

# 4 Kennwerte für Kraftstoffe

## 4.2 Siedeverhalten und Flüchtigkeit

- 4. Einleitung – Definition und Bedeutung von Kraftstoffnormen
- 4.1 Dichte
- 4.2 Siedeverhalten und Flüchtigkeit
- 4.3 Flamm- und Zündpunkt
- 4.4 Fließverhalten
- 4.5 Kälteverhalten und Filtrierbarkeit
- 4.6 Energiegehalt
- 4.7 Wassergehalt
- 4.8 Ablagerungsneigung und Verschmutzung
- 4.9 Klopfestigkeit und Zündfähigkeit von Kraftstoffen
  - 4.9.1 Oktanzahl
  - 4.9.2 Cetanzahl und Cetanindex
  - 4.9.3 CCAI

**Def. Verdampfen:** Phasenübergang einer Flüssigkeit oder eines Flüssigkeitsgemisches in den gasförmigen Aggregatzustand

**Def.: Flüchtigkeit:** beschreibt das Bestreben einer Flüssigkeit zu verdunsten.

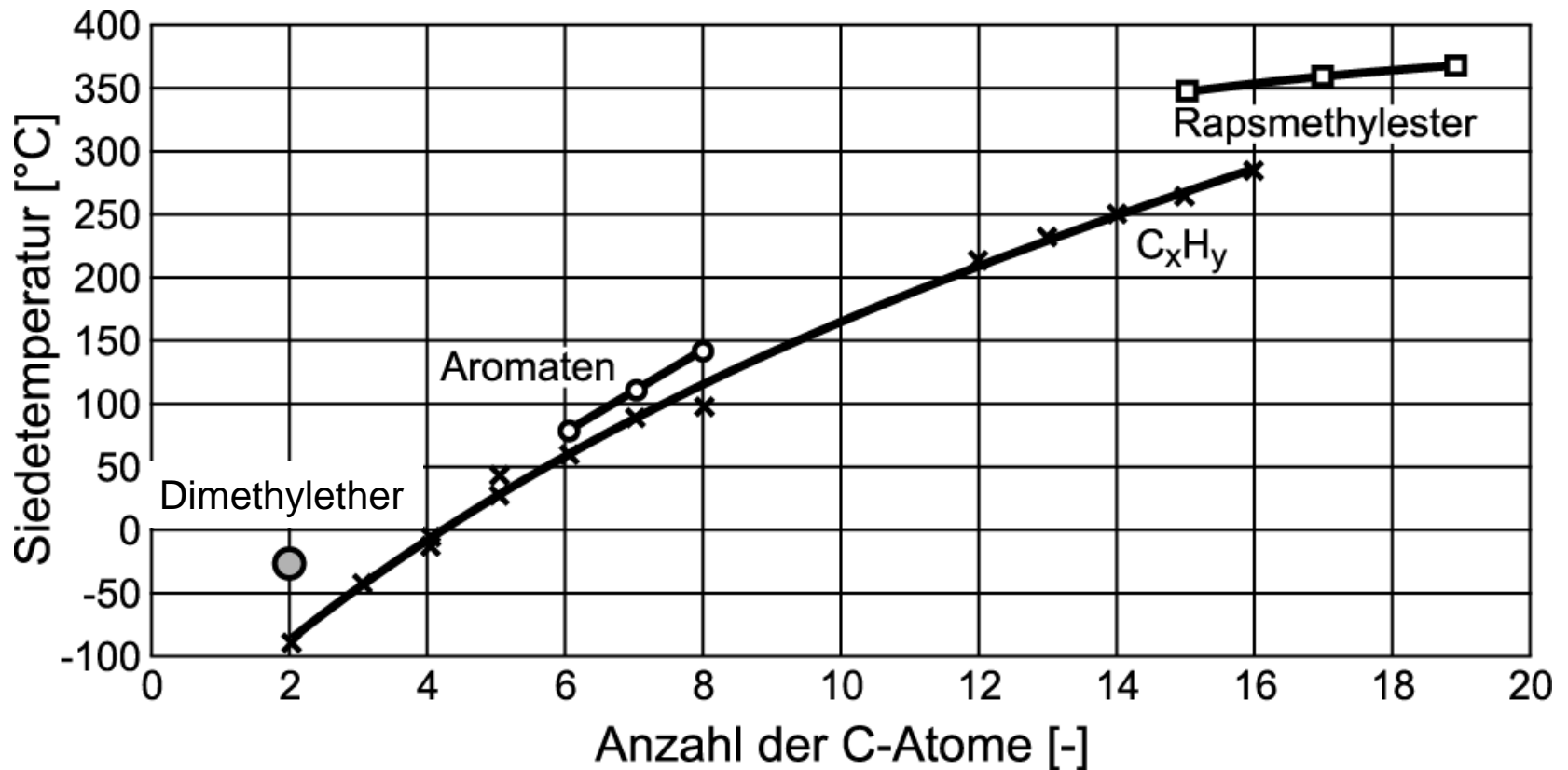
- Bringt man eine Flüssigkeit in ein evakuiertes Gefäß, so verdampft sie, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampfphase eingestellt hat.
- Der Druck, der dann in dem Gefäß herrscht, ist der Dampfdruck der Flüssigkeit.
- Öffnet man nun das Gefäß, so wird die Atmosphäre im Gefäß ausgetauscht. Dies stört das Gleichgewicht zwischen Dampfphase und Flüssigkeit, so dass weitere Flüssigkeit verdampft. Dieser Prozess heißt **Verdunsten**.
- Im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht der Partialdruck dem Sättigungsdampfdruck der Gasphase der verdunstenden Substanz.
- **Verdunstung** tritt also dann auf, wenn der Sättigungsdampfdruck größer ist als der Partialdruck. Dieser Prozess läuft jedoch **langsam** ab, da die flüssige Phase in sich stabil ist, solange der Dampfdruck unterhalb des Gesamtdruckes liegt.
- **Verdunstung** ist also **nur möglich, wenn noch ein stofffremdes Gas vorhanden ist – i. d. R. Luft – das den Restdruck zur Verfügung stellt**. Der umgekehrte Prozess – die Kondensation – findet statt, wenn der Dampfdruck unter dem Partialdruck liegt
- Entspricht der Dampfdruck jedoch dem Gesamtdruck (Umgebungsdruck) oder übersteigt diesen, so ist der **Siedepunkt** erreicht. **Sieden** ist, im Gegensatz zu der Verdunstung, eine **schnelle Zustandsänderung** vom Flüssigen zum Gasförmigen. Sieden können sowohl Reinstoffe als auch Gemische.



Kraftstoffe sind Stoffgemische und haben deshalb keinen Siedepunkt wie reine Stoffe, sondern einen Siedebereich.

Die Siedetemperatur von Kohlenwasserstoffen nimmt mit steigender C-Zahl zu.

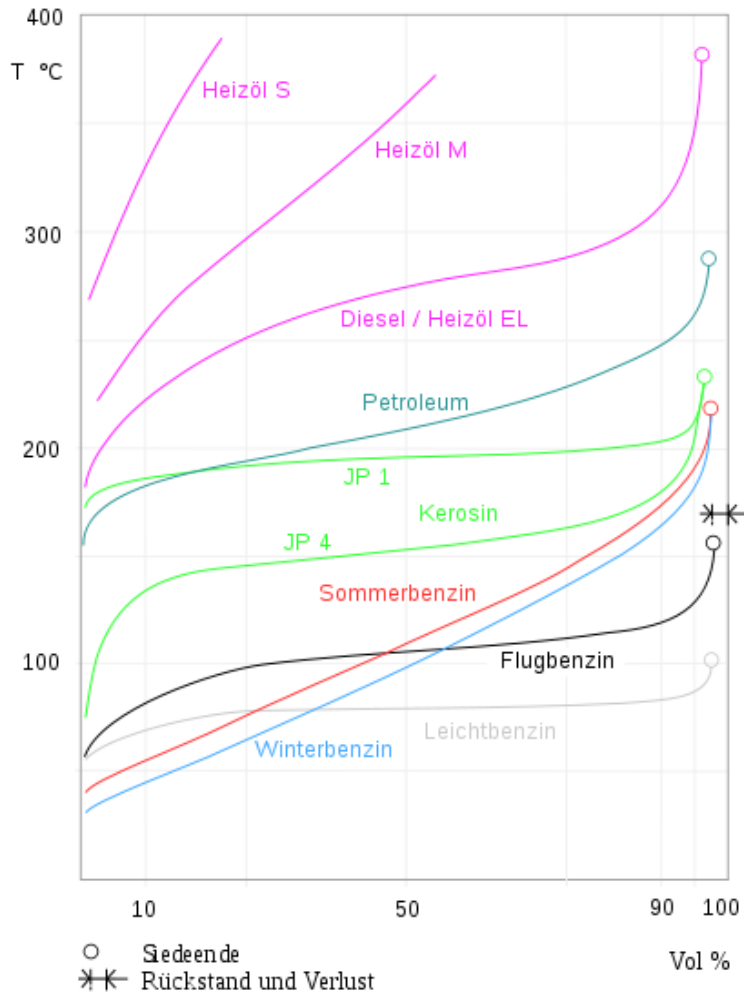
## Siedetemperaturen von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit der C- Kettenlänge





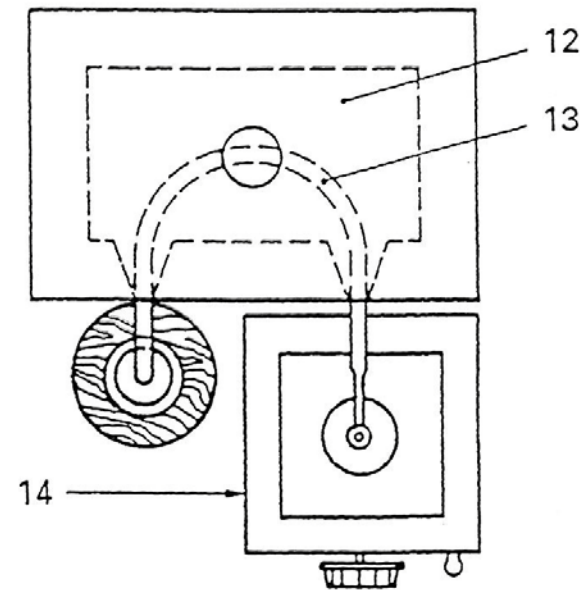
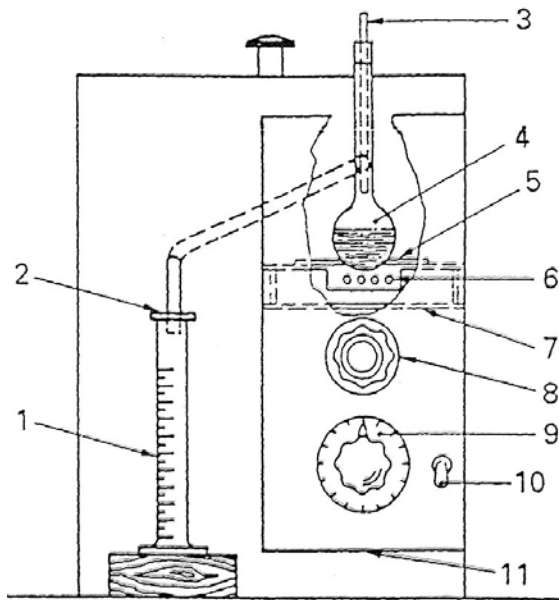
Der **Siedeverlauf von Kraftstoffen** wird durch eine **Siedekurve** charakterisiert.

Sie beschreibt die Abhängigkeit von Destillat- oder verdampfter Menge an Kraftstoff in Volumen-% und der Siedetemperatur in °C.



## Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck (EN ISO 3405:2000)

Anordnung des Prüfgerätes mit Elektroheizung:



### Legende

1 Messzylinder  
2 Filterpapier  
3 Thermometer  
4 Destillierkolben

5 Feuerfeste Platte für den Kolben  
6 Elektrische Heizung  
7 Kolbenhalterung  
8 Einstellknopf für die Kolbenhalterung

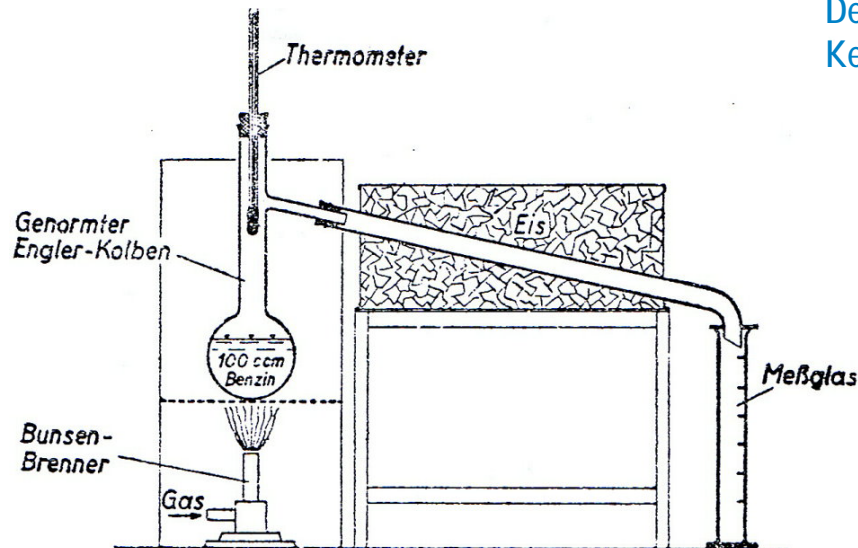
9 Heizungsregler  
10 Schalter  
11 Schutzgehäuse mit offenem Boden

12 Kühlbad  
13 Kühlrohr  
14 Schutzgehäuse

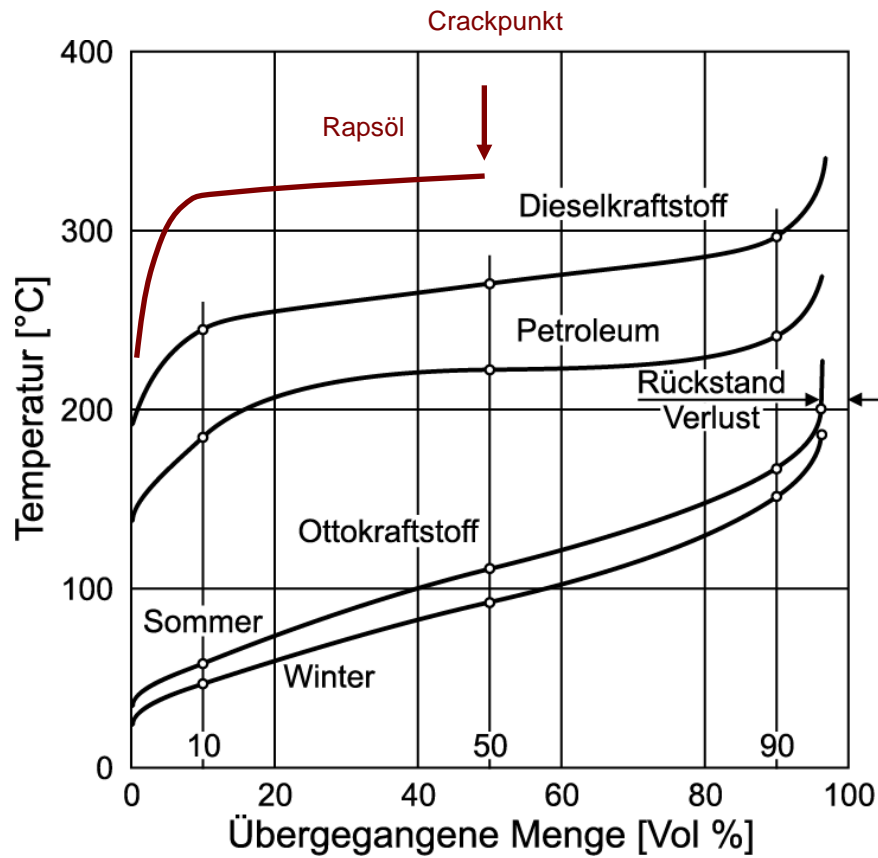
## Siedekurve: Auskunft über die Verdampfungsneigung eines Kraftstoffes

- Ermittlung durch eine Destillation
- einzelne Kohlenwasserstoffkomponenten des Kraftstoffes verdampfen mit steigenden Temperaturen im Destillierkolben
- Kraftstoffdämpfe werden abgekühlt und in einem Messglas aufgefangen:

Das übergegangene Kraftstoffvolumen und die jeweils gleichzeitig abgelesenen Temperaturen des Kraftstoffs im Destillationskolben ergeben die Kennwerte für die Aufzeichnung der Siedekurve.



## Siedekurven verschiedener Kraftstoffe





Bestimmung des Siedeverhaltens hat am meisten Aussagekraft für Ottokraftstoffe, z. B.

- Verhalten im Prozess der Gemischbildung
- Startwilligkeit
- Neigung zur Schmierölverdünnung

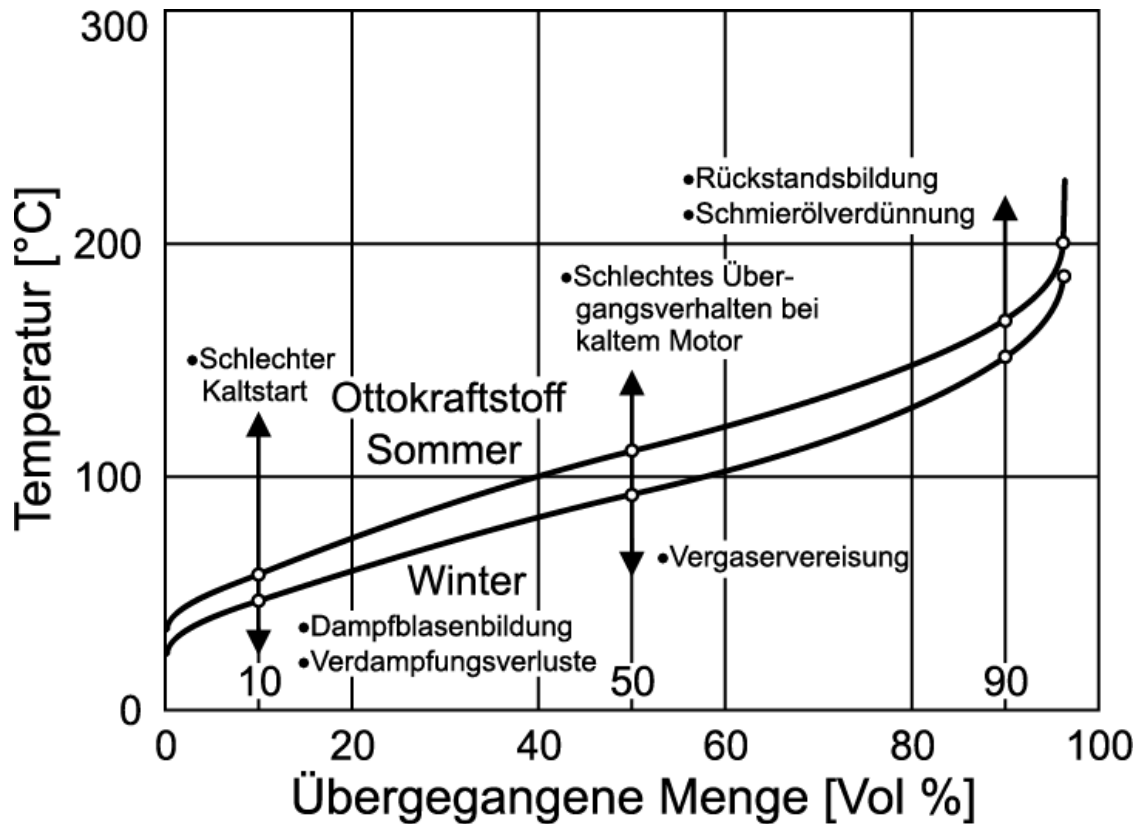
### Kalter Motor:

- für sicheren Kaltstart, leichtes Warmlaufen - Kraftstoff möglichst leichtflüchtig, d. h. die Siedekurve muss dafür niedrig, der Dampfdruck dagegen hoch sein
- ungenügende Verdampfung führt zur Abmagerung des Gemischs bzw. zur übermäßigen Kraftstoffkondensation an den Wänden der Ansaugwege!

### Heißer Motor:

- Kraftstoff möglichst schwerflüchtig, Dampfdruck niedrig
- unter ungünstigen Bedingungen können Teile des Kraftstoffsystems so heiß werden, dass ein zu großer Anteil des Benzins verdampft
- Folgen: "Dampfblasenbildung" in der Kraftstoff-Förderpumpe oder im Einspritzsystem, Unterbrechung der Benzinzufuhr bzw. Überfettung des Gemisches

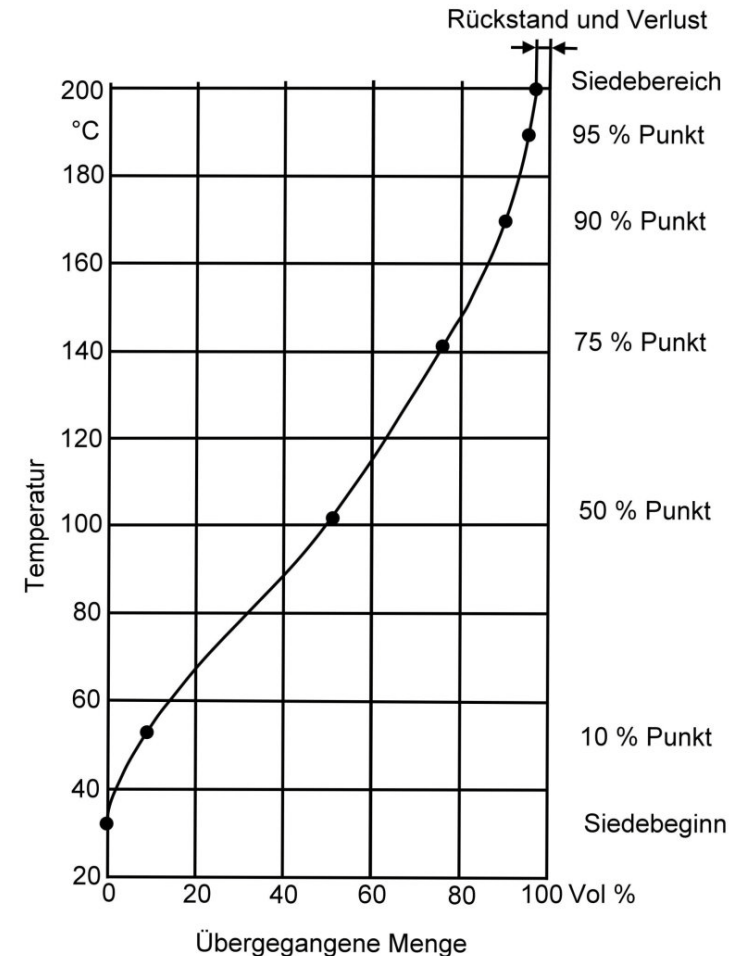
## Zusammenhang von Siede- und Betriebsverhalten



## Kennzeichnende Punkte der Siedekurve

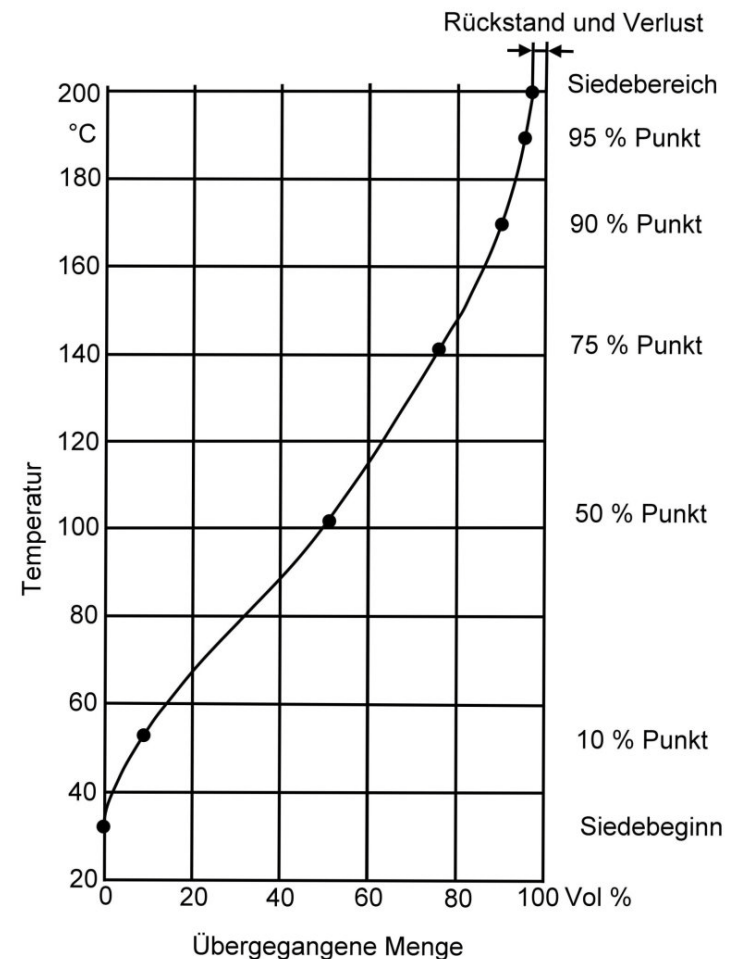
- **Siedebeginn:** Temperatur beim Auftreten des ersten Kraftstofftropfens am Ende des Rückkühlrohres, nur ungenau bestimmbar
- **10 %- Punkt:** Anhalt für die Startwilligkeit und (in Verbindung mit dem Dampfdruck) Neigung zur Dampfblasenbildung bei alkoholfreien Kraftstoffen  
**10 % des Brennstoffes siedet und ermöglicht Zündung!**
- **50 %- Punkt:** Anhalt für die Startwilligkeit und für die Dauer der Anwärmperiode, in der der Motor „Gas annimmt“, bei Flugbenzinen außerdem für die Gefahr der Vereisung des Vergasers, Bedeutung für die Beschleunigung, ist er zu hoch gewählt → Beschleunigungsloch sehr groß
- **75 %- Punkt:** Beschleunigung/ Eisbildung (Vereisung der Düsenadel) (Vergaser)

enger  
Zusammenhang

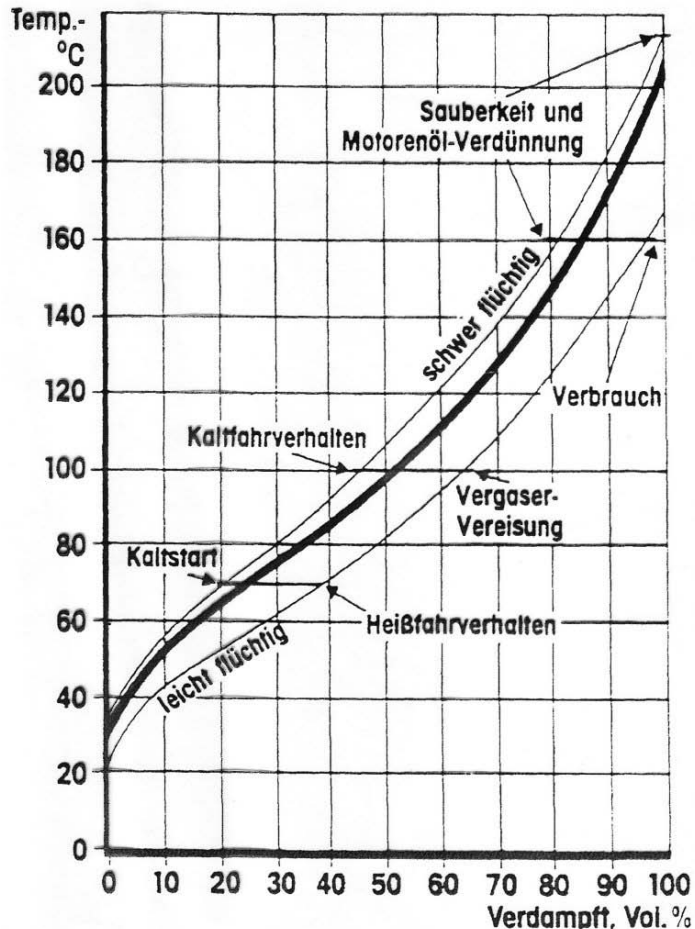


## Kennzeichnende Punkte der Siedekurve

- **90 %- Punkt:** Anhalt für die Gefahr der Schmierölverdünnung und für die Möglichkeit vollständiger Verdampfung des Kraftstoffes im Kraftstoff-Luft-Gemisch vor dessen Eintritt in die Zylinder, ferner für etwaige schwerflüchtige „Siedeschwänze“
- **95 %- Punkt:** Maß für den Endpunkt der Destillation, weil genauer ablesbar als der eigentliche **Siedeschluss**, der nur ungenau auf etwa  $\pm 3^\circ\text{C}$  zu bestimmen ist
- **Siedebereich** (Temperaturbereich zwischen Siedebeginn und- ende),
- **Siederückstand** (der von der Heizflamme veränderte gekrackte Kraftstoffrest)
- **Sieverlust** (verursacht durch gelöste gasförmige und sehr niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, weiterer Anhalt für die Gefahr der Dampfblasenbildung)



## Siedekurve/Flüchtigkeit Bedeutung für den motorischen Betrieb

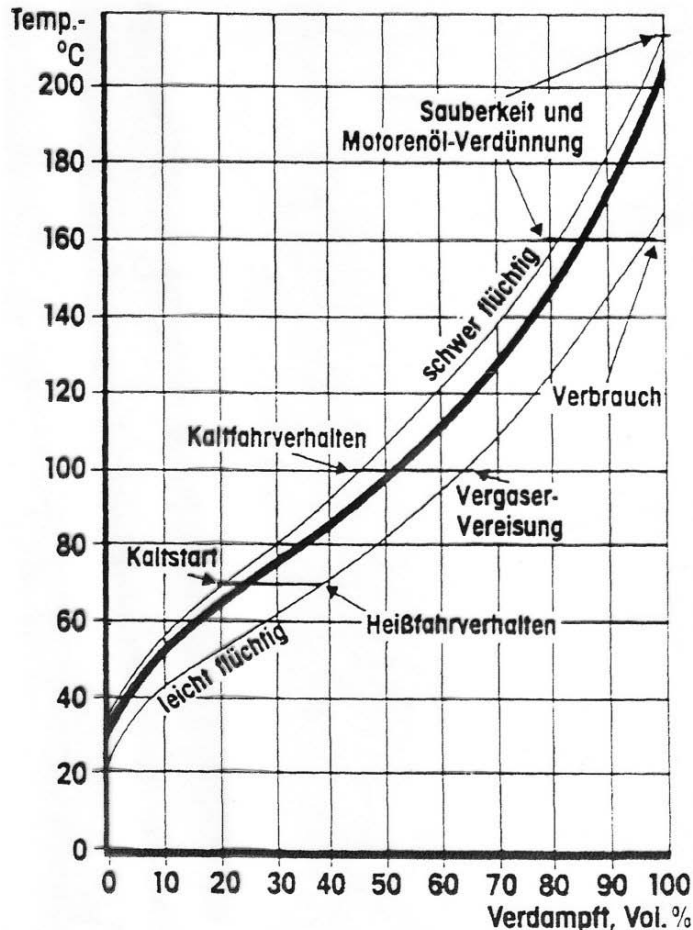


**Kaltstart:** ausreichende Flüchtigkeit ist auch im Sommer erforderlich aber: zu niedriger Siedebeginn 10%- Punkt → hoher Dampfdruck bzw. hohes Dampf/ Flüssigkeitsverhältnis → **Heißstart Probleme!**

**Heißstart:** Dauerleistung hoch, Kraftstoffsystemtemperatur hoch bei Abschalten des Motors verdampft KS in Schwimmerkammer oder Kraftstoffförderpumpe  
Folge: schlechtes Anspringen, unrunder Leerlauf, schlechte Gasannahme beim Wegfahren  
Dampfblasen in Ansaugleitung, KS-Zufuhr wird unterbrochen (bei DK kein Problem wegen höherer Siedelage!)

**Übergangsverhalten:** Ansprechen des Motors auf Änderung der Gaspedalstellung bei Beschleunigung (kalter Motor) ist der 50 %- Punkt zu hoch magert VK/Luftgemisch beim Gasgeben des noch kalten Motors ab!  
Ursache: Kondensationsvorgänge am kalten Ansaugrohrwänden (DK-Motoren reagieren auf Siedeverhalten in ihrem Übergangsverhalten nicht)

## Siedekurve/Flüchtigkeit Bedeutung für den motorischen Betrieb



### Vergaservereisung:

zwischen 3° und 10°C (max. 15°C) + hoher rel. Luftfeuchte bei hohem Unterdruck im Vergaser kann es durch Wärmeentzug beim Verdampfen des angesaugten KS kommen zu Temperaturabsenkungen um bis zu 20K führen

dabei kondensiert Feuchtigkeit aus angesaugter Luft und schlägt sich als Eis an der Drosselklappe nieder

beim schließen der Drosselklappe im Leerlauf wird die Luftzufuhr verhindert oder ganz unterbunden, Motor stottert, bleibt aus Luftmangel stehen

Abhilfe Wärmezufuhr oder Abwaschen durch KS ( der bei Gasgeben eingespritzt wird)

mittlerer Teil der Siedekurve beeinflusst **Übergangsverhalten**  
niedriger 50 %- Punkt erwünscht, aber Vereisungsgefahr des Vergasers steigt → Optimum finden

Bei Dieselkraftstoff interessiert weniger der Verlauf der Siedekurve, da der Kraftstoff in hochverdichtete, heiße Luft eingespritzt wird.

Kaltstartverhalten: eine gewisse Leichtflüchtigkeit ist von Vorteil.

**Achtung:** Ein überhöhter Anteil an Leichtsiedern hat jedoch eine Verdampfung des Dieselkraftstoffes unmittelbar in der Nähe der Einspritzdüse des Motors zur Folge, wodurch eine richtige Verteilung des Kraftstoffes im Verbrennungsraum nicht mehr gewährleistet wäre.

Maßgeblich ist das **Siedeende**.

**Siedeende zu hoch:**

- hochsiedende Anteile verbrennen unvollständig, erhöhter Verbrauch!
- Verkokungsneigung und Rußbildung steigt
- Beeinträchtigung der Funktion der Einspritzdüsen
- Schmierölverdünnung

Hintergrund:

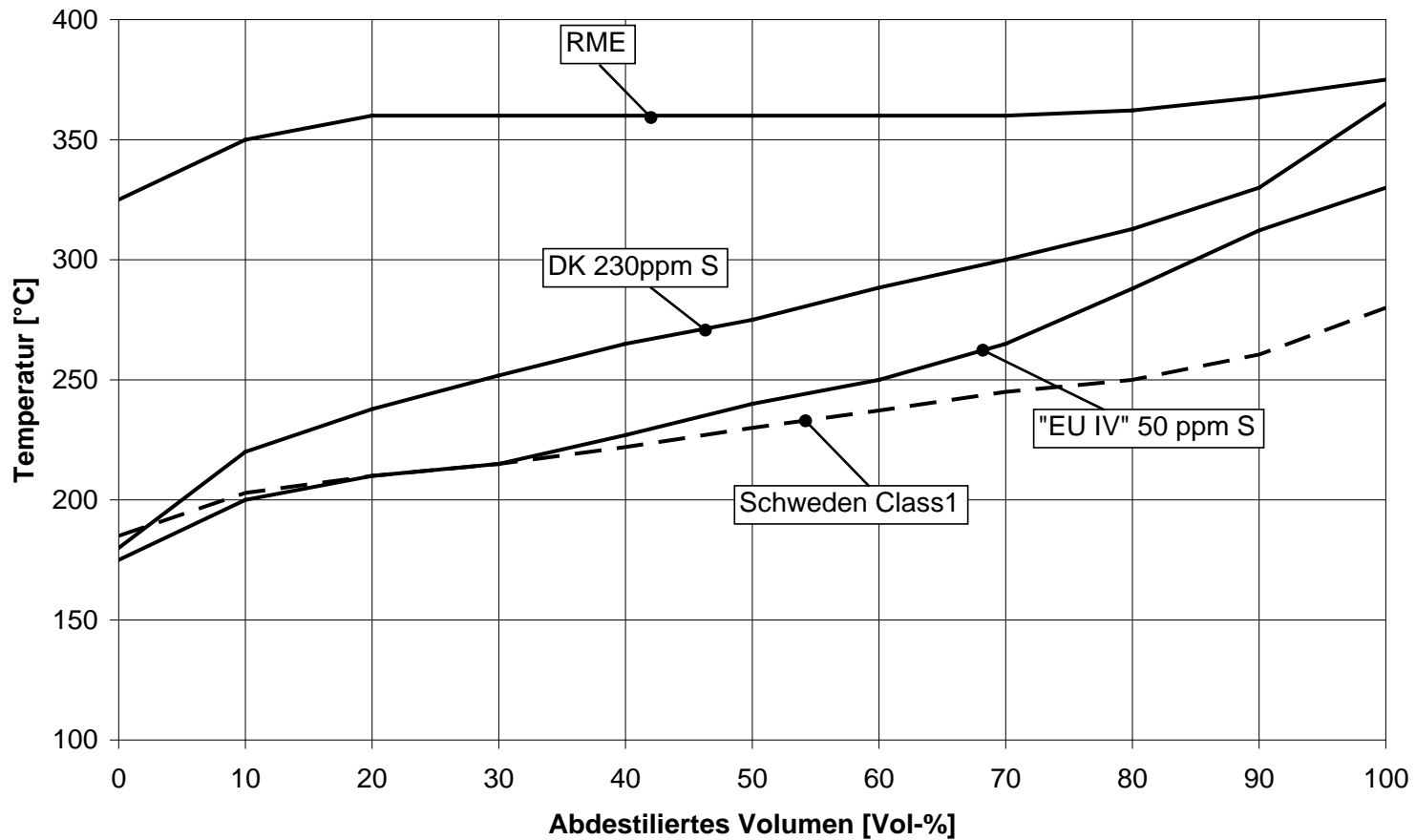
Ein zu großer Anteil an Hochsiedern (insbesondere Aromaten) bewirkt eine Vergrößerung der Tröpfchen im Einspritzstrahl.

Folge - erhöhter Zündverzug, schlechtere Verbrennung hervor, die sich u. a. in einer verstärkten Rußneigung bemerkbar macht.

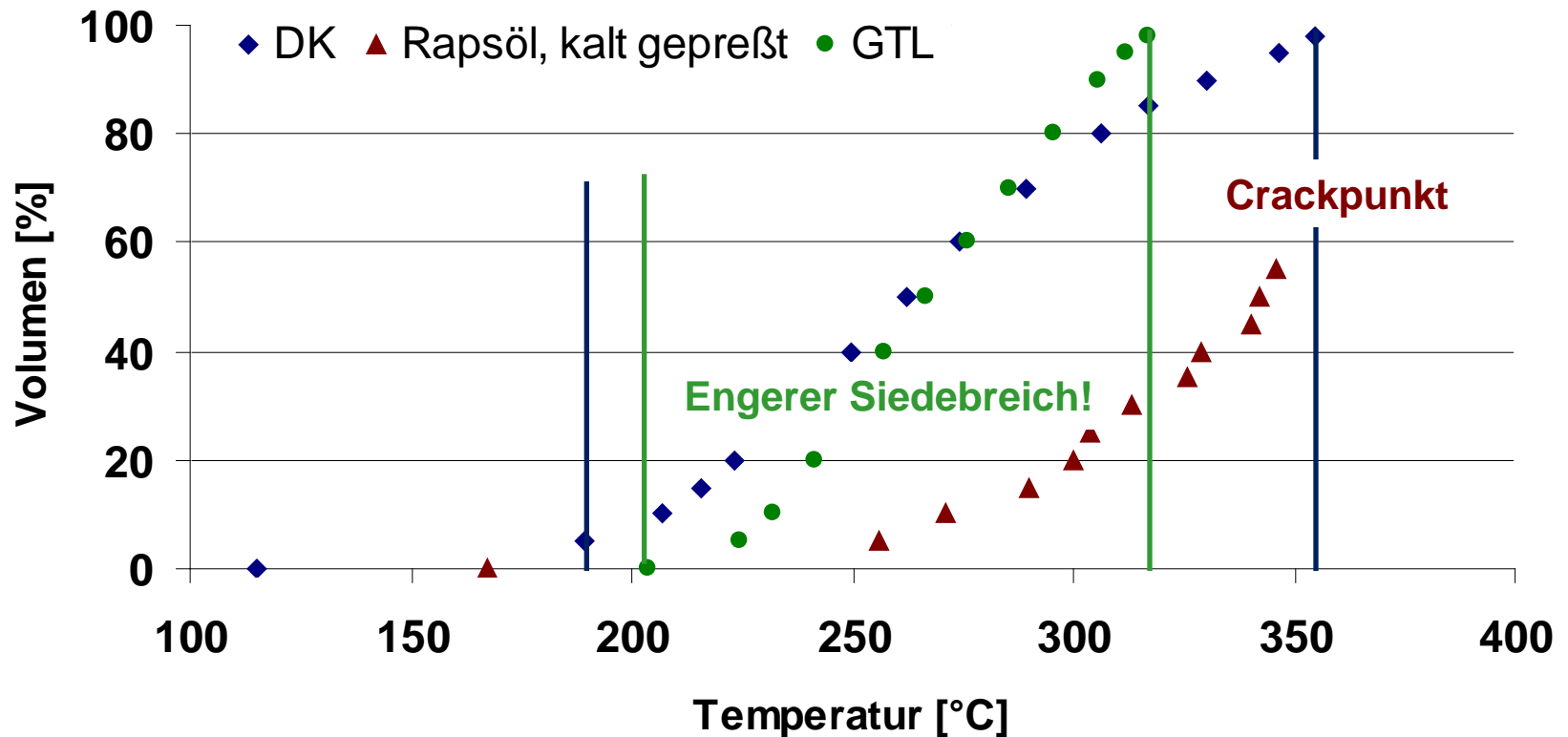
Je höher siedend Kohlenwasserstoffe sind, desto mehr Energie müssen sie aus der Umgebung, hier also dem Brennraum, aufnehmen, um zu verdampfen. Nur verdampfte Kraftstoffbestandteile können sauber verbrennen, die flüssigen oxidieren nur unter starker Rußbildung.

Nebenbei setzt der Motor auch nicht die im Kraftstoff vorhandene chemische Energie in Leistung um, weil sowohl Ruß als auch unverbrannte Kohlenwasserstoffe noch chemische Energie enthalten.

## Siedeverlauf verschiedener DK-Qualitäten



## Siedekennlinien von Dieselkraftstoffen



Das aufgefangene **Kondensatvolumen** bei einer bestimmten Temperatur ist für viele Mineralölprodukte eine wichtige Qualitätskenngröße.

Allgemein werden diese Kondensatvolumina durch die Bezeichnung Ex dargestellt, wobei das Kürzel E vom englischen Wort evaporated (verdampft) herrührt, x die entsprechende Temperatur (in °C) ist.

Wichtige E-Kennzahlen sind beispielsweise:

E70, E100, E150 (Ottokraftstoff)

E205 (JET A1)

E250, E350 (Dieselkraftstoff, Heizöl-EL)

Beispiel.: E70 = Kondensatvolumen, welches bei 70 °C aufgefangen worden ist.

wichtige Qualitätsgröße bzgl. der Kaltstarteigenschaften, aber auch bzgl. der Begrenzung der Dampfblasenbildung für Ottokraftstoff (Berechnung des VLI)

### Wichtige Temperaturpunkte auf der Siedekurve

Definierte Temperaturen, bei der ein bestimmtes Kondensatvolumen aufgefangen worden ist.  
Diese Temperatur wird durch die Bezeichnung  $T_y$  dargestellt, wobei  $y$  das Kondensatvolumen (in %) bei der entsprechenden Temperatur ist.

Wichtige Siedepunkte sind u. a.:

$T_{10}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{90}$  (für den Cetanindex)

$T_{95}$  (für Dieselkraftstoff nach DIN EN 590)

## Berechnung des Cetanindex nach EN ISO 4264

Cetanindex (CI) = Rechengröße aus der Dichte des Kraftstoffes bei 15°C und den Destillatgewinnungstemperaturen bei 10 % (V/V), 50 % (V/V) und 90 % (V/V) :

Gleichung:

$$CI = 45,2 + 0,0892 T_{10N} + (0,131 + 0,901 B) T_{50N} + (0,0523 / 0,42 B) T_{90N} + 0,00049 (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60 B^2$$

Dabei ist:

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

$T_{10}$  = die 10 % (V/V) Destillatgewinnungstemperatur in C°

$T_{50}$  = die 50 % (V/V) Destillatgewinnungstemperatur in C°

$T_{90}$  = die 90 % (V/V) Destillatgewinnungstemperatur in C°

$$B = [\exp (-0,0035 D_N)] - 1$$

$$D_N = D - 850$$

$D$  = die Dichte bei 15°C in kg/m<sup>3</sup>

Der **Vapour Lock Index (VLI, deutsch: Flüchtigkeitskennziffer)** ist eine aus DVPE und E70 berechnete Maßzahl für die Qualität von Ottokraftstoff.

Zu hohe VLI-Werte beeinflussen das Start- und Fahrverhalten bei heißem Motor negativ durch Dampfblasenbildung. Deshalb wird er in der kritischen (Übergangs-)Zeit durch die DIN begrenzt.

Dabei ist das **Dry Vapour Pressure Equivalent (DVPE)** der Dampfdruck in kPa von Benzin bzw. Benzinkomponenten, gemessen bei 38 °C.

E70 (E = evaporated, deutsch: verdampft) ist der Benzinanteil in Volumenprozent, der bei 70 °C verdampft ist. Es ist ein Maß für die leichten Anteile (Pentane, Hexane) im Benzin.

Dampfdruck und E70 sind nicht unabhängig voneinander. Ein hoher Dampfdruck lässt einen hohen Anteil leichter Substanzen (Pentane, Hexane) vermuten, ein hoher E70 bedingt auch einen erhöhten Dampfdruck. Der VLI kombiniert beide Qualitäten und stellt ein Maß für das Start- und Fahrverhalten bei heißem Motor dar.

Der VLI berechnet sich nach:

$$\text{VLI} = 10 * \text{DVPE} + 7 * \text{E70}$$

Der VLI ist für die Übergangszeit (01.10.-15.11. und 16.03.-30.04.) nach DIN EN 228 spezifiziert, d. h. Hersteller müssen das Benzin so blenden, dass der Spezifikationswert von 1150 eingehalten wird. Würde man in der Übergangszeit DVPE- und E70-Spezifikation gleichzeitig ausreizen (90 kPa bzw. 50 %vol), so würde man einen VLI von  $10*90+7*50=1250$  erhalten. Das ist zu hoch und man muss entweder den Dampfdruck oder den E70 senken (oder beides) um die Spezifikation zu erfüllen. Im Sommer liegt der Dampfdruck so niedrig (60 kPa, E70 ist 48 %vol), dass ein VLI von 936 kein Problem darstellt.

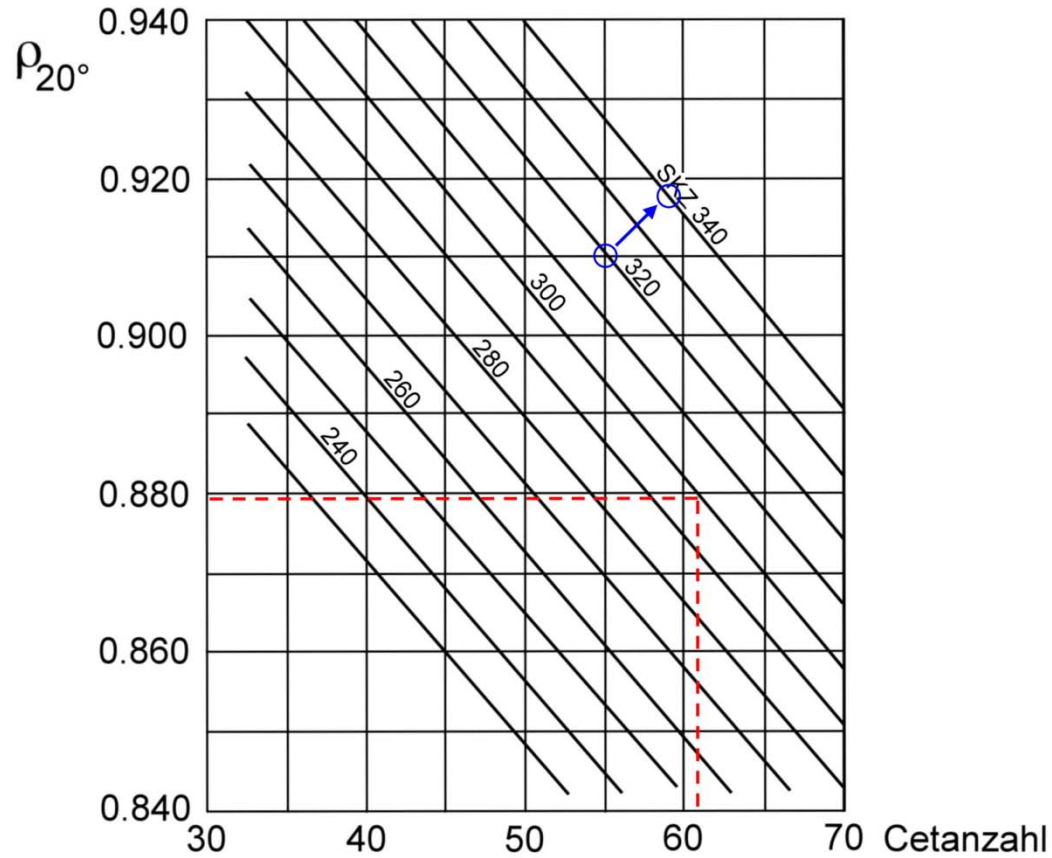
**Def.:** Die **Siedekennziffer (SKZ)** ist die mittlere Siedetemperatur eines Kraftstoffes und kennzeichnet seine **Siedelage**.

USA: average boiling point

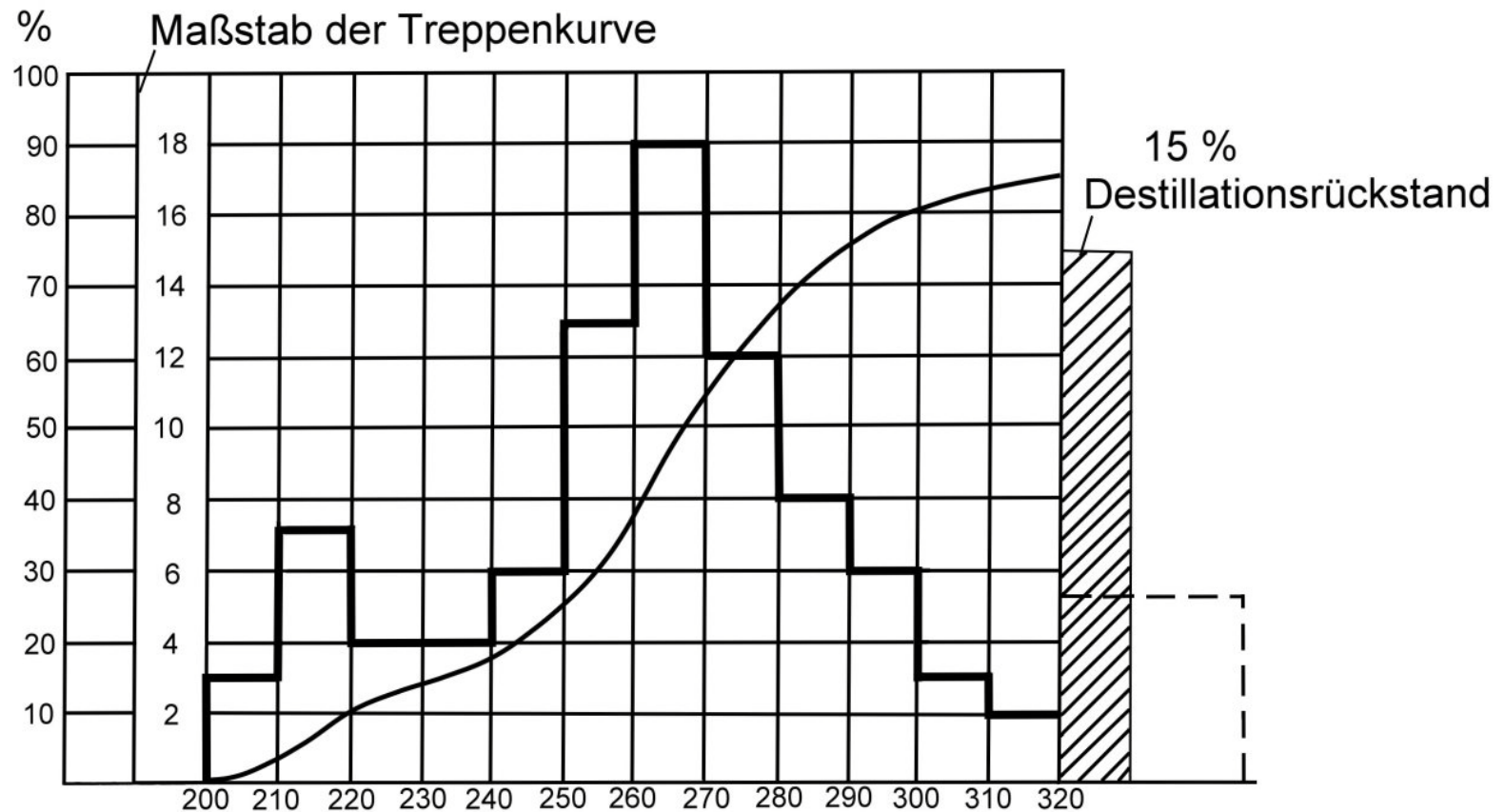
GB: equilibrium boiling point

Ermittlung: Summe der bei 5, 15, 25,..... 85 und 95%-Vol. Übergang festgestellten Temperaturen, durch 10 geteilt

$$SKZ = \frac{46 + 60 + 72 + 83 + 95 + 108 + 122 + 138 + 157 + 185}{10} = 106,6$$



## Normale Siedekurve und Differenzkurve eines Steinkohlenteerschweröls



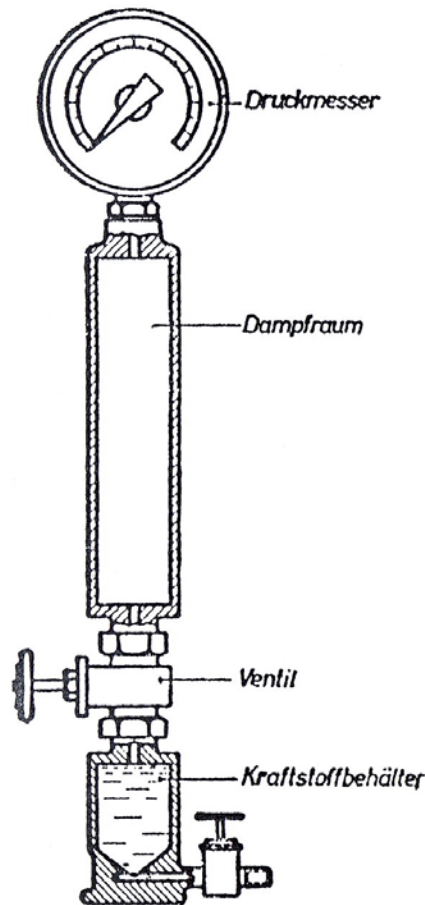
## Siedeverläufe nach DIN EN 228 und DIN EN 590

Benzin	Sommer	Winter
bei 70°C	Vol.-% 20-48	Vol.-% 20-48
bei 100°C	Vol.-% 46-71	Vol.-% 46-71
bei 150°C	Vol.-% 75	Vol.-% 75
bei 210°C	Siedeende	

DK	Vol.-%
bis 200°C	max. 65
bis 350°C	min. 85
max. 360°C	95

- Dampfdruck (Benzin) → Messung nach **REID**
  - Sommer → 0,45 – 0,60 kPa
  - Winter → 0,45 – 0,70 kPa
- Siedegrenzen können regional festgelegt werden
- Fluggasturbinenkraftstoffe:
  1. Kerosine                      Siedebereich 160 - 250°C
  2. Fluggasturbinenbenzin      Siedebereich 100 - 280°C

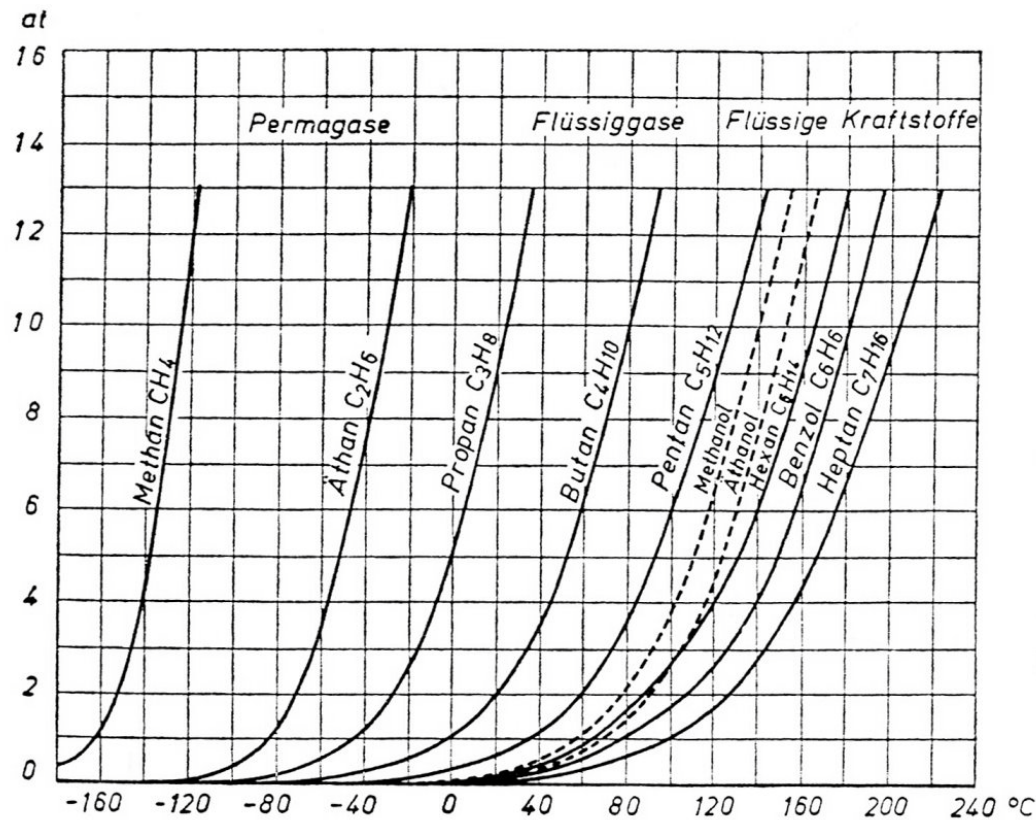
**Def. Dampfdruck:** Druck, in einem abgeschlossenen Behälter, den ein mit seinem Bodenkörper (flüssige oder feste Phase) im Gleichgewicht befindlicher Dampf auf die ihn umschließenden Wände ausübt.



- Temperatur abhängig und steigt mit dieser an
- am Siedepunkt der Flüssigkeit erreicht der Dampfdruck den Umgebungsdruck (ca. 1013 mbar), er ist dann so hoch, dass aus allen Teilen der Flüssigkeit so viele Moleküle in den Gasraum übertreten, um den äußeren Luftdruck zu überwinden
- Bestimmung mit dem Prüfgerät nach Reid gemäß der Vorschrift in DIN 51754 (linkes Bild)
- Gerät besteht aus einem Kraftstoffbehälter, der mit einem etwa 4mal größeren Luftbehälter in Verbindung steht
- die Kraftstoffprobe, die wegen des Abdampfens leichter Anteile besonders sorgfältig entnommen werden muss, wird in den Kraftstoffbehälter gefüllt und in einem Wasserbad auf 38°C (=100°F) erwärmt

## Dampfdruck

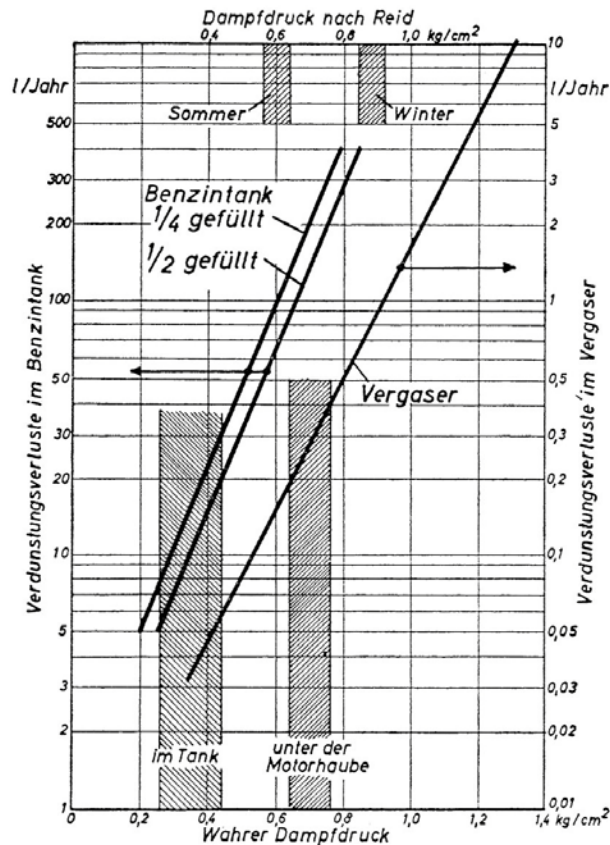
Dampfdrücke von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen:



- bei Kohlenwasserstoffgemischen der handelsüblichen Kraftstoffe wird der Dampfdruck jedoch jeweils von den Anteilen bestimmt, die bei einer bestimmten Temperatur sich aus dem Kraftstoff verflüchtigen → daher gibt der Dampfdruck von Kraftstoffen nur einen Durchschnitt der Dampfdrücke der Kraftstoffkomponenten wieder, die bei der gewählten Temperatur aus dem flüssigen Kraftstoff abdestillieren →
- Flüchtigkeit und Dampfdruck sind daher bei den Kohlenwasserstoffen gegenseitig abhängig
- linkes Bild zeigt, dass die leichtflüchtigen Flüssiggase bereits unter  $0^\circ C$  den Dampfdruck von 1 at erreichen
- dagegen weisen benzinartige Kohlenwasserstoffe in diesem Temperaturbereich geringere Dampfdrücke auf → erreichen erst bei höheren Temperaturen den Dampfdruck von 1 at
- (z.B. das leichtflüchtige Pentan bereits bei  $+36^\circ C$ , das Benzin (Heptan entsprechend) erst bei  $+98^\circ C$ )

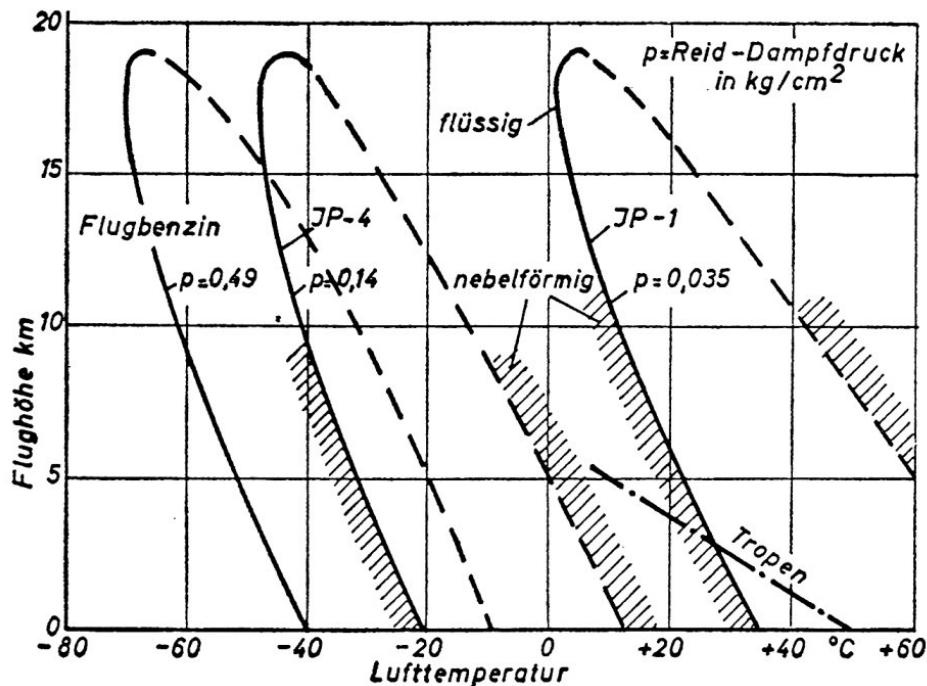
## Dampfdruck

Verdunstungsverluste im Kraftstofftank und Vergaser in Abhängigkeit vom Dampfdruck nach Dörges



- bei Kraftstoffen mit hohem Dampfdruck entstehen in der warmen Jahreszeit Verluste in den Lagertanks durch Verdunsten → können beträchtlich sein → setzen die Startwilligkeit des gelagerten Kraftstoffes herab → Feuergefahr für die Tankanlage
- diese Erscheinungen treten in kleinerem Ausmaß auch an den Kraftfahrzeugtanks auf
- nach Versuchen ist der nach Reid gemessene Dampfdruck erheblich höher als der im Kraftstofftank vorhandene
- dieser „wahre“ Dampfdruck erreicht z.B. nur ~ 0,35 kg/cm<sup>2</sup>, wenn der Reid- Dampfdruck im Sommer 0,56 bis 0,63 kg/cm<sup>2</sup>, im Winter mit 0,84 bis 0,91 kg/cm<sup>2</sup> eingestellt ist
- Verdunstungsverluste nehmen um etwa 100 % zu, wenn der „wahre“ Dampfdruck um 0,1 kg/cm<sup>2</sup> ansteigt
- Verluste sind auch von der Füllung des Tanks abhängig

Entflammungsgrenzen für Flugkraftstoffe  
(nach R. Adam - Erdöl und Kohle):



- im Flugbetrieb mit Kolbenmotoren hat zu hoher Dampfdruck die ungünstige Auswirkung, dass in größeren Höhen mit vermindertem Luftdruck zusätzliche Kraftstoffverluste eintreten, wenn diese nicht durch besondere Vorkehrungen (Tanks mit Überdruck) unterbunden werden
- die Verringerung des Dampfdruckes in großen Höhen führt außerdem dazu, dass sich die **Entflammungsgrenzen** (die Temperaturen, bei denen der flüssige Kraftstoff noch sicher zu entflammen ist) verschieben → die Grenzen des Explosionsbereiches verschieben sich → sie sinken mit zunehmender Flughöhe ab

