

# EXXON CHEMICAL

## Lehrplananbindung

### Kopiervorlage / Unterrichtsinhalte, -ziele, -methoden

#### S I/SII **Industrieunternehmen der Region**

- (1) Unternehmensprofil Exxon-Chemical GmbH - Werk Köln
- (1) Wie unterscheiden sich Kraftstoffmarken (problemorientierter Einstieg)

#### S I **Kraftstoffe / Additive**

- (2) Information: Charakteristik der Additive, Beispiel Dieselkraftstoff  
Aufgabenstellung zu: Additive und ihre Wirkungen

#### S I/SII **Kraftstoffe / Kristallisation / Wachskristalle / Schmelzpunkt**

- (3) Experimente mit Dieseladditiven (Geruchsverbesserer, Kristallisationsmodifikatoren, Anti-Schaum-Additive)  
– Information Kristallisationsmodifikatoren

#### S I **Dieselmotor / Diesel / Wachskristalle**

- (4) Problemstellung: S. reflektieren die durch Wachskristalle hervorgerufenen Probleme des Dieselmotors.

#### S I/SII **Marktanalyse / Dieseladditive**

- (5) Problemstellung: S. reflektieren die Wirtschaftlichkeit von Dieseladditiven

**Materialien:** Experimentiermaterialien (Behälter mit additiviertem und unadditiviertem Dieselkraftstoff); Sicherheitsdaten (Bezugsquelle siehe unter Kontaktinformationen)

## Kontaktschule

**Erich-Kästner-Gymnasium**

**Castroper Str. 7**

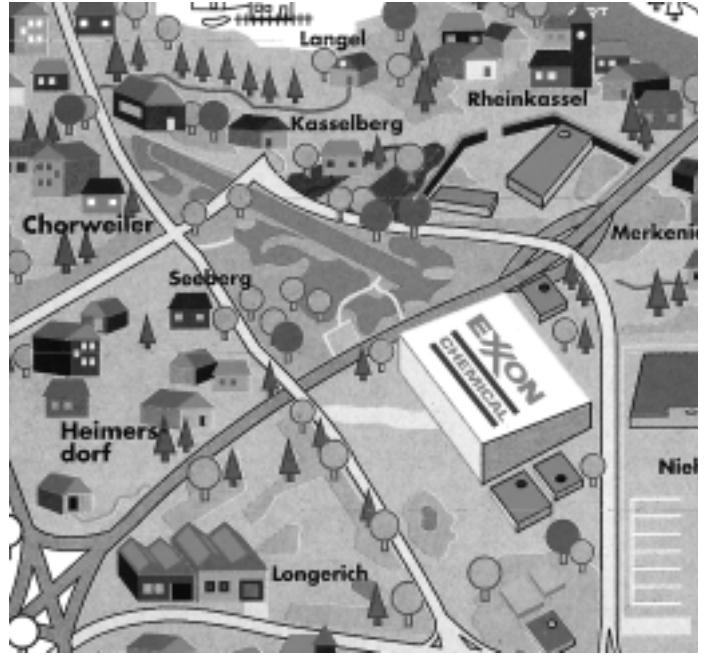
**50735 Köln**

**Tel.: 02 21 / 7 76 13 63**



## Die Deutsche Exxon Chemical GmbH

Auf dem Weg von Köln-Longerich zum Fühlinger See findet sich neben einer Esso-Tankstelle an der Neusser Landstraße ein eher unscheinbares dreistöckiges Bürogebäude, dessen Außenwände in „Esso-Rot“ gehalten sind. Die Farbwahl ist kein Zufall, handelt es sich doch bei der Exxon Chemical GmbH um ein Tochterunternehmen der Esso AG in Hamburg. Der Standort Köln ist die Zentrale des Unternehmens, das in seinen Werken in Köln und Ingolstadt 320 Mitarbeiter beschäftigt und jährlich ca. 1 Mrd DM Umsatz macht. Etwa 800 000 t erdölchemische Produkte verlassen die Firma jährlich. Bis zum Anfang der 80er Jahre befand sich auf dem riesigen Gelände in Nachbarschaft zu den Kölner Fordwerken eine große Esso-Raffinerie mit einem 200 m hohen Schornstein als Wahrzeichen. Sie wurde jedoch wegen Überkapazitäten abgerissen. Was wird nun in den komplizierten Anlagen - hinter reichlich Grün verborgen - hergestellt? **PARAMINS Dieseladditive** ist ein Stichwort, das auf Transporttanks zu lesen ist. Die Spezialisten der Exxon erforschen und entwickeln Zusätze zur Verbesserung des Dieselmotors.



Lageplan Exxon



Firmengebäude der Exxon Chemical in Köln Longerich

### Verbrennungsmotoren stammen aus Köln

Verbrennungsmotoren haben ihren Ursprung in den Entwicklungsarbeiten von N. Otto in der Motorenfabrik Deutz. Die auf der Pariser Weltausstellung 1867 prämierte „Gaskraftmaschine“ ist im Kölner Motoren-Museum der Klöckner-Humboldt-Deutz AG zu sehen. Daimler und Benz entwickelten unabhängig voneinander 1885 den leichten, schnelllaufenden Benzin-Motor, der im Fahrzeugbau zum Einsatz kam. Rudolf Diesel erfand 1893-95 den wesentlich schwerer gebauten Diesel-Motor, der wegen seines Gewichts und wegen der geringeren Drehzahl in Traktoren, Lokomotiven und Schiffen eingebaut wurde. Erst in den letzten drei Jahrzehnten wurden Dieselmotoren entwickelt, die auch in kleineren Automobilen verwendbar sind. Der Dieselmotor ist zwar sparsamer (Wirkungsgrad 35 bis 45 %) als der Benzinmotor, er gilt jedoch als laut („er hämmert“) und produziert rußhaltige Abgase, die auch krebserzeugende Stoffe enthalten.

### Esso, Shell, Dea, Aral - Das ist doch völlig egal!

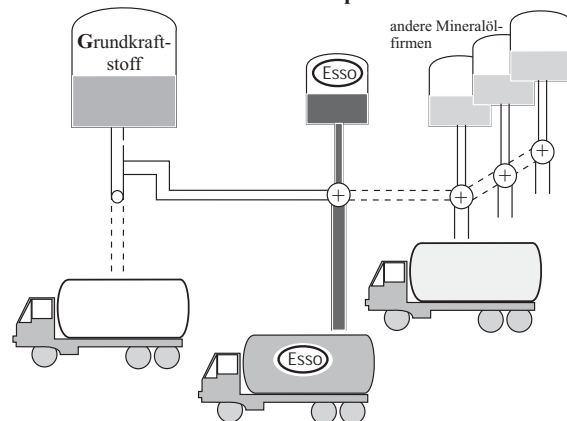
Tiger im Tank, kraftvoller Durchzug, Neuentwicklung, umweltfreundlich, motorschonend... Die Mineralölkonzerne überbieten sich gegenseitig im Anpreisen ihrer Kraftstoffe.

Diesel, Normal, Super unterscheiden sich voneinander, klar. Aber kann Super mehr oder weniger „super“ sein, oder Diesel mehr oder weniger „dieselig“?

Wer die beiden Raffinerien im Kölner Süden – Dea und Shell – genauer beobachtet, wird sehen, daß gelegentlich ESSO-Tanklastzüge die Shell-Raffinerie verlassen, Shell-Tanklastzüge die Dea-Raffinerie und so weiter. Die Konkurrenten beliefern sich untereinander.

Der Kunde zweifelt: „Nur ein Werbegag?“ „Unterscheiden sich die Kraftstoffmarken in ihrer Qualität oder bieten alle genau das gleiche?“ „Was verbirgt sich hinter den markigen Sprüchen der Mineralölkonzerne?“

### Additivpakete der unterschiedlichen Firmen



Abfüllung von Kraftstoff u. Additiven

### Aufgaben

1. Sammle, ordne und bewerte die Werbeargumente der Mineralölkonzerne.
2. Ist dir der Unterschied zwischen den verschiedenen Kraftstoffarten deutlich (Super, Normal, Diesel...)? Erläutere ihn!
3. Thema **Markenkraftstoff**: z.B. Diesel von Esso, Dea, Shell oder anderen Konzernen. Unterschiede, ja oder nein? Werte die Werbeargumente unter Einbeziehung der nebenstehenden Abbildung einer Abfüllanlage aus!

## Die Rosinen im Kuchen - Additive verbessern die Eigenschaften von Dieselkraftstoffen

Es reicht längst nicht mehr aus, daß die Mineralölkonzerne die Tankstellen mit dem Rohprodukt der Erdölraffination, dem reinen Dieselkraftstoff, versorgen. Der Verbraucher erwartet heutzutage einen mit verschiedenen Zusätzen oder Additiven „abgerundeten“ Kraftstoff, der den unterschiedlichsten Ansprüchen gerecht wird. Die Konzerne stecken viel Geld in die Forschung, um ihren Dieselkraftstoff ständig zu verbessern. Die je nach Unternehmen unterschiedlichen Rezepturen werden streng geheimgehalten.

### Dieseladditive zur Verbesserung der Motorleistung

Die Leistungsfähigkeit eines Dieselmotors hängt von der Zündwilligkeit der eingesetzten Kohlenwasserstoffe ab. Ein besonders zündfreudiger Kohlenwasserstoff ist Cetan (n-Hexadecan). Die Zündfähigkeit von Dieselkraftstoff wird mit der von reinem Cetan verglichen. Eine niedrige Cetanzahl, also eine niedrige Zündfähigkeit im Vergleich zu reinem Cetan, führt zu hoher Rauchgasemission, höheren Motorgeräuschen und verminderter Motorleistung. Zur Erhöhung der Cetanzahl werden Cetanzahlverbesserer hinzugegeben.

### Anti-Ruß-Additive

Diesel-Motoren stoßen um 90 % weniger Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid aus als ein Benzin-Motor ohne Katalysator. Aus dieser Sicht ist ein Diesel-Fahrzeug relativ umweltfreundlich. Auf der anderen Seite produzieren Dieselfahrzeuge deutlich mehr Ruß als Benzin-Motoren. Ruß selber ist relativ unschädlich. Aber die an den Ruß-Partikeln haftenden Kohlenwasserstoffverbindungen können in die Lungen geraten. Ein Teil dieser Kohlenwasserstoffe gilt als **krebserregend**. Anti-Ruß-Additive im Dieselkraftstoff vermindern die Rußbildung im Dieselmotor.



Dieseladditive zur Verbesserung der Zündfähigkeit bei niedrigen Temperaturen werden unter extremen Bedingungen am Polarkreis getestet.

Die Nachteile des Dieselkraftstoffs, nämlich Geruch, Schaumentwicklung, Rußbildung bei der Verbrennung, Kälteempfindlichkeit, die Neigung, Filter und Düsen zu verstopfen, und die geräuschvolle Zündung bei „Kaltstarts“ hat man in den letzten Jahren durch die Weiterentwicklung der Motortechnik, aber vor allem durch den Zusatz verschiedener Additive zum Dieselkraftstoff, das sogenannte „Additivpaket“, überwunden.

### Aufgaben

- Nachstehend sind einige der unerwünschten Verhaltensweisen von reinem Dieselkraftstoff beschrieben. Nenne die dafür maßgebliche **Eigenschaft** von reinem „Diesel“ und ordne sie dem Dieseladditiv zu, welches dieses Verhalten verbessern soll.
- Mit welcher Normgröße beim Benzinkraftstoff ist die Cetanzahl des Dieselkraftstoffes vergleichbar ?

Additiv	Beeinflusste Eigenschaft des Dieselkraftstoffs
Fließfähigkeitsverbesserer	
Anti-Ruß-Additiv	
Kristallisationsmodifikatoren	
Cetanzahlverbesserer	
Anti-Schaum-Additiv	
Geruchsverbesserer	
Biozide	

### Unerwünschte Eigenschaften von unadditiviertem Dieselkraftstoff

- Bei Temperaturen unter -10 °C bilden sich im Dieselkraftstoff Wackskristalle mit unangenehmen Wirkungen für Filter und Düsen.
- Das Füllen des Tanks mit dem Dieselkraftstoff muß wegen „störender Oberflächeneffekte“ immer wieder unterbrochen werden. Der Tankvorgang verzögert sich.
- Im Dieselkraftstoff können sich Bakterien und Pilze entwickeln.
- Bei niedrigen Temperaturen wird Dieselkraftstoff zähflüssig.
- Eine zu geringe Zündfähigkeit des Dieselkraftstoffes in der Zündkammer vermindert die Motorleistung.
- Beim Verbrennen von Dieselkraftstoff im Motor bilden sich Partikel aus festem Kohlenstoff.
- Damit sich Kunden nicht noch Stunden nachher an das Tanken erinnern, werden oft Plastikhandschuhe ausgegeben.

## Untersuchung von Dieseladditiven



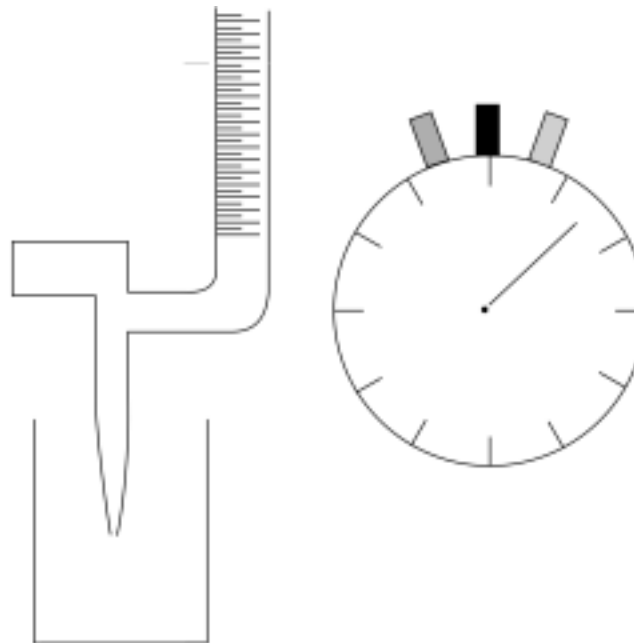
**Versuche: Vergleich der Eigenschaften eines unbehandelten und eines mit Additiven versetzten Dieselkraftstoffes**

**Untersuchungsmaterial: Dieselkraftstoff in Probenbehältern der Deutschen Exxon Chemical GmbH**

**Probe A: unbehandelter Dieselkraftstoff**

**Probe B: Dieselkraftstoff mit Additiven**

1. Auf welche Additive kannst du ohne experimentellen Aufwand prüfen? Führe die Prüfungen durch und beschreibe die Beobachtungen!
2. Stelle in einem 250 ml Becherglas ein Gemisch aus Wasser, Eis und Kochsalz her (Kältemischung) – falls kein Gefrierschrank zur Verfügung steht. Kühle die Proben A und B auf etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  und halte sie bei dieser Temperatur für 45 Minuten. Beschreibe den Zustand des Dieselkraftstoffes in den beiden Probenbehältern!
3. Fülle je 10 ml Dieselkraftstoff der Proben A und B in eine Pipette oder Bürette und bestimme mit einer Stoppuhr die Zeit, die gleiche Volumina der Flüssigkeiten zum Auslaufen benötigen. Wiederhole den Versuch, nachdem du die Proben A und B auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt hast. Protokolliere die Auslaufzeiten für die unterschiedlichen Proben!



**Abbildung zu Versuch 3**

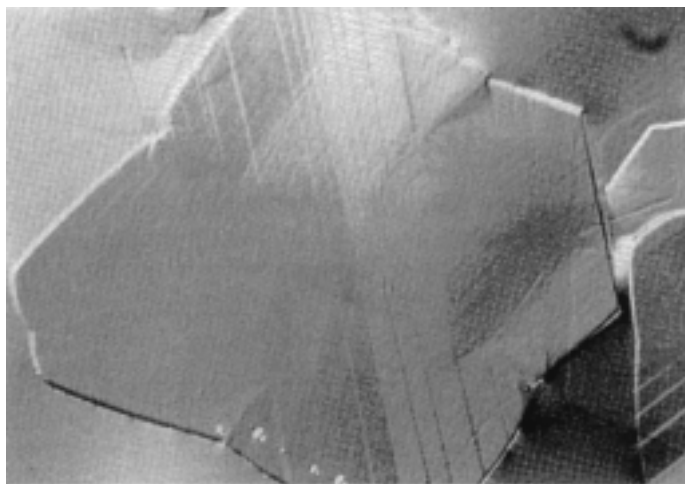
**Frage:**

Welche Additive kannst du identifizieren?

### Warum gibt es Winter- und Sommerdiesel?

Noch vor wenigen Jahren konnte man in jedem Winter das gleiche Phänomen beobachten. Beim ersten Kälteeinbruch mit Temperaturen unter  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  strandeten mehr und mehr Dieselfahrzeuge an den Straßenrändern. Um ihre Fahrzeuge in Schwung zu halten, haben die Fahrer von Dieselfahrzeugen früher häufig Benzin in die Tanks geschüttet. Heute geben die Mineralölkonzerne zu Beginn jedes Winters Additive zum Dieselkraftstoff hinzu, um diese negativen Eigenschaften des Dieselkraftstoffes zu verhindern. Diese „Winteradditive“ verzögern die Bildung von Wachskristallen (Fließfähigkeitsverbesserer), oder sie bewirken, daß sich bei niedrigen Temperaturen nur kleine Wachskristalle bilden (Kristallisationsmodifikatoren).

Unter dem Mikroskop lassen sich nach langsamer Abkühlung auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei unbehandeltem Dieselkraftstoff große Wachskristalle beobachten, die zu einer Verstopfung der Kraftstofffilter führen. Dagegen bilden sich bei Zusatz von Kristallisationsmodifikatoren nur sehr viel kleinere Kristalle, die nicht zu Boden sinken und den Kraftstofffilter passieren können. Wegen der feinen Einspritzdüsen im Motor dürfen im Dieselkraftstoff nur Partikel enthalten sein, die kleiner als  $0,005\text{ mm}$  ( $5\text{ }\mu$ ) sind.



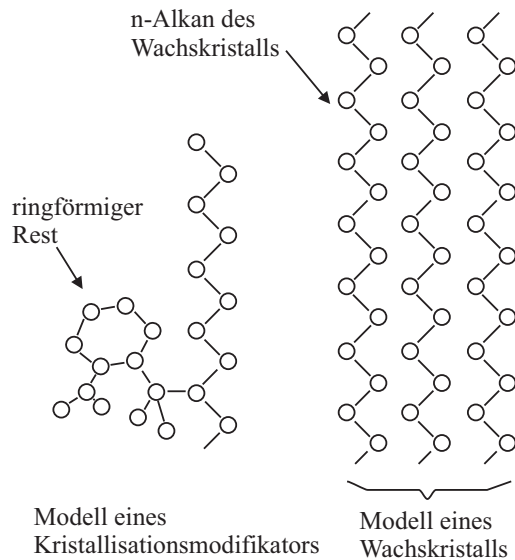
**Großer Wachskristall (0,5 mm) in unbehandeltem Dieselkraftstoff**

### Aufgaben

1. Zeichne die Formel eines Hexadecanmoleküls (= Cetan, ein typischer „Vertreter“ des Dieselkraftstoffes).
2. Wieso bilden sich bei niedrigen Temperaturen Wachskristalle? Woraus bestehen diese?
3. Wie kann man sich die Wirkung der Additiv-Moleküle zur Verbesserung der Fließfähigkeit vorstellen? Versuche ein Modell zu zeichnen, um die Wirkung der Additive darzustellen.
4. Warum kommt Benzin auch bei extremen Tieftemperaturen ohne Zusatz von Additiven aus?

## Dieseldieselkraftstoff und Motortechnik

In den Anlagen der Deutschen Exxon Chemical werden Kristallisationsmodifikatoren als Diesel-Additive hergestellt. Es handelt sich dabei um langkettige Kohlenwasserstoffmoleküle, die an einer seitwärtigen Verknüpfung ein ringförmiges Molekülteil (Benzyl- oder Alkylbenzyl-Reste) enthalten. Durch Verwendung dieser Additive konnte der sogenannte „Kalt-Filter-Verstopfungs-Punkt“ bei dem in Deutschland verwendeten Winter-Diesel-Kraftstoff in den letzten 10 Jahren von  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  gesenkt werden.

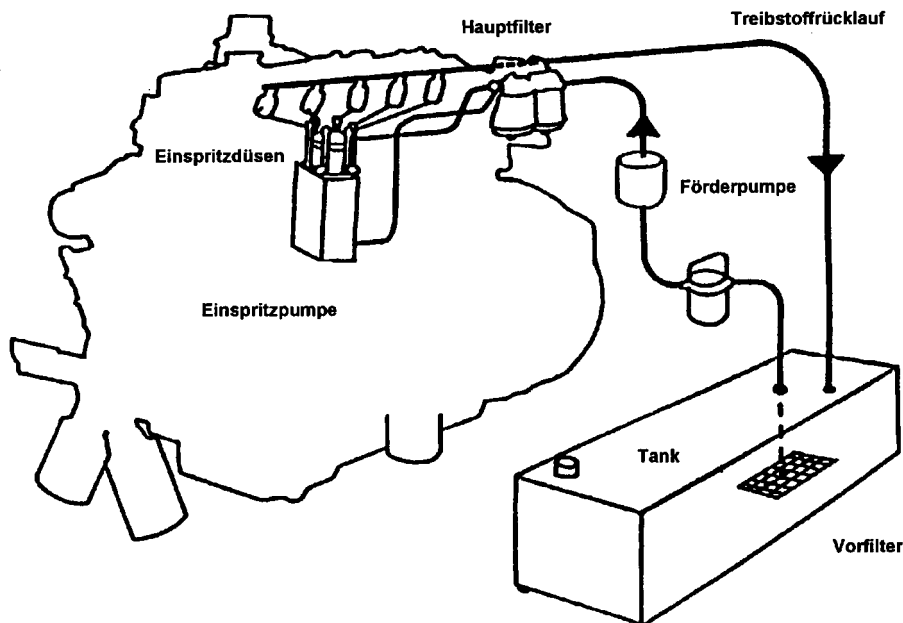


Das nebenstehende Schema zeigt, wie sich kettenförmige Kohlenwasserstoffe zu Wackskristallen anordnen. An einer Wachstumskante lagert sich ein Additivmolekül an.

### Aufgaben

1. Welche Bindungen bestehen zwischen den n-Alkanen des Wackskristalls?
2. Warum stört das Additivmolekül das weitere Kristallwachstum?
3. Warum entstehen bei Zusatz des Additivs nur kleine Wackskristalle?

## Welche Teile des Dieselmotors müssen vor Wackskristallen geschützt werden?



### Aufgaben

4. In der folgenden Abbildung ist das Kraftstofftransportsystem des Dieselmotors dargestellt. Welche Teile sind besonders empfindlich gegenüber der Bildung von Wackskristallen bei niedrigen Temperaturen? Welche Folgen kann die Bildung von Wackskristallen haben?
5. Informiere dich in deinem Schulbuch oder in einem Lexikon über die Funktion des Diesel- und Benzinmotors. Zähle wichtige Unterschiede zwischen beiden Konstruktionen auf. Wichtige Hinweise hierzu liefert auch die nachfolgende Tabelle.

## Vergleich der Ansprüche von Diesel- und Benzinmotoren an die Kraftstoffe

Arbeitsschritt	Ottomotor	Dieselmotor
Verdichten	Kraftstoff-Luftgemisch auf 1:7 bis 1:10  Druck: $10\text{--}16\text{ kg/cm}^2$ Temperatur: $350\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$	Luft auf 1:15 bis 1:20, Einspritzen des Kraftstoffs  Druck: $30\text{--}55\text{ kg/cm}^2$ Temperatur: $560\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$
Verbrennen	Zündung durch Zündkerze  Temperatur: bis $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$	Selbstzündung des Kraftstoffgemischs durch hohe Temperatur Temperatur: bis $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$
Abgas	$800\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	$250\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$
Wirkungsgrad	36 % Energieverlust im Abgas	29 % Energieverlust im Abgas

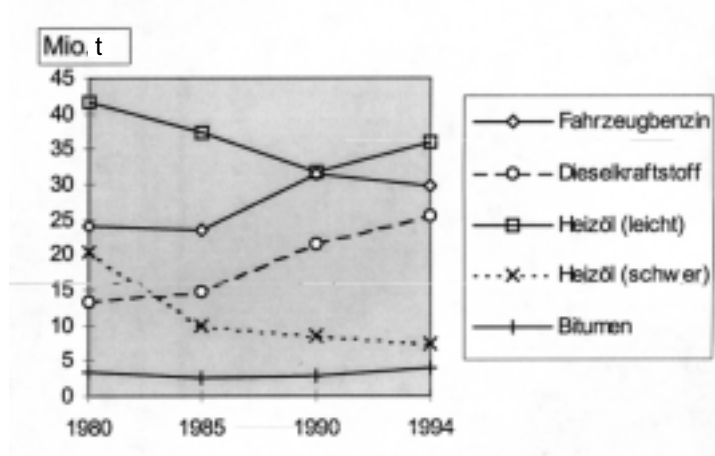
### Aufgaben

6. Vergleiche die Anforderungen an die Zündfähigkeit von Benzin und Dieseldieselkraftstoff!
7. Zur Bestimmung der **Cetanzahl (CZ)** von Dieseldieselkraftstoff wird die Zündfähigkeit des Kraftstoffes mit einem Gemisch aus 1-Methylnaphthalin ( $\text{CZ} = 0$ ) und n-Hexadecan ( $\text{CZ} = 100$ ) verglichen. Für normale Dieselmotoren genügt die Cetanzahl 45. Ermittle aus deinem Schulbuch die Bedeutung der Kenngröße „Oktanzahl“ für Benzin und stelle ihre Bedeutung der Cetanzahl gegenüber!

## Nutzen und Marktchancen für die künftige Entwicklung von Dieseladditiven

Die folgenden Daten geben den Verbrauch verschiedener Mineralölprodukte in Deutschland wieder: die Zahlen für 1980 bis 1985 beschränken sich auf die „alten Bundesländer“; ab 1990 gelten die Werte für die Bundesrepublik in ihren heutigen Grenzen.

Verbrauch in Mio. t	1980	1985	1990	1994
Fahrzeugbenzin	24,1	23,6	31,3	29,8
Dieselmotorkraftstoff	13,2	14,7	21,8	25,5
Heizöl (leicht)	41,6	37,3	31,8	36,0
Heizöl (schwer)	20,4	9,9	8,5	7,5
Bitumen	3,4	2,6	2,9	3,9



Für den wirtschaftlichen Betrieb von Erdölraffinerien ist ein ausgeglichenes Verhältnis von Angebot und Nachfrage bei den einzelnen Produkten anzustreben, sonst entstehen schwer verkäufliche Reste bei der Erdölverwertung. Die folgenden Zahlen verdeutlichen das Angebot-Nachfrage-Problem der Erdölverarbeiter im europäischen Markt:

Ölprodukte	Benzin	Kerosin und Diesel	Heizöle
Destillationsprodukte	21 %	33 %	43 %
Bedarf in Europa	33 %	42 %	25 %

Der Zusatz von Additiven, die die Kristallisation von Paraffinen modifizieren, ermöglicht es, 4 % mehr Rohöl, das sonst zum Bereich der „schweren Heizöle“ gehört, als Dieselmotorkraftstoff zu nutzen!

### Aufgaben

- Beschreiben Sie das Angebot-Nachfrage-Problem aus der Sicht eines Managers eines großen Erdölkonzerns. Welchen Auftrag wird der Manager seinen Chemikern geben?
- Informieren Sie sich in Ihrem Chemie-Schulbuch über andere Möglichkeiten, das Destillationsergebnis und den Bedarf nach Ölprodukten durch chemische Verfahren in Einklang zu bringen!
- Stellen Sie die Tendenzen und Unterschiede in den obigen Tabellen dar und beurteilen Sie, ob sich angesichts der erkennbaren Entwicklungslinien Zukunftschancen für die Weiterentwicklung von Dieseladditiven ergeben!

### Neue Dieselmotortechnik: verbrauchs- und schadstoffarm!

Waren Dieselmotoren zwar schon lange als robust und sparsam bekannt, so fehlte ihnen jedoch die von vielen Autofahrern gewünschte „sportliche“ Beschleunigungskraft. Mit sogenannten Turboladern, die durch eine Turbine den Luftdruck vor dem Eintritt in die Zylinder um ca. 1 bar erhöhen, haben viele Hersteller in den 90er Jahren (z.T. schon seit 1983) beschleunigungsfreudige Dieselmotoren auf den Markt gebracht. Eine verbesserte Regelung des Turboladers hat auch den Kraftstoffverbrauch und die Schadstoffmengen gesenkt.

Weitere Schadstoffreduktionen wurden durch verbesserte Einspritzdüsen erreicht: Je feiner der Treibstoffnebel verteilt ist, umso wirkungsvoller verbrennt das Gemisch. Grundlagenforschung hierfür leistet auch die **Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR Köln-Porz)**, wo u.a. Möglichkeiten zur Optimierung der rußfreien „blauen Dieselflamme“ erforscht werden.

### Aufgaben

- Autofahren mit Dieselfahrzeugen. Stellen Sie Vor- und Nachteile von Diesel- im Vergleich zu Benzinfahrzeugen gegenüber.
- Stellen Sie sämtliche Verbesserungsmöglichkeiten und Ansätze auf dem Dieselsektor zum Schutz der Umwelt zusammen.

## Einsatzmöglichkeiten der Kopiervorlagen im „Normalunterricht“ und Anbindung an die Lehrpläne

Erdölprodukte als Beispiele von Kohlenwasserstoffen werden im Chemieunterricht an Gymnasien in der Jahrgangsstufe 10 (2. Halbjahr) behandelt. Die Richtlinien für die Sekundarstufe I führen als eines der möglichen Themen aus der organischen Chemie auf Seite 61 (Richtlinien und Lehrpläne für das Gymnasium Sek. I Fach Chemie) den Bereich „Brennstoffe“ (Thema III) auf, in das sich die Unterrichtseinheit „Kraftstoffveredelung“ gut einbinden läßt. Auch im Physikunterricht bieten sich Anknüpfungspunkte für fachübergreifendes Lernen, da Wärmekraftmaschinen und Energieumwandlungen in den Jahrgangsstufen 9 und 10 behandelt werden.

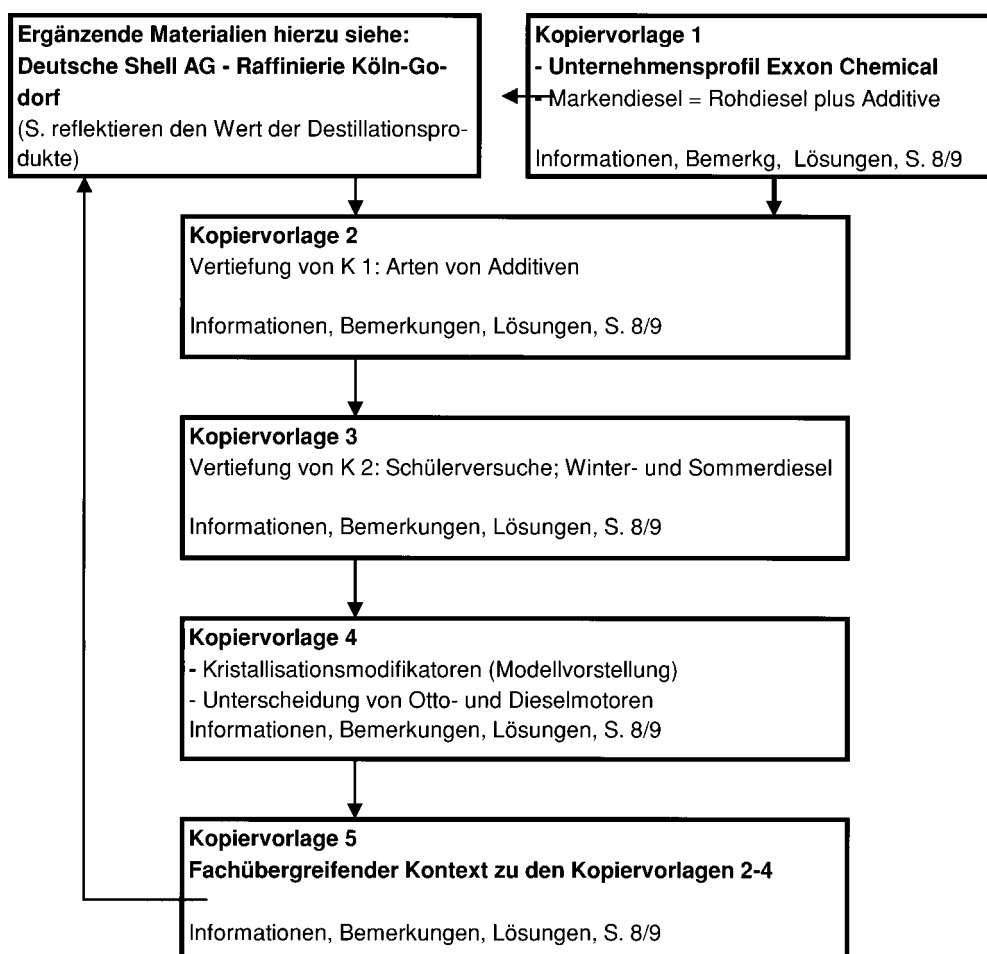
Falls in der Jahrgangsstufe 10 ein anderer Schwerpunkt der organischen Chemie gewählt wurde, läßt sich das Thema „Eigenschaften von Dieselmotoren und Nutzung von Additiven“ auch sinnvoll in den Unterrichtsgang der Jahrgangsstufe 11/I (Richtlinien für Chemie in der gymnasialen Oberstufe) einfügen. Die Motivation der Schülerinnen und Schüler dürfte hier auch noch größer sein, da der Erwerb des Führerscheins in erreichbarer Nähe steht. Auch bieten die Unterrichtswerke vieler Verlage umfangreiche Hintergrundinformationen zur Herstellung und Nutzung von Treibstoffen (z.B. „Chemie heute Sek. II“, Schroedel-Verlag).

Schließlich bietet sich in der Jahrgangsstufe 13 das Auswahlthema „Ein technischer Prozeß“ an (Richtlinien Sek. II, S. 50), in dem historische Entwicklung, Standort- und Umweltfragen, Erzeugung und Veredelung der Produkte am Beispiel eines nahe der Schule gelegenen Betriebs behandelt werden können.

Kopiervorlagen 1 - 3 Chemieunterricht Jgst. 10 mit Schwerpunkt Kohlenwasserstoffe, Treibstoffe, Brennstoffe (Kopiervorlage 1 auch im Geographie- und Sozialkundeunterricht)

Kopiervorlagen 4 und 5 Differenzierungskurse Chemie/Physik, Technikunterricht, Thema Kohlenwasserstoffe im Chemiekurs 11/1 oder zum Wahlthema „Ein technischer Prozeß“ in Jahrgangsstufe 13

Das nachstehende Fließschema gibt einen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten und die mögliche Abfolge der Kopiervorlagen.



## Informationen, Bemerkungen, Lösungen zu den Kopiervorlagen

### Kopiervorlage 1

Neben der Darstellung des Unternehmensprofils der Deutschen Exxon Chemical GmbH, Standort Köln, ermöglicht die Kopiervorlage 1 den Einstieg in eine kritische Auseinandersetzung mit den Werbeslogans der Mineralölkonzerne, um die Kunden an ihre Zapfsäulen zu locken. Unterscheiden sich die Kraftstoffmarken der einzelnen Hersteller oder tankt man überall das glei-

che? Welche Strategien verfolgen die Konzerne, um sich von den Konkurrenten zu unterscheiden? Die Kopiervorlage 1 kann sowohl als Einstieg in das Thema „Additive“ im Chemieunterricht eingesetzt werden, sie kann aber auch eine Bereicherung der Fächer Geographie oder Sozialwissenschaften sein.

### Kopiervorlage 2

In den Werbeslogans früherer Jahre tauchten Hinweise auf die Entwicklung neuer Kraftstoffadditive häufiger auf als heutzutage. Vielfach wurden verschlüsselte Produktbezeichnungen der Unternehmen ohne jegliche Erläuterungen gegeben. Mit der Kopiervorlage 2 wird dieses Thema für den Schüler „entmystifiziert“. Den Schülern wird bei der Bearbeitung der Kopiervorlage 2 deutlich, daß es Additive für verschiedene Zielsetzungen gibt und daß die Entwicklung verbesserter Additive mit großem finanziellen Aufwand von seiten der Konzerne betrieben wird.

Lösungen Aufgabe 1

(siehe Tabelle rechts)

Additiv	Eigenschaft
Fließfähigkeitsverbesserer	4.
Anti-Ruß-Additiv	6.
Kristallisationsmodifikatoren	1.
Cetanzahlverbesserer	5.
Anti-Schaum-Additiv	2.
Geruchsverbesserer	7.
Biozide	3.

Aufgabe 2:

Bei Benzin stellt die Oktanzahl ein Maß für die Klopfestigkeit dar.

### Kopiervorlage 3

In einem handlungsorientierten Konzept erfahren die Schüler die Eigenschaften der vorher behandelten Additive. *Versuch 1* dient der Reorganisation des bisher Gelernten. Die Schüler finden einfache Verfahren für den Nachweis der Anwesenheit von Geruchsverbesserern und Anti-Schaum-Additiven im „Additiv-Cocktail“. In *Versuch 2 und 3* werden die Auswirkungen von Kristallisationsmodifikatoren und Fließfähigkeitsverbesserern qualitativ und quantitativ erfahrbar gemacht. Zur besseren Strukturierung des Unterrichtsgeschehens bietet sich die Teilung des Arbeitsblattes an. Im nachgeschobenen zweiten Teil wird die rein phänomenologische Ebene verlassen, und die Schüler sollen erste Erklärungsansätze für die Wirkung von Additiven zur Verbesserung der Fließfähigkeit finden.

Bemerkung zu den Experimenten

Die Durchflußzeit weist auf Fließfähigkeitsverbesserer hin, die Abkühlung auf Kristallisationsmodifikatoren, das Schütteln auf ein Anti-Schaum-Additiv, die Geruchsprobe auf Geruchsverbesserer.

### Kopiervorlage 4:

Sie liefert zunächst ein Modell zur Stützung des Schülerverständnisses über die Wirkung von Fließfähigkeitsverbesserern bzw. Kristallisationsmodifikatoren auf molekularer Ebene. Sollten die Schüler bereits beim Durcharbeiten der Kopiervorlage 3 ein geeignetes Modell zur Erklärung der Wirkung von Fließfähigkeitsverbesserern gefunden haben, könnte die Darbietung des Modells an dieser Stelle kontraproduktiv sein. Es liegt dabei im „pädagogischen Ermessen“ des Lehrers/der Lehrerin, auf das Modell auf der Kopiervorlage 4 ggf. zu verzichten. Die Betrachtung der Auswirkung der Kristallbildung im Dieseldieselkraftstoff auf die „empfindlichen Teile“ im Dieselmotor und ein Vergleich von Diesel- und Benzinmotor schließen den Komplex „Fließfähigkeitsverbesserer und Kristallisationsmodifikatoren im Dieseldieselkraftstoff“ ab. Dabei sollten die Schüler zusätzlich begründen können, warum zu Benzin keine Fließfähigkeitsverbesserer zugesetzt werden.

Lösungen zu den Aufgaben

Aufgabe 1:

$C_{16}H_{34}$  n-Hexadecan in Kettenform

Aufgabe 2:

Der Erstarrungspunkt kettenförmiger Alkane ist erreicht; durch van der Waals-Kräfte binden sich die Moleküle aneinander.

Aufgabe 3:

Das Additiv muß die Anordnung kettenförmiger Moleküle stören, kürzere kugelförmige Strukturen müssen dazwischen liegen.

Aufgabe 4:

Benzin enthält Kohlenwasserstoffe mit niedrigerem Erstarrungspunkt.

Aufgabe 3: Die einzelnen Kristallisationskeime werden durch das Additiv daran gehindert zusammenzuwachsen. Dadurch entstehen kleine Kristalle.

Aufgabe 4: Filter, Einspritzpumpe und Düsen sind gefährdet. Der Treibstoffzufluß wird langsam oder unregelmäßig, der Einspritzzeitpunkt wird u.U. verzögert.

Aufgabe 5: Die wichtigsten Unterschiede liegen in der Verdichtung und im Zündprinzip. Vorteile des Dieselmotors sind: weniger Schadstoffe ( $NO_x$ ) durch niedrigere Temperatur sowie besserer Wirkungsgrad (Kraftstoffersparnis).

Aufgabe 6: Benzin darf sich beim Verdichten nicht selbst entzünden (Klopfestigkeit, hohe Oktanzahl), beim Dieseldieselkraftstoff ist die Selbstzündung erwünscht (hohe Cetanzahl).

Aufgabe 7: Die Oktanzahl gibt den prozentualen Gehalt des Testgemischs (aus n-Heptan und iso-Octan) von klopfestem verzweigtem iso-Octan an. Die Cetanzahl gibt den prozentualen Anteil von zündfähigem Cetan (n-Hexadecan) an. Kettenförmige Moleküle sind zündfreudiger als verzweigte Isomere.

Lösungen zu den Aufgaben

Aufgabe 1: Van der Waals-Kräfte

Aufgabe 2: Kristallähnliche Anordnung wird durch ringförmigen Rest gestört, der kettenförmige Teil haftet an der Kristalloberfläche.



## Kopiervorlage 5

Mit dem letzten Arbeitsblatt der Reihe werden wirtschaftliche Aspekte im Chemieunterricht, die mit der Entwicklung von Additiven verbunden sind, behandelt. Es bietet sich an, das Arbeitsblatt im Anschluß an die Rahmeneinheit „Mineralölwirtschaft und Petrochemie“ zu behandeln. Die Schüler müssen zur Lösung der Aufgaben wissen, daß die langkettigen Fraktionen der Rohöldestillation in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe zerlegt (Cracken) werden können.

Zusätze wie Anti-Ruß-Additive oder Cetanzahlverbesserer sollen die Umweltverträglichkeit von Dieselmotoren erhöhen. Mit dem Einschub auf der Kopiervorlage 5, daß auch im Bereich Motortechnik diesbezüglich Verbesserungen angestrebt werden, soll verdeutlicht werden, daß die Entwicklung leistungsstarker Additive nur ein Teil der Bemühungen darstellt, den wirtschaftlichen und ökologischen Anforderungen gerecht zu werden, die an Dieselmotoren gestellt werden.

## Hintergrundinformationen

### Exxon Chemical GmbH / Exxon Corporation

Die Deutsche Exxon Chemical GmbH ist ein Tochterunternehmen der Esso AG in Hamburg. Beide, die Deutsche Exxon Chemical GmbH und die Esso AG, Hamburg unterstehen wiederum einem der größten Konzerne der Welt, der Exxon Corporation. Bei diesem Unternehmen sind weltweit mehr als 80.000 Menschen beschäftigt. Die Exxon Corporation ist durch ein Tankerunglück im Frühjahr 1989 in die Negativ-Schlagzeilen geraten. Bei der „schlimmsten Umweltkatastrophe in der amerikanischen Geschichte“ war im März 1989 der Supertanker *Exxon Valdez* in den Küstengewässern von Alaska auf Grund gelaufen und leckgeschlagen. Dabei hatte das Schiff mehr als 40 Millionen Liter Rohöl verloren. Anschließend hat Exxon 5 Milliarden Dollar an Entschädigungen und für Säuberungsaktionen bezahlt.

Im Firmensitz Köln sind 320 Mitarbeiter beschäftigt. Die Produktionsanlagen im Kölner Werk sind speziell auf die Herstellung von hochpreisigen Spezialprodukten ausgerichtet.

Ein wichtiger Geschäftsbereich ist die Entwicklung und Produktion von Fließverbesserern für Mitteldestillate (Warenzeichen PARAFLOW), die bei niedrigen Temperaturen die Fließfähigkeit von Dieselmotoren und leichtem Heizöl gewährleisten sollen.

Ein weiteres Spezialprodukt ist Polyisobutylen, eine Komponente für das sogenannte PARANOX Additiv-Paket. Diese Additive sollen die Motoren vor Verschleiß und Öloxidation schützen, Ablagerungen reduzieren und Schlammablagerungen im Motor verhindern.

Ein dritter Schwerpunkt im Werk Köln liegt auf der Produktion von sogenannten funktionalen Polymeren, die unter dem Warenzeichen „Exxelor“ vertrieben werden. Dabei handelt es sich um chemisch modifizierte Kautschuke, die u.a. als Haftvermittler für Polyolefin-Metallverbindungen verwendet werden.

Die gesamte Exxon Chemical Organisation hat sich selbst verpflichtet, die Emissionen in Luft, Wasser und auf Deponien innerhalb von 5 Jahren weltweit um 50% zu reduzieren. Dieses Programm läuft bereits seit 1989(!). Im Werk Köln liegen die Schwerpunkte dieser Maßnahmen bei der Vermeidung von Abfall und der Verringerung des Verbrauchs von Brunnenwasser. Die Abwässer fließen in die werkseigene Kläranlage.

Lösungen zu den Aufgaben

Aufgabe 1:

Der Bedarf an Benzin und Diesel steigt und ist größer als der Anteil der entsprechenden Destillationsprodukte. Für die Chemie stellt sich die Aufgabe, die schweren Anteile des Erdöls für die Herstellung von Treibstoffen nutzbar zu machen.

Aufgabe 2:

Cracken und Reformieren dienen der Umwandlung von schweren Anteilen zu Treibstoffen.

Aufgabe 3:

Da der Bedarf an schweren und leichten Heizölen sinkt, der an Treibstoffen aber steigt, können chemische Umwandlung und Entwicklung von Additiven eine bessere Ausnutzung des Erdöls gewährleisten.

### Additive

Additive sind Substanzen, die in geringen Mengen das physikalische und chemische Verhalten von Kraftstoffen, von den Lagerungseigenschaften des Kraftstoffes bis hin zum Verbrennungsprozeß im Motor, beeinflussen. Die Dosierungshöhe solcher Additive liegt zwischen 2 und 2000 ppm (ppm = part per million; 1000 ppm = 0,1 %).

Zündbeschleuniger (Cetanzahlverbesserer): Chemische Verbindungen, die bei thermischer Belastung leicht zerfallen und dadurch eine Kettenreaktion bei der Kompression auslösen. Verwendung finden vor allem Alkylnitrate oder Peroxide.

Anti-Schaum-Additive: Additive, die die Schaumwirkung von Dieselmotoren herabsetzen, haben stark oberflächenaktive Eigenschaften. Verwendet werden häufig Silicone, die in der Kohlenwasserstoffmatrix unlöslich sind und fein dispergiert vorliegen.

Fließverbesserer: Bei den heutigen Fließverbesserern handelt es sich in erster Linie um alkylsubstituierte Polyvinylacetate.

Kristallisationsmodifikatoren: Diese Additive erzeugen wesentlich kleinere Paraffinkristalle, die sich langsamer absetzen.

## Literatur

- [1] Chemie für Gymnasien. Auswahlthemen Organische Chemie. Themenheft 2: Brennstoffe. Berlin 1994. Cornelsen-Verlag
- [2] Chemie heute. Sekundarbereich II. Hannover 1992. Schroedel-Verlag
- [3] Engerer, M. und Lederer, M.: CHAMBA. Chemieaufgaben mit Bezug zur modernen Technik und Arbeitswelt. Stuttgart 1990 Klett-Verlag
- [4] Fröhling J.-C.: Additive verändern ihre Eigenschaften; PdN-Ch, Heft 3/40, 1991
- [5] Schimkat, Helmut: Eigenschaften von Motorölen; PdN-Ch, Heft 7/84, 1984
- [6] Brown, G.I.: Cold Flow Improver Additives. Presentation for Oxford College of Petroleum Studies. Exxon Chemical Technology Centre Abingdon. August 1990 (Updated February 1995)
- [7] Exxon Chemical. Paramins Schools Group: School Project Pack
- [8] Grohe, Heinz: Otto- und Dieselmotoren. Würzburg 1990. Vogel-Verlag
- Daten über den Betrieb sowie die Zahlen über Erdölprodukte und Verbrauch sind Broschüren der Esso AG und der Deutschen Exxon Chemical GmbH entnommen. Die Schriften mit den Nummern [6] und [7] sind über die Exxon Chemical GmbH in Köln zu beziehen.

## Kontaktinformationen

**1. Ansprechpartner:** Klaus P. Zimmermann, Deutsche Exxon Chemical GmbH, Manager Public Affairs, Neusser Landstr. 16, 50735 Köln, Tel. 0221/770-31

### **2. Unterrichtsmaterialien, Informationsmaterialien**

- Proben von additiviertem und unadditiviertem Dieselkraftstoff
- Sicherheitsdatenblätter zu den Proben
- die unter [6] und [7] aufgeführte Literatur
- Informationsmaterialien zu Additiven und zum Thema Mineralölverarbeitung

### **3. Betriebsbesichtigungen / Betriebserkundungen**

Im Anschluß an den Einsatz dieser Unterrichtseinheit gelegentlich möglich.

### **4. Betriebspraktika**

Kontingent: 3 Praktikanten pro Jahr; Vorrang bei der Vergabe hat die Kooperationsschule.

### **5. Ausbildungsplätze**