TITLE PAGE

III. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on Motor Fuels. Files of Dr. Peters. Folder No. 833/I-B-2.

1. Einige Wünsche der Kraftstoffhersteller an den Flugmotor.
   Some suggestions for aviation engine design by the fuel manufacturer.

   Frame Nos. 353 - 365

Hochdruckversuche
Lu 558

N. Petersen 2e X
23. November 1942 De/Fu/4
353
Ps 2 Stu
as. 7

Einige Wünsche der Kraftstoffhersteller an den Flugmotor.

Entwurf

(1)

Im Jahre 1939 hielt Neugebauer in einer Sitzung der Akademie einen Vortrag über "Die Wünsche des Motorenbauers an den Treibstoff". Derartige Vorträge sind für eine erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen Motorfirmen und Kraftstoffherstellern von großem Wert, da vielfach der Kraftstoffmann über die schwierigen Probleme und die Entwicklungsrichtung des Motorenbaues nur wenig Bescheid weiß, andererseits aber auch der Motorenbauer sich mit der Frage der Kraftstoffentwicklung nicht genügend befassen kann. Im Ausland, besonders in England und Amerika, fanden seit Jahren fast regelmäßig Vorträge statt, die im besonderen die Kraftstofffragen im Motor behandelten; ich will nur an die Vorträge von Banks, Bass, Veal u.a. erinnern.

Die gewaltigen Leistungssteigerungen der Flugmotoren in den letzten 10 Jahren sind ohne Zweifel zu einem beträchtlichen Teil auf die stetige Verbesserung der Klopffestigkeit der Kraftstoffe zurückzuführen. Jedoch ist zu bedenken, daß der Kraftstoffentwicklung auch gewisse Grenzen gezogen sind, die insbesondere durch die Rohstofflage bedingt sind. Infolgedessen muß der Motorenbauer bei der Entwicklung seiner Motoren auch auf die Beschaffungslage für die Kraftstoffe Rücksicht nehmen. Ich möchte daher, bevor ich Ihnen über einige Probleme berichte, die in den letzten Jahren im Zusammenhang mit der Motorenentwicklung an uns herangetragen wurden, kurz auf die Beschaffungslage und die Eigenschaften unserer Hochleistungskraftstoffe für Otto-Flugmotoren eingehen.

Die Entwicklung der Flieger-Benzine und im besonderen der Hochleistungskraftstoffe ergab sich zwangsläufig aus der Rohstofflage. Hierüber hat Herr Dr. Pier vor einem Jahr hier ausführlich berichtet.

Amerika und England haben ihre Versorgung mit Fliegerbenzin im wesentlichen auf das Erdöl und seine Veredlungsindustrie aufgebaut. Zur Erzeugung von Hochleistungskraftstoffen führte daher bei ihnen der Weg vorzugsweise zur Herstellung von Isoparaffinen, insbesondere

Isooktan, die heute in etwa 50%iger Mischung mit einem Fliegerbenzin vom Typ OZ. 87 als Kraftstoff der OZ. 100 verwendet werden. Der Bleigehalt dieses Gemisches beträgt etwa 0,09 Vol.%.

Wir in Deutschland sind arm an Erdölen, aber reich an Kohle. Bei uns bilden daher die Hydrieranlagen die Grundlage für unsere Versorgung mit Fliegerbenzin. Diese Anlagen, die ursprünglich für die Herstellung von Autobenzin und Dieselöl gebaut waren, wurden, als die Luftwaffe größere Kraftstoffmengen forderte, auf Fliegerbenzin umgestellt und es konnten sofort 90 % der Autobenzinmenge an Fliegerbenzin gewonnen werden. Die Qualität dieses Benzins ist dem amerikanischen Benzin vom Typ OZ. 87 mindestens gleichwertig, bei den meisten Werken sogar überlegen.

Als neben den großen Mengen dieses Fliegerbenzins vom Typ OZ. 87 auch Hochleistungskraftstoffe benötigt wurden, konnten durch einfache Maßnahmen in den vorhandenen Hydrieranlagen schnell auch große Mengen Hochleistungskraftstoff auf der Basis der klopffesten Aromaten hergestellt werden. Daneben wird aus den in den Hydrierwerken anfallenden Gasen und durch Errichtung von Zusatzanlagen die unserer Rohstofflage entsprechende größtmögliche Menge von isoparaffinischen Kraftstoffen, wie Isookten usw. hergestellt.

Aus dieser Beschaffungslage heraus ist unser heutiger Hochleistungskraftstoff gegeben, der uns auch in den nächsten Jahren zur Verfügung stehen wird. Er enthält etwa 40 Vol.% Aromaten, 20 Vol.% Isooktan oder gleichwertige Isoparaffine und 40 Vol.% eines Restbenzins, dessen Motoroktanzahl zwischen 65 und 74 je nach dem verwendeten Rohstoff liegt. Zur weiteren Steigerung seiner Klopffestigkeit wird der Kraftstoff mit dem heute üblichen Zusatz von 0,12 Vol.% Blei-Tetraäthyl versehen. Dieser Hochleistungskraftstoff ist dem vorwiegend isoparaffinischen der Feindstaaten nicht nur gleichwertig, sondern es läßt sich mit ihm bei richtiger Ausnutzung seiner Eigenschaften sogar eine wesentlich höhere Motorleistung erzielen.

Unsere Hochleistungskraftstoffe haben sich im praktischen Betrieb bereits bewährt, sie wurden in den verschiedensten Motorenbaumustern erprobt, sowohl im Dauerbetrieb als auch hinsichtlich des Klopfverhaltens.

Für das Dauerverhalten der Kraftstoffe ist hauptsächlich ihr Einfluß auf das Festgehen der Kolbenringe von Bedeutung. Von Benzol ist bekannt, daß es das Festkleben ~~verringert~~ der Ringe etwas beschleunigt. Nach Versuchen der DVL ist dies in erster Linie eine Raffinations-Angelegenheit; das RLM hat daher für die Luftwaffe nur das einer besonderen Raffination unterzogene Fliegerbenzol zugelassen. Bei Hydrierbenzinen ist die Raffination stets vollkommen einwandfrei. Dazu kommt, daß sich die höheren, wasserstoffreicheren Aromaten, wie sie vorwiegend in unseren Hochleistungskraftstoffen enthalten sind, hinsichtlich des Ringsteckens günstiger als Benzol verhalten, wie durch zahlreiche Versuchsläufe festgestellt wurde. Besonders hervorragende Ergebnisse brachten Ringsteck-Versuchsläufe, die mit Mischungen aus Diäthylbenzol und Fliegerbenzin vom Typ OZ. 87 durchgeführt wurden. Diäthylbenzol liegt mit seinem Siedepunkt von 183° über dem heute für unsere Fliegerkraftstoffe zugelassenen Siedeende von 165°C. Es wären daher von großem Vorteil, wenn diese höher-siedenden Aromaten, die auch eine besonders hohe Klopffestigkeit besitzen, durch Hinaufsetzen der oberen Siedegrenze unseren Flugkraftstoffen zugute kämen.

Von wesentlichem Einfluß auf das Festgehen der Kolbenringe ist auch die mittlere Temperatur im Verbrennungsraum. Die mittleren Verbrennungsraum-Temperaturen und damit auch die Abgas-Temperaturen liegen bei den Aromaten-Kraftstoffen mit 40 Vol.% Aromaten um etwa 10° höher als bei den vorwiegend paraffinischen, was auf das verschiedene H/C-Verhältnis der Kraftstoffe zurückzuführen ist. Diese geringe Temperaturerhöhung dürfte gegenüber den im praktischen Betrieb am Motor auftretenden Temperaturstreuungen, die durch Unterschiede in der Kühlung, Konstruktion, den Betriebsbedingungen des Motors und dergl. bedingt sind, keine wesentliche Rolle spielen. Auch hinsichtlich der im Motor auftretenden Temperaturen liegen die höhersiedenden Aromaten günstiger als die niedrigsiedenden.

Der Unterschied im H/C-Verhältnis zwischen Paraffinen und Aromaten kommt auch im Heizwert zum Ausdruck. (Abbildung 1). Infolgedessen haben die Aromatenkraftstoffe einen höheren Literheizwert und ein höheres spezifisches Gewicht. Jeden Autofahrer ist ja bekannt,

daß er mit einem Liter Gemisch, also einem Aromatenkraftstoff, weiter fahren kann als mit einem Liter aromatenfreien Fahrbenzin. Bei Flugzeugen ist ein hoher Literheizwert von Vorteil, wenn die Tankraumfrage von größerer Bedeutung ist, als das Gewicht. Im Zusammenhang mit dem spezifischen Gewicht steht auch der spezifische Kraftstoffverbrauch. Bisweilen hört man den Vorwurf, der spezifische Kraftstoffverbrauch, der ja üblicherweise und ganz willkürlich meist in gr/PS h angegeben wird, sei bei Aromatenkraftstoffen höher als bei paraffinischen. Gibt man, was eigentlich selbstverständlich erscheinen muß, den spezifischen Verbrauch in ccm/PS h an, so liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt; es ist daher am richtigsten, in solchen Fällen stets den spezifischen Wärmeverbrauch in kcal/PS h anzugeben.

Die wichtigste Eigenschaft bei den Flugkraftstoffen ist eine hohe Klopffestigkeit. Um die Klopffestigkeit unserer Hochleistungskraftstoffe zu erläutern, muß ich kurz auf die Eigenschaften ihrer Komponenten eingehen. In Abbildung 2 sind die Oktanzahlen der wichtigsten Kohlenwasserstoffe über den entsprechenden Siedepunkten aufgetragen. Die meisten Kohlenwasserstoffe sind umsoweniger klopffest, je höher ihr Siedepunkt liegt. Bei den Isoparaffinen bleibt die OZ. praktisch gleich, während sie bei den höheren Aromaten noch zunimmt.

Die angegebenen Oktanzahlen sind nach der Research-Methode bestimmt, die das Klopfverhalten unserer Hochleistungskraftstoffe bei den heutigen Flugmotoren im allgemeinen besser bewertet, als die Motor-Methode. Es ist jedoch bekannt, daß die Oktanzahl allein zur Beurteilung des Klopfverhaltens von Hochleistungskraftstoffen nicht ausreicht und daß aus diesem Grunde bei uns in Deutschland das DVL-Überladeverfahren eingeführt wurde, das dem Verhalten der Kraftstoffe im Flugmotor besser gerecht wird. Wir haben durch dieses Verfahren vor dem Ausland, das nunmehr auch vielfach zur Überlade-Prüfung übergeht, einen gewissen Vorsprung. Bei der Prüfung der Klopffestigkeit nach dem Überladeverfahren liegen die Aromaten fast durchweg über dem Isooktan (Abbildung 3). Der Bereich der Klopfgrenzkurven für verschiedene Aromaten wird nach unten durch Reinbenzol begrenzt. Darüber liegen Flugbenzol, Toluol und

Xylol; ganz wesentlich besser ist beispielsweise Diäthylbenzol, doch gibt es noch eine große Anzahl von Aromaten, die noch höher liegen, allerdings mit ihrem Siedepunkt noch nicht in den heute für Fliegerbenzin vorgeschriebenen Siedebereich fallen.

In der Abbildung 4 sind die Überladekurven von 50 Vol.%igen Gemischen aus Fliegerbenzin vom Typ OZ. 87 und Isooktan bezw. Flugbenzol dargestellt. Der Aromatenkraftstoff liegt im Gebiet des Kraftstoffüberschusses weit über dem entsprechenden Gemisch mit Isooktan, während im Gebiet des Luftüberschusses seine Überlegenheit kleiner ist. Die Überladekurven für unsere heutigen Hochleistungskraftstoffe C_3 und C_2, die beide 40 Vol.% Aromaten enthalten, sind in Abbildung 5 aufgetragen. Zum Vergleich ist B_4, der Fliegerkraftstoff vom Typ OZ. 87, und C_1 eingetragen, das dem Hochleistungskraftstoff der Feindstaaten entspricht.

Auch bei der Beurteilung der Bleiempfindlichkeit der Kraftstoffe gibt das Überladeverfahren andere Ergebnisse als die Oktanzahl. Vielfach ist die Ansicht verbreitet, die Bleiempfindlichkeit von Aromatenkraftstoffen sei schlecht, weil die Oktanzahlen durch den Zusatz von Bleitetraäthyl weniger erhöht wird, als bei paraffinischen Kraftstoffen. Die Überladeprüfung zeigt jedoch das Gegenteil. (Abbildung 6). Insbesondere bei fettem Gemisch liegt die Bleiempfindlichkeit des untersuchten Aromatenkraftstoffes wesentlich über der des entsprechenden Gemisches mit Isooktan.

Von besonderer Bedeutung ist bei Hochleistungskraftstoffen auch ihre Temperaturabhängigkeit, d.h. der Einfluß der Temperatur auf die Klopffestigkeit des Kraftstoff-Luftgemisches. In Abbildung 7 ist der Einfluß der Ladelufttemperatur auf die Klopfgrenzkurven der Kraftstoffe B_4, C_3, C_2 und C_1 dargestellt. Bei Erhöhung der Ladelufttemperatur von 80° auf 130° sinkt die Klopffestigkeit der Aromatenkraftstoffe im Luftüberschußgebiet stärker ab als bei dem vorwiegend isoparaffinischen C_1. Schon hieraus kann man erkennen, daß die Temperatur für die mit Aromatenkraftstoffen erzielbare Motorleistung von wesentlicher Bedeutung ist. Hierauf muß bei der Weiterentwicklung der Motoren besondere Rücksicht genommen werden, wenn mit dem Aromatenkraftstoff die größtmögliche Leistung erzielt werden soll.

Die mit einem gegebenen Kraftstoff erzielbare Motorleistung hängt nicht nur von der Klopffestigkeit des Kraftstoffs, sondern im hohen Maße auch von der Klopffestigkeit des Motors ab. Die Klopffestigkeit des Motors wird hauptsächlich durch die Gestaltung des Verbrennungsraums und der ihn einschließenden Teile sowie durch die Betriebsbedingungen des Motors beeinflußt. Ich will hier nicht auf all die Gesichtspunkte eingehen, die für den Konstrukteur maßgebend sind, um dem Motor eine möglichst hohe Klopffestigkeit zu geben. Vor einem Jahr zeigte Nallinger in einem Vortrage, wie durch richtige Anordnung der Zündkerzen die Motorleistung um mehr als 10 % beeinflußt werden kann. Auch die Wirbelbewegung des Gemisches ist von großem Einfluß auf das Klopfen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Gestalt des Verbrennungsraumes sowie seine gleichmäßige Kühlung. Wenn auch der Konstrukteur mit allen Mitteln versucht, die Klopffestigkeit des Motors durch günstige Gestaltung des Verbrennungsraumes zu verbessern, so ist er doch meist wegen der Unterbringung der Ventile, der Kerzen, der Kühlrippen usw. zu einem mehr oder weniger guten Kompromiß gezwungen. Eine einfachere und bessere Gestaltung des Verbrennungsraumes als der ventilgesteuerte Motor gestattet der Schiebermotor, bei dem nicht auf die schwierige Unterbringung der Ventile Rücksicht genommen werden muß. Der Schiebermotor soll daher im allgemeinen eine höhere Klopffestigkeit besitzen, zumal bei ihm auch das heiße Auslaßventil wegfällt, das ja die Klopffestigkeit des ventilgesteuerten Motors meist stark beeinträchtigt. Der Konstruktion von Schiebermotoren hat man in England seit Jahren große Aufmerksamkeit geschenkt und die neuen großen 4motorigen Bomber "Stirling" sind mit 14 Zylinder-Doppelstern-Schiebermotoren "Hercules" der Firma Bristol ausgestattet. Vom Standpunkt des Kraftstoffherstellers aus gesehen, erscheint es wünschenswert, daß auch bei uns dem Schiebermotor die nötige Beachtung gezollt wird.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die höchstmögliche Ausnutzung der Aromatenkraftstoffe ist eine gute und gleichmäßige Kühlung des Verbrennungsraumes, insbesondere des Zylinderkopfes, der Ventile, der Kerzen und des Kolbens. Eine einzige schlecht gekühlte Stelle am Motor ist maßgebend für die Klopffestigkeit des ganzen

Motors. Überhitzte Stellen müssen im Hinblick auf die größere Temperaturempfindlichkeit der Aromatenkraftstoffe unbedingt vermieden werden. Bei der Bestimmung der Klopfgrenzkurven an einem luftgekühlten Einzylindermotor zeigt es sich z.B., daß der bis zum Eintritt des Klopfens erzielbare mittlere Nutzdruck um etwa 50 % gesunken war, weil die Schrumpfverbindung zwischen Zylinder und Zylinderkopf einen Wärmestau zeigte. Als überhitzte Stelle am Motor wirkt auch das Auslaßventil. Durch eine möglichst weitgehende Kühlung des Auslaßventils kann die Motorleistung bei Verwendung von Aromatenkraftstoffen mehr gesteigert werden als bei isoparaffinischen Kraftstoffen. Auch eine weitere Verbesserung der Kolbenkühlung sollte mit allen Mitteln versucht werden. Ich möchte hier nur auf einen Vortrag von Ricardo hinweisen, den er vor einigen Jahren auf einer Tagung der Lilienthal-Gesellschaft hielt. Er berichtete über Versuche, bei denen die Kolbenkühlung dadurch verbessert wurde, daß gegen die Unterseite des Kolbens ein Ölstrahl gespritzt wurde. Hierdurch kann die Klopffestigkeit des Motors wesentlich verbessert und damit eine bedeutende Leistungssteigerung ermöglicht werden. Ricardo wies auch schon vor vielen Jahren auf die höhere Klopffestigkeit der kleineren Zylinder hin.(Abbildung 8) Auch diese Erscheinung ist in erster Linie auf die günstigen Temperaturverhältnisse zurückzuführen und es ist daher anzunehmen, daß sich aus kleinen Motorenzylindern mit Aromatenkraftstoffen wesentlich höhere Literleistungen herausholen lassen als mit isoparaffinischen. Versuche über die Möglichkeiten der Anwendung kleinerer Zylinder bei der Neuentwicklung von Flugmotoren sollten daher in erster Linie mit Aromatenkraftstoffen durchgeführt werden. Auch eine starke Erhöhung der Ladelufttemperatur wirkt sich, wie bereits gezeigt wurde (Abbildung 7), besonders ungünstig auf das Klopfverhalten der Aromatenkraftstoffe aus. Die Ladelufttemperatur nimmt jedoch immer mehr zu, je höher die Volldruckhöhe unserer Motoren hinaufgerückt wird. Für unsere Hochleistungskraftstoffe ergibt sich daher die dringende Forderung nach Ladeluftkühlern. Dabei ist stets genau zu prüfen, ob nicht die durch die niedrigere Ladelufttemperatur ermöglichte höhere Motorleistung den Mehraufwand für den Ladeluftkühler wieder ausgleicht, oder darüber hinaus noch einen nutzbaren Leistungsgewinn mit sich bringt.

360

Eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses hat auch eine starke Steigerung der Verdichtungsendtemperatur zur Folge, wodurch das Klopfen sehr begünstigt wird. Eine höhere Leistung als durch Verdichtungserhöhung läßt sich mit einem gegebenen Kraftstoff bei verhältnismäßig niedriger Verdichtung durch Steigern des Ladedrucks erzielen. Man sollte daher, wenn es auf besonders hohe Motorleistung ankommt, soweit als möglich auf eine Verdichtungserhöhung und die damit verbundene Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades verzichten.

Am günstigsten erscheint vom Kraftstoff-Standpunkt aus gesehen die Leistungssteigerung durch Drehzahlerhöhung, weil dabei die Innen-Temperaturen und -Drücke gegenüber der Leistungssteigerung durch Erhöhen des Verdichtungsverhältnisses oder des Ladedruckes niedrig bleiben.

Ähnlich wie eine Steigerung des Verdichtungsverhältnisses wirkt sich auch eine Vorverlegung der Zündung auf das Klopfverhalten der Kraftstoffe aus. Wie groß der Zündungseinfluß ist, zeigen Versuche, die am BMW-132-Einzylindermotor durchgeführt wurden (Abbildung 9). Eine Verstellung der Zündung um wenige Grade kann die Klopfgrenze und damit den erreichbaren mittleren Nutzdruck um soviel verbessern, wie eine Erhöhung des Bleigehaltes von 0,08 Vol.% auf 0,12 Vol.%. Umgekehrt kann man auch sagen, daß man den Bleigehalt von 0,12 % auf 0,08 % senken könnte, wenn man die Zündung, wie bei diesem Beispiel, um etwa 7° später verlegen könnte. Aus diesem Beispiel kann man auch ersehen, wie wichtig ein gleichmäßiger Zündzeitpunkt an den einzelnen Zylindern eines Vollmotors ist. Zündet nur 1 Zylinder um einige Grad früher, so werden dadurch die Ansprüche des Motors an die Klopffestigkeit des Kraftstoffs merklich erhöht. Ich möchte es nicht unterlassen, hier auch auf amerikanische Versuche hinzuweisen, die an serienmäßig hergestellten Kraftfahrzeugen durchgeführt wurden. Bei ein und demselben Fahrzeugtyp wurde festgestellt, daß lediglich durch fehlerhafte Streuungen in der Zündung die Ansprüche der einzelnen Motoren an die Klopffestigkeit des Benzins um 10 bis 20 Oktanzahlen schwankten. Wenn natürlich mit solchen Streuungen bei Flugmotoren nicht zu rechnen ist, so zeigt das Beispiel doch, wie sehr auf ein genaues und gleichmäßiges Arbeiten der Zündung geachtet werden muß.

In diesem Zusammenhange möchte ich noch ein Bild bringen, das die Streuungen der Überladekurven mit dem gleichen Kraftstoffen an den BMW 132-Überlademotoren von 6 verschiedenen Prüfstellen zeigt. (Abbildung 10). Die Streuungen betragen nach den neuesten von der DVL durchgeführten Ringversuchen bei aromatischen Kraftstoffen ± 6 %, bei paraffinischen ± 5 %. Dieses Streuband konnte trotz aller Bemühungen, die einzelnen Prüfstände in ihren Betriebsverhältnissen vollkommen aneinander anzugleichen, bis jetzt noch nicht verringert werden. Bei der Durchführung der Überlade-Versuche am Einzylindermotor zeigte sich auch, daß trotz des hohen Standes der heutigen Werkstatttechnik noch kleine Unterschiede in den seriemäßig hergestellten Zylindern vorhanden sind, die sich im Klopfverhalten der Kraftstoffe bemerkbar machen. Man muß daraus schließen, daß die Streuungen am Vollmotor noch viel größer sind, wenn schon am Einzylindermotor Unterschiede in den Klopfgrenskurven von ± 6 % trotz schärfster Kontrolle auftreten.

Weitere Möglichkeiten zur Steigerung des mit einem gegebenen Kraftstoff erreichbaren mittleren nutzbaren Kolbendruckes ergeben sich durch Abändern des motorischen Arbeitsverfahrens. Ich möchte hier zunächst auf das DVL-Einspritzverfahren hinweisen, bei dessen Anwendung das Klopfen des Kraftstoffs weitgehend vermieden wird. Bei diesem Verfahren wird der Kraftstoff zu zwei verschiedenen Zeitpunkten in aufeinander abgestimmten Mengen eingespritzt. Mit den von uns übersandten Hochleistungskraftstoffen C_2 und C_3 hat das Institut für Thermodynamik und Arbeitsverfahren der DVL an einem DB 601 A-Einzylindermotor Überladeversuche durchgeführt und unter den verschiedensten Betriebsbedingungen die Klopfgrenskurven bei normaler und bei aufgeteilter Einspritzung bestimmt. In Abbildung 11 ist ein Kurvenpaar aus diesen Versuchen dargestellt. Durch die Anwendung des DVL-Einspritzverfahrens wurde der mit dem Hochleistungskraftstoff C_3 erreichbare mittlere Nutzdruck um mehr als 30 % erhöht. Auf nähere Einzelheiten will ich hier nicht eingehen, da über die Versuche die DVL wohl noch ausführlicher berichten wird. Auch an Vollmotoren wurden schon solche Versuche durchgeführt und ebenfalls günstige Ergebnisse erzielt. Für die Verwirklichung dieses Arbeitsverfahrens soll nur eine geringe Abänderung der Einspritzpumpe nötig sein.

Die DVL hat auch ausgedehnte Versuche mit vergrößerter Ventilüberschneidung durchgeführt, wodurch ebenfalls eine bedeutende Verbesserung der Klopfgrenzkurven und damit der Motorleistung ermöglicht wurde. Dies ist hauptsächlich dadurch zu erklären, daß bei vergrößerter Überschneidung der Steuerzeiten der Verbrennungsraum mit Ladeluft durchgespült und dadurch gekühlt wird, wodurch das Klopfen des Kraftstoffes weitgehend vermieden wird. Ein Beispiel für die durch Vergrößern der Ventilüberschneidung erzielbare Leistungssteigerung ist in Abbildung 12 gegeben, in der Versuche des Technischen Prüfstands Oppau am BMW 132-Einzylindermotor mit 50° und 80° Überschneidung dargestellt sind. Trotz der verhältnismäßig geringen Vergrößerung der Überschneidung der Steuerzeiten konnten mit den untersuchten Kraftstoffen Leistungssteigerungen von 10 % und noch mehr erzielt werden. Besonders fällt auf, daß der Leistungsgewinn umso größer ist, je höher die Überladekurve an sich schon liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Zylinder umso stärker gekühlt wird, je höher der Ladedruck ist, mit dem die Durchspülung des Verbrennungsraumes erfolgt. Eine hohe Ventilüberschneidung wird heute bereits vielfach bei Hochleistungsmotoren angewendet. Besonders günstige Ergebnisse lassen sich durch Verbindung einer großen Überschneidung der Steuerzeiten mit dem DVL-Einspritzverfahren erzielen.

Außer dem Klopfverhalten ist auch das Dauerverhalten der Kraftstoffe im Motor von Wichtigkeit, insbesondere was das Festgehen der Kolbenringe, die Korrosion der Ventile und die Schmierölverdünnung anbetrifft, und ich will daher auch diese Fragen noch kurz streifen.

Das Festgehen der Kolbenringe ist bekanntlich eines der wichtigsten motorischen Probleme, mit dessen Lösung sich der Konstrukteur und die Forschung schon sehr lange beschäftigt. Der Kolbenkonstrukteur sucht u.a. die Neigung der Ringe zum Festkleben dadurch zu verringern, daß er den Kolben so kühl als möglich hält, denn die Kühlung des Kolbens ist nicht nur für die Klopffestigkeit des Motors, sondern auch für das Festgehen der Kolbenringe von großem Einfluß. In der Abbildung 13 ist der Wärmefluß am Kolben dargestellt. Es ist ein Bild aus einer älteren Veröffentlichung

von Goßlau, es ist also durchaus möglich, daß es nicht mehr ganz die Verhältnisse der neuesten Flugmotorenkolben wiedergibt. Immerhin aber kann man daraus erkennen, daß die oberste Ringpartie, die ja am meisten zum Ringstecken neigt, thermisch am höchsten beansprucht ist und daß hinsichtlich der Wärmeabführung vom Kolben noch große Schwierigkeiten zu überwinden sind.

Auch über die Kühlung des Auslaßventils wurde schon beim Klopfverhalten der Kraftstoffe gesprochen. Eine gute Kühlung der Ventile ist aber auch notwendig, um der Korrosion der Ventilsitze und Ventilteller durch das in den Kraftstoffen enthaltene Blei zu begegnen. Bei Hochleistungsflugmotoren wendet man heute fast durchweg flüssigkeitsgekühlte Ventile an, wobei es wichtig ist, daß nicht nur der Schaft, sondern auch der Ventilteller gut gekühlt wird. Zum weiteren Schutz gegen die Korrosion werden die Ventilsitze mit einer Stellit-Schicht geschützt und die Ventilteller verchromt oder wie in England mit Brightray, einer Chrom-Nickellegierung, überzogen. Ich möchte hier noch eine Abbildung aus einem Vortrage von Banks bringen, die anscheinend nicht allgemein bekannt ist und den Einfluß der Ventiltemperatur auf die Bleikorrosion darstellt (Abbildung 14). Danach tritt bei etwa 700°C eine sprunghafte Steigerung der Bleikorrosion auf, sodaß man mit der Temperatur möglichst unter diesem Bereich bleiben muß. Ist dies nicht möglich, so kann die Temperatur der Auslaßventile auch durch eine etwas fettere Gemischeinstellung oder durch Verändern des Einspritz-Zeitpunktes und der Zündung bis zu einem gewissen Grade verringert werden.

Zum Schluß will ich noch ein paar Worte über die Schmierölverdünnung sagen, durch die ja der Verschleiß des Motors gefährliche Formen annehmen kann. Die Schmierölverdünnung tritt auf, wenn zu viel hochsiedende Anteile im Kraftstoff enthalten sind und der Motor zu kalt betrieben wird. Umfangreiche Versuche des Technischen Prüfstands Oppau haben gezeigt, daß die gefürchtete Schmierölverdünnung durch richtige Auswahl der Einspritzdüsen, also durch Verbesserung der Kraftstoff-Aufbereitung, weitgehend vermieden werden kann. Wie wichtig es für den Kraftstoffhersteller ist, daß bei den Hochleistungskraftstoffen auch die höher siedenden Aromaten durch Hinaufsetzen der Siedegrenze -

zur Verwendung kommen, wurde bereits erwähnt. Von wesentlicher Bedeutung ist die Vermeidung der Schmierölverdünnung auch für die Verwendung von Sicherheitskraftstoffen. In gewissem Grade können wir durch Erhöhen des Siedeendes auch unsere Kraftstoffproduktion vergrößern. In Abbildung 15 ist für verschiedene Benzine in Abhängigkeit vom Siedeende die Oktanzahl aufgetragen. Man kann daraus ersehen, daß bei DHD-Benzin aus Steinkohle durch Höhersetzen des Siedeendes die Klopffestigkeit des Kraftstoffes noch verbessert wird, was bei den Kraftstoffen vom Typ OZ. 87 nicht der Fall ist. Würde man jedoch bei diesen Benzinen mit einer Motor-Oktanzahl ohne Blei von 70 auskommen, wobei man dann mit 0,12 % BTÄ. eben noch die OZ. 87 erreicht, so könnte bei Hydrierbenzin aus Steinkohle das Siedeende bis etwa 180° erhöht und damit die Ausbeute verbessert werden.

Ich habe nun eine große Anzahl von Fragen angeschnitten, die vom Kraftstoff-Standpunkt aus gesehen besonders wichtig erscheinen. Der Zweck meiner Ausführungen war nicht, den Motorenbauern konstruktive Ratschläge zu geben, sondern die Eigenschaften unserer Hochleistungskraftstoffe und unsere Beschaffungslage zu beleuchten. Unser heutiger Hochleistungskraftstoff ist C_3 mit einem Aromatengehalt von 40 Vol.%. Sollten die Motoren in Zukunft noch höhere Qualität benötigen, etwa C_2, dessen Überladekurve nach dem DVL-Überladeverfahren etwa 2 at über der von C_3 liegt, so ist diese Qualität bei einem Aromatengehalt von 40% nur noch bei Verwendung von DHD-Benzin aus Steinkohle erreichbar, also unter Einschränkung der Rohstoffbasis, oder auf Kosten der Ausbeute und nur mit sehr großem Aufwand. Wenn man bedenkt, welch großen Aufwand und wieviel Mühe es kostet, um von der Kraftstoffseite her den im Motor erreichbaren mittleren Nutzdruck nur um 1 at zu erhöhen, andererseits aber durch verhältnismäßig einfache motorische Maßnahmen, wie z.B. die Anwendung der aufgeteilten Einspritzung, die Klopfgrenzkurven wesentlich verbessert werden können, dann sollte man nichts unversucht lassen, um alle Möglichkeiten, die Klopffestigkeit des Motors zu verbessern, praktisch zu verwirklichen.

gez. Dehn

Gliederung

Einleitung

Die Berücksichtigung der Eigenschaften der Kraftstoffe und der Beschaffungslage ist bei der Motorenentwicklung notwendig.

I. Beschaffungslage.

II. Eigenschaften unserer Hochleistungskraftstoffe
- a) Ringsteck-Verhalten
- b) Mittlere Verbrennungsraum- und Abgas-Temperaturen
- c) Literheizwert und Kiloheizwert
- d) Oktanzahlen und Überladefähigkeit
- e) Bleiempfindlichkeit
- f) Temperaturabhängigkeit

III. Konstruktive Maßnahmen zur Leistungssteigerung des Motors
- a) Verbrennungsraum-Gestaltung
- b) Kühlung
- c) Verdichtungsverhältnis und Ladedruck
- d) Drehzahl
- e) Unterschiede in den Betriebsverhältnissen und in der Serienherstellung

IV. Leistungssteigerung durch Abändern des Arbeitsverfahrens
- a) DVL-Einspritzverfahren
- b) Ventil-Überschneidung

V. Dauerverhalten, Wege zur Verbesserung
- a) Festgehen der Kolbenringe
- b) Korrosion der Auslaß-Ventile
- c) Schmieröl-Verdünnung
  Erhöhung des Siedeendes

Schluß

TITLE PAGE

2. Vorschlag für die Zusammensetzung synthetischen Kraftstoffmischungen als Eichkraftstoff für die Überlademotorprüfung.
   Suggestions for the composition of synthetic motor fuel mixtures as standard fuel for engine overloading tests.

Frame Nos. 366 - 373

Hochdruckversuche
Lu 558

18. 2. 1942. Fhs/Pf.

1 Durchs. + 350

Vorschlag für die Zusammensetzung von synthetischen Kraftstoffmischungen als Eichkraftstoffe für die Überlademotorprüfung.

(2)

1. Einleitung und Zusammenfassung.

Auf der DVL-Tagung „Klopfverhalten und Lagerung von Kraftstoffen" am 16./17. Juni 1941 in Berlin-Adlershof wurden die Nachteile diskutiert, die mit der Kontrolle der Überladeprüfmotoren durch Eichkraftstoffe aus der Produktion verbunden sind. Von Herrn Dr. Pier wurde angeregt, statt dessen synthetische Eichmischungen als wirkliche Standardkraftstoffe zu verwenden; die Anregung fand allgemeine Billigung (vgl. S. 117 des Tagungsberichtes).

In folgendem ist auf Grund geeigneter Unterlagen ein Vorschlag für die Zusammensetzung von synthetischen Eichmischungen ausgearbeitet worden, die die bisherige Eichmischungen für CV_2b, C_3 und C_2, die aus der laufenden Produktion hervorgegangen sind, in der Überladekurve anstreben und ersetzen sollen. Die in Abschnitt 6 vorgeschlagenen Zusammensetzungen stellen eine erste Näherung dar und müssen durch Vergleichsversuche am Überlademotor korrigiert und endgültig festgesetzt werden.

2. Allgemeines über die Beschaffenheit der Eichkraftstoffe.

Als Eichkraftstoffe gelten zur Zeit

für CV_2b : CV_2b - RLM mit 50 Vol.% Aromaten [1] und 50 Vol.% Restbenzin der O.Z. (M.M.) = 64 + 0,12 Vol.% Pb

für C_3(neu): 80 Vol.% CV_2b - RLM + 20 Vol.% BT 110 der O.Z. = 96 + 0,12 Vol.% Pb

für C_2 : 80 Vol.% VT 706 (50 Vol.% Aromaten + 50 Vol.% Restbenzin der O.Z. 74) + 20 Vol.% BT 110 + 0,12 Vol.% Pb

1) Eine genaue Analyse des Benzins durch Herrn Lajus ergab einen etwas geringeren Gehalt an Aromaten; der Unterschied fällt aber innerhalb die Fehlergrenze dieser Näherung.

1995

Eich-C_3 enthält somit 40 Vol.% Aromaten, 40 Vol.% Restbenzin der O.Z. 64 und 20 % ET 110 der O.Z. 96. Für die 60 Vol.% der Summe vom Restbenzin und von ET 110 errechnet sich nach der Mischungsregel eine O.Z. von 74,6.

Eich-C_2 enthält somit 40 Vol.% Aromaten, 40 Vol.% Restbenzin der O.Z. 74 und 20 Vol.% ET 110 der O.Z. 96. Für die 60 Vol.% der Summe vom Restbenzin und von ET 110 errechnet sich entsprechend eine O.Z. von 81,4.

Fußnote 1 auf den Regeln zur angenäherten Vorausberechnung von Überladekurven muß man versuchen, obige Eichkraftstoffe zu ersetzen durch je einen gleichen Volumanteil xxx einer definierten Aromatenmischung (50 bezw. 40, bezw. 40 Vol.%) und durch einen gleichen Volumanteil eines definierten Restbenzins mit Oktanzahl 64, bezw. 74,6, bezw. 81,4.

3. Ersatz des Restbenzins.

Die Aufgabe, einen definierten siedegerechten Ersatz für ein Restbenzin zu erhalten, ist nicht ohne weiteres zu lösen. I.G.-Eichbenzin ist nicht in ausreichender Menge bereit. Eine Rücksprache mit Herrn Dr. Esser - Leuna hat ergeben, daß VT 702 - Leuna der laufenden Produktion in den Eigenschaften völlig konstant über große Zeiträume anfällt und daher als Eichkomponente durchaus brauchbar ist.

Als vorteilhafte Komponenten zur definierten Einstellung der angegebenen Restbenzinqualität sind anzusehen:

1. VT 702 (Leuna-Fliegerbenzin) O.Z. 70-71; Aromatengehalt 7 Vol.%, Restbenzin OZ.69
2. I.G.-Eichbenzin O.Z. 42
3. ET 110 O.Z. 96.

4. Synthetische Aromatenmischung.

Es ist naheliegend, für alle in Frage kommenden Eichmischungen eine Einheitsaromatenmischung zu finden.

Zu diesem Zwecke wurden die im Laufe der 2. Hälfte des Jahres 1941 im Laboratorium der Herren Dr. Hirschberger und Lajus ausgeführten Aromatenzerlegungen von CV_2b- und DHD-Benzinen in Tabelle 1 gegenübergestellt. Die Zwischenfraktionen wurden dabei zu gleichen Teilen auf die Fraktionen Benzol, Toluol, Xylol aufgeteilt und ein entsprechender Anteil (ca. 2 Gewichts-%) der höheren Aromaten zur Xylol-Fraktion zugeschlagen.

In erster Linie erkennt man, daß der Unterschied in der Zusammensetzung der Aromaten von DHD-Steinkohlenbenzin und CV_2b nicht erheblich ist. Für eine mittlere Einheitsmischung unter bevorzugter Berücksichtigung von CV_2b - RLM und DHD-Steinkohlenbenzin ergibt sich folgende Zusammensetzung:

15 Gewichts-% Benzol
40 " " Toluol
30 " " Xylol + Äthylbenzol
15 " " höhere Aromaten.

Für die höheren Aromaten nimmt man zweckmäßigerweise Diäthylbenzol. Eine Aufteilung in 10 % Isopropylbenzol + 5 % Diäthylbenzol dürfte sich wohl als eine unnötige Verfeinerung erweisen, denn erstens liegen Isopropylbenzol und Diäthylbenzol im Überladeverhalten benachbart (vgl. Zusammenstellung Dr. Dehn v. 22.12.41) und zweitens dürfte der Unterschied im Einfluß auf die Siedekurve unmerklich sein. Eine Aufteilung des Diäthylbenzols in o-m-p-Komponente wurde bisher nicht ausgeführt, ist wohl unwesentlich und technisch nicht durchführbar. Dagegen scheint es angezeigt, die Xylolfraktion, ihres mengenmäßig großen Anteils und unterschiedlichen Überladeverhaltens wegen, in o-m-p-Xylol und Äthylbenzol aufzuteilen. o-Xylol liegt nämlich im Überladeverhalten mit Abstand unter den übrigen Komponenten.

Tabelle 1.

Aromatenzusammensetzung von CV_2b- und DHD-Hochleistungskraftstoffen (-165°C).

Die Zahlen sind Gewichtsprozente; die Zwischenfraktionen wurden hälftig auf die Hauptfraktionen aufgeteilt; von der Fraktion für höhere Aromaten wurden ca. 2 % zur Xylol-Äthylbenzolfraktion zugeschlagen.

Fraktionen:	DHD 4075 H aus Steinkohlebenzin	DHD aus Braunkohlebenzin; 5058-Abstreifer	DHD aus russischem L-Benzin schwere Fraktion, Eurotank, P 1471	DHD aus rum. Benzin; C-Qualität	DHD aus Nienhagener Erdölbenzin
Benzol	13	12	8	14	11
Toluol	40	43	34	41	32
Xylol-Äthylbenzol	32	33	46	33	38
höhere Aromaten	15	12	12	12	19

	CV_2b - RIM Eichkraftstoff	CV_2b - Scholven 24.8.41 HS 644	CV_2b - Scholven 28.9.41	CV_2b-Pölitz P 1012 Tank 217/12 (28.9.41)	CV_2b Gelsenberg (-150°C) Tankprobe 16.8.41	CV_2b Frankreich Wifo Hitzacker (-162°)
Benzol	21	15	17	12	21	23
Toluol	38	33	32	29	36	35
Xylol-Äthylbenzol	30	33	34	41	36	34
höhere Aromaten	11	19	17	18	7	8

699

Bestimmung der Zusammensetzung der Xylol-Fraktion durch Aufnahme der Ramanspektren und der Ultrarotabsorption.

Die Zusammensetzung der Xylolfraktion war bisher unbekannt. Eine Analyse durch fraktionierte Destillation kommt wegen der teilweise identischen Lage der Siedepunkte nicht in Frage. Eine Trennung durch Ausfrieren gibt nur ungenügende Anreicherung.

Dagegen erwies sich die gleichzeitige Untersuchung der Ramanspektren und der Ultrarotabsorption als erfolgreich. 1)

Die voneinander unabhängigen Untersuchungen der Fraktion vpn 135 - 137°C des aus dem CV_2b - RLM im Laboratorium von Herrn Dr. Hirschberger und Herrn Lajus gewonnenen Aromaten-Extraktes ergab:

nach der Ultrarotabsorption		nach den Ramanspektren	Mittelwert
Äthylbenzol	66-67 Gew. %	67-68 Gew.%	67 %
m-Xylol	25	27	25
p-Xylol	8	5	7
o-Xylol	< 3	< 1	1

Die Übereinstimmung ist befriedigend, da sich die Fehlergrenzen überschneiden.

Entsprechend wurden die Ramanspektren der übrigen in Betracht kommenden Fraktionen ausgewertet und daraus die Anteile der 4 Komponenten insgesamt ausgerechnet, wie aus der folgenden Tabelle 2 zu ersehen ist.

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß o-Xylol in sehr kleiner Menge vorhanden ist. Auch der Anteil von p-Xylol ist relativ klein. Wegen des relativ zum m-Xylol entgegengesetzten Überladeverhaltens von p- und o-Xylol (p etwas besser als m; o wesentlich schlechter als m) kann man in erster Näherung zur Vereinfachung annehmen, daß sich die durch die Anwesenheit dieser geringen o- und p-Xylolanteile

1) Die angeführten Ergebnisse stellen ein vorläufiges Teilresultat der gemeinsam mit Herrn Dr. Thaler - Ammenlabor (Ramananalyse) und mit Herrn Dr. Luft - Betriebskontrolle Op (Ultrarotanalyse) zur Zeit in Gange befindlichen quantitativen Untersuchung der CV_2b- und DHD-Aromaten; über die sich ergänzenden Methoden und über die Ergebnisse wird nach Abschluß der Untersuchung ausführlich berichtet werden.

bedingten Unterschiede gegenseitig kompensieren und in ihrer Summe wie m-Xylol wirken. Demnach kann man die Xylol-Fraktion in der Einheitsmischung (30 Gew.%) in erster Näherung vereinfachend aufteilen in 20 Gew. % Äthylbenzol und 10 Gew.% m-Xylol.

Tabelle 2.
Zusammensetzung der Xylo.-Fraktion von CV_2b - RLM.

Fraktion °C	Menge in gr	Gewichts % Äthyl-benzol	m-	p-	o-Xylol	Menge in gr Äthyl-benzol	m-	p-	o-Xylol
130-135	11,6	75	20	5	0	8,7	2,3	0,6	0
135-137	403,7	67	25	7	1	270,5	101,0	28,2	4,0
137-138	29,5	47	40	5	8	13,9	11,8	1,5	2,3
138-140	22,3	46	36	5	15	10,3	8,0	0,7	3,3
140-145	20,1	37	38	5	22	7,5	7,6	0,6	4,4
	487,2					310,9	130,7	31,6	14,0
	100 %					63,8%	26,8%	6,5%	2,9%

63,8% Äthylbenzol 36,2 % Xylol

Zusammensetzung der Hochleistungs-Eichkraftstoffe.

1. Aus 4 und 5 folgt für die Einheits-Aromaten Mischung

15 Gewichts-% Benzol
40 " " Toluol
20 " " Äthylbenzol
10 " " m-Xylol
15 " " Diäthylbenzol (evtl. 10% Isopropylbenzol + 5% Diäthylbenzol)

2. Aus Abschnitt 2 und 3 errechnet sich auf Grund der Mischungsregeln für die Eichkraftstoffe mit 50, bezw. 40, bezw. 40 Volumprozent Aromaten insgesamt, und einer Oktanzahl des Restes von 64, bezw. 74,6, bezw. 81,4 folgende Zusammensetzung:

a) Ersatz-Eich-CV_2b 47 Vol.% synth. Aromatenmischung
44 " " VT 702
9 " " I.G.-Eichbenzin
+ 0,12 % Pb

b) Ersatz-Eich-C_3(neu) entweder 80 Vol.% Ersatz-EichCV_2b + 20 Vol.% ET 110

oder 36 Vol.% synth. Aromatenmischung
51 " " VT 702
13 " " ET 110
+ 0,12 % Pb

c) Ersatz-Eich C_2 37 Vol.% synth. Aromatenmischung
35 " " VT 702
28 " " ET 110
+ 0,12 % Pb

Diese Mischungen dürften im Hinblick auf die gemachten Näherungen (Anwendung der Mischungsregeln für O.Z. und Überladekurve, Vereinheitlichung der Aromatenzusammensetzung) in ihren Überladekurven bis auf einen Fehler von ± 1 atm mit den alten Eichkraftstoffen übereinstimmen. Es wird vorgeschlagen, mit den synthetischen Mischungen

Messungen der angegebenen Zusammensetzungen je zwei voneinander unabhängige Bestimmungen der Überladekurven und dazwischen eine Vergleichsmessung des entsprechenden bisherigen Eichkraftstoffes auszuführen.

Ein Vergleich der Meßreihe ergibt die Korrektur, die man an den errechneten Zusammensetzungen anbringen muß, um die beste Anpassung der synthetischen Kurven an die bisherigen Eichkurven zu gewinnen, oder um die bisherigen Kurven einzugeben.

Unter Mitwirkung von

Dipl.-Chem. Lajus
Dr. Thaler (Ammonlabor)
Dr. Luft (Betriebskontrolle Op)

gez. Fromherz

TITLE PAGE

3. Untersuchungen über die Zusammensetzung von Benzinen.
   Investigations into the composition of gasolines.

   Frame Nos. 374 - 390

Hochdruckversuche
Lu 558

374 18. Oktober 1941 He/Kl

1 Durchschlag

2 1 Ster 4

RT 3

Untersuchungen über die Zusammensetzung von Benzinen.

(Literaturzusammenstellung).

(3)

Systematische Untersuchungen über die Zusammensetzung von Benzinen sind bisher anscheinend nicht veröffentlicht worden. Man hat sich in den meisten Fällen mit der Bestimmung der KW-Gruppen (Paraffine, Olefine, Naphthene, Aromaten) begnügt. Nur verhältnismäßig wenige Arbeiten beschäftigen sich mit der Untersuchung von Benzinen auf ihre Einzelbestandteile. Der Grund für diesen Mangel liegt offenbar in dem Fehlen einer zuverlässigen und ausreichenden Analysenmethode. Die Benzine werden meist in enge Fraktionen zerlegt und die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe nach den chemischen oder physikalischen Eigenschaften (chemische Nachweisreaktionen, Siedepunkt, Dichte, optisches Verhalten) bestimmt. In manchen Fällen folgt der Fraktionierung noch eine Extraktion der Fraktionen mit SO_2 oder Phenol zur weiteren Zerlegung in möglichst einheitliche Kohlenwasserstoffe. Grosse (Ind.Eng.Chem., anal.Ed. 12 (1939) 614) arbeitete ein Verfahren aus zur Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der spez. Dispersion, die mit dem Pulfrich-Refraktometer gemessen wurde. Damit wurden an künstlichen Gemischen gute Resultate erzielt.

In den letzten Jahren hat man auch das Ultrarotspektrum und das Ramanspektrum zur Analyse von Benzinkohlenwasserstoffen herangezogen. Besonders auf letzterem Gebiet sind von Goubeau[1]) viele Arbeiten veröffentlicht worden. Im Gegensatz zu amerikanischen Arbeiten (Grosse und Mitarb., Ind.Eng.Chem.anal. Ed. 12 (1940), 191) betont Goubeau (Beiheft zur VDCh-Ztschr. 1932 Nr. 33,34), daß die Ramanspektren eine sichere Unterscheidung

1) Versuche zur quantitativen Raman-Spektralanalyse, Angew. Chemie 54 (1941) 26; Beiheft zur VDCh-Ztschr. 1941 Nr. 41

1939/2

der einzelnen Gruppen von Kohlenwasserstoffen (Paraffine mit gestrckter oder verzweigter Kette, Olefine, Aromaten, Naphthene) erlauben. Durch Verbindung mit fraktionierter Destillation sollen sehr gute Resultate möglich sein.

Destillationsbenzine aus Rohöl.

Die Benzine, die bei der Destillation von Rohöl erhalten wurden, sind je nach Herkunft des Rohöls sehr verschieden zusammengesetzt. Hierüber liegen amerikanische Untersuchungen vor, bei denen jedoch oft nicht der Ursprung des Öls angegeben ist. Anderson, Erskine (Ind.Eng.Chem. 16 (1924), 265, 18 (1926), 722) fanden bei der Analyse von pennsylvanischem Naturbenzin

Propan und Butane	20	Vol.%
Isopentan	13	" "
n-Pentan	17	" "
Isohexan	9	" "
n-Hexan	15	" "
Isoheptan	8	" "
n-Heptan	12	" "
Oktan	4	" "
Rückstand	2	" "

Außerdem Benzol, Toluol, m-Xylol

Brow, Carr (Ind.Eng.Chem. 18 (1926) 718) isolierten aus Cabin Creek-Benzin folgende Kohlenwasserstoffe:

Isopentan
n-Pentan
Isohexan
n-Hexan
n-Heptan
Isooktan
Oktan
n-Nonan

In verschiedenen amerikanischen Benzinen wurden von verschiedenen Forschern folgende Kohlenwasserstoffe nachgewiesen (Science of Petroleum Bd.II, S.988):

isomere Hexane
Cyklohexan (Kaukasisches Öl)
Methylcyklopentan (Borneo Öl)
n-Dekan (Appalachen)
Benzol und Derivate (Ponca Öl, Oklahoma)
α- und β- Methylnaphthalin (Borneo Öl, Rumänisches Öl)
Xylole (Ohio, Kalifornisches Öl)
Äthylbenzol (Ponca Öl, Oklahoma)
1.3.5- Trimethylbenzol
1.2.4- Trimethylbenzol (Kaukasisches Öl)
1.2.3- Trimethylbenzol (Ponca Öl, Oklahoma).

In folgender Tabelle ist eine Analyse der Fraktion 55 - 145°C des Ponca Öls (Oklahoma) wiedergegeben (Rossini, Refiner 14 (1935) 255):

Kohlenwasserstoff	geschätzte Menge in % der Fraktion
Methan, Äthan, Propan, Butane, Pentane	nicht bestimmt
2.3- Dimethylbutan	0,3
2- Methylpentan	0,6
3- Methylpentan	1,3
n-Hepan	3,6
2.2- Dimethylpentan	0,2
2- Methylhexan	1,8
3- Methylhexan	1,4
n- Heptan	6,0
2.2.3.3- Tetramethylbutan	0,3
2.5- Dimethylhexan	0,2
2.4- Dimethylhexan	0,2
2.2.3- Trimethylpentan	0,2
3.4- Dimethylhexan	0,3
2- Methylheptan	1,1
3- Methylheptan	0,9
4- Methylheptan	0,9

n- Oktan	7,0
2.2.5- Trimethylhexan	1,2
2.4- Dimethylheptan	0,4
2.5- Dimethylheptan	0,5
4- Methyloktan	0,9
2- Methyloktan	1,5
3- Methyloktan	1,5
n-Dekan	4,2
Cyklopentan	-
Methylcyklopentan	1,45
Cyklohexan	2,20
1.1-Dimethylcyklopentan	0,30
1.2- Dimethylcyklopentan	1,40
1.3- Dimethylcyklopentan	1,45
Methylcyklohexan	2,20
Äthylcyklopentan	0,30
Cycloheptan	0,90
1.2.4- Trimethylcyklopentan	0,70
1.3- Dimethylcyklohexan	1,10
1.4- Dimethylcyklohexan	0,70
1.2- Dimethylcyklohexan	0,40
1- Methyl-2-äthyl-cyklopentan	0,50
n- Propylcyklopentan	0,70
Äthylcyklohexan	0,70
Nonanaphthen	0,65
1.3.5- Trimethylcyklohexan	0,70
1.2.4- Trimethylcyklohexan	0,70
Benzol	0,60
Toluol	2,20
Äthylbenzol	0,20
o-Xylol	0,95
m-Xylol	0,95
p-Xylol	0,30
1.3.5- Trimethylbenzol (Mesitylen)	0,30
1.2.4- " (Pseudocumol)	8,0
1.2.3- " (Hemellitol)	0,9

Außer den in dieser Tabelle aufgezählten Kohlenwasserstoffen fanden Garner, Evans (J.Inst.Petrol.Techn. 18, 751) nach folgende Kohlenwasserstoffe in den bis 200° siedenden Fraktionen eines Erdöls:

Tetramethylmethan
2,2- Dimethylbutan
2,6- Dimethylheptan
n- Nonan
2,7- Dimethyloktan
n- Undecan

1,2- Dimethyl-5-äthylcyklopentan
1,3- Dimethyl-2-äthylcyklopentan
1- Methyl-3-äthyl-cyklohexan
1- Methyl-2-äthyl-cyklohexan
Hexahydrocymol
Dekalin

Äthyltoluol
Isoamylbenzole
1,2,4,5- Tetramethylbenzol (Durol)
Diäthylbenzol
1,2,3,5- Tetramethylbenzol (Isodurol)
Diäthyltoluol
Prehnitol

Tongberg, Fenske, Sweney (Ind.Eng.Chem. 30 (1938) 166) untersuchten Fraktionen 20 verschiedener amerikanischer Benzine (90% bei 185° siedend) mit Hilfe des Brechungsindex' auf ihre Zusammensetzung. In praktisch allen waren enthalten:

Isopentan,
n-Pentan
Cyklopentan,
Cyklohexan,
Methylcyklohexan,
Dimethylcyklohexane,
Äthylcyklohexane,
Nonanaphthene,
Xylole,
Äthylbenzol,
Isopropylcyklohexan oder
Methyläthylcyklohexan (?)

In fast allen wurden gefunden:

n-Hexan
Methylcyklopentan
Benzol
Cyklohexan
n-Heptan
n-Oktan
n-Nonan

In wenigen waren vorhanden:

Toluol
Methyl-Äthyl-cyklohexane
Propylcyklohexan
Cyklopentane mit 9 C-Atomen

Polymer- und Krackbenzin.

Tongberg, Nickels, Lawroski, Fenske (Ind.Eng.Chem. 32 (1937) 571) analysierten ein Polymerbenzin, das von der U.O.P.-Co (Phosphorsäurekontakt, 232°C Reaktionstemperatur, Ausgangsgas enthielt 25% Propylen und Butylen) stammte und ein Krackbenzin von der Kendall Refining Co, Bradford (Dubbs-Krackanlage, Ausgangsmaterial 20% Kerosin, 70% Gasöl, 10% Paraffin und schwere Öle, alle pennsylvanischen Ursprunges). Auf Grund der Siedepunkte enthielten die einzelnen Benzinfraktionen wahrscheinlich folgende Kohlenwasserstoffe (zum Vergleich ist auch ein Bradford-Straight-run-Benzin gegeben):

	Siedepunkte der Fraktionen, °C		
	Bradford Straight-run-Benzin	Krack-benzin	Polymer-benzin
Cyklopentan	50,6	49,1	51,4
n-Hexan	68,8	68,5	68,2
Benzol-Cyklohexan	80,0	78,4	80,4
n-Heptan	98,1	98,5	97,8
Isooktane	107,4	109,0	109,2
n-Oktan	117,8	121,2	118,0
Xylole	125,8	135,3	125,3
n-Nonan	137,8	138,2	-
Aromaten mit 9 C-Atomen	150,7	149,2	-
n-Dekan	162,8	162,3	-
Aromaten mit 10 C-Atomen	174,3	174,9	-
	184,6	184,6	-

In gekracktem Erdöl wurden nach Waldmann (Erdölbestandteile) folgende Kohlenwasserstoffe gefunden:

Benzol
Toluol
Xylol
Phenylacetylen
Styrol
Mesitylen
Pseudocumol
Cymol
Inden

Cyklopentadien
Methylcyklopentan
Methylcyklopentadien
Dimethylcyklopentan
Cyklohexan
Methylcyklohexan

Benzin aus der spaltenden Hydrierung.

Hall, Cawley (J.Soc.Chem.Ind.Trans. 56 (1937) 303) untersuchten die Zusammensetzung der Produkte auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften aus der Krack-Hydrierung von Tieftemperaturteer. Es wurde ein Benzin(bis 200° siedend) analysiert, das über einem Molybdänkontakt auf Tonerdegel in einer halbtechnischen Anlage erhalten worden war:

Fraktion	% des Gesamt-Benzins	Paraffine (annähernde Zusammensetzung)	Naphthene (annähernde Zusammensetzung)	Aromaten (wahrscheinliche Zusammensetzung)
bis 25°	0,2	100% Butane	-	
25- 40°	1,0	100% Pentane	Spuren	
40- 55°	0,8	90% Hexane	10% Cyklopentan	
55- 75°	1,4	60% Hexane	40% Cyklopentan u. Methylcyklopentan	
75 - 85°	5,0	35% Heptane	65% Cyklohexan	Benzol
85- 95°	5,8	10% Heptan	90% Cyklohexan, Methylcyklohexan u. Dimethylcyklopentan	Benzol
95-105°	22,2	5% Heptane	95% Methylcyklohexan	
105-115°	2,7	5% Heptane und Oktane	95% Dimethylcyklohexane	Toluol
115-120°	2,3			Toluol
120-125°	5,0	8% Oktane	92% Äthyl-u. Dimethylcyklohexane	
125-130°	4,2			
130-135°	1,5	5% Hexane	95% Äthyl- u. Trimethylcyklohexane	Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, die letzteren beiden in der Hauptsache
135-140°	2,0			
140-145°	1,4	zwischen vorangehenden u. folgenden Fraktionen		
145-150°	2,8	-	100% Propyl- u. Methyl-Äthyl-cyklohexane	Cumol u. Propylbenzol
150-155°	2,5	-		Cumol u. Propylbenzol
155-160°	0,5	-	100% Butyl-, Dimethyl- u. Methylpropyl-cyklohexane, 2-Ring-Naphthene	n-Propylbenzol, Äthyltoluole, Mesitylen, Pseudocumol
160-165°	1,8	-		Pseudocumol
165-170°	1,4	-		Mesitylen, Butylbenzol, Hydrinden
170-175°	2,1	-		Mesitylen, Butylbenzol, Hydrinden
175-180°	1,7	-		Cymol, Propyltoluol, Hemimellitol, n-Butylbenzol, Diäthylbenzol, kondensierte Ringe
180-185°	1,3	-	100% Naphthene mit 5 C-Atomen außerhalb des Cyklohexanringes, Dekalin u. isomere Kohlenwasserstoffe	Cymol, Propyltoluol, Hemimellitol, n-Butylbenzol, Diäthylbenzol, kondensierte Ringe
185-190°	1,3	-		Butyltoluole, Amylbenzole, Tetramethylbenzole, Tetralin
190-195°	1,4	-		Butyltoluole, Amylbenzole, Tetramethylbenzole, Tetralin
195-200°	1,0	-		Prehnitol, n-Amylbenzol, Naphthalin
200-210°	0,3	-		Prehnitol, n-Amylbenzol, Naphthalin
Gesamt (% des Gesamt-Benzins)	72,8	7,3	65,7	27,2

Alkylat:

Grosse, Rosenbaum, Jacobson (Ind.Eng.Chem., anal.Ed. 12 (1940) 191) geben Alkylatanalysen, die mit Hilfe der H man-spektren erhalten wurden.

Sie kommen zu folgenden Ergebnissen:

Ausgangskomponenten, Katalysatoren, Reaktionstemperatur (°C)	Siedebereich der Probe, °C	Identifizierte Paraffine
Isobutan + Äthylen, $AlCl_3$+HCl, + 30	56,0- 57,0	100% 2,3-Dimethylbutan
" + " , BF_3 + H_2O, +30	59 - 60	90% 2,3-Dimethylbutan, 10% 2-Methylpentan
" + " , feste H_3PO_4, 400	59 - 60,5	2-Methylpentan
Isobutan + Propylen, BF_3 + HF 0	79,0-81,0	100% 2,4-Dimethylpentan
" + " , " + " 0	85,0- 86,3	100% 2,3-Dimethylpentan
" + " , " + " 0	95,0-97,0	100% 2,2,4-Trimethylpentan
" + " , 100% HF + 30	75,7- 79,0	100% 2,4-Dimethylpentan
" + " , " " + 30	83,5- 85,5	45% 2,4-Dimethylpentan, 55% 2,3-Dimethylpentan
" + " , $AlCl_3$+HCl - 30	83,5- 85,5	50% 2,4-Dimethylpentan, 50% 2,3-Dimethylpentan
Isobutan + n-Butylen, $AlCl_3$+HCl -30	108,5-110,0	65% 2,5-Dimethylhexan, 15% 2,2,3-Trimethylpent, 5% 2,2,4-Trimethylpent
" + " , " " - 30	113,0-114,0	hauptsächlich 2,3,4-Trimethylpentan
" + " , 100% HF + 30	98,0- 99,0	100% 2,2,4-Trimethylpentan
Isobutan + Isobutylen, " + 30	98,0- 99,0	100% " 2,4- "
Isopentan + Propylen, " + 30	79,5- 81,0	95% 2,4-Dimethylpentan, 5% 2,2,3-Trimethylbutan
" + " " + 30	89,0- 90,0	100% 2,3-Dimethylpentan
" + " " + 30	108,0-110	Fast reines 2,5-Dimethylhexan
" + " " + 30	115-116	100% 2,3-Dimethylhexan
Isopentan + n-Butylen, H_2SO_4, 98%ig + 30	89,0- 90,0	60% 2,3-Dimethylpentan, 40% 2-Methylhexan
" + " " + 30	58,0- 60,0	50% 2,3-Dimethylbutan, 5% 2-Methylpentan

Birch, Dunstan, Fidler, Pim, Tait, (Ind.Eng.Chem. 31 (1939) 884, 1079) fanden bei der Destillation der Alkylierungsprodukte, die bei 20° mit 97%iger H_2SO_4 erhalten worden waren, folgende Stoffe:

Alkylierung von	Fraktion	Reaktionsprodukte
Propylen u. Isobutan	58-61°	2.3-Dimethylbutan
	99-100°	2.2.4-Trimethylpentan
	108-114°	andere Isooktane
Propylen u. Isopentan		2.3-, 2.4- und 2.5-Dimethylhexan, 2.3-Dimethylbutan, 2- und 3-Methylpentan
Diisobutylen u. Isopentan		2.3-Dimethylbutan, 2.2.4-Trimethylpentan, 2- und 3-Methylpentan, 2.4-Dimethylpentan, 3-Methylhexan, 2.2.5-Trimethylhexan, 2.2.6-Trimethylheptan (Viel Isohexane, wenig Isooktane)
2-Butylen u. Isopentan	121-125°	2.2.5- Trimethylhexan
	149°	2.2.6-Trimethylheptan. Außerdem 2.3-Dimethylbutan.

Fischerbenzin.

Koch, Hilberath (Brennstoffchemie 22 (1941) 135, 145) untersuchten die Produkte der Normaldruck-Fischer-Synthese (bis 200° siedend). Sie enthalten vorwiegend unverzweigte Paraffine und Olefine. Das Mengenverhältnis ist abhängig von dem Katalysator und von dem Verhältnis CO : H im Synthesegas. Außerdem enthält das synthetische Benzin geringere Mengen verzweigter Paraffine. Die Verzweigungszahl (nach v.Weber, Angew.Chem. 52, 607, der Molenbruch der Verzweigung, d.h. Verzweigungszahl Z für n-Heptan = 0; für 2.2.4-Trimethylpentan = 5; für ein Gemisch aus beiden 50 : 50 ist Z = 1,5. Die Verzweigungszahl wird auf Grund der Erniedrigung des Siedepunkts für Isoparaffine gegenüber dem der n-Paraffine gemessen) wächst bei ein und demselben Produkt mit steigendem Siedepunkt, gleichzeitig nimmt der Olefingehalt ab. Die C_5- und C_6-Kohlenwasserstoffe sind am Gesamtprodukt am stärksten beteiligt. Mit wachsender C-Zahl fällt der prozentuale Anteil der einzelnen Kohlenwasserstoff-Gruppen am Gesamtprodukt. Nach Tren-

nung der Paraffine von den Olefinen durch Anlagerung von Mercuriacetat an die Olefine wurden sowohl die Paraffine wie auch die wieder in Freiheit gesetzten Olefine durch fraktionierte Destillation in sehr enge Fraktionen zerlegt. Es wurden dabei gefunden:

Paraffin bzw. Olefin	Sdp. des reinen Kohlenwasserstoffs (760mm; °C)	Fraktion Siedebereich °C	Menge der Fraktion in g
2- Methylbutan	28,0	27,95-28,1	10,9
n- Pentan	36,1	36,0- 36,1	121,2
2- Methylpentan	60,3	60,35-60,5	99,8
3- Methylpentan	63,4	63,4 -63,5	28,9
n- Hexan	68,8	68,75-68,8	227,1
2- Methylhexan	90,2	90,2 -90,5	14,2
		90,5 -90,6	31,5
3- Methylhexan	91,8	90,6 -90,9	51,0
		90,9-91,5	46,9
n- Heptan	98,4	91,5 -91,9	30,7
		98,45-98,5	92,0
3- Methylbuten-(1)	20,5	20,0 -21,	15,0
Penten - (1)	29,95	29,90-29,95	88,5
Penten - (2) cis- u. trans	36,0-36,8	35,0 -36,5	56,5
3- u. 4-Methylpenten -(1)	53,8-53,9	53,8-53,9	90,2
Hexen - (1)	63,6	63,3-63,5	39,2
Hexen - (2) cis- u. trans	68,1-68,8	68,0-68,8	333,8
3- und 5- Methylhexen-(1)	83,8-85,0	83,8-85,0	89,9
4- Methylhexen - (1)	87,0	86,9-87,0	27,3
Hepten - (1)	93,7	93,8-93,9	134,1
Hepten -(2)	98,0-98,5	98,0-98,5	92,0

Benzine unbekannter Herkunft.

Goubeau (Angew.Chem. 53 (1940) 531) analysierte mit Hilfe des Ramanspektrums verschiedene Fraktionen von Benzinen. Eine Fraktion 0 - 30° enthielt nur gesättigte Kohlenwasserstoffe. Der Hauptbestandteil war n-Butan (50%); in beträchtlichen Mengen war n-Pentan vorhanden (30%); außerdem Isopentan (20%). Zwei weitere Fraktionen von 40-70° siedend enthielten größere Mengen n-Hexan und n-Pentan und außerdem 2- und 3- Methylpentan.

Vondracek, Dostal (C. 1937 I, 4048) benutzten die Extraktion mit wässrigem Phenol (5% H_2O) nach vorausgegangener Zerlegung in enge Fraktionen zur Trennung der Kohlenwasserstoffe aus Benzin. Es gelang ihnen in größeren Mengen zu isolieren: 2- Methylpentan, n-Hexan, n-Heptan, Methylcyklohexan. Nachgewiesen wurde die Gegenwart von 3- Methylpentan, Cyklohexan und 2- Methylcyklohexan.

gez. Henkels

Hochdruckversuche
Lu 558

31. Oktober 1941 Hs/Kl

386

Nachtrag zur Zusammenstellung
"Untersuchungen über die Zusammensetzung von Benzinen"
vom 18.10.1941.

Vergleich verschiedener Benzine mit einer Ramanspektralanalytischen Untersuchung von Scholvener Benzin.

	Literaturangaben							Schreiben Gen. vom 19.7.1941
	Pennsylv. Benzin	Ponca-Öl (Oklahoma) 55-145° sied.	Versol-Öle -200° sied.	Krackbenzin	Polymerbenzin	Spalt. Hydr. -210° sied.	Fischerbenzin	Scholv. Benzin (ohne Arom.)
Paraffine:								
C_1 Methan	-	+	-	-	-	-	-	-
C_2 Äthan	-	+	-	-	-	-	-	-
C_3 Propan	}	+	-	-	-	-	-	-
C_4 n-Butan	+	+	-	-	-	} +	-	-
Isobutan	}	+	-	-	-	}	+	-
C_5 n-Pentan	+	+	-	-	-	}	+	+
2-Methylbutan	} +	} +	-	-	-	} +	-	+
Tetramethylmethan	}	}	+	-	-	}	-	-
C_6 n-Hexan	+	+	-	+	+	}	+	+
2-Methylpentan	}	+	-	-	-	}	+	+
3-Methylpentan	} +	+	-	-	-	} +	+	+
2,2-Dimethylbutan	}	-	+	-	-	}	-	-
2,3-Dimethylbutan	}	+	-	-	-	}	-	-
C_7 n-Heptan	+	+	-	+	+	}	+	+
2-Methylhexan	}	+	-	-	-	}	+	+
3-Methylhexan	}	+	-	-	-	}	+	+
2,2-Dimethylpentan	} +	+	-	-	-	} +	-	+ ?
2,3-Dimethylpentan	}	-	-	-	-	}	-	+
2,4-Dimethylpentan	}	-	-	-	-	}	-	+
3,3-Dimethylpentan	}	-	-	-	-	}	-	+
Äthylpentan	-	-	-	-	-	-	-	+

- 2 -

	Literaturangaben							Schreib, Goubeau 19.7.41
	Penn-sylv. Ben-zin	Penn-sylv. (Okla-homa) 58-145° sied.	Versch. Öle -200° sied.	Krack-benzin	Poly-mer-ben-zin	Spalt. Hydr. -210° sied.	Fischer-ben-zin	Schelv. Benzin (ohne Arom.)
Paraffine (Forts.)								
C_8 n-Oktan	+	+	-	+	+		-	+
2-Methylheptan	-	+	-				-	
3-Methylheptan	-	+	-				-	+
4-Methylheptan	-	+	-				-	
2,2-Dimethylhexan	-	-	-				-	+
2,4-Dimethylhexan	-	+	-	+	+	+	-	+
2,5-Dimethylhexan	-	+	-				-	+
3,4-Dimethylhexan	-	+	-				-	+
2,2,3-Trimethylpent.	-	+	-				-	-
2,2,4-Trimethylpent.	-	-	-				-	+
2,3,4-Trimethylpent.	-	-	-				-	+
2,2,3,3-Tetramethyl-butan	-	+	-				-	-
C_9 n-Nonan	-	-	+	+	-		-	+
2-Methyloktan	-	+	-				-	
3-Methyloktan	-	+	-				-	
4-Methyloktan	-	+	-				-	
2,4-Dimethylheptan	-	+	-			+	-	
2,5-Dimethylheptan	-	+	-				-	
2,6-Dimethylheptan	-	-	+				-	
2,2,5-Trimethylhex.	-	+	-				-	
C_{10} n-Dekan	-	+	-	+	-		-	
2,7-Dimethyloktan	-	-	+				-	
C_{11} n-Undekan	-	-	+	-	-		-	
Olefine								
C_5 Penten-(1)	-	-	-	-	-	-	+	-
Penten-(2)cis-, trans-	-	-	-	-	-	-	+	-
3-Methylbuten-(1)	-	-	-	-	-	-	+	-

	Literaturangabe							Schrain Goubeau 19.7.41
	Benzyl-Benzin	Ponca-City (Oklahoma) 55-145° sied.	Verschiedene -200° sied.	Krackbenzin	Polymerbenzin	Spalt. Hydr. -210 sied.	Fischer-benzin	Schwalb. Benzin (ohne Arom.)
Olefine (Forts.)								
C_6 Hexen - (1)	-	-	-	-	-	-	+	-
Hexen - (2) cis, trans-	-	-	-	-	-	-	+	-
3-Methylpenten -(1)	-	-	-	-	-	-	+	-
4-Methylpenten -(1)	-	-	-	-	-	-	+	-
C_7 Hepten - (1)	-	-	-	-	-	-	+	-
Hepten - (2)	-	-	-	-	-	-	+	-
3-Methylhexen -(1)	-	-	-	-	-	-	+	-
4-Methylhexen -(1)	-	-	-	-	-	-	+	-
5-Methylhexen -(1)	-	-	-	-	-	-	+	-
Naphthene:								
C_5 Cyklopentan	-	+	-	+	+	+	-	+
C_6 Cyklohexan	-	+	-	+	+	+	-	+
Methylcyklopentan	-	+	-	-	-	+	-	+
C_7 Cykloheptan	-	+	-	-	-	-	-	-
Methylcyklohexan	-	+	-	-	-	}	-	+
1.1-Dimethylcyklopent.	-	+	-	-	-	+	-	}
1.2-Dimethylcyklopent.	-	+	-	-	-	}	-	+
1.3-Dimethylcyklopent.	-	+	-	-	-	}	-	}
Äthylcyklopentan	-	+	-	-	-	-	-	-
C_8 1.2-Dimethylcyklohex.	-	+	-	-	-	}	-	+
1.3-Dimethylcyklohex.	-	+	-	-	-	+	-	+
1.4-Dimethylcyklohex.	-	+	-	-	-	}	-	+
Äthylcyklohexan	-	+	-	-	-	+	-	-
1.2.4-Trimethylcyklopentan	-	+	-	-	-	-	-	-
1-Methyl-2-Äthylcyklopentan	-	+	-	-	-	-	-	+
n-Propyl-cyklopentan	-	+	-	-	-	-	-	-

	Literaturangabe							Schneid. Goubeau 19.7.41
	Penn-sylv. Ben-zin	Ponca-öl (Okla-homa) 55-145° sied.	Versch. Öle -200° sied.	Krack-benzin	Poly-mer-ben-zin	Spalt. Hydr. -210° sied.	Fisher-ben-zin	Scholv. Benzin (ohne Arom.)
Aromaten (Forts.)								
C_9 1.3.5-Trimethyl-benzol	-	+	-	}	-	+	-	-
Cumol	-	-	-		-	+	-	-
Äthyltoluol	-	-	+	+	-	+	-	-
Propylbenzol	-	-	-		-	+	-	-
C_{10} 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol	-	-	+	}	-	}	-	-
1.2.4.5-Tetramethyl-benzol	-	-	+		-	+	-	-
Diäthylbenzol	-	-	+	+	-	+	-	-
Butylbenzol	-	-	-		-	+	-	-
Prehnitol	-	-	+	}	-	+	-	-
C_{11} Butyltoluol	+	-	-	-	-	+	-	-
n-Amylbenzol	-	-	-	-	-	+	-	-
Isoamylbenzol	-	-	+	-	-	+	-	-
Naphthalin	-	-	-	-	-	+	-	-

TITLE PAGE

4. Klopfgrenzkurven in Alkoholbenzin-gemischen.
   Knock limit curves in alcohol gasoline mixtures.

   Frame Nos. 391 - 395

Hochdruckversuche
Lu 558

Vertraulich

8. 2. 1941. Fhz/Pr.

391

Beurteilung der Klopfgrenzkurven von Kraftbenzinmischungen im Schreiben der DVL vom 3. Febr.1941 (Nr. 1378).

I. Einleitung.

Klopfgrenzkurven folgender Kraftstoffe wurden von der DVL im Schreiben vom 3. Februar 1941 (Nr. 1378) mitgeteilt:

1.) 80 Vol.% CV_2b + 0,091 % Pb
+ 20 Vol.% 4446 H (Alkoholbi - 110°) + 0,12 % Pb ;
Alkoholbi (-110) hat O.Z. 78 + 0,12%Pb 99

2.) 4445 H (80 % DHD 40,75 + 20 % Alkoholbi - 110°) + 0,12 % Pb

3.) gV_2b + 0,091 % Pb

Die Klopfgrenzkurven aller Mischungen liegen unerwartet und ganz unverhältnismäßig schlecht und sollen daher im Folgenden überprüft werden.

II. Vorausberechnung der Klopfgrenzkurven der obigen Mischungen.

Nach der im Bericht vom 9.1.1941 niedergelegten Methode wurden die Lagen der Klopfgrenzkurven für das Kompressionsverhältnis $\varepsilon = 6,5$, Ladelufttemperatur 130°C bei λ = 0,8 und 1,2 (p_{me} (max. und p_{me} (Min.)) aus Oktanzahl des Restbenzins/aus Aromatengehalt unter Berücksichtigung des Pb-Gehaltes berechnet.

1876/54

Mischung 3. Für ein durchschnittliches CV_2b + 0,12 Pb liegt:

Pme (max.) bei 21-21,5at
Pme (min.) " 9 at

Die Bandbreite beträgt (vgl. Schreiben der DVL vom 18.11.40; Nr. 1210) für:

Pme (max.) 18,6-23,4 at
Pme (min) 8,7- 9,5 at

Der Unterschied von 0,12 % Pb gegen 0,091 % Pb beträgt nach einer Prüfmessung der DVL vom 10.11.1939 (Schreiben von Dr. Altpeter vom 27.11.39): Für Pme (max.) + 1,2 at, für Pme (min.) + 1 at. Diese gleiche Differenz ergibt sich auch aus der Figur 1 meines oben erwähnten Berichtes vom 19.1.41, wenn man berücksichtigt, daß die Zugabe von 0,12 % Pb statt 0,091 % Pb etwa 4 Einheiten in der Oktanzahl (M.M.) ausmacht.

Daraus erfolgt für ein durchschnittliches CV_2b + 0,091 % Pb:

Pme (max.) = 20 at
Pme (min.) = 9 at

Für die Bandbreite des CV_2b + 0,091 % Pb: Pme (max.)= 17,4-22,2 at
Pme (min.)= 7,7- 8,5 "

Dagegen soll die Mischung 3 nach dem neuen ~~GKx~~ DVL-Bericht haben:

Pme (max) 19,1 at
Pme (min.) 7,5 at

Die Klopfgrenzkurve der Mischung 3 würde also, wenn sie richtig wäre, unter der des schlechtest bekannten CV_2b-Kraftstoffes liegen.

Wenn die naheliegende Vermutung richtig ist, daß der geprüfte Kraftstoff mindestens ein durchschnittlicher CV_2b-Kraftstoff war, wurde also bei der DVL Pme (max.) um mindestens 1 at, und Pme (min.) um mindestens 0,5 at zu niedrig gemessen.

Mischung 2.

Bei einer Restbenzin O.Z. von DHD (4075) (mit 50 % Aromaten) von 74 und einer O.Z. des Alkoholbi (-110°) von 78 ergibt die Rechnung

für Pme (max.) 21,9 at
Pme (min.) 10,9 at
} also ohne weiteres C_3-Qualität

Dagegen soll die Mischung 2 nach dem DVL-Bericht haben:

Pme (max.) 19 at
Pme (min.) 9 at
} nur also untere Grenze der C_3-Qualität erreicht

Die Messung gibt also für Pme (max.) einen um 3 at, für Pme (min.) um 2 at zu niedrigen Wert. Die Messungen sind, angesehen hiervon, schon deshalb verdächtig, da frühere Messungen der DVL an einer Mischung von 80 % DHD + 20 % Leichtbi (O.Z. 79) in guter Übereinstimmung mit der Rechnung für Pme (max.) 22 at und Pme (min.) 11,5 at ergaben.

Mischung 1.

Bei dieser Mischung errechnet sich der Pb-Zusatz zu

$$\frac{80 \times 0{,}091 + 20 \times 0{,}12}{100} = 0{,}097\ \%\ ,$$

demnach muß die Klopfgrenzkurve gegenüber der der Mischung mit 0,12 Pb (vgl. unter Mischung 3) für Pme (max.) um 1 at, für Pme (min.) um 0,8 at niedriger liegen.

Die Klopfgrenzkurve der Mischung 1 mit 0,12 % Pb läßt sich wieder nach Meinem Bericht vom 9.1.41 berechnen.
(Restbenzin-O.Z. von CV_2b = 63).

Es ergibt sich für Pme (max.) 20,3
Pme (min.) 9,6
} also C_3-Qualität

Für die Klopfgrenzkurve der Mischung 1 mit 0,091 % Pb ergibt die Rechnung demnach für Pme (max.) 19,3 at

Pme (min.) 8,8 at.

Dagegen soll die Mischung 1 nach dem DVL-Bericht haben: Pme (max.) 16.9 at

Pme (min.) 7,4 at.

Die DVL-Messung gibt also für Pme (max.) einen um 2,5, für Pme (min. einen um 1,5 at zu niedrigen Wert.

III. Zusammenfassendes Ergebnis.

1.) Die Überprüfung der Klopfgrenzkurven der 3 Mischungen für 130° Luftladetemperatur durch Rechnung und Vergleich mit analog früheren DVL-Messungen zeigt, daß die Meßwerte der DVL (Pme) gegenüber den mit Sicherheit zu erwartenden Werten

	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3
für Pme (max.) um	2,5 at	3 at	mindest. 1 at
" " (min.) "	1,5 "	2 "	" 0,5 "

im Mittel also für Pme (max) um 2 at, für pme (min.) um 1 at zu niedrig liegen.

2.) Es lag entweder eine systematische Fehlerquelle (am Motor) bei der Ausführung der Messungen der DVL vor, oder aber die Zusammensetzung der von uns an die DVL gesandten Proben stimmten nicht. Die Meßwerte der DVL-Kurven kämen im letzteren Falle zum Beispiel dann heraus, wenn der Aromatengehalt der eingeschickten Proben durchweg um 10-15 % zu niedrig gewesen wäre.

3.) Sämtliche 3 Mischungen haben in Wirklichkeit C_3-Qualität mit 0,12 % Pb. Im Folgenden sind für diese Mischungen 1-3 und für eine Mischung 80 % DHD bezw. CV_2b + 20 % ET 110 + 0,12 % Pb die sich nach der Rechnung ergebenden Werte für p_{me} (max.) und p_{me} (min.) bei 130° Ladeluftemperatur und einem Kompressionsverhältnis 6,5 zusammenstellt.

Mischung + 0,12 % Pb	in atm p_{me} (max.)	in atm p_{me} (min.)
1.) 80 Vol.% CV_2b + 20% Alkoholbi -110°	20,3	9,6
2.) 80 % DHD + 20 % Alkoholbi	21,9	10,9
3.) CV_2b	21	9
4.) 80 % DHD + 20 % ET 110	22,4	11,4
5.) 80 Vol.% CV_2b + 20 % ET 110	21,7	10,7.

Man ersieht daraus, daß die Mischung 2 und 5 ein gutes C_3 ergibt und daß die Mischung 4 mit ET 110 einen Hochleistungskraftstoff ergibt, der zwischen C_3 und C_2 liegt. Das letztere Ergebnis ist insbesondere deswegen sehr wichtig, weil zur Zeit diese Mischung 4 als Kraftstoff praktisch gefahren wird und zwar als C_3, obwohl er in Wirklichkeit zwischen C_2 und C_3 liegt.

gez. Fromherz

Hochdruckversuche
Do/Lu 558

31. Januar 1941/Pr.

Dampfdruck und Pentangehalt

für Mischungen von Leichtbenzin und Aromatenbenzin.

Anliegende Kurvenblätter enthalten die berechneten Dampfdrucke und Pentangehalte von Mischungen der folgenden Benzine:

	Leichtbenzin	Aromatenbenzin 1 (Typ CV_2b)	Aromatenbenzin 2 (Typ DHD)
% -100°C	ca. 100	30	50
% Pentan [1])	12-40	5	10
Dampfdruck (Reid 38°)	0,4-0,77	0,2 [2])	0,3 [3])

Aus den Kurven geht hervor, dass es unzweckmässig wäre, den Dampfdruck des Leichtbenzins auf 0,4 oder 0,5 festzulegen, richtig wäre 0,8, es genügt aber die Bestimmung „butanfrei". In Mischungen mit 20 % Leichtbenzingehalt kann das gesamte C_5 des Leichtbenzins (ca. 40 %) in der Mischung mit Dampfdruck 0,4 untergebracht werden.

gez. Donath
gez. Hirschberger

Anlage:
2 Kurvenblätter

---

[1]) 90 % iso-C_5
[2]) Butanfrei, derzeit sind die Dampfdrucke z.T. höher infolge eines Gehaltes von bis zu 4 % C_4.
[3]) Butanfrei (wahrscheinlich liegt der Dampfdruck etwas tiefer).

18108

TITLE PAGE

5. Zur Beurteilung des Überladeprüfverfahrens der DVL mit veränderlichen und mit konstanter Zündung.
   Evaluation of the CVL method for testing overloads by means of variable and constant ignition.

Frame Nos. 396 - 400

Hochdruckversuche
Lu 558

393

23. 1. 1941. Fhz/Pf.

K Petzold

Zur Beurteilung des Überladeprüfverfahrens der DVL mit veränderlichen und mit konstanter Zündung.

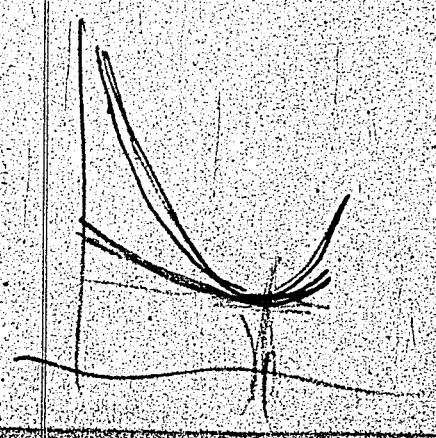
(5)

I. Einleitung.

Unter Anpassung an die Verhältnisse im praktischen Betrieb wurde bei der DVL zur Feststellung des mittleren Nutzdruckes Pme in Abhängigkeit von der Luftüberschußzahl λ (Klopfgrenzkurven) so verfahren, daß die Zündung in Abhängigkeit von λ jeweils so gelegt wurde, daß die beste Nutzleistung erzielt wurde.

Dieser günstigste Zündzeitpunkt hängt von der Zündgeschwindigkeit des jeweiligen Gemisches (und der Drehzahl) ab. Damit der Hauptteil der Verbrennung zur Erreichung einer guten Leistung in der Nähe des oberen Totpunktes stattfindet, muß die Zündung schon erheblich vor dem oberen Totpunkt einsetzen (20-50 Kurbelgrade). Da die Zündgeschwindigkeit bei fetten Gemischen ($\lambda<1$) größer, bei mageren Gemischen ($\lambda>1$) kleiner ist, muß die Zündung bei mageren Gemischen früher einsetzen als bei fetten Gemischen, wenn die Verbrennung noch in der Nähe des oberen Totpunktes erfolgen und damit die beste Nutzleistung erreicht werden soll.

Die Abhängigkeit der Vorzündung (in Kurbelgraden) von der Luftüberschußzahl λ wird ungefähr durch die nachstehende Kurve Form der Figur 1 dargestellt:



21063

Hochdruckversuche
Lu 558

396

23. 1. 1941. Fhz/Pf.

K Petzold

Zur Beurteilung des Überladeprüfverfahrens der DVL mit veränderlichen und mit konstanter Zündung.

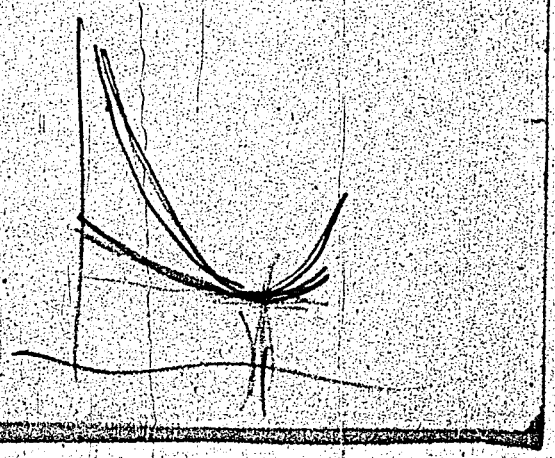
(5)

I. Einleitung.

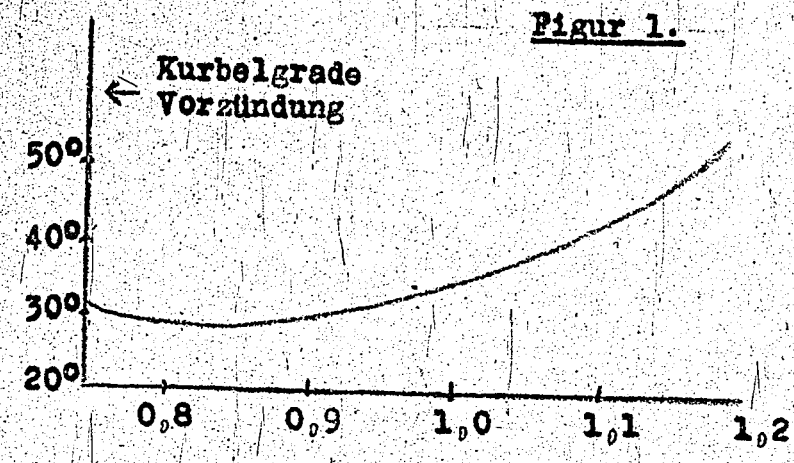
Unter Anpassung an die Verhältnisse im praktischen Betrieb wurde bei der DVL zur Feststellung des mittleren Nutzdruckes Pme in Abhängigkeit von der Luftüberschußzahl λ (Klopfgrenzkurven) so verfahren, daß die Zündung in Abhängigkeit von λ jeweils so gelegt wurde, daß die beste Nutzleistung erzielt wurde.

Dieser günstigste Zündzeitpunkt hängt von der Zündgeschwindigkeit des jeweiligen Gemisches (und der Drehzahl) ab. Damit der Hauptteil der Verbrennung zur Erreichung einer guten Leistung in der Nähe des oberen Totpunktes stattfindet, muß die Zündung schon erheblich vor dem oberen Totpunkt einsetzen (20-50 Kurbelgrade). Da die Zündgeschwindigkeit bei fetten Gemischen ($\lambda<1$) größer, bei mageren Gemischen ($\lambda>1$) kleiner ist, muß die Zündung bei mageren Gemischen früher einsetzen als bei fetten Gemischen, wenn die Verbrennung noch in der Nähe des oberen Totpunktes erfolgen und damit die beste Nutzleistung erreicht werden soll.

Die Abhängigkeit der Vorzündung (in Kurbelgraden) von der Luftüberschußzahl λ wird ungefähr durch die nachstehende Kurve Form der Figur 1 dargestellt:



Figur 1.



Man erkennt daraus, daß im fetten Gebiet von λ = 0,75 bis 0,95 der günstigste Zündpunkt bei oder ganz in der Nähe von 30° liegt, und erst bei λ > 0,95 im Vermagerungsgebiet erheblich vorgelegt werden muß.

II. Überladekurven mit konstanter Zündung.

Neuerdings geht die DVL zur Vereinfachung des Verfahrens dazu über, Klopfgrenzkurven bei konstanter Zündung und zwar bei 30° vorzunehmen.

Für die Beurteilung und Auswertung solcher neueren vereinfachten Überladekurven und für die Herstellung eines Zusammenhangs mit den bisherigen, die Motorverhältnisse im praktischen Betrieb richtig wiedergebenden Kurven muß man sich darüber klar werden, was diese Vereinfachung für Folgen hat.

1.) Nach Figur 1 und der dazu gemachten Bemerkung erkennt man, daß ein Konstanthalten der Zündung bei 30° für die Lage und Form der Überladekurven im fetten Bereich (λ < 0,95) keinen merklichen Unterschied gegenüber den alten Kurven bedingt, da der günstigste Zündpunkt in diesem Bereich ganz oder fast ganz mit dem konstanten Zündpunkt von 30° zusammenfällt.

Das stimmt mit der Erfahrung überein:

Aus den dem Bericht an das R.L.M. (Januar 1941) „Hochleistungskraftstoffe" beigelegten Anlagen 12 und 13 erkennt man, daß die Klopfgrenzen mit veränderlicher Zündung und konstanter Zündung im fetten Gebiet (λ = 0,8) zusammenfallen.

2.) Im Vermagerungsgebiet ($\lambda > 0{,}95$) dagegen weicht der Zeitpunkt bei konstanter Zündung (30°) mit wachsenden λ in immer steigendem Maße von dem für maximale Leistung günstigsten Zeitpunkt ab, wie man aus Figur 1 erkennt. Mit 30° Kurbelwinkel wird zu spät gezündet; infolgedessen ist im Augenblick, in dem der Kolben den oberen Totpunkt erreicht, die Verbrennung wesentlich weniger weit fortgeschritten als für die Erzielung einer maximalen Nutzleistung erforderlich wäre.

Als Folge hiervon - und das ist nun der springende Punkt - wird im Vermagerungsgebiet bei der Einhaltung des konstanten Zündpunktes von 30° unter sonst gleichen Bedingungen (gleicher Ladedruck) von 30° der erreichte Maximaldruck und damit die Maximaltemperatur im Unverbrannten niedriger sein als bei Einhaltung der Zündbedingungen für maximale Leistung.

Herabsetzung der Maximaltemperatur (in diesem Falle auf Kosten der Nutzleistung) bedeutet also Herabsetzung der Klopfneigung. Um wieder an die Klopfgrenze zu kommen, kann man daher nun die Überladung (Ladedruck) verstärken mit dem Ergebnis, daß p_{me} im Vermagerungsgebiet höher wird als im Falle maximaler Leistung; gleichzeitig sinkt natürlich die spezifische Leistung pro g Kraftstoff (schlechterer Nutzeffekt !) 1).

1) Einstellung eines konstanten Zündpunktes von 30° hat im Vermagerungsgebiet also im Prinzip dieselbe Bedeutung wie Erniedrigung des Kompressionsverhältnisses: Der Nutzdruck p_{me} kann gesteigert werden auf Kosten einer geringeren Ausnutzung des Kraftstoffes (durch Mehrverbrauch bei kleinerem Nutzeffekt).

Diese Erscheinung ist es gerade, die man beim Vergleich der Überladekurven konstanter und veränderlicher Zündung beobachtet.

III. Schlußfolgerungen.

1.) Die im letzten Abschnitt abgeleiteten Tatsachen, daß p_{me} (mittlerer Nutzdruck) bei konstanter Zündung bei 30° 1.) im fetten Gebiet ($\lambda < 0{,}95$) annähernd mit p_{me} bei veränderlicher Zündung zusammenfällt 2.) im Vermagerungsgebiet ($\lambda > 0{,}95$) höher liegt als p_{me} bei veränderlicher Zündung, bedingt eine Abflachung der Überladekurven mit konstanter Zündung gegenüber der entsprechenden mit veränderlicher Zündung. Die Überladekurven sehen also im ersteren Falle günstiger aus.

2.) Da das Verfahren mit <u>veränderlicher</u> Zündung dem motorischen Verhalten der Kraftstoffe in der <u>Praxis</u> entspricht, geben die <u>mit konstanter Zündung</u> aufgenommenen Überladekurven ein <u>zu günstiges</u> Urteil über die Qualität des Kraftstoffes.

3.) Trägt man dieser Erkenntnis Rechnung und setzt dementsprechend etwa neue (also flachere) Standard-Überladekurven für C_2- und C_3 - Kraftstoff fest, so bleibt immer noch als Ergebnis, daß die vereinfachte Methode mit konstanter Zündung ein unempfindlicheres, also schlechteres Kriterium [1] für die Kennzeichnung der Qualität eines Kraftstoffes darstellt. Der einzige Vorteil des Verfahrens mit

---

1) Man sieht das besonders deutlich aus folgendem Extremfall : Man könnte theoretisch unter noch weiterem Abweichen von den praktischen Verhältnissen im Motor eine völlig flache (also scheinbar sehr günstige) Überladekurven dadurch erzielen, daß man im Vermagerungsgebiet, entgegen der motorischen Anforderung nach maximaler Nutzleistung (Figur 1), mit wachsendem λ nicht etwa immer stärkere Frühzündung, sondern immer stärkere <u>Spätzündung</u> ( ) gibt. Die Überladekurve wird nach den Überlegungen des Abschnitts II immer flacher; der Nutzeffekt und die Kraftstoffausnützung immer schlechter und die so erhaltene Überladekurve sagt schließlich überhaupt nicht mehr über das Verhalten des Kraftstoffes im Motor aus.

konstanter Zündung besteht in einer Vereinfachung der Meßtechnik.

4.) Es ist aber zur einwandfreien Feststellung feinerer Unterschiede der Überladekurven von Kraftstoffen, wie sie intern für die Forschungsarbeit zur Verbesserung der Hochleistungskraftstoffe wesentlich sind, unbedingt an der Ausmessung von Überladekurven mit veränderlicher Zündung festzuhalten. Eine Bevorzugung der Überladekurven mit konstanter Zündung käme einer Selbsttäuschung nahe.

gez. Fromherz

" v.Müffling

TITLE PAGE

6. Zur Frage der Auswertung von Überladekurven: Über die Fehlergrenze bei der Bestimmung von Überladekurven.
   Concerning the question of utilization of overload curves: The margin of error in the determination of overloading curves.

Frame Nos. 401 - 405

Hochdruckversuche
Lu 558

20.1.1941. Fhz/Pf.

401

1 Durchschl.

Zur Frage der Auswertung von Überladekurven:

Über die Fehlergrenze bei der Bestimmung von Überladekurven.

(Experimentelle Bestätigung) (6)

1.) Theoretische Erwägungen.

Nach den Ausführungen des Berichtes vom 9.1.41 „Methode zur angenäherten Berechnung der Überladekurven aus Oktanzahl des Restbenzins und aus Aromatengehalt", Abschnitt - Diskussion der Fehlergrenze, setzt sich der Fehler bei der Bestimmung der Überladekurven im wesentlichen aus drei ungefähr gleichen Teilen zusammen:

1.) Schwankung der Restbenzin-Oktanzahl um ± 2 Einheiten ergibt ca. ± 0,5 at im p_{me} Maximalfehler.

2.) Schwankung des Aromatengehalts um ± 2 % gibt ebenfalls ± 0,5 at im p_{me} Maximalfehler; ~~Ox3xxxOxixxxxxxxxxxxxxxxxxx~~ Fehlerx

3.) Ungenauigkeit der Gasmengenmessung (Gasuhr-Ventilüberschneidung) bis zu ± 5 % gibt einen Fehler von ± 0,05 im λ (Luftüberschußzahl). Dies wirkt sich in der Überladekurve in einem Fehler von ∓ 0,5 at im p_{me} aus.

Der Gesamtmaximal-Fehler ergibt sich hieraus zu ± 1,5 at, der wahrscheinliche Fehler zu ca. ± 1 at im p_{me}.

Nimmt man für mehrere Bestimmungen der Überladekurve das gleiche Benzin, so kommt für die Fehlerschwankungen dieser Bestimmungsreihe nur die Fehlerquelle 3.) zur Geltung, während die Fehlerquellen unter 1.) und 2.) sich in systematischen Fehlern bemer

18044

machen, die für die ganze Bestimmungsreihe in gleicher Weise gelten.

2. Experimentelle Bestätigung.

In diesem Zusammenhang sind nun solche Vergleichsserienmessungen mit dem gleichen Benzin an verschiedenen Versuchstagen sehr interessant. Es liegt ein dahingehender Bericht vom Technischen Prüfstand (Prof. Wilke) vom 23.12.40 Nr. 1274 und außerdem ein Bericht der DVL vom 19.12.40 vor, auf den auch Prof.Wilke hinweist.

Herr Prof. Wilke schreibt hierzu:

„Auf Blatt T.P.S. 924 sind die Klopfgrenzkurven mit C_2 von fünf verschiedenen Versuchstagen wiedergegeben ($\varepsilon = 8$; $t = 130°C$). Die Ergebnisse zeigen gegen früher ziemlich gute Übereinstimmung, lassen aber andererseits erkennen, daß Streuungen bis zu 2 at ($\pm$ 1 at) auftreten können. Zum Vergleich sind noch die an vier verschiedenen Versuchstagen bei der DVL gefahrenen Meßpunkte des Kraftstoffs 4075 H + 0,12 Pb eingetragen (vgl. Brief der DVL vom 19.12.40). Die Streuung erreicht etwa die gleichen Werte wie bei unseren Versuchen mit C_2."

Hierzu ist 1) zu bemerken, daß auch die neuen Messungen des Techn. Prüfstandes dadurchnauffallen, daß die Überladekurven der verschiedenartigsten aromatischen Benzine (<u>nicht</u> aber Isooktan) im mageren Gebiet alle ungefähr dem <u>gleichen</u> tiefen Minimum für P_{me} zu streben; dies weist auf einen noch vorhandenen zusätzlichen systematischen Fehler hin, der möglicherweise auf eine heißen Stelle des Zylinders zurückgeht; das Vorhandensein einer solchen Stelle würde alle temperaturempfindlichen Treibstoffe

(Aromaten) zu einem vorzeitigen Zünden (Klopfen) und damit niederen Pme im Vermagerungsgebiet in erster Näherung unabhängig von der Zusammensetzung bringen.

2.) Die oben errechneten Vergleichsmessungen der Überladekurve ein und desselben DHD-Benzins (4075 H) an 4 verschiedenen Tagen sind so instruktiv, daß sie in der beiliegenden Figur 1 abgebildet sein mögen. Man erkennt

a) daß die Streubreite ca. ± 0,03 bis 0,05 in λ, und ± 0,7 bis 1 at in pme ist, also mit der theoretischen Fehlerdiskussion (Teil 3) übereinstimmt.

b) Die Meßpunkte liegen wahllos im Streuband verteilt; es ist also nicht etwa so, daß an jedem Tage eine andere (etwa parallel verschoben) Kurve mit einem anderen systematischen Fehler gemessen wurde.

Schlußfolgerung.

Worauf schon in dem früheren Bericht hingewiesen wurde, zeigen die oben erwähnte experimentelle Ergebnisse aufs Neue.

Man muß sich darüber klar sein, daß jegliche Auswertung und Bewertung von Differenzen von Überladekurven, die innerhalb von ± 1 at im Pme liegen, auf eine Diskussion innerhalb der Fehlergrenze hinausläuft, also höchstens Hinweise geben.

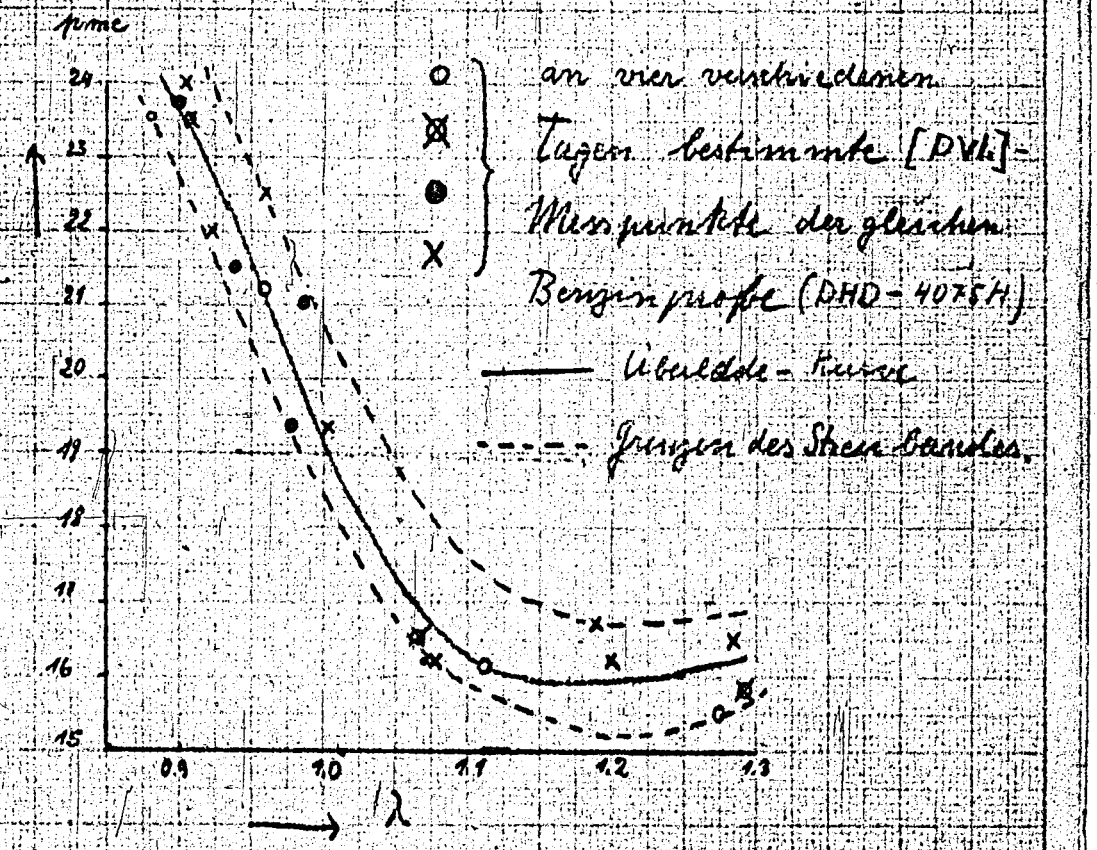
Etwas Beweisendes läßt sich aus solchen Differenzen nur sagen, wenn sich der gleiche Effekt im Mittel über 3-5 voneinander unabhängigen Überladekurve-Messungen wiederholt feststellen läßt.

gez. Fromherz

Figur 1.

Streuung der Messpunkte einer Überladekurve.

[DVL]



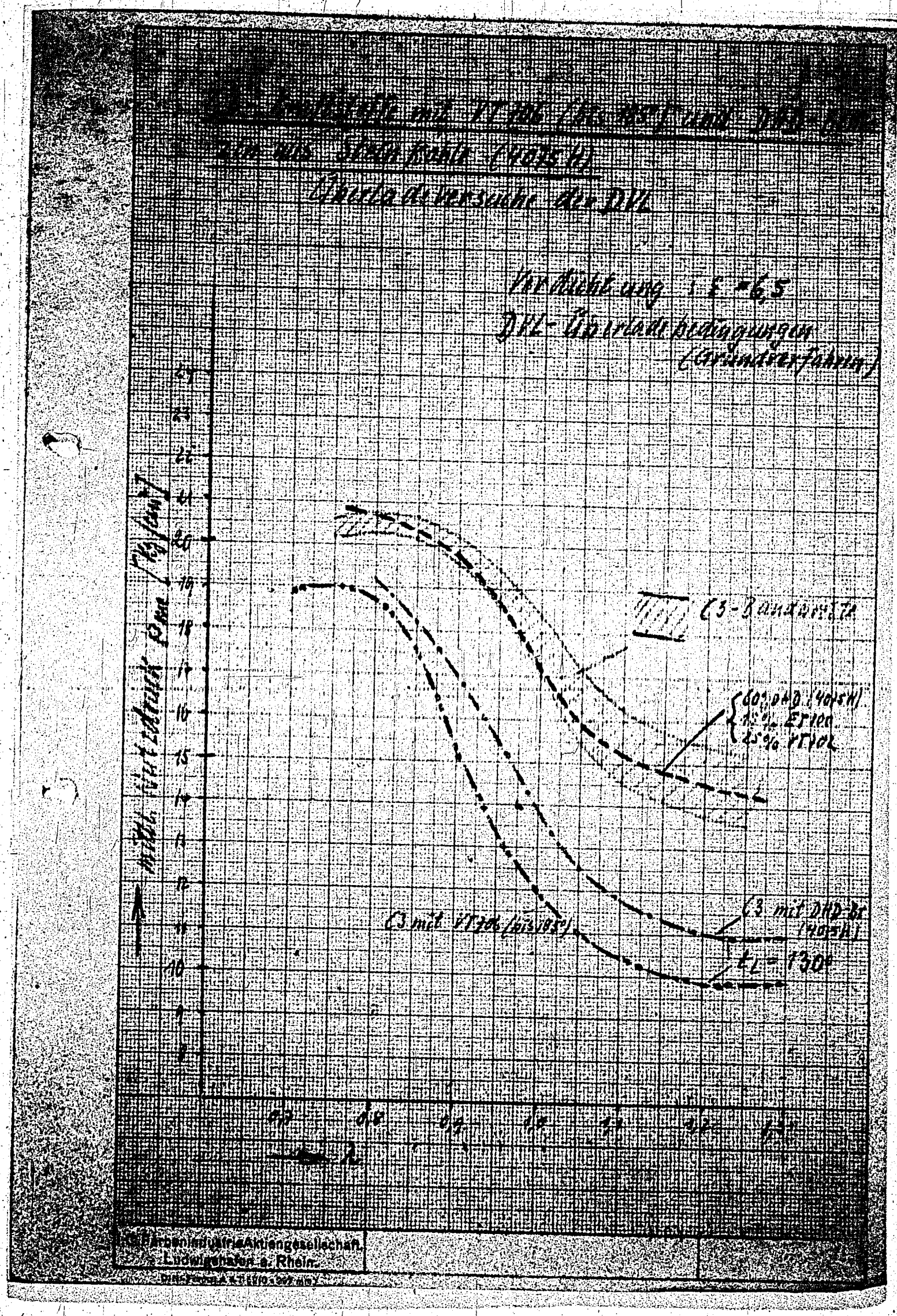
#1.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
Werk Elberfeld (Rhld.)
Abteilung Versuche Ar-DVL

Verteilung 1 E = 6,5

DVL-Überladebedingungen
(Großmotorfahrzeug)



TITLE PAGE

7. Über die Berechnung der Kompressions- und Verbrennungsendtemperaturen von Benzol-und Iso-Oktan-Luftgemischen in Abhängigkeit von der Luftüberschusszahl.

Calculation of the compression and combustion temperatures of benzene-and isooctane-air mixtures, as dependent on the excess air.

Frame Nos. 406 - 416

Hochdruckversuche
Lu 558

12.Dezember 1940 v.Mf./N.

406 (7)

Über die Berechnung der Kompressions-und Verbrennungsendtemperaturen von Benzol-und Iso-Oktan-Luftgemischen in Abhängigkeit von der Luftüberschußzahl).

Für die theoretische Berechnung von Überladekurven wurde die genaue Kenntnis von Kompressions-und Verbrennungsendtemperaturen von Kohlenwasserstoff-Luftgemischen benötigt (vgl.Bericht vom 6.12.40.).Wir skizzieren hier kurz den Gang der Rechnungen und stellen die benutzten Unterlagen sowie die wesentlichen Ergebnisse zusammen.

Der erste durch die Rechnung zu berücksichtigende Punkt ist die Verdampfung des flüssig eingespritzten Brennstoffs. Um einen festliegenden Bezugspunkt zu haben, nehmen wir an, der Brennstoff trete mit einer Temperatur von 80°C aus der Einspritzdüse aus, werde bei dieser Temperatur verdampft und der Dampf dann auf die Gemischtemperatur gebracht. Dabei werden als Werte für die Verdampfungswärmen von Benzol bezw. Iso-Oktan bei 80°C 7410 bezw. 7600 Cal/Mol eingesetzt. Die spezifische Wärme Cp der Luft wird in dem bei der Verdampfung in Frage kommenden Temperaturgebiet konstant mit 7 Cal/Mol eingesetzt, während die spez.Wärmen des Benzol-bezw. Isooktan-Dampfes als temperaturabhängig eingesetzt werden und zwar wird eine lineare Abhängigkeit über das ganze auch bei der Kompression erreichte Temperaturgebiet angenommen. Die benutzten Abhängigkeiten sind für:

Benzoldampf: $Cp = 6,5+0,052 \cdot T$ cal/Mol (T=absol.Temp.)
Iso-Oktandampf: $Cp=25+ 0,1187 \cdot T$ cal/Mol

Diese Formeln wurden in Ermangelung experimenteller Daten, besonders bei höheren Temperaturen, aus nach den von Bennewitz und Rossner angegebenen Verfahren(Zeitschr.

phys.Chem. B 39, 126(1938))theoretisch berechneten Werten abgeleitet. Die hierdurch hineingebrachten Ungenauigkeiten (vgl Tabellen) werden wohl, besonders in Anbetracht des recht geringen Prozentgehaltes an Brennstoff im Gemisch, recht gering sein. Für die Berechnung der Temperaturerhöhung bei der adiabatischen Kompression gehen wir von dem Differentialansatz aus:

$$p\,dV = -\,Cv \cdot dT$$

Da wir durchweg mit idealen Gasen rechnen, ersetzen wir p durch $\frac{R \cdot T}{V}$ und erhalten also:

$$R \cdot d \ln V = -\frac{Cv}{T} \cdot dT$$

Bei der Integration muß nun die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme Cv des Brennstoffluftgemisches berücksichtigt werden, die nach der Mischungsregel aus dem Cv der Luft und des Brennstoffdampfes berechnet wird (dabei ist Cv =Cp-R) Die spezifische Wärme der Luft kann dabei nicht mehr als konstant angesetzt werden. Es zeigt sich auch, daß eine lineare Interpolation über das ganze Temperaturgebiet nicht genügend genau ist. Es wird daher das ganze Temperaturgebiet in 2 Abschnitte eingeteilt, in deren jedem eine lineare Formel anwendbar ist. Es ergibt sich:

Zwischen 350 u. 473° absol. $Cv = 4{,}674 + 0{,}09 \cdot 10^{-2}\,T$ cal/Mol

zwischen 473 u. 800° absol. $Cv = 4{,}347 + 0159 \cdot 10^{-2}\,T$ cal/Mol

Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes erhält man bei der Integration

$$R \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = -\int_{T_1}^{473} \frac{Cv_1}{T} \cdot dT - \int_{473}^{T_2} \frac{Cv_2}{T} \cdot dT$$

Dabei bedeuten V_1 und T_1 Volumen und Temperatur vor der Kompression V_2 und T_2 am Ende der Kompression. Zerlegt man

die Werte Cv noch in den temperaturabhängigen und-unabhängigen Teil:

$Cv_1 = a_1 + b_1 \cdot T$ im Bereich zwischen 350° und 473° absol.

$Cv_2 = a_2 + b_2 \cdot T$ " " " 473 und 800° "

so erhält man die Formel:

$$\log T_2 = \frac{R}{a_2} \cdot \log \varepsilon - \frac{a_1}{a_2} \log \frac{473}{T_1} \quad \frac{b_1}{2{,}3 \cdot a_2} (473 - T_1) + \log 473$$

$$- \frac{b_2}{2{,}3 \cdot a_2} (T_2 - 473) .$$

ε = Kompressionsverhältnis $= \frac{V_1}{V_2}$

T_2 wird am schnellsten durch Probieren gefunden. Das Ergebnis zeigen die Tabellen.

Für spätere Berechnungen wird auch der Kompressionsenddruck benötigt. Er ergibt sich aus der Formel:

$$\frac{P_2}{P} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\chi}$$ wobei p_1 bezw. p_2 die Drucke am Anfang bezw. Ende der Kompression bedeuten. Der Wert für χ ergibt sich aus dem Wert von T_2 nach der Formel:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\chi-1}$$

Die Berechnung der Verbrennungstemperaturen erfolgt nach dem üblichen Verfahren, daß man die Reaktion bei der Anfangstemp. von den Anfangs-zu den Endprodukten verlaufend denkt, worauf dann die freiwerdende Wärmemenge zur Erwärmung der Endprodukte von der Anfangs-auf die Endtemperatur dient. Die Zusammensetzung der Endprodukte ist dabei von der Endtemperatur abhängig. Dies Berechnungsverfahren ergibt sich ja unmittelbar aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik, wonach die bei einer Zustandsänderung erfolgende Energieänderung vom Wege unabhängig ist. Die Berechnung erfolgt wieder auf dem Wege des Probierens, indem eine Endtemperatur zunächst vorgegeben wird und für diese die Dissoziationsgleichgewichte berechnet werden.

Die für die

Dissoziationsreaktionen aufzuwendenden Wärmemengen werden dann von der Verbrennungswärme abgezogen, womit sich die wirkliche Reaktionswärme ergibt. Es wird sodann die zur Erwärmung der Endprodukte von der Anfangs- auf die angenommene Endtemperatur notwendige Wärmemenge berechnet; stimmt diese mit der Reaktionswärme überein, so war die Endtemperatur richtig gewählt, andernfalls muß die Rechnung mit einer anderen Endtemperatur wiederholt werden.

Zur Berechnung dienten folgende Unterlagen:

Als Dissoziationsreaktionen wurden in Betracht gezogen:

1. $CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2} O_2$
2. $H_2O \rightarrow OH + \frac{1}{2} H_2$ (bzw. $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow OH$)
3. $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$
4. $H_2 \rightarrow 2H$
5. $O_2 \rightarrow 2O$
6. $\frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} N_2 \rightarrow NO$ I

Für die entsprechenden Gleichgewichte dienten in dem in Frage kommenden Temperaturgebiet (2800 - 3100° absol.) die Formeln:

$$\log K_{p_I} = \log \frac{P_{CO}\sqrt{p_{O_2}}}{p_{CO_2}} = 4{,}275 - 14\,240/T$$

$$\log K_{p_{II}} = \log \frac{P_{OH}\sqrt{H_2}}{pH_2O} = 3{,}788 - 14\,350/T$$

$$\log K_{p_{III}} = \log \frac{pH_2\sqrt{PO_2}}{p_{H_2O}} = 3{,}095 - 13\,260/T$$

$$\log K_{p_{IV}} = \log \frac{p_H}{p_{H_2}} = 6{,}397 - 23\,860/T$$

$$\log K_{p_V} = \log \frac{p_O^2}{p_{O_2}} = 6{,}920 - 26\,320/T$$

$$\log K_{p_{VI}} = \log \frac{P_{NO}}{\sqrt{p_{O_2} \cdot p_{N_2}}} = 0{,}665 - 4\,880/T$$

Die für die Dissoziationsreaktionen einzusetzenden Wärmetönungen sind in dem fraglichen Temperaturgebiet der Kompressionsendtemperaturen (~700 absol.)als temperaturunabhängig anzusehen, wie eine Berechnung zeigt, und haben folgende Werte:

1. $CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2} O_2$	68,0 K al
2. $H_2O \rightarrow OH + \frac{1}{2} H_2$	-63,9 K al
2a. $\frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} H_2 \rightarrow OH$	6,0 K al
3. $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$	58,0 K al
4. $\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H$	-51,7 K al
5. $\frac{1}{2} O_2 \rightarrow O$	-58,9 K al
6. $\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO$	-22,0 K al

Desgleichen sind die Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe temperaturunabhängig als konstant anzusehen und betragen für Verbrennung bei konstantem Volumen ausgehend von Kohlenwasserstoffdampf bei Annahme von CO_2 und H_2O-Dampf als Endprodukte:

für Benzol: 758,5 Kal/Mol
für Isooktan: 1219 Kal/Mol

Der Wert für Isooktan wurde in Ermangelung experimenteller Daten aus dem Wert für n-Oktan abgeleitet, indem für die Isomerisierung in Analogie zu ähnlichen Stoffen eine Verminderung des Energieinhaltes um 5 Kal/Mol angesetzt wurde.

Zur Berechnung der Konzentration der Dissoziationsprodukte dienen außer den Werten für die Gleichgewichte noch die Elementarbilanzen für C, H, und O/in der Form: und N

$$p_{CO_2} + p_{CO} = a$$

$$p_{H_2O} + p_{H_2} + 1/2\, p_{OH} + 1/2\, p_H = b$$

$$p_{CO_2} + 1/2 p_{CO} + p_{O_2} + 1/2 p_{H_2O} + 1/2 p_{OH} + 1/2 p_{NO} + 1/2 p_O = c$$

$$p_{N_2} + 1/2\, p_{NO} = d$$

Hier bedeuten a und b die Partialdrucke von CO_2 und H_2O bei vollständiger Verbrennung ohne Dissoziation unter dem aus Verbrennungsendtemperatur und Änderung der Molzahl sich ergebenden Enddruck, c der Partialdruck des O_2 vor der Verbrennung unter den gleichen Bedingungen; im übrigen ist $c = (a + 1/2\, b)$. Wir haben somit 10 Gleichungen mit 10 Unbekannten; die exakte Lösung des Gleichungssystems führt aber zu derartig komplizierten algebraischen Ausdrücken, daß es sich als zweckmäßiger erwiesen hat, auch hierfür wieder ein Probierverfahren anzuwenden. Wir entwickeln zur Berechnung folgendes Rechenschema:

$$p_{CO_2} = a \cdot \frac{\sqrt{p_{O_2}}}{K_{p_I} + \sqrt{p_{O_2}}}$$

$$p_{NO} = K_{p_{VI}} \cdot \sqrt{p_{N_2} \cdot p_{O_2}} \approx K_{p_{VI}} \sqrt{d \cdot p_{O_2}} \quad 1)$$

$$p_{OH} = -1/2 \frac{K_{p_{II}}^2}{K_{p_{III}}} \cdot \sqrt{p_{O_2}} + 1/2 \cdot \frac{K_{p_{II}}}{K_{p_{III}}} \sqrt{4 \cdot K_{p_{III}} \sqrt{p_{O_2}} \left[2c - a - \left(p_{CO_2} + K_{p_V} \cdot \sqrt{p_{O_2}} \right) \right]^2 + K_{p_{II}}^2 \cdot p_{O_2}}$$

$$p_{H_2O} = 2c - a - (p_{CO_2} + 2p_{O_2} + p_{NO} + \sqrt{K_{p_V} \cdot p_{O_2}}) - p_{OH}$$

$$p_{H_2} = b - \left(p_{H_2O} + 1/2 \cdot p_{OH} + 1/2 \cdot \sqrt{K_{p_{IV}} \cdot K_{p_{II}} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{OH}}} \right)$$

1) Für p_{N_2} wird für die Berechnung von p_{NO} näherungsweise d gesetzt, da die Abweichung zu vernachlässigen ist (<1%)

$$p_H = \sqrt{K_{p_{IV}} \cdot p_{H_2}}$$

$$p_O = \sqrt{K_{p_V} \cdot p_{O_2}}$$

Durch versuchsweises Einsetzen eines Wertes für p_{O_2} errechnen sich alle Unbekannten. Anhand der letzten Gleichung:

$$\sqrt{p_{O_2}} = K_{p_{III}} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

wird schließlich festgestellt, ob der anfangs eingesetzte Wert für p_{O_2} richtig war. Beim Einsetzen der gefundenen Werte für p_{H_2O} und p_{H_2} in diese Gleichung muß sich nämlich als Ergebnis der anfänglich angenommene Wert für $\sqrt{p_{O_2}}$ ergeben. Man findet auf diese Weise durch Probieren bei einiger Übung relativ schnell die richtigen Werte.

Die weiterh in benötigten Werte für die spezifischen Wärmen der Verbrennungsprodukte finden sich in verschiedenen Tabellen (z.B. bei E. Justi Spezifische Wärme etc F.A.F.Schmidt: Verbrennungsmotoren u.a.m.). Die Ergebnisse zeigen die beiliegenden 4 Tabellen. Die entsprechenden Kurven sind bereits dem Bericht vom 6.12.40. beigegeben.

gez.v.Mü'fling
gez.Nor enmacher

Anlagen.

Tabelle I

Benzol-Luftgemisch Ladeluftemperatur 80°C

Kompressionsverhältnis = 1:8

Ladedruck 1:4 ata

λ =	0,7	0,8	0,85	0,90	0,95	1,0	1,1
% Benzol im Gemisch	3,8	3,35	3,16	2,98	2,84	2,7	2,46
T bei Gemischbildung	-37°	-33°	-31°	-30°	-28°	-27°	-24,5°
T_1 (vor Kompression)							
°absol.	316	320	322	323	324,5	326	328,5
°C	43	47	49	50	51,5	53	55,5
T_2 (nach Kompression)							
°absol.	630	644,4	651	655	661	667	674,5
°C	357	371	378	382	388	394	401,5
$\varkappa$	1,331	1,337	1,338	1,340	1,342	1,344	1,346
T max. (nach Verbrennung)							
°absol.	2848	2957	2980	2982	2973	2954	2883
°C	2575	2684	2707	2709	2700	2681	2610

Tabelle II

Benzol-Luftgemisch Ladelufttemperatur 130°C

Kompressionsverhältnis: = 1:8;

Ladedruck 1,4 ata

λ =	0,7	0,8	0,85	0,90	0,95	1,0	1,1
ΔT bei Gemischbildg.	-43	-38.5	-36.5	-35		-31,5	-28,5
T_1 (vor Kompression)							
°absol.	360	364.5	366.5	368		371.5	374.5
°C	87	91.5	93.5	95		98.5	101.5
T_2 (nach Kompression)							
°absol.	703	719.5	727	732		744	754
°C	430	446.5	454	459		471	481
$\varkappa$	1.322	1.327	1.329	1.331		1.334	1.337
T max. (nach Verbrennung)							
°absol.		2990	3009	3008			2910
°C		2717	2736	2735			2637

Tabelle III

Isooktan-Luftgemisch Ladelufttemperatur 80°C

Kompressionsverhältnis ε = 1:8; Ladedruck 1,4 ata

λ =	0,7	0,8	0,85	0,90	0,95	1,0	1,1
Isooktan im Gemisch	2,32	2,04	1,92	1,82	1,72	1,64	1,49
t_1 bei Gemischbildung		-20°	-19°	-18°	-17,1°	-16,4°	-15°
T_1 (vor Kompression)							
°absol.		333	334	33	335,9	336,6	338
°C		60	61	62	62,9	63,6	65
T_2 (nach Kompression)							
°absol.		650	655,6	661	665	670	677,3
°C		377	382,6	388	392	397	404
$\varkappa$		1,322	1,325	1,327	1,329	1,331	1,335
$T_{max.}$ (nach Verbrennung)							
°absol.		2824	2870	2887	2890	2869,5	2800
°C		2551	2597	2614	2617	2596,5	2527

416

Tabelle IV.

Isooktan-Luftgemisch. Ladelufttemperatur 130°C

Kompressionsverhältnis = 1:8; Ladedruck 1,4 ata

λ =	0,7	0,8	0,85	0,90	0,95	1,0	1,1
ΔT bei Gemisch-bildung		(-25,7°)	-24,5°	-23,4°	-22,2°	-21,2°	-19,5°
T_1 (vor Kompression)							
° absol.		(377,3)	378,5	379,6	380,8	381,8	385,5
° C		(104,3)	105,5	106,6	107,8	108,8	110,5
T_2 (nach Kompression)							
° absol.		(718)	726,5	732,2	738,4	743,5	752,5
° C		(445)	453,5	459,2	465,4	470,5	479,5
		(1,310)	1,313	1,316	1,319	1,321	1,324
T max. (nach Verbrennung)							
° absol.		(2850	2898	2916	2913,5	2896	2850
° C		2577	2655	2643	2640,5	2623	2557

P. S. Eingeklammerte Werte ( ) sind extrapoliert.

TITLE PAGE

8. Zur theoretischen Deutung von Überladenkurven.
   Theoretical evaluation of overload curves.

Frame Nos. 417 - 428

Hochdruckversuche
V.Mf/Lu 558

6. Dezember 1940/Pr

417

Zur theoretischen Deutung von Überladekurven.

(8)

Zusammenfassung.

Es wurden für Isooctan und Benzol für ein Kompressionsverhältnis $\varepsilon = 8$, einen Ladedruck von 1,4 atm, den Ladelufttemperaturen 80° und 130°C Kompressions- und Verbrennungsendtemperatur und Kompressions- und Verbrennungsenddruck berechnet. Bei beiden Stoffen nimmt die Kompressionsendtemperatur (und entsprechend der Kompressionsdruck) mit wachsendem Luftüberschuss fast gleichmässig zu. Die Verbrennungsendtemperatur (entsprechend der Verbrennungsenddruck) hat dagegen im Gebiet von $\lambda = 0{,}8$ bis 1,0 ein Maximum. Die Lage der Maxima ist bei beiden Stoffen verschieden. Bei einer Ladelufttemperatur von 80°C liegt das Maximum beim Benzol bei einer Luftüberschusszahl $\lambda = 0{,}85$; beim Isooctan dagegen bei $\lambda = 0{,}93$. Wird die Ladelufttemperatur von 80°C auf 130°C gesteigert, verschiebt sich bei beiden Stoffen das Maximum zu grösserem Brennstoffüberschuss. Aus den berechneten Temperaturen und Drucken wurden unter Zugrundelegung der von Jost gemessenen Temperaturabhängigkeit der Selbstzündung die Überladekurven für Benzol und Isooctan für eine Ladelufttemperatur von 80°C und 130°C berechnet. Die Lage der Kurven konnte nur relativ, nicht absolut festgelegt werden. Als Ordinate wurde ein Maß gewählt, das proportional dem angewendeten Ladedruck ist. Für die Berechnung wurde eine Reihe vereinfachender Annahmen gemacht (Vernachlässigung der Wärmeableitung; Gleichsetzung der Flammengeschwindigkeiten und der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen λ in Ermangelung notwendiger experimenteller Daten; nur

17840

ungenaue Kenntnis des Druckeinflusses auf die Reaktion). Trotzdem ergeben sich aus den Kurven eine Reihe von Gesetzmässigkeiten:

1) Beim Benzol verlaufen die Überladungskurven wesentlich steiler als beim Isooctan.

2) Bei Erhöhung der Ladeluftemperatur von 80° auf 130°C verschiebt sich beim Benzol die Überladekurve stärker nach unten als beim Isooctan.

3) Das Minimum der Kurven liegt (bei einer Ladeluftemperatur von 80°C) zwischen 1,0 und 1,1 und zwar beim Isooctan etwas weiter rechts als beim Benzol. Es verschiebt sich bei Erhöhung der Ladeluftemperatur von 80° auf 130°C beim Isooctan nach rechts, beim Benzol nach links.

4) Die Überladekurven verlaufen bei 130°C Ladeluftemperatur steiler als bei 80°C.

Die Beurteilung von Kraftstoffen für Flugmotoren erfolgt zur Zeit in der Hauptsache mit Hilfe der Überladungskurven, die bei konstant gehaltenem Kompressionsverhältnis und Ansaugluftemperatur, den beim Einsetzen von Klopfen erreichten Ladedruck bezw. den mittleren Arbeitsdruck im Zylinder in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis λ des Kraftstoffluftgemisches wiedergeben.

Es kann als bekannt vorausgesetzt werden, dass Einsetzen von Klopfen gleichbedeutend ist mit dem Einsetzen von Selbstzündung in dem von der durchlaufenden Flamme noch nicht erreichten Teil der Zylinderfüllung. Dem Einsetzen der Selbstzündung geht eine chemische Reaktion in dem durch die Kompression und weitere Einflüsse erhitzten Brennstoff-Luftgemisch voraus, die den Gesetzen der Reaktionskinetik unterliegt; hat diese Vorreaktion eine bestimmte kritische Grenze erreicht, so tritt eben die Entzündung ein. Aus dem oben gesagten ist ohne weiteres klar, dass das Gemisch bei Erreichen einer bestimmten Temperatur nicht unmittelbar zündet, sondern dass eine, wenn auch unter Umständen sehr kurze, so doch genau zu definierende und zu erfassende Zeit verstreicht bis die Entzündung einsetzt. Diese Zeit bezeichnet man als Zündverzug oder Induktionszeit τ. Wir überlegen uns nun, dass diese Zeit τ umso kürzer sein wird, je höher die Reaktionsgeschwindigkeit w ist, je schneller also der für die Selbstentzündung kritische Punkt erreicht wird also:

$$\tau \sim \frac{1}{w} \qquad (1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit unterliegt den verschiedensten Ein-

flüssen, von denen für unsere Betrachtungen die wichtigsten die Temperatur und der Druck sind. Und zwar gilt hier ganz allgemein die Gleichung:

$$w = \text{const.} \cdot p^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (2)$$

d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit wächst exponentiell mit der Temperatur an und ist einer Potenz des Druckes proportional. Diese Gleichung gilt zunächst nur für ein Reaktionsgemisch ganz bestimmter Zusammensetzung. Bei Änderung der Zusammensetzung wird sich die Konstante und möglicherweise auch n und E ändern. Bei den hier betrachteten Oxydationsreaktionen von höheren Kohlenwasserstoffen mit Luft ist hierüber nichts experimentelles bekannt, sodass wir zunächst näherungsweise mit konstanten Werten für alle Zusammensetzungen rechnen. Da der Zündverzug τ der Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist, erhalten wir hierfür die Gleichung

$$\tau = \text{const.} \cdot \frac{e^{\frac{E}{RT}}}{p^n} \qquad (3)$$

Beim Einsetzen von Klopfen ist der Zündverzug so kurz, dass vor dem Durchlaufen der von der Zündkerze ausgehenden Flamme bereits das restliche Gemisch zur Selbstzündung kommt. Der Einfachheit halber wird hier vorausgesetzt, dass die Flamme bei allen Gemischzusammensetzungen mit der gleichen Geschwindigkeit läuft, dass also immer die gleiche Zeit für die Selbstzündungsreaktion zur Verfügung steht und daher in allen Fällen bei Einsetzen von Klopfen das τ das gleiche ist. Unter diesen Voraussetzungen erhalten wir also

$$\tau = \text{const} \cdot \frac{e^{\frac{E}{RT}}}{p^n} = \text{const} \qquad (4)$$

Die Versuchsvariable bei Aufnahme der Überladekurve ist der Ladedruck und damit der Druck p, den das unverbrannte Gemisch beim Einsetzen der Klopfreaktion hat, während die Temperatur durch Konstanthalten der Ladelufttemperatur und des Kompressionsverhältnisses primär unverändert bleibt. Verschieben wir nun das Mischungsverhältnis, so müssen wir, um wieder gleich starkes Klopfen zu erreichen, den Druck verändern; dies bedeutet ja die Überladekurve. Damit Gleichung (4) erfüllt ist, in der als Variable nur noch p und T enthalten sind, müssen wir also annehmen, dass durch die Verschiebung des λ die Temperatur im unverbrannten Gemisch geändert wurde, was durch entsprechende Veränderung des Druckes kompensiert werden musste. Da wir die äusseren Temperaturbedingungen konstant gehalten haben, können nur innere, im Gemisch selbst liegende Einflüsse hierfür in Frage kommen. Und hier fallen gleich zwei derartige Einflüsse auf:

1. Die Verdampfungswärme des flüssig eingespritzten Kraftstoffes und
2. die spezifische Wärme Cv des Gemisches, die sich in den Exponenten $\varkappa = \frac{Cp}{Cv} = 1 + \frac{R}{Cv}$ bei der adiabatischen Kompression bemerkbar macht.

Eine Berechnung zeigt, dass bei Berücksichtigung dieser Einflüsse die Kompressionsendtemperatur, natürlich abhängig von dem Stoff und dem Kompressionsverhältnis, bei Verschiebung des λ von 1,1 nach 0,8 um etwa 30-40°C abnimmt.

Die Kompressionsendtemperatur ist nun noch keineswegs die höchste Temperatur, die im unverbrannten Teil des Gemisches erreicht wird und daher noch nicht allein massgebend für die

Reaktion im unverbrannten Teil der Ladung. Durch die vorschreitende Flamme und die damit verbundene Druckerhöhung wird das unverbrannte Gemisch noch weiterhin komprimiert und infolgedessen weiter erhitzt. Als Idealprozess des Verbrennungsvorgangs nimmt man ja an, dass das Gemisch zunächst komprimiert wird und dass dann in der obersten Kolbenstellung bei konstantem Volumen die Verbrennung abläuft. Da die Flammengeschwindigkeiten unter den Motorbedingungen stets wesentlich unter der Schallgeschwindigkeit liegen, kann man annehmen, dass stets an allen Stellen des Reaktionsvolumens gleicher Druck herrscht. Der höchste Druck, der im unverbrannten Gemisch erreicht werden kann, ist offenbar daher gleich dem Verbrennungsenddruck, nämlich wenn praktisch alles verbrannt ist und nur noch ein verschwindend kleiner Bruchteil unverbrannten Gemischs vorhanden ist. Bezeichnen wir mit P_2 den Druck am Ende der Kompression, mit P_{max} den Verbrennungsenddruck, mit T_2 die Kompressionsendtemperatur, mit Te die höchste im unverbrannten Gemisch erreichte Temperatur, so gilt die Beziehung

$$\left(\frac{P_{max}}{P_2} \right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} = \frac{Te}{T_2} \qquad (5)$$

Die Temperatur Te ist dann diejenige , die für das Einsetzen von Selbstzündung massgeblich ist. Für das Beginnen von Klopfen ist es Bedingung, dass bei dieser Temperatur Te der letzte, ververschwindend geringe Rest des unverbrannten Gemisches innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit τ zur Selbstzündung kommt. Zur Berechnung von Te brauchen wir also Kompressionsenddruck

und -temperatur, und den Verbrennungsenddruck, der sich aus der Verbrennungsendtemperatur, der Änderung der Molzahl bei der Verbrennung und der Dissoziation unter den betrachteten Bedingungen ergibt. (Über die Berechnung dieser Daten wird besonders berichtet). Es zeigt sich dann, dass bei Verschiebung des λ das Te verändert wird. Durch Einsetzen der verschiedenen Werte für Te in die Gleichung (4) in der Form:

$$\frac{e^{\frac{E}{RT_1}}}{p_1^n} = \frac{e^{\frac{E}{RT_2}}}{p_2^n} \qquad (4a)$$

können wir dann die der Temperaturänderung äquivalente Druckänderung berechnen, wenn wir die Werte für E und n kennen. Die Werte für E wurden von Jost und Mitarbeitern bestimmt für Benzol bezw. Isooctan für $\lambda = 1{,}0$ zu 61 bezw. 32 Kcal. Der Wert für den Exponenten n liegt für derartige Oxydationsreaktionen zwischen 2 und 3 und wird mangels genauerer experimenteller Daten für Benzol und Isooctan gleichgesetzt. Unter diesen Voraussetzungen wurden für Benzol und Isooctan entsprechende Kurven für $\varepsilon = 8$ und Ladeluftemperaturen von 80 und 130°C bei einem Ladedruck von 1,4 ata berechnet. Man erkennt deutlich, dass die Kurve für Benzol wesentlich steiler verläuft als die für Isooctan, was mit der höheren Temperaturempfindlichkeit, d.h. einem höheren Wert für E, zusammenhängt. Im Zusammenhang damit steht auch, dass bei Erhöhung der Anfangstemperatur die Kurve für das Benzol sich wesentlich stärker nach unten verschiebt als bei Isooctan. Man sieht, dass das Minimum bei etwa λ 1,0 bis 1,1 liegt und sich bei Isooctan bei zunehmender Temperatur nach rechts, bei Benzol nach links ver-

schiebt, was in völliger Übereinstimmung mit gemessenen K.-
ven steht. Es muss darauf hingewiesen werden, dass diese Kurven nur relativen Charakter haben, dass heisst, dass ihre Lage im Koordinatensystem theoretisch nicht absolut festgelegt werden kann. Das liegt daran, dass über const. in Gleichung (3), bezw. über die zur Ausbildung der Selbstzündung zur Verfügung stehende Zeit, die grösser oder höchstens gleich τ sein darf, bisher keine Aussagen gemacht werden können. Zur Festlegung der Kurvenschar im Koordinatensystem ist zur Zeit noch 1 Messpunkt erforderlich.

Die hier berechneten Kurven haben der Natur der Sache nach natürlich nur vorläufigen Charakter. Für eine Beurteilung der Kurven ist zu berücksichtigen, dass die ganzen Temperaturberechnungen ohne Berücksichtigung von Wärmeableitung durchgeführt wurden, dass ferner das Verhältnis $\frac{p_{max}}{p_2}$ in Gleichung (5) von der absoluten Höhe des Druckes nicht unabhängig ist, wie wir es hier zunächst angenommen haben, dass ferner die Flammengeschwindigkeiten und die Werte für E als von λ unabhängig angesehen wurden und der Wert für n in Ermanglung genauer experimenteller Daten nur geschätzt wurden. Alle diese Einflüsse müssten bei einer Verfeinerung der Theorie noch berücksichtigt werden. Immerhin sieht man schon, dass selbst unter den gemachten rohen Annahmen sich Kurven ergeben, die mit Messdaten recht gut übereinstimmen.

gez. v.Müffling

gez. Nonnenmacher.

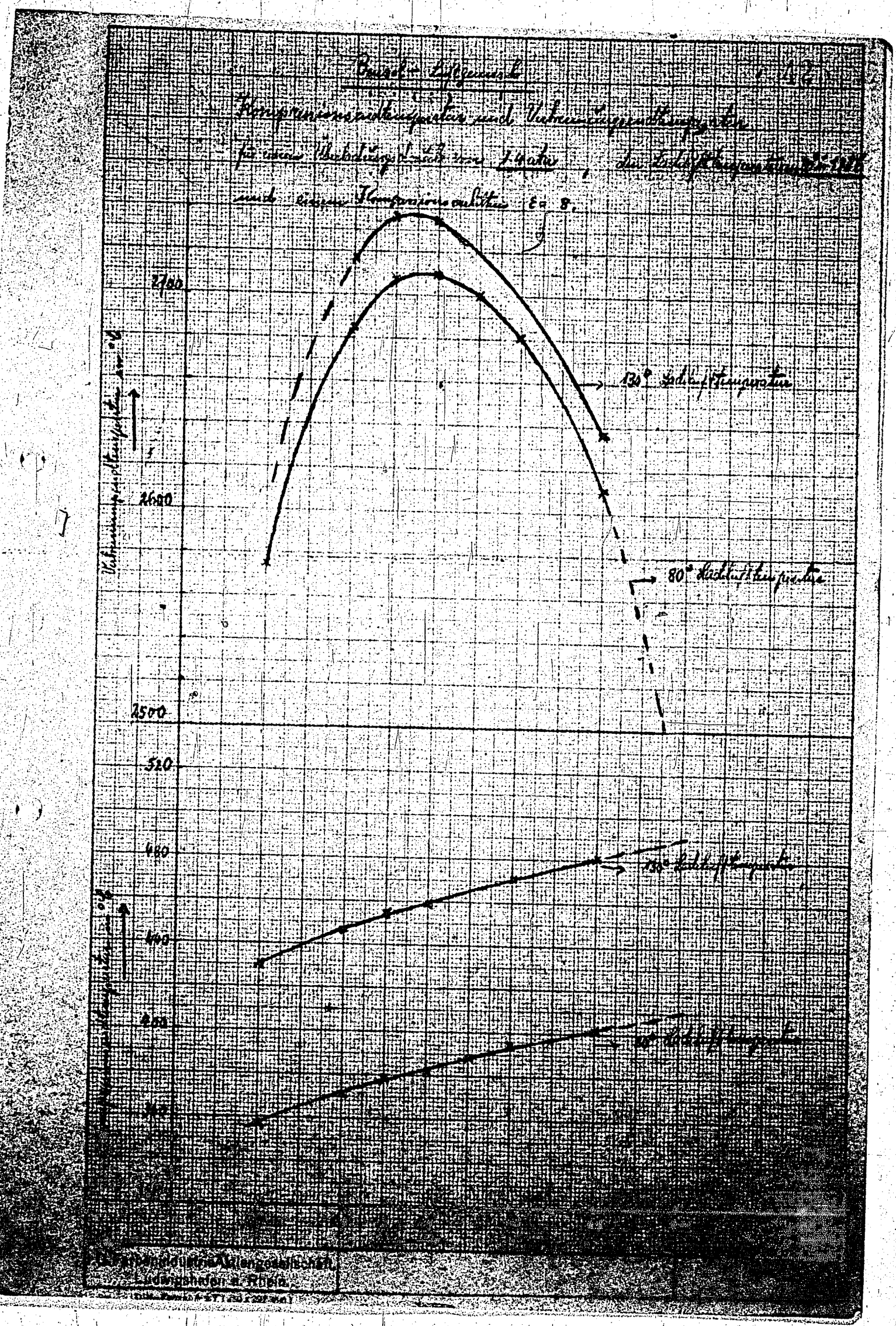
Anlagen:
4 Kurven.

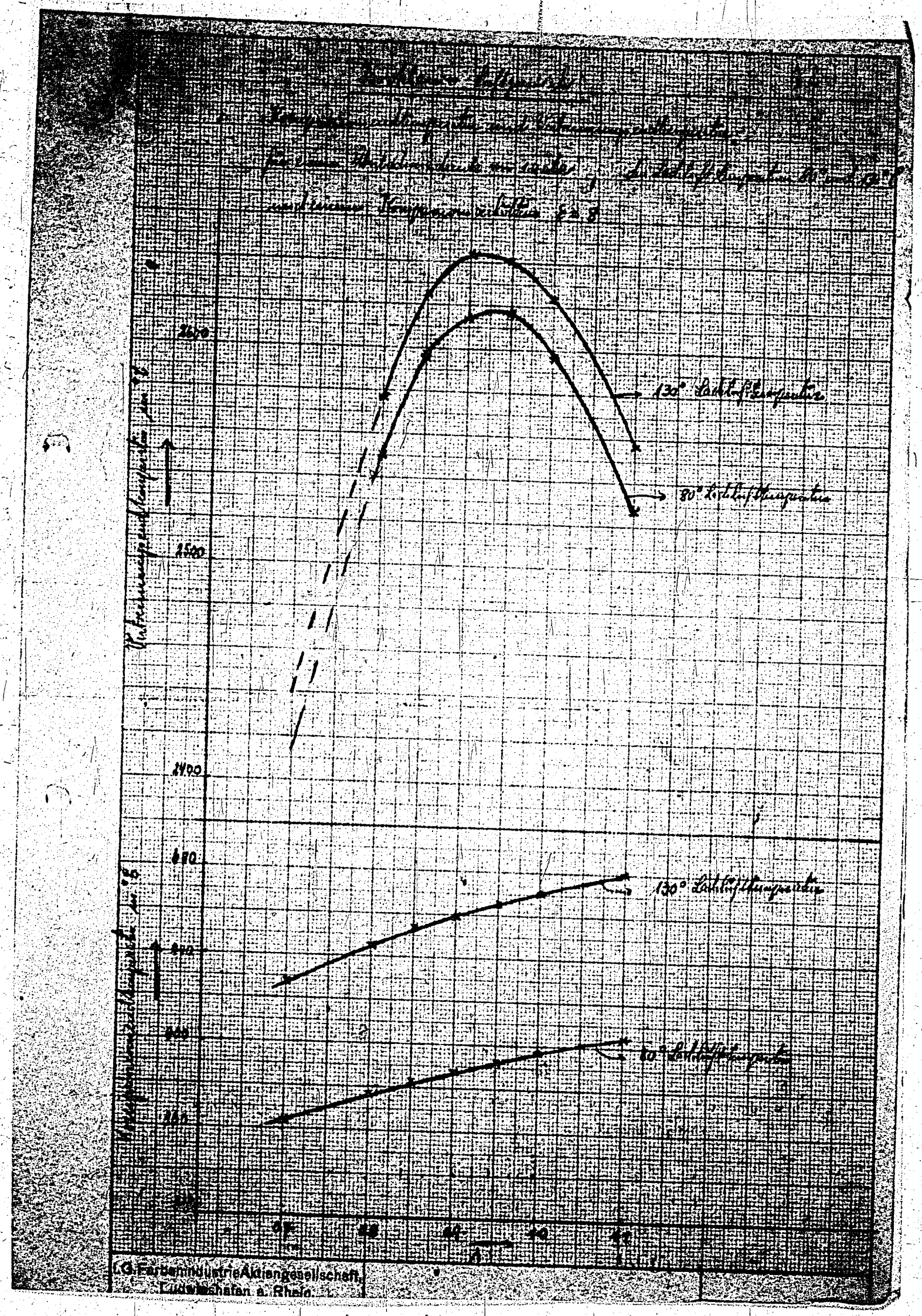
Bunsen-Lichtgemisch

Flammentemperatur und Verbrennungswärme

für einen Verbrennungsgrad von 1 Mol, die Leuchtgasmenge 1 Mol

und einen Kompressionsexponenten $\varepsilon = 8$.

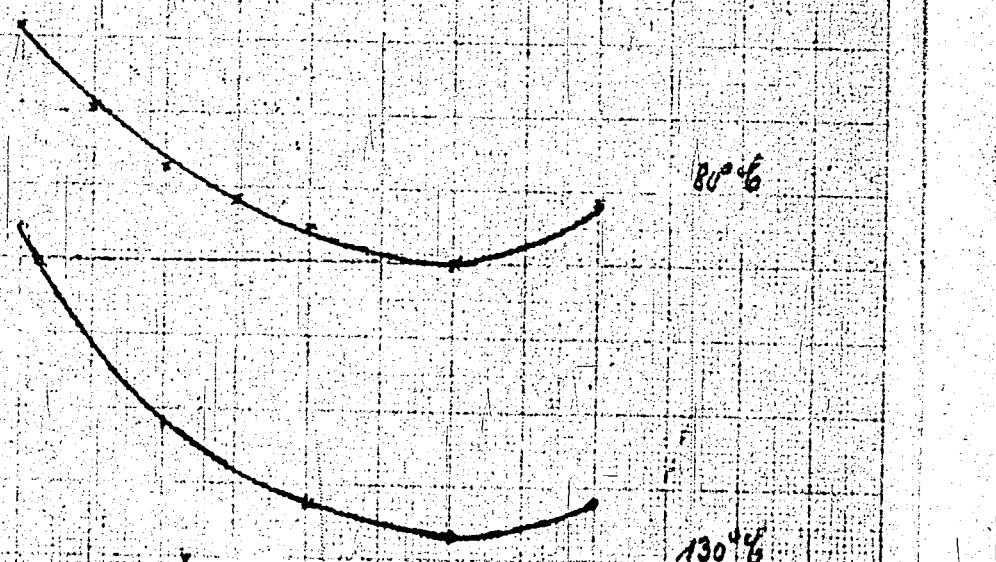



2500
2400
2300
2200
2100
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
130° Lufttemperatur
80° Lufttemperatur
130° Lufttemperatur
10° Lufttemperatur
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Druck: Viskosekunde für Lösung

Temperatur: 80° Lösetemperatur: 130°

Konz.: Lösedauer: Druck: Temperatur: Lösedauer:

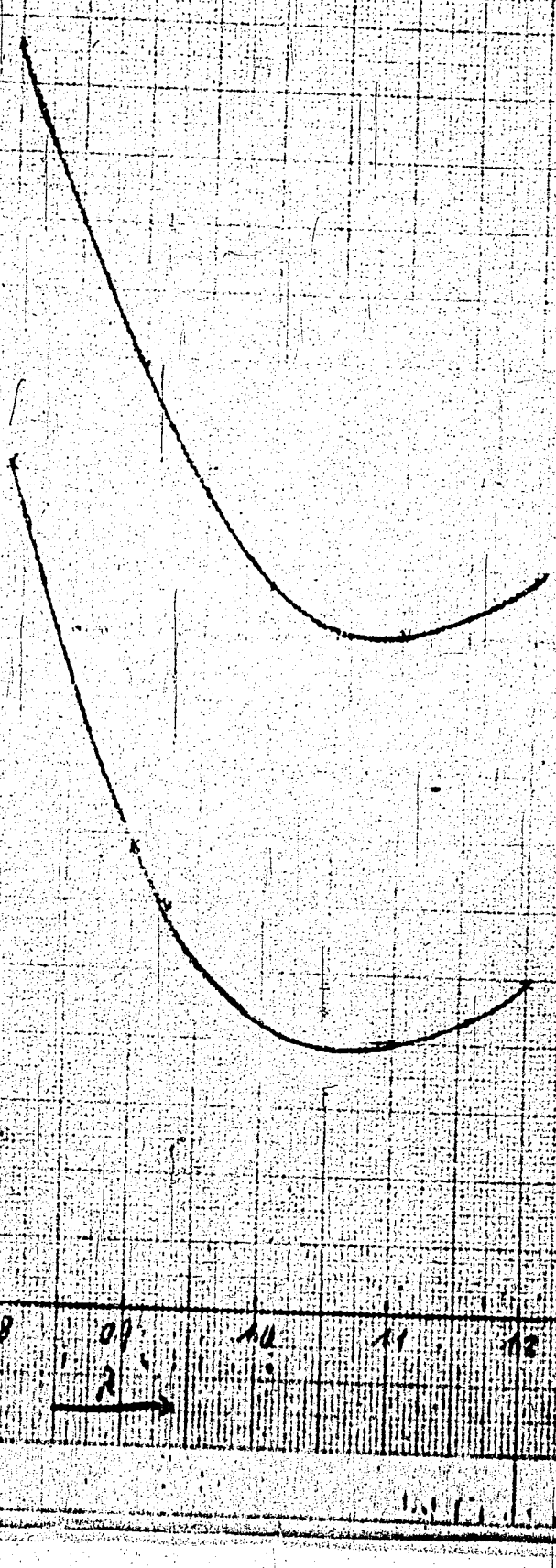


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Zeit-Widerstandskurve für Bergol 1:3

Temperaturmaßstab t=8 . Zeitmaßstab 20 mm = 1 Std.

(Temp. = Empfindlichkeit) Probe in gespannter Luft



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

TITLE PAGE

IV. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on gases formed during coal hydrogenation processes. Files of Dr. Peters. Folder No: 833/I-B-8.

1. Über die Vergasung bei der Kohlehydrierung.
   Gasification during coal hydrogenation.

   Frame Nos. 429 - 432

Hochdruckversuche
Lu 1

429

5.Febr.1944 Ldt/Eb

(1)

Über die Vergasung bei der Kohlehydrierung.

In der anliegenden Tabelle sind einige Eigenschaften der in den 10 Ltr.-Öfen auf Benzin und Mittelöl bei 600 atm mit Eisen-Kontakten verarbeiteten Kohlen sowie die dabei erhaltenen Kohlenstoffvergasungen aufgezeichnet. Sie zeigt folgendes:

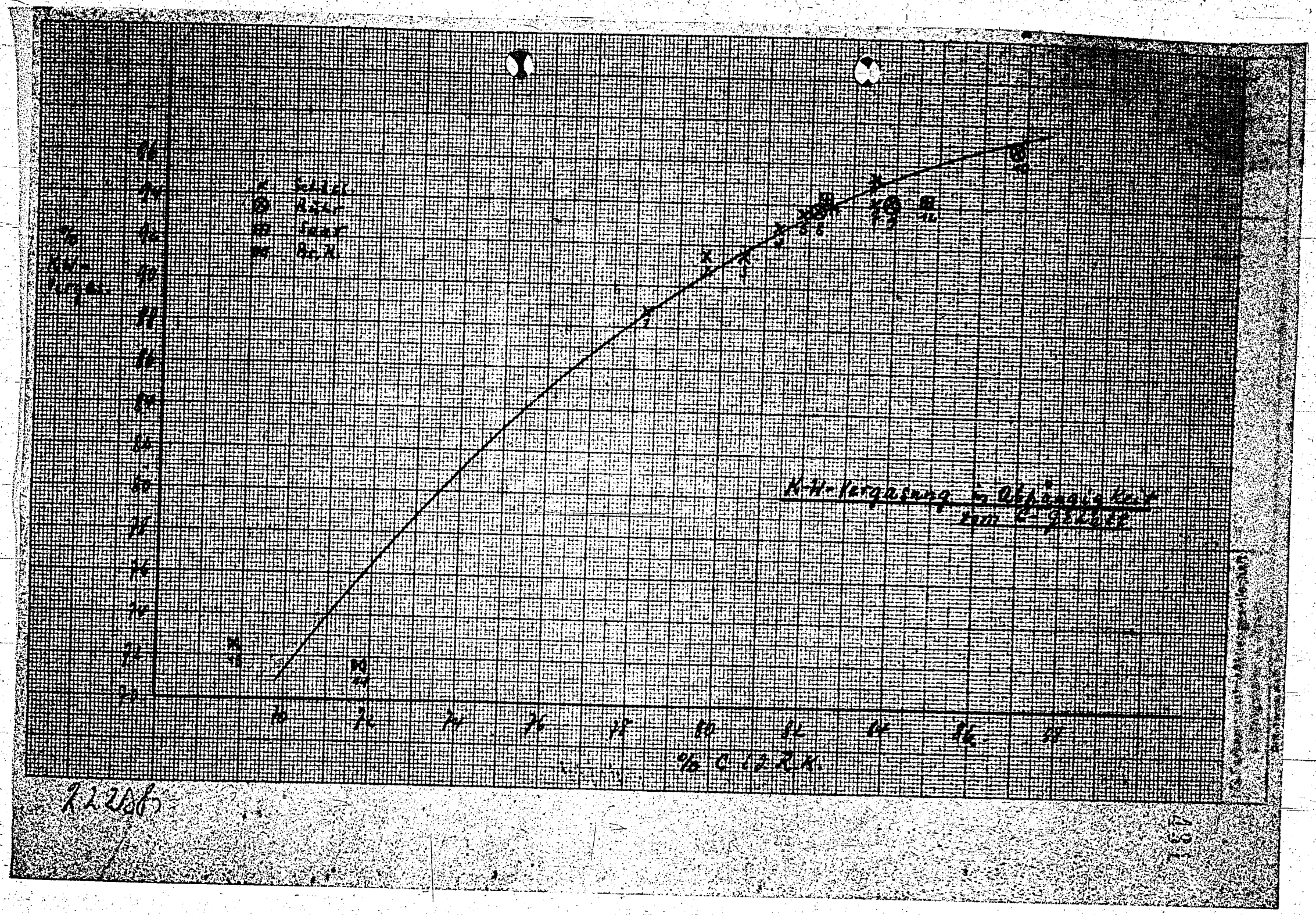
Kohlenstoffvergasung. Der Anteil der K-W-Vergasung an der gesamten C-Vergasung nimmt zu mit steigendem C-Gehalt der Reinkohle (s. Kurvenblatt). Die Werte für Braunkohlen liegen in ungefährer Richtung der durch die entsprechenden Steinkohlenwerte gegebenen extrapolierten Kurve; jedoch ist die Zahl der in die Untersuchung einbezogenen Braunkohlen (2) zu gering, um darüber Endgültiges zu sagen.

Sauerstoffvergasung. (% O in CO und CO_2 bez. auf Reinkohle). Die O-Vergasung nimmt ab mit steigendem C-Gehalt der Reinkohle (s.Kurvenblatt). Die Krümmung der Kurve ist, natürlich in umgekehrter Richtung, dieselbe wie bei der Kohlenwasserstoffvergasung, d.h. die Abnahme (bei der KW-Vergasung die Zunahme) der Vergasung wird bei steigendem C-Gehalt immer kleiner. Eine eindeutige Abhängigkeit der Sauerstoffvergasung vom O-Gehalt der Reinkohle besteht bei Steinkohlen nicht. Die errechneten Werte bei den schlesischen Steinkohlen lassen eine Abnahme der O-Vergasung mit steigendem C-Gehalt der Reinkohle vermuten; für die Allgemeingültigkeit einer solchen Abhängigkeit sprechen die hohen Werte bei den Braunkohlen, von denen bis zu 70 % ihres Sauerstoffes als CO und CO_2 entfernt werden, während der entsprechende Wert bei den Steinkohlen bei rd. 25 % liegt.

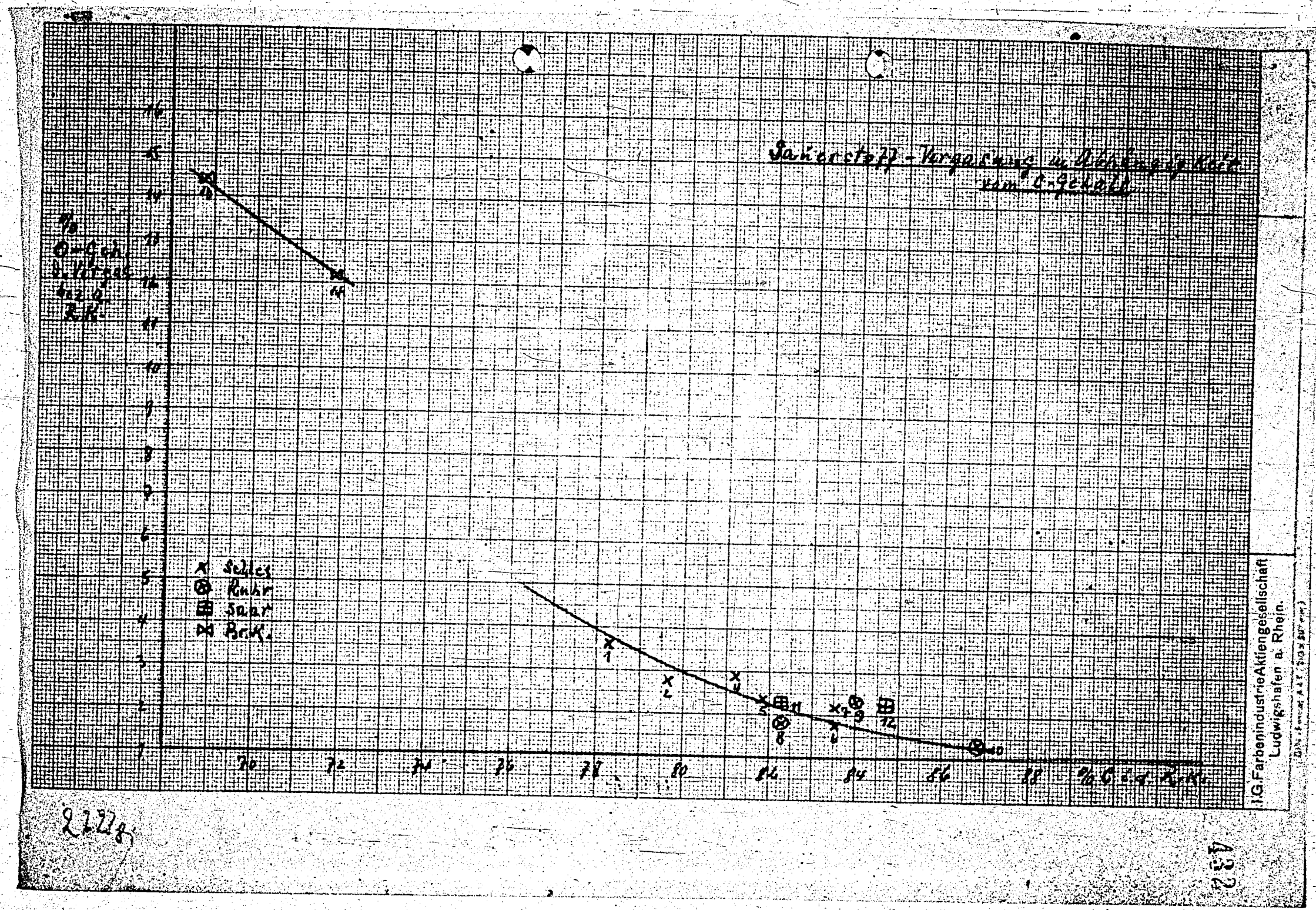
gez. Leonhardt
" Hupfer

2223/6

Kohleart	Steinkohlen												Braunkohlen	
Revier	Ober-Schlesien							Ruhr			Saar		Rhein	Mittel
Kohle Nr.	1262	1118	1263	1197	1180	116c	1174	1216	1090	1086	1060	1152	229	143
Herkunft	Janina	Gräf. Johanna	Mysłowitz	Heinitz	Beuthen	Preußen	Castell-go Anhr	Zweckel	Gelsenberg jung	Gelsenbg. alt	Viktoria Rittlingen	Luisenthal	Union Rh.Braun	Rühlw
Kohlevorbehandlung	-	-	-	entascht	entascht	entascht	entascht	-	-	-	entascht	90Anteil $i.H_2S$ Strom getr.	-	-
C i.R.K. %	78,26	79,6	80,5	81,27	81,80	85,47	83,48	82,11	83,94	86,76	82,24	84,69	68,73	71,79
O " %	14,66	12,9	12,8	11,47	10,51	9,37	9,85	16,23	6,98	5,54	9,78	6,81	25,26	17,46
Verarbeitungsbedingungen	Bi + Mi, 600 atm Fe-Kontakte													
Ofentemp. °C	471	470	468	471	474	472	470	480	468	470	469	469	473	471
C-Vergasg.auf C i.R.K. %	15,5	16,8	-	21,2	20,5	20,1	19,5	15,0	22,5	24,4	20,9	22,1	19,6	19,0
dav. als CO %	9,0	7,3	7,1	6,2	6,1	3,8	5,0	5,8	4,6	3,0	4,5	4,6	16,9	21,9
" CO_2 "	2,2	1,3	1,5	1,0	0,5	0,9	0,6	0,4	1,1	0,2	1,1	1,1	10,5	6,4
" KW "	88,8	91,4	91,4	92,8	93,4	95,3	94,2	93,8	94,3	96,8	94,4	94,3	72,6	71,7
Lfd.Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Zug.stlg.v.	8.11.43	18.11.40	29.6.43	9.3.42	2.1.42	21.5.41	10.1.41	16.12.42	2.1.42	4.6.43	-	3.5.39	19.12.42	23.1.41
" Nr.	220231	178011	226451	202441	198131	187091	182331	209511	198131	215891	-	145461	209181	-


K-H-Kurve
K-H-Kurve
K-H-Kurve

Sauerstoff-Verbrauch in Abhängigkeit vom C-Gehalt



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

2228

TITLE PAGE

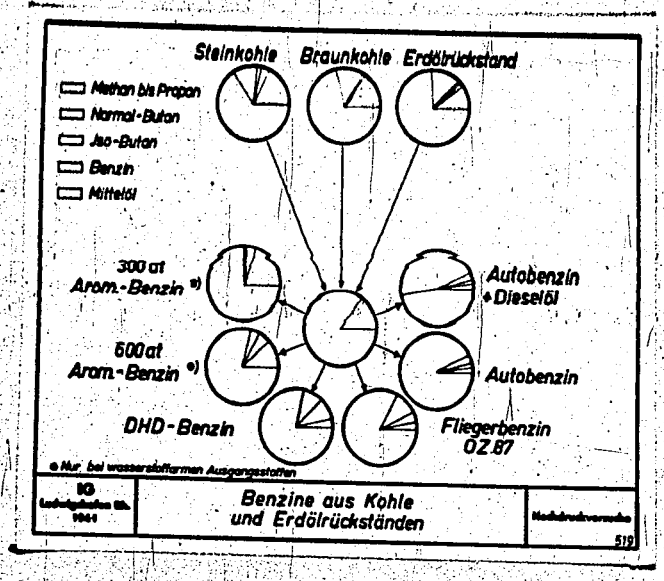
2. Über die Hydrierabgase.
Hydrogenation flue gases.

Frame Nos. 433 - 435

Hochdruckversuche
Lu 558

433 ZBA

19.10.1942 Ro/Ru



Über die Hydrierabgase.

Neben der Verwertung der Vergasungsprodukte bei der katalytischen Hochdruckhydrierung für die Erzeugung von Wasserstoff durch Spaltung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe und der Verwendung des Propans und Butans als Treibgas hat jetzt im Kriege die Herstellung von Isooktan und Alkyloktan aus dem Butananteil der Vergasung besondere Bedeutung erlangt. Die Menge und Zusammensetzung der Hydrierabgase verdient deshalb besonderes Interesse.

Die Abbildung gibt einen schematischen Überblick über die bei der Verarbeitung verschiedener Ausgangsprodukte in der Sumpfphase und Gasphase erzielten Ausbeuten an Benzin und die daneben zwangsläufig anfallenden Mengen Gas. Die drei oberen Kreise stellen die Sumpfphaseverarbeitung von Steinkohle, Braunkohle und Erdölrückstand als typischen Vertretern der angewandten Rohstoffe dar. Man sieht, daß die Gesamtvergasung entsprechend der zunehmenden Schwierigkeit bei der hydrierenden Verarbeitung von Erdölrückstand über die Braunkohle zur Steinkohle zunimmt. Auch ist zu erkennen, daß ein sehr großer Teil des Gasanfalls der Sumpfphase aus den Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen besteht, während der Butananteil der Vergasung verhältnismäßig gering ist.

Im unteren Teil der Abbildung stellt der mittlere Kreis Sumpfbenzin und Mittelöl etwa in dem Mengenverhältnis dar, wie es in der Sumpfphase erhalten wird. Dieses Sumpfbenzin und Mittelöl wird nun durch die verschiedenen Verfahren der Gasphasehydrierung, von denen 6 in der Abbildung als typisch herausgegriffen sind, verarbeitet. Wie man sieht, sind die infolge Vergasung nicht in flüssige Verkaufsprodukte umgesetzten Mengen bei den verschiedenen Verfahren sehr verschieden. Am kleinsten ist die Vergasung bei der Fahrweise auf Autobenzin und Dieselöl. Etwas größer ist sie

sehen bei der Umwandlung des ganzen Sumpfbensins und Mittelöls in Autobensin. Sie beträgt hier etwa 10 %. Wird nun eine Anlage, die Autobensin erzeugt, auf die Herstellung von Fliegerbensin umgestellt, so muß der Endpunkt des erzeugten Bensins von beispielsweise 185° auf 145° gesenkt werden und außerdem müssen etwa 4 % Butan, die im Autobensin enthalten sein können, durch Destillation aus den Fliegerbensin entfernt werden. Die Vergasung wächst dadurch gegenüber Autobensin auf den doppelten Betrag.

Vergleicht man diese Arbeitsweise, die mit dem verdünnten Bleicherde-Wolfram-Kontakt 6434 ausgeführt wird, mit der Sumpfphasehydrierung, so erkennt man, daß die in der Gasphase erhaltenen Gasmengen zum größten Teil aus C_4 Kohlenwasserstoffen bestehen, während der Anteil an Metan, C_4 Äthan und Propan in der Vergasung nur verhältnismäßig klein ist. Bei der Sumpfphashydrierung ist es umgekehrt.
Diese Gegenüberstellung zeigt deutlich die selektive Wirkung unseres technischen Spaltkontakts, der hier in hohen Konsentrationen zur Anwendung kommt, im Vergleich zu den weniger aktiven Katalysatoren der Sumpfphase, die dort nur in kleiner Konzentration wirksam sind.

Auch das Verhältnis von Normalbutan zu Isobutan im C_4-Anteil der Vergasung ist bei dieser Gasphasverarbeitung wesentlich günstiger als bei der Sumpfphase, denn das Butan der Benzinierungsstufe enthält bis zu 3/4 des wertvollen Isobutans, das die Grundlage für die Isooktanherstellung bildet.

Bei der Herstellung von Hochleistungskraftstoffen war im Hinblick auf die Notwendigkeit, die Hydrierabgase zu Isooktan oder Alkyloktan zu verarbeiten, der Zusammensetzung der gasförmigen Nebenprodukte besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Bei der zu Beginn des Krieges technisch ausgeführten Aromatisierung bei 300 atm mit Kontakt 7019 war, wie die Abbildung zeigt, nicht nur das Verhältnis von Normalbutan zu Isobutan ungünstig, sondern auch der Anteil an Butan an der Gesamtvergasung verhältnismäßig klein. Bei der 600 atm-Aromatisierung, die zur direkten Herstellung von Hochleistungskraftstoff nur auf eine sehr kleine Rohstoffbasis, wie z.B. Pechmittelöl beschränkt ist, sind die Verhältnisse zwar etwas günstiger als bei der 300 atm-Aromatisierung, aber immer noch wesentlich ungünstiger als bei der Herstellung von 87er Kraftstoff durch normale Benzinierung.

Durch Anwendung des DHD-Verfahrens, das sich technisch z.B. an die normale Benzinierung anschließen kann, bleiben die Vorteile, die die Zusammensetzung der Hydrierabgase bei der normalen Benzinierung für die Weiterverarbeitung auf Isooktan bietet, weitgehend erhalten.

Auch bei der Kombination von Benzinierung und DHD-Verfahren besteht der weitaus größte Teil der Vergasung aus Butan und immer noch etwa die Hälfte des Butans aus Isobutan. Das Verfahren der Isooktanherstellung durch Dehydrierung von Isobutan, Polymerisation des Isobutylens zu Diisobutylen und Hydrierung

zu Isooktan wird technisch durch den viel einfacheren Prozeß der Alkylierung von Isobutan mit Norm butylen verdrängt, bei dem nur das Normalbutan dehydriert w en muß. Dieser Prozeß verbraucht Normalbutan und Isobutan i. etwa gleichen Mengen, was auch fast dem Normalbutan-Isobutan-Verhältnis entspricht, wie es unsere Hydrieranlagen liefern. Die Notwendigkeit, Normalbutan durch Isomerisierung in Isobutan umzuwandeln, wird sich deshalb sicher auf kleine Mengen beschränken können.

gez. Peters

TITLE PAGE

3. Gashydrate.
Gas hydrates.

Frame Nos. 436 - 446

Hochdruckversuche
Lu 558

3. 3. 1942. No/Sf

436 - 1 Rmschr

Betrifft: Gashydrate. (3)

An Hand der uns von den Hydrierwerken übersandten Unterlagen wurden einige angenäherte Berechnungen über die Möglichkeit der Bildung von Gashydraten in den Sumpf- und Gasphasekreisläufen der Hydrierung durchgeführt und mit den Beobachtungen verglichen, die in den einzelnen Hydrierwerken hinsichtlich des Auftretens von Gashydraten gemacht wurden. Da die angegebenen Zusammensetzungen der Kreislaufgase zum Teil nur unerheblich voneinander abweichen, erschien es nicht nötig, die Rechnung für jeden einzelnen Fall getrennt durchzuführen, vielmehr wurden die wichtigsten Fälle herausgegriffen. Die übrigen sind dann entsprechend den speziellen Verhältnissen in den gegebenen Rahmen einzuordnen.

In den Anlagen 1 und 2 sind zunächst als Unterlagen für die Rechnung die wichtigsten der von den Werken gegebenen Daten über den Sumpfphase- bezw. Gasphasekreislauf zusammengestellt. Von einigen Werken wurde nicht der Prozentgehalt der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Kreislaufgas, sondern nur der Prozentgehalt der Summe und das mittlere C der Kohlenwasserstoffe angegeben. Da für die Rechnung die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe benötigt wurde, wurde sie in diesen Fällen nach Unterlagen von Lu geschätzt. Wie aus den Anlagen zu ersehen, wird mit Ausnahme von Kerseburg in sämtlichen Hydrierwerken in die Gaskreisläufe Wasser eingespritzt. Die Mengen schwanken zwischen ca. 0,3 bis 4,2 kg H_2O/100 cbm Kreislaufgas bezw. zwischen 0,01 bis 0,8 kg bezogen auf 1 cbm Kohlenwasserstoffe. In den Rohrleitungen zwischen H_2O-Einspritzung und H_2O-Abstreifung ist mithin sicher H_2O in flüssiger Phase vorhanden, d.h. Gashydratbildung bei bestimmten Druck-Temperaturverhältnissen möglich. Andererseits reichen die Wassermengen nicht aus, um eine Verstopfung durch Gashydrate mit Sicherheit zu verhindern [1]. Für die Berechnung der Kurven beginnender Gashydratbildung im Temperatur-Druck-Diagramm (bei Anwesenheit von H_2O in flüssiger Phase) wurden die Diagramme des Kurvenblattes 1 benutzt. Aus der Literatur sind die Zustandsdiagramme der Hydrate reiner Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthan, Propan, n-Butan) bekannt (vergl. Kurvenblatt 1 Diagramm 1). Sie wurden schon auf der Erfahrungsaustauschsitzung vom 4.12.41) genauer diskutiert. Nach Untersuchungen von Deaton, Frost u.a. verhalten sich die Gashydrate von Kohlenwasserstoffgemischen ähnlich wie feste Lösungen. Einer Arbeit von Willard, Wilcox, Carson und Katz wurde das Diagramm 3 des Kurvenblattes 1 entnommen, in dem im logarithmischen Maßstab für eine Temperatur von 31° F = 1,7°C die Gleichgewichtswerte der Mischhydrate bildenden Kohlenwasserstoffe $k = \frac{\text{Mol \% im Gas}}{\text{Mol \% im Gashydrat}}$ gegen den Gesamtdruck des Kohlenwasserstoffgemisches aufgetragen sind [2]. Besäße das Raoultsche Gesetz für ein System Gasmischung-Gashydrat Gültigkeit, so müßten die Kurven des Diagramms 3 aus Geraden bestehen, die in einem Winkel von 45°C abfallen. Dies zeigt

1) Hammerschmidt erwähnt einen Fall aus der amerikanischen Praxis, bei dem man bei einer Einspritzung von 0,5 kg H_2O/m³ Gas das Gashydrat noch nicht beseitigen konnte.
2) Die experimentellen Unterlagen der Kurven sind noch sehr dürftig. Vor allem ist die Kurve für n-Butan sehr unsicher. Isobutan scheint kein Mischhydrat mit den übrigen Kohlenwasserstoffen zu bilden(?)

2/1421

folgende Überlegung: Sei n bei gegebener Temperatur (im Diagramm 3: 1,7°C) P der Gesamtdruck der Gasmischung, pi der Partialdruck einer Komponente der Gasmischung, zi der Molenbruch der gleichen Komponente in der Gasphase, xi in der festen Phase und p_{II} der Zersetzungsdruck des reinen Gashydrates der betrachteten Komponente, so gilt nach dem Dalton-Raoultschen Gesetz: pi = zi · P = xi · p_{II}. Es folgt: $k = \frac{zi}{xi} = \frac{p_{II}}{P}$ oder

$$\log k = -\log P + \log p_{II} ,$$

d.h. trägt man log k gegen log P auf, so erhält man eine in einem Winkel von 45°C anfallende Gerade. Wie aus dem Diagramm 3 hervorgeht, fallen die Werte log k in Wirklichkeit unter einem stärkeren Winkel als 45°C gegen log P ab; bei n-Butan findet bei höheren Drucken eine Umkehrung des Kurvenverlaufes statt, ein Verhalten, das dem der weniger flüchtigen Komponenten in einem System Gas - Flüssigkeit entspricht. Aus der gleichen Arbeit wie Diagramm 3 stammen die Kurven beginnender Gashydratbildung für 3 Naturgase (Abb. 1 Diagramm 2). Der Vergleich der Diagramme 1 und 2 zeigt, daß an die Stelle des scharfen Knickpunktes C ein gekrümmter Verlauf getreten ist, der umso flacher ist, je kleiner das mittlere C der Gasmischung ist. In erster Näherung setzen sich die Kurven aus zwei Geraden zusammen, die etwas gegeneinander geneigt sind. Während nun bei den reinen Kohlenwasserstoffen der Punkt C durch den Schnitt der Gashydratkurve mit der Dampfdruckkurve des betreffenden Kohlenwasserstoffes festgelegt ist, ist die Lage der beginnenden Richtungsänderung bei den Kohlenwasserstoff-Mischungen angenähert durch den Schnitt der Gashydratkurve mit der Taupunktskurve der Gasmischung (bezw. mit der über den kritischen Punkt hinaus geradlinig extrapolierten Taupunktskurve) charakterisiert. Für den Fall der Kurve B ist die über den kritischen Punkt 1) hinaus verlängerte Taupunktskurve eingezeichnet 2).

Über das Verhalten der Gashydratbildner i - C_6H_{10} sowie CO_2 und H_2S in Mischung mit den Gashydratbildnern Methan, Äthan, Propan und n-Butan sind in der Literatur keine Angaben vorhanden, desgleichen nicht über den Einfluß des Wasserstoffdruckes auf die Hydratbildung. Die Rechnung wurde unter Vernachlässigung dieser Faktoren durchgeführt. Zunächst wurde aus Diagramm 3 der Druck der beginnenden Hydratbildung (sowie die angenäherte Zusammensetzung des Gashydrates) bei einer Temperatur von 1,7°C berechnet. Für die Gasmischungen mit einem mittleren C bis etwa 1,32 wurde der übrige Verlauf der Kurve mit Hilfe des Diagramms 2 extrapoliert, für Gasmischungen mit höherem mittleren C wurde der Verlauf der Gashydratkurve bis zum Schnitt mit der ebenfalls berechneten 2) Taupunktskurve angenähert aus Diagramm 1 und 2 bestimmt und von dort mit einer etwas größeren Steigung als bei den Kurven des Diagramms 2 fortgesetzt. Die Fehlergrenze der durchgeführten Rechnungen beträgt schätzungsweise ± 3°C unter der Voraussetzung, daß die Diagramme des Kurvenblattes 1

---

1) Der kritische Punkt liegt wahrscheinlich in der Nähe von 10°C.

2) Für die Rechnung wurden Mittelwerte der in der Literatur angegebenen teils nach den Flüchtigkeiten berechneten, teils in binären Systemen (CH_4-C_2H_8, CH_4-n-C_4H_{10}, C_2H_6-n-C_4H_{10}) experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten benützt. Die verwendeten Konstanten sind in Anlage 3 aufgeführt.

Vergl. 1) Ind and Eng Chem 24 (1932) S 517 ff
2) " " " " 26 (1934) S 352 ff
3) " " " " 32 (1940) S 118 ff, S 352 ff, S 1085
4) " " " " 32 (1940) S 817.

richtig sind.

Das Rechenverfahren sei an einem Beispiel (Sumpfphasekreislaufgas Welheim) genauer erläutert. Die KW-Gasmischung hat folgende Zusammensetzung (vergl. Kurvenblatt 2 Gas A):

Mol %	CH_4	: 57,2
	C_2H_6	: 22,9
	C_3H_8	: 13,2
	n C_4H_{10}	: 4,6
	i C_4H_{10}	: 0,9
	C_5H_{12}	: 1,2 .

1) <u>Berechnung des Druckes der beginnenden Gashydratbildung und der Zusammensetzung des Gashydrates bei einer Temperatur von 1,7°C.</u>

Aus der Zusammensetzung der KW-Gasmischung errechnet sich die Zusammensetzung der Gashydratbildner zu:

% CH_4	58,4
% C_2H_6	23,4
% C_3H_8	13,5
% nC_4H_{10}	4,7.

Bei beginnender Gashydratbildung sind die Molenbrüche zi der einzelnen Komponenten in der Gasphase durch diese Zusammensetzung gegeben; es seien xi die Molenbrüche in der festen Phase. Dem Diagramm 3 entnommt man, daß bei einem Druck der Hydratbildner von 3,6 atm xi = 1 ist; bei diesem Drucke findet also Gashydratbildung statt. Das Gashydrat hat folgende Zusammensetzung:

X_1	=	0,015	(CH_4)
X_2	=	0,075	(C_2H_6)
X_3	=	0,34	(C_3H_8)
X_4	=	0,57	(n C_4H_{10}) .

2) <u>Berechnung der Taupunktskurve:</u>

Bei beginnender Kondensation sind die Molenbrüche zi der einzelnen Komponenten in der Gasphase durch die Zusammensetzung der KW-Gas-Mischung (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}) gegeben. Es seien xi die Molenbrüche in der flüssigen Phase.

<u>Bei einer Temperatur von 0°C</u> errechnet sich aus den Gleichgewichtskonstanten $\frac{zi}{xi}$ der Anlage 3 für einen Druck von 7 atm:
$\Sigma xi = 0,82$; für einen Druck von 14 atm dagegen: $\Sigma xi = 1,35$. Durch lineare Extrapolation ergibt sich für $\Sigma xi = 1$ ein Druck von 9,4 atm.

Bei einer Temperatur von 10°C errechnet sich aus den Gleichgewichtskonstanten $\frac{zi}{xi}$ der Anlage 3 für einen Druck von 1[illegible] atm:

$\Sigma xi = 1{,}02$; für einen Druck von 21 atm dagegen $\Sigma xi = 1{,}2$[illegible]. Durch lineare Extrapolation ergibt sich für $\Sigma xi = 1$ ein Druck von 13,5 at. Bei 0°C ist also der Taupunktsdruck 9,4 atm, bei 10°C 13,5 atm.

In der ersten Näherung wird nun innerhalb eines engen Temperaturbereiches in einem log p, T - Diagramm die Taupunktskurve durch eine Gerade durch diese Punkte gegeben 1).

3) Abschätzung des übrigen Verlaufes der Gashydratkurve:

Da die Gasmischung mehr Propan und n-Butan enthält als die Naturgase des Diagramms 2 (Kurvenblatt 1), und die Gashydratkurven von reinem Propan und n-Butan steiler als die von reinem Methan und Äthan verlaufen, hat die Gashydratkurve bis zum Schnitt mit der Taupunktskurve auch einen steileren Verlauf als die Gashydratkurven der Naturgase. Auf graphischem Wege wurde die Steilheit angenähert zu tg [illegible] = 1,3 geschätzt. Der zweite Teil der Gashydratkurve (nach dem Schnitt mit der Taupunktskurve) wurde ebenfalls etwas steiler als bei den Kurven der Naturgase angenommen.

Wie sich aus den Kurvenblättern 2 und 3 ergibt, stimmen die Beobachtungen mit der Rechnung befriedigend überein. Nur in einem Falle (Wesseling Sumpfphase) wurde ein Gashydrat bei einer Temperatur beobachtet, die um einige Grad außerhalb des berechneten Gebietes der Gashydratbildung liegt. Es ist möglich, daß die Diskrepanz auf die Vernachlässigung des in diesem Falle verhältnismäßig hohen CO_2- und H_2S-Gehaltes zurückzuführen ist.

Über den Einfluß des Wasserstoffdruckes auf die Gashydratbildung ist folgendes zu sagen: Bekanntlich bewirkt ein hoher H_2-Partialdruck eine Erhöhung des Dampfdruckes der Kohlenwasserstoffe mithin eine Verschiebung der Taupunktskurbe nach höheren Temperaturen und Drucken. Ein ähnlicher Effekt ist auch bezüglich der Kurve der beginnenden Gashydratbildung zu erwarten. Jedoch kann über die Größe dieses Effektes nichts ausgesagt werden.

Zur genaueren Festlegung der Zustandsdiagramme der Gashydrate (Verlauf bei hohen Drucken) sowie zur Klärung des Einflusses von Inertgasen, der Einspritzung von Öl, Alkohol und anderen Flüssigkeiten sollen demnächst im Hochdruck einige Versuche mit reinen Gasen und Gasgemischen von Zusamensetzungen, wie sie in den Sumpf- und Gasphasekreisläufen vorkommen, durchgeführt werden. Bis zum Vorliegen der experimentellen Ergebnisse müssen die obigen Rechnungen als vorläufig betrachtet werden.

gez. Nonnenmacher

1) Bei einem Kohlenwasserstoffgemisch mit so kleinem mittleren C, bei dem das kritische Gebiet bereits innerhalb des Temperaturbereiches von 5 bis 15°C liegt, wurden die Taupunktsdrucke für - 12,2°C und 0°C berechnet und die Taupunktskurve durch diese Punkte gelegt und über das kritische Gebiet hinaus verlängert.