umwandlungsprodukte sind ihrer chemischen Natur nach erst wenig erforscht. Jedenfalls liegen sie, wie leicht berechnet werden kann, nur in äußerst geringen Mengen vor, so daß ihre toxische Wirkung, verglichen mit CO, den nitrosen Gasen und gegenüber den um das 10–100fach höheren Mengen an festen Zersetzungs- und Umwandlungsprodukten der Bleialkyle stark in den Hintergrund tritt.

Der Verminderung der besonders bei alten und schlecht unterhaltenen 2-T-Motoren oft als völlig untragbar zu bezeichnenden Rauchentwicklung wird heute glücklicherweise auch von seiten der Motorenfabriken die nötige Beachtung geschenkt. So wurde es zum Beispiel durch automatische Dosierung des 2-T-Öl-Zusatzes und andern Maßnahmen möglich, die Ölbeimischung auf 1 Vol. % hinabzusetzen, wodurch die Rauchentwicklung praktisch fast vollständig unterbunden wurde. Auch ist man daran, hochwirksame P-haltige Hochdruckzusätze auszuarbeiten, die es ermöglichen, den Ölzusatz und damit die Rauchbildungstendenz noch weiter zu vermindern, ohne daß bei etwa forciertem Fahrbetrieb ein Klemmen oder Anfressen der Kolben zu befürchten wäre.

Verunreinigung der Luft durch verdampfendes Benzin

Daß die Benzinzusammensetzung überall da einen nachweisbaren Einfluß auf die Abgase und übrigen Emissionen von Benzinmotoren ausüben muß, wo

Benzindampf unverändert oder nur leicht an-oxydiert in die Atmosphäre gelangt, ist verständlich. Hier ist es vor allem der *Gehalt an Aromaten* und eventuell vorhandenen *Olefinen*, der in gewissen Grenzen in Erscheinung tritt (bei den aus dem Benzintank, dem Vergaser und durch Lecke im Treibstoffsystem entweichenden Gasen und Dämpfen in erheblicherem Umfange, in geringerem in den Auspuffgasen, typischer aber wieder in den ins Kurbelgehäuse dringenden Blow-by-Gasen).

In den aus dem Benzintank und der Schwimmergefäß-Entlüftung, ferner in den als Bestandteil des Blow-By während des Kompressionstaktes in das Kurbelgehäuse und in die Atmosphäre entweichenden Benzindämpfen liegen in etwas vermindertem Anteil, verglichen mit demjenigen im getankten Benzin, die neben den Bleialkylen relativ am meisten gesundheitsschädlichen aromatischen Anteile vor. In der Schweiz ist seit kurzem der Gehalt der Auto-Normalbenzine an Benzol, dem gefährlichsten aller flüchtigen Aromaten, auf den für einen motorischen Treibstoff außerordentlich niedrigen und auch etwas diskutablen Anteil von 5 Vol.%, beim Superbenzin auf 10 Vol.%, beschränkt worden. Diese Maßnahme erfolgte wohl vor allem im Hinblick auf die Manipulationen mit dem Benzin *vor* seiner Verbrennung im Motor. Die übrigen hochsiedenden und deshalb ungefährlicheren Aromaten mit Siedepunkten über 110°C dürfen dagegen in wesentlich höheren und noch nicht limitierten Prozentsätzen vorliegen, übersteigen jedoch in der Regel 50% nicht.

Bei den zuerst aus dem Benzin abdunstenden Anteilen handelt es sich vorwiegend um C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffe mit niederen Siedepunkten, unter denen das Benzol und besonders höhere Aromaten, verglichen mit dem Original-Benzin, nur einen um ein Vielfaches geringeren und ungefährlichen Anteil ausmachen. Dasselbe gilt auch für die Bleialkyle Bt_ä und Bt_m. Die bei mäßigen Temperaturen aus dem Benzin (Tank und Schwimmergefäß) entweichenden Dämpfe sind weniger gesundheitsschädlich als ein vollständig verdampftes Benzin von gleichem Dampfvolumen, das viel Aromaten und den vollen Gehalt an Bleiverbindungen enthält.

Man könnte vermuten, daß das Ausmaß der gesundheitlichen Gefährdung durch ausgesprochen toxisch wirkende Benzinkomponenten wie Aromaten und Bleialkyle außer von ihrem Prozentsatz noch etwas vom Gehalt des Benzins an leichten Komponenten abhängig wäre, wie er unter anderem in der Höhe des Reid-Dampfdruckes [der sich bei einem Verhältnis von 1 Vol.-Teil flüssigem Benzin + 4 Vol.-Teilen Luft bei 37,8°C (= 100°F) einstellende Überdruck in kg/cm²] zum Ausdruck kommt. Hier ist allerdings nachdrücklich darauf hinzuweisen, daß ein (schon wegen der Neigung des Benzins zur Dampfblasenbildung unerwünschter) hoher Reid-Dampfdruck in erster Linie durch harmlose C₄- bis C₅-Kohlenwasserstoffe mit niedrigen Siedepunkten und auch kaum von aromatischen C₆- und höheren Kohlenwasserstoffen bedingt wird, schon

gar nicht durch die Bleialkyle. Ein hoher Reid-Dampfdruck bedeutet in Fällen, wo vom Benzin nur relativ kleine Anteile, und zwar die am leichtesten flüchtigen, verdunsten können, noch lange nicht eine diesem Reid-Dampfdruck proportionale erhöhte gesundheitliche Gefahr.

Wenn, wie dies die Regel ist, im Winter die Autobenzine zur Verbesserung der Kaltstarteigenschaften einen etwas höheren Reid-Dampfdruck aufweisen, so ist dies für die Belange der Luftverschmutzung durch Benzingase und -dämpfe nicht von Belang, da bei den tieferen Außentemperaturen auch die Benzintemperatur im Tank niedriger wird und dadurch die Verdunstungsverluste trotz des höheren Reid-Dampfdruckes nicht höher werden als im Sommer.

Etwas ungünstiger liegen die Verhältnisse bei dem mit dem Blow-by ausgestoßenen Benzindampf, der annähernd dieselbe Zusammensetzung aufweist wie das Originalbenzin. Indessen verläßt dieser Benzindampf das Kurbelgehäuse (falls noch keine Einrichtung zur Rückführung des Blow-by in den Vergaser angebracht ist) in einem mindestens 10–20mal mit Luft und Auspuffgas verdünnten Zustand und wird nach Austritt aus dem Carter-Entlüftungsrohr rasch nochmals um ein Mehrhundertfaches mit Luft verdünnt.

Wenn in jüngster Zeit besonders von amerikanischer Seite der Rückführung des Blow-by in den Verbrennungsraum des Motors eine erhebliche Bedeutung beigemessen wurde, so unseres Erachtens weniger wegen seines Gehalts an eigentlichen toxischen Auspuffkomponenten wie CO und SO₂, als vielmehr wegen der im Blow-by vorhandenen nicht- und halbverbrannten Kohlenwasserstoffe sowie anderer Verbindungen, die durch photochemische Umwandlung unter Mitwirkung der (vorwiegend aus dem Auspuff) emittierten Stickoxyde zur Bildung von die Augen und die Bronchien reizenden organischen Peroxyd-Nitriten oder -Nitraten Anlaß geben.

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch auf die Zusammenfassung in Tabelle 2 verwiesen.

II. Zusammensetzung der Dieseltreibstoffe für Fahrzeugmotoren

Die in der Schweiz für Fahrzeug-Dieselmotoren zur Verwendung gelangenden, auch den international üblichen Spezifikationen entsprechenden Dieseltreibstoffe weisen, abgesehen vom eher mit den Jahren absinkenden Schwefelgehalt, seit Jahren praktisch die gleichen Eigenschaften auf (vgl. Tabelle 3). Sie stellen zu 98–99% aus reinen Kohlenwasserstoffen (etwa C₁₀ bis C₂₂) hohen Heizwertes bestehende, etwa zwischen 170 und 360°C siedende Produkte der atmosphärischen Erdöl-Destillation dar. Sie sind, um eine genügende Zündwilligkeit zu gewährleisten, vorwiegend paraffinischer Struktur und weisen durch den verlangten Siedebereich gegebene Molekulargewichte von etwa 140–310 auf.

Zwischen den verschiedenen handelsüblichen Produkten bestehen, abgesehen

Tabelle 2

Autobenzinkomponenten	Einfluß auf die Auspuffgas-Zusammensetzung
a) <i>Kohlenwasserstoffe</i> Gesättigte (Paraffine, Naphthene) Ungesättigte (Olefine) Aromaten (Benzol, Toluol usw.)	vermindern Stickoxydbildung erhöhen Olefingehalt, auch im Blow-by, und tragen zur photochem. Smog-Bildung bei erhöhen Aromatengehalt im Auspuff und Blow-by, sowie die Stickoxydbildung
b) <i>Schwefel</i> (gebundener)	bedingt den SO ₂ -Gehalt
c) <i>Additives</i> Bleitetraäthyl und -methyl	bedingen den Bleigehalt (als Aerosole), haben aber sonst keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des Auspuffgases
Inhibitoren, Cu-Desaktivatoren Schmierfähigkeits-Erhöher Phosphorverbindungen	praktisch kein Einfluß bedingen minimen Gehalt an Bleiphosphat (anstelle anderer Bleiverbindungen)
Bor-, Mn- und andere Verbindungen (seltener) Detergents (Erdkalisulfonate u. a.) Mittel gegen Vergaservereisung Schmieröle mit Additives zur Gemischschmierung von 2-T-Motoren	praktisch kein Einfluß Bildung von Öl-Rauch, sonst wie oben unter c)

Tabelle 3 Treibstoffe für schnellaufende Dieselmotoren (Schweiz) 1965. (Hier werden nur einige der für die Luftverschmutzung mehr oder weniger bedeutsamen Eigenschaften aufgeführt.)

Spezifisches Gewicht	bei 15°C meist	0,825–0,835
Trübungspunkt/Stockpunkt	°C meist	unter –10/–15
Viskosität bei 20°C	cSt	3–5
Flammpunkt PM	°C	über 55
Siedeanalyse: Siedebereich etwa	°C	170–360
Destillat bis 300°C	Vol. %	etwa 75
Verkokungszahl vom 10-Vol. %-Dest.-Rückst.	Gew. %	unter 0,03
Schwefelgehalt (totaler)	Gew. %, meist	0,4–0,5
Schwefelgehalt (seltener Grenzwerte)	Gew. %	0,1–0,8
Luftbedarf	kg Luft/kg	14,5–14,6
CFR-Cetanindex		54–58
Additives	in der Regel	keine

vom Schwefelgehalt, im allgemeinen nur sehr geringe Unterschiede, die denn auch bei der motorischen Verbrennung und der Zusammensetzung der Auspuffgase nicht zum Ausdruck kommen. Diese Tatsache ist darin begründet, daß ein Treibstoff für schnellaufende Dieselmotoren einmal ein Erdöl-Destillat darstellen soll, dessen Flammpunkt nach Pensky-Martens den behördlich festgesetzten Minimalwert von + 55°C nicht unterschreiten darf (Gefahrenkategorie 3), dessen Viskosität andererseits sich innerhalb bestimmter Grenzen bewegen soll, damit sowohl eine hinreichende Schmierung der Einspritzpumpe als auch eine gute Zerstäubung gewährleistet ist. Im weitem sind jedoch allzu hochsiedende hochmolekulare Anteile, die zur Bildung von Koksrückständen an den Düsen und im Verbrennungsraum Anlaß geben könnten und die auch zu wenig

kältefest wären, unerwünscht, ebenso auch zu tiefsiedende, niedermolekulare, da dieselben wieder die Flammpunkts-Anforderung in Frage stellen würden und in ihrer Zündwilligkeit überdies nicht ganz befriedigen. Eine ungenügende Zündwilligkeit (Cetanzahl) äußert sich, besonders bei noch kaltem Motor, in erhöhter Rauchbildungstendenz. Die heutigen handelsüblichen Treibstoffe sind jedoch in der Schweiz in dieser Beziehung in Ordnung, so daß sich eine weitere Behandlung dieser Frage erübrigt. Gegebenenfalls wäre es möglich, eine ungenügende Zündwilligkeit durch Cetanzahl-Erhöher (meist organische Nitrate, Nitrite und Peroxydverbindungen) auf den erforderlichen Wert zu bringen. Bei den in der Schweiz verwendeten Treibstoffen wurden solche Zusätze bis anhin noch nicht festgestellt. Es bestände jedoch die Möglichkeit, durch größere Zusätze an organischen Peroxyden oder Nitraten dem Treibstoff gewissermaßen internen Sauerstoff einzuverleiben, der die Rauchbildung einschränken könnte.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß für den Grundaufbau eines Dieseltreibstoffs keine großen Variationsmöglichkeiten bestehen. Damit alle die erwähnten Anforderungen erfüllt werden, kommen deshalb nur Kohlenwasserstoffe bestimmten Siedebereichs in Frage. Dieselben stellen wie beim heutigen Autobenzin nun allerdings nur selten ein reines (straight-run) Erdöldestillat dar, sondern werden noch vermischt mit andern geeigneten Destillaten, die bei andern Prozessen der Erdölverarbeitung anfallen und die wegen ihrer hohen Siedepunkte weder im Benzin noch im Petrol untergebracht werden können. Für die Abgaszusammensetzung und Luftverschmutzung spielt eine solche Vermischung jedoch keine Rolle.

Von direktem treibstoffseitigem Einfluß dagegen ist der *Schwefelgehalt*. Es handelt sich, wie auch beim Benzin, um einen chemisch fest an organische Gruppen gebundenen Schwefel, dessen Verminderung, zum Beispiel durch katalytische Entschwefelung zwar möglich, aber kostspielig ist. Im Interesse der Tiefhaltung der Preise wird deshalb auf eine solche Behandlung meistens verzichtet. Bei den verschiedenen Erdölprovenienzen kann die Dieseltreibstoff-Fraktion einen sehr verschiedenen S-Gehalt aufweisen (0,1–1%). Dementsprechend ist auch der Grad der Luftverschmutzung durch das während der motorischen Verbrennung gebildete SO_2 . Man kann erfreulicherweise feststellen, daß in den neueren Dieseltreibstoff- wie übrigens auch den Heizöl-Spezifikationen die maximalen S-Gehalte erheblich herabgesetzt werden (zum Beispiel von 1,0 auf 0,5% bei den Dieseltreibstoffen), dies nicht zuletzt mit dem Ziel, die Verunreinigung der Luft durch SO_2 zu vermindern. Der S-Gehalt der in der Schweiz handelsüblichen Dieseltreibstoffe liegt um 0,4 ($\pm 0,1$) Gew.% herum.

Neben der Bildung von SO_2 bei der motorischen Verbrennung werden noch kleine Mengen SO_3 gebildet, die mit dem bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampf zu H_2SO_4 weiterreagieren.

Ein unbekannter kleiner Teil des SO_2 und der gebildeten H_2SO_4 wird jedoch

durch die heute in jedem hochwertigen Dieselmotoren-Schmieröl enthaltenen *alkalischen Detergents* auf Erdalkalisulfonat-Basis chemisch gebunden. Wenn in der folgenden Tabelle 4 und der Abb. 1 die bei der Verbrennung von Dieseltreibstoffen verschiedenen S-Gehaltes für verschiedene Luft(überschuß)-Zahlen die sich im Auspuff ergebenden SO₂-Gehalte berechnet werden, so stellen dieselben deshalb Maximalwerte dar. An und für sich ist der SO₂-Gehalt der im Stadtverkehr bei Teillast emittierten Auspuffgase mit nur 100–200 ppm SO₂ als gering zu bezeichnen. Durch den Fahrwind werden diese Gase rasch auf einen kaum oder nur schwach wahrnehmbaren unschädlichen Gehalt verdünnt.

Mit zunehmender Luftzahl muß natürlich der SO₂-Gehalt des Auspuffgases entsprechend absinken, wenn zum Beispiel pro h die gleiche Treibstoffmenge eingespritzt wird. Die pro h ausgestoßene gesamte SO₂-Menge bleibt dabei natürlich gleich und ist sonst nur vom S-Gehalt des Treibstoffs abhängig. Die Wirkung des bei der Verbrennung des Dieseltreibstoffs angewandten Luftüberschusses ist deshalb eine ähnliche, wie wenn das Auspuffgas zum Beispiel im Auspuffrohr nachträglich noch mit Frischluft verdünnt würde. Bei Teillast ist das den Motor verlassende SO₂ an und für sich bereits 2–3mal mit Luft verdünnt.

Die Anwendung von Gemischen mit erheblichem Luftüberschuß ergibt, wie bereits ausgeführt, ein praktisch CO-freies Auspuffgas. Nur wenn die Einspritzpumpe in unzulässiger eigenwilliger Weise im Sinne höherer und von der Motorfabrik nicht vorgesehenen Leistung verstellt und die Luftzahl erniedrigt wird, kann, besonders beim Beschleunigen, starke Rauchbildung und ein

Tabelle 4 Berechnung des Gehaltes von Diesel-Auspuffgasen an SO₂ in ppm. (Dieselmotor, betrieben bei verschiedenen Luftzahlen mit Treibstoffen eines S-Gehaltes von 0,4, 0,5 und 0,6 Gew.-%.)

Luftzahl	S-Gehalt des Treibstoffs in Gew. %		
	0,4	0,5	0,6
	ppm SO ₂	ppm SO ₂	ppm SO ₂
1,0	265	331	397
1,2	225	272	327
1,4	185	232	278
1,5	172	215	258
1,6	161	201	252
1,8	142	178	214
2,0	127	159	191
2,5	101	127	152
3,0	84	105	125
3,5	72	90	108
4,0	63	78	94

NB. Obenstehende SO₂-Konzentrationen stellen *Maximalwerte* dar; bei mit Detergent-HD-Ölen geschmierten Dieselmotoren wird nämlich ein nicht genau bekannter Teil des SO₂ und der daraus via SO₃ gebildeten H₂SO₄ chemisch an die alkalischen Detergents gebunden.
Bei höheren oder niedrigeren S-Gehalten des Treibstoffs erhöhen oder erniedrigen sich die SO₂-ppm-Werte im Auspuff proportional.

SO₂ - Gehalt
des Auspuffgases

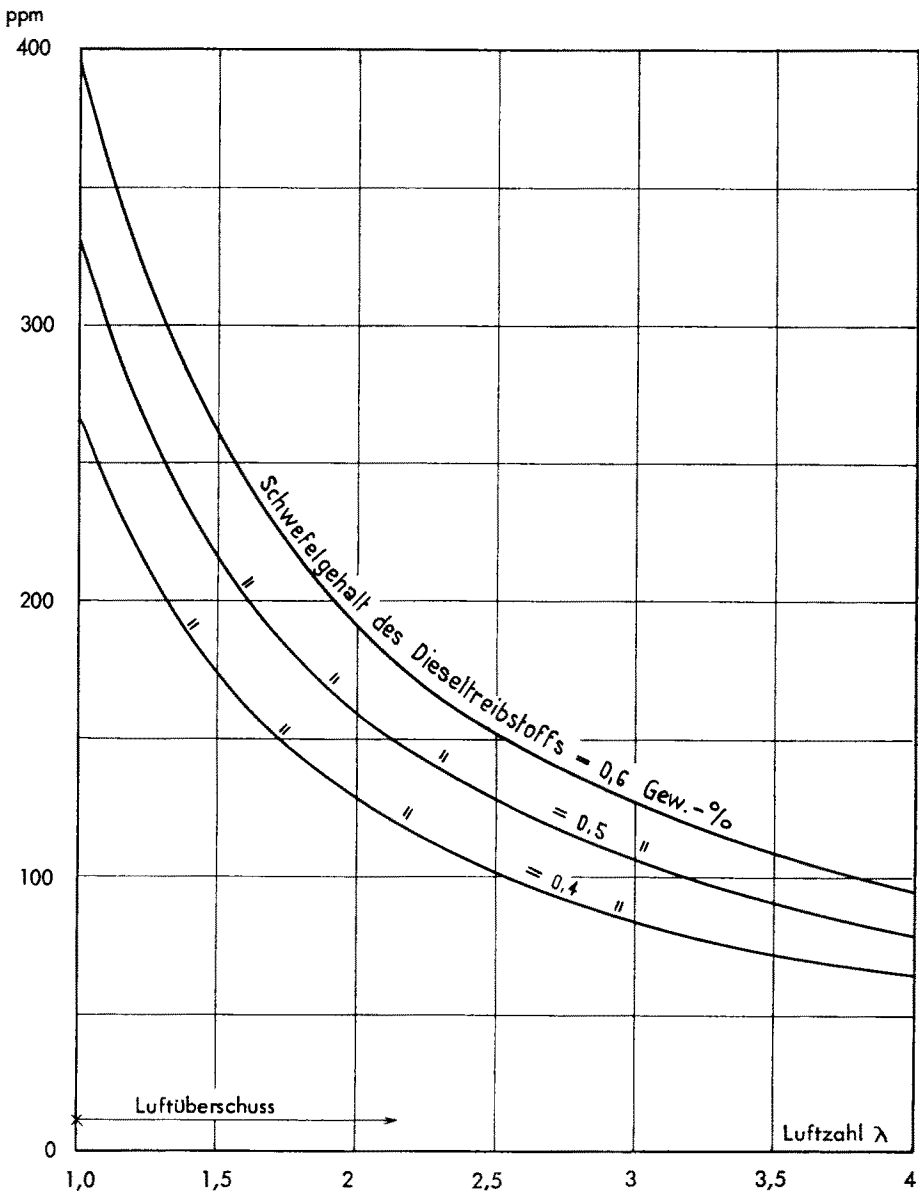


Abb. 1 Beziehungen zwischen Schwefelgehalt des Dieseltreibstoffs, der Luftzahl λ des Lademischs und dem (maximalen) Gehalt des (wasserfreien) Auspuffgases an SO₂ in ppm (= ml/Nm³)

wenig CO auftreten, ebenso auch, wenn Koksbeläge zu tropfenden Düsen und mangelhafter Zerstäubung im allgemeinen führen.

Mit einem solchen Betriebszustand sollten wir uns wohl nicht näher zu befassen haben, da man sich heute mehr denn je der berechtigten Hoffnung hingeben darf, daß die polizeilichen Organe das ihrige beitragen im Sinne einer erheblich verschärften Kontrolle und Ahndung derartiger Vorkommnisse.

Da die Rauchbildung, wie im übrigen auch die bei Dieselmotoren nicht ganz zu vernachlässigende Stickoxydbildung, praktisch in keiner Weise mit der heutigen Treibstoffzusammensetzung in Zusammenhang steht, und die nach den üblichen Spezifikationen eingekauften oder im Lande hergestellten Dieseltreibstoffe qualitativ den hier aktuellen Anforderungen durchaus genügen, brauchten wir diesen Punkt eigentlich nicht mehr weiter zu erörtern, wenn sich nicht in jüngster Zeit hier eine bedeutsame und interessante neue Möglichkeit abgezeichnet hätte.

Es ist nur zu gut bekannt, daß eine schwache Rauchbildung auch bei gutem Unterhalt des Motors nicht immer so leicht zu vermeiden ist, besonders bei starkem Beschleunigen und Fahren in größerer Höhe über Meer (zum Beispiel in Alpentunneln), wo der Luftmangel zu einer entsprechenden Verminderung der Luftzahl führt, vor allem bei Motoren ohne Aufladung¹.

Es ist nun, wie wir hören, der Firma Ad. Schmid's Erben AG in Bern gelungen, einen metallorganischen Zusatz zum Dieseltreibstoff ausfindig zu machen, der eine allfällige Rauchbildung im Auspuff erheblich und deutlich sichtbar vermindert. Zusätze auf ähnlicher Basis (Bariumsulfonat), die in Bruchteilen eines Prozents dem Dieseltreibstoff zugesetzt werden, wurden nunmehr auch von andern Firmen in den Handel gebracht. In der Tat ist die Wirkung solcher Zusätze, wie sich die EMPA anhand von Versuchen auf Roll- und stationären Prüfständen sowie auf der Straße überzeugen konnte, eindeutig. Der Mechanismus dieser Rauchverminderung ist noch nicht ganz klar. Man kann sich jedoch vorstellen, daß der Zusatz die während des Verbrennungsprozesses zufolge lokalen Luftmangels noch nicht vollständig verbrannten, zur Rauchbildung Anlaß gebenden Rußteilchen noch im Verbrennungsraum, eventuell teilweise noch im Auspuffsystem, jedenfalls aber innert nützlicher Frist, dadurch vollständig zu verbrennen vermag, daß er die Zündtemperatur des Rußes erheblich herabsetzt².

¹ Beim Benzinmotor wurde schon seit Jahren versucht, die CO-Bildung zu verringern, und zwar durch dem Benzin zugesetzte, den Verbrennungsablauf auf katalytischem Wege günstig beeinflussende organische Mangan-, Kobalt- und andere Verbindungen. Diesen Bestrebungen war aus sehr naheliegenden Gründen kein Erfolg beschieden: Zur vollständigen Verbrennung des CO müßte ja bei allen Betriebszuständen Luftüberschuß, das heißt eine Luftzahl von mindestens 1, besser etwa 1,1 vorliegen. Eine solche benzinarmer Gemischzusammensetzung ist jedoch bei den heutigen Motoren nur bei Teillast angängig, wodurch an und für sich, auch ohne Verbrennungskatalysatoren, ein Minimum an CO-Emission realisiert werden kann. Bei den andern Betriebszuständen, insbesondere Leerlauf, Beschleunigen und Vollast ist ein befriedigender Betrieb jedoch nur bei Benzinüberschuß, das heißt Luftmangel möglich, so daß hier mangels nötigen Sauerstoffs auch der beste Katalysator das verbleibende CO nicht zu verbrennen vermag; das heißt der CO-Gehalt des Auspuffgases ist praktisch nur von der Luftzahl des Ladegemisches abhängig.

² Die Parallele zu diesem hier erwünschten Verbrennungsprozeß liegt beim mit Bleibenzin betriebenen Ottomotor vor. Hier wird die Zündtemperatur der im Verbrennungsraum gebildeten

An und für sich erscheint die Einverleibung metallorganischer und deshalb aschebildender Zusätze in einem Dieseltreibstoff wenig sympathisch, und es bleibt abzuwarten, ob sich daraus durch unerwünschte Belagsbildungen mit der Zeit nicht nachteilige Auswirkungen ergeben.

Es ist nur zu hoffen, daß diese erfreuliche Entwicklung gewissenlosen Fahrzeugbesitzern und Motorenfabriken nicht Anreiz gibt, den Luftüberschuß ihrer mit dem zusatzhaltigen Dieseltreibstoff betriebenen Motoren zwecks weiterer Leistungserhöhung entsprechend zu senken resp. die Einspritzmenge zu erhöhen. Dadurch würde bezüglich Rauchbildung wieder der frühere kritische Zustand erreicht, was unter allen Umständen vermieden werden muß. Vielmehr sollte, bei richtiger Einstellung der Einspritzpumpe für zusatzfreien Dieseltreibstoff, das Beimischen des neuen Zusatzes nur als Notbehelf verstanden werden, um zu verhindern, daß bei allfällig zu verstärkter Rauchbildung Anlaß gebenden Störungen im Einspritzsystem und an den Düsen die Rauchbildung über das tragbare Maß erhöht wird.

Adresse des Autors: Prof. Dr. *M. Brunner*, EMPA, 8600 Dübendorf, Schweiz.

kohleartigen Beläge durch die gleichzeitig abgelagerten Bleihalogenide – hier allerdings in sehr unerwünschter Weise – auf katalytischem Wege von 500 auf gegen 250 bis 200°C gesenkt. Die noch im Kompressionstakt nachglühenden Beläge geben in der Folge zu den gefürchteten Glühzündungen Anlaß, die das Weiterlaufen des Motors nach abgeschalteter Zündung, ferner das sogenannte Rumpeln und Stampfen des Motors verursachen. Durch Zusatz phosphorhaltiger Additives (zum Beispiel ICA der Shell) zum Benzin gelingt es, wie bereits erwähnt, die unerwünschte katalytische Wirkung der Bleihalogenide durch deren Umwandlung in die weniger aktiven Phosphate zu blockieren. Dadurch wird die Zündtemperatur der kohleartigen, nunmehr Bleiphosphat enthaltenden Beläge wieder um 100–200°C hinaufgesetzt, so daß sie nach dem Verbrennungstakt nicht mehr so stark nachzuglühn vermögen.