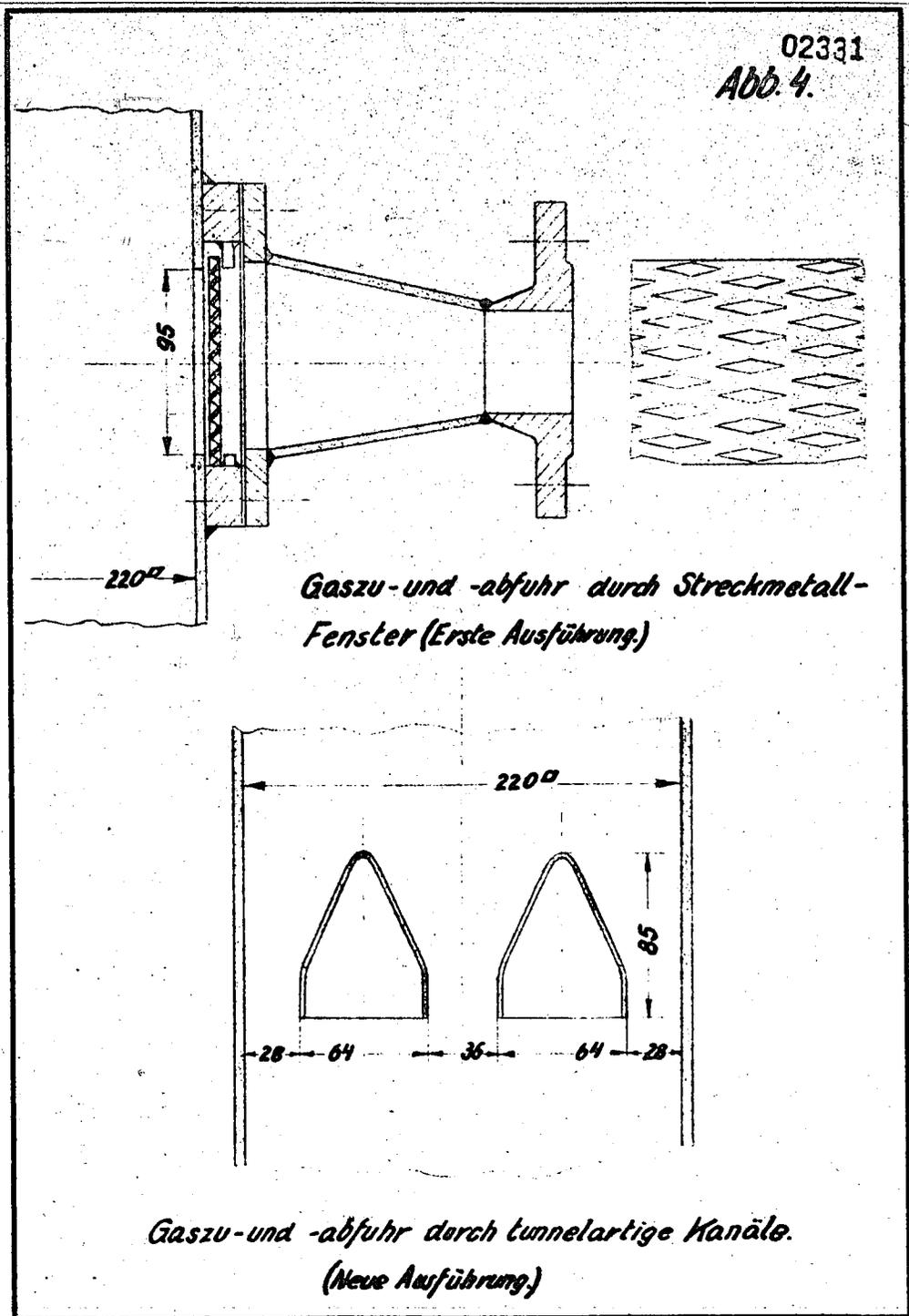


02331
Abb. 4.



Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

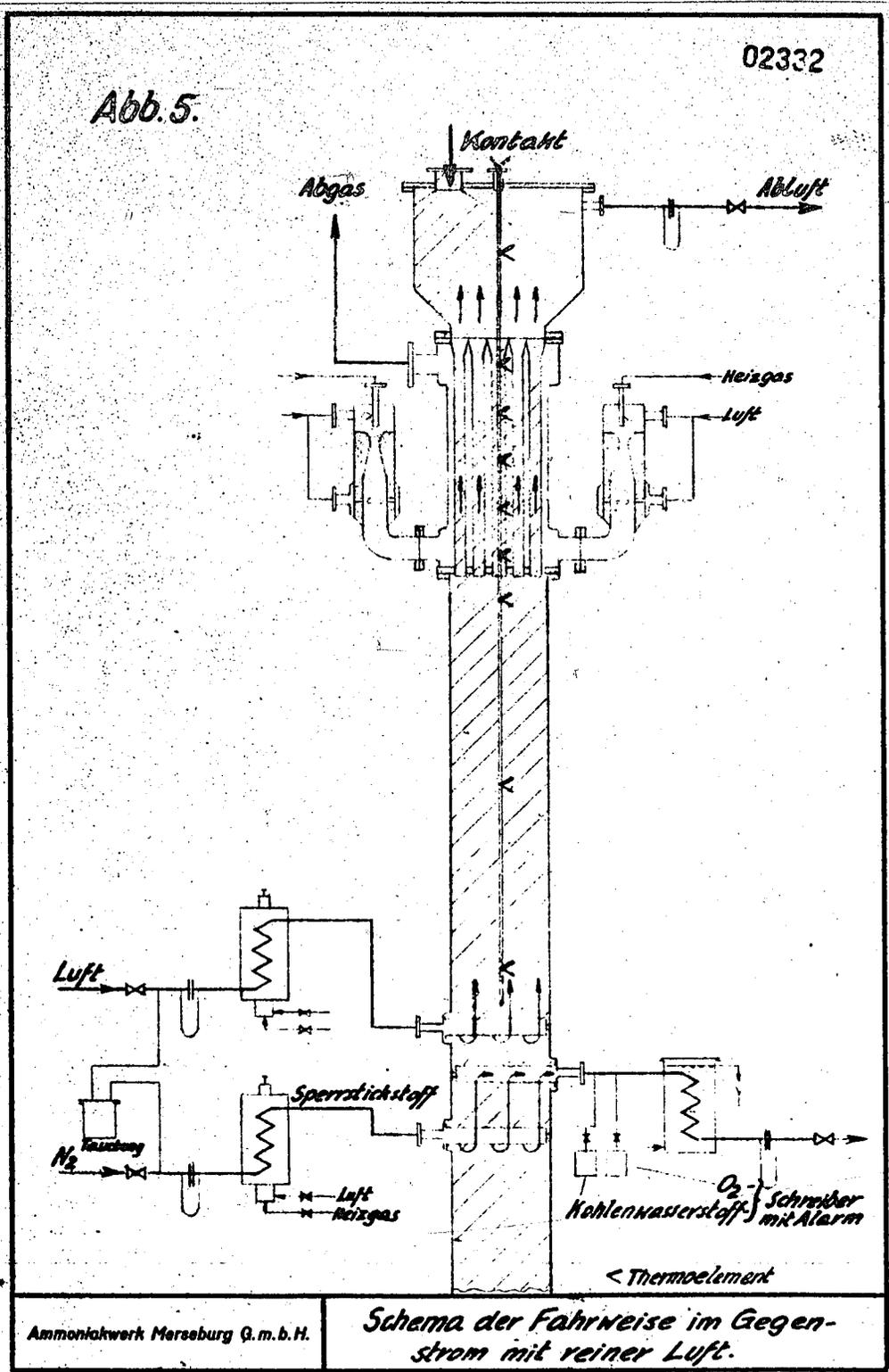
Gaszu- und -abführungen.

POOR
COPY

21

02332

Abb. 5.



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

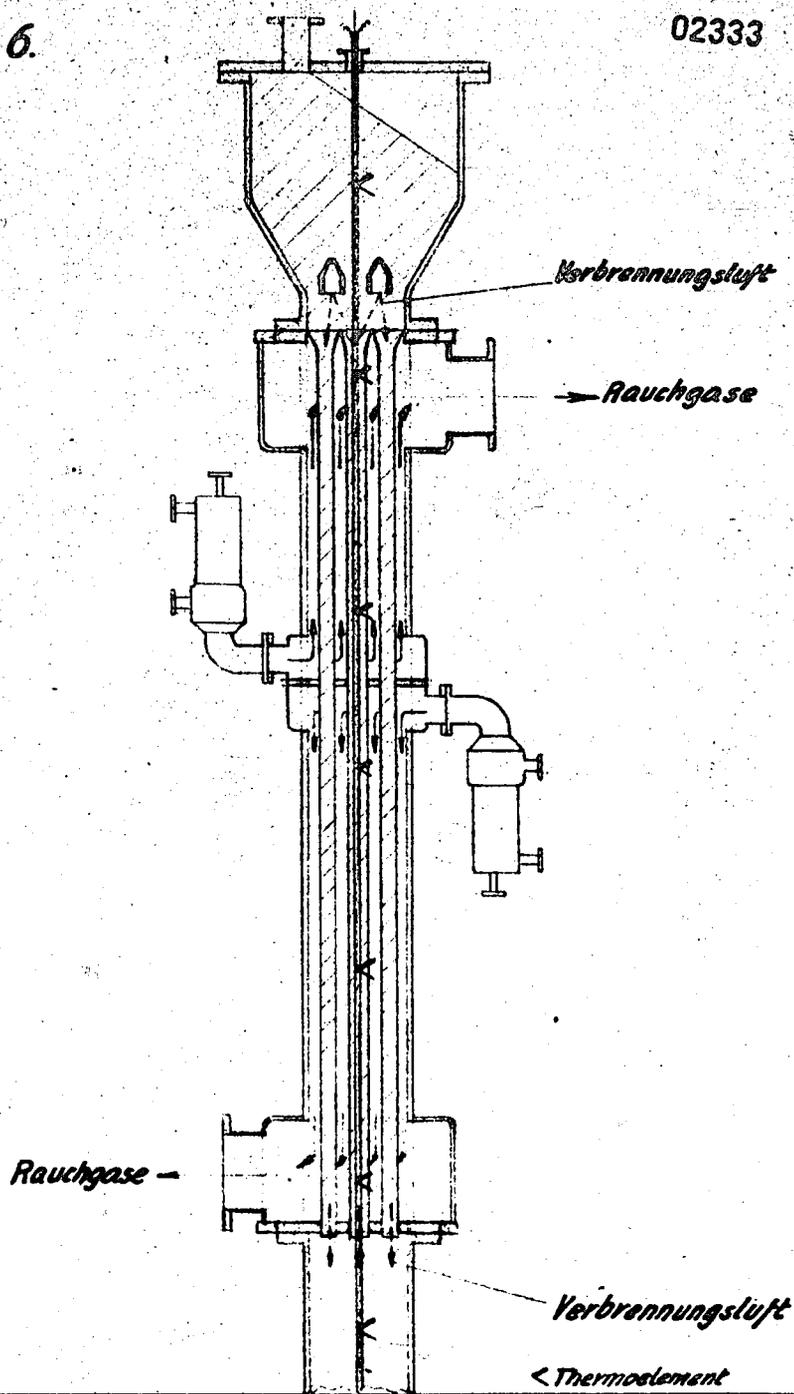
Schema der Fahrweise im Gegenstrom mit reiner Luft.

POOR COPY

21

Abb. 6.

02333



Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Umbau des Röhrenaggregates.

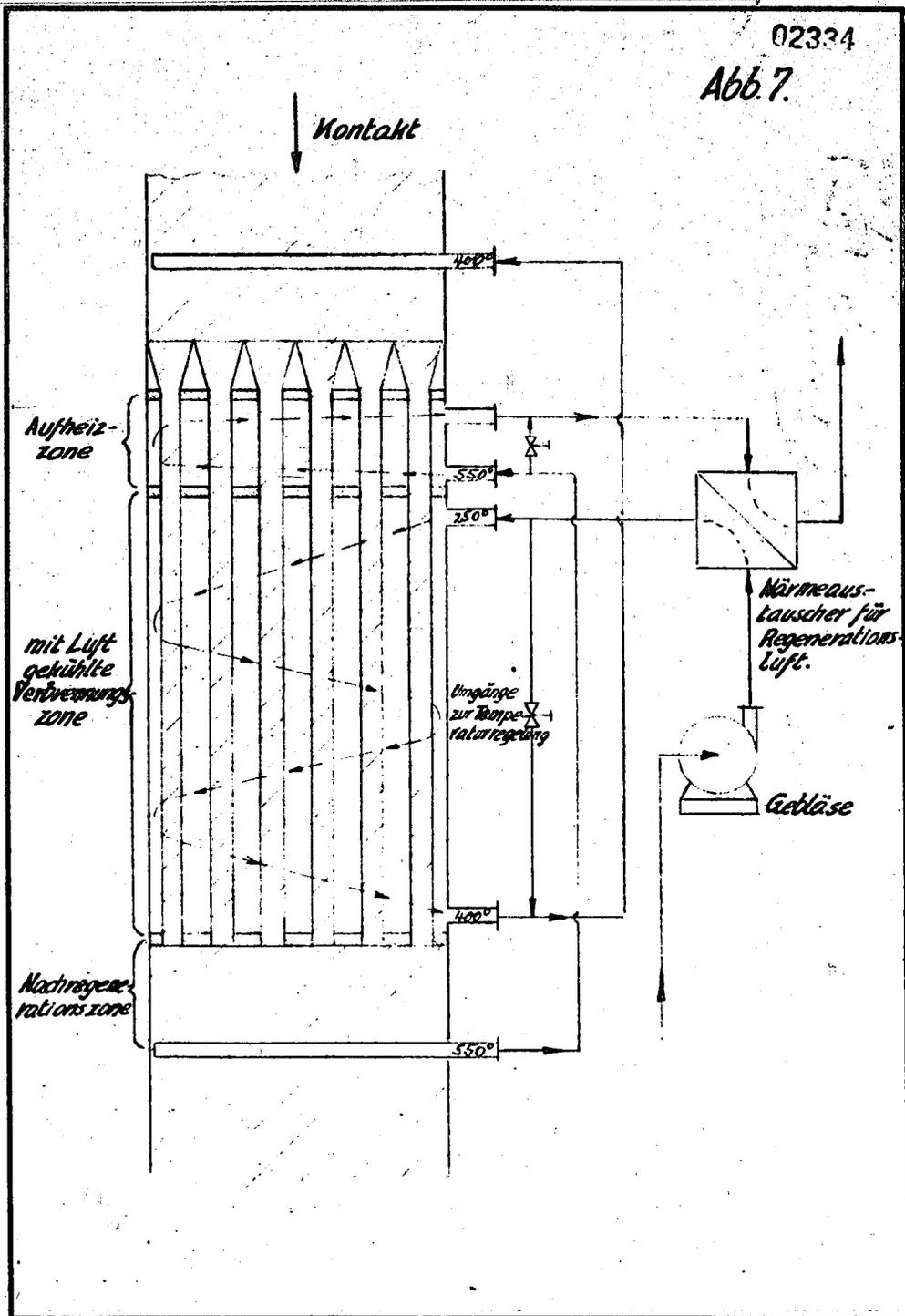
DIN-Format A 4

POOR
COPY

21

02334

Abb. 7.



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

Regeneration mit reiner Luft im Gleichstrom u. Wärmeabfuhr in d. Verbrennungszone

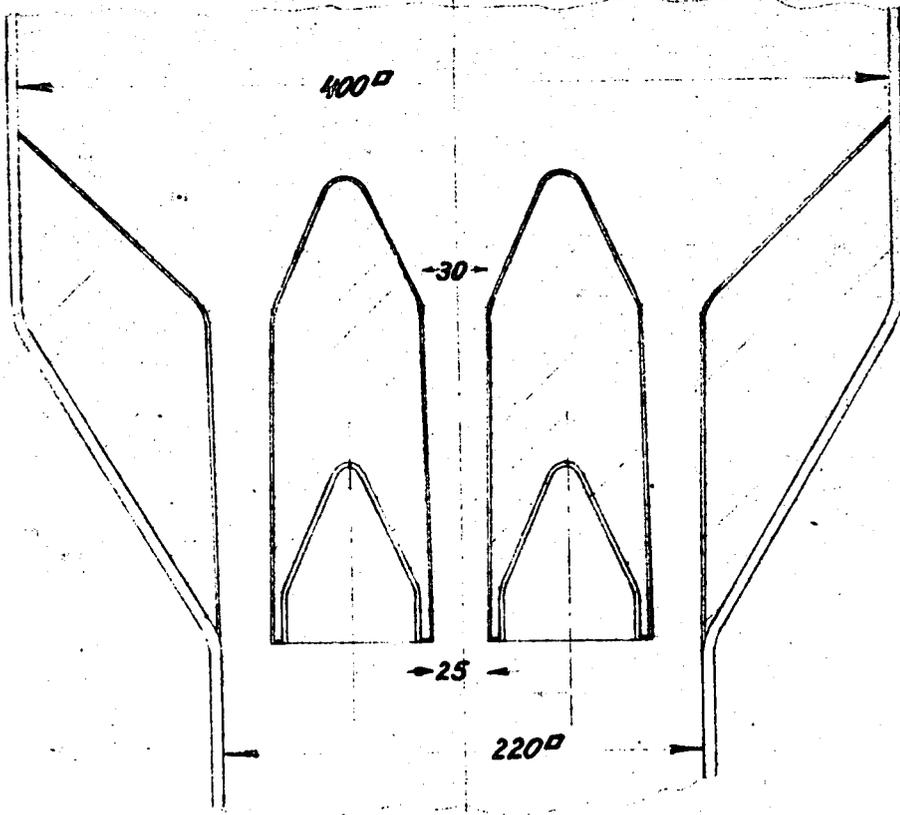
DIN-Formel A 4

POOR
COPY

21

02335

Abb. 8.



Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

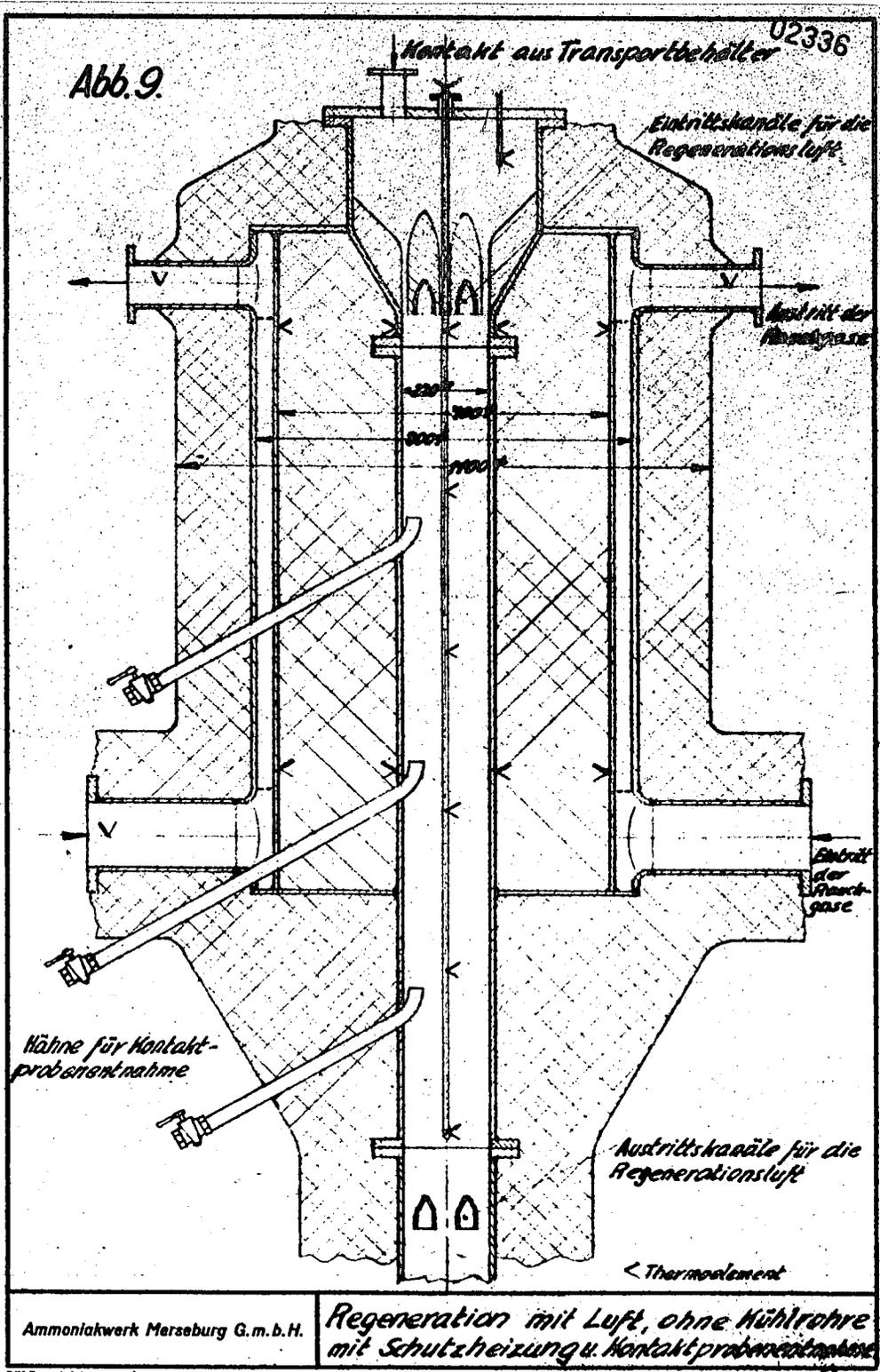
Isolierung der oberen Lufteintrittskanäle.

1941/12/10

1941/12/10

POOR
COPY

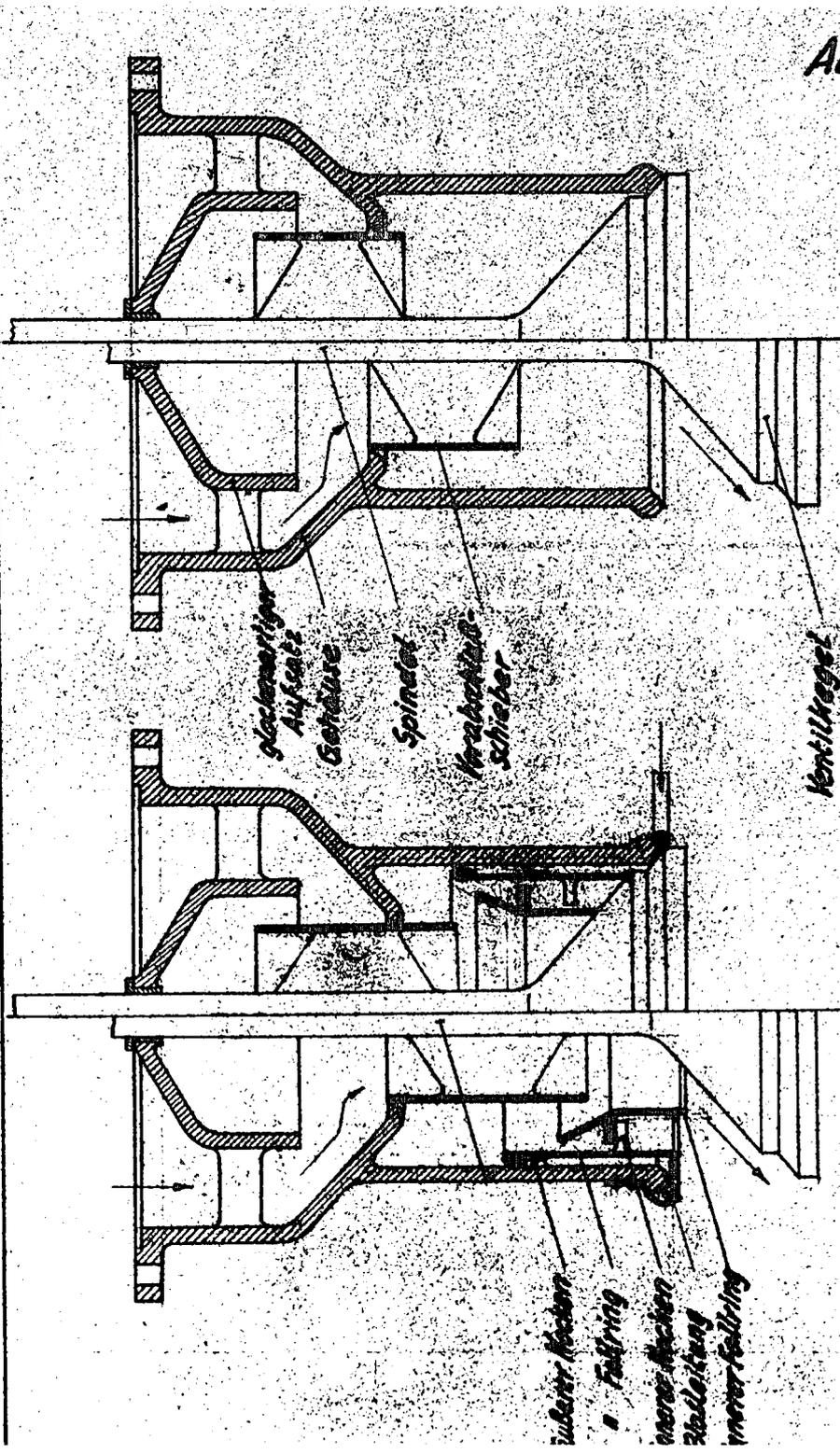
21



POOR
COPY

21

Abb. 10.
02337

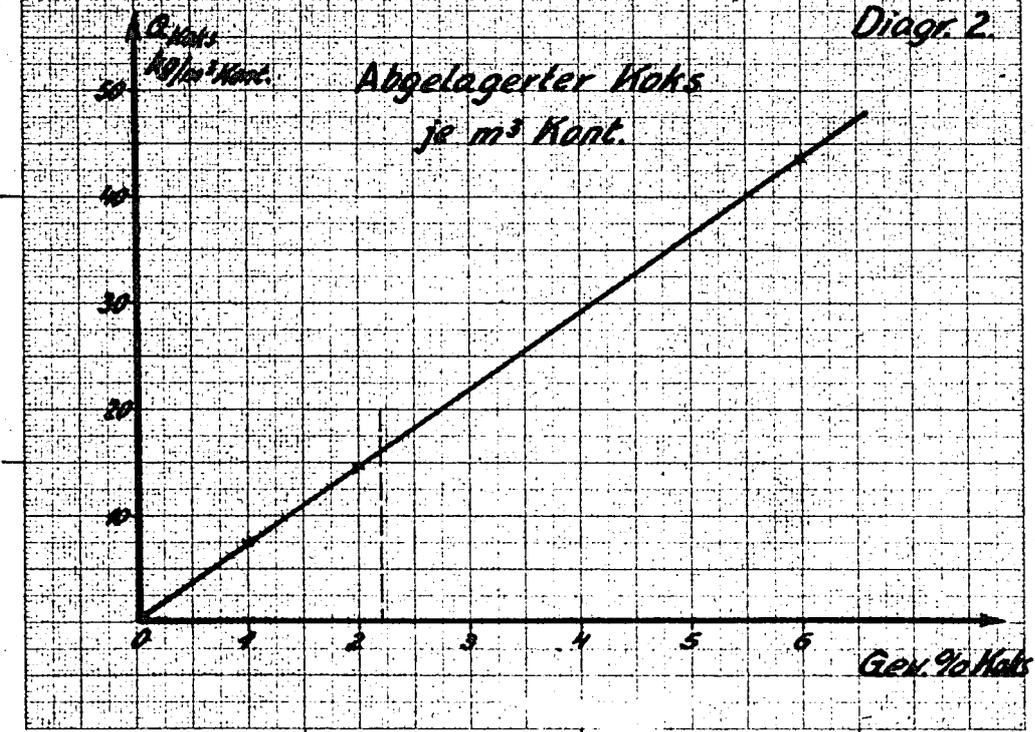
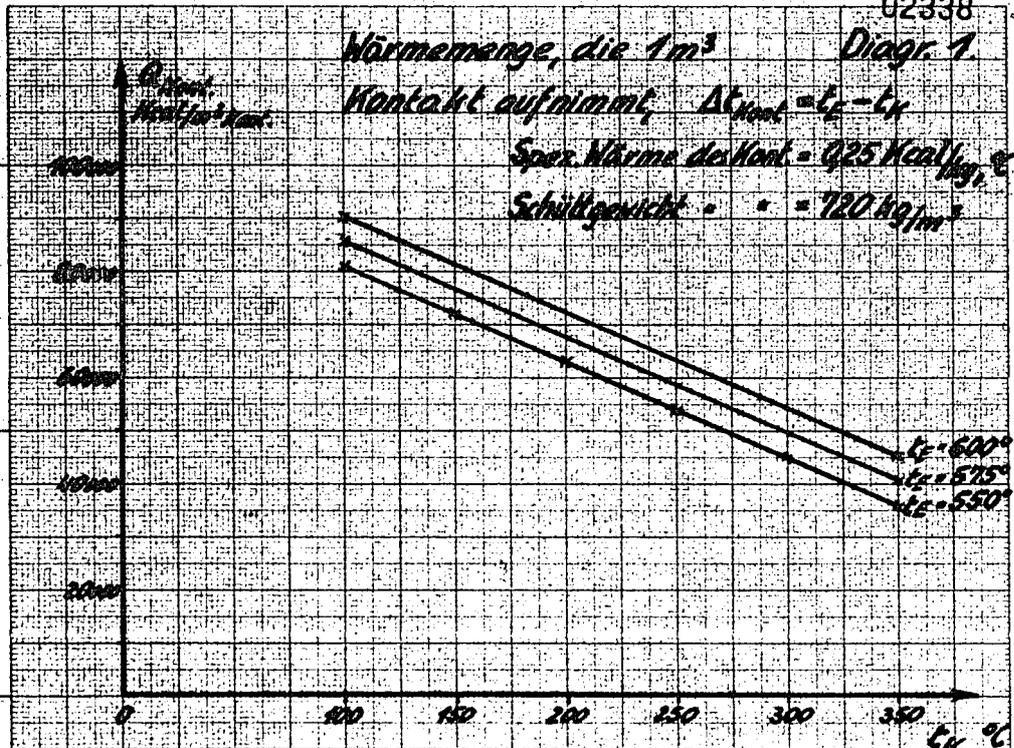


Schüttgutventil

POOR
COPY

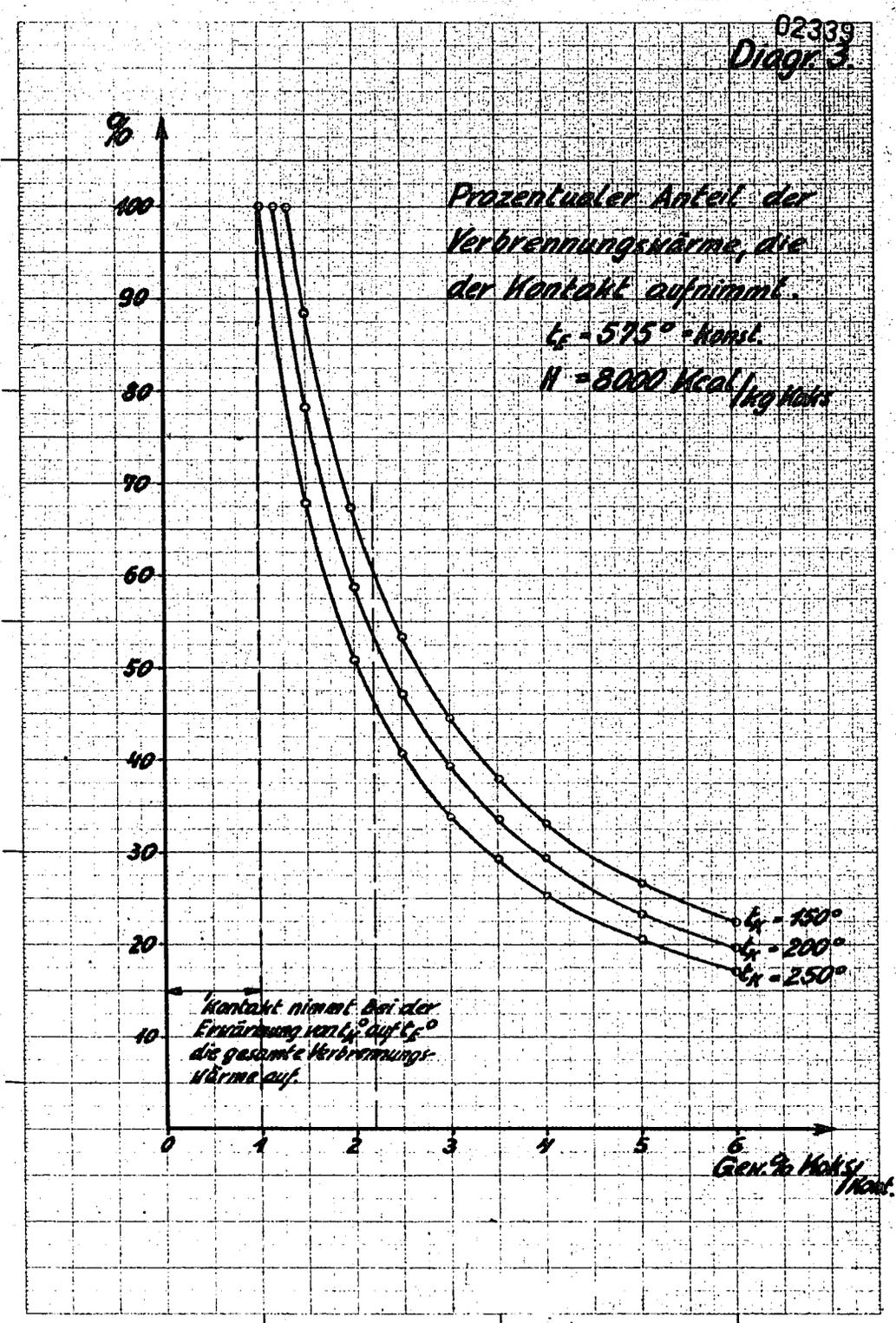
21

02338



POOR COPY

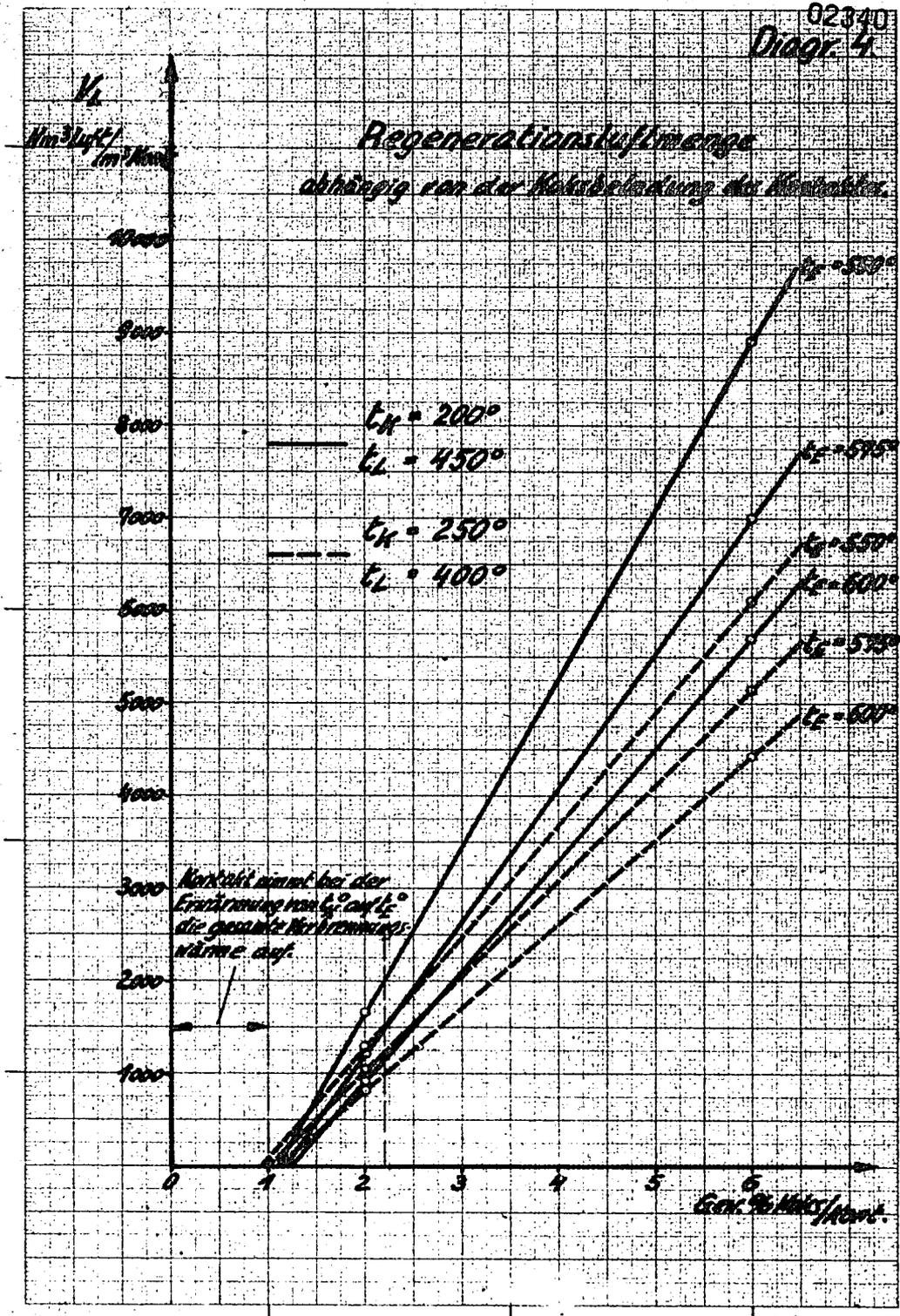
21



POOR
COPY

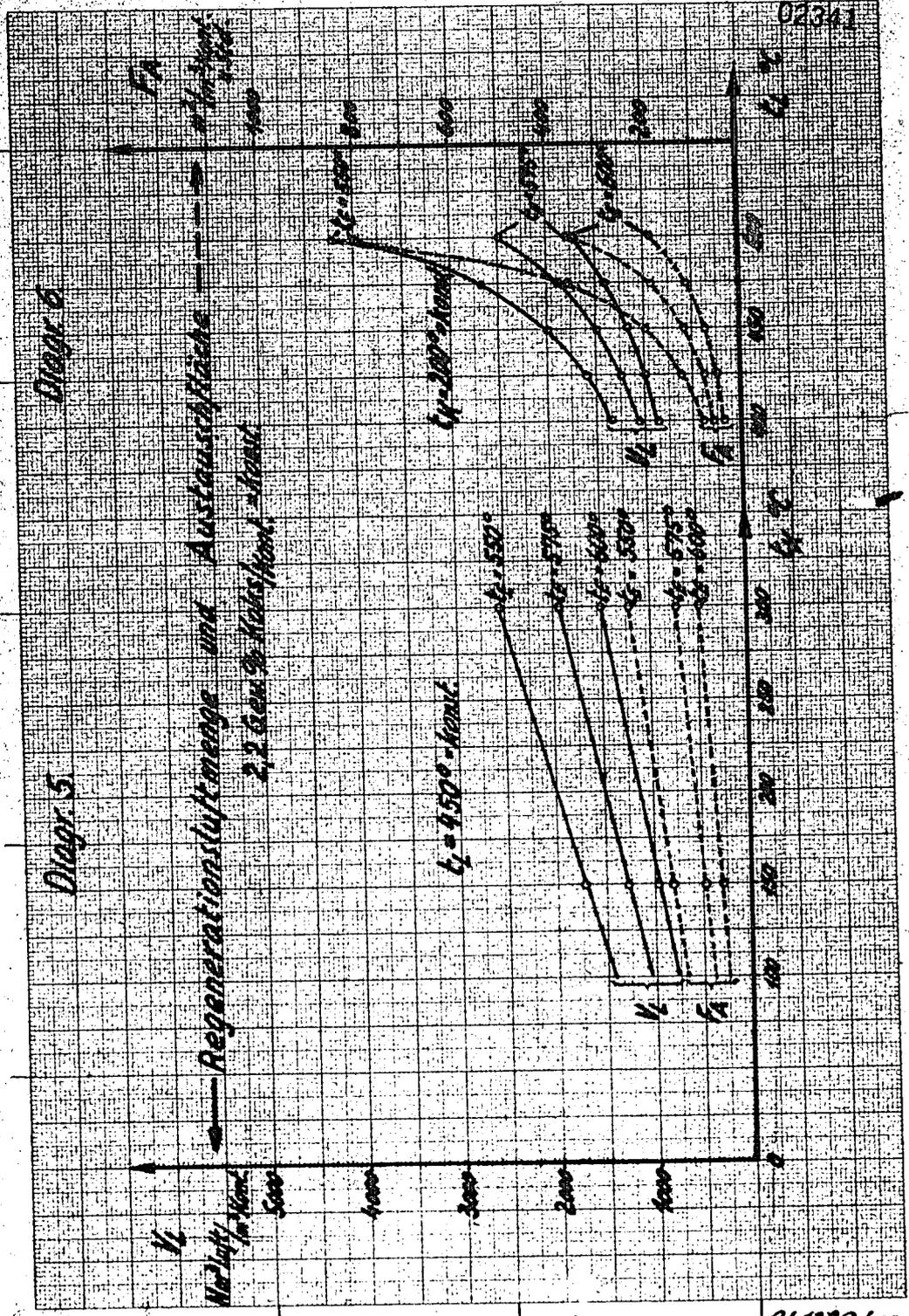
21

02340
Diagr. 4



0143 20 1

POOR COPY 21



POOR
 COPY

21

02342
Diagr. 7

V_L
Nom. Luft /
1m³ Kontakt.

4000

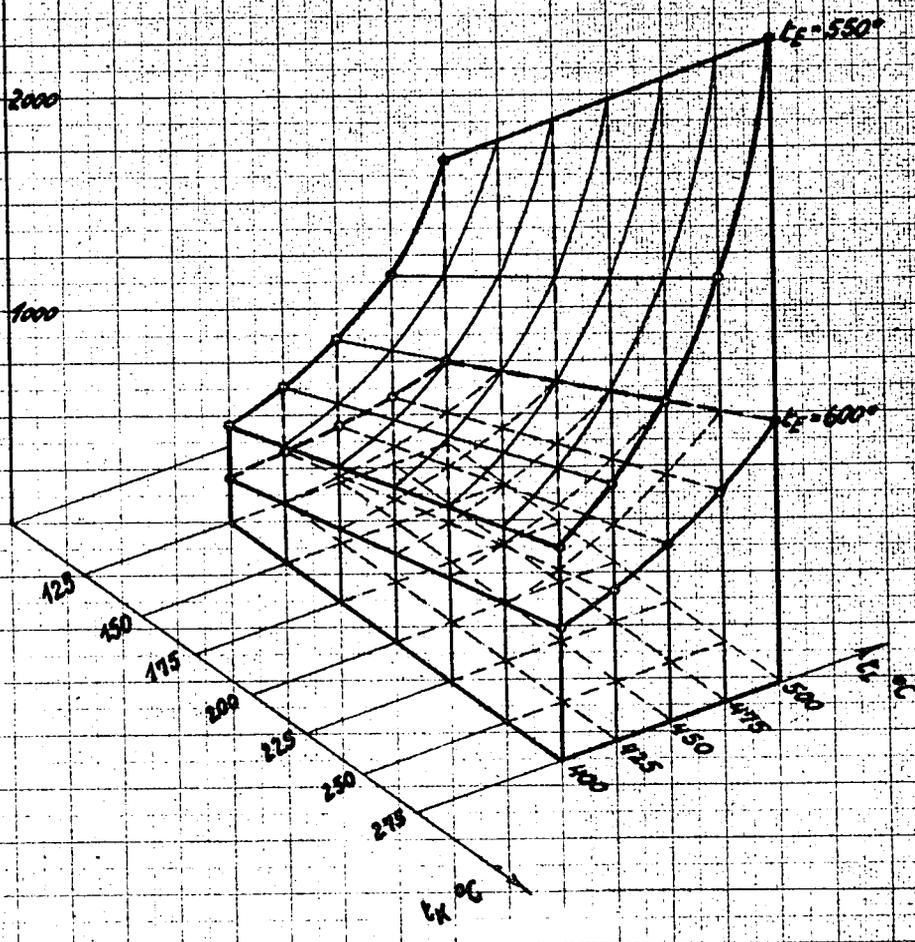
Regenerationsluftmengen

1,7 Gew. % Wakt. Kontakt - konst.

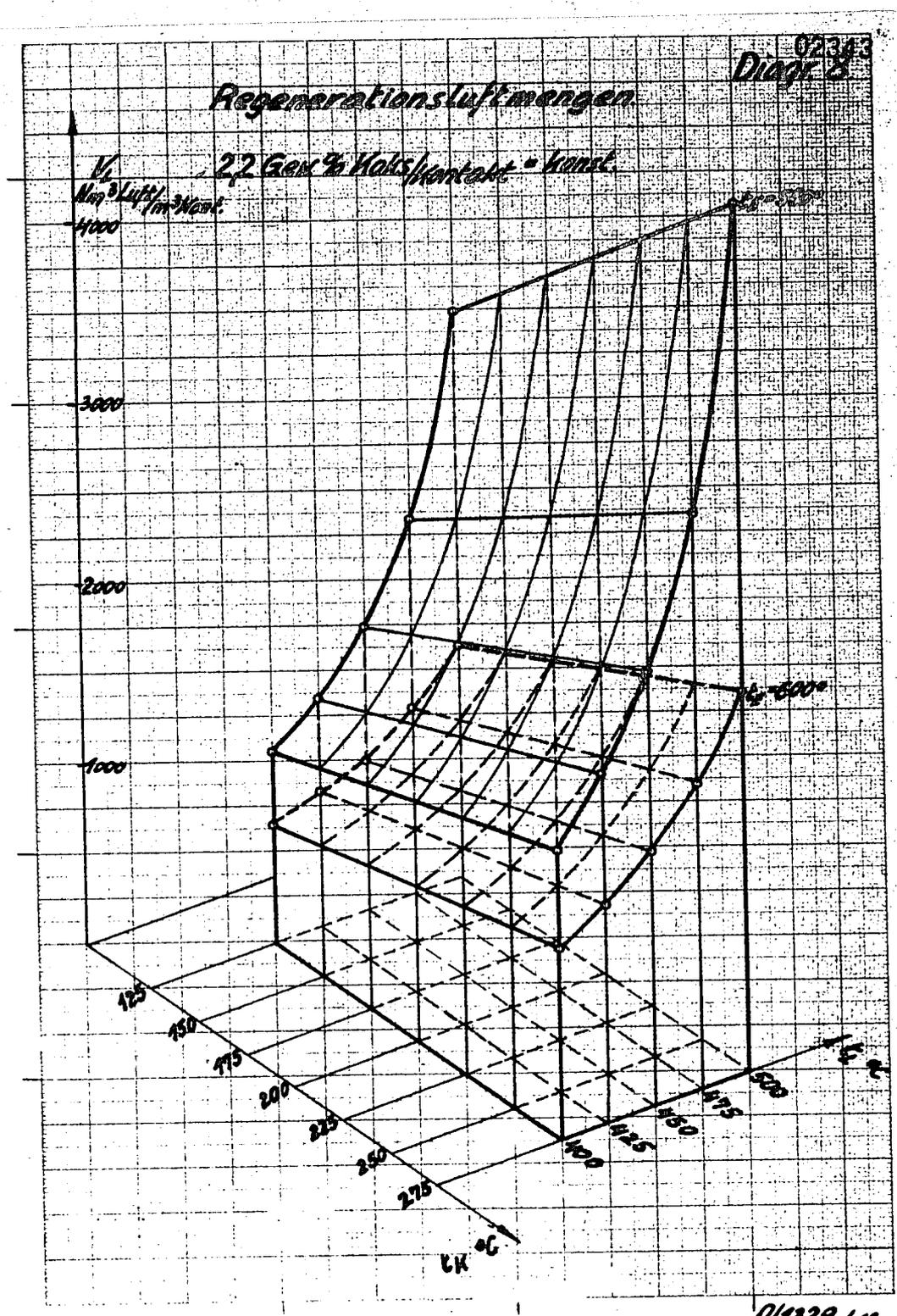
3000

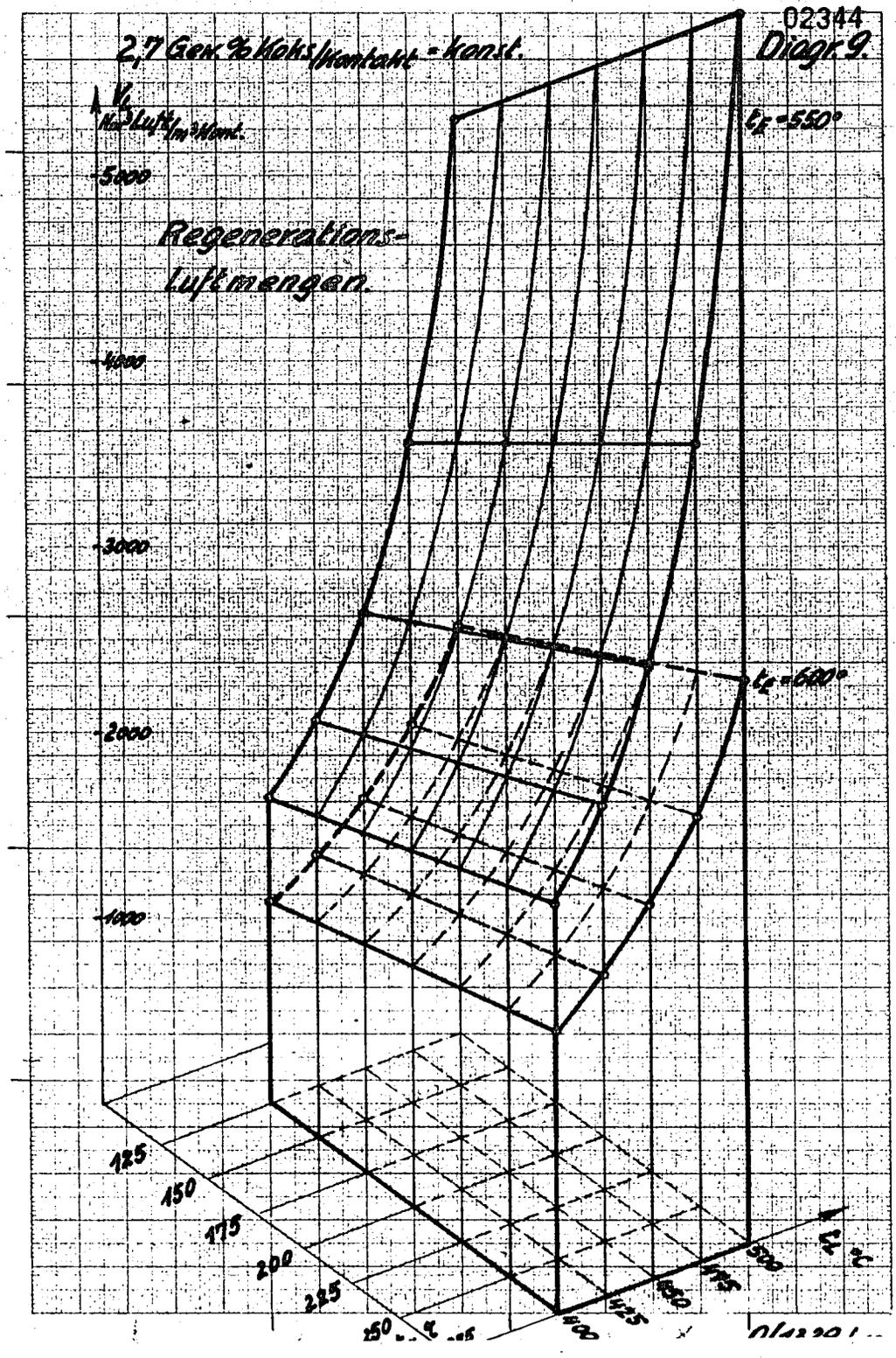
2000

1000

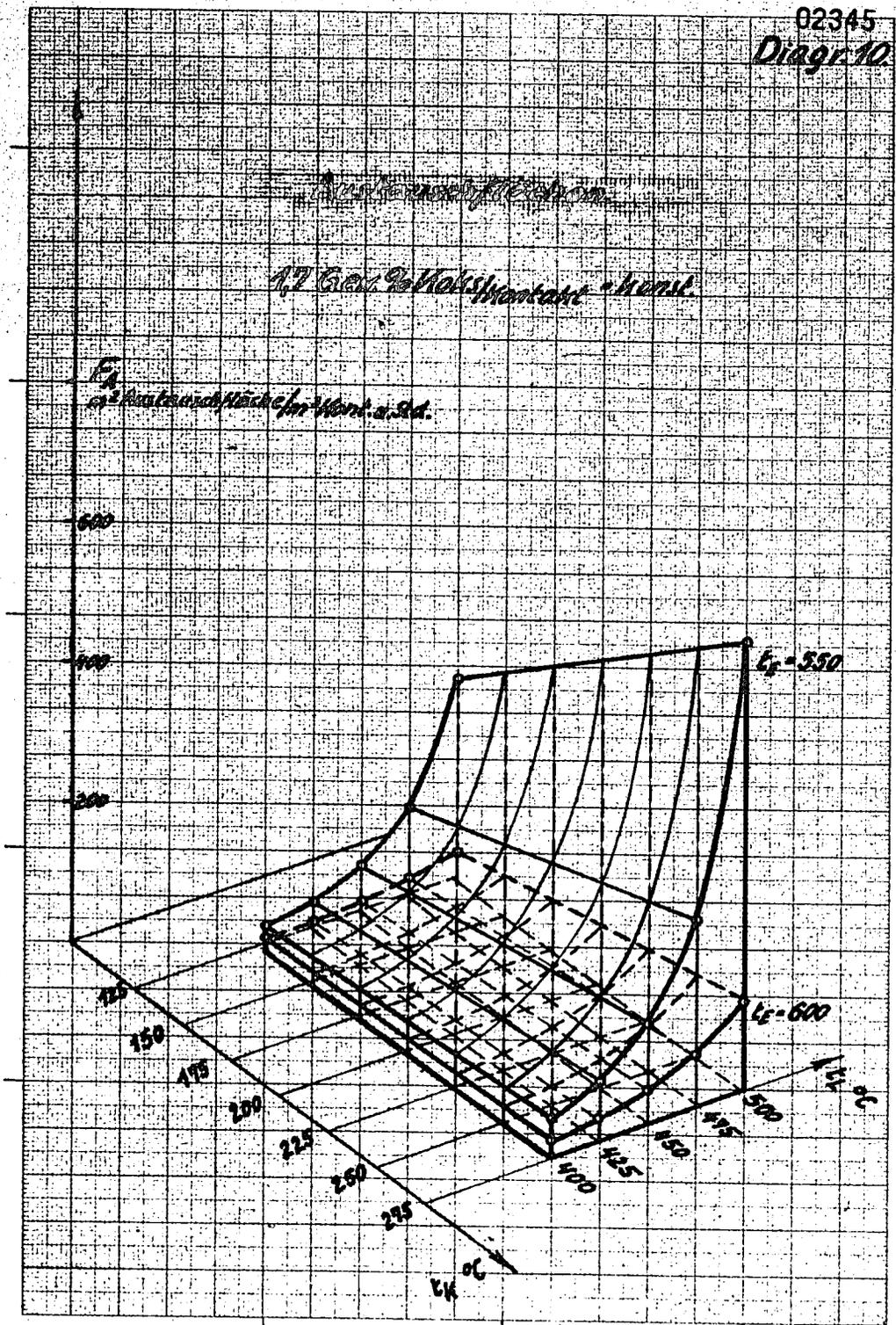


0/4320.1m





02345
Diagr. 10



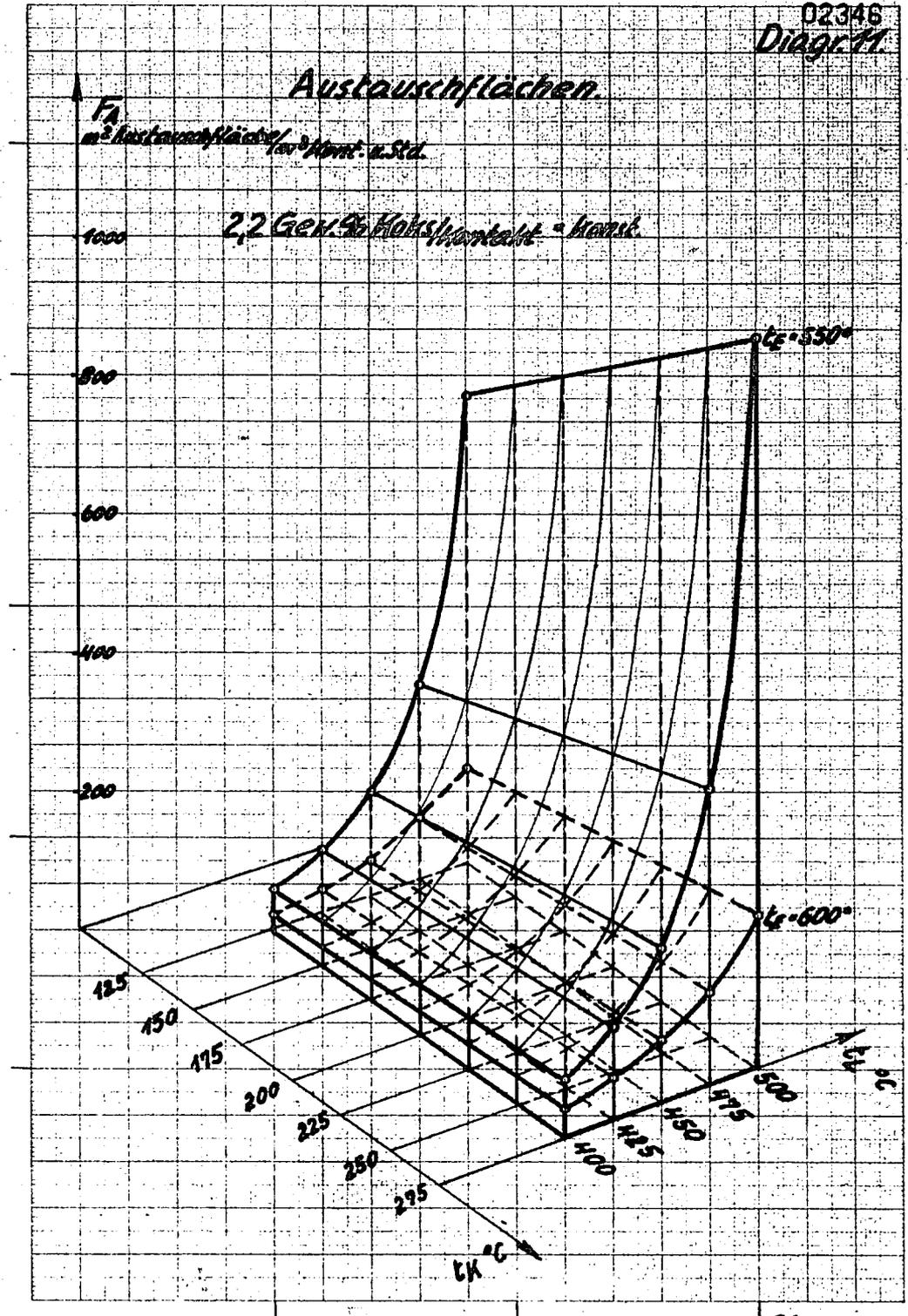
01220 1-

02346
Diagram

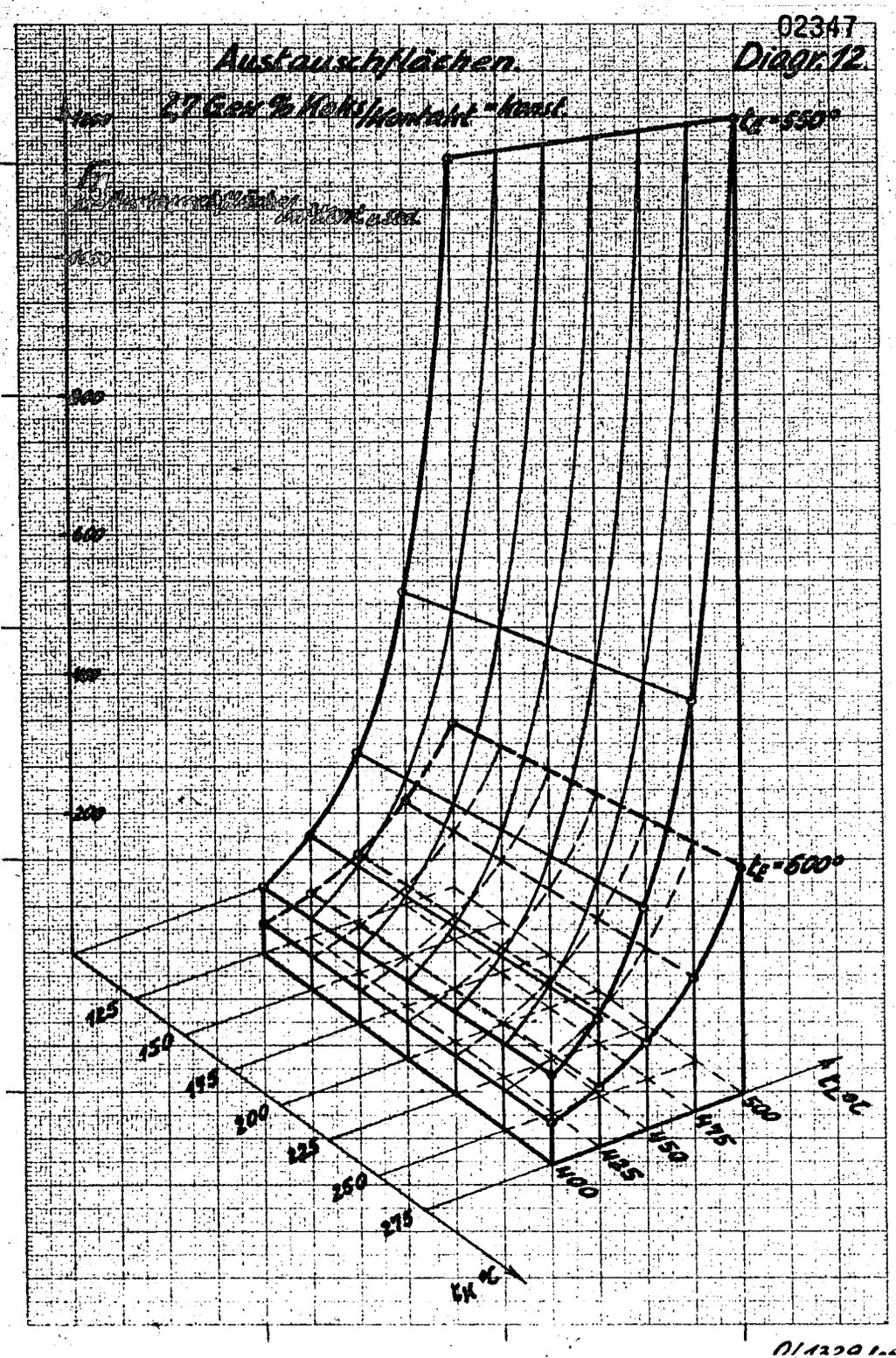
Austauschflächen

F_A
m² Austauschfläche / (m³ / h) u. Std.

2,2 Gew. % Holzwerkstoff - harth.



01329 124

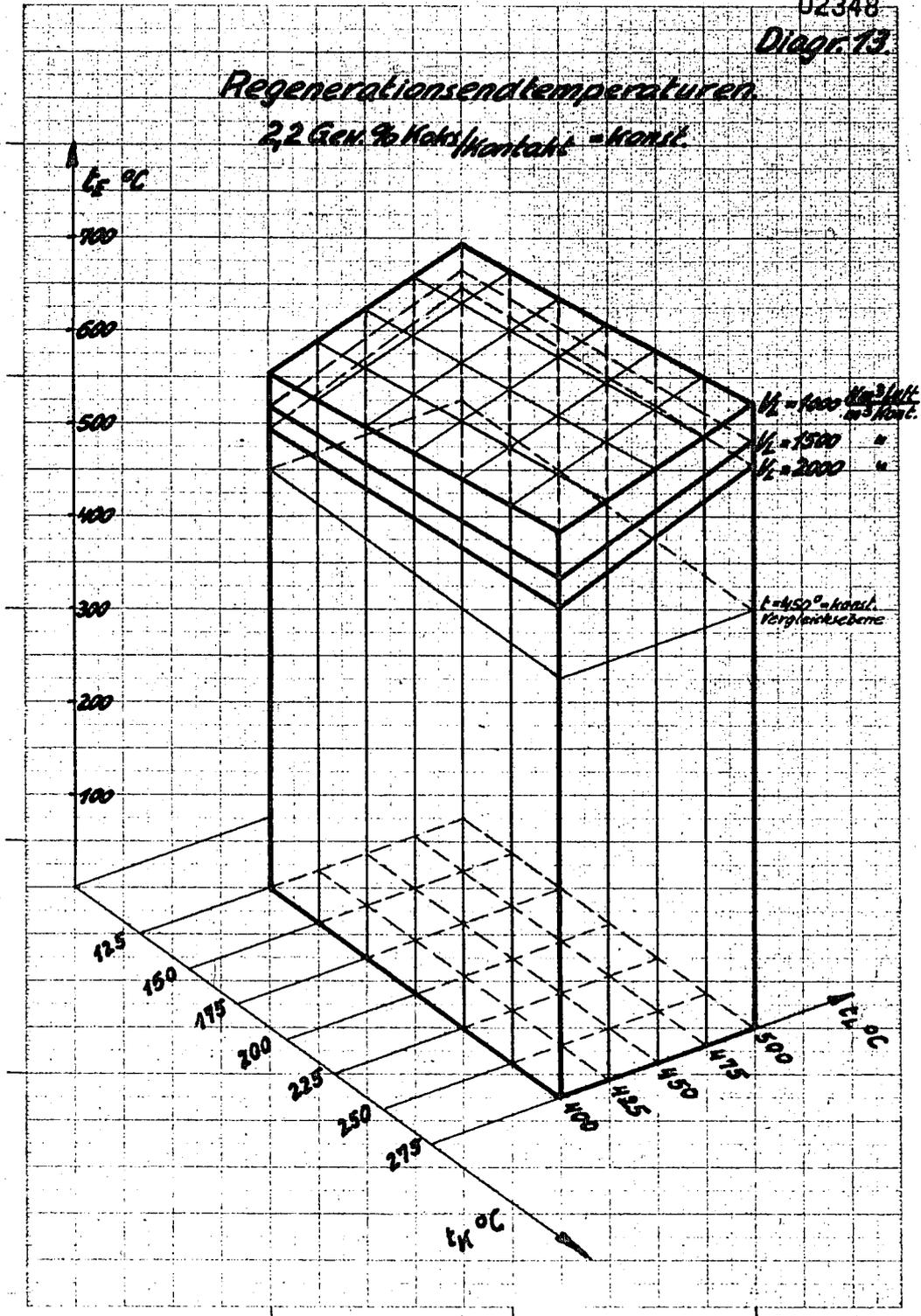


02348

Diagr. 13

Regenerationsendtemperaturen

2,2 Gew.-% Koks/Kontakt = konst.



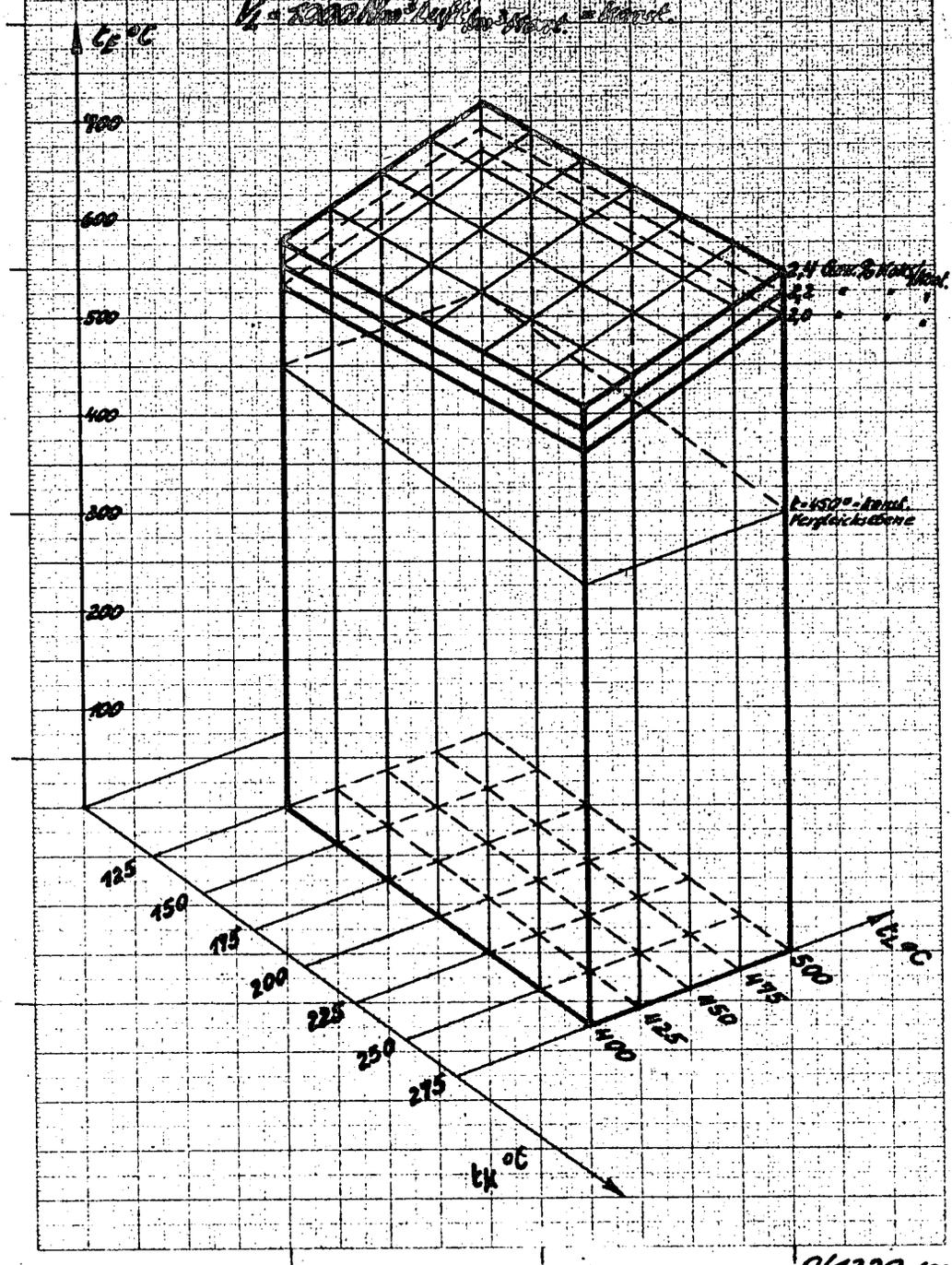
014220 100

02349

Diagr. 14

Regenerationsendtemperaturen

$V_1 = 2000 \text{ Nm}^3 \text{ Luft} / \text{h} = 556 \text{ l/min}$



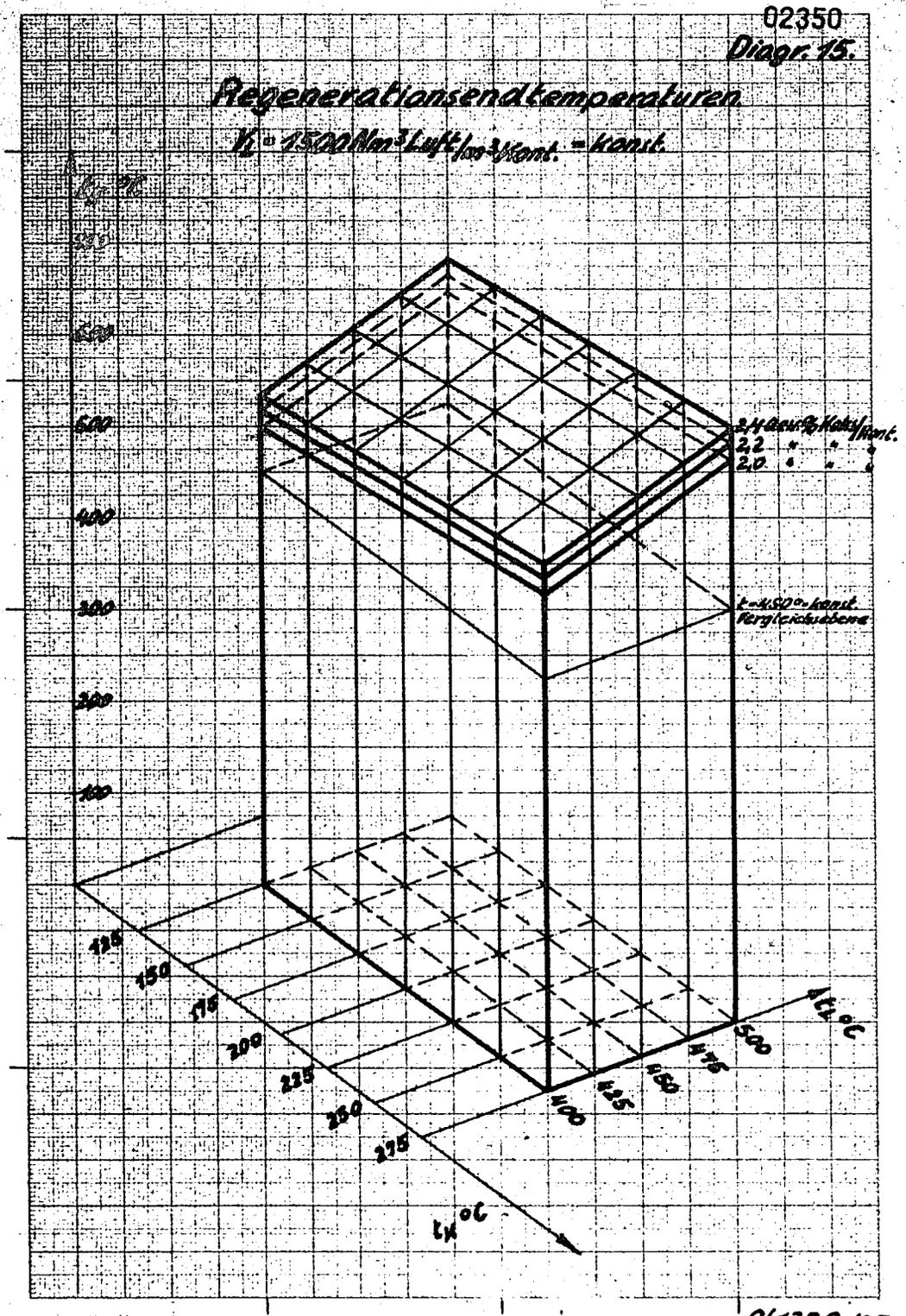
0/1329 121

02350

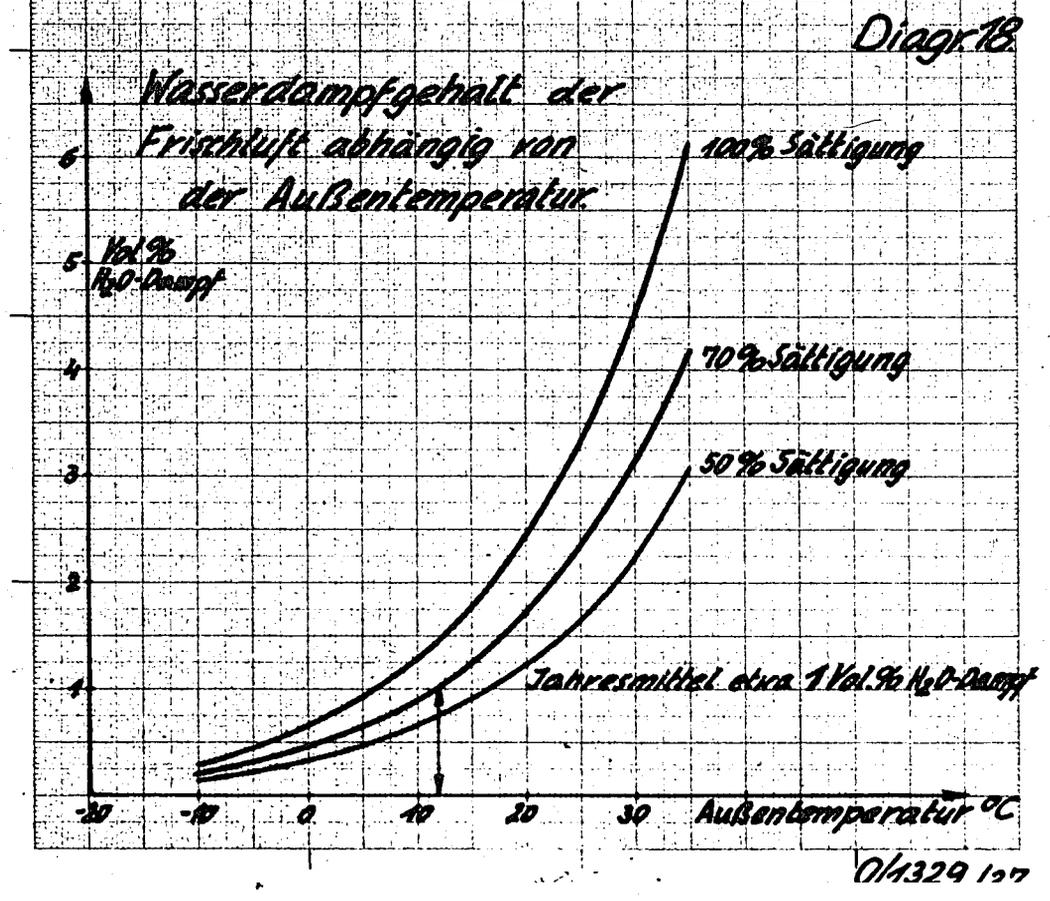
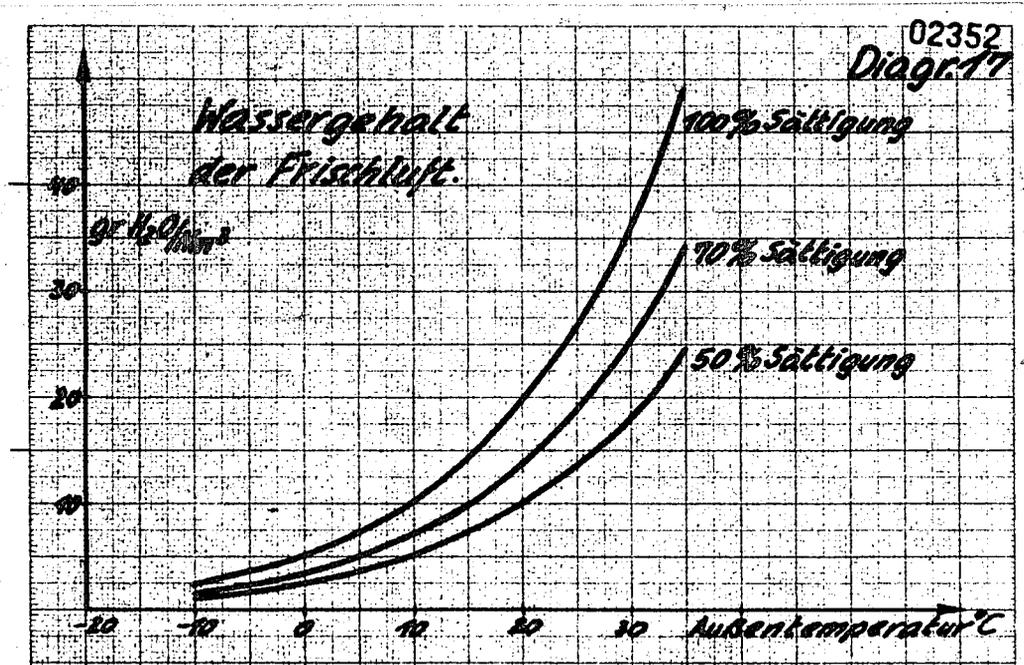
Diagr. 15.

Regenerationsendtemperaturen

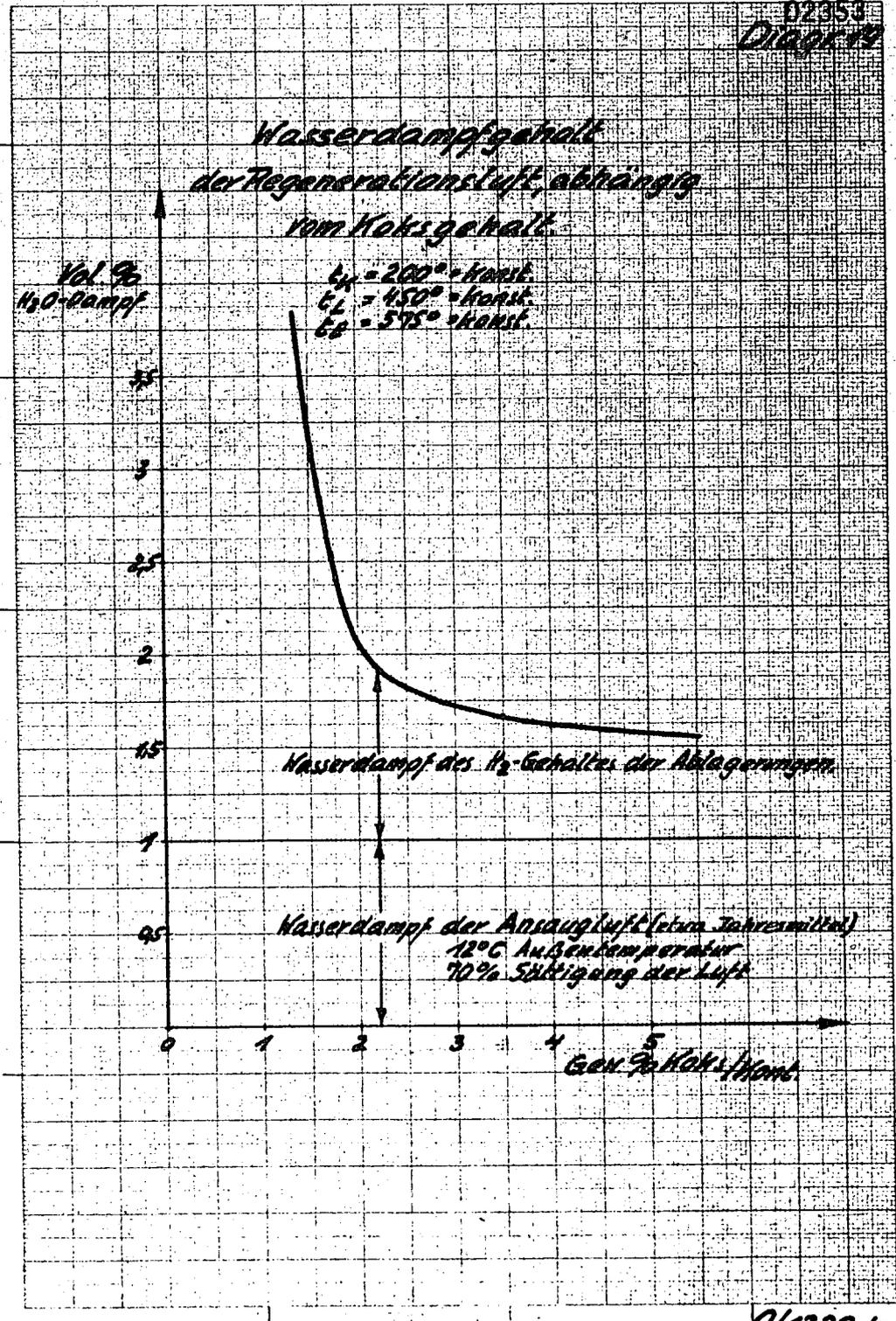
$V_0 = 1500 \text{ Nm}^3 \text{ Luft} / 100 \text{ kg} \text{ Kant.} = \text{konst.}$



011329 125



D2353
Diagramm



0/1220 1.2

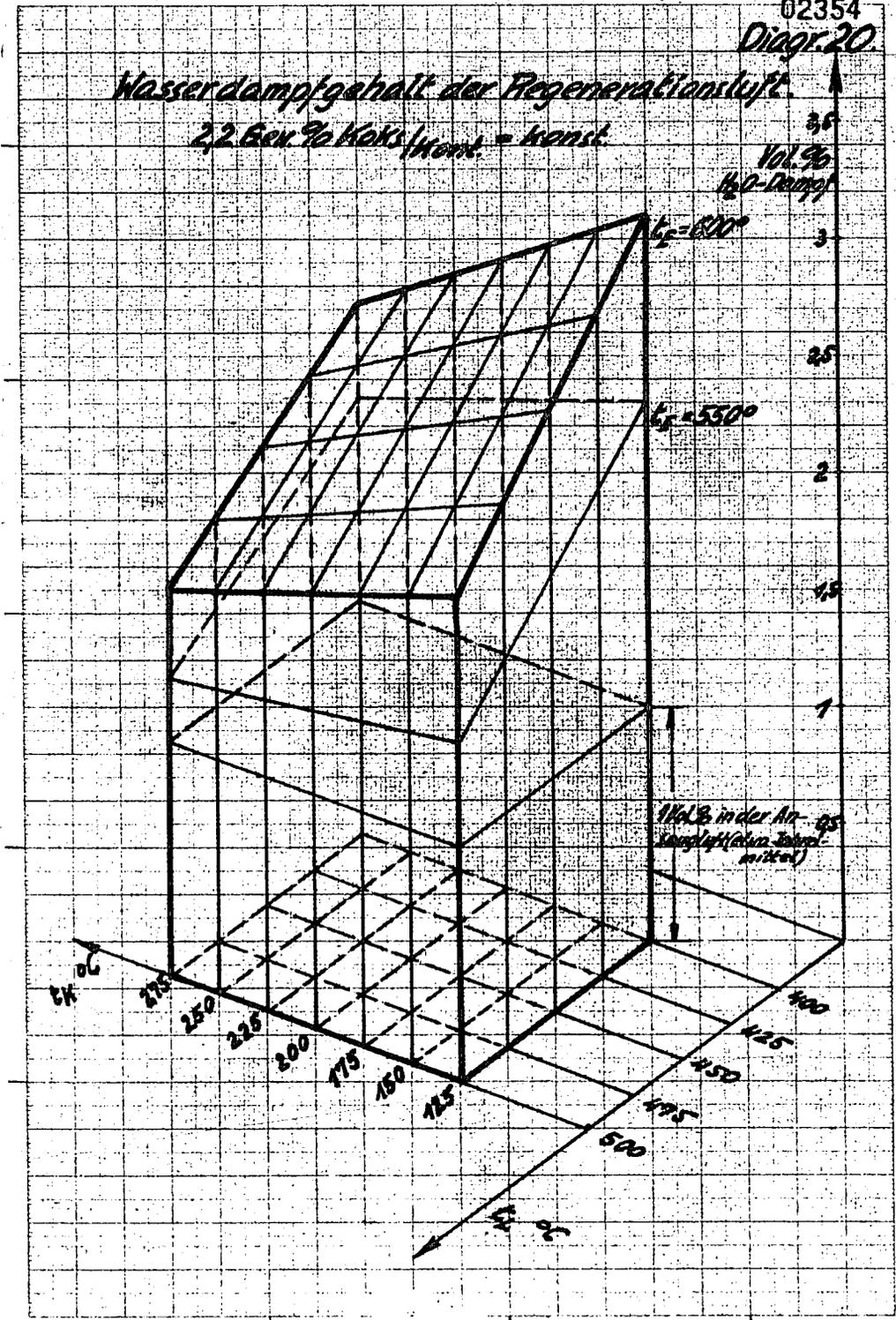
02354

Diagr. 20

Wasserdampfgehalt der Regenerationsluft

2,2 Gew % H₂O / Gewt. = konst.

Vol. %
H₂O-Dampf



014329/12a

02355

Verteiler:

Herrn Dir. Dr. Bütefisch
Dir. Dr. Sauer
Dir. Dr. v. Staden
Dir. Dr. Strombeck
Dir. Dr. Herold
Obering. Wolfram
Obering. Keinke
Dr. Kaufmann
O. I. Dr. Saekmann
Dr. Wirth
Dr. Eibel

D. I. Nutter, Uhde-Büro
4x Büro Versuchslaboratorium No 219
5x Büro Doersenbach No 22

POOR
COPY

21

Dr. Otto

Leuna-Werke, den 27.

Akten Nr. 26

Katalytisches Cracken

02356

Katalytisches Cracken, nach dem Stand vom Juni 1942. (22)

Untersuchungen über die Kontaktregeneration im Schleusofen und Festbettöfen.

Die folgenden Untersuchungen wurden vor dem Anfahren der ersten größeren halbttechnischen Versuchsanlage nach dem Festbettverfahren in Nr. 56 angestellt. Der Schleusofen mit 20 Liter Crackraum in Nr. 499 hat bisher eine Betriebszeit von 4-5 Monaten hinter sich und läuft störungsfrei.

Bemerkungen zu den Kurvenblättern:

Diagramm O/1230/2 zeigt für die verschiedenen Kontaktbelastungen bei einer auf maximalen Fliegerbenzinumsatz durch Versuche ermittelten Fahrweise den entstandenen Koks, sowie die den entsprechenden Kontaktbelastungen zugehörige Einspritzdauer oder Crackzeit. Alle folgenden Untersuchungen erstrecken sich auf die Crackzeiten von 20 Minuten, 1 Std., 2 Std. und 3 Std. sowie auf die entsprechenden Kontaktbelastungen von 1, 0,6, 0,5 und 0,4 m³ Öl/h und m³ Kontakt. Mit fallender Belastung und mit zunehmender Crackzeit wird der auf die Einspritzmenge bezogene abgeschiedene Koks kleiner, auf das Kontaktgewicht bezogen, nimmt er jedoch stark zu.

Für die Berechnungen zum Schleusofen (O/1230/3) sind die im Festbettöfen gewonnenen Kokswerte analog übernommen worden. Anstelle der kürzeren Crackzeiten wird die durchzuschleudende Kontaktmenge entsprechend erhöht, für längere Crackzeiten verringert. Für die Errechnung des umgesetzten Fliegerbenzins wurden nach Rücksprache mit Herrn Dr. Hartmann nur 28 GW% Umsatz angenommen. Bei der Berechnung der Koks menge hingegen wurden die gleichen Werte des Festbettöfens angesetzt. Sie werden aber infolge der etwas geringeren Spaltung auch entsprechend niedriger zu erwarten sein, sodaß der Vergleich für den Schleusofen eher noch günstiger ausfallen wird.

Im Diagramm O/1230/4 wird zunächst ohne Rücksicht auf Wirtschaftlichkeit die für die laufende Betriebsstunde zu erzeugende Fliegerbenzinmenge

1. in Abhängigkeit von der Belastung und
2. in Abhängigkeit von der pro h beim Regenerieren über den Kontakt zu fahrenden Wälzgasmenge dargestellt.

Um die Wärmemenge, die beim Abbrennen des Kokses frei wird so abzuführen, daß eine Erhitzung des Kontaktes über 550° C nicht möglich ist bei entsprechend sorgfältiger O₂-Dosierung, wird eine ganz bestimmte Wälzgasmenge benötigt. Je größer nun diese Menge in der Zeiteinheit wird, umso kürzer wird die unproduktive Regenerationszeit und umso höher wird die erzeugte Benzinhmenge pro Kontaktvolumen und Gesamtzeit. Die Gesamtzeit setzt sich aus der Crackzeit, der Regenerationszeit und der in allen Fällen mit 9 Minuten angenommenen Umschalt- und Spülzeit zusammen. Die obere praktische Grenze der hier dargestellten Benzinerzeugung ist aus der Wirtschaftlichkeit der Gesamtanlage zu ermitteln, sie wird auf ca. 40 kg/h und m³ Kontaktraum geschätzt.

POOR
COPY

22

Bei kleinerer Belastung und längerer Krackperiode ist die Benzinerzeugung größer, infolge der kleineren Koks menge (auf Einspritzung bezogen), die abzubrennen ist, und der dadurch sich ergebenden relativ kürzeren Regenerationszeiten.

Diagramm 0/1230/5 zeigt für den Festbettofen für verschiedene Belastungen das Verhältnis der unproduktiven Zeit zur produktiven Zeit. Das wirtschaftliche Optimum wird wahrscheinlich bei 1,5 : 1 liegen (für Belastung 0,4 bei einer Krackperiodenlänge von 3 Std.).

Diagramm 0/1230/6 zeigt die wesentlich höhere Leistung des Schleusofens, gegenüber dem Festbettofen sowie das verschiedene Verhalten beider Verfahren bei steigender Belastung. Infolge des kontinuierlichen Betriebs beim Schleusofen ist die im gleichen Krackraum produzierte Benzinnmenge zwei- bis sechsfach je nach Belastung und durchgeschleuster Kontaktmenge gemäß Blatt 0/1230/3.

Diagramm 0/1230/7 zeigt die größere Wirtschaftlichkeit des Schleusofens gegenüber dem Festbettofen bei der Regeneration.

Da es beim Schleusofen möglich ist

1. mit reiner Luft zu regenerieren und
2. die Regeneration in einem nur für diesen Zweck konstruierten Teil vorzusehen, wird die Regenerationsluftmenge noch um ca. 20-30 % kleiner werden, als hier im Diagramm angegeben ist. Es ist hier bei der Berechnung der Luftmenge noch nicht die Verminderung der letzteren durch indirekte Wärmeabführung mit eingerechnet worden, wenn die Regeneration in von außen gekühlten Rohren durchgeführt wird, wie dies im Schema des Schleusofens bereits gezeichnet ist.

Die fühlbare Wärme des Kontaktes, um diesen von Regenerations-temperatur (550°C) auf Kracktemperatur (420°C) abzukühlen, ist mit in Abzug gebracht worden. Diese Abkühlung wird indirekt mit größerer Temperaturdifferenz vorgenommen. Diese Wärme kann z.B. zur Dampferzeugung herangezogen werden.

Schalbild des Schleusofens:

Der Krackraum ist unter dem Regenerationsraum angeordnet, beide Hauptteile sind durch eine Schleuse getrennt. Der Regenerationsraum setzt sich aus der Kontaktaufheizzone, der eigentlichen Verbrennungszone und der Kontaktkühlzone zusammen. In der letzteren wird der Kontakt von 550°C auf 420°C (Kracktemperatur) heruntergekühlt und in den Rohren, also kontaktseitig gleichzeitig mit Inertgas die Luft herausgespült. Unmittelbar unter der Schleuse befindet sich der Krackraum, Kontakt und Öldämpfe werden im Gegenstrom gefahren. Unterhalb des Krackraumes ist die zweite Kühlzone angeordnet, in welcher der Kontakt von 420°C auf $80 - 200^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wird. Kontaktseitig, d.h. in den Rohren, werden die Öldämpfe zugleich in dieser Zone im Gegenstrom mit Inertgas herausgespült. Von der unteren Schleuse wird der Kontakt kontinuierlich, z.B. mit Hilfe eines Becherwerkes wieder nach dem Regenerationsteil gefördert.

POOR
COPY

22

Schaltbild des Festbettofens:

Von der gesamten Anlage, die aus 6-8 Öfen besteht, ist hier nur ein Ofen gezeichnet. Von den 6-8 Öfen krackt zu einer bestimmten Zeit nur ein Teil, während der andere Teil sich in Regeneration befindet. Der Kontaktofen ist mit 2 Schichten hier gezeichnet. Das verdampfte Öl wird drucklos, durch beide Kontaktschichten hintereinander gefahren. Nach der Crackperiode wird mit Trockengas, welches auch auf Cracktemperatur aufgeheizt wird, der im Kontaktofen verbliebene Öldampf ausgespült. Das Trockengas wird im Kreislauf gefahren, dabei abgekühlt und hinterher im Ölabscheider das Öl abgezogen. Anschließend wird mit Inertgas, welches parallel durch die Kontaktschichten geblasen wird, das im Ofen verbliebene Trockengas über Dach gespült. In der jetzt beginnenden Regenerationsperiode wird dem Inertgas Luft zugefahren und dann, wenn der Regenerationsdruck erreicht ist, eine der zugefahrenen Luftmenge gleiche Regenerationsabgasmenge entspannt. Das Regenerationsgas wird im Kreislauf gefahren und muß laufen² abgekühlt werden, um das Wasser, welches beim Abbrennen des Kokes entsteht, abscheiden zu können, da der Kontakt gegen Wasserdampf empfindlich ist. Nach Beendigung der Regeneration wird das jetzt 12 - 18 % O₂ enthaltende Regenerationsgas wieder mit Inertgas über Dach geblasen, sodaß anschließend das Cracken wieder beginnen kann.

Vorteile des kontinuierlichen Schleusverfahrens gegenüber dem diskontinuierlichen Festbettverfahren.

1. Anlagekosten sind infolge der zwei- bis sechsfachen Benzinerzeugung bei gleichem Crackraum wesentlich geringer.
2. Wegfall der gesamten Schaltautomatik und der Nachteile infolge der miteinander gekuppelten Fahrweise der einzelnen Öfen oder Ofengruppen.
3. Wegfall aller heißen und teureren Absperrorgane.
4. Größte Vereinfachung der Kontaktregeneration durch Verwendung von reiner Luft. Ein "Durchgehen" des Ofens (Kontaktüberhitzung infolge zu starker Sauerstoffdosierung durch Unachtsamkeit der Bedienung) ist nicht mehr möglich.
5. Verminderung des Verbrauches an elektrischer Energie infolge wesentlich kleinerer Regenerationsgasmengen (nur ca. 20 bis 30 % gegenüber dem Festbettöfen!)
6. Der Wasserdampfgehalt der Regenerationsluft beim Schleusen beträgt 1,5 - 2,0 gegenüber 14 Vol.% beim Festbettöfen ohne Wasserabscheidung. Die Wasserabscheidung beim Festbettverfahren bringt eine erhebliche Verteuerung durch die großen zusätzlichen Wärmeaustauschflächen, die dann erforderlich sind.
7. Weitgehende Ersparnis an Legierungsmetallen durch Verkleinerung der Anlage und Wegfall der heißen legierten Absperrorgane.
8. Verbilligung der meisten Apparate, da diese beim Schleusöfen fast durchweg drucklos sind.

Verteiler an die Herren:

Dir. Dr. Strombeck

Dir. Dr. Herold

Ol. Keinke

Ol. Dr. Sackmann

Dr. Kaufmann

Dr. Wels/Dr. Hartmann

DI. Otto

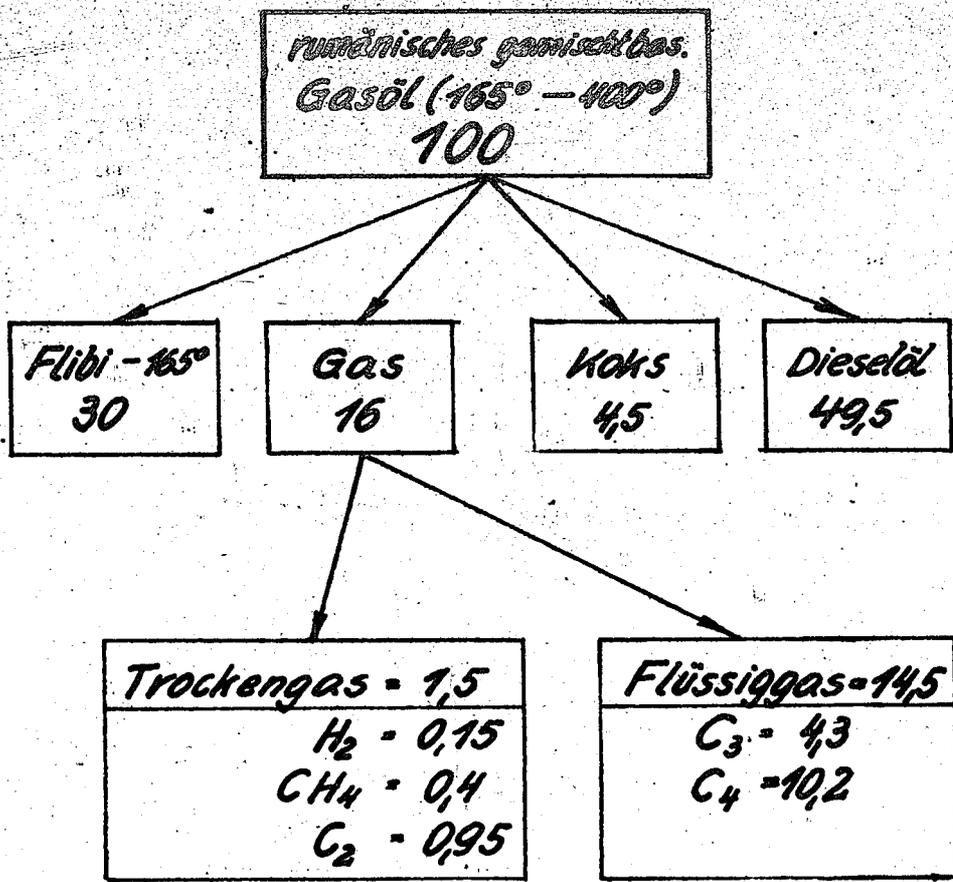
Akten Me 22

POOR
COPY

22

02359

Ausbeute beim KK in Gew. %



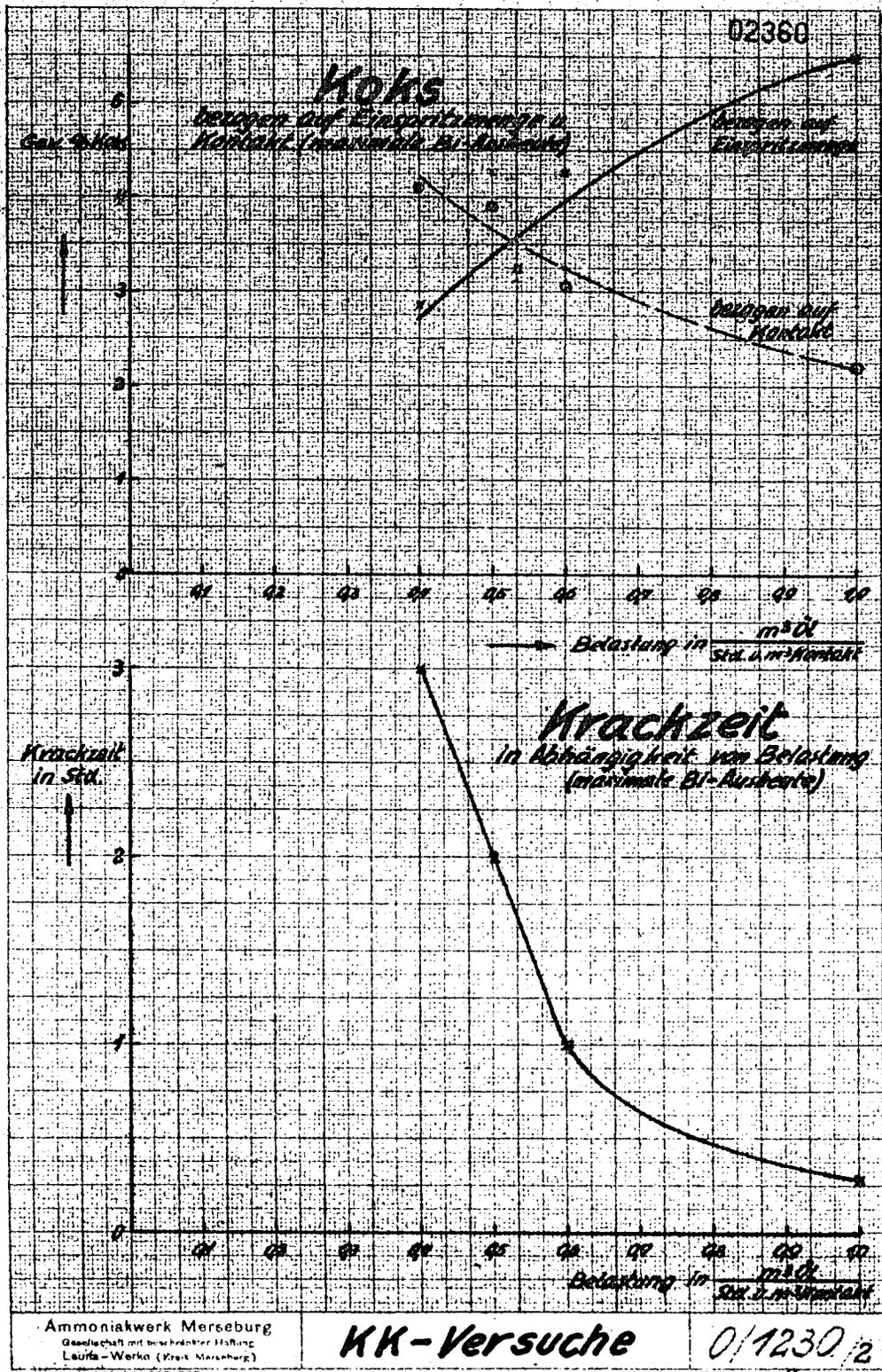
Ammoniakwerk Morsburg G. m. b. H.

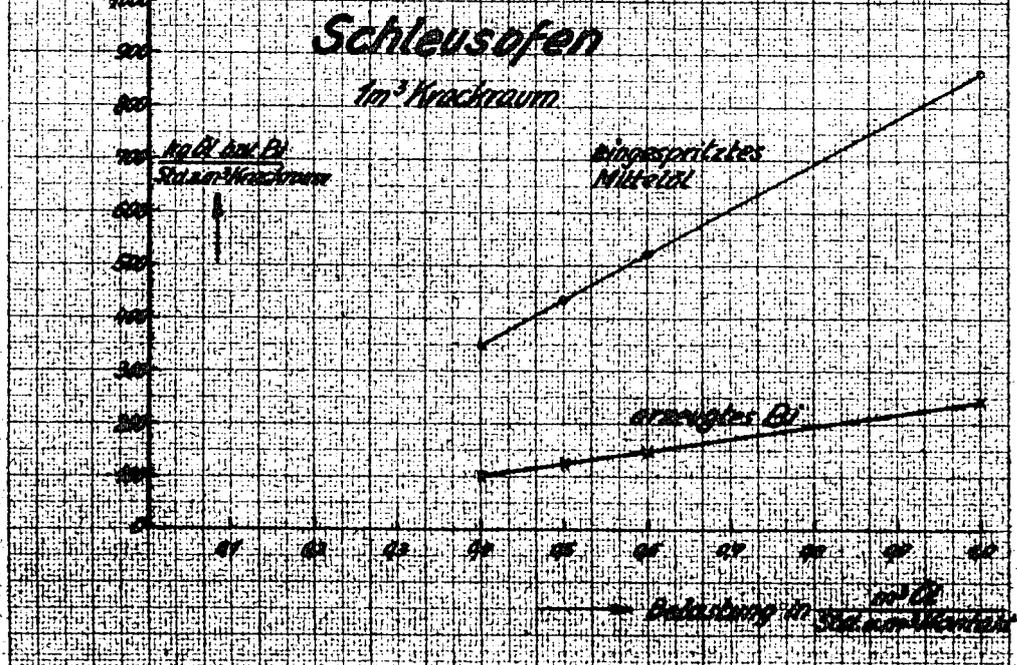
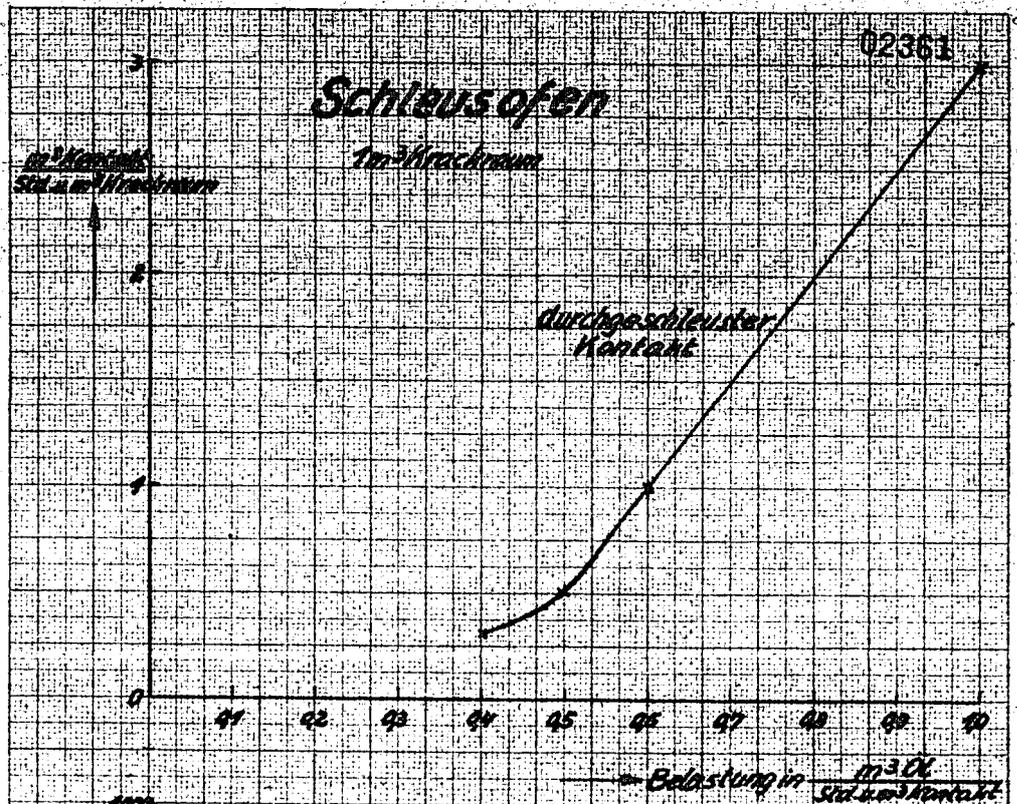
MA-Versuche

0,1230/1

023-Formul. A 4

023-Formul. A 4





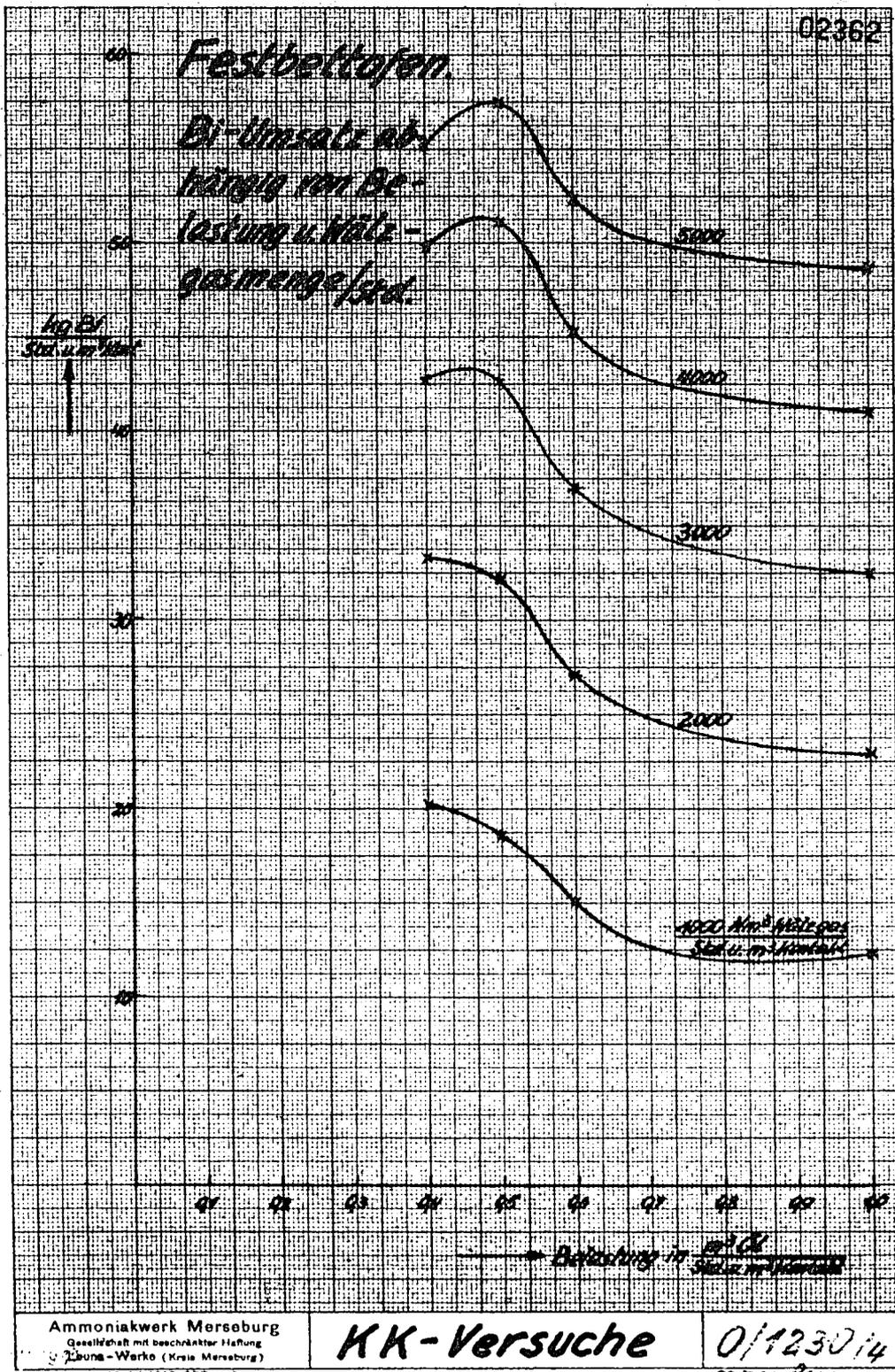
Ammoniakwerk Merseburg
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Leuna-Werke (Kern Merseburg)

KK-Versuche

0/1230/13
22.7.42. Sch. 2. H.

POOR
COPY

22



POOR
COPY

22

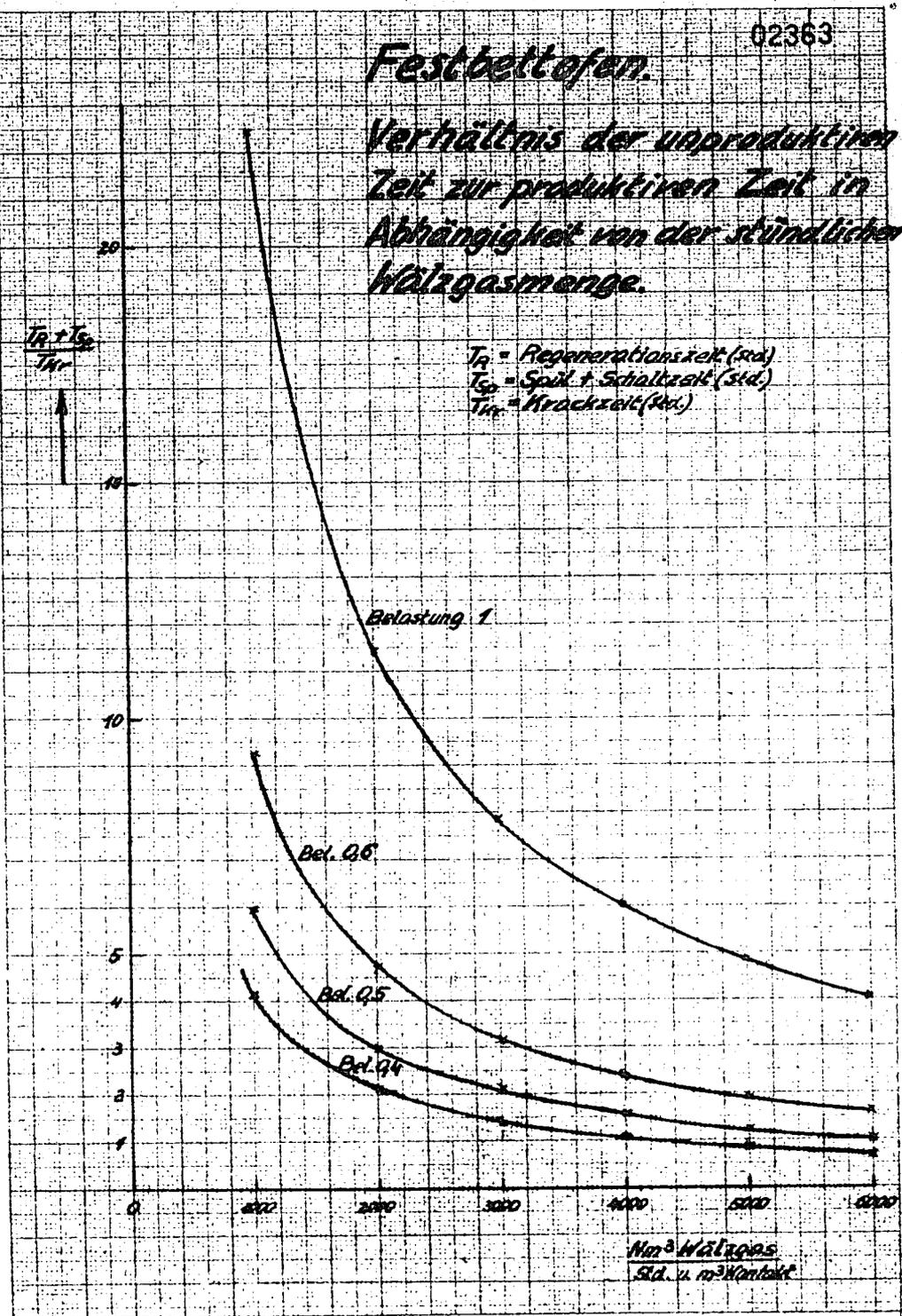
02363

Festbettöfen.

Verhältnis der unproduktiven Zeit zur produktiven Zeit in Abhängigkeit von der stündlichen Wälzgasmenge.

$\frac{T_r + T_{sp}}{T_{pr}}$

T_r = Regenerationszeit (Std.)
 T_{sp} = Spül + Schaltzeit (Std.)
 T_{pr} = Krackzeit (Std.)



Ammoniakwerk Merseburg
Leuna-Werke Merseburg

KK - Versuche

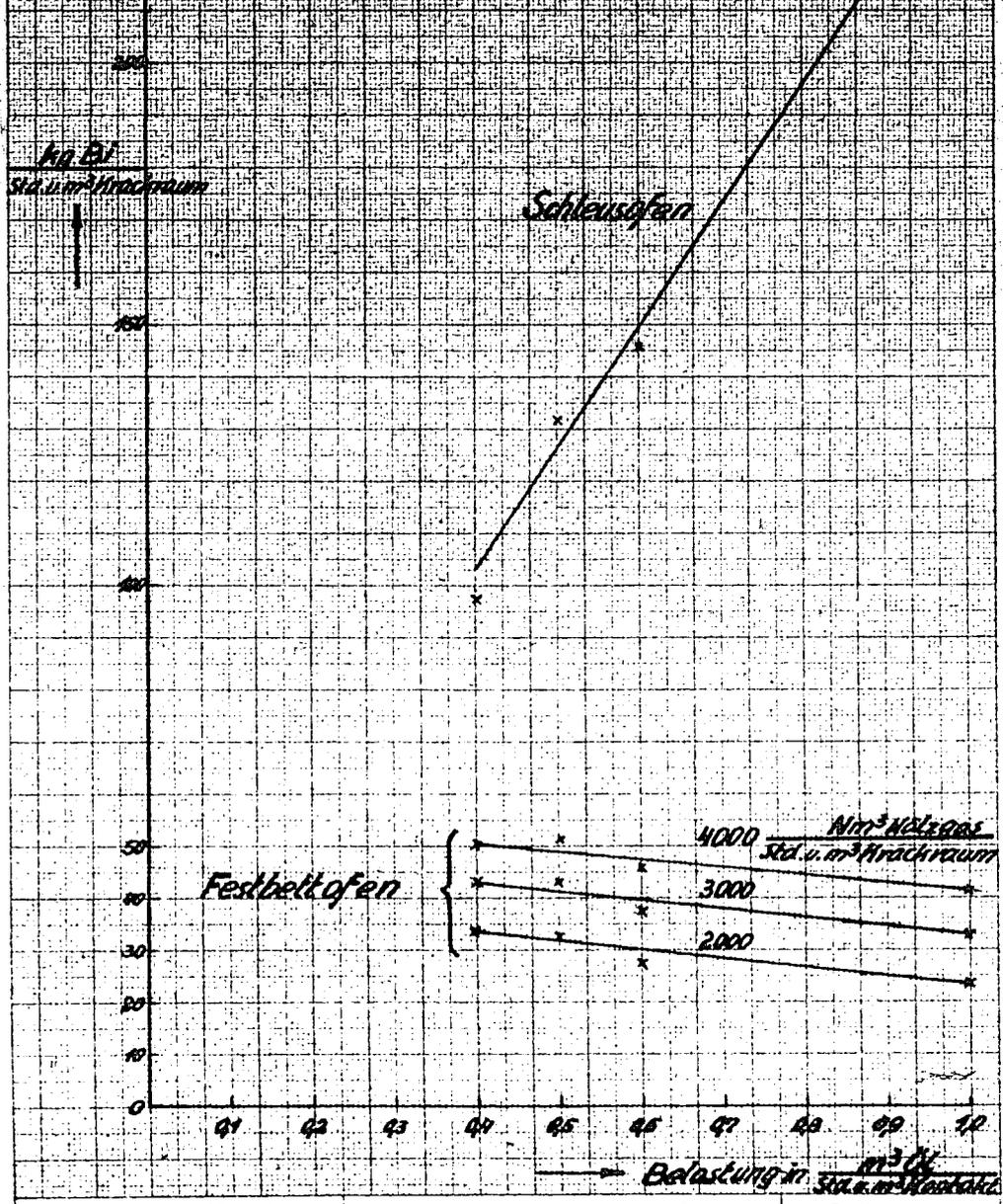
0/1230/5
22. IV. 1942

POOR COPY

22

02364

Erzeugtes Benzin pro m³ Krackraum beim Schleus- und Festbettlofen.



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

KK-Versuche

0/1230/6

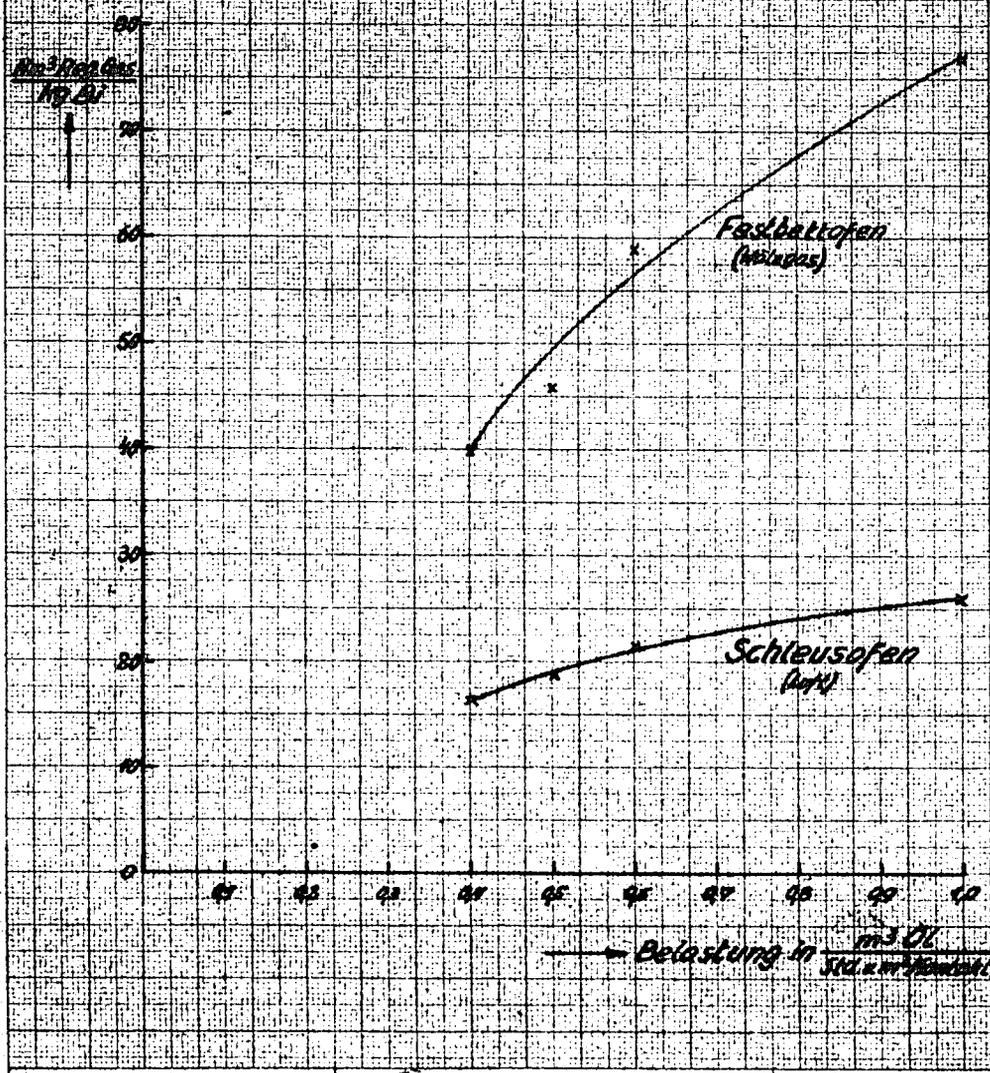
24.7.42. B. W. K.

POOR
COPY

22

02365

Regenerationsgas- bzw. Luft-
menge, die für 1 kg B₂ erforder-
lich ist.



Ammoniakwerk Merseburg
Grasfütterung mit beschrankter Hefung
Leuna-Werke (Klein Merseburg)

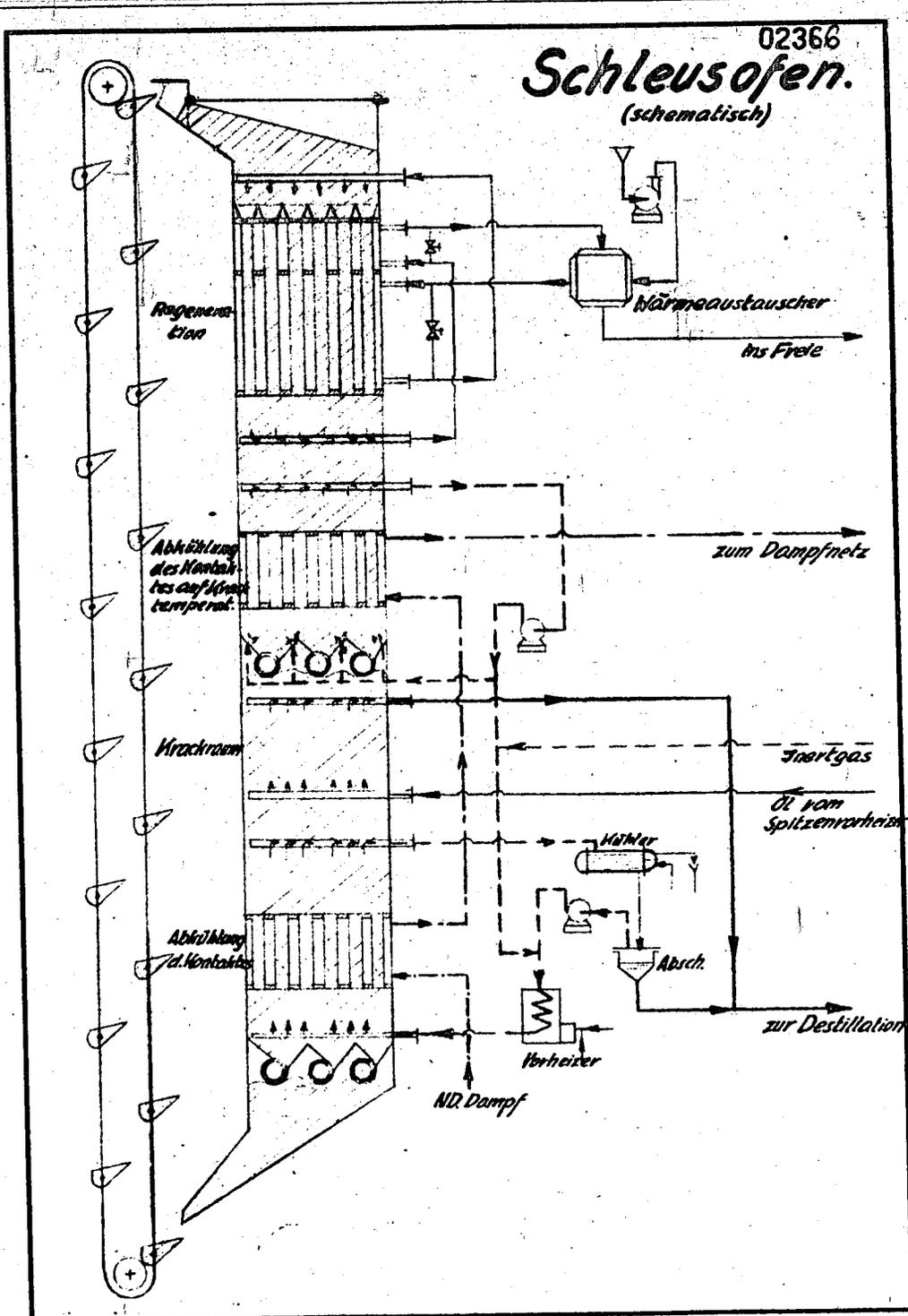
KK-Versuche

01/230/17

29.7.42, Thunke

POOR
COPY

22



02366
Schleusofen.
 (schematisch)

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. **KK-Versuche** 0/1230/8

DBF-Format A 4 26.742. Friedrich Schlegel 5000. 2. 40. Carl Schlichter & Sohn, Olpe

Betrieb:

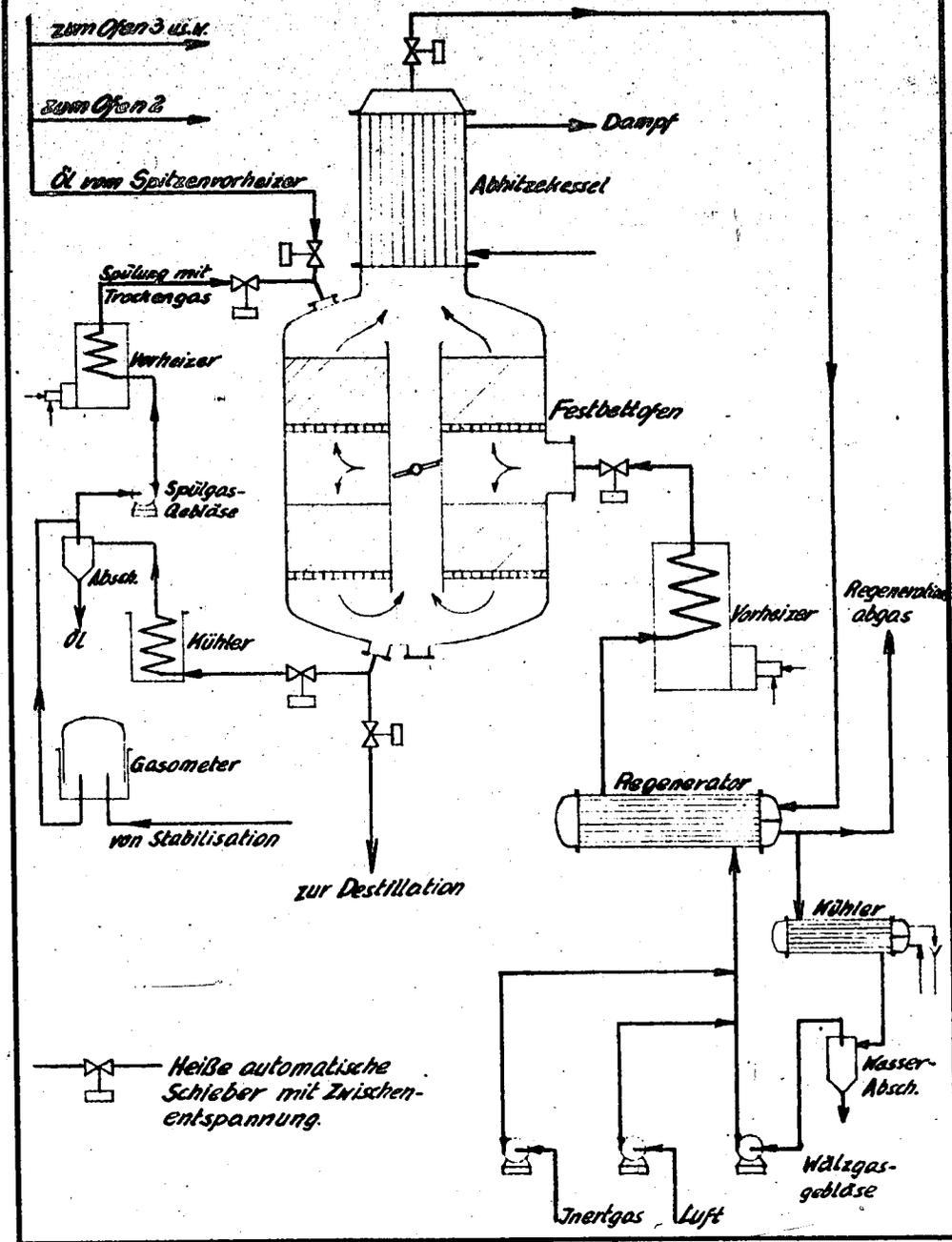
Me 701

POOR
 COPY

22

02367

Festbetteofen mit 2 Kontaktschichten. (schematisch)



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

KK-Versuche

0/1230/9

DIN-Formel A 9

25.2.42

5000, 9. 40. Carl Schelller & Schell, Dirm.

Betrieb:

Me 909

02368

23

Der Reichsminister der Luftfahrt
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe

Abteilung 21/A-2

R. G. F. I. S. V. G.
Leipziger Straße 7

Geheim!
1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 20 R. S. G. B.
2. Weitergabe nur schriftlich, bei Weitergabe nur als Einzelbogen!
3. Aufbewahrung unter Deckung des Empfängers unter gelockertem Dachblech

AUF 8. März 1944
Dr. Nr. / No. 138763

Technische Lieferbedingungen für Arabin.

In der Anlage übersenden wir Ihnen unseren Vorschlag für die für Arabin festzulegenden technischen Lieferbedingungen. Dieser entspricht ungefähr den Vorschlägen, die Sie uns vor einiger Zeit machten.

Herrn Ritter!
AMMONIUMWERK HERRINGEN
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Anlage *gez. Herold* *gez. Gieseler*
Herrn Dr. Dr. Gieseler
" Dr. Herold
" Dr. Fischer
" Dr. Krummholz/Dr. Holz

Betr.: 50001

POOR
COPY

23

Geheim!

1. Es ist ein Streifenkleber im Sinne des § 13 B.M.G. B.
2. Die Angabe nur anzufügen, bei welcher Sicherheit als Einstreifen!
3. (Information) unter Berücksichtigung des Einflusses unter politischen Gesichtspunkten

02369

Anlage
zu Nr. 38163

Technische Lieferbedingungen für Arabin

Dichte bei 20°	0,795 - 0,825
Jodsahl	max. 4
Korrosionstest b. +50°	negativ
Krist.-Punkt	nicht unter -60°
Dampfdruck	unter 0,5
Oktanahl	nicht unter 82
" mit 0,12 % Blei	" " 90
Aromatengehalt	60 - 70 Vol.-%
Siedebeginn	nicht unter 40°
10 Vol.-% bei	80 - 95°
30 " " "	105 - 120°
50 " " "	125 - 140°
90 " " "	155 - 165°
Sieheende	höchstens 175°
Verlust	" 2 %
Reaktion d. Rückst.	neutral

POOR
COPY

23

02370

Ammoniaklaboratorium (ppau)

2. August 1940. Dr. Lei/Fe.

Übersicht
.....

zur: s. Ni

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzinen, Mittelölen und Paraffinen.

Das im ~~Ammoniaklaboratorium~~ Labor.-Bericht Nr. 1615 (vom 13. Mai 1939, Dr. Leithe) beschriebene Verfahren zur Bestimmung der n-Paraffine in höhermolekularen Kohlenwasserstoffgemischen ($>C_{16}$) wurde durch geeignete Abänderungen auch der Analyse von Benzinen und Mittelölen angepaßt.

Hierzu wurden die Reaktionsbedingungen ermittelt, bei denen Antimonpentachlorid in CCl_4 -Lösung mit n-Paraffinen etwa von Hexan an noch nicht, mit Isoparaffinen und Naphthenen aber vollständig reagiert. Zur Bestimmung des Gehaltes an den nicht in Reaktion getretenen n-Paraffinen wird mit einem gemessenen Volumen Tetra gearbeitet und aus der Dichte der Tetralösung der n-Paraffingehalt auf rasche und einfache Weise ermittelt.

Auf diese Weise gelingt es, den Gehalt von Kohlenwasserstoffgemischen (von C_6 - etwa C_{30}) an n-Paraffinen in etwa 4 Stunden auch von ungeschulten Kräften mit einer Genauigkeit von etwa 4-7 % bei Benzinen und etwa 2-4% bei Mittelölen und Gatschen zu bestimmen.

Auch in Olefinen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Fettsäuren u. dgl. kann nach dem neuen Verfahren der Gehalt an verzweigten Kohlenstoffketten festgestellt werden, indem diese Verbindungen durch geeignete Reaktionen (Hydrierung, Raney-Nickel, Clemmensenreduktion usw.) zunächst in die ihnen zugrundeliegenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandelt werden.

Das Verfahren findet hier vielseitige Verwendung zur Untersuchung von Erdölfraktionen, Produkten der Kohlehydrierung, Reaktionsprodukten von Kohlenwasserstoffen, insbesondere aber für Produkte der Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, für Derivate wie Olefine, Alkohole, Aldehyde und Fettsäuren.

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzenen, Mittelölen und Paraffinen.

Während zur Bestimmung des Gehaltes zu Aromaten, Olefinen und Naphtenen in Kohlenwasserstoffgemischen eine große Anzahl analytischer Verfahren bekannt ist, von denen mehrere einigermaßen befriedigende Ergebnisse liefern, bot die Bestimmung der n-Paraffine neben Isoparaffinen bisher große Schwierigkeiten.

Ein in Oppau von Herrn Dr. v. Reibnitz (s. dessen Labor.-Ber. Nr. 1151 vom 21.2. 1931, sowie Nr. 1304 vom 15.3.33) entwickeltes Verfahren gestattet die genaue und zuverlässige Durchführung dieser Bestimmung in niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen etwa bis zum Nonan mit Hilfe von $P_2O_5-H_2SO_4$ Gemischen, ist aber ziemlich langwierig. Mit anderen Verfahren, z.B. mit verdünnter HNO_3 im Rohr nach Konowalow u.A. konnten befriedigende Ergebnisse nicht erzielt werden. Dagegen ließ die von Schaarschmidt¹⁾ in die Kohlenwasserstoffanalyse eingeführte Reaktion mit Antimonpentachlorid nach geeigneten Abänderungen die Möglichkeit einer raschen quantitativen Trennung erwarten, wenn auch die von Schaarschmidt selbst angegebene Ausführungsweise noch keine zuverlässigen und allgemein brauchbaren Resultate ergeben hatte.

Fußend auf der genannten Reaktion der Isoparaffine mit $SbCl_5$ wurde vor etwa einem Jahr ein Verfahren zur n-Paraffinbestimmung in hochsiedenden Produkten (Paraffingatschen, Ozokeriten usw.) angegeben²⁾, bei welchem durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (CCl_4 als Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration) die Einwirkung des $SbCl_5$ auf Isoparaffine und Naphtene erstmalig einigermaßen quantitativ geleitet werden konnte, ohne daß hierbei die n-Paraffine merklich angegriffen wurden. Es konnten demnach Bestimmungen des n-Paraffingehaltes in synthetischen Paraffinen, in Erdöl- und Braunkohlenparaffinen durchgeführt werden, die brauchbare und interessante Ergebnisse insbesondere hinsichtlich der Eignung der Paraffine für die Paraffinoxydation lieferten³⁾.

1) Schaarschmidt und Marder Angew. Chemie 1933, 151

2) ~~Angew. Chemie~~ Labor-Bericht Nr. 1615 vom 13. Mai 1939, Dr. Leithe

3) " " Nr. 1614 " 30. Januar 1939 "

-3-

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der weitere Ausbau des Verfahrens mit dem Ziele, auch in Benzin und Mittelöl die Bestimmung der n-Paraffine durchzuführen. Dieses Ziel konnte mit Hilfe einer Reihe von zusätzlichen Maßnahmen erreicht werden, sodaß nunmehr eine allgemein brauchbare, rasch und auch von ungeschulten Kräften durchführbare Analysenmethode mit befriedigender Genauigkeit vorliegt.

Die Verdünnung des SbCl_5 mit Tetra hatte sich als notwendige Voraussetzung für eine vollständige Entfernung der Isoparaffine und Naphthene erwiesen, ohne hierbei die n-Paraffine an der Reaktion teilnehmen zu lassen. Da die Trennung der mit SbCl_5 nicht in Reaktion getretenen n-Paraffine vom Tetrachlorkohlenstoff bei Benzin und den niedriger siedenden Gliedern des Mittelöles durch Destillation nicht möglich ist, wurde die indirekte Analyse auf Grund der Dichtebestimmung herangezogen, wobei Erfahrungen bei der Ausarbeitung der pyknometrischen Fettbestimmung¹⁾ verwertet werden konnten.

Im einzelnen hat sich auf Grund zahlreicher variierender Versuchsreihen zur Feststellung der günstigsten Bedingungen folgende Ausführungsform der Bestimmung ergeben: In ein 50 cm^3 -Rundkölbchen mit angeschliffenem Liebigkühler wird so viel Kohlenwasserstoff eingewogen, daß der erwartete Isoparaffin- und Naphthengehalt etwa $0,7 \text{ g}$ (bei Benzin)- 1 g beträgt.^{x)}

Man pipettiert 5 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff hinzu, löst vollständig und setzt 5 cm^3 Antimonpentachlorid aus einem kleinen Meßzylinder in einem Guß zu. Hierauf wird sofort mit dem Schliffkühler verbunden, dessen anderes Ende mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist. Im Falle des Eintretens einer heftigeren Reaktion wird kurze Zeit mit Eiswasser gekühlt. Sodann wird 3 Stunden in ein auf 40° temperiertes Wasserbad gestellt. Hierauf wird das Kölbchen wieder vom Kühler genommen, genau 25 cm^3 Tetra hinzupipettiert, einige Zeit umgeschwenkt und die Tetraschicht in einen Scheidetrichter möglichst vollständig abgossen, ohne daß Teer mitgerissen wird. Man schüttelt die Tetra-Lösung zur Entfernung des unverbrauchten SbCl_5 mit 100 cm^3 einer Salzsäure bestehend aus 2 Vol. konz. HCl und 1 Vol. Wasser 1-2 Minuten sehr kräftig durch und läßt die untere Schicht, die jetzt nur mehr Tetra und unveränderten Kohlenwasserstoff^{xx)} enthält, in ein 25 cm^3 -Stöpselpyknometer^{xxx)} ab, wobei man zwecks Zurückhaltung von Feuchtigkeit in das

1.) W. Leithe, Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 67, S.441 (1934)

vorher sorgfältig getrocknete Ablaufrohr des Scheidetrichters einen etwa 1 cm langen Wattebausch einschiebt.

Das mit der Tetralösung gefüllte Pyknometer wird in einem Thermostaten-Wasserbad eine halbe Stunde auf genau 20° ($\pm 0,2^{\circ}$) temperiert, auf die Marke eingestellt und gewogen.

Erläuterungen:

x) Da manche Isoparaffine zur Reaktion einen bestimmten Überschuss SbCl_5 benötigen, die niedrigeren Glieder der n-Paraffine in Gesellschaft mit i-Paraffinen sich bei großem Überschuss an SbCl_5 aber an der Reaktion beteiligen, ist es insbesondere bei der Benzinanalyse wichtig, die angegebenen erprobten Konzentrations- und sonstigen Reaktionsbedingungen genau einzuhalten. Bei Proben gänzlich unbekanntem n-Paraffin-gehalte wägt man als Vorbestimmung etwa 1,5-2 g ein und führt auf Grund des erhaltenen Befundes eine genauere Bestimmung mit der richtigen Einwaage aus.

xx) Mit SbCl_5 reagieren unter Bildung von in CCl_4 unlöslichen Reaktionsprodukten: alle Kohlenwasserstoffe mit tertiärem C-Atom sowie die Olefine, Aromaten und Sauerstoffverbindungen bilden z.T. in Tetra lösliche Reaktionsprodukte (Halogenderivate), welche Fehler verursachen. Zweckmäßig werden daher vor der Bestimmung die Aromaten und Sauerstoffverbindungen mit 98%iger H_2SO_4 entfernt. Bei stark olefinhaltigen Benzinen ist wegen der hierbei auftretenden Olefin-Polymerisationsprodukte nach der H_2SO_4 -Behandlung auf die ursprünglichen Siedegrenzen nachzufractionieren. Mit SbCl_5 reagieren nicht: alle gesättigten Kohlenwasserstoffe, die nur CH_3 - CH_2 - und $-\dot{\text{C}}-$ Gruppen, d.h. keine tertiären Kohlenstoffe tragen. Außer den n-Paraffinen reagieren demnach nicht mit SbCl_5 : Cyclohexan und z.B. 2,2-Dimethylbutan, wohl aber reagieren Methylcyclohexan und Isooktan, welche beide auch tertiäre Kohlenstoffe tragen.

xxx) Hinreichend genau und sehr bequem zu handhaben sind Stöpselpyknometer in der Form der üblichen Meßkölbchen mit ca. 4 mm lichter Weite in der Kapillare. Das Einfüllen und Ausgießen ^{auch} wässriger Flüssigkeiten bereitet keine Schwierigkeit, wenn man eine Glaskapillare zum Ein- und Ausströmen der Luft einführt.

Die Berechnung des Gehaltes an n-Paraffinen aus dem Gewicht des Pyknometers erfolgt folgendermaßen:

Aus der Mischungsregel d Gemisch = $\frac{g \text{ Tetra} + g \text{ Paraff.}}{V \text{ Tetra} + V \text{ Paraff.}}$

folgt: % n-Paraff. = $\frac{30 (d \text{ Tetra} - d \text{ Lösung})}{d \text{ Lösung} - d \text{ Paraff.}} \cdot \frac{100}{g \text{ Einwaage}}$

Als d Paraffin wird die Dichte des dem mittleren Siedebereich der Probe entsprechenden n-Paraffins eingesetzt. Hierbei sind die Abweichungen von der Mischungsregel zu beachten, da n-Paraffine und Tetrachlorkohlenstoff beim Mischen eine merkliche Dilatation ergeben. Es wurden daher die Dichten einiger reiner n-Paraffine (n-Hexan, n-Heptan, n-Hexadekan n-Eikosan) in Substanz und in Tetralösung bestimmt und hierbei festgestellt, daß die Dichten der n-Paraffine in Tetralösung um 0,009-0,01 Einheiten niedriger sind wie in Substanz. Tabelle I enthält auf Grund dieser Messungen die Dichten der n-Paraffine in Substanz und in Tetralösung. Letzterer Wert des Kohlenwasserstoffs vom mittleren Siedepunkt der Probe ist als d Paraffin in obige Formel einzusetzen.

Als das Volumen des zugesetzten Tetrachlorkohlenstoffes wurden oben 30 cm eingesetzt. Tatsächlich fließt aber aus den auf Wasserausfluß geeichten Pipetten nicht genau dieses Volumen aus. Es ist daher zweckmäßig, entweder die Pipetten umzueichen oder mit dem tatsächlich ausfließenden Volumen zu rechnen. Der Fehler, der durch Verdampfen von Tetra entsteht, braucht bei sorgfältigen Arbeiten nicht berücksichtigt zu werden.

Geltungsbereich und Genauigkeit des Verfahrens.

Das Verfahren ist anwendbar für Benzine^{von} / etwa C₆^x an, für Mittelöle sowie für feste Paraffine, soweit letztere in Tetra von 20° löslich sind. Ist ein höhermolekulares Paraffin nur mehr in warmem Tetra löslich, so empfiehlt sich die frühere, im ~~Lab. Ber. Nr. 1615~~ Lab. Ber. Nr. 1615 beschriebene Arbeitsweise.

Wie erwähnt stören in größerer Menge (> 10%) vorhandene Aromaten sowie

x) Versuche zur Analyse von Butanen und Pentanen sind in Vorbereitung

-6-

Sauerstoffverbindungen, welche daher vor der Bestimmung zu entfernen sind.

Da in die Berechnung des n-Paraffingehaltes die Dichte der vorhandenen n-Paraffine eingeht, muß aus dem Siedeintervall der Probe ein Schluß auf die durchschnittliche Kettenlänge der n-Paraffine gezogen werden. Dieser erfolgt aber nur dann mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn die Siedegrenzen nicht mehr als etwa 50° betragen. Es wird daher häufig zweckmäßig sein, die Probe vor der Analyse in mehrere Fraktionen von 50° Siedeintervall zu trennen und in jeder der erhaltenen Fraktionen den n-Paraffingehalt gesondert zu bestimmen. Diese Vorkehrung ist übrigens bei den meisten Analysenverfahren in der Benzinanalyse üblich.

Die erzielbare Genauigkeit der n-Paraffinbestimmung ist je nach dem Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffgemisches verschieden. Während bei Mittelölen und Gatschen mit einem Fehler von etwa 1-4 % zu rechnen ist, beträgt, wie aus den angeführten Testbestimmungen ersichtlich ist, bei niedrigsiedenden Benzinen im Heptanbereich der Fehler etwa 4-6%, da es nicht ganz zu vermeiden ist, daß sich eine kleine Menge n-Paraffine bei Anwesenheit größerer Mengen Isoparaffine an der Reaktion mit SbCl_5 beteiligt. Immerhin dürfte die erreichte Genauigkeit für die meisten Zwecke ausreichend sein.

Das Verfahren beschränkt sich naturgemäß nicht nur auf die Bestimmung des Gehaltes an verzweigten Ketten in gesättigten Paraffinen, sondern kann auch auf Olefine, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Fettsäuren u.dgl. angewendet werden, indem man zunächst diese Verbindungen durch geeignete Reaktionen in die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Das Analyseergebnis des Verfahrens ist zunächst nur die Menge der mit SbCl_5 nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe, d.h. die n-Paraffine, sofern die Abwesenheit von größeren Mengen cyclischer u. quartärer Kohlenwasserstoffe ohne tertiäres C-Atom aus sonstigen Erfahrungen feststeht. Ob die in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe Isoparaffine oder Naphthene sind, kann durch die Bestimmung nicht entschieden werden, sondern muß weiteren Bestimmungsverfahren (Anilinpunkt, optische Ringanalyse usw.) zur Entscheidung überlassen werden. Es ist durch die SbCl_5 -Reaktion auch darüber keine Entscheidung möglich, ob in den vorliegenden i-Paraffinen eine oder mehrere Verzweigungsstellen im Molekül vorhanden sind. Aus diesem Grunde ist auch ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Isoparaffingehalt und Oktanzahl nicht zu erwarten. Dagegen ist das Verfahren besonders wertvoll, um die Eignung von Kohlenwasserstoffen für chemische Umwandlungen z.B. zur Herstellung von Waschmitteln (Paraffinoxydation,

Sulfochlorierung, Sulfierung und Oxreaktion mit Olefinen) sowie von Olefinen zur Schmierölkondensation festzustellen, d.h. überall dort, wo möglichst unverzweigte Kohlenstoffketten erwünscht sind.

Zusammenfassung

In Weiterentwicklung des im ~~.....~~ Labor.-Bericht Nr. 1615 (vom 13. Mai 1939, Dr. Leithe) beschriebenen Verfahrens wird die Bestimmung der n-Paraffine auch in Benzinen und Mittelölen beschrieben.

Das neue Verfahren liefert in kurzer Zeit recht genaue und zuverlässige Werte (Fehler bei Benzinen etwa 4-7%, bei Mittelölen und Paraffinen 2-4%).

Leithe

02377

Tabelle I

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt			d_{20} (in Tetralösg.)	d_{20} (in Substanz)
	760mm	15mm	0,5mm Hg		
$C_6 H_{14}$	69			0,650	0,660
$C_7 H_{16}$	98			0,675	0,684
$C_8 H_{18}$	126			0,695	0,703
$C_9 H_{20}$	150			0,700	0,718
$C_{10} H_{22}$	173			0,720	0,730
$C_{11} H_{24}$	194	80		0,730	0,740
$C_{12} H_{26}$	215	98	40	0,740	0,749
$C_{13} H_{28}$	234	113	55	0,748	0,757
$C_{14} H_{30}$	253	128	70	0,755	0,765
$C_{15} H_{32}$	271	142	84	0,760	0,769
$C_{16} H_{34}$	288	155	96	0,764	0,775
$C_{17} H_{36}$	303	168	108	0,767	
$C_{18} H_{38}$	317	180	118	0,770	
$C_{19} H_{40}$	330	190	128	0,773	
$C_{20} H_{42}$	345	203	140	0,775	
$C_{23} H_{48}$		235	170	0,781	
$C_{25} H_{52}$		252	190	0,785	
$C_{30} H_{62}$		294	225	0,795	

Testbestimmungen

02378

1) Reine n-Kohlenwasserstoffe

Substanz	Einwage in g	% n-Paraffine		Diff. %
		berechnet	gefunden	
n-Heptan	1	100	100	0
"	2,5	100	100	0
"	4	100	99	-1
n-Nonan	2	100	100	0
n-Hexadekan	1	100	102	+2
"	3	100	100	0
n-Eikosan	2	100	100	0
Cyklohexan	3	100	100	0

2) Reine Isoparaffine bzw. Naphtene u. Olefine

Hexadecylen	0,7	0	2	+ 2
Dekalin	0,8	0	2	+ 2
3-Methylheptan	0,9	0	3	+ 3
Vaselinöl	1	ca 0	2	+ 2
Dekalin + 3 Methylheptan + Isooktan	0,6	0	3	+ 3

02379

3. Gemische

Substanzen: % n-Paraffin

	berrechn.	gefunden	Δ
n-Heptan + 3 Methylheptan	11	16	-1
" "	26	22	-4
" "	50	43	-7
" "	85	80	-5
" + Dekalin	65	66	+1
" + Dekalin + Isooktan	49	53	+4
" " "	65	66	+1
" + Dekalin + Isooktan + 3 Methylheptan	25	25	0
" " "	28	19	-6
" " "	26	22	-4
" " "	86	81	-5
n-Hexadekan + 3 Methylheptan	50	59	0
" " "	90	92	+2
" + Dekalin	11	17	+6
" " "	56	58	+2
" " "	89	90	+1
n-Hexadekan + Hexadecylen	58	57	-1
" " "	14	18	+4
n-C ₂₀ H ₄₂ + Vaselineöl	12	12	0
" " "	13	17	+4
" " "	97	94	-3
" " "	95	94	-1
Isoparaffin aus Fischergatsch Dr. Kürzinger ca 20		19	-1
" + n-C ₂₀ H ₄₂	28	28	0
" " "	52	56	+4
" " "	59	63	+4
" " "	90	96	+6
" " "	93	97	+4
" " "	96	98	+2
" + n-Hexadekan	92	89	-3
Sangoöl künstl.	-	21	
" + n-C ₁₆ H ₃₄	79	77	2

02380

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB, in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 34 (RGBl. I S. 341 ff.).
2. Weitergabe nur vertrieben, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gefisstem Verschluss.

Reichsamt für Wirtschaftsausbau,
a.H.v. Herrn Dr. Kranepuhl,

Berlin W 9
Saarlandstrasse 129.

25

14.4.1942.

HOCHDRUCKVERSUCHE
P/Im 558

den 2. Juni 1942. Py.

K y b o l .

Wir beziehen uns auf Ihr Schreiben vom 14.4.1942 und überreichen Ihnen in der Anlage eine Aufstellung unseres Herrn Dr. Bähr mit Vorschlägen, wie die verfügbaren 36 000 t/Jahr Benzol für die Herstellung von Kybol eingesetzt werden könnten.

Bisher hat sich Diäthylbenzol und Äthylpropylbenzol motorisch gut bewährt. Nach den Untersuchungen unseres Technischen Prüfstandes am BMW 132-Überlade-Prüfmotor liegt die Überladekurve für Propylbenzol nicht charakteristisch anders als die von Diäthylbenzol, jedoch steht seine Bewährung bei einem Dauerlauf im Vollmotor noch aus. Auf diesen Punkt muss bei der sofortigen Inaugriffnahme einer Produktion Rücksicht genommen werden.

Das für die Herstellung von Propylbenzol erforderliche Propylen lässt sich aus dem bei Hydrieranlagen verfügbaren Propan entweder durch Dehydrierung mittels Chlorsoder nach dem thermischen Spaltverfahren von Herrn Dr. Häuber herstellen. Die Anlagekosten für die Gewinnung von 20 000 t/Jahr Benzol wurden von Herrn Dr. Bähr bzw. Herrn Dr. Häuber ohne Kenntnis der örtlichen Verhältnisse, ohne Einrechnung von Nebenanlagen, Energieerweiterung und Energieverteilung, geschätzt auf:

Propylbenzol über Dehydrierung nach Dr. Häuber	11,5 Mill. £
„ „ „ nach d. Chlorverfahren	8,5 „ „

Eine Abstimmung der Zahlen mit der AWP konnte noch nicht erfolgen. Die AWP hat uns die Zahlen für das Chlorverfahren zur Dehydrierung von Propan auf etwa Mitte dieses Monats zugesagt. An Hand dieser Zahlen können wir dann unsere Angaben nochmals überprüfen.

Zur Herstellung von 20 000 t/Jahr Propylbenzol werden bei dem Häuber-Verfahren verbraucht: 13 600 t/Jahr Benzol + 26 000 t/Jahr Propan. Hierbei fallen aber etwa 7 800 t/Jahr Äthylen an. Bei der Chlor-Dehydrierung werden verbraucht: 13 600 t/Jahr Benzol + 9 200 t/Jahr Propan.

Obwohl nach diesen Angaben dem Chlor-Verfahren zweifellos grosse Vorteile zukommen, würden wir trotzdem für die zunächst

- 2 -

Vorgang
Kranepuhl

POOR
COPY

25

in Frage stehende Produktion des Hübler-Verfahrens für die Propanhydrierung vorschlagen. Es bietet die Möglichkeit, neben Propylbenzol Diäthylbenzol herzustellen, und zwar werden für 20 000 t/Jahr eines Gemisches von Propylbenzol + Diäthylbenzol 15 000 t/Jahr Benzol und 14 000 t/Jahr Propan benötigt; die Anlagekosten belaufen sich auf 10,5 Mill. RM. Weiter bietet das Hübler-Verfahren die Möglichkeit, falls das Propylbenzol dem Diäthylbenzol nicht gleichwertig sein sollte, in der vorhandenen Anlage statt Propan Athan zu spalten und Diäthylbenzol zu erzeugen. Weiterhin ist das thermische Crackverfahren bereits in einer Anlage für 600 kg/Std. Propan durchgeführt worden, während die Versuche nach dem Chlorverfahren bisher nur in kleinstem Maßstab mit 10 kg/Std. Propan vorgenommen werden sind. Aus diesen Gründen und im Interesse einer kürzeren Bauzeit wird in der Anlage für Pölitz die Herstellung von Kybol über die Propanhydrierung nach dem thermischen Crackverfahren vorgeschlagen.

Da neuerdings Herr Direktor Dr. Müller-Cunradi darauf aufmerksam gemacht hat, dass in Heydebreck etwa 4 000 t/Jahr Propylen und 8 000 t/Jahr Äthylen zur Verfügung stehen würden, ist als zweiter Vorschlag die Kybol-Herstellung aus diesen Gasen ausgearbeitet.

Die Anlage enthält die wesentlichen Angaben für Baureife Klärungen für Kybolanlagen in Pölitz und Heydebreck. Es ist ohne weiteres möglich, die Angaben auf andere Standorte zu übertragen, falls dort die Rohstoffbasis günstiger liegen sollte.

Heil Hitler!
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage.

POOR
COPY

25

02382

Hochdruckversuch: Ia 906.
Dr. BH./E.

Ludwigshafen/Rh., den 5. Mai 1942.

Geheim!

- 1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB, in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 34 (RGBl. I S. 241 ff.).
- 2. Weitergabe nur schriftlich, bei förmlicher Mitteilung als „Geheimnis“.
- 3. Nichtverheimlichung unter Veranschaulichung des

Kybol-Anlage

1) Anlage zur Herstellung von Propylbenzol bzw. Propyl-Diäthylbenzol unter Verarbeitung von Propan. Standort-Vorschlag: Pflitz.

Bei der Crackung von Propan nach dem Häber-Verfahren werden etwa 50 Gewichtsprozent Propylen und 50 Ge.-% Äthylen in einer Ausbeute von etwa 65 % bezogen auf das angewandte Propan gewonnen. Für die Kybolherstellung kann man entweder

- 1) bei der Verarbeitung von Propan Propylbenzol hergestellt werden, während das Äthylen für andere Zwecke, z.B. Äthylenschnieröl benutzt wird, und
- 2) kann das Äthylen und Propylen für die Alkylierung von Benzol benutzt werden, wobei Diäthylbenzol und Propylbenzol anfallen.

Die bei der Kybolherstellung angewandten Verfahren unterteilen sich in zwei Stufen: 1) Herstellung der Olefine

2) Alkylierung

deren Einzelheiten aus dem beigefügten Schema entnommen werden können.

Die Herstellung der Olefine aus Propan geschieht nach dem Verfahren von Dr. Häber in der Weise, daß das Propan bei etwa 750 °C in einer VF_{30} -Schlange gekrackt wird, und aus dem Crackgasen werden die Olefine mittels Kupferlösung herausgelöst. Die hierbei entstehenden Olefine Äthylen und Propylen werden durch Destillation getrennt und gelangen nun zur Alkylierung.

Die Alkylierung besteht aus zwei hintereinandergeschalteten Kolonnen in denen in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei etwa 80 °C das Äthylen bzw. das Propylen auf Benzol zur Einwirkung gebracht wird. Das hierbei entstehende Alkylierungsgemisch wird zuerst mit Wasser und dann mit Natronlauge gewaschen und die hierbei gewonnene Produkte der Destillation unterworfen. Bei der Herstellung von Propylbenzol wird die Fraktion zwischen 145 und 160 °C und bei der Herstellung von Diäthylbenzol die Fraktion zwischen 170 und 180 °C herausgeschnitten, während der jeweilige Vor- und Nachlauf in die erste Kolonne wieder eingesetzt werden. Eine kleine Menge höhere Alkybenzole werden kontinuierlich bei der Destillation abgeschieden und nicht mehr in die Alkylierung miteingeführt.

Es sind zwei Fälle vorgesehen, wobei Fall I die Herstellung von Propylbenzol und die Weiterverarbeitung des bei der Crackung anfallenden Äthylens zu Äthylenschnieröl, und Fall II die Verarbeitung des anfallenden Äthylens und Propylens auf Diäthylbenzol und Propylbenzol darstellt. Die Materialverbräuche für die zwei Fälle sind folgende:

2028

POOR
COPY

25

02383

- 2 -

	<u>Fall I</u>	<u>Fall II</u>
<u>Materialaufsatz :</u>		
Benzol jato	13 600	13 000
Propan jato	26 000	14 000
„ jato	7 800 Propylen	4 200 Propylen
und jato	7 800 Äthylen	4 200 Äthylen
<u>Anbringen :</u>		
Propylbenzol jato	20 000	10 900
Diäthylbenzol jato	„	9 100
Äthylenschnieröl jato	7 000	„
Materialaufwende	68 %	74 %

Die Anlagekosten für die Herstellung in den beiden oben genannten Fällen sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen :

<u>Dehydrierung nach Haber :</u>	<u>Fall I</u>	<u>Fall II</u>
Durchsatz :		
Propan jato	26 000	14 000
Benzol jato	13 600	13 000
Anlagekosten Mio. RM.	7,0	4,0
<u>Alkylierung :</u>		
Alkylierung I Mio. RM.	1,5	1,2
Destillation I	2,9	1,2
Alkylierung II	„	1,2
Destillation II	„	1,2
Tanklager	0,55	0,6
Benzolraffination	0,92	0,95
Gesamtkosten ohne Neben- anlage, ohne Energieerzeug- ung u. -Verteilung etc.	11,50	10,35

In der folgenden Zahlentafel sind die Energieverbräuche, Bedienung, Reparaturen, zusammengestellt :

	<u>Fall I</u>			<u>Fall II</u>		
	<u>Dehy- drie- rung</u>	<u>Alky- lier- ung</u>	<u>ges- amt</u>	<u>Dehy- drie- rung</u>	<u>Alky- lier- ung</u>	<u>ges- amt</u>
Aluminiumchlorid kg	-	105,0	105,0	-	100,0	100,0
Natronlauge kg	-	9,0	9,0	-	9,0	9,0
Strom kWh	1150	200	1350	630	220	850
Wasser m ³	150	400	550	70	400	470
Dampf 30 atü t _h	4,9	6,2	11,1	2,6	6,3	8,9
2 - 3 atü t _h	-	0,9	0,9	-	1,2	1,2
Stichtoff m ³	26	45	71	8	50	58
Bedienung pro Schicht Mann	20	12	32	11	16	27
Reparaturen \$	5	5	10	5	5	10

POOR
COPY

25

2). Anlage zur Herstellung von Kybel unter Verarbeitung von Äthylbenzol und Propylbenzol.
Standort-Vorschlag: Heydebreck.

Nach Mitteilung von Herrn Dr. Miller-Gunwald sind 4000 tate Propylbenzol und 8000 tate Äthylbenzol in absehbarer Zeit in Heydebreck greifbar, die zur Herstellung von Kybel zur Verfügung gestellt werden sollen.

Das Verfahren besteht darin, daß die Olefine in die erste von zwei hintereinandergeschalteten Kolonnen eingeleitet werden und hier in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 80 °C mit Benzol zur Reaktion gebracht werden. Das hierbei entstehende Alkylierungsgemisch wird zuerst mit Wasser und dann mit Natronlauge gewaschen und die hierbei gewonnenen Produkte der Destillation unterworfen. Bei der Herstellung des Propylbenzols wird die Fraktion zwischen 145 und 160 °C und bei Diäthylbenzol die Fraktion zwischen 170 und 180 °C herausgeschnitten, während jeweils die Vor- und Nachläufe in die erste Kolonne wieder eingesetzt werden. Eine kleine Menge höherer Alkylensole werden kontinuierlich aus der Destillation abgetrieben und nicht mehr in die Alkylierung zurückgeführt. Aus der beigefügten Apparaturskizze gehen die Einzelheiten des Verfahrens hervor. Für die Verarbeitung des Äthylens und Propylens sind zwei verschiedene Alkylierungsanlagen vorgesehen und zwar Anlage 1 zur Herstellung von Propylbenzol und Anlage 2 zur Herstellung von Diäthylbenzol.

Die Materialverbräuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Materialverbrauch:		Fall I		Fall II		Gesamt	
Benzol	tate	7 400		11 180		18 580	
Propylbenzol	tate	4 000				4 000	
Äthylbenzol	tate			8 000		8 000	
		<u>theor.</u>	<u>prakt.</u>	<u>theor.</u>	<u>prakt.</u>	<u>theor.</u>	<u>prakt.</u>
Propylbenzol	tate	11 400	10 300			11 400	10 300
Diäthylbenzol	tate			19 180	17 200	19 180	17 200

Die Anlagekosten sind in einer weiteren Tabelle zusammengestellt:

Alkylierung:		Fall I	Fall II
Alkylierung I	Mio. RM.	0,8	1,4
Destillation I	"	0,8	1,4
Tanklager	"	0,5	0,6
Benzolraffination	"	0,5	0,5
Summe der Kosten	"	2,6	3,9
Gesamte Anlagekosten	"	6,9 = rd. 7,0 Mio. RM.	

In der folgenden Tabelle sind die Energieverbräuche, Reparaturen, Bedienung etc. zusammengestellt.

POOR
COPY

25

02385

- 4 -

<u>Verbräuche pro Stunde</u>		<u>Fall I</u>	<u>Fall II</u>	<u>Gesamt</u>
Miniumchlorid	kg	65	95	160
Natronlauge	kg	503	8,2	25
Säure	kg	120	180	300
Wasser	m ³	252	370	622
Dampf 20 atü	kg	3,8	5,7	9,5
2 - 3 atü	kg	0,55	0,8	1,35
Stickstoff	m ³	27,5	41,0	68,5
Bedienung	Man/Schicht	8	12	20
Reparaturen	%	3	5	

- 0 0 0 0 -

POOR
COPY

25

02386

.. 5 =

Die Materialverbräuche beider Anlagen sind folgende :

Einsatz :	Pölitz		Hoydebreeh		Gesamtsumme	
	I	II	I	II	I + II	II + I+II
	to	to	to	to	to	to
Benzol	(15 600)	13 000	7 400	11 180	(32 180)	31 580
Propan	(26 000)	14 000	-	-	(26 000)	14 000
Äthylen	-	-	-	8 000	8 000	8 000
Propylen	-	-	4 000	-	4 000	4 000
					<u>70 580</u>	<u>57 580</u>
Anbringen :						
Diäthylbenzol	-	9 100	-	17 200	17 200	26 300
Propylbenzol	(20 000)	10 900	10 500	-	(30 300)	21 200
Äthylensol	(7 000)	-	-	-	(7 000)	-
Gesamtlybel					<u>54 500</u>	<u>47 500</u>

Hiernach werden 32 180 bzw. 31 580 tote Benzol verbraucht; es stehen aber 36 000 tote Benzol zur Verfügung.

Die Gesamtanlegskosten beider Anlagen betragen :

Anlegskosten Misch.	Pölitz		Hoydebreeh	Gesamtsumme	
	I	II		I	II
	(11,50)	10,35	7,0	(18,50)	17,35

Die Stundenverbräuche an Energien, Materialien, Reparaturen und Bedienung beider Anlagen sind folgende :

	Pölitz		Hoydebreeh	Gesamtsumme	
	I	II	I und II	I+II	II+I+II
Aluminiumchlorid kg	105	100	160	265	260
Natronlauge kg	9	9	13,7	22,7	22,7
Strom kW	1350	850	300	1650	1150
Wasser m ³	530	470	622	1152	1092
Dampf 20 atü to	11,8	9,1	9,5	20,6	10,6
2 - 5 atü to	0,9	1,2	1,35	2,25	2,55
Stickstoff m ³	61	58	68,5	129,5	126,5
Bedienung Mann	32	27	20	52	47
Reparaturen %	5	5	5	5	5

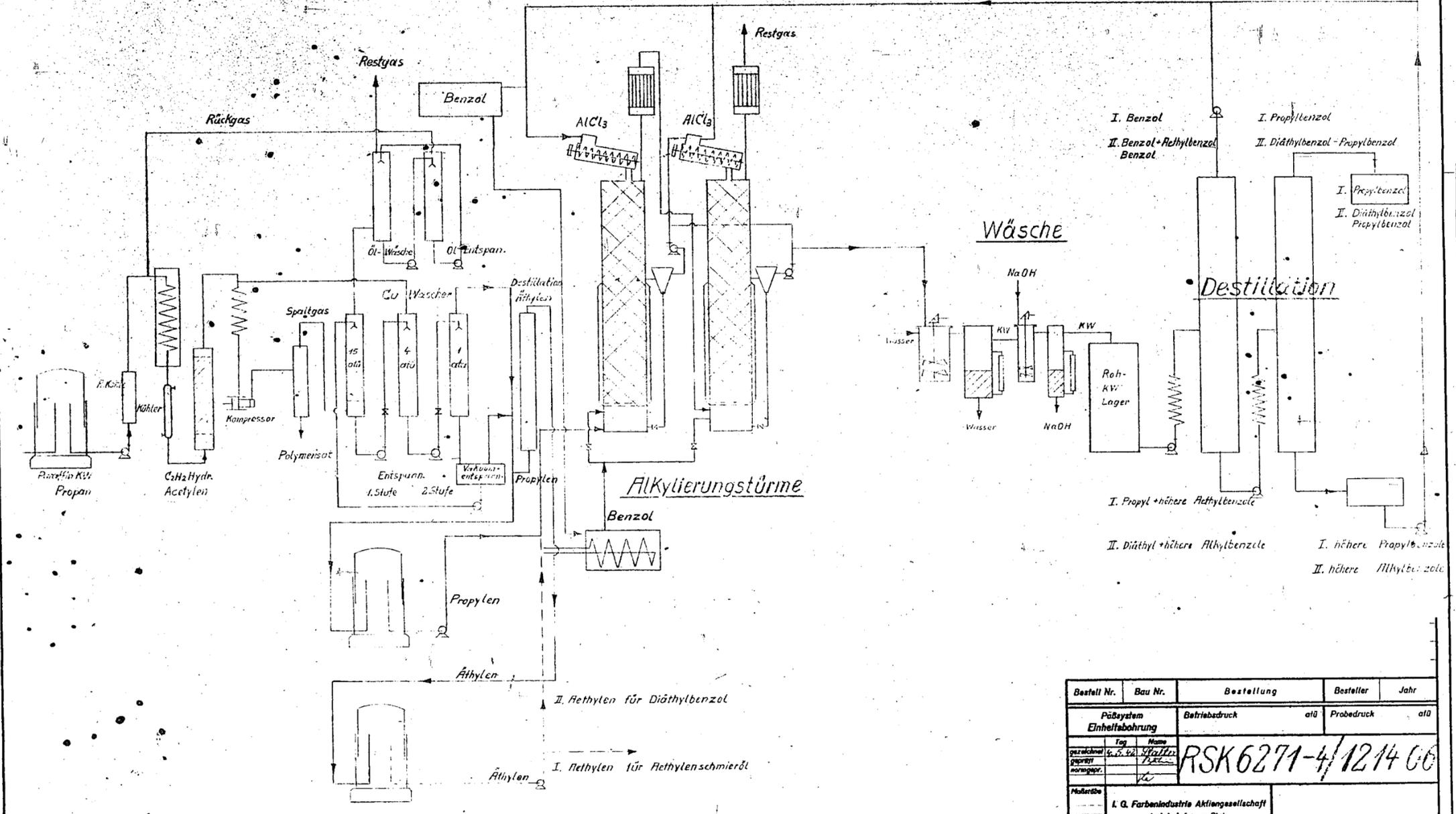
Gesamt B u h = .

POOR
COPY

25

Zugehörige Zeichnungen	Zchg. Nr.
------------------------	-----------

Stückzahl	Benennung	Teil	Werkstoff	Lager Nr. / Modell Nr.	Gewicht	Bemerkung
-----------	-----------	------	-----------	------------------------	---------	-----------



I. Benzol
 II. Benzol + Äthylbenzol
 Benzol

I. Propylbenzol
 II. Diäthylbenzol - Propylbenzol

I. Propylbenzol
 II. Diäthylbenzol
 Propylbenzol

I. Propyl + höhere Äthylbenzole
 II. Diäthyl + höhere Äthylbenzole

I. höhere Propylbenzole
 II. höhere Äthylbenzole

Bestell Nr.	Bau Nr.	Bestellung	Besteller	Jahr
Pflanzsystem		Betriebsdruck	a10	Probdruck a10
Einheitsabholung		RSK 6271-4/1214 00		
Tag Name gezeichnet G. S. H. Müller geprüft P. S. normgepr.		I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Leunigshafen am Rhein		
<small>Alle Rechte an dem Urheberrechtsgesetz vom 19. 6. 1901 vorbehalten. Die Zeichnung ist zum Gebrauch infertig anzufordern. Sie darf weder vervielfältigt, an Zweck und Inhalt aus dem Zusammenhang gelöst, noch in anderer Weise veröffentlicht werden. (Gesetz vom 1. 6. 1901 § 11). Bitte nach DIN 24.</small>				Erteilt für Erteilt durch

Bau Nr. Betrieb Hochdruck-Vers. Gegenstand Schema zur Erzeugung von Diäthylbenzol und Propylbenzol aus Propan

POOR COPY 25

Hochdruckversuche
In 558

02388
10. April 1941.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pies

Aromatisierung von Mittelöl der Steinkohle-
verflüssigung.

26

1) Zusammenfassung:

Für die Herstellung von Hochleistungsbenzin aus Steinkohleverflüssigung kommen verschiedene Verfahren in Betracht. Dies sind im wesentlichen die Aromatisierung mit verschiedenen Kontakten und Reaktionsbedingungen, insbesondere bei verschiedenem Druck, und das DHD-Verfahren in verschiedenen Kombinationen. Der vorliegende Bericht enthält die hauptsächlichsten Ergebnisse, die bei der Aromatisierung von Steinkohleverflüssigung mit einem Kontakt der Ruhröl G.m.b.H. in Ludwigshafen erzielt wurden.

Da bei 600 atm Wasserstoffdruck ein ausreichender Aromatengehalt nicht erreicht werden konnte, wurde der Wasserstoffpartialdruck auf den auch im Grossbetrieb in Welheim vielfach angewandten Wert von 450 atm ermässigt und dabei nach längerer Betriebszeit folgende Ergebnisse erhalten:

11531

POOR
COPY

26

Ausgangsmaterial	ohne Sumpfbenzin	mit Sumpfbenzin
Spez. Gewicht	0,974	0,904
% -200°C	9,5	38
Endpunkt °C	330	323
Reaktionsbedingungen:		
Betriebsstunden	967	1031
Wasserstoffdruck atm	450	450
Temperatur °C	500	500
Durchsatz	1,1	1,5
Benzinleistung kg/Ltr/Std.	0,41	0,56
Vergasung/Benzin+Vergasung	19 %	15,7%
Benzin:		
Spez-Gewicht	0,780	0,771
Anilinpunkt °C	80,0	15
% -100°C	35	47
Endpunkt °C	167	165
Vol.% Aromaten+Olefine ¹⁾	42	36
Jodzahl	11,5	13,2
Oktanzahl:		
CFR Motormethode	79,5	75,5
φ " + 0,12 Pb	90,5	90,5

Ein Aromatengehalt (+Olefine) von 50 Vol.%, wie er aus Pechmittelöl unter gleichen Bedingungen erhalten wird, wurde demnach bei Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit dem Welheim-Kontakt nicht erreicht. Gegenüber dem Pechmittelöl war auch der Phenolgehalt der Produkte höher. Der Gehalt an Aromaten +Olefine war bei Steinkohleverflüssigungsmittelöl allein 42 Vol.% und bei Zusatz von Sumpfbenzin, wie er etwa der Fahrweise auf Heizöl

1) Das Benzin stammt von der ersten Betriebsperiode des 2 Liter-Ofens bei 600 atm Wasserstoffdruck.

entspricht, 36 Vol.%. Es ist fraglich, ob Benzine mit einem solchen Aromatengehalt den Anforderungen genügen. Eine Überladekurve liegt bisher nur von einem Bensin mit 36 Vol.% Aromaten + Olefine¹⁾ vom Prüfstand Oppau vor, sie lag unter der C₇-Kurve.

Im übrigen waren bisher die Benzine (abgesehen von zu hoher Jodzahl) testgerecht, die Untersuchung darüber ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

2) Versuche im 2 Liter-Ofen.

In einem Ofen mit 2 Liter Kontakt und angeschlossener Kolonne für die Destillation des Abstreiferproduktes wurden Aromatisierungsversuche mit einem uns von Herrn Dr. Winkler, Rth: Öl G.m.b.H., Welheim, am 23.1.1941 zugesandten Aromatisierungskatalysator durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente ein Scholvener Steinkohleverflüssigungsmittelöl²⁾, das ohne und mit Sumpfbenzin gefahren wurde.

Die Untersuchungen des Ausgangsmaterials nach Redestillation ohne Sumpfbenzin und mit einem Zusatz von Scholvener Sumpfbenzin (etwa im Anfallverhältnis der Heizölfahrweise) enthält die folgende Tabelle:

- 4 -

- 1) Das Bensin stammt von der ersten Betriebsperiode des 2 Liter-Ofens bei 600 atm Wasserstoffdruck.
- 2) Das gleiche Öl wurde als Ausgangsmaterial für die Versuche in Welheim verwendet.

POOR
COPY

26

Ausgangsmaterial	ohne Sumpphasebenzin	mit
Spez. Gewicht	0,974	0,904
Anilinpunkt °C	-20	-10,5
Siedebeginn °C	173	54
% -150°C	-	26
% -200°C	9,5	38
% -225°C	27	48
% -250°C	40	61
% -300°C	79	86
% -325°C	96	-
Endpunkt °C	330	323
Phenolgehalt %	17,4	13

Der Versuch wurde gemäss telefonischer Mitteilung der Ruhröl G.m.b.H. an Dr. Simon, Lu. mit Verflüssigungsmittelöl unter Zusatz von phenolfreiem b-Mittelöl der Aromatisierung im Verhältnis 1:1 bei 600 atm Wasserstoffdruck angefahren. Nach 40 Betriebsstunden wurde auf eigene Rückführung umgestellt und zunächst eine Temperatur von 25 MV (40° Klemmtemperatur) gewählt. Die hierbei erhaltenen Werte (82 Betriebsstunden) enthält die folgende Tabelle. Danach wurde mit 1,1 kg/Ltr/Std. Durchsatz bei einer Leistung von 0,59 und 14,5 % Vergasung/ Benzin + Vergasung¹⁾ ein Benzin mit 33 Vol.-% Aromaten²⁾ erhalten.

- 5 -

1) C im C₁-C₄ auf C im C₁-C₄+C im Benzin.

2) Nach der Anilinpunktmethode von Dr. Hirschberger.

POOR
COPY

26

Ausgangsmaterial Mittelöl aus Steinkohle- Verflüssigung Schelven	ohne Sulphurbenzin					mit Sulphurbenzin
	Siedebeginn: 173°C -200°C: 9,5%					Siedebeginn: 23,5°C -150°C
Betriebsstunden 1941	82 14.2.	306 5.3.	967 23.3.	1211 3/4.4.	1302 8.4.	1091 27.3.
Druck atm H ₂	600	600	450	450	540	450
Temperatur °HV	25	25,5	26,5	26,5	26,5	26,5
Durchsatz kg/Ltr/Std.	1,5	1,1	1,1	1,1	1,1	1,5
% Frischöl	30	-	-	-	-	30
cbm Gas/kg Einspritzung	3,0	-	-	-	-	3,0
Benzinleistung	0,59	0,44	0,41	0,4	0,41	0,56
Vergasung/Benzin- Vergasung	14,5	20,5	19	20		15,7
Benzin: Spez. Gewicht	0,781	0,776	0,780	0,782	0,780	0,776
Anilinpunkt I	15,5	14,5	8,0	+7,0	+7	16
" II	50	50,5	50,5	50	50,5	50
Siedebeginn °C	43	39	45	34	40	41
% -70°C	5	9	9	9	8,5	10
% -100°C	33	35	35	38	34,0	47
% -150°C	85	85	82	89	90,0	89
Endpunkt °C	168	165	167	159	170	165
Zusammensetzung:						
% Paraffine	21	21	20	19	20	22
% Naphthene 1)	43	42	38	37	38	42
% Aromaten	33	35	39	41	40	33
% Ungesättigte	3	2	3	3	2	3
Jodzahl	16,3	5,6	11,5	14,6		13,2
Oktanzahlen:						
Research-Methode	87,6	89,8	91	91,3	90,8	87,5
Motor-Methode (CFR)	77,5	78	79,5	80	79,5	75,5
Motor-Methode+0,12 Pb	88,5	89,5	90,5	91,2	89,5	90,3
b-Mittelöl:						
Spez. Gewicht	0,918	0,910	0,930	0,934	0,920	0,932
Anilinpunkt °C	-15,5	-19	-24,5	-24,5	-24,0	-26,5
Siedebeginn °C	185	188	192	193	188	192
% -200°C	2,0	23,0	9	6	11,0	5
% -250°C	73,0	83,0	70	73	75,0	73
% -325°C	99,0	-	-	-	-	-
Endpunkt °C	325	300	323	321	314	324
% Phenole	-	-	1,4	-	-	2,0

1) Korr. Vol. %

POOR
COPY

26

Da dieser Aromatengehalt zu tief war, wurde auf Mittelöl aus Pech und Kokereiteer umgestellt. Bei 25,5 MV wurden hierbei Benzine mit 38-40 Vol.-% Aromaten erhalten. Nach 460 Betriebsstunden wurde wieder auf Scholvener Mittelöl umgestellt und hierbei (506 Betriebsstunden) eine Leistung von 0,44 bei einem ^{kaum} veränderten Aromatengehalt von 35 Vol.-% erhalten. Da durch Steigerung von Temperatur auf 26 MV und Durchsatz auf 1,5 kg/Ltr/Std. keine Erhöhung des Aromatengehaltes eintrat, wurde bei Durchsatz 1,1 wieder auf Mittelöl aus Pech und später auf 450 atm Wasserstoffdruck umgestellt. Hierbei wurde nach 800 Betriebsstunden mit 0,35 Leistung ein Benzin mit etwa 46 Vol.-% Aromaten erhalten.

Der Ofen wurde wieder auf Scholvener Mittelöl umgestellt und bei 0,41 Leistung (967 Betriebsstunden) und 19 % Vergasung ein Benzin mit 39 Vol.-% Aromaten erhalten.

Es wurde nun auf Mittelöl mit Sumpfbenzinzusatz umgestellt und bei 1,5 kg/Ltr/Std. Durchsatz (1031 Betriebsstunden) eine Leistung von 0,56 erzielt. Die Vergasung betrug 15,7 % das Benzin hatte einen Aromatengehalt von 33,5 Vol.-%. Der Ofen wurde ohne Sumpfbenzinzusatz bei 1,1 kg/Ltr/Std. Durchsatz weitergefahren und (1211 Betriebsstunden) bei Leistung 0,4 mit 20 % Vergasung ein Benzin mit 41 Vol.-% Aromaten erhalten.

Nach 1220 Betriebsstunden wurde der Druck auf 540 atm erhöht. Zur Zeit stellt sich der Ofen bei diesen Bedingungen ein, es wurde zunächst bei 0,41 Leistung ein Benzin mit 40 Vol.-% Aromaten erhalten.

POOR
COPY

26

02394

- 7 -

Die erhaltenen Benzine hatten bei etwa 165°C Endpunkt bei Mittelöl bzw. bei Mittelöl und Sumpfbenzin als Ausgangsmaterial etwa 35 bzw. 47 % Anteile -100°C . Die Oktanzahl nach CFR Motor-Methode war 77,5-80 bzw. mit 0,12 Pb 88,5-91,2. Die Jodzahl lag mit 5,6-16 vergleichsweise hoch.

Das anfallende b-Mittelöl hatte ein spezifisches Gewicht von etwa 0,92 und bei 25,5 MV einen Anilinpunkt von -20°C und bei 26,5 MV von -24°C ; der Siedebereich war etwa 190-320°C, die Farbe gelblich.

Folgende Tabelle enthält Elementaranalysen von Rohstoffen und Benzinen:

Produkt	Ausgangsmaterial		Benzine	
	Mittelöl	Sumpfbenzin	Betr. Std. 967 Vol. % Aromaten 39	1031 33,5
% C	86,73	86,27	87,82	87,35
% H	9,11	13,34	12,30	12,43
% O	3,29	0,21	0,00	0,15
% N	0,79	0,17	0,065	0,063
% S	0,08	< 0,01	< 0,01	< 0,01
g H/100 g C	10,50	15,46	14,01	14,23
g H disp/ 100 g C	9,85	15,39	13,99	14,20

Ein Bombentest für das Benzin der 967. Betriebsstunde hatte keinen Druckabfall, der Gumtest vor der Alterung war 3,1 mg/100 cm, nach der Alterung 33,9 bzw. entbleit (= Harz) 2,2 mg lag also gut. Die Kupferschale lag mit 59,7 mg hoch. Weitere Werte liegen noch nicht vor.

- 8 -

POOR
COPY

26

02395

Die Vergasung (Summe C_1-C_4) enthält im Mittel
39 % Gesamtbutan.

Von Butan waren im Mittel

33 % Isobutan.

Daraus berechnen sich folgende Werte für die Verarbeitung von
Mittelöl allein und von Mittelöl mit Sumpfbenzin:

Ausgangsmaterial	ohne Sumpfbenzin	mit
Vol. % Aromaten in Benzin	39	33,5
% Vergasung/Benzin+Vergasung	19	15,8
Je t Benzin fallen an:		
kg Butan	95	75
kg Isobutan	32	25

3) Versuche im 0,2 Liter-Ofen.

Versuchsverlauf.

In einem 200 ccm Ofen wurden mit dem am 28.1.1941 aus
Welheim erhaltenen Kontakt (Lu Nr. 7978) ein 31-tägiger Versuch
durchgeführt. Er wurde bei 600 atm Gesamtdruck und 25 MV = 475°C
mit Steinkohlesumpfbenzin + Mittelöl Scholven, das am 1.2.1941
von Scholven über die Ruhröl G.m.b.H. bei uns eingetroffen ist,
und Rückführung von einem vorhergehenden Versuch mit demselben
Kontakt im Verhältnis 1 : 1 mit Durchsatz 0,6 angefahren.
Nach drei Tagen wurden die Temperatur auf 25,5 MV =
 483°C und der Durchsatz auf 1,0 erhöht. Nach fünf Tagen

9 -

POOR
COPY

26

wurde der Druck auf 450 atm zurückgenommen, am 12. Tag die Temperatur auf 26,0 MV = 493°C erhöht und nach weiteren 4 Tagen auf eigene Rückführung 3:2 umgestellt. Nach 23 Tagen wurde die Temperatur abermals um 8° erhöht und zum Schluss nach 24 Tagen auf Verflüssigungsmittelöl umgestellt und 7 Tage mit diesem Produkt gefahren.

Der Versuch ist im Ganzen 31 Tage gelaufen.

Das Anfallprodukt sah von Beginn des Versuches gelb bis gelbbraun aus.

Daneben ist noch ein kurzer Versuch mit Steinkohle-
verflüssigungsmittelöl ohne Sumpfbenzin aufgetragen. Die Aromaten sind in Gewichtsprozent eingetragen (Anilinpunktmethode nach Dr. Hirschberger). Die Untersuchungen vom 5., 9., 20. und 30. Betriebstage sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Versuchsergebnisse

Bei 600 atm Wasserstoffdruck, Durchsatz 1 und 25,5 MV wurde auf Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit 16,5 % Benzin bis 160°C aus Scholven mit Leistung 0,5 ein Benzin mit 38 Gew.% = 34 Vol.% Aromaten erhalten. Es hatte 43 % bis 100°C und Oktanzahl Motormethode 76. Das B-Mittelöl hatte Anilinpunkt -11°C und enthielt 0,29 % Phenole. Die C-Vergasung bezogen auf Benzin+Vergasung betrug 14 %, bezogen auf Benzin-Neuleistung+Vergasung 16 %. Die Leistung und Aromatenkonzentration waren über 170 Stunden konstant.

Nach dem Erniedrigen des Druckes von 600 auf 450 atm, das vorgenommen wurde, um höhere Aromatenkonzentration im Benzin zu erhalten, fiel die Leistung von 0,5 in 48 Stunden auf 0,38 und in weiteren 250 Stunden auf 0,31. Der Phenolgehalt im B-Mittelöl stieg von 0,29 über 0,42 auf 0,64. Der Aromatengehalt im Benzin stieg nach dem Umstellen auf 450 atm nur wenig auf 36-38 Vol.-% an. Die Anteile 100°C fielen von 43 auf 33 %. Die Oktanzahl Motormethode war 75,5. Der Anilinpunkt des B-Mittelöles fiel von -11°C auf -15°C .

In den letzten 7 Tagen wurde der Versuch mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl ohne Sumpfbenzin bei 450 atm fortgesetzt. Es wurde dabei mit Leistung 0,31 ein Benzin mit 28 % bis 100°C und 42 Vol.-% Aromaten erhalten. Oktanzahl Motormethode war 73. Anilinpunkt des B-Mittelöles betrug -18°C .

Ein kurzer Versuch bei 250 atm ergab bei 27 IV mit Mittelöl ohne Sumpfbenzin ein Benzin mit 55 Vol.-% Aromaten bei schnell abnehmender Leistung (am 1. Tag 0,3, am 7. Tag 0,17).

Einspritzprodukt	Sumpfbenzin+Sumpfmittelöl Scholven (Mittelölfahr- weise)			Steinkohle- verflüssi- gungsmitt- elöl Scholven
Spez. Gewicht	0,932			0,962
Anilinpunkt °C	-12,5			-13
Siedegrenzen °C	61-342			168-327
% bis 160°C	16,5			-
Phenolgehalt %	14,0			19,0
Betriebsstunden	121	220	480	720
Kontakt	Neuer Welheim-Kontakt			
Druck atm	600	450	450	450
Temperatur MV (40°Klemme)	25,5	25,5	26,0	26,5
Durchsatz	1,0	1,0	1,0	1,0
cbm Gas/kg Öl	2,5	2,5	2,5	2,5
Rückführung	1:1	1:2	3:2	3:2
Benzinleistung	0,50	0,38	0,31	0,31
<u>Benzin:</u> Spez. Gewicht	0,773	0,781	0,780	0,790
Anilinpunkt	+15	+12	+13	+4
Siedebeginn °C	50	55	62	57
% -70°C	6	3	-	1
% -100°C	43	33	31,5	28
% -150°C	94	91	93,5	91
% -160°C	98	95	98,0	95
Endpunkt °C	160	166	164	165
<u>Zusammensetzung:</u> (Gew.% Korr.)				
% Paraffine	22	19	16,5	15,5
% Naphthene	38	39	45	36
% Aromaten	38	40	37	46
% Ungesättigte	2	2	1,5	2,5
Korr. Vol. % Aromaten +Olefine	36	38	35	44
<u>Oktanahlen:</u>				
Motormethode	78	77,5	76	76
Motormethode +0,12 Blei	92,0	-	89	89
% C-Vergasung/Benzin +Vergasung (stabilisiert)	ca. 14	16,0	20,5	18,0
<u>Mittelöl:</u>				
Spez. Gewicht	0,890	0,900	0,900	0,914
Anilinpunkt	-11,0	-15,0	-16,0	-18
Endpunkt °C	306	320	326	325
% Phenole	0,29	0,42	0,64	1,33

POOR COPY 26

02399

- 12 -

4) Vergleich der Versuche im 2- und 0,2 Ltr.-Ofen.

Es wurden nach längerer Betriebszeit mit Mittelöl ohne Sumpfbenzin folgende Werte erzielt:

Ofengröße	2 Ltr.	0,2 Ltr
Ausgangsmaterial		
Spez. Gewicht	0,974	0,962
Anilinpunkt °C	-20	-13
-200 °C	9,5	
Endpunkt °C	330	327
Reaktionsbedingungen:		
Betriebsstunden	967	720
Wasserstoffdruck atm	450	450
Temperatur MV	26,5	26,5
Durchsatz	1,1	1,0
Benzinleistung kg/Ltr./Std.	0,41	0,31
Vergasung/Benzin+Vergasung	19 %	18 %
<u>Benzin:</u>		
Spez. Gewicht	0,780	0,790
Anilinpunkt	8,0	4,0
-100 °C	35	28
Endpunkt °C	167	165
Vol. % Aromaten+Olefine	42	44
<u>b-Mittelöl:</u>		
Anilinpunkt	-24,5	-18

Die Ergebnisse der beiden Ofen typen zeigen in der Leistung einen gewissen Unterschied, sie stimmen jedoch hinsichtlich Vergasung und Benzineigenschaften recht gut überein.

POOR
COPY

26

Zurück an Abschrift/El 02400
Vorzimmer Dir. Dr. Pieper
Berlin, den 23. Sept. 1943

Herrn Dr. Erp/Sa.

Geheime Persönliche!

6. Anhang des Beschlusses im Sinne des
4. Absatzes des Beschlusses vom 15. 8. 43 (H.)

Technische Möglichkeiten zur Steigerung
Flugbensinerzeugung

Das RLM weist darauf hin, daß die Erzeugungsmöglichkeiten an Flugbenzin nach dem Plan des Gebechem von 1.7.43 erheblich hinter den Forderungen des Gen St der Luftwaffe von 16.8.43 zurückbleiben.

Selbst bei Umstellung der Werke auf maximale Flugbenzin-erzeugung bleibt die erzeugte Flugbenzinsmenge um ca. 70-80.000 Moto hinter den von Gen St Luft geforderten Mengen zurück.

Die 1. Forderung des RLM geht auf Verwirklichung der maximalen Fahrweise. Dies bedeutet eine Mehrerzeugung von 41.000 Moto Flugbenzin, allerdings einen gleichzeitigen Ausfall von 63.000 Moto Autobenzin + Dieselöl.

Die Entscheidung über die Steuerung der Produktion erfolgt in Absprachen zwischen dem Okw und dem RWM. Die letzte Entscheidung liegt beim Wehrmachtführungstab. Die Situation für Vergaser- und Dieselkraftstoff ließ bisher die maximale Flugbensinerzeugung nicht zu.

Die Forderungen des Gen St Luft stehen in Übereinstimmung mit dem Motorenprogramm. Es ergibt sich wegen des Treibstoffmangels für eine größere Anzahl von Motoren eine äußerst geringe Einsatzzahl. Seitens des Gebechem wird auf die schon öfter der Zentralen Planung vorgetragene Lösung hingewiesen, daß die Programme aufeinander abgestimmt werden müßten, daß also bei Herstellung einer etwas geringeren Motorenzahl sich für diese dann günstigere Einsatzzahlen ergäben. Diese Lösung ist umso naheliegender, als nur ein kleiner Bruchteil der Menschen, Material- und Maschinenkontingente von dem reinen Fertigungsprogramm abgelenkt werden müßte, um die Mineralölerzeugung erheblich zu verbessern. Es brauchten also von den anderen Programmen nur geringe Abstriche gemacht werden. Diese Überlegung gilt nicht nur für die Flugzeugmotoren, sondern sinngemäß ist sie auf andere Fertigungsprogramme anzuwenden.

Die 2. Forderung des RLM, zusätzlich über die maximale Flugbensinerzeugung hinaus noch 70-80.000 Moto Flugbenzin zu erzeugen, ist bedingt durch die Überlegung, daß die in Rechnung gestellten Einsätze in Hinblick auf die Lage in Italien und auf die Möglichkeiten

44 II
N

POOR
COPY

27

der Eröffnung einer 3. Einsatzfront sehr bald notwendig werden könnten.

Es soll hieran nachstehend ein Vorschlag unterbreitet werden, bei dem ein Schnellprogramm und ein Aufbauprogramm auf längere Sicht berücksichtigt sind. Es ist notwendig, daß letzten Endes Neufertigung geschaffen werden muß, weil die vorhandenen Rohstoffe nicht mehr verstärkt für Flugbenzin eingesetzt werden können. Es sei hierzu verwiesen auf die neue Wehrmachtsforderung nach Steigerung der Vergaserkraftstoffe um 40.000 Moto.

Bei dem nachfolgenden Programm ist folgende Rohstoffbasis zur Diskussion gestellt:

1.) Bisher nach Italien gehende Rohstoffe:

12.000 Moto alban. Rohöl,
5.000 " Rohöle aus Rumänien und Ungarn,
ca. 10.000 " Krackpakura.

Diese Rohproduktmengen wurden überschlägig in einer Besprechung im RWIM am 20.9. ermittelt auf Grund der Tatsache, daß von den bisher für Italien vorgesehenen 1,6 Mill. Jato Mineralöle - davon 657.000 Jato Marineheizöl - ein gewisser Teil frei werden wird, insbesondere wegen des Verlustes des größten Teils der ital. Kriegsflotte. Dabei ist der Einsatz der nordital. Raffinerien für die Versorgung Italiens und der Wehrmacht weiter vorgesehen. Die Summe der sofort verfügbaren Rohstoffe aus dieser Quelle wurde mit ca. 27.000 Moto geschätzt.

2.) Steinkohlenschwelteer:

Ende 1944 (Marienau) 60.000 Jato = 5.000 Moto,
Mitte 1945 (3 schles. Anlagen: Oheimgrube, Myslowitz,
Jawischowitz)
200.000 Jato = 16.000 Moto,
evtl. nur 2 Anlagen, dann entsprechende Verminderung.

3.) Brikettierpech durch Feinschieferinsatz:

ab 1.3.44	45.000 Jato
" 1.5.44 weitere	
	45.000 Jato
" 1.7.44 "	45.000 Jato
" 1.9.44 "	45.000 "
" 1.11.44 "	45.000 "
Summe	225.000 Jato

4.) Schieferöle

a) aus Versuchsanlagen:

Anfang 1944 (WU)	=	5.000 Jato
April 1944 (")	=	5.000 "
" 1944 (Br)	=	7.000 "
Juli 1944 (E)	=	20.000 "
" 1944 (")	=	20.000 "

POOR
COPY

27

b) aus Großanlagen:

aus WII und E zusammen 500.000 Jato,
- einstweilen unverbindlich eingesetzt -
für Ende 1945.

5.) Bitumen aus Straßenbau:

Das Straßenbauaufgaben in Afrika und Ausland in Fortfall
kommen, soll versucht werden, 3.000 Moto Straßenteer für
die Treibstoffherzeugung freizumachen.

6.) Ausbau Brütz:

250.000 Jato Teer zusätzlich ab Ende 1944 = 20.000 Moto.

7.) Steigerung der Teerausbeute in Braunkohleschwelereien:

Mehrerzeugung im Jahr 1944: 30.000 to
" " 1945: 80.000 to insgesamt

Auf dieser Rohstoffbasis ergeben sich folgende Verarbeitungsmöglichkeiten:

Die ital. Produkte (27.000 Moto) werden in Erdölraffinerien zu
VK- und Dieselloil verarbeitet (Kracken)
= 19.000 Moto VK- und Dieselloil.

Dafür Umstellung von Bühlen auf Flugbenzinerzeugung
= 15.000 Moto zusätzlich.

Evtl. können diese Erdölprodukte gegebenenfalls unter Austausch
gegen geeignete Komponenten für die Errichtung einer katalytischen
Krackung verwendet werden.

Das Brikettierpech geht nach Pölitz in den Hochdruck, der durch
Einsatz des in Pölitz verarbeiteten Erdöls in die Krackanlage
verfügbar wird.

Zusätzliche Flugbenzinerzeugung 8.500 Moto.
Der Rest des in Pölitz nicht mehr einsatzfähigen Pechs in Höhe
von 30.000 Jato kann in Blechhammer I verarbeitet werden.

Der Steinkohlenschwelteer kann in Blechhammer II eingesetzt werden.
Blechhammer II muss mit Livorno-Apparaturen ab Mitte 1945
in Betrieb sein.

Einsatz ab Juli 1945	=	10.000 Moto Teer
	=	7.000 " L-BI
ab Okt. 1945	=	16.000 " Teer
	=	11.000 " L-BI

Die Schieferöle aus Versuchsanlagen können zusätzlich in Wesseling eingesetzt werden:

ab Mai 1944	=	4.700 Moto
	=	3.000 " Flugbenzin

Die Schieferöle aus Großanlagen können durch Totalumstellung
von Wesseling auf Schieferöl verarbeitet werden. Das ergäbe
gegenüber der bisherigen Erzeugung eine zusätzliche Erzeugung
von 100.000 Jato Flugbenzin.

*2
M
Wesseling
Pölitz
DHD-...*

POOR COPY 27

02403

- 4 -

Die Mehrerzeugung von Brünz soll ab Ende 1944 verarbeitet werden und zusätzlich 7.800 Moto Flugbenzin + 7.800 Moto Dieselloil ergeben.

Für die Mehrerzeugung der Braunkohlenschwefelereien müssen zusätzlich Verarbeitungsmöglichkeiten durch Ausbau der Braunkohle-Hydrierungen Leuna, Brabag, Brünz geschaffen werden.

Mehrerzeugung im Jahre 1944:	30.000 to Teer
	= 22.000 to Flugbenzin
" " " 1945	80.000 to Teer
	= 58.000 to Flugbenzin

Die Übersicht über die zusätzliche Rohstoffherzeugung zeigt, daß die Verarbeitungskapazität nicht mehr ausreicht. Die genannten inhomogenen Rohstoffe können nur in einer Hydrierung zu Qualitätsprodukten verarbeitet werden. Es fehlt an Hydrierkapazität. (Blechhammer III muß ausgebaut werden.)

Neben den genannten Verarbeitungsmöglichkeiten ist eine Steigerung der Flugbenzinerzeugung durch folgende Ausbauten möglich:

Zeitz Kohle,
Isopropyläther Heydebreck,
Kybol Watenstedt,
5. Kohlekammer Wesseling (vgl. Tabelle).

Diese Projekte bringen erst verhältnismäßig spät eine Produktion, sie sind aber notwendig, da sich gezeigt hat, daß es für zusätzliche Rohstoffe von der Art der Schieferöle, Schweißere, Steinkohlenpeche an Verarbeitungskapazität fehlt.

Eine Umstellung von Kohleanlagen auf diese neuen Rohstoffe bringt zu wenig zusätzliche Produktion, da von der Gesamterzeugung die wegfallende Produktion aus Kohle in Abzug gebracht werden muß.

In 2 Anlagen ist die Rohstoff-Situation und die Flugbenzinerzeugung auf Grund der vorstehenden Ausführungen dargelegt.

2 Anlagen

Verteiler:

1. Prof. Krauch
2. Dr. Ritter
3. Dir. Dr. Bütefisch
4. Dr. Kranepuhl
5. Tageshefter
6. Reserve
7. Reserve
8. Reserve

Min81 P Dr.Krp./Uach

Berlin, den 23. Sept. 1943

Rohstoffe

1000 Moto	Okt. 43	Januar 44	April 44	Juli 44	Okt. 44	Januar 45	April 45	Juli 45	Okt. 45	Januar 46	April 46	Juli 46	Oktober 46
<u>Italien</u>													
<u>Rohölimporte</u>	5	5	5		5	5	5	5	5				
Albanien	12	12	12		12	12	12	12	12				
Krack-Pakura	10	10	10		10	10	10	10	10				
<u>Steinkohlen</u>													
Schwelteer						5	5	5	5				
Marieson			-					5	11				
Schlesien (2 Anlagen)			-										
<u>Brikettierpech</u>													
			3,7	11,1	24,8	15	15	15	15				
<u>Schieferöle</u>													
<u>Versuchsanlage</u>													
Deutschland		0,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4				
Estland		-	-	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3				
<u>Großanlage</u>													
Deutschland										250			
Estland										250			
<u>Bitumen</u>													
aus Straßenteer		(3,0)	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(3,0)				
Brück					10	20	20	20	20				
Braunkohlenschwelteer				3	3	5	6,7	6,7	6,7				

02404

Minist. P. Dr. Krp/Uach.

Berlin, den 23. Sept. 1943

Flugbi - Erzeugung

	Jan.44	April 44	Juli 44	Okt. 44	Jan.45	April 45	Juli 45	Okt.45	Jan.46	Bisen
Flugbi normal Stand 1.7.43	189	206	228	242	253	254	254	254	254	
Flugbi maximal Stand 1.7.43	214	232	255	283	294	296	296	296	296	
Flugbi zusätzlich										
Pöhlts	-	-	-	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	6,0 (5,0)
x Blechhammer II (u.I)	-	-	-	-	-	-	7,0	11,0	15,0	
Schieferöle (Versuchsanlage)	-	-	3	3	3	3	3	3	3	5,0
In Wesseling Verarbeitung- Großanlagen	-	-	-	-	-	-	-	8,5	8,5	
Brück	-	-	-	2,0	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	
Braunkohlen-Schmelteer	-	-	-	1,8	1,8	2,5	3,0	4,8	4,8	
Zeits Kohle (Isopropyläther (Heydebreck (Kybol (Wattenst. Wesseling 5. Kohlenkammer oder Umstellung Wesseling auf Schieferöle	-	-	3	15,3	21,1	21,8	29,3	43,6	43,6	11,5 5,0 2,5 4,2 (8,5) (8,5)
Zusätzlich	-	-	3	19,5	25,3	26,0	33,5	47,8	66,8	

02405

80450

02406

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ 47, 680-687 (1941).

28

Herr W. Jost-Leipzig:

GASEXPLOSIONEN.

28

02406-a

1. Grundsätzliches über beschleunigte Reaktionen und Explosionen.

Bei exothermen Reaktionen kann man eine zeitliche Beschleunigung der Umsetzung beobachten, die mit einer Störung des Wärme Gleichgewichts verbunden ist. Beides, beschleunigter Reaktionsablauf und Störung des Wärme Gleichgewichts, sind Kennzeichen der normalerweise als Explosionen bezeichneten Vorgänge. Man wird zweckmäßig alle Phänomene, bei denen diese Kriterien erfüllt sind, zu den Explosionen zählen, auch wenn die üblichen gewaltsamen Auswirkungen

fehlen; es wären also z. B. beschleunigte Reaktionen zwischen festen Pulvern, bei denen das Wärme Gleichgewicht gestört wird, hierzu zu rechnen; solche Umsetzungen sind ja in großer Zahl bekannt.

Man darf hingegen, wenn man die Definition dem üblichen Sprachgebrauch anpassen will, nicht einfach die ständige Beschleunigung einer Reaktion als ausreichendes Kriterium für das Vorliegen einer Explosion ansehen. Eine solche hätte man bereits bei jeder autokatalytischen, isothermen Umsetzung.

Zu einer einfachen, sauberen mathematischen Formulierung für das Auftreten einer Explosion zu gelangen, ist sehr viel schwieriger, als gewöhnlich angenommen wird. Man versucht die Bedingung dafür meistens auf die Form zu bringen: „Die Reaktionsgeschwindigkeit wird unendlich groß.“ Es ist aber mehr als eine mathematische Spitzfindigkeit, wenn man diese Formulierung etwas näher diskutiert. Wir arbeiten immer mit endlichen Stoffmengen bei endlichen Konzentrationen und Temperaturen¹⁾. Dabei bleibt auch die Reaktionsgeschwindigkeit immer endlich. Um eine unendlich große Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, muß man den Verbrauch der Ausgangsprodukte vernachlässigen und es zulassen, daß die Konzentration evtl. entstehender aktiver Zwischenprodukte oder Katalysatoren unendlich groß wird; die erste Vernachlässigung bedeutet etwa, daß man

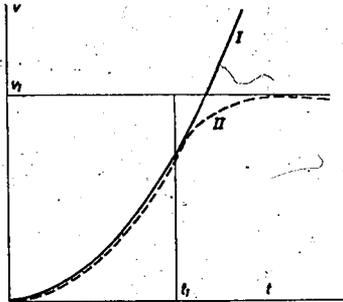


Fig. 1.

Vgl. Text. Die Kurve II ist etwas verzeichnet; sie soll kein Maximum durchlaufen, sondern asymptotisch gegen v_1 gehen.

die Ausgangsstoffe durch halbdurchlässige Wände ständig ergänzt denkt. Für einen solchen idealisierten Fall könnte man einen Reaktionsverlauf haben, der — meist erst für $t \rightarrow \infty$ — die Reaktionsgeschwindigkeit unendlich groß werden läßt. Fig. 1, I. Beobachten können wir aber etwa nur bis zum Zeitpunkt t_1 , bei dem alle Substanz verbraucht sein würde²⁾; für unsere Beobachtungen ist ein Verlauf nach der Kurve I der Fig. 1 völlig identisch mit dem nach der gestrichelten Kurve II, obwohl hier v sich für $t \rightarrow \infty$ dem endlichen Grenzwert v_1 nähert. Haben wir den beobachtbaren Verlauf nach I als Explosion bezeichnet, so müssen wir auch II so nennen. Unser Kriterium, das sich auf einen grundsätzlich unbeobachtbaren, ideali-

¹⁾ Man könnte noch hinzufügen: bei endlichen Zeiten (t). Die idealisierten Ansätze, die im Limes eine unendlich große Reaktionsgeschwindigkeit liefern, geben diese meist erst für $t \rightarrow \infty$.

²⁾ In Wirklichkeit würde die Reaktionsgeschwindigkeit vorher wieder abfallen.

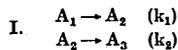
sierten Fall bezieht, würde uns hier gänzlich in die Irre geführt haben.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß man meistens zu vernünftigen Resultaten gelangt, wenn man die eben hervorgehobene Schwierigkeit ignoriert; wir wollen dies deshalb hier zunächst ebenfalls tun, werden aber später zu exakteren Betrachtungen übergehen müssen.

2. Die Möglichkeiten der spontanen Reaktionsbeschleunigung.

Da die meisten Reaktionen einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweisen, so wird es jedenfalls vorkommen können, daß infolge der bei der anfangs langsamen Reaktion freiwerdenden Wärme zunächst die Temperatur ansteigt, in deren Gefolge die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wärmeproduktion, dadurch wieder die Temperatur usw. Hier ist die freiwerdende Wärme das Primäre für die Reaktionsbeschleunigung, und man spricht deshalb von Wärmeexplosion; für diese Einordnung spielt die Kinetik der Reaktion gar keine Rolle, es darf sich sehr wohl um eine Kettenreaktion handeln, nur darf die primäre Ursache für die Reaktionsbeschleunigung nicht in dem Kettenmechanismus liegen.

Nun gibt es davon wesentlich verschiedene Mechanismen für den Beginn einer Reaktion. Wir betrachten eine ganz einfache zusammengesetzte Reaktion, die wir der Bequemlichkeit halber noch in ihren Einzelschritten monomolekular annehmen wollen, also etwa eine Folge (wie sie von Skrabal vielfach diskutiert ist):

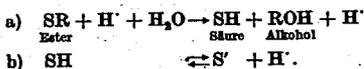


Wenn hier die Konstanten k_1 und k_2 von vergleichbarer Größe sind, so ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeiten qualitativ wie in Fig. 2 dargestellt.

Sehen wir $\frac{d[A_2]}{dt}$ als die maßgebende Reaktionsgeschwindigkeit an, so haben wir eine zu Beginn von 0 aus ansteigende, später ein Maximum durchlaufende Geschwindigkeit. Folgen einander mehr als zwei Reaktionsschritte, so kann man einen Geschwindigkeitsverlauf nach der gestrichelten Kurve der Fig. 2b erhalten. Nehmen wir nun weiter an, der erste Reaktionsschritt sei thermoneutral, der letzte exotherm, so kann es bei passenden äußeren Bedingungen wieder zur Störung des Wärmegleichgewichts und damit zur Explosion kommen. Die Wärmeproduktion und die mit ihr einhergehende Temperatursteigerung sind hier aber nicht die primäre Ursache der Explosion gewesen; die Reaktionsgeschwindigkeit war von sich aus beschleunigt gewesen, bis sie einen solchen Wert erreichte, daß auch die Temperaturerhöhung eine Rolle zu spielen begann. Dabei haben wir es hier weder mit einer Reaktion mit Kettenverzweigung,

nicht einmal einer Kettenreaktion überhaupt¹⁾, noch mit einer autokatalytischen Reaktion zu tun.

Bei einer autokatalytischen Reaktion hat man grundsätzlich einen Geschwindigkeitsverlauf wie in Fig. 2b (gestrichelt); ist sie exotherm, so gelten genau die gleichen Überlegungen wie im vorangehenden Abschnitt. Autokatalytische Reaktionen kennt man schon viel länger als der Begriff „Kettenreaktion“ existiert; es sei deshalb darauf aufmerksam gemacht, daß solche Reaktionen bereits Kennzeichen einer Kettenreaktion, sogar einer solchen mit Kettenverzweigung, aufweisen. Schreiben wir etwa das Schema einer H⁺-Ionen-katalysierten Ester-verseifung unter Verzicht auf Einzelheiten des Mechanismus an:



In den ersten Reaktionsschritt (der in Wirklichkeit aus mehreren bestehen kann) geht ein H⁺-Ion als aktives Teilchen ein, das aber wieder zurückgebildet wird, im zweiten Schritt zerfällt die ge-

Reaktion zu unterscheiden braucht. Von einer Explosion kann man auch hier erst sprechen, wenn die Störung des Wärme Gleichgewichtes hinzukommt.

Wenn wir im folgenden die beiden wichtigsten Grenzfälle, den der Wärmeexplosion und den der Kettenexplosion, besprechen, so sollte doch nicht vergessen werden, daß es auch noch andere Möglichkeiten gibt und daß in der Natur vielfach mehrere Mechanismen gleichzeitig wirken können.

3. Wärmeexplosionen.

Auf das Wesen einer Wärmeexplosion hat bereits van't Hoff klar hingewiesen; wir machen uns dies an einer von Semenoff (1928) stammenden Figur klar, die sich fast identisch bereits in einer Arbeit von Taffanel und Le Floche (1913) findet, die aber keine Beachtung gefunden hatte.

Bezeichnen wir mit $\frac{dq_1}{dt}$ die Geschwindigkeit der Wärmeproduktion, mit $\frac{dq_2}{dt}$ die der Wärmeabgabe und tragen beide gegen die Temperatur des rea-

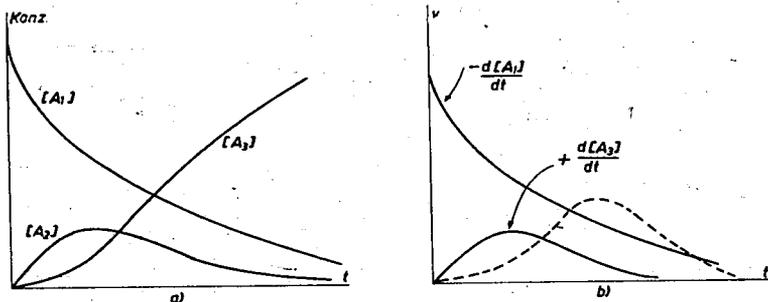


Fig. 2.

bildete Säure teilweise in ihre Ionen, die entstehenden H⁺-Ionen können neue Reaktionsschritte einleiten; im ganzen entstehen mehr aktive Teilchen als verbraucht werden, die Reaktionsgeschwindigkeit würde daher unbegrenzt anwachsen, wenn man den Verbrauch der Ausgangsstoffe vernachlässigen dürfte.

Der wichtigste Fall nicht-thermischer Reaktionsbeschleunigung ist der durch „Kettenverzweigung“, den wir später ausführlich diskutieren werden. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß sich der äußere Ablauf einer durch Kettenverzweigung beschleunigten Reaktion in nichts von dem einer anderweitig isotherm beschleunigten

gerierenden Gases auf, so erhalten wir Fig. 3. Verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit etwa exponentiell mit der Temperatur, so wird es die ihr proportionale Wärmeproduktion ebenfalls; I und II stellen die Kurven für verschiedene Bedingungen, etwa verschiedenen Druck des Gases dar. Ist T₀ die Temperatur des Reaktionsgefäßes, die konstant gehalten werden soll, so wird für verschiedene Bedingungen, z. B. verschiedenes Verhältnis Oberfläche : Volumen des Reaktionsgefäßes, unter gewissen Annahmen die Wärmeabgabe durch die Geraden I und 2 gegeben sein. Betrachten wir die Kurve I und die Gerade 1 als zusammengehörig, so machen wir uns den zeitlichen Verlauf leicht klar, wenn zur Zeit t = 0 das Gas die Temperatur des Reaktionsgefäßes T₀ besessen haben möge und die Reaktionsgeschwindigkeit einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, wie es der Annahme über $\frac{dq_1}{dt}$ entspricht. Zu Beginn überwiegt die

¹⁾ Selbst bei beliebig vielen (und beliebig komplizierten) Schritten der Folge I hat man keine Kettenreaktion, solange in ihr nicht aktive Teilchen auftreten, die in einem Schritt verbraucht, in dem gleichen oder einem folgenden Schritt aber wieder reproduziert werden. Wir setzen aber in (I) alle A_i als voneinander verschieden voraus.

Wärmeabgabe, die Temperatur wird ansteigen bis zum Punkte T'; höher kann sie nicht gehen, denn sonst würde die Wärmeabgabe die Produktion überwiegen. Falls man den Verbrauch der Ausgangsstoffe vernachlässigt, würden die Temperatur bei T' und die Reaktionsgeschwindigkeit bei dem entsprechenden Werte stationär bleiben.

Hätte man statt dessen die Kurven II und I als zusammengehörig betrachtet, so hätte ständig die Wärmeabgabe über der Abgabe gelegen, die Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit wäre unbegrenzt angewachsen, solange man vom Verbrauch der Ausgangsstoffe absieht. Man hätte also sicher Explosion.

Der Grenzfall ist offenbar durch Kurve I und die sie berührende Gerade 2 gegeben; bei der Temperatur T₁ herrscht hier labiles Gleichgewicht; würde durch die geringste Störung die Temperatur über T₁ hinaus erhöht, so würde sie unbegrenzt weiter anwachsen. Die Bedingung für den Grenzfall läßt sich leicht mathematisch formulieren. Falls man Reaktion II. Ordnung annimmt, den Verbrauch der Ausgangsstoffe vernachlässigt und mit p_{Kr} den kritischen Explosionsdruck bezeichnet (unterhalb dessen eine Explosion nicht einsetzt), so erhält man

$$\ln \frac{p_{Kr}}{T_0} = \frac{E}{2RT_0} + \text{konst.}^1) \quad (1)$$

Die erhaltene Beziehung für die Explosionsgrenze ist in Fig. 4 graphisch dargestellt; sie ist nicht typisch für Wärmeexplosion [vgl. Anm. 1) sowie unten S. 685].

Auch im Fall von Kurve I und Gerade 1 in Fig. 3 läßt sich eine Explosion erzwingen; man muß nur die Temperatur des Gases über T'' hinaus steigern (wobei der Voraussetzung gemäß die Wandtemperatur bei T₀ gehalten wird). Dies ist z. B. durch adiabatische Verdichtung des Gases zu erreichen.

Sämtliche Überlegungen müßten wesentlich präzisiert werden, wie hier nur angedeutet werden kann.

Zunächst ist nämlich mit der Angabe der Explosionsgrenze noch nicht alles getan. Für Anwendungen ist es meist ebenso wichtig zu wissen, nach welcher Induktionszeit τ Zündung erfolgt, sofern man sich in einem bestimmten Punkt des Explosionsgebietes befindet. Weiter wäre aber auch die Berechnung der Explosionsgrenze zu verfeinern.

Verfolgt man den zeitlichen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit, so ergibt sich in ganz grober Näherung ein etwa exponentielles Anwachsen mit

¹⁾ Falls man die Änderung von ln T neben der von $\frac{E}{2RT}$ vernachlässigt, was meistens gestattet sein wird, so kann man statt (1) schreiben: (1') $\ln p_{Kr} \approx \frac{E}{2RT_0} + \text{konst.}$, was mit der weiter unten für Kettenexplosion abgeleiteten Bedingung formal identisch ist; die Form des Explosionsgesetzes läßt also keine Schlüsse auf den Mechanismus zu.

der Zeit¹⁾. Als Induktionszeit τ für den Eintritt der Explosion kann man mit starken Vereinfachungen [Todes (2)], einen Ausdruck ableiten

$$\tau \approx \frac{RT_0^2 \bar{C}_v}{k E Q} \exp(E/RT_0), \quad (2)$$

worin k eine geeignet definierte Geschwindigkeitskonstante, Q die Reaktionswärme, \bar{C}_v die spezi-

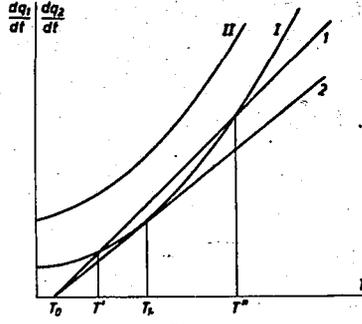


Fig. 3.

fische Wärme darstellen und die anderen Größen die übliche Bedeutung haben. Für alle genaueren Zwecke muß man eine numerische oder graphische Integration der allgemeinen Reaktionsgleichung zusammen mit der Erhitzungsgleichung durchführen (Todes, Rice). In diesen Rechnungen hat man immer noch für die Abkühlung den einfachen Ansatz konst. (T - T₀) beibehalten, der gegebenenfalls zu modifizieren ist.

Zum Nachweis einer Wärmeexplosion genügt es nicht, daß eine der obigen Beziehungen der

Form nach erfüllt ist — für Kettenexplosionen kann man sie alle ähnlich ableiten —; man muß vielmehr charakteristische Größen der explosiven Reaktion aus solchen der ruhigen Reaktion und der Wärmeableitungsgrößen berechnen können. Die Schwierigkeit dieser Aufgabe dürfte dafür verantwortlich sein, daß es bisher nur eine geringe Zahl gesicherter Wärmeexplosionen gibt. Wir erwähnen als die ersten sorgfältig experimentell und theoretisch untersuchten Beispiele die Zerfallsreaktionen von Azomethan und Äthylacid [Allen und Rice, Campbell und Rice (3)].

Die Berechnung der Grenzen für Wärmeexplosionen wurde von Frank-Kamenetzky (4)

¹⁾ Das erste Anlaufen kann, je nach den Abkühlungsbedingungen, stark davon abweichen.

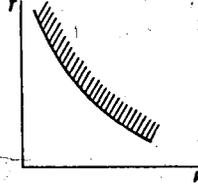


Fig. 4.

Tabelle 1.

Explosiver Zerfall von Azomethan. Kritische Explosionstemperaturen T_{crit} n. O. K. Rice sowie von Frank-Kamenetzky berechnete Werte, $T_{\text{ber.}}$

p mm Hg	191	102	67	55	38	28	22,5	18
T_{crit} °K	614	620	626,3	630,7	636,4	644,9	651,2	659
$T_{\text{ber.}}$ °K	619	629	635	638	644	649	653	656

auf eine einfache und unter bestimmten Voraussetzungen hinreichend strenge Form gebracht¹⁾. Es handelt sich dabei um eine Absolutberechnung der Grenzen aus Reaktionsgeschwindigkeit $v = k_0 \exp(-E/RT)$, Aktivierungsenergie E , Reaktionswärme Q , Gefäßdimensionen r , Wärmeleitfähigkeit λ , wofür der einfache Ausdruck gefunden wird:

$$\frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT^2} r^2 k_0 \exp(-E/RT) = \delta_{\text{crit.}} \quad (3)$$

worin $\delta_{\text{crit.}}$ einen noch von der Gefäßform abhängigen, dimensionslosen Zahlenwert bedeutet, der theoretisch ermittelt werden kann und sich z. B. für eine Kugel zu 3,32, für einen unendlich ausgedehnten Zylinder zu 2,0 ergibt. Als Beleg für das Frank-Kamenetzky'sche Verfahren führen wir in Tabelle 1 von diesem berechnete kritische Explosionstemperaturen für Azomethan an, im Vergleich zu den von O. K. Rice experimentell bestimmten Werten. Es mag nochmals betont werden, daß bei der Rechnung kein frei verfügbarer Faktor mehr vorhanden ist.

Auffallenderweise scheint auch der explosive Zerfall von Diäthylperoxyd, der von E. J. Harris⁴⁾ im Institut von Eger ton untersucht ist, eine Wärmeexplosion darzustellen. Dagegen dürfte die Explosion von Methylnitrat, deren Grenzen Frank-Kamenetzky angenähert nach der Wärmetheorie berechnen konnte, keine reine Wärmeexplosion sein, wie O. K. Rice⁵⁾ in einer kritischen Diskussion auseinandersetzt.

In allen Fällen dürfte bei höheren Drucken die Konvektion eine merkliche Rolle spielen. Diese Einflüsse sind in der technischen Wärmeübergangslehre grundsätzlich geklärt; im Hinblick auf Wärmeexplosionen hat Todes den Wärmeübergang für weitgehende Variation (von 500 bis 2000000) der bei freier Konvektion maßgebenden Grashof'schen dimensionslosen Kennzahl ($Gr = \frac{g d^3 \Delta T}{\nu^3 T}$, g Erdbeschleunigung, d Durchmesser, ΔT Temperaturdifferenz zwischen Gas und Wand, ν kinematische Zähigkeit) untersucht. Damit sind die nötigen Unterlagen für die Behandlung von Wärmeexplosionen auch bei Mitwirken von Konvektion vorhanden. Die geringe Zahl gesicherter Wärmeexplosionen ist m. E. ausschließlich darin begründet, daß es keine eindeutigen qualitativen Kriterien für deren Vorliegen gibt, sondern daß man nur durch eine ein-

¹⁾ Die Zulässigkeit der Voraussetzungen erfordert im Einzelfall eine sorgfältige Diskussion.

gehende quantitative Untersuchung die Natur einer Explosion als solche nachweisen kann.

Die Wichtigkeit der Kenntnis der Induktionszeiten bei explosiven Reaktionen mag aus dem Hinweis hervorgehen, daß ein explosives Gemisch oberhalb seiner tiefsten Entzündungstemperatur ja nur dann explodieren wird, wenn es auf dieser Temperatur länger bleibt, als die Induktionsperiode für die Zündung beträgt. Diese Überlegung ist für den Klopffvorgang im Motor, auf den wir am Schluß des Vortrags ausführlicher zurückkommen werden, von grundlegender Wichtigkeit.

4. Kettenexplosionen.

Die Überlegungen des vorangehenden Abschnitts gelten unabhängig vom Reaktionsmechanismus, also auch für Kettenreaktionen. Nur kann bei den Kettenreaktionen etwas Neues hinzukommen durch Kettenverzweigung, auf die zuerst Christiansen und Kramers hingewiesen und deren Bedeutung für Explosionsvorgänge besonders von Semenoff und dann von Hinshelwood klargestellt worden ist, nachdem schon vorher E. Cremer einen Spezialfall diskutiert hatte.

Schreiben wir als Beispiel einige Teilreaktionen an, die sicher bei der Knallgasreaktion eine Rolle spielen:

1. $O + H_2 \rightarrow OH + H$,
2. $H + O_2 \rightarrow OH + O$,
3. $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$,

so erkennt man daran folgendes: in den ersten beiden Schritten verschwindet je ein aktives Teilchen, es entstehen aber deren zwei neue; man nennt diesen Vorgang Kettenverzweigung. Kettenverzweigung kann auch durch Übertragung der freierwerdenden Reaktionsenergie im Stoß II. Art zustande kommen, beispielsweise ist bei der Kohlenoxydverbrennung die Reaktion denkbar:

1. $CO + O \rightarrow CO_2^*$,
2. $CO_2^* + O_2 \rightarrow CO_2 + O + O$

oder statt dessen in einem Schritt als Dreierstoßreaktion:

1. $CO + O + O_2 \rightarrow CO_2 + O + O$,

was Kondratjew aus der Verfolgung der Intensität des emittierten Leuchtens in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner wahrscheinlich macht. Als Folge der Kettenverzweigung kann, auch ohne Temperaturerhöhung, die Zahl aktiver Teilchen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit ständig anwachsen und evtl. zu einer Explosion führen. Ob wirklich eine solche eintritt, hängt von der Geschwindigkeit der Kettenverzweigung, verglichen mit der des Kettenabbruchs ab; die Entscheidung setzt eine quantitative Behandlung der gesamten Reaktion voraus.

Diese quantitative Behandlung ist für einfache Fälle leicht; hat man nur eine Art von Kettenträgern, bezeichnet man mit β die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem Kettenglied die Kette

abgebrochen wird, mit δ die für Verzweigung, so liefert eine einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtung nach Semenov für die Reaktionsgeschwindigkeit v den Ausdruck:

$$v = \frac{\nu}{\beta - \delta} \quad (4)$$

einen Ausdruck, der seiner Ableitung nach nur für $\beta > \delta$ gilt, jedoch erkennen läßt, daß für $(\beta - \delta) \rightarrow 0$ die Reaktionsgeschwindigkeit $\rightarrow \infty$ geht; natürlich sind ν , δ und meist in geringerem Maße β noch Temperatur- und Konzentrationsfunktionen. Sind β und δ von der Konzentration aktiver Teilchen linear abhängig [Kettenverzweigung und Kettenabbruch in bezug auf die Konzentration aktiver Teilchen von der I. Ordnung¹⁾], und möge, als einfachster Fall, δ in bezug auf p den Gesamtdruck von der nullten Ordnung sein, β dagegen einen Term -I. und einen Term -I. Ordnung enthalten, so muß sowohl bei hinreichender Druckverkleinerung als auch bei hinreichender Druckvergrößerung das erste Glied im Nenner von (4) das zweite überwiegen, während in einem mittleren Gebiet das Umgekehrte der Fall sein kann. Dies führt zu einem Explosionsgebiet der Form Fig. 5, wo bei einer Temperatur mehrere Explosionsgrenzen auftreten können²⁾. Die Grenze bei I, wo unterhalb eines gewissen Drucks die Explosion aussetzt, ist der mit p^{-1} proportionalen Desaktivierung zuzuschreiben. Dies bedeutet, daß aktive Teilchen an der Wand vernichtet werden; die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist ja, solange die Diffusion zeitbestimmend ist, dem Druck umgekehrt proportional. Oberhalb II setzt die Explosion aus, weil die mit p proportionale Desaktivierung in der Gasphase die von p unabhängig angenommene Verzweigung überwiegt. Meist setzt bei noch höheren Drucken, etwa bei III, wieder Explosion ein, die mitunter thermischen Charakters sein kann; an sich ist es natürlich nicht völlig auszuschließen, daß auch diese Explosion auf Kettenverzweigung beruht; für die formale Darstellung nach Gl. (4) ist dazu nur notwendig, daß der Nenner eine weitere Nullstelle hat, was man ja erreichen kann. Ein Verlauf der Explosionsgrenzen nach Fig. 5 ist typisch für Kettenexplosionen; die obere Explosionsgrenze bei II läßt sich für Wärmeexplosionen nur durch gekünstelte Annahmen erklären und ist tatsächlich dort nie beobachtet worden.

Im einzelnen gilt für die Grenzen: die untere Grenze, in hinreichendem Abstand von dem Minimum, läßt sich darstellen durch eine Beziehung

$$\log p_{kr} = \frac{A}{T} + B, \quad (5)$$

¹⁾ Sie könnten auch von höherer, aber beidmal gleicher Ordnung sein, was praktisch aber nicht vorkommt.

²⁾ Obere und untere Explosionsgrenze erhält man unter viel allgemeineren Voraussetzungen; δ muß hinsichtlich p lediglich höherer als -1-ter Ordnung und niedrigerer Ordnung sein, als der Term höchster Ordnung in p , der in β vorkommt.

die formal praktisch identisch ist mit der S. 683 abgeleiteten für Wärmeexplosion. Die Lage der unteren Grenze ist empfindlich von den Gefäßdimensionen und von dem Zustand der Wand abhängig; ersteres ist, wie oben gezeigt, auch bei Wärmeexplosionen der Fall. Die Lage der oberen Grenze dagegen ist, wie es für Desaktivierung in der Gasphase auch sein muß, von beidem weitgehend unabhängig.

Als Beispiele für Explosionsgrenzen wie in Fig. 5 mögen die Explosionen von $H_2 + O_2$, von $CO + O_2$, von Kohlenwasserstoffen mit O_2 aus einer großen Reihe bekannter Kettenexplosionen erwähnt werden. Die untere Explosionsgrenze liegt — natürlich abhängig von Gefäßdimensionen und Temperatur — häufig bei der Größenordnung etwa 1 bis 10 mm Hg, die obere Explosionsgrenze

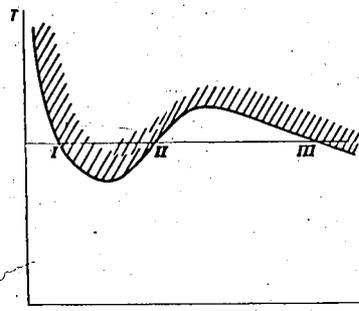


Fig. 5.

bei einigen Hundert mm Hg. Das heißt also, diese Erscheinungen verlaufen bei niedrigeren Drucken, als man ihnen bei den meisten praktisch interessierenden Vorgängen begegnet.

Untersucht man die Explosion von Kohlenwasserstoffen, etwa von Propan oder Propylen aufwärts bei höheren Drucken (von 1 at. aufwärts), so kann man, bei Induktionszeiten von einigen Sekunden bis u. U. zu Stunden beobachtend, einen Verlauf der Explosionsgrenzen nach Fig. 6 haben. Hatten wir vorher bei niederen Drucken bei konstantem T bis zu drei verschiedene kritische Explosionsdrücke, so können wir jetzt bei konstantem p bis zu drei verschiedene kritische Explosionstemperaturen haben. Auch diese Erscheinung läßt sich reaktionskinetisch verstehen, wenn man auch sagen muß, daß noch keine einzige Kettenexplosion als in allen Einzelheiten geklärt gelten kann. Das untere Entzündungsgebiet der Fig. 6 fällt immer zusammen mit dem Auftreten kalter Flammen. All diese komplizierten, unübersichtlichen Erscheinungen beobachtet man nur bei längerer Induktionszeiten, bei denen sich auch Wandeffekte auswirken können. Auf die sehr viel

einfacheren Verhältnisse bei kürzesten Induktionszeiten kommen wir noch zurück.

Die obigen Betrachtungen über Kettenexplosionen sind wieder aufs äußerste vereinfacht und idealisiert; wegen der notwendig werdenden Verfeinerungen kann im Rahmen dieses Vortrags nur auf die Literatur verwiesen werden¹⁾.

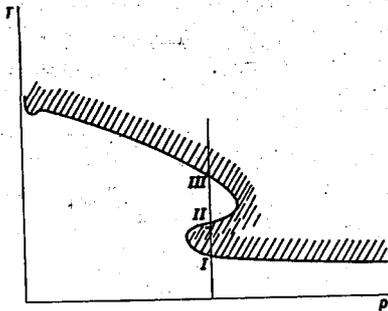


Fig. 6.

Der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich für Kettenexplosionen mehr oder weniger genau durch eine Exponentialfunktion darstellen. Die passend zu definierende Induktionszeit einer Kettenexplosion hängt ebenso wie die

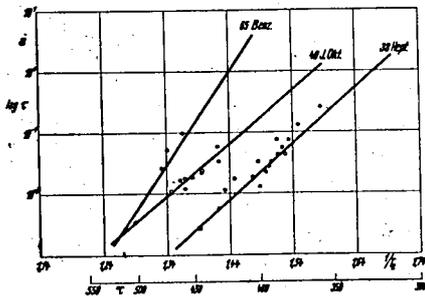


Fig. 7.

einer Wärmeexplosion annähernd exponentiell von der reziproken Temperatur ab.

In der vorangehenden Diskussion der Explosion durch Kettenverzweigung ist, wie das üblich ist, immer stillschweigend vorausgesetzt worden, daß die Reaktionsbeschleunigung bis zur Störung des Wärmeleichgewichts und damit zu einer wahren Explosion führt. Es ist ausdrücklich zu be-

¹⁾ Vgl. insbes. Semenov, *Chemical Kinetics and Chain reactions*, Oxford 1935. Lewis und v. Eble, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Cambridge 1938. Jost, *Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen*, Julius Springer, Berlin 1939.

tonen, daß das keine selbstverständliche Folgerung ist, sondern Reaktionen des vorstehend beschriebenen Typus auch als (fast-)isotherme autokatalytische Reaktionen bis zu Ende verlaufen können.

5. Der Klopfvorgang im Motor und die Wirkung von Antiklopfmitteln.

Das Klopfen im Motor ist aufzufassen als eine Explosion des letzten Teiles unverbrannter Ladung, der infolge Kompression durch den Kolben und durch die fortschreitende Flamme sehr hohe Temperaturen annehmen kann. Die zur Explosion führende Reaktion ist sicher eine Kettenreaktion mit langen Ketten; deren Empfindlichkeit gegen Zusätze kommt hier in der Wirkung der Pro- und Antiklopfmittel zum Ausdruck, die bereits, in einem Bruchteil von 10^{-5} dem Kraftstoff zugesetzt, von deutlichem Einfluß sind. Ob die Explosion eine Kettenexplosion oder aber eine Kombination von Wärme- und Kettenexplosion ist, läßt sich bisher nicht sagen, ist auch für viele Folgerungen ohne Einfluß.

Zur Aufklärung des Klopfvorganges haben wir Versuche über die Selbstzündung von Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen ausgeführt, über die bereits früher berichtet worden ist²⁾. Hierbei wurde nach dem Vorgang von Tizard und Pye das Gemisch durch schnelle adiabatische Verdichtung auf Versuchstemperatur und Druck gebracht und bei Induktionszeiten von 10^{-1} bis 10^{-3} sek gearbeitet. Die Ergebnisse der Versuche, die große experimentelle Anforderungen stellten, sind sehr einfach. In Fig. 7 sind die Induktionszeiten für die Selbstzündung von n-Heptan, i-Oktan und Benzol eingetragen, und zwar logarithmisch gegen die reziproke abs. Temperatur; innerhalb der Meßgenauigkeit erhält man einen geradlinigen Verlauf; aus der Neigung berechnete scheinbare Aktivierungswärmen sind in der Fig. 7 mit verzeichnet. Man kann nun zeigen — zu diesem Zwecke haben wir in einem geeigneten Reaktionsgefäß nach Kompression des Gemischs einmal durch Funkenzündung klopffreie und klopfende Verbrennung erzeugt, das andere Mal in dem gleichen Gefäß (der Wärmeableitung wegen) die Selbstzündung untersucht —, daß wirklich bei klopfender Verbrennung das restliche, klopfend abreagierende Gemisch eine solche Zeit auf solchen Temperaturen sich befunden hat, daß in dem richtigen Zeitpunkt Selbstzündung erfolgen mußte. Die Belege dafür sind in der Fig. 8 enthalten.

Die Wirkung der Pro- und Antiklopfmittel ist qualitativ ohne weiteres verständlich, wenn jene Ketten einleitend und/oder verzweigend, diese kettenabbrechend wirken. Wenn Blei kettenab-

²⁾ W. Jost, *Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung*, Heft 9, 1939. W. Jost, *Zschr. Elektrochem.* 47, 262 (1941). H. Teichmann, *Zschr. Elektrochem.* 47, 297 (1941). W. Jost und H. Rögener, *Zschr. Elektrochem.* 47, 307 (1941).

brechend wirkt, so läßt sich die relative Wirkung verschieden großer Bleizusätze auf das Klopfverhalten mit der Kettentheorie quantitativ richtig beschreiben [Jost und v. Müffling⁽⁶⁾, Oosterhoff⁽⁷⁾]. Ferner gelingt es, eine Beziehung abzuleiten für die relative Bleiwirkung bei analogen Stoffen verschiedener Klopfestigkeit.

Daß sich noch eine Reihe weiterer Eigenschaften von Kraftstoffen, z. B. ihr Verhalten in Gemischen, in Beziehung gesetzt zu ihrem Verhalten gegenüber Zusätzen, so leicht deuten lassen, sei hier nur erwähnt.

Hier soll jedoch eine andere Frage diskutiert werden: die Wirkungsweise der Antiklopfmittel. Daß die Antiklopfmittel durch Abbruch von Reaktionsketten wirken, daran kann seit Egertons ersten Hinweisen gar kein Zweifel sein. Man kann aber fragen, ob dieser Kettenabbruch eine homogene Gasreaktion eines Kettenträgers mit atomarem Blei oder einem molekularen Bleioxyd ist, oder ob, wie dies Bodenstein schon vor langer Zeit zur Diskussion gestellt hatte, das Antiklopfmittel in Form feinst verteilter flüssiger oder fester Partikeln als hochdisperse „Wand“ vorliegt und der Kettenabbruch somit eine Wandreaktion ist. Daß Bleitetraäthyl erst zerfallen muß, ehe es wirksam wird, ist gesichert. Die unmittelbaren Experimente, soweit sie eindeutige Schlüsse zulassen, sagen weiter aber nur aus, daß das Antiklopfmittel jedenfalls nicht grob dispers vorliegen darf.

Bei den Temperaturen des komprimierten Gemischrestes unmittelbar vor dem Klopfen von beispielsweise $\sim 500^\circ\text{C}$ ist der Dampfdruck des Bleis und natürlich erst recht der des Eisens noch so niedrig, daß bei den üblichen Konzentrationen des Antiklopfmittels das Metall zum weit überwiegenden Teil kondensieren müßte. Daraus allein kann man aber noch nicht schließen, daß das aus dem Antiklopfmittel gebildete Metall oder Oxyd in kondensierter Phase vorliegen müsse. Denn der Zerfall des Antiklopfmittels, die Bildung von Keimen der neuen Phase und deren Wachstum sind alles mit endlicher Geschwindigkeit verlaufende Vorgänge, die bisher nicht genau untersucht wurden. Es könnte also immerhin vorübergehend ein stark übersättigter Dampf vorliegen.

Man kann die Frage aber von einem anderen Gesichtspunkt aus stellen: ist es überhaupt möglich, daß in Form feinst verteilter Partikeln vorliegende Metalle oder Oxyde eine so stark reaktionshemmende Wirkung ausüben? Die Möglichkeit zu Stößen mit Gasteilchen wird ja stark herabgesetzt, wenn die Antiklopfmittel aus dem molekulardispersen in den kondensierten Zustand übergehen. Diese Frage hat Oosterhoff⁽⁷⁾ in den Laboratorien der Bataafsche Petroleum Maatschappij in Amsterdam aufgegriffen und z. T. in Zusammenarbeit mit H. A. Kramers quantitativ

behandelt. Die Antwort lautet: falls Kettenträger bei jedem Stoß auf die Tröpfchen der Wolke vernichtet werden, so ist zur Erklärung der Antiklopfmittelwirkung nötig, daß der Radius der Tröpfchen im Durchschnitt nicht größer als 100 \AA ist; führt nur jeder zehnte Stoß zum Kettenabbruch, so dürfen die Tröpfchen nicht größer als 15 \AA sein. Oosterhoff kann weiter zeigen, daß ein Nebel von Teilchen solcher Größe die für die Antiklopf-

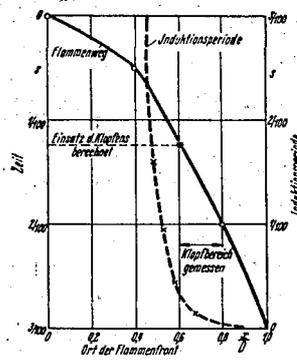


Fig. 8.

wirkung zu fordernde Stabilität besitzt. Damit ist jedenfalls bewiesen, daß der Bodensteinsche Vorschlag eine mögliche Deutung der Antiklopfwirkung liefert; zum Beweis seiner Notwendigkeit sind noch weitere Versuche erforderlich.

Leipzig, Abt. f. angew. physikalische Chemie des Physikal.-chem. Instituts der Universität.

Literaturnachweis.

Für ältere Arbeiten vgl. die im Text zitierten Monographien von Semenoff, Lewis und v. Elbe sowie W. Jost.

⁽¹⁾ A. Appin, J. Choriton und O. Todes, Acta Physicochim. 5, 665 (1936). O. M. Todes, Acta Physicochim. 5, 785 (1936). O. M. Todes und P. V. Melentjew, Acta Physicochim. 11, 153 (1939). P. V. Melentjew und O. M. Todes, Acta Physicochim. 14, 27 (1941). O. M. Todes und B. N. Karandin, Acta Physicochim. 14, 53 (1941).

⁽²⁾ A. O. Allen und O. K. Rice, Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 310 (1935). H. C. Campbell und O. K. Rice, Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 1044 (1935). O. K. Rice, A. O. Allen und H. C. Campbell, Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 2212 (1935).

⁽³⁾ D. A. Frank-Kamenetzky, Acta Physicochim. 10, 365 (1939).

⁽⁴⁾ E. J. Harris, Proceed. Roy. Soc. 175, 254 (1940).

⁽⁵⁾ O. K. Rice, Journ. Chem. Physics 8, 727 (1940).

⁽⁶⁾ W. Jost und L. v. Müffling, Ztschr. Elektrochem. 45, 93 (1939).

⁽⁷⁾ L. J. Oosterhoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59, 811 (1940).

02414

Sonderdruck aus Zeitschrift für physikalische Chemie, (A) 181, 208—214. 1938.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.

29

**Untersuchungen über Flammengeschwindigkeiten.
I. Über die Möglichkeit der theoretischen Berechnung
von Flammengeschwindigkeiten.**

Von

W. Jost und L. v. Mülling.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 11. 37.)

Es werden die für eine theoretische Behandlung von Flammgeschwindigkeiten zu berücksichtigenden Gesichtspunkte besprochen. Insbesondere wird gezeigt, daß in der Brennzonen Diffusionsvorgänge im allgemeinen nicht vernachlässigt werden dürfen, und daß die Einführung einer „Entzündungstemperatur“ ohne besondere Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeit unzweckmäßig ist.

Das große in der Literatur vorliegende Material über Flammgeschwindigkeiten ist bisher so gut wie gar nicht theoretisch ausgewertet worden; das kam zum Teil daher, daß kaum Untersuchungen vorlagen, die von modernen reaktionskinetischen Gesichtspunkten geleitet waren¹⁾; um so begrüßenswerter ist es, daß soeben eine Arbeit von SACHSSE erschienen ist²⁾, der von reaktionskinetischen Problemstellungen her an die Messung von Flammgeschwindigkeiten herangegangen ist.

Es gewinnt damit die Frage nach der theoretischen Behandlung der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit (über die Definition der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit, vgl. etwa³⁾) wieder an Interesse und es ist vielleicht nützlich, einige kritische Überlegungen darüber ausführlicher mitzuteilen, zumal da frühere kürzere Bemerkungen³⁾ wohl teils überschen, teils in ihrem Gültigkeitsbereich nicht ganz klar geworden sind.

Man pflegt bei einer rein thermischen Theorie der Flammgeschwindigkeit auszugehen von den Ansätzen von NUSSELT, die übrigens in ähnlicher Weise bereits von MALLARD und LE CHATELIER eingeführt waren; jedenfalls kommt NUSSELT das große Verdienst zu, zum erstenmal im Jahre 1917 an der Erfahrung unmittelbar prüfbar Beziehungen abgeleitet zu haben. Wesentlich an NUSSELTS Ansätzen

¹⁾ Natürlich mit einigen Ausnahmen, z. B.: LEWIS und v. ELBE, J. chem. Physics 2 (1934) 537. ²⁾ SACHSSE, Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 305. ³⁾ Jost, Z. Elektrochem. 42 (1936) 461; 41 (1935) 183, 232.

ist, daß er mit dem Begriff der „Entzündungstemperatur“ arbeitet, mit der eine Temperatur gemeint ist, unterhalb deren praktisch keine, oberhalb deren eine mit großer endlicher Geschwindigkeit ablaufende Reaktion einsetzt, wobei deren Wert noch für das Temperaturgefälle in der Flamme und damit für den Wärmetransport auf das zu strömende Frischgas verantwortlich ist.

Da man mit unseren heutigen Vorstellungen die Existenz einer so definierten Entzündungstemperatur kaum noch vereinbaren kann¹⁾, darf man keine zu weitgehende Gültigkeit der NUSSELTschen Formeln erwarten, zumal in den Endformeln noch einige andere Vernachlässigungen enthalten sind. Man sollte wohl den Begriff „Entzündungstemperatur“ am besten ganz aus dem Spiel lassen und grundsätzlich fordern, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in die Ausgangsformeln mit eingeführt wird. Z. B. wird durch die Bedingung der Erhaltung der Energie²⁾ für eine stationäre Brennzonen senkrecht zur x -Achse gefordert:

$$QU - \frac{\partial}{\partial x}(c_p \rho T v) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0, \quad (1)$$

worin U Reaktionsgeschwindigkeit (Mol/cm² sec), Q Reaktionswärme pro Gramm und v Strömungsgeschwindigkeit der Gase (relativ zur stationären Brennzonen) bedeuten. Man erhält Gleichung (1) aus Gleichung (4a) von DAMKÖHLER (loc. cit.) durch Spezialisierung auf eine Dimension und Nullsetzen der Ableitungen nach t (Bedingung für Stationarität). Der NUSSELTsche Ansatz für die Vorwärmzone folgt aus (1) durch Vernachlässigung von QU ; natürlich gibt es immer ein Gebiet, in dem QU gegen $\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)$ vernachlässigbar ist und für das der NUSSELTsche Ansatz gilt; wenn man diesen anwendet, muß man sich aber vergewissern, ob die Voraussetzungen erfüllt sind; insbesondere können sie in der Nachbarschaft einer Temperatur, wo lebhafte Reaktion des Gemisches zur Selbsterhitzung führt, nicht mehr gelten³⁾.

¹⁾ Man überlegt, daß die Erfahrungen über Explosionsgrenzen keine gegenteilige Feststellung bedeuten, da es sich dabei nie um stationäre Geschwindigkeiten handelt. ²⁾ Für alle derartigen Reaktionsprobleme kann man erfreulicherweise die notwendigen Ansätze jetzt im Chemie-Ingenieur (Bd. III, 1, Artikel DAMKÖHLER) finden; vgl. auch: DAMKÖHLER, Z. Elektrochem. 42 (1930) 846. ³⁾ Hier scheint auch SACHSSE ein Versehen unterlaufen zu sein, indem er die NUSSELTschen Formeln für zwangsläufig bei Wärmeeexplosion hält.

Man kann nun fragen, läßt sich vielleicht eine andere Temperatur in der Brennzone ausfindig machen, der dort eine ausgezeichnete Rolle zukommt. Das ist der Fall, wie Diskussion von (1) und Fig. 1 erkennen

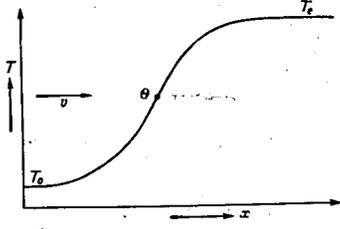


Fig. 1.

lassen: ausgezeichnet ist nämlich der Punkt der Temperaturkurve (Temperaturverlauf in der gesamten Flammenzone), wo weder Wärmezufuhr noch Abgabe durch Leitung erfolgt, etwa bei θ (Fig. 1). Bei konstantem λ wäre das gerade der Wendepunkt der Kurve in Fig. 1; bei Temperaturabhängigkeit von λ (wie es in Wirklichkeit der

Fall ist) ein anderer Punkt im Inneren der Brennzone, für den $\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)$ in Gleichung (1) verschwindet. Oberhalb dieses Punktes findet Temperaturerhöhung ausschließlich durch Reaktionswärme statt. Gelänge es, diesen Punkt vorauszuberechnen, so könnte man mittels Gleichung (1) bei bekannter Reaktionsgeschwindigkeit v berechnen. Man sieht übrigens auch hieraus, daß grundsätzlich die Reaktionsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung für die Verbrennungsgeschwindigkeit sein muß¹⁾; Gleichung (1) wäre im Punkte θ mit $QU = 0$ sinnlos. Leider kann man θ bisher nicht vorausberechnen und auch die Einführung eines vernünftigeren T_1 (das man am besten gar nicht mehr Entzündungstemperatur nennen sollte) durch SACHSSE kann noch nicht als Lösung angesehen werden, solange es nicht gelingt, Ausgangsgleichungen aufzustellen, die der Einführung dieser Größe angepaßt sind. Eine Schwierigkeit besteht z. B. schon darin, daß Annahmen über $\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$ und über QU gemacht werden müssen (indirekt durch Einführung eines fiktiven T_1); da Gleichung (1) aber diese beiden Größen verknüpft, so muß bei solchen Annahmen immer erst gezeigt werden, daß sie miteinander verträglich sind.

¹⁾ Das kommt auch durch SACHSSES Rechnungen, allerdings entgangen dessen eigener Feststellung, zum Ausdruck; denn die von ihm benutzte fiktive „Entzündungstemperatur“ T_1 , bei der das Gemisch nach einer vorgegebenen Induktionszeit zünden soll, ist ja nichts anderes als die Einführung einer Aussage über die Geschwindigkeit der Reaktion.

Einer weiteren grundsätzlichen Frage, auf die schon mehrfach hingewiesen wurde¹⁾, gedenkt auch SACHSSE: der Mitwirkung der Diffusion neben der Wärmeleitung. Wir möchten dazu einige ergänzende Bemerkungen machen: Diffusion spielt nicht nur bei Kettenexplosion eine Rolle, sondern kann prinzipiell bei jeder stationären Explosion entscheidend werden, selbst bei solchen, wo man es überhaupt mit keinerlei Kettenreaktion zu tun hat. Die Brennzonen bei einer stationären Explosion ist ein Gebiet, in dem auf sehr kurzem Abstand (ältere Schätzungen von MACHE ergaben Größenordnungen²⁾ von $\sim 10^{-2}$ cm) nicht nur die Temperatur sich von einem Anfangswert zu einem Endwert, sondern auch die Konzentrationen sämtlicher Reaktionspartner und eventueller Zwischenprodukte über den gleichen Abstand entsprechend stark ändern.

Benutzen wir mit allem Vorbehalt 10^{-2} cm als angenäherte Dicke der Reaktionsschicht, so gibt es z. B. auch einen Diffusionsstrom von nicht abreagierten Molekeln aus dem Frischgas in die heiße Brennzonen hinein, also nach vorn, der ganz beträchtlich werden kann; bei einer Anfangskonzentration im Frischgas von $\sim 10^{-5}$ Mol/cm³ hätte man ein Konzentrationsgefälle von:

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} \sim 10^{-3} \text{ Mol/cm}^4.$$

Schätzt man die Diffusionskonstante der betreffenden Komponente zu $\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (was für die hohen mittleren Temperaturen in der Flamme sehr niedrig ist), so ergibt sich ein Diffusionsstrom von:

$$D \left| \frac{\Delta c}{\Delta x} \right| = 10^{-3} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec}.$$

Ein Gasstrom der Geschwindigkeit $10^2 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ (entsprechend einer Flammgeschwindigkeit mittlerer Größe) würde durch die Querschnittseinheit von einem Stoff gleicher Ausgangskonzentration transportieren:

$$10^{-5} \cdot 10^2 = 10^{-3} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec}.$$

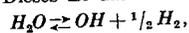
Das ist zufällig gerade die gleiche Menge. Man könnte in diesem Falle also als einen der vielen denkbaren idealen Grenzfälle auch postulieren: die ganze Flammgeschwindigkeit kommt dadurch zustande, daß infolge des enormen Temperatur- und Konzentrationsgefälles das Frischgas mit außerordentlicher Geschwindigkeit in das heiße reagierende Gas eindiffundiert und dort praktisch momentan abreagiert, womit gleichzeitig die Erhöhung der Brenngeschwindigkeit

¹⁾ LEWIS und v. ELBE, loc. cit. JOST, loc. cit. ²⁾ Wie sie auch SACHSSE verwendet.

durch Turbulenz mit erklärt wäre; maßgebend für die Geschwindigkeit soll die Diffusions- bzw. Mischgeschwindigkeit des Frischgases sein¹⁾. Dies sei nur nebenbei erwähnt.

Man sieht jedenfalls, die Vorgänge in einer dünnen Gasschicht, die durch die Brennfläche hindurchgeschoben wird, sind überhaupt nicht vergleichbar mit denen in einem Gas, das in einem erwärmten geschlossenen Gefäß unter Explosion abreagiert; es ist ja nicht einmal sicher, daß in einer Gasschicht, die man durch die Brennzone begleitet, am Ende auch nur irgendwelche der anfangs darin befindlichen Teilchen noch anzutreffen sind.

Umgekehrt, wie oben gezeigt, müssen nun aber auch in den heißen reagierenden Gasen vorhandene Atome und freie Radikale in das zuströmende, eventuell schon vorgewärmte Frischgas eindiffundieren, und zwar wieder mit ungeheurer Geschwindigkeit. Betrachten wir etwa ein Beispiel (das in mancher Hinsicht mit der von SACHSSE behandelten Methanverbrennung vergleichbar ist), wo bei einer Reaktionsendtemperatur von $\sim 2500^\circ$ abs. die Produkte zu $\frac{1}{3}$ aus H_2O bestehen. Dieses ist dann soweit dissoziiert nach:



daß etwa 2% der gesamten heißen Gase aus OH bestehen²⁾; das ergibt eine OH -Konzentration von etwa 10^{-7} Mol/cm³. Mit dem gleichen Ansatz für die Dicke der Reaktionszone wie oben und einem geschätzten Wert von ~ 10 cm² sec⁻¹ für die Diffusionsgeschwindigkeit der OH -Radikale bei hohen Temperaturen (gewonnen durch angenäherte Umrechnung des bekannten Wertes von H_2O in Luft bei Zimmertemperatur auf die hohen Temperaturen und verminderte Dichte) erhält man als Diffusionsstrom dieser Radikale:

$$D \left| \frac{dc}{dx} \right| \sim \frac{10^{-7}}{10^{-1}} \cdot 10 \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec} = 10^{-4} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec}.$$

Dieser Strom möge in das Frischgas bei einer Temperatur von $\sim 1600^\circ$ abs. (ähnlich dem von SACHSSE gewählten T_2) eindiffundieren, und wir vergleichen diesen Radikalstrom mit dem Strom der vom Frischgas (mit ~ 30 cm² sec⁻¹ bei Zimmertemperatur) transportierten, bei 1600° abs. im Gleichgewicht vorhandenen O -Atome (in einer Gleichgewichtskonzentration von $\sim 5 \cdot 10^{-11}$ Mol/cm³); es ist dieser Strom der O -Atome $\sim 10^{-8}$ Mol/cm² sec. Vom Frischgas

¹⁾ Wobei wir uns darüber klar sind, daß dieser, wie jeder andere einseitige Ansatz nicht zutreffen kann. ²⁾ Ist freier H_2 vorhanden, so wird diese Dissoziation erheblich zurückgedrängt; dafür treten H -Atome auf.

werden also etwa um 4 Zehnerpotenzen weniger freie *O*-Atome durch die Querschnittseinheit mitgeführt, als ihm nach obigem *OH*-Radikale durch Diffusion zuströmen; selbst wenn die Aktivierungswärme der Reaktion von *OH* mit *CH₄* um einiges höher wäre als der von *O*-Atomen mit *CH₄*, und wenn unsere Abschätzung für den Diffusionsstrom zu günstig wäre, so dürfte in Anbetracht der hohen Temperatur die Wirkung der eindiffundierten *OH*-Radikale keineswegs zu vernachlässigen sein, vielleicht sogar die der *O*-Atome weit überwiegen. Dazu kommen bei fetten Gemischen, wie sie SACHSSE anwandte, noch die aus gebildetem Wasserstoff abdissoziierten *H*-Atome; deren Konzentration wäre zwar kleiner, ihre Diffusionsgeschwindigkeit aber beträchtlich höher als die der *OH*-Radikale, so daß auch sie eventuell von Einfluß sein könnten.

Alles dies betrachten wir nicht als quantitative Rechnungen, sondern als Abschätzungen, die zeigen, daß gerade unter Voraussetzungen, wie man sie für reine Wärmevorgänge eingeführt hatte, Diffusionsvorgänge entscheidend sein können oder müssen. Gegen unsere Abschätzungen, wie gegen die vorliegenden Rechnungen über Wärmetheorie der Flammen ist natürlich einzuwenden: man darf Größen über Dicke der Reaktionszone, Temperatur- bzw. Konzentrationsgefälle nicht mehr oder weniger willkürlich von vornherein hineinstecken, sondern diese Größen müssen sich als Resultat der Rechnung ergeben. Unsere Überlegungen sollten darum nur zeigen, wie vorsichtig man mit einseitigen Ansätzen sein muß.

Die Grundgleichungen für exakte Rechnung sind nicht schwer anzugeben, die Formulierung des Energieprinzips nach (1) ist beizubehalten, dazu kommt die Kontinuitätsgleichung, ferner kommen hinzu Gleichungen für die Stationarität der Konzentrationen sämtlicher Teilchensorten (also sämtlicher Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte) von der Form:

$$-v_j U - \frac{\partial}{\partial x}(c_j v) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_j \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) = 0; \quad j = 1, 2, \dots \quad (2)$$

die man wiederum durch Spezialisierung aus den bei DAMKÖHLER angeführten Gleichungen gewinnt, die aber auch schon von LEWIS und v. ELBE benutzt wurden; letztere haben nur Gleichung (1) auf eine nicht ganz unbedenklich erscheinende Weise eliminiert¹⁾. In (2)

¹⁾ Mit vereinfachenden Annahmen läßt sich zeigen, daß der Transport von Wärmeenergie durch Leitung und der von „chemischer Energie“ durch Diffusion aus dem Frischgas im allgemeinen absolut von gleicher Größenordnung sind. Da-

214 Jost und v. Müffling, Untersuchungen über Flammgeschwindigkeiten. I.

bedeuten ν_j die stöchiometrische Umsatzzahl der Komponente j (vgl. DAMKÖHLER, loc. cit.); $-\nu_j U$ gibt den Zuwachs der Teilchen der Art j durch chemische Umsetzung; c_j ist die Konzentration der Teilchen j , $-\frac{\partial}{\partial x}(c_j v)$ ist die Zunahme der Konzentration an Teilchen j durch Strömung, in bekannter Weise schließlich $\frac{\partial}{\partial x}(D_j \frac{\partial c_j}{\partial x})$ die Zunahme durch Diffusion mit dem Diffusionskoeffizienten D_j .

Mit der Aufstellung der Gleichungen ist noch nicht viel gewonnen, denn zu ihrer Lösung verlangen sie die Kenntnis sämtlicher eingehender Größen, insbesondere der Reaktionsgeschwindigkeitsgrößen. Gebraucht wird ein willkürfreies Verfahren, das es ermöglicht, Näherungslösungen für das System von Differentialgleichungen zu gewinnen, insbesondere etwa erlaubt, rückwärts aus gemessenen Flammgeschwindigkeiten Aussagen über Reaktionsgeschwindigkeiten zu gewinnen. Empirisch ist natürlich der geeignetste Weg der, bei solchen Reaktionen, deren Mechanismus sicher geklärt ist, Flammgeschwindigkeiten zu messen. Gerade im Fall des Methans scheinen uns aber die reaktionskinetischen Unterlagen von NORRISH noch nicht ausreichend, und insbesondere ist noch kein Weg gezeigt zu einer willkürfreien Verwendung.

Wenn wir zum Schluß noch auf die, auch von SACHSSE erwähnte, Möglichkeit der Mitwirkung der bei Energieübertragung durch Stöße beobachteten Effekte (Schalldispersion) eingehen (auf die übrigens schon mehrfach hingewiesen wurde¹⁾), so tun wir das aus folgendem Grunde: bei den allerschnellsten Verbrennungsvorgängen, den Detonationen, deren Geschwindigkeit um über 3 Zehnerpotenzen größer ist als die der ruhigen Verbrennung, ist bisher keine Beobachtung bekannt geworden, die zu ihrer Deutung der Heranziehung derartiger Effekte bedurft hätte (es sei denn, man versucht den „Spin“ damit zu erklären); das ist immerhin auffallend. Man wird daher vorsichtig sein müssen, wenn man Auswirkungen dieser Phänomene auf die Geschwindigkeit gewöhnlicher Flammen sucht.

mit ergibt sich das Verfahren von LEWIS und ELBE als immerhin besser begründete Näherung als die gänzliche Vernachlässigung der Diffusion.

¹⁾ LEWIS und v. ELBE, J. chem. Physics 3 (1935) 63. Jost, loc. cit. BOXHOEFFER, Z. Elektrochem. 42 (1936) 449.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

02422

Sonderdruck aus Heft 9
der Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung

30

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Verbrennung im Motor
von Wilhelm Jost

Der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung
vorgetragen in der öffentlichen Sitzung
über das Gesamtthema
•Physikalische und chemische Vorgänge bei der Verbrennung im Motor•
am 10./11. Mai 1939

30

02423

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Verbrennung im Motor

Von Wilhelm Jost

Bei der Verbrennung im Otto-Motor hat man als erwünschten Vorgang die Ausbreitung einer Flamme vom Zündfunken aus in dem adiabatisch verdichteten heißen Brennstoff-Luft-Gemisch. Daneben kann als unerwünschte Erscheinung sogenanntes Klopfen eintreten, d. i. ein gegen das Ende außerordentlich beschleunigter Verbrennungsablauf, verbunden mit dem Auftreten abnorm hoher lokaler Drucke sowie mit der Entstehung von Stoßwellen. Verantwortlich für das Klopfen sind auf Grund der neueren Untersuchungen die in dem heißen, unverbrannten Restgas, welches anfangs durch die Bewegung des Kolbens, darauf von der fortschreitenden Flamme verdichtet worden ist, von selbst ablaufenden Oxydationsreaktionen. Diese können u. U. zu praktisch momentaner Zündung eines restlichen Anteils des Gemisches führen. Die gleichen Reaktionen zwischen Brennstoff und Luftsauerstoff sind mit verantwortlich für den Zündvorgang im Dieselmotor, wobei aber die Vorgänge bei der Strahleinspritzung und Zerstäubung sowie der Verdampfung der Brennstofftröpfchen ganz wesentlich mitwirken. Wegen der schädlichen Auswirkungen auf den Motorbetrieb haben die Klopfreaktionen die eingehendste Bearbeitung erfahren; ihnen wird auch in diesem Vortrag der größte Teil des Raums gewidmet werden. Daneben sei aber auch auf die Bedeutung der Vorgänge bei der normalen Flammenausbreitung hingewiesen, die nicht immer voll gewürdigt wird. Da die damit zusammenhängenden Phänomene sowohl praktisch wichtig wie theoretisch interessant sind, wollen wir auch darauf eingehen.

I. Über die Oxydationsreaktionen der Kohlenwasserstoffe und den Klopfvorgang im Motor

Das Klopfen im Motor läßt sich beschreiben als (praktisch) momentanes Abreagieren eines gewissen restlichen Anteils der Ladung im Verbrennungsraum. Daß dies eintreten kann, macht man sich leicht klar: Bei einem Kompressionsverhältnis von 6 bis 7 kann die Ladung am Ende

02424

Wilhelm Jost: Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Verbrennung im Motor

der Kompression (je nach der Ausgangstemperatur) bereits auf Temperaturen bis über 400°C gebracht werden. Die absolute Temperatur des zu allerletzt verbrennenden Anteils würde infolge der weiteren Kompression durch die fortschreitende Flamme noch um $\sim 50\%$ höher sein, unter Ausschluß von Wärmeableitung könnte sie also weit über 500°C liegen. Bei diesen Temperaturen und den im Motor vorliegenden Drucken reagieren aber sämtliche Treibstoffe bereits lebhaft mit Sauerstoff, so lebhaft, daß nach einer gewissen Induktionszeit die Umsetzung in Selbstzündung übergehen würde. Schematisch ist dies in Abbildung 1 dargestellt für den idealisierten Fall eines Brennstoff-Luft-Gemisches, bei welchem im Punkte maximaler Kompression der Kolben festgehalten sei. Abbildung 1 a

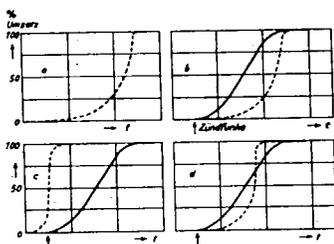


Abb. 1

Schema der Verbrennung im Motor

stellt den Umsatz als Funktion der Zeit für die spontane Reaktion dar, Abbildung 1 b (ausgezogene Kurve) den Umsatz als Folge der fortschreitenden Flamme bei Funkenzündung. Im regulären Motorbetrieb muß demgegenüber der Umsatz infolge spontaner Reaktion (gestrichelte Kurve) so weit zurückbleiben, daß er zu keinerlei Störungen Anlaß gibt. Man kann sich nun aber leicht zwei Fälle abnormen Verbrennungsverlaufs denken: Abbildung 1 c: die spontane Reaktion setzt so früh ein, daß man Frühzündung vor Überspringen des Zündfunken erhält, und der wichtigere Fall, Abbildung 1 d: die Verbrennung verläuft zwar anfangs normal, im weiteren Verlauf wird aber der Umsatz in der fortschreitenden Flamme überholt von dem durch die spontane Reaktion im Unverbrannten, der letzte Teil der Ladung brennt praktisch momentan ab, man hat Klopfen. Daß dies der Verbrennungsablauf beim Klopfen ist, läßt sich durch zahlreiche, sowohl am Motor selbst als auch an Versuchsapparaten erhaltene Aufnahmen belegen.

02425

Wilhelm Jost: Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Verbrennung im Motor

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß alle beim Klopfen beobachteten unerwünschten Erscheinungen sich aus dieser Vorstellung zwanglos ableiten lassen. Brennt der letzte Teil der Ladung, der schon durch die fortschreitende Flamme weiterkomprimiert worden war, »momentan« ab, d. h. schneller, als daß die Volumänderung mit dem Verbrennen Schritt halten könnte, so müssen in diesem Teil der Ladung wesentlich höhere Spitzendrücke erreicht werden als bei gleichmäßigem Abbrennen des ganzen Gemisches¹⁾. Dies bedingt einerseits hohe lokale mechanische Beanspruchungen, andererseits muß sich die Druckunstetigkeit als Stoßwelle nach dem übrigen Gas hin fortpflanzen, welche an den Wandungen vielfach reflektiert werden kann. Diese Stoßwelle ist verantwortlich für die im Indikatordiagramm auftretenden »Gasschwingungen«; sie ist in Flammenaufnahmen klopfender Verbrennung auch unmittelbar zu sehen. Sie verursacht ferner einen verstärkten Wärmeübergang auf die Wandungen des Verbrennungsraums und damit vermehrte thermische Beanspruchung des Motors.

Daß das Klopfen eine Folge der spontanen Reaktionen im unverbrannten Gemisch ist, werden wir unten an eigenen Versuchen quantitativ beweisen. Es sei hier nur auf die zahlreichen qualitativen und halbquantitativen Argumente zugunsten dieser Auffassung hingewiesen. Zwischen dem Verhalten der Kohlenwasserstoffe bei der langsamen Oxydation und beim Klopfen bestehen weitgehende Parallelen, wie von vielen Autoren festgestellt wurde. Desgleichen bestehen Beziehungen zwischen Selbstzündungs- und Klopfverhalten der Kohlenwasserstoffe. Ferner kann am Motor selbst gezeigt werden, daß dem Klopfen eine Vorreaktion im unverbrannten Gemisch vorangeht, z. B. durch spektroskopische Beobachtungen (z. B. Rassweiler u. Withrow) oder auch durch unmittelbare Analyse. In dieser Richtung liegen besonders von Egerton grundlegende Untersuchungen vor.

Ehe wir auf unsere eigenen Versuche eingehen, seien noch einige Bemerkungen über die Natur der ablaufenden Reaktionen und die Möglichkeiten der Entwicklung einer Explosion vorausgeschickt. Jede exotherme Reaktion kann zur Selbstzündung, zur Explosion führen, wenn die Wärmeproduktion größer bleibt als die Wärmeabfuhr an die Umgebung (van't Hoff, Taffanel und Le Floch, Semenov). Man spricht dann von

¹⁾ Wie besonders von Brown (z. B. Chem. Rev. 22 (1938)) und von G. Danköbler auch quantitativ dargetan worden ist.

sogenannter »Wärmeexplosion«. Im Falle der Wärmeexplosion lassen sich, bei bekanntem Gesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit, einfache Beziehungen für die »Explosionsgrenzen« ableiten, d. h. den Zusammenhang zwischen kritischem Explosionsdruck und Temperatur, oder anders ausgedrückt: für die »Entzündungstemperatur« als Funktion des Drucks (und der Zusammensetzung)¹⁾. Von dem Augenblick an, in welchem das Gasgemisch auf die Versuchstemperatur gebracht worden ist, bzw. in ein geheiztes Reaktionsgefäß eingelassen ist, verstreicht eine gewisse Induktionszeit τ bis zur Entwicklung der Explosion. Eine Entzündungstemperatur, auch bei vorgegebener apparativer Anordnung, hat erst einen eindeutigen physikalischen Sinn im Zusammenhang mit der zugehörigen Induktionszeit. Ist beispielsweise das Gasgemisch im Motor höher als auf seine niederste Entzündungstemperatur erhitzt, so wird trotzdem nur dann zum Klopfen führende Selbstzündung auftreten, wenn das Gas länger als die Induktionszeit auf dieser Temperatur bleibt.

Im Falle »adiabatischer« Explosion läßt sich mit gewissen (erlaubten) Vernachlässigungen ein einfacher Näherungsausdruck für τ angeben (Todes), nämlich:

$$\tau \approx \frac{e^{E/RT_0} \cdot RT_0^2 \bar{C}_r}{kE \cdot Q}$$

worin E die scheinbare Aktivierungswärme der Reaktion, T_0 die Ausgangstemperatur, \bar{C}_r und Q spezifische Wärme und Reaktionswärme bedeuten und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist. Bei Reaktionen, die bei einigen Hundert °C noch mit meßbarer Geschwindigkeit ablaufen, wird E etwa von der Größenordnung 30 bis 50 kcal sein.

Nun ist die »Wärmeexplosion« nicht der einzige Mechanismus, der zur Selbstzündung führen kann. Die Oxydation der Kohlenwasserstoffe ist, wie viele andere Reaktionen, eine Kettenreaktion, und zwar eine solche mit Kettenverzweigung. Eine Kettenreaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß gewisse primär gebildete aktive Zentren in die Umsetzung eingreifen und dabei immer wieder regeneriert werden, so daß also von wenigen primär gebildeten Zentren aus ein beträchtlicher Umsatz ausgehen kann, bis diese Zentren durch kettenabbrechende Reaktionen ver-

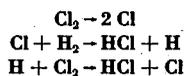
¹⁾ Dabei ist zu beachten, daß die Entzündungstemperatur keine absolute Bedeutung hat, sondern nur im Zusammenhang mit der gegebenen Versuchsanordnung.

65450

02427

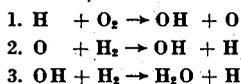
Wilhelm Joist: Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Verbrennung im Motor

nichtet werden. Das Schulbeispiel dafür ist die besonders von Bodenstein studierte Chlorknallgasreaktion, die nach dem Schema verläuft:



Auf einen Primärschritt folgen hier bis zu 10^6 Kettenglieder, bis die aktiven Teilchen, z. B. durch als Verunreinigung meistens anwesenden Sauerstoff oder auch durch Diffusion an die Wand vernichtet werden. Charakteristisch für Kettenreaktionen ist darum ihre große Empfindlichkeit gegen manche in geringer Menge anwesenden Stoffe, welche aktive Zentren bilden oder vernichten können, sowie gegen den Zustand der Wand und die Gefäßdimensionen, weil davon abhängt, ob Ketten-träger an der Wand vernichtet werden und wie schnell sie dorthin gelangen. Die Empfindlichkeit der Kohlenwasserstoffoxydation gegen Zusätze, wie z. B. Bleitetraäthyl, hängt damit zusammen.

Nun kann bei Kettenreaktionen noch ein weiterer Vorgang auftreten, wie an einigen bei der Knallgasverbrennung — zumindest bei höheren Temperaturen — ablaufenden Reaktionen demonstriert sei. Sofern nur wenige H-Atome vorhanden sind, laufen die Reaktionen ab:



Dies ist wieder das Schema einer Kettenreaktion, aber in den Reaktionsschritten 1. und 2. treten für ein verschwindendes aktives Teilchen jeweils zwei neue auf, man spricht von »Kettenverzweigung«. Wenn zu Beginn also auch nur ganz wenige aktive Zentren vorlagen, so wird deren Zahl und damit die Reaktionsgeschwindigkeit doch ständig zunehmen, u. U. bis zur Explosion, und zwar auch dann, wenn man zunächst die Temperatur konstant hält. Als Folge der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wird schließlich natürlich auch die Temperatur ansteigen müssen, die Temperaturerhöhung ist aber nicht die Ursache der primären Geschwindigkeitserhöhung. Ob eine Reaktion mit Kettenverzweigung zur Explosion führt oder nicht, hängt davon ab, ob der Vorgang der Kettenverzweigung (Neubildung aktiver Zentren) den des Kettenabbruchs (Vernichtung aktiver Zentren) überwiegt oder nicht. Da bei niederen Drucken die Diffusion aktiver Zentren an die Wand befördert wird und damit der Kettenabbruch, so gibt es immer eine untere Explosionsgrenze. Häufig

findet aber auch ein mit steigendem Druck zunehmender Kettenabbruch in der Gasphase statt, so daß man ein eigentümliches, inselartiges Ex-

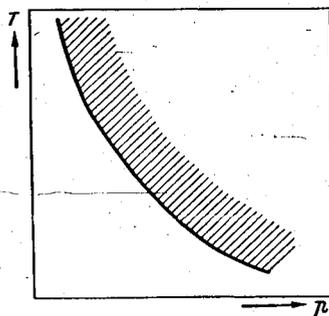


Abb. 2

Gebiet der Wärmeexplosion in Abhängigkeit von Druck p und Temperatur T

plosionsgebiet erhält. An dieses wird sich bei noch höheren Drucken das Gebiet der reinen Wärmeexplosion anschließen, Abbildung 2 und 3.

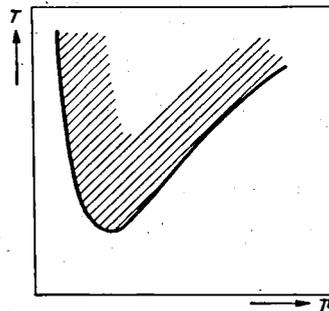


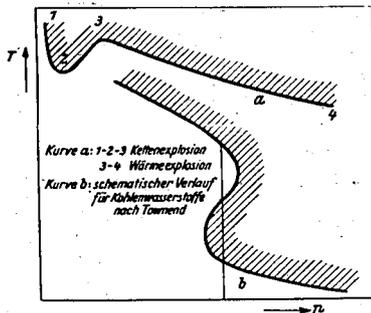
Abb. 3

Explosionsbereich bei Kettenexplosion im Niederdruckgebiet

Derartige Explosionsgebiete hat man bei Kohlenwasserstoffen immer wieder beobachtet, und zwar nicht nur bei niedrigen Drucken, ein Gebiet, in welchem zu einer Temperatur zwei (oder drei) kritische Explosions-Druckgrenzen gehören, sondern auch bei etwas höheren Drucken, Gebiete, in welchen zum gleichen Druck zwei (oder drei) kritische Temperaturgrenzen der Explosion gehören (Townend u. Mitarb.), Abbildung 4. Diese Erscheinungen und die vielen Feststellungen darüber, daß manche Stoffe

in geringen Konzentrationen die langsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe außerordentlich fördern (Aldehyde, Peroxyde, Ozon) oder hemmen

Abb. 4



(Anilin, Bleitetraäthyl, Eisencarbonyl u. a.), beweisen bereits, daß man es bei der Kohlenwasserstoffoxydation mit Kettenreaktionen und Explosion durch Kettenverzweigung zu tun hat. Dazu kommt noch die starke Abhängigkeit vom Zustand der Wand sowie von den Gefäßdimensionen. Auch die eigentümliche Erscheinung der »kalten Flammen« ist nur als Explosion durch Kettenverzweigung zu verstehen. Es ist dies ein mit Leuchten (Formaldehydfluoreszenz) verbundenes explosionsartiges Abreagieren von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen in einem Temperaturgebiet zwischen etwa 250 und 350° C, wobei alle Charakteristika einer Explosion vorhanden sind (auch ein gewisser Temperaturanstieg der Größenordnung 100° C). Die Reaktion verläuft aber nicht bis zur völligen Verbrennung, sondern macht im wesentlichen bei dem Stadium der Aldehyde und ihrer Folge- und Zerfallsprodukte (CO, H₂O) halt. Steigerung des Drucks (auch der Brennstoffkonzentration) kann die kalten Flammen in eine reguläre Entzündung übergehen lassen.

Zwischen den Temperaturen, bei welchen kalte Flammen einsetzen (die auch für die Townendschen Beobachtungen bedeutsam sind) und dem Klopfverhalten der Kohlenwasserstoffe ergeben sich ausgeprägte Zusammenhänge.

Trotzdem ist anzunehmen, daß der Oxydationsverlauf im Motor, welcher dem Klopfen vorangeht, wesentlich einfacher ist als etwa unter den Bedingungen Townends. Denn dieser läßt ein Brennstoff-Luft-Gemisch in