Index to Microfilm of Dr. Pier's Files

I. Airplane Engine

	Pages
J2 Specification fuel	1 - 9
Knock testing with Aromatic Mixtures	10 - 14
Action of Isopropylbenzene in the Engine	15 - 18
"R - Stoffe"	19 - 20
Heat Balance of an aviation engine	21 - 24
Safety Fuels	25 - 26
Research with High load fuels	27 - 29
Motor test of P20 oil	30 - 31
Special aviation fuels	32 - 33
Possibilities of prevention exhaust gas condensation	34 - 47
Supercharge and regulation thereof in aviation engines	48 - 61
Detonation in Engine	62 - 71
Ignition of air-fuel mixtures by an Ignition Cap	72 - 78

II. Alkylation, etc.

Alkylation of Rumanian Shale gasoline and several unsaturated gasolines from other sources.	79 - 87
Outlook for higher octane number gasolines	88 - 120
Military Specification for Aviation Gasoline	121 - 125
Butane dehydrogenation	126 - 129
Catalyst discussion: Butane dehydrogenation, etc	130 - 133
Hydrogenation of Octane over diluted catalyst and at lower pressures	134 - 139
Process for dehydrogenation of saturated gaseous hydrocarbons	140 - 144
Butane Isomerization Research	145 - 156
Butane Dehydrogenation with gas recirculation	157

	Pages
III. Analysis	
Mixing properties of Tars and Pitches	158 - 159
Sieve Analysis	160
Iodine Number	161 - 162
Determination of aromatic content by the Aniline Point Method, March 31, 1941	163 - 168
Determination of aromatic content by the Aniline Point Method, July 1942	169 - 182
Phenol Determination in Middle Oils	183 - 212
An exact potentiometric rapid determination of basic Nitrogen in oils	213 - 229
Nitrogen Determination in Middle Oils	230 - 250
Asphalt Determination with the aid of Chromatographic Adsorption Analysis	251 - 253
Storage and Chemical Properties of Fuels	254 - 256
Methods of testing aviation gasoline	257 - 261
Literature Survey and Abstract concerning Molybdenum Sulfide	262 - 273
Coloremetric analysis of fluid fuels	274 - 275
Experience exchange on analytical methods	276-294
Determination of settling of coal paste	295
IV. Asphalt and Wax Separation	
Paraffin Removal according to the Dichlorethane process	296 - 314
Paraffin Removal with Schwitz kanmern	315 - 326
On the oxidation of hydrogenated petroleum crude wax	327 - 329
Refining Zeitz TTH paraffin thru Hydrogenation over K7846W.	330 - 336
Asphalt removal in Misburg	337 - 341
Oil content of Crude wax from Neutral Oil	342 - 351
Investigation of Wax separation in Dichloroethylene	352 - 355

	Pages
IV. Asphalt and Wax Separation	
Photomicrographs of wax crystals in propane solution	356 - 375
Dewaxing of paraffin wax residue in Lütz Kendorf	376 - 382
Remarks on Dr. Feherbach's report	383 - 385
Small scale work on propane dewaxing	386 - 403
Dewaxing work on residue oil of Niegenhagen	404 - 418
Filter aids in Wax Filtering	419 - 422
Zeitz Dewaxing Situation in 1942	423 - 425
V. Coke and Carbonization	
Electrode Coke from tar and Petroleum Asphalts	426 - 429
Research to recover primary bitumen for production of electrode - coke	430 - 433
Primary bitumen from the large scale research at Ludwigshafen compared with Welheim Bitumen	434 - 436
VI. Corrosion and Metallurgy	
"Ersatz" materials for Hydrogenation	437 - 443
Talk on Test - Melts of N10 with Titanium and other additions	444 - 460
On N10 Steel	461 - 462
N10 in 700 atm preheaters	463 - 466
Creep limit at higher loads than those corresponding to normal Creep Tests ("Zeitstandfestigkeit") on N9 and N10	467 - 469
H_2S corrosion in DHD plants	470
Experience with use of new compositions for Special High Pressure Steels	471 - 473
Iron Sulfide Corrosion in Liquid Phase Preheater	474
Tube material Considerations for 700 atm preheater	475 - 477
The N8 tube which leaked. Investigation	478 - 486
Microscopic and analytical investigation of a hairpin deposit from Gelsenberg	487 - 490
Intercrystalline corrosion by cold catchpot liquor	491 - 495

VII. Cracking	Pages
Cat Cracking of Intermediate Materials of the Lube-oil Synthesis	496 - 498
WS_2 in low pressure cracking	499 - 507
Basis for semi-technical cat - cracking with powdered catalyst	508 - 513
Cat Cracking in 40 l converter	514 - 535
Cat Cracking of Synthesis Products	536 - 540
1943 I.G. Experiments on Cat Cracking	541 - 578
Cat Cracking of Middle Oil with $AlCl_3$	579 - 594
Rumanian Crude Residue treatment by Cat Cracking	595 - 618
Cat Cracking in 50 liter sluice converter	619 - 626
Cracking of gasoline and gas oil under H_2 pressure	627 - 643
Cracking and Hydrogenation. Results to 1942	644 - 649
Development of Cracking (literature survey)	650 - 671
Production of unsaturated cracked gas from hydrogen rich middle oil	672 - 674
Running gasoline over Silica with and without pressure	675 - 688
Production of unsaturated cracked gas from hydrogen rich middle oil	689 - 695
Comparison of thermal cracking processes with pressure distillation	696 - 700
VIII. D.H.D. Toluol, Hydroforming etc.	
Dehydrogenation of CV_2B gasoline over catalyst 7360 in 100 liter converter	701 - 707
Research in 100 cc Converters toward Recovery of Pure Aromatics, especially Toluol, from Xyloland DHD residues	708 - 714
Treatment of Phenolsolvanextract and residue therefrom for production of pure aromatics	715 - 727
Technical Scale Research on Toluol Recovery thru dehydrogenation of the product of the DHD product separator	728 - 731
Corrosion Research for DHD	732 - 733

VIII D.H.D. Toluol, Hydroforming etc.	Pages
DHD Preheater	734 - 735
DHD tests in 100 cc Converter	736 - 749
Activity Test on Technical DHD	750 - 752
Dehydrogenation and Splitting over 7935	753 - 772
Highest Converter Temperature in the Politz DHD Plant	773 - 774
DHD tests in 100 cc Converter	775 - 800
Further DHD Developments (1942)	801 - 803
DHD Catalyst testing (from technical Alumina)	804 - 817
DHD Tests in 100 cc Converter	818 - 867
DHD lab tests in 1 liter Converter	868 - 893
Technical state of the DHD art	894 - 898
Additives to leaded DHD gasoline	899 - 902
DHD tests in 100 liter Converter	903 - 906
Report on Semi-technical work at Politz	907 - 908
Data for production of DHD gasoline from various raw materials	909
Dehydrogenation of Rumanian gasoline	910 - 918
Properties of DHD gasoline from petroleum gasoline	919 - 926
DHD and HF art in 1942	927 - 937
Refining and dehydrogenation of Cat Cracked gasoline over 7360	938 - 947
DHD research in 40 liter converters	948 - 963
Testing DHD cats in 1 liter converter	964 - 978
Status of Large Scale work	979 - 994
DHD work in 40 liter Converter	995 - 1029
Testing of DHD catalysts	1030 - 1047
Inspection (physical) of DHD catalyst	1048 - 1052
DHD heat of Reaction	1053
DHD treatment of Saturation Gasoline from Rhenish Brown coal	1054 - 1060

VIII D.H.D. Toluol, Hydroforming etc.

	Pages
DHD research in one liter converter with catalysts of large and moderate activity	1061 - 1079
Testing DHD catalysts	1080 - 1087
Use of electric-heated parallel tube bundles in intermediate preheater in 1 meter DHD research stall 504	1095 - 1100
The DHD process	1101 - 1106
Comparison of the results of DHD treatment of various saturation gasoline products originating from brown coal	1107 - 1117
Splitting hexahydroxylol research	1118 - 1119
Xylol alkylation research	1120 - 1126
Toluol from DHD treatment of gasoline and middle oil fractions and concluding fine distillation of the product	1127 - 1162
Research in 100 cc Converters toward recovery of pure aromatics especially Toluol, from Xylol	1163 - 1165

A b s c h r i f t

Geheime Kommandosache

Von D.I. Scholz 8.5.1944

Besprechungsbericht

Besuch bei Junkers -Dessau am 27.April 1944

Anwesend : Junkers Dr.Müller
Dr.Ing.Schmidt

Leuna Dr.Ester
Dipl.Ing. Scholz

Betrifft : J2 - Kraftstoffe

Die Herren von Junkers werden über das Versuchsprogramm unterrichtet,das in der Besprechung in Leuna am 17.April 1944 in Aussicht genommen worden ist.

Zunächst werden die beiden Steinkohlen-Produkte aus Gelsenberg (Siedebeginn 130°) und Scholven (Siedebeginn 180°) zum Versuch angeliefert.Junkers glaubt fürs erste auf Kesselwagen verzichten zu können und bittet um je 2 Fass Versuchsstoff.Für alle Fälle sollen am Kraftstoffverteilungsnetz der Prüfstandsanlage Einrichtungen vorbereitet werden,um die unmittelbare Entleerung ganzer Kesselwagen in die einzelnen Stände zu ermöglichen .

Die Anlieferung der genannten Versuchsstoffe wird in der Woche ab 8.Mai 1944 durch den Prüfstands- LKW von Leuna erfolgen.

gez. S c h o l z

Verteiler:
Dir.Dr.Bütefisch
Dir.r.Strombeck
Dir.Dr.Schenck/Dr.Ester
Dipl.Ing.Scholz
Akten .

[redacted]

A b s c h r i f t

Geheime Kommandosache

Von Dipl.Ing. S c h o l z 5.Mai 1944

B e s u c h s b e r i c h t

Besuch bei BMW - Spandau am 3.Mai 1944

Anwesende : RLM - Oberstabsing.Dr.Beyer
Haupting.Dr.Wallner
Haupting.Dr.Brisgen
Dipl.Ing.Adam
Dr.Klemmer (BAL)

BMW - Direktor Dr.Oestrich
Dipl.Ing.Wolf
Dipl.Ing.Kruppa

I.G.Lu Dr.Hirschberger
Dr.Dehn

Leuna Dr.Ester
Dipl.Ing. Scholz

Betrifft: J2-Kraftstoff

1.) Zündung:
Haupting.Brisgen ,Motoren-Bearbeiter im RLM,führtaus,dass die Zündung des J2 im BMW-Gerät Schwierigkeiten macht.Der von Junkers beschrittene Weg,Benzin vorzugeben, wird als im allgemeinen unerwünscht bezeichnet.Bei BMW sind die erforderlichen Abänderungen des Gerätes nicht mehr durchzuführen(besonderer Tank von etwa 30 l ,besondere Einspritz-Pumpe und - Düsen.)

Der Wunsch,das J2 zündfreudiger zu machen,wird allgemein abgelehnt,da damit neue Nachteile erkauft würden(Aufschlgszündung,Dampfblasenbildung).Es muss aber gerätseitig das Zündverfahren verbessert wer den.BMW hofft,mit einer Doppeldüse zünden zu können,deren Ringspalt während des Zündens mit Zündkraftstoff beaufschlagt wird.Die hierfür erforderliche Handeinspritzpumpe ist ohnehin vorhanden.

2.) Bewährung J2 :

BMW hat erst wenige Versuche mit J2 gemacht.Bei Vollast hat sich eine geringe (2%), bei Teillast eine erhebliche Verbrauchsminderung ergeben.Kälteprüfung im Labor hat nicht befriedigt.(Es hatte sich um die erste Lieferung von Leuna mit nur 25°Kältebeständigkeit gehandelt).

3.) Spez.Gewicht:

Bei der von BMW benutzten Henschelpumpe geht das spez.Gewicht des Kraftstoffes in di die Drehzahlregelung ein.Damit die höchstzulässige Drehzahl nie überschritten wird, muss die Höchstleistung in umso stärkerem Maße beschnitten werden,je grösser die zu erwartenden Schwankungen des spez.Gewichtes sind.Mit einer Toleranz von ± 1,5 % erklärt sich BMW jedoch einverstanden.Dieser Wert dürfte den Kraftstofferzeugern gerade knapp genügen.

4.) Schmierstoff:
Bedingungen für Schmierstoff liegen auch bei BMW noch nicht fest.

5.) Versuche mit J2-Proben verschiedener Herkunft:
Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten,die BMW mit dem Ingangsetzen der Serie im Juni hat,soll BMW auf Wunsch von Haupting.Brisgen mit den Untersuchungen nicht belas lastet werden.Herr Dr.Beyer wünscht darüber hinaus generell ,dass alle diese Eignung prüfungen der Kraftstoffe nicht bei den Geräteherstellern ,sondern bei Dr.Penzig (BMW-Brenner)und Prof.Hohlfelder (Junkers-Kammer)gemacht werden.

gez.Sscholz.

D.für die Herren:
Direktor Dr.Bütefisch
Direktor Dr.Strombeck
Direktor Dr.Schunck
Dipl.Ing. Scholz

A b s c h r i f t — Geheime Kommandosache

Von Dipl.Ing. S c h o l z — 5.Mai 1944

B e s u c h s b e r i c h t

Besuch beim RLM am 3.Mai 1944

Anwesend: RLM — Oberstabsing.Dr.Beyer
Haupting. Dr.Wallner

Arsyn — Dr.Klockmann

Leuna — Dr.Ester
Dipl.Ing.Scholz

Betrifft: J2- Kraftstoff

Die Besprechung hatte die Ergänzung und Berichtigung der vorläufigen technischen Lieferbedingungen für Flugkraftstoff J2 vom März 1944 zum Gegenstand.

1.) Spez.Gewicht :

Die Motorenbauer haben angeblich den Spielraum auf ± 1% festgelegt mit Rücksicht auf ihre Regelung.Vor Änderung der Grenzen müssen die Motorenbauer gehört werden.

2.) Kälteverhalten:

Es soll die Filtrierfähigkeit nach Mamerich geprüft werden,soweit hierfür bereits Geräte vorhanden sind.Es werden folgende Daten festgelegt:

Temperatur	- 30°
Dauer	60 Sek.
Druck	-400 mm Hg.

3.) Viskosität bei + 20°:

Auf Wunsch von Junkers soll als neue Bedingung die Forderung einer Viskosität von 1,1° E bei + 20° C erhoben werden.Dieser Punkt wird bis nach einer Rücksprache bei Junkers zurückgestellt.

gez.Scholz

D.an die Herren:

Dir.Dr.Bütefisch
Dir.Dr.Strombeck
Dir.Dr.Schunck
Dipl.Ing.Scholz
Akten

F i l t r i e r b a r k e i t.

Prüfverfahren: Nach den Richtlinien des Reichsausschusses.

Anwendung: Auf Dieselkraftstoffe.

Begriff: Filtrierbarkeit ist die Zeit, welche eine bestimmte Menge des Kraftstoffes benötigt, um unter bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur ein genau festgelegtes Filter (Drahtsieb) zu durchfliessen.

Zweck: Dieselkraftstoffe dürfen in der Kälte nicht zu zähflüssig werden und kein Kristallat abscheiden, um keine Störungen der Kraftstoffförderung zu verursachen: Durchgang durch die feinen Bohrungen der Düsen und durch die feinen Poren der Filter wird erschwert, u.U. werden die Filter verschleimt und verstopft.

Masseinheit: Sekunden bei °C

Prüfgerät: Das Prüfgerät besteht aus dem Gefäss und dem mit Schliff c aufgesetzten Kugelrohr a,b,d. Das zur Aufnahme des zu prüfenden Kraftstoffes dienende Gefäss e befindet sich in dem mit Thermometer versehenen Kältebad s und kann durch das Knierohr g unter Zwischenschaltung der Hähne h und i wahlweise mit der Saugvorrichtung p (Saugflasche), r (Entlüftungshahn), u (Handpumpe) oder mit den Waschflaschen v (Schwefelsäure) und n (Chlorcalcium) verbunden werden. Die Waschflaschen v und n dienen zur Trocknung der angesaugten Luft. Das Kugelrohr a,b,d ragt mit dem unteren Teil in das Gefäss e hinein und trägt bei d eine Verschraubung zur Aufnahme einer Siebplatte, die aus 10facher Kupfergaze mit o,1 mm Maschenweite besteht und eine freie Filtrierfläche von 6 mm Ø besitzt. Die 200 ccm fassende Kugel b stellt das Messgefäss dar und besitzt bei t eine Strichmarke. Die darüber angeordnete Kugel a von 400 ccm Inhalt dient als Auffanggefäss und ist unter Zwischenschaltung des Manometers o und des Hahnes q mit den Waschflaschen w (Schwefelsäure) und n (Chlorcalcium) verbunden.

Das Gerät ist zu beziehen von der Firma "Werkstätte für Chemie und Fotografie", Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr.4o.

Arbeitsweise: Ermittlung der Filtrierzeit bei einer bestimmten Temperatur (Filtrierbarkeit).

Der zu untersuchende Kraftstoff wird bei Zimmertemperatur durch ein Faltenfilter in das Gefäss e bis zur Strichmarke f (250 ccm) eingefüllt. Das Faltenfilter hält anhaftendes

b.w.

Wasser und feste Schwebestoffe zurück. Nach dem Einsetzen des Kugelrohres a,b,d und des Thermometers l in die Schliffe o und k wird zur Durchmischung ein schwacher Luftstrom durch den Kraftstoff gesaugt. Hierzu wird mit der Handpumpe u in der Saugflasche p ein Unterdruck erzeugt, der zu seinem Ausgleich einen durch Hahn h regelbaren Luftstrom durch den Kraftstoff ansaugt. Die Handpumpe u kann durch eine Wasserstrahlpumpe ersetzt werden, wobei die Herstellung eines Unterdruckes in der Saugflasche p entfällt. Das Kältebad s wird mit Spiritus bis etwa 3 cm über die Strichmarke f des Gefässes e gefüllt und durch Zugabe fester Kohlensäure so abgekühlt, dass der Temperaturunterschied zwischen Kältebad und Kraftstoff 3°C nicht überschreitet.

Nach Erreichung der vorgeschriebenen Kraftstofftemperatur ist auch die Badtemperatur übereinstimmend einzustellen und so zu belassen. Durch Schliessung des Hahnes l und verstärktes Ansaugen wird ein am Manometer o abzulesender Unterdruck von 40 mm erzeugt, worauf der Hahn h ebenfalls zu schliessen und der Hahn i auf die Waschflaschen v und m umzuschalten ist.- Durch ruckartiges Öffnen des Hahnes h wird der temperierte Kraftstoff durch das bei b angeordnete Filter in die Messkugel b und über die Strichmarke t in die Auffangkugel a gesaugt. Die Zeit, die der Kraftstoff bis zu Erreichung der Strichmarke t benötigt, wird mit der Stoppuhr gemessen und stellt die Filtrierzeit dar. Durch Öffnen des Hahnes q wird der Unterdruck im Gerät ausgeglichen und der Kraftstoff zum Rücklauf in das Gefäss e gebracht. Der Rücklauf kann mit der Saugvorrichtung beschleunigt werden.

Der Messvorgang ist mit der gleichen Kraftstoffmenge bis zur Übereinstimmung der einzelnen Messungen zu wiederholen.

Ermittlung der Grenztemperatur der Filtrierbarkeit.

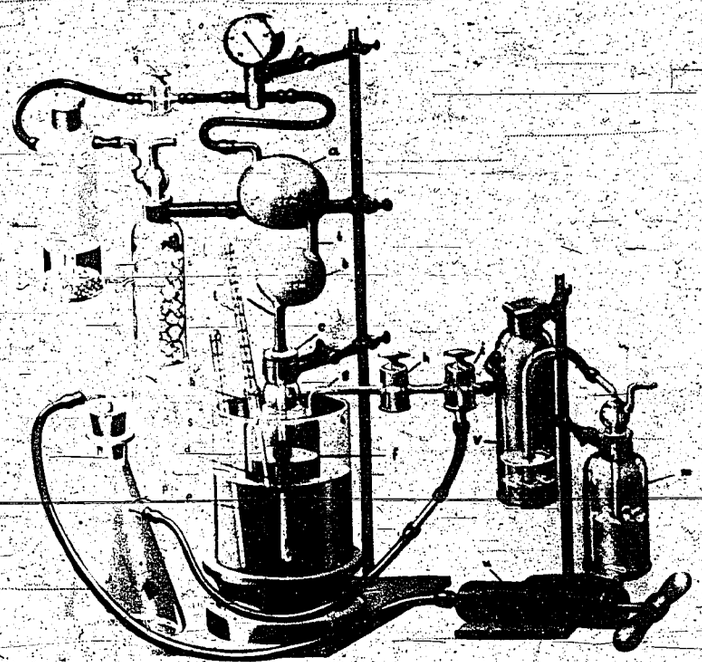
Der zu prüfende Kraftstoff wird mittels Luft in gleichmässiger Bewegung gehalten und - wie im vorigen Abschnitt angegeben - soweit abgekühlt, bis eine Probemessung der Filtrierzeit etwa 60 Sekunden ergibt. Zur einwandfreien Erfassung der 60-Sekunden-Grenze ist die Kraftstofftemperatur nochmals um 3-5°C zu steigern, worauf erneute langsame Abkühlung erfolgt. Nach jedem Grad Abkühlung ist die Temperatur - unter ständiger gleichmässiger Bewegung des Kraftstoffes - mehrere Minuten lang konstant zu halten und anschliessend die Filtrierzeit zu messen. Die Messungen sind bei gleicher Temperatur bis zur Übereinstimmung zu wiederholen. Zu beachten ist, dass bei stärkerer Unterkühlung vermehrte Ausscheidungen im Kraftstoff auftreten, die zwangsläufig grössere Streuungen der Messzeiten hervorrufen.

Zum Lw. Erl., Be
Fernsprechverkehrsmittel
(J2)
φ Di ✓

Sobald nach weiterer stufenweiser Unterkühlung des Kraftstoffes übereinstimmende Filtrierzeiten gemessen werden, die die Dauer von 60 Sekunden eben überschreiten, ist die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit erreicht. Filtrierzeiten von mehr als 60 Sekunden gelten als unendlich gross.

Angabe: — In ganzen Zahlen.

Prüffehler: — ± 3 Sek.





Sobald nach weiterer stufenweiser Unterkühlung des Kraftstoffes übereinstimmende Filtrierzeiten gemessen werden, die die Dauer von 60 Sekunden eben überschreiten, ist die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit erreicht.
Filtrierzeiten von mehr als 60 Sekunden gelten als unendlich groß.

Angabe: in ganzen Zahlen.

Prüffehler: ± 3 Sek.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna Werke (Kreis Merseburg)

Reichsbetriebs-Nr. 0/0351/0000

DRAHTWORT Ammoniakwerk Merseburg
FERNSPRECHER Merseburg 3001
Geschäftszeit: 7-17½ Uhr, Sonnabend 7-13 Uhr, Besuche 8-12 Uhr
FERNSCHREIBER 05 1195 IG Leunawerk
Ammoniakwerk Merseburg, Gesellschaft mit beschr. Haftung
Leuna Werke (Kreis Merseburg)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Geheim!

1. Das ist ein Planungsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 1934 (RGBl. I S. 341 ff.).
2. Weitergabe nur verschlossen, Postzustellung als „Einschreiben".
3. Empfänger haftet für jeden Nachteil.

An

I.G.Farbenindustrie A.G.
z.Hd.v.Herrn Dir.Dr. P i e r

(18) Ludwigshafen /Rhein

Hochdruckversuche

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNA WERKE (Kr. Merseburg)
			Abteilung Hydrierung Dr.Schok/Dr.E/Al.	12.5.1944.

Betreff

J_2-Kraftstoff.

Die seit der Besprechung am 14.4. in Leuna von uns unternommenen Massnahmen haben in der zurückliegenden Zeit zu je einer Besprechung bei Junkers am 27.4., einer Besprechung im RLM und bei BMW -Spandau am 3.5.44 geführt.

Von der Besprechung bei Junkers konnten wir Sie leider fernmündlich nicht verständigen, da infolge feindlicher Einwirkungen keine Verbindung zu erhalten war und unser Fernschreiben hat Sie, wie wir nachträglich feststellen mussten, ebenfalls nicht rechtzeitig erreicht. Die bei Junkers stattgefundene Aussprache hatte auch nur den Zweck, die Bereitwilligkeit zu erkunden, inwieweit neue Versuchskraftstoffe zur Erprobung in Prüfung genommen werden können.

Eine Abschrift unseres Besprechungsberichtes über die bei Junkers erörterten Fragen legen wir Ihnen bei.

Die am 3.5. bei BMW -Spandau gepflogenen Unterhandlungen in Gegenwart mehrerer Herren vom RLM, wie Ihre Herren Dr.Hirschberger und Dr.Dehn führten zu dem Ergebnis, dass es BMW -Spandau unerwünscht ist, zu sehr mit Versuchsarbeiten von der Brennstoffseite her belastet zu werden. Dabei erfuhren wir, dass auf den techn. Prüfstand Oppau ein Brennerteil des BMW-Gerätes für Versuche zur Verfügung steht, während bei Prof. Hohlfelder in Gatow ein Teil des Junkers-Gerätes für gleiche Zwecke aufgebaut ist.

Da die Junkers-Werke in der Lage sind, auf dem Prüfstand Versuche mit neuen J2-Kraftstoffen durchzuführen, halten wir es nicht für notwendig, Versuchskraftstoffe an Prof.Hohlfelder zu senden, jedoch werden wir uns mit dem techn.Prüfstand in Oppau in Verbindung setzen, um am BMW-Gerät die Versuche zur Ermittlung der Grenzeigenschaften hinsichtlich der Zündfähigkeit und des vollkommenen Durchbrennvermögens feststellen zu lassen.

Von den übrigen bei BMW-Spandau behandelten Fragen, von denen Sie durch Ihre Herren bereits unterrichtet sein werden, ersehen Sie alles Nähere aus der beigelegten Abschrift des Besprechungsberichtes.

Die Diskussion über die Begrenzung des Spez.Gewichtes auf höchstens ± 1.5% um einen einmal festgelegten Mittelwert, ist nur für das Regelgerät, das bei BMW verwendet wird, notwendig. Das Junkersgerät ist gänzlich unabhängig von Spez.Gewicht oder

[redacted]

[redacted]berg Nr. 100/81 Deutsche Länderbank Akt.-Ges. Berlin NW 7 Postscheck Berlin 122 [illegible]

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna Werke (Kreis Merseburg)

Reichsbetriebs-Nr. 0/0351/0006

DRAHTWORT Ammoniakwerk Merseburg — FERNSPRECHER Merseburg 3831 — GESCHÄFTSZEIT 7-17¾ Uhr, Sonnabend 7-13 Uhr, BESUCHE 8-12 Uhr außer Sonnabend

FERNSCHREIBER 05 1195 IG Leunawerke

Ammoniakwerk Merseburg, Gesellschaft mit beschr. Haftung
Leuna Werke (Kreis Merseburg)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB. in der Fassung des Gesetzes vom 24.4.1934 (RGBl. I. S. 341 ff.).
2. Weitergabe nur verschlossen, Postbeförderung als „Einschreiben".
3. Empfänger haftet für sichere Aufbewahrung.

11.5.44 a

An

I.G.Farbenindustrie A.G.
z.Hd.v.Herrn Dir.Dr. P i e r

(18) Ludwigshafen /Rhein

Hochdruckversuche

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNA WERKE (Kr. Merseburg)
			Abteilung Hydrierung Dr.Schök/Dr.E/Al.	12.5.1944.

Betreff

J_2-Kraftstoff.

Die seit der Besprechung am 14.4. in Leuna von uns unternommenen Massnahmen haben in der zurückliegenden Zeit zu je einer Besprechung bei Junkers am 27.4., einer Besprechung im RLM und bei BMW -Spandau am 3.5.44 geführt.

Von der Besprechung bei Junkers konnten wir Sie leider fernmündlich nicht verständigen, da infolge feindlicher Einwirkungen keine Verbindung zu erhalten war und unser Fernschreiben hat Sie, wie wir nachträglich feststellen mussten, ebenfalls nicht rechtzeitig erreicht. Die bei Junkers stattgefundene Aussprache hatte auch nur den Zweck, die Bereitwilligkeit zu erkunden, inwieweit neue Versuchskraftstoffe zur Erprobung in Prüfung genommen werden können.

Eine Abschrift unseres Besprechungsberichtes über die bei Junkers erörterten Fragen legen wir Ihnen bei.

Die am 3.5. bei BMW -Spandau gepflogenen Unterhandlungen in Gegenwart mehrerer Herren vom RLM, wie Ihre Herren Dr.Hirschberger und Dr.Dehn führten zu dem Ergebnis, dass es BMW -Spandau unerwünscht ist, zu sehr mit Versuchsarbeiten von der Brennstoffseite her belastet zu werden. Dabei erfuhren wir, dass auf dem techn. Prüfstand Oppau ein Brennerteil des BMW-Gerätes für Versuche zur Verfügung steht, während bei Prof. Hohlfelder in Gatow ein Teil des Junkers-Gerätes für gleiche Zwecke aufgebaut ist.

Da die Junkers-Werke in der Lage sind, auf dem Prüfstand Versuche mit neuen J2-Kraftstoffen durchzuführen, halten wir es nicht für notwendig, Versuchskraftstoffe an Prof.Hohlfelder zu senden, jedoch werden wir uns mit dem techn.Prüfstand in Oppau in Verbindung setzen, um am BMW-Gerät die Versuche zur Ermittlung der Grenzeigenschaften hinsichtlich der Zündfähigkeit und des vollkommenen Durchbrennvermögens feststellen zu lassen.

Von den übrigen bei BMW-Spandau behandelten Fragen, von denen Sie durch Ihre Herren bereits unterrichtet sein werden, ersehen Sie alles Nähere aus der beigelegten Abschrift des Besprechungsberichtes.

Die Diskussion über die Begrenzung des Spez.Gewichtes auf höchstens + 1.5% um einen einmal festgelegten Mittelwert, ist nur für das Regelgerät, das bei BMW verwendet wird, notwendig. Das Junkersgerät ist gänzlich unabhängig von Spez.Gewicht oder

[redacted]

[redacted]burg Nr. 186/81 Deutsche Länderbank Akt.-Ges. Berlin NW 7 Postscheck Berlin 122433

L 1101 3818-3000-493 Die A4

zumindest sind Grenzfestlegungen von Junkers nicht gefordert worden. Es ist also nur eine Frage der technischen Entwicklung, ob in BMW-Gerät dieser technische Fortschritt gleichfalls nutzbar gemacht werden kann. Für die bei BMW demnächst aufzulegende Serie wird das bestimmt nicht der Fall sein, sodass die Begrenzung des spez.Gewichtes von 0.818 - 0.842 also 0.830 + 0.012 zunächst noch nicht fallen gelassen werden kann. Für die augenblicklichen Verhältnisse zur Erzeugung von J_2 werden diese Grenzen auch ausreichen; die zukünftige Entwicklung muss aber darauf abgestellt werden, dass brennstoffseitig dieser Freiheitsgrad im spez.Gewicht erlangt wird, um in der Mengenfrage das höchst Mögliche zu erreichen.

Heil Hitler!

Anlagen.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

ppa. Boschke

Hochdruckversuche
Lu 558

9.10.1942 De/Pu

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Klopfversuche mit Aromatengemischen

Die Untersuchungsergebnisse der 1. Lieferung von Aromaten von Dr. Bähr/Corr sind in der beiliegenden Zahlentafel und in den Abbildungen 1 bis 3 zusammengestellt. Die Aromaten wurden in 25 bezw. 50 Vol.%iger Mischung mit I.G.-Eichbenzin (I.G. 9 mit ROZ 43,5) im CFR-Motor untersucht. Die Oktanzahlen (M.-M.) der Aromatengemische mit und ohne 0,12 Vol. % B.T.L. sind in der Zahlentafel angegeben, die Bleiempfindlichkeit der Mischungen in Abb. 1 aufgetragen. Die errechneten Mischwerte *) sind aus Abb. 2 zu ersehen. Für die 50%igen Gemische sind die Oktanzahlen (M.-M.) der Gemische mit und ohne B.T.L. in Abb. 3 aufgezeichnet. In der gleichen Abbildung sind auch die Minima (etwa bei $\lambda \approx 1{,}1$) der am CFR-Überlade-Motor gefundenen Überladekurven dargestellt. Dabei ist angegeben, wieviel (Δp = mm Hg) das Minimum der Überladekurve über bezw. unter dem der Eich-CV2b-Kurve liegt.

Aus den Versuchen lassen sich insbesondere folgende Ergebnisse erkennen:

1) Sämtliche untersuchten Aromatengemische sind klopffester als das entsprechende Gemisch mit Reinbenzol (Abb. 3).

2) Besonders hohe Klopffestigkeit weisen Dipropylbenzol (3), Tripropylbenzol (15), Äthyldipropylbenzol (24) und Diäthylpropylbenzol (25) auf.

3) Am niedrigsten erscheint die Klopffestigkeit von Diäthyldi-isobutylbenzol (22 und 23) und auffallenderweise von Monoäthylbenzol, das nach früheren Versuchen (s. Bericht De vom 22.12.41) besser war.

4) Hinsichtlich der Bleiempfindlichkeit sind keine wesentlichen Unterschiede (Meßgenauigkeit ± 1 OZ); im allgemeinen ist die Bleiempfindlichkeit um so geringer, je höher die Oktanzahl des unverbleiten Gemisches ist.

5) Die Mischwerte der 25%igen Mischungen liegen höher als die der 50%igen, d.h. also, daß die untersuchten Aromaten in kleineren Zusätzen (< 50 %) stärker wirken, als man nach der Mischungsregel erwarten würde.

6) Die Überladefähigkeit CFR-Motor (Höhe der Minima bei $\lambda \approx 1{,}1$ der Überladekurve) geht mit der Oktanzahl des Gemisches nahezu parallel. Dies gilt natürlich nur soweit als Kraftstoffe ähnlicher Struktur (gleicher Temperaturempfindlichkeit) verglichen werden.

gez. Dehn

*) Die Bezeichnung "Mischwert = M.W." wird jetzt allgemein an Stelle von "Mischoktanzahl" gebraucht und bezieht sich auf eine 25 Vol. %ige Mischung mit I.G.-Eichbenzin. Bei anderen Mischungsverhältnissen muß dies angegeben werden, z.B. M.W. 50.

011

Oktanzahlen von Aromatenkraftstoffen

(25% bzw. 50%ige Mischungen mit IG-Eichbenzin I.G.9 m. MOZ. 43,5)

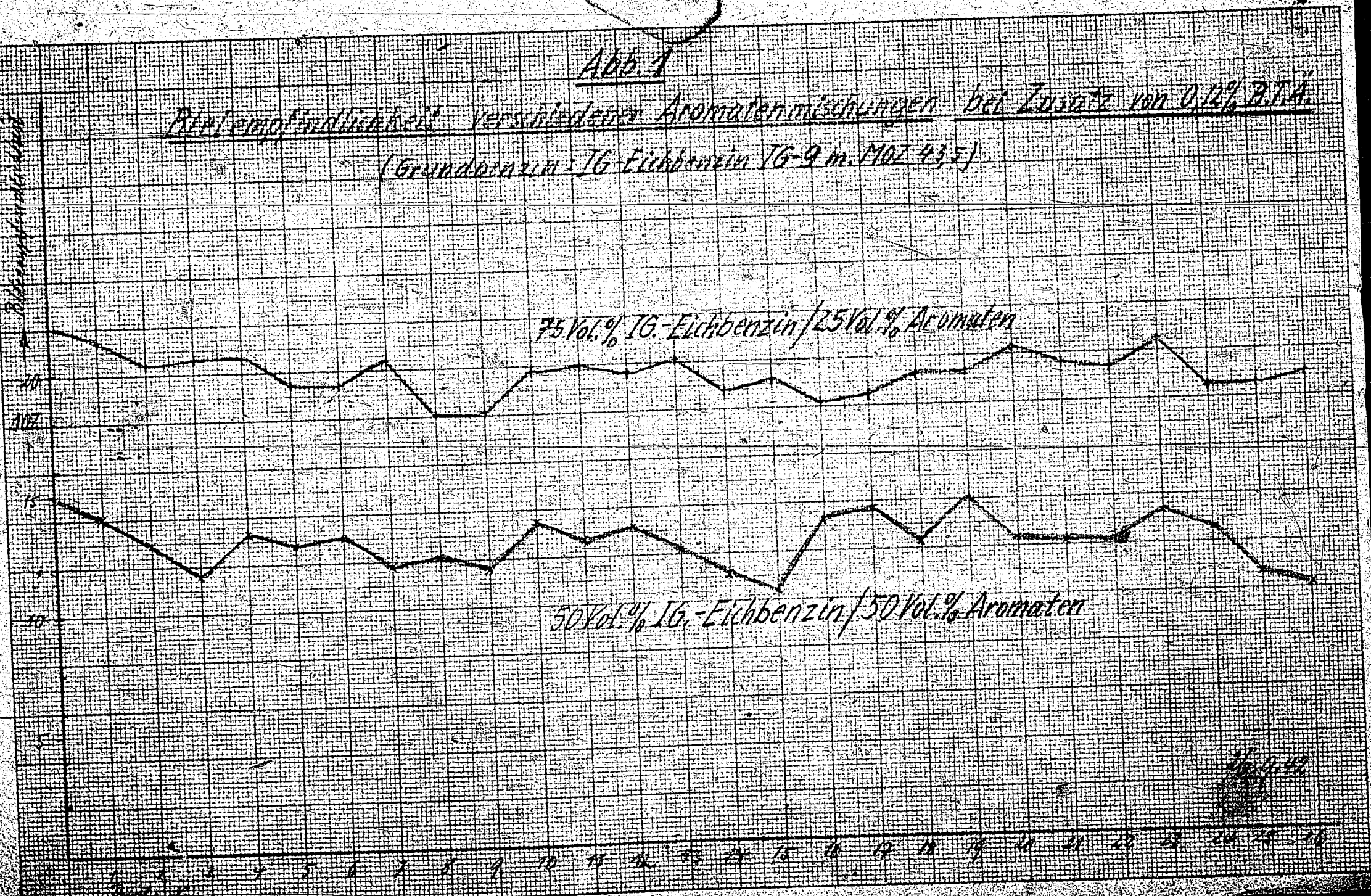
Nr.	Pr.Nr. T.Pr.Op	Produkt	hergest. mit	Siede-Bereich	H_2 %	Oktanzahlen (Mot-Meth) 50%ige Mischung ohne 0,12%	mit B.T.A	MW 50	25%ige Mischung ohne 0,12%	mit B.T.A	MW 25
0		Reinbenzol	–	80,4°	7,7	69,0	84,0	95	54,0	76,0	25,6
1	2346	Monoäthylbenzol	Al Cl_3	130°-140°	9,67	73,8	87,8	104,0	58,8	80,2	104,5
2	2437	Monopropylbenzol	Al Cl_3	159°	10,90	77,7	90,6	112,0	61,4	81,9	115,0
3	2351	Diäthylbenzol	Al Cl_3	175°-185°	10,47	79,6	91,2	115,7	61,5	82,1	115,5
4	2438	Äthyl-iso-butylbenzol +)	Al Cl_3	160°-200°	10,85	76,5	89,8	109,6	60,8	81,4	112,5
5	2442	Äthyl-n-butylbenzol	Al Cl_3	190°-220°	10,96	79,0	91,8	114,6	62,2	81,7	118,0
6	2463	Äthyl-n-butylbenzol	H_2SO_4	170°-220°	10,83	76,3	89,3	109,2	61,6	81,0	119,5
7	2348	Triäthylbenzol	Al Cl_3	210°-220°	11,29	76,6	88,4	109,5	60,8	81,0	112,5
8	2349	Dipropylbenzol +)	Al Cl_3	200°-215°	11,07	82,7	94,8	122,0	65,0	83,1	129,8
9	2445	Äthyl-di-iso-butylbenzol	H_2SO_4	200°-230°	11,91	76,9	88,5	110,5	61,5	79,6	115,8
10	2447	Äthyl-iso-butylbenzol	H_2SO_4	200°-230°	11,12	77,1	90,6	111,0	61,4	81,2	115,4
11	2446	Äthyl-di-iso-butylbenzol +)	Al Cl_3	200°-240°	11,52	76,9	89,6	110,5	60,8	80,8	113,0
12	2444	Diäthyl-iso-butylbenzol	Al Cl_3	200°-250°	11,48	77,4	90,6	111,5	61,8	81,5	117,0
13	2443	Diäthyl-iso-butylbenzol	H_2SO_4	200°-250°	11,47	77,2	89,4	111,0	60,8	80,9	113,0
14	2350	Tetraäthylbenzol +)	Al Cl_3	245°-255°	10,91	77,6	88,7	111,5	62,0	80,8	117,8
15	2347	Tripropylbenzol	H_2SO_4	227°-243°	11,66	83,6	94,0	123,5	66,0	85,2	133,8
16	2440	Äthyl-n-butylbenzol	Al Cl_3	220°-250°	11,38	79,0	92,3	114,3	64,8	83,0	129,0
17	2461	Äthyl-n-butylbenzol	H_2SO_4	220°-250°	11,44	76,3	90,0	109,2	62,5	81,0	119,8
18	2465	Diäthyl-n-butylbenzol	Al Cl_3	220°-250°	11,58	79,5	91,8	115,5	63,7	83,0	124,6
19	2462	Äthyl-di-n-butylbenzol	H_2SO_4	220°-260°	11,59	75,0	89,0	106,5	60,8	80,2	113,0
20	2464	Diäthyl-di-n-butylbenzol	Al Cl_3	250°-280°	11,38	77,2	89,6	111,0	61,4	81,7	115,5
21	2441	Äthyl-di-n-butylbenzol	Al Cl_3	250°-280°	11,95	79,0	91,2	114,6	63,1	82,7	122,2
22	2448	Diäthyl-di-iso-butylbenzol	H_2SO_4	250°-330°	12,06	73,0	85,8	102,5	58,6	78,0	104,2
23	2433	Diäthyl-di-iso-butylbenzol	Al Cl_3	250°-330°	12,18	72,5	85,6	101,5	58,4	78,9	103,4
24	2356	Äthyl-di-propylbenzol	Al Cl_3	210°-230°	ca.9,7	82,2	94,8	121,0	65,5	84,0	131,8
25	2357	Diäthyl-propylbenzol	Al Cl_3	220°-240°	ca.10,5	81,7	92,4	120,0	65,3	82,9	131,0
26	2358	Diäthyldipropylbenzol	Al Cl_3	229°-256°	11,85	78,8	88,4	114,0	61,2	80,2	114,5

+) Die Proben wurden zurückgezogen (Siedeverhalten!)

Abb. 1

Klopfempfindlichkeit verschiedener Aromatenmischungen bei Zusatz von 0,2 g Pb/l

(Grundbenzin: IG-Eichbenzin IG-9 m. MOZ 43,5)



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)
012

BASF Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein

Abb. 2 Mischwerte verschiedener Aromaten

Grundlösung
10. Fluoreszin (C.I.) 45435

25 Vol.% ige Mischungen
(Messgenauigkeit ± 4 OZ)

50 Vol.% ige Mischungen
(Messgenauigkeit ± 2 OZ)

Mischwert (Marke) 10

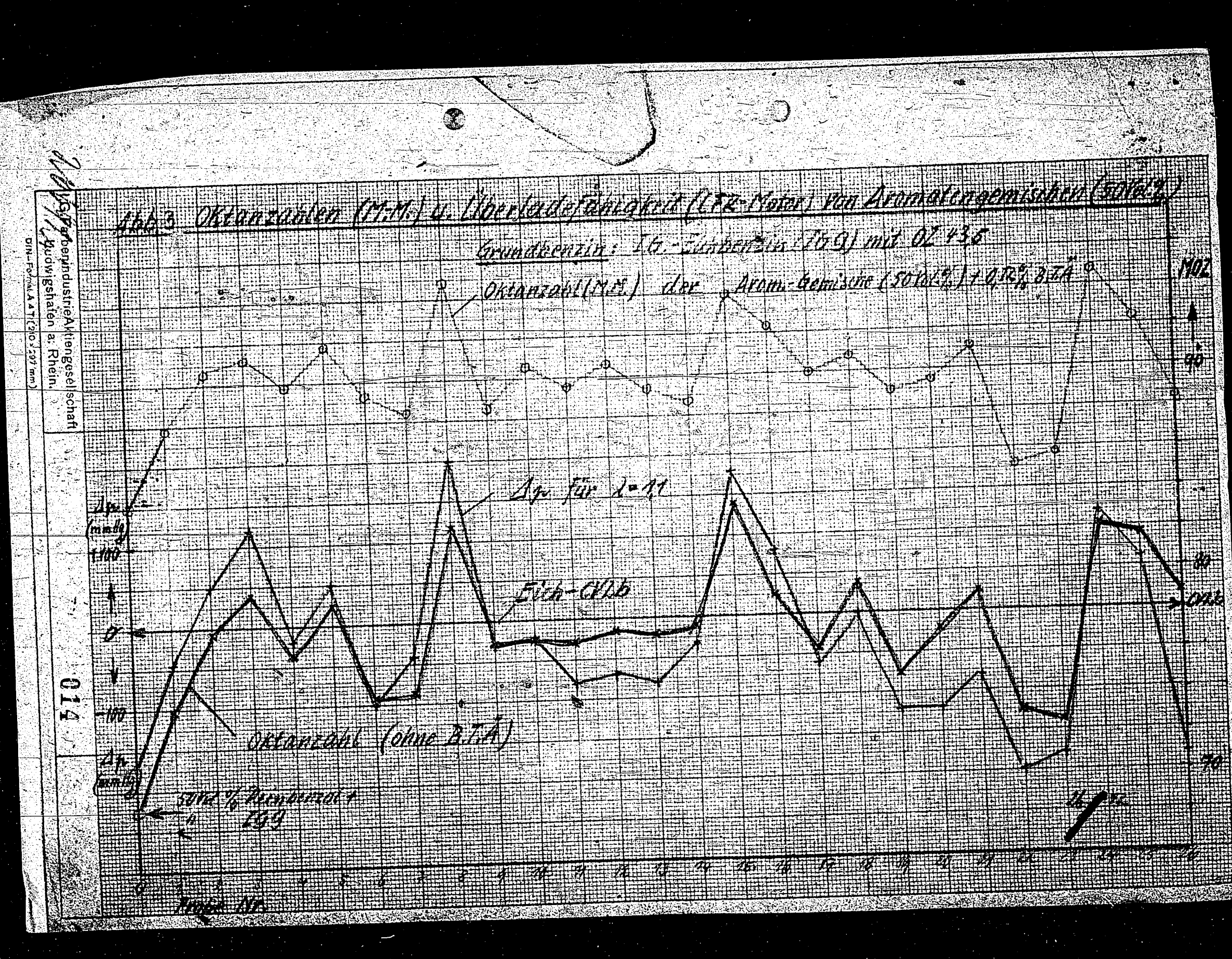
Mischung für Reinbenzol 96

Probe Nr. 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26

013

Abb. 3 Oktanzahlen (M.M.) u. Klopffestigkeit (ROZ-Motor) von Aromatengemischen (Gehalt %)

Grundbenzin: 70-Benzin (70) mit OZ 43,5



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-FORMAT A4 (210 x 297 mm)
014

Hochdruckversuche
Lu 558.

Zurück an Vorzimmer Dir. Dr. Pier

30. März 1942. De/Le.

Motorisches Verhalten von Isopropylbenzol.

a) Überladefähigkeit am BMW 132-Einzylindermotor:

Am BMW 132-Überlade-Prüfmotor wurde Isopropylbenzol techn. in Vergleich mit Diäthylbenzol techn. und Reinbenzol in nachstehenden Mischungen untersucht:

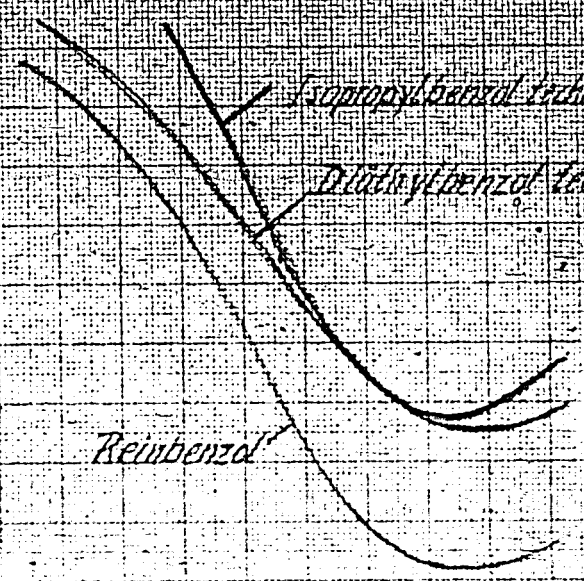
	Gemisch	Ladeluft-temperatur °C	Überlade-Prüfstelle Verfahren	
1.	60 Vol.% VT 705 + 40 Vol.% Isopropyl-benzol + 0,12 Vol.% B.T.A.	130	vereinfacht. Verfahren	T.Pr.Op.
2.	50 Vol.% I.G.Eichbenzin + 50 Vol.% Iso-propylbenzol + 0,12 Vol.% B.T.A.	130	"	"
3.	70 Vol.% VT 705 + 30 Vol.% Isopropylben-zol + 0,12 Vol.% B.T.A.	80°	Grund-verfahren	DVL

Die gefundenen Überladekurven sind in Anlage 1 bis 3 darge-stellt. Aus allen Versuchen ist ersichtlich, dass die Gemische mit Isopropylbenzol bezw. Diäthylbenzol eine wesentlich höhere Überlade-fähigkeit aufweisen als die Gemische mit Reinbenzol, wobei das Iso-propylbenzol dem Diäthylbenzol nur wenig nachstehen dürfte. Der flache Kurvenverlauf bei Diäthylbenzol konnte nicht bei allen bisheriger Versuchen festgestellt werden.

b) Ringsteckverhalten.

Versuche zur Klärung des Ringsteckverhaltens von Gemischen mit Isopropylbenzol am BMW 132-[illegible]ermotor sind z.Zt. im Gange. Bei Diäthylbenzol wurde in einer [illegible]eren Anzahl von Versuchen festge-stellt, dass es sich hinsichtlich des Ringsteckverhaltens günstig und wesentlich besser als Benzol verhält.

Vorbedeckersorte mit Abnutzungsreserve
(nach Versuch des Betr.)



säuml. Gemische in 20%iger Mischung mit 60 Vol.% VT 305
" " mit 0 Vol.% B.T.Ä.

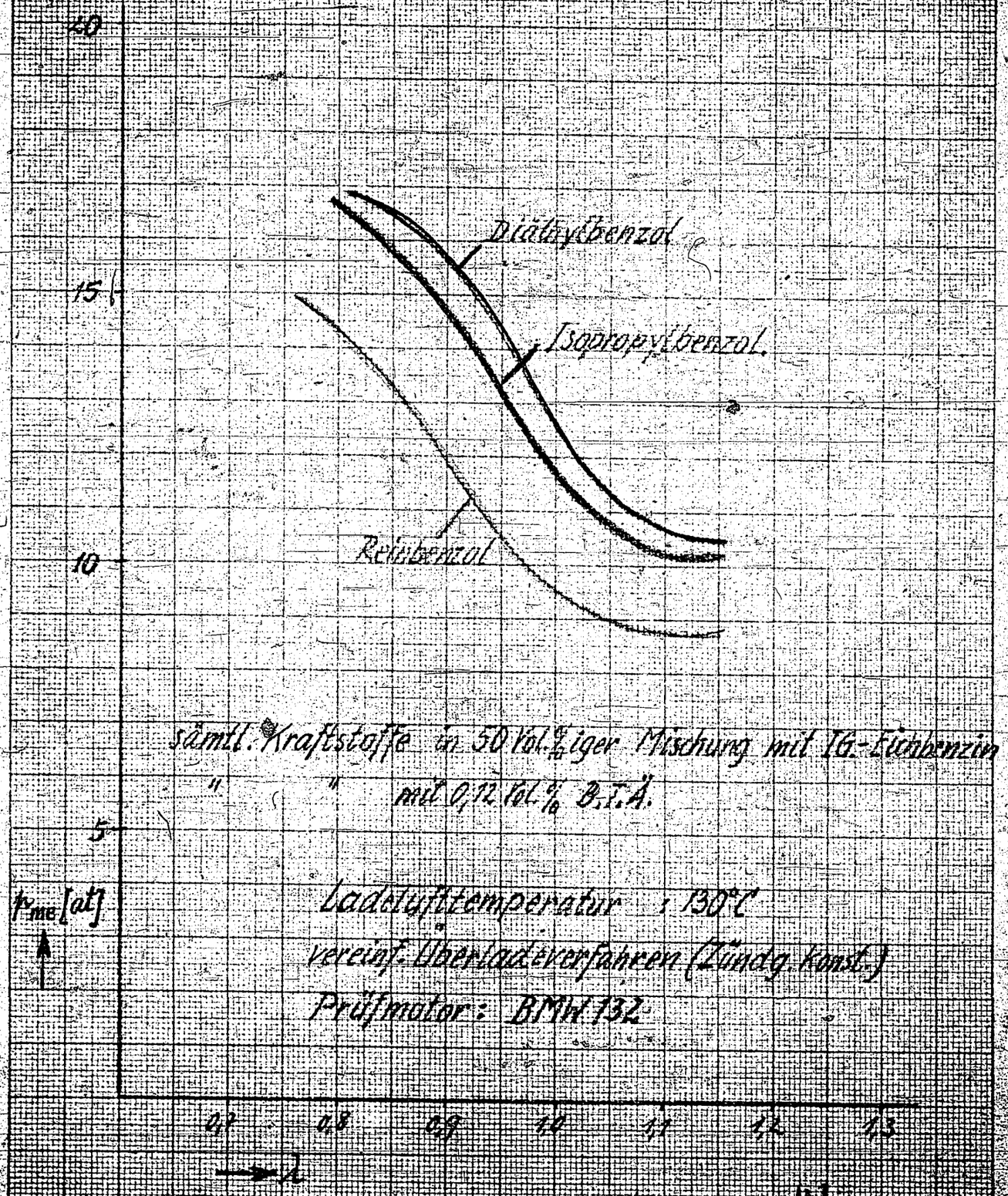
Ladeluftemperatur: 130°C

vereinfacht. Überladeverfahren (Zündg. konst.)

Prüfmotor: BMW 132

Überladeversuche mit Aromatengemischen

(nach Versuchen des T.K.Op.)



sämtl. Kraftstoffe in 50 Vol.%iger Mischung mit IG.-Eichbenzin

" " mit 0,12 Vol.% B.T.Ä.

Ladeluftemperatur : 130°C

vereinf. Überladeverfahren (Zündg. konst.)

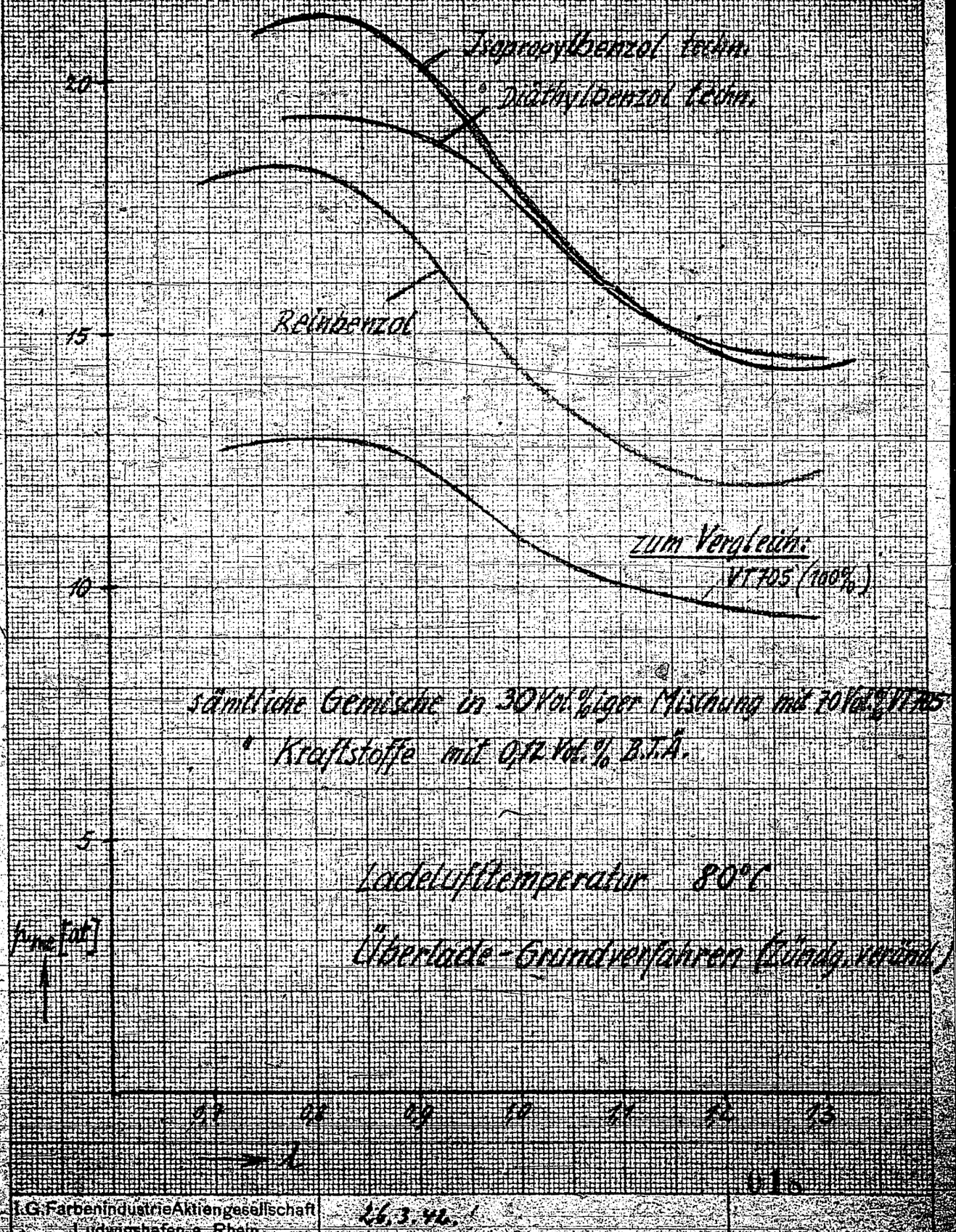
Prüfmotor: BMW 132.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.	26.3.42.

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

Klopfversuche mit Benzolgemischen

(nach DVL-Versuchen)



sämtliche Gemische in 30 Vol.%iger Mischung mit 70 Vol.% VT 705

Kraftstoffe mit 0,12 Vol.% B.T.Ä.

Ladelufttemperatur 80°C

Überlade-Grundverfahren (Ladg. veränd.)

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.	26.3.42.	01 b

DIN-Format A 4 T (210 × 297 mm)

Geheime Kommandosache!

Hochdruckversuche
Lu 1

19.Mai 1944 Hi/Py.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Besprechung im Luftfahrtforschungsinstitut Braunschweig am 19.Mai 1944.

Betrifft: R-Stoffe.

Anwesend: Prof.Dr.Lutz (zeitweise)
Dr.Noeggerath
Dr.Wilke
Dr.Dehn
Dr.Hirschberger

Aus einer früheren Besprechung hatte sich ergeben, dass bei der Zugabe von Kohlenwasserstoffen als Streckmittel zu den R-Stoffen Aromaten verbrennungsmässig günstig und als Lösungsmittel notwendig sind. Wir hatten deshalb systematische Versuche vorgeschlagen und eine Reihe reiner Aromaten sowie technischer Aromatenprodukte nach Braunschweig geschickt. Z.Zt. lagen nur erst Ergebnisse mit den reinen Aromaten vor, und zwar Zündversuche mit Mischungen von je 20% der einzelnen Aromaten mit 80% Methylanilin. Die im Folgenden angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 10 Zündungen bei Raumtemperatur, die Streuungen bewegen sich zwischen 3 bis 5/100 Sek.

Benzol	33 (Hundertstel Sekunden)
Toluol	23,5
Xylol o-	24
Xylol p-	24
Xylol m-	19,5
Äthylbenzol	21
Isopropylbenzol	23
Diäthylbenzol	20,5
Äthylpropylbenzol	21
Dipropylbenzol	16,5
Tripropylbenzol	15

Das Tripropylbenzol zündet noch in Mischung 50:50.
Die Tendenz, dass die Zündverzüge mit höherer Siedelage und Wasserstoffgehalt der Aromaten günstiger werden, ist deutlich. Es stehen jetzt noch die entsprechenden Versuche mit den technischen Produkten aus, und zwar mit einem Aromatenextrakt, DHD-Rückstand (naphthalinfrei) über 180°, einer DHD-Benzin-Fraktion 150-190° etc. Ferner müssen alle Versuche noch in Mischungen mit anderen R-Komponenten (z.B. Visolen) gemacht werden.

Da die gute Zündfähigkeit der hochsiedenden Aromaten sich gezeigt hat, werden wir Sumpfphaseschwerbenzin und Mittelöl aus Steinkohlenhydrierung schicken. Ferner zur weiteren systematischen Klärung einige reine Naphthene und naphthenische technische Produkte, z.B. Vorhydrierungsschwerbenzin und Mittelöle, weiterhin einige reine Paraffine, wie Heptan, Isooktan, Isododekan, Cetan. Ferner Ceten und Styrol.

Als Sauerstoffträger wird z.Zt. reine Salpetersäure 98%ig verwendet, da der Kristallisationspunkt (-46°) mit Katalysator ($FeCl_3$) unter -50° kommt, die Zündfähigkeit ist jedoch schlechter als bei der Mischsäure. Diese hat jedoch einen höheren Kristallisationspunkt auch mit Katalysator (-46°). Mit reiner Salpetersäure sind die Zündverzüge bei Raumtemperatur besser als mit Mischsäure, bei -50° dagegen erheblich schlechter. Mischsäure gibt fast keine Zündverzugsdifferenzen zwischen Raumtemperatur und -50°. Eine Mischung von 80% Kohlenwasserstoffen und 20% alkohol zündet nur mit Mischsäure, nicht mit reiner Salpetersäure.

Von Leuna (Dr.Korn) bekommt Prof.Lutz das Oktolbrenzkatechin (dient als Initialzündstoff). Ferner propagiert Leuna (Dir.Strombeck) Olefine (keine Proben bis jetzt erhalten).

In Braunschweig wurden schon früher Versuche gemacht, als Initialzündstoffe metallorganische Verbindungen wie Zinkäthyl, Grignardsche Verbindungen etc. zu verwenden. Diese erwiesen sich nicht brauchbar wegen zu grosser Zersetzlichkeit, Rückstandsbildung und schlechte Lagerbeständigkeit.

In Karlshagen werden Versuche gemacht an unbemannten Geräten wobei die Initialzündung durch R-Stoffe erfolgt, die weitere Verbrennung dann mit Brennstoffen, z.B. ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Leuna, Dipl.Ing.Scholz).

Prof.Lutz hat um Beantwortung seiner Anfrage vom März, wie sich Herr Dr.Pier zu der Frage gemeinsamer Patentanmeldungen stellt. Er äusserte sich dahin, dass es ihm nicht um einen Gewinn aus wirtschaftlicher Verwertung zu tun sei, sondern lediglich um die "Berühmung".

Zu dem von Dr.Beyer geäusserten Wunsch, dass das RLM in den R-Angelegenheiten eingeschaltet sein möchte, meinte Prof.Lutz dass er das RLM über die Ergebnisse unterrichten werde, dass aber die direkte Zusammenarbeit zwischen ihm und I.G. notwendig sei und aufrechterhalten werden soll.

gez.Hirschberger.

Geheim

Zurück an Vorzimmer Dir. Dr. Pl...

Hochdruckversuche
Lu 558

4. Juli 1941 De/R

Wärmebilanz eines Flugmotors.

(nach DVL-Versuchen von J.Zeyns, Ringbuch der Luftfahrttechnik)

Von der dem Motor im Kraftstoff zugeführten Energie, tritt nur ein kleiner Teil (ca.20%-25%) in der Nutzleistung des Motors in Erscheinung. Weitaus grössere Wärmemengen sind als Verluste anzusehen und finden sich in der Abgas-, Kühlwasser- und Ölwärme, sowie in den Abstrahlungsverlusten wieder.

In der Abb.1 ist für einen wassergekühlten Flugmotor die Wärmebilanz abhängig von der Höhe auf Grund von DVL-Versuchen dargestellt. Der Motor hat eine Volldruckhöhe von 4 km und weist daher in dieser Höhe die höchste Leistung auf (der Ladedruck wird durch Ladedruckregler konstant gehalten, während der Auspuffgegendruck abnimmt). Oberhalb der Volldruckhöhe sinkt die Leistung stark ab, weil mit der Luftdichte der Ladedruck abfällt (der Lader ist bereits bei der Volldruckhöhe voll beaufschlagt). Die Kühlwasserwärme beträgt maximal nur etwa 12 % und dürfte im Flugbetrieb eher etwas kleiner sein als am Prüfstand gemessen wurde. Etwa ebenso gross wie die Kühlwasserwärme ist die chemische Wärme der Abgase infolge unvollkommener Verbrennung, also der Energiegehalt von CO und H_2 im Abgas. Weitaus am grössten ist der Verlust durch die in den Abgasen enthaltene „fühlbare Abgaswärme" mit etwa 35 %-45%. Diese Wärmemenge sucht man je neuerdings durch Verwendung von Abgasturbinen für den Antrieb des Laders nutzbar zu machen. Die durch das Schmieröl abgeführte sowie die durch den Motor abgestrahlte Wärme ist gering (je ca. 1 - 2%).

Von größtem Einfluss auf die Wärmebilanz des Flugmotors ist das Kraftstoff-Luftverhältnis, wie Abb. 2 für einen ohne Lader betriebenen Einspritzmotor zeigt. Man sieht, dass etwa bei $\lambda = 0{,}9$ die höchste Motorleistung liegt (bei konstantem Ladedruck!). Eine Verfettung des Gemisches bringt einen grossen Anteil von Unverbranntem im Abgas. Die Abgastemperaturen sind am höchsten bei armen Gemischen ($\lambda = 1{,}1$), infolgedessen steigt bei Vermagerung des Gemisches auch die Kühlwasserwärme an.

In Abb.3 ist noch die Abhängigkeit der Abgaszusammensetzung von der Luftüberschusszahl angegeben.

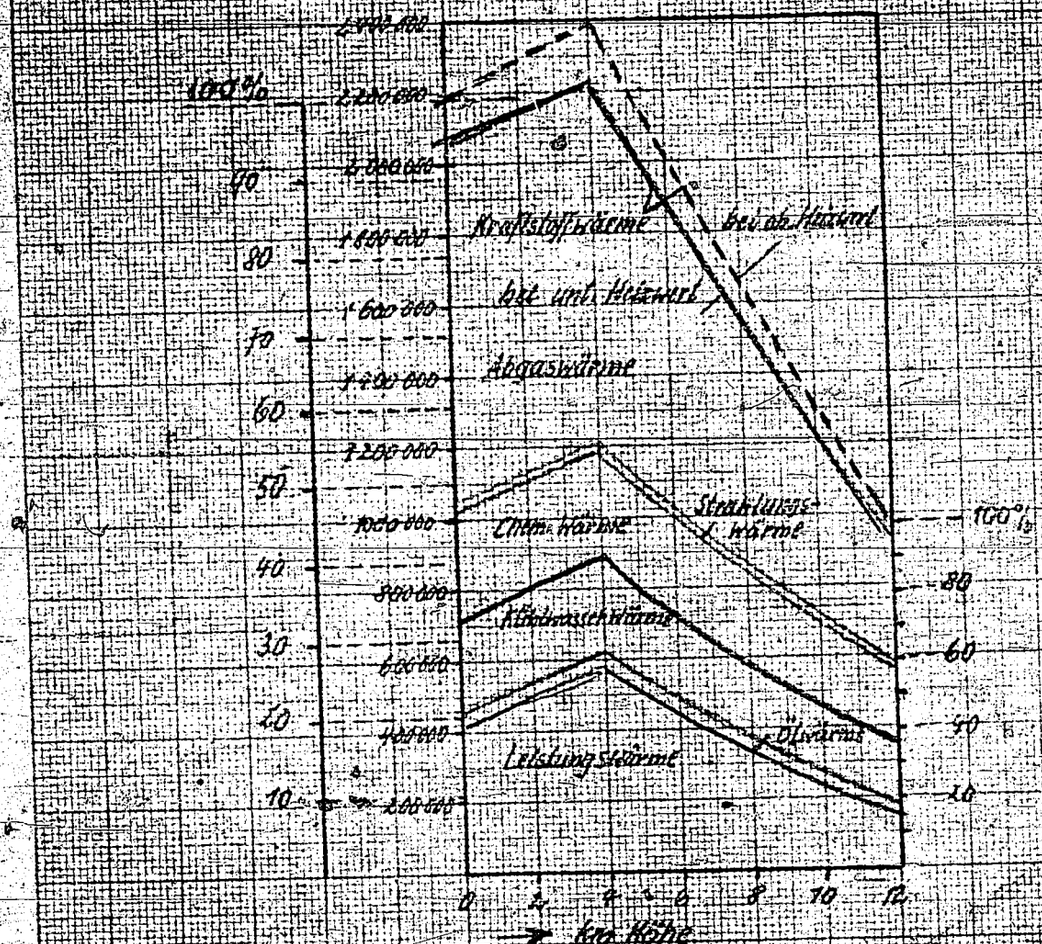
gez. Dehn

021

Abb. 1

Wärmebilanz eines wassergekühlten Vergaser-Flugmotors abhängig von der Höhe

(nach Zeppe, VDI)



Schwarz

Abb. 2

Wärmebilanz eines wassergekühlten Flugmotors abhängig von der Luftüberschusszahl λ.
(nach DVL-Versuchen)

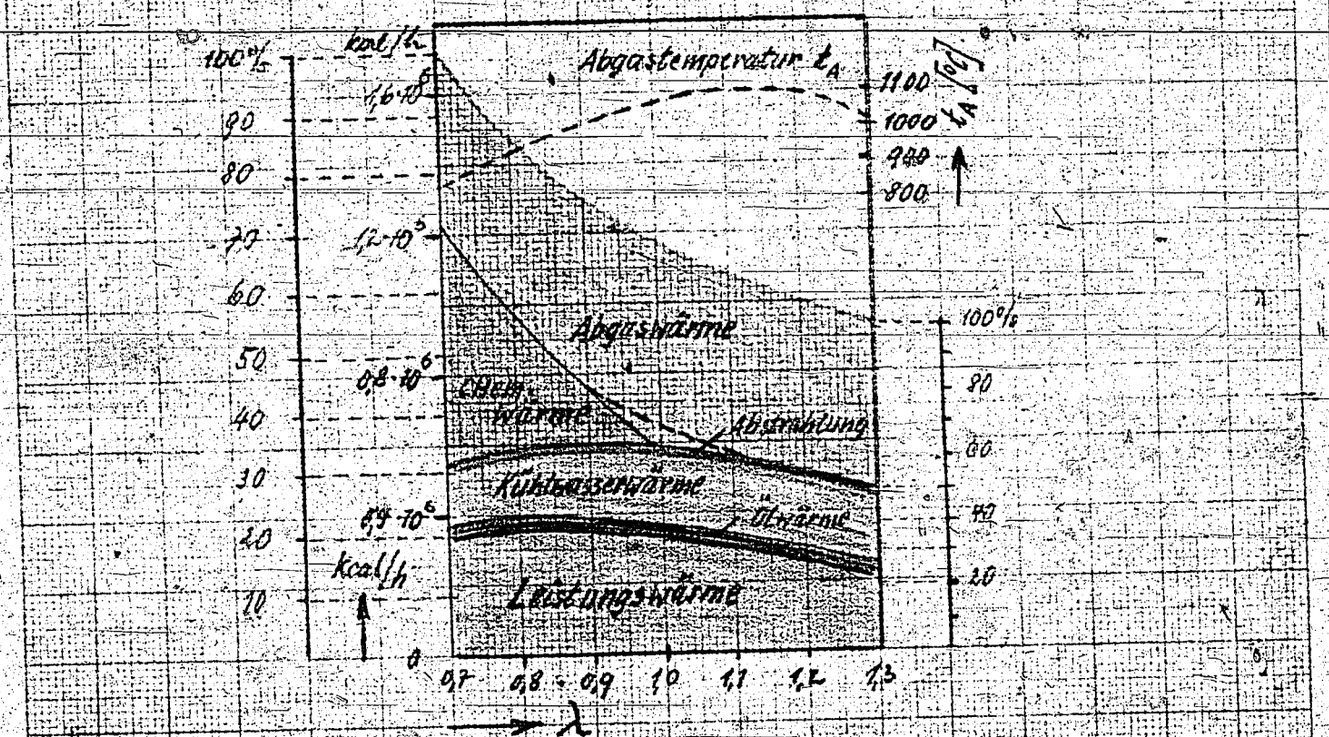
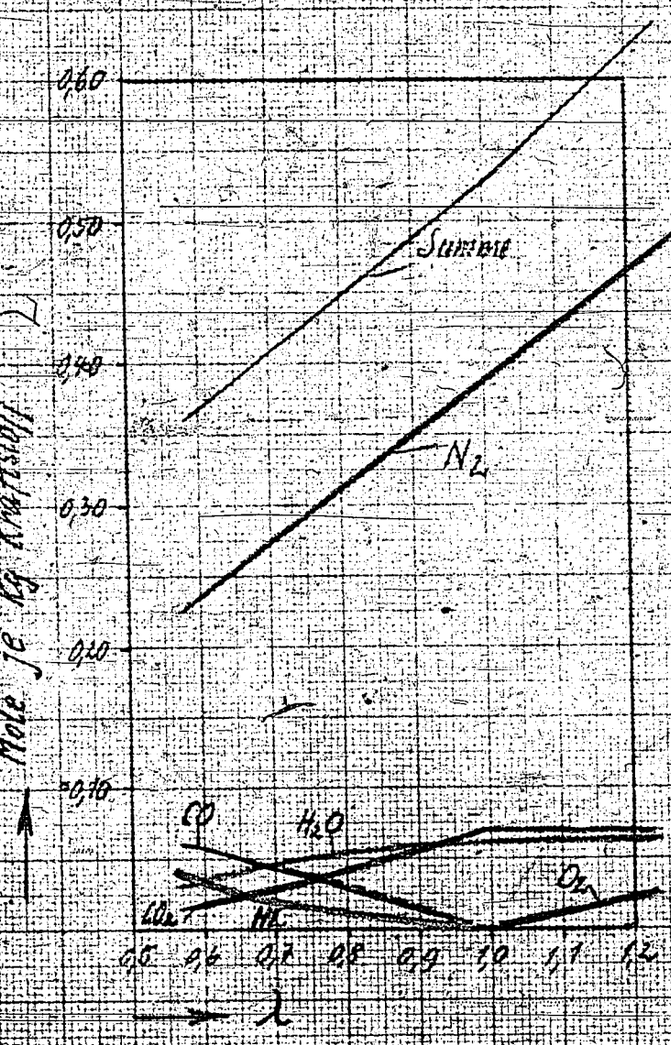


Abb. 3

Einfluss der Luftüberschusszahl λ auf die Abgaszusammensetzung

(nach Lexis, DVL)

Zusammensetzung des Benzins: C = 0,855
H = 0,130
O = 0,015



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Geheim!

Hochdruckversuche
Lu 1

4. November 1943 De/Ki

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Besprechung im Motoreninstitut der Luftkriegsakademie, Berlin-Gatow am 4.11.1943.

Anwesend: Prof. Dr. Holfelder, Dr. Matthes, Dr. Herwig — Motoreninstitut der LKA
Dr. Fromherz, Dr. Dein — I.G. Lu

1. Versuche mit Sicherheitskraftstoffen.

Herr Prof. Holfelder teilte mit, daß die Motorversuche mit dem von uns übersandten raffinierten Steinkohlen-Mittelöl noch nicht durchgeführt wurden, da er einerseits nicht genügend Leute habe, um den verschmutzten Motor wieder überholen zu können, andererseits mit vordringlichen anderen Aufgaben (TL-Kraftstoffe) überlastet sei. Er wies noch darauf hin, daß bei Verwendung von TZ 900 die bei der Aufbereitung entstehenden Crackprodukte eine ungenügende Klopffestigkeit (schlechter als OZ 87) aufweisen.

2. Versuche mit TL-Kraftstoffen.

Die wichtigsten Anforderungen an TL-Kraftstoffe sind ein gutes Kälteverhalten (Stockpunkt -60°, Stehen der Flugzeuge im Winter im Freien!) ein hoher Liter-Heizwert und besonders auch eine hohe Brenngeschwindigkeit, um ein Abreißen der Flamme in größeren Flughöhen zu vermeiden. Bei den bisherigen Kraftstoffen ist man über eine Brenngeschwindigkeit von 40 m/s nicht hinaus gekommen. Weiterhin ist eine gute Zündwilligkeit nötig, wenn man auch durch mechanische Maßnahmen wahrscheinlich mit einer sicheren Entzündung des Kraftstoff-Luftgemisches rechnen kann. Um eine hohe Brenngeschwindigkeit zu erreichen, muß der Kraftstoff gut zerstäubt werden und soll daher eine nicht zu hohe Zähigkeit aufweisen (wie dies von der Sicherheitsseite her gesehen erwünscht wäre!) Mit der im Motoreninstitut der LKA aufgestellten Brennkammer wurden verschiedene Brennerkonstruktionen untersucht und schrittweise die Güte der Verbrennung verbessert (auf ca. 80 %). Als Vergleichskraftstoff dient ein Öl der Intava, das als Sicherheitskraftstoff gut ist, aber Schmierölcharakter hat und eine ungenügende Kältebeständigkeit aufweist. Wenn mit diesem Vergleichskraftstoff eine einwandfreie Aufbereitung und Verbrennung erreicht wird, so ist dies auch bei der Verwendung anderer Kraftstoffe zu erwarten. Wenn man einem Öl etwas Benzin zusetzt, so ist die Eigenschaft des Benzins sofort dominierend. Die Forderung nach einem Sicherheitskraftstoff sei nicht so dringend wie die nach einem Kraftstoff, der in möglichst großer Menge beschafft werden kann. Bei den bisher untersuchten Kraftstoffen ist die Frage

025

der Beschaffbarkeit nicht erörtet worden. Wir wiesen auf die Besprechung im RLM (s. Besprechungsbericht vom 12.10.43) hin, damit die unter Berücksichtigung der Beschaffungslage an die LKA zu sendenden Kraftstoffe bevorzugt untersucht werden. Herr Prof. Holfelder wird sich deshalb auch mit dem RLM (GL/A-M) in Verbindung setzen. Es wurde auch von Prof. Holfelder darauf hingewiesen, daß die TL-Triebwerke etwa die doppelte Menge Kraftstoff gegenüber dem Ottomotor verbrauchen. Dies werde von den TL-Entwicklungsstellen nicht genügend berücksichtigt. Um die Kraftstoffdecke zu vergrößern, sind auch Versuche mit aschefreier Kohle notwendig. Vom RLM (GL/A-M) sei ein Mittelöl (von der Ruhrchemie) mit einem Zusatz von 28 % Kohle zur Untersuchung gesandt worden. Auch bei längeren Stehen (14 Tage) habe sich die Kohle nicht abgesetzt, doch sei noch nicht erwiesen, ob sich nicht Schwierigkeiten hinsichtlich der Verbrennung ergeben. Um diese zu überprüfen, müßten noch längere Versuche und genaue Abgasanalysen durchgeführt werden. Bei einer Kohlesuspension sei auch ein schnelles Durchbrennen des Kraftstoff-Luftgemisches erforderlich. Versuche mit Zusätzen von R 300 (Zündöl) seien in Aussicht genommen. Von uns wurde ein Zusatz von Nitrobenzol vorgeschlagen und Herr Prof. Holfelder bat, ihm 50 Ltr. Nitrobenzol baldmöglichst zu übersenden.

Zum Abschluß der Besprechung wurde die in Motorenprüfstand der LKA aufgestellte Brennkammer im Betrieb vorgeführt. Als Kraftstoff wurde das eben erwähnte Vergleichsöl der Interessenten verwendet. Bei Verwendung des richtigen Brennstoffes wurden mit diesem schlechten Kraftstoff bereits Betriebszeiten von über 1 Stunde erreicht, ohne daß übermäßig starke Verkokungserscheinungen auftraten.

ges. Dohn

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

10.Juni 1941 De/R

Geheim

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des §§ 88, 93 StGB. in der Fassung des Gesetzes vom 24. April 1934 (RGBl. I S. 341).
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postversendung als „Einschreiben".
3. Jede Kenntnisnahme unter Verletzung des Amtsgeheimnisses ist gesetzlich verboten.

(1)

Bericht über die Besprechung mit Herrn Dr. Berg (BMW-München) am 6./7. Juni 1941.

1. Versuche mit Hochleistungskraftstoffen am BMW 801.

Von uns waren folgende Gemische zur Untersuchung im BMW 801 zu BMW-München gesandt worden:

1. 80 Vol.% DHD-Benzin aus Steinkohle(4075H)+20Vol.% ET 110 + 0,12% B.T.Ä. (4320H).
2. 80 vol.% CV_2b vom RLM-Lager Hitzacker + 20 Vol.% ET 110 + 0,12% B.T.Ä. (4858H).
3. 80 Vol.% CV_2b vom RLM-Lager Hitzacker + 20 Vol.% Alkoholbenzin + 0,12% B.T.Ä. (4812H).

Das Gemisch 1 ergab im BMW 801-Einzylindermotor bei einer Drehzahl von 2200 U/Min., $\varepsilon = 7{,}24$, 130° Ladeluftttemperatur und 80° Ventilüberschneidung zunächst eine ziemlich flache Überladekurve, die im Minimum noch sehr hoch lag (über 12 at). Im weiteren Verlauf der Versuche sank jedoch die Überladekurve bis auf etwa 4,5 ab herab und die 3 untersuchten Gemische ergaben in der Überladefähigkeit keine wesentlichen Unterschiede. x) Dies deutete auf eine Überhitzung des Motors hin, die auch an der Verbindungsstelle von Zylinderbüchse und Zylinderkopf (Schrumpf- und Schraubverbindung) gefunden wurde, wo ein Wärmestau auftrat. Der Motor 801 zeigt daher noch konstruktive Mängel, die erst noch beseitigt werden müssen. Herr Dr. Berg sagte uns zu, uns einen Bericht über die bisherigen Versuche zuzusenden, und ist der Ansicht, dass für eine weitere Leistungssteigerung unserer heutigen Flugmotoren die Kraftstoffe voll genügen, jedoch die Motoren konstruktiv noch verbessert werden müssen.

2. BMW 801-Motor:

Der BMW 801 ist ein luftgekühlter 14 Zylinder-Doppelstern-Motor. Bohrung und Hub betragen 156 mm. Die Startleistung soll von ursprünglich 1600 PS auf etwa 2000 PS erhöht werden. Der normale Motor hat eine Verdichtung von 6,5, der leistungsgesteigerte eine Verdichtung von 7,24. Der BMW 801 soll auch in die Ju 88 (2 motoriger Horizontal- und Sturzbomber) eingebaut werden.

---

x) Die Kurven zeigten eine starke Verlagerung des Minimums zum fetteren Gebiet hin und einen sehr steilen Verlauf (s.Anlage 1). Auch die Abgastemperaturen zeigten bei Verfettung des Gemisches einen steilen Anstieg.

3. BMW 802-Motor:

Der BMW 802 wird ebenso wie der BMW 801 von BMW-München gebaut und ist ein luftgekühlter 18 Zylinder-Doppelstern-Motor. Er hat etwas grössere Zylinder als der 801 mit einer Bohrung von 156 mm und einem Hub von 174 mm. Die Startleistung soll über 2000 PS liegen.

4. BMW 803-Motor:

Der BMW 803 wird von BMW-Spandau gebaut und ist ein wassergekühlter Mehrfach-Sternmotor.

5. Wassereinspritzung:

Durch Einspritzung von 100 % Wasser neben dem Kraftstoff konnte am Einzylindermotor bei 130° Ladeluftemperatur die Leistung von 120 PS auf 160 PS gesteigert werden, ohne dass Klopfen eintrat.

6. Einfluss von Schmieröl auf die Klopffestigkeit des Kraftstoffes:

Versuche am 801-Einzylinder-Motor zeigten, dass ein Zusatz von 3 bis 4 % Schmieröl zum Kraftstoff den bis zum Eintritt des Klopfens erreichbaren mittleren nutzbaren Kolbendruck (p_{me}) um etwa 10 % heraussetzt.

7. Ladeluftemperatur:

Herr Dr. Berg hält ein weiteres Ansteigen der Ladeluftemperatur bis zu 200°C für möglich.

8. Ventilüberschneidung:

Herr Dr. Berg wies auf die Nachteile einer sehr hohen Ventilüberschneidung beim Flug in grossen Höhen und beim Leerlauf hin.

9. Schmieröl:

Im BMW 801 wird als Schmieröl "Rotring" von der Intava verwendet, für Einzylinder-Versuchsmotoren das dickere "Grünring". Das bisher im BMW 132-Einzylinder bei der DVL verwendete P 16 hat sich gut bewährt.

gez. Dehn

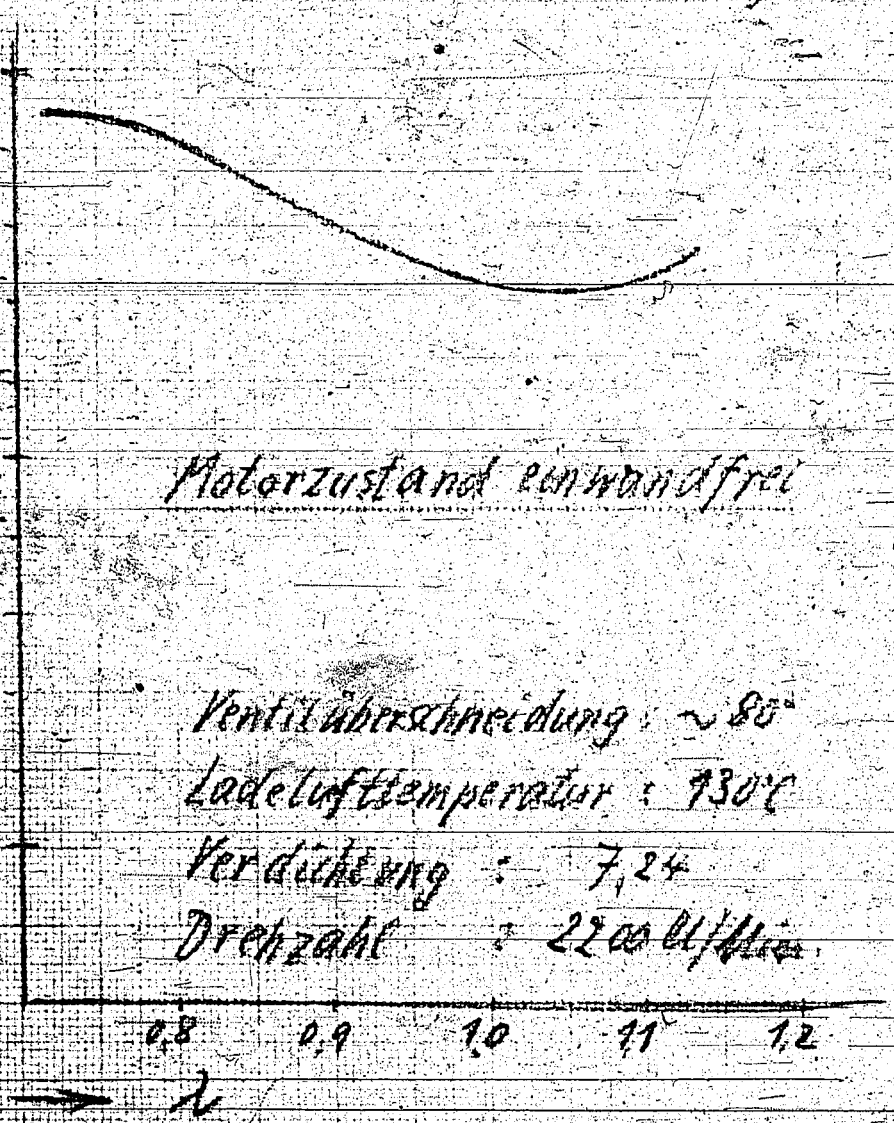
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

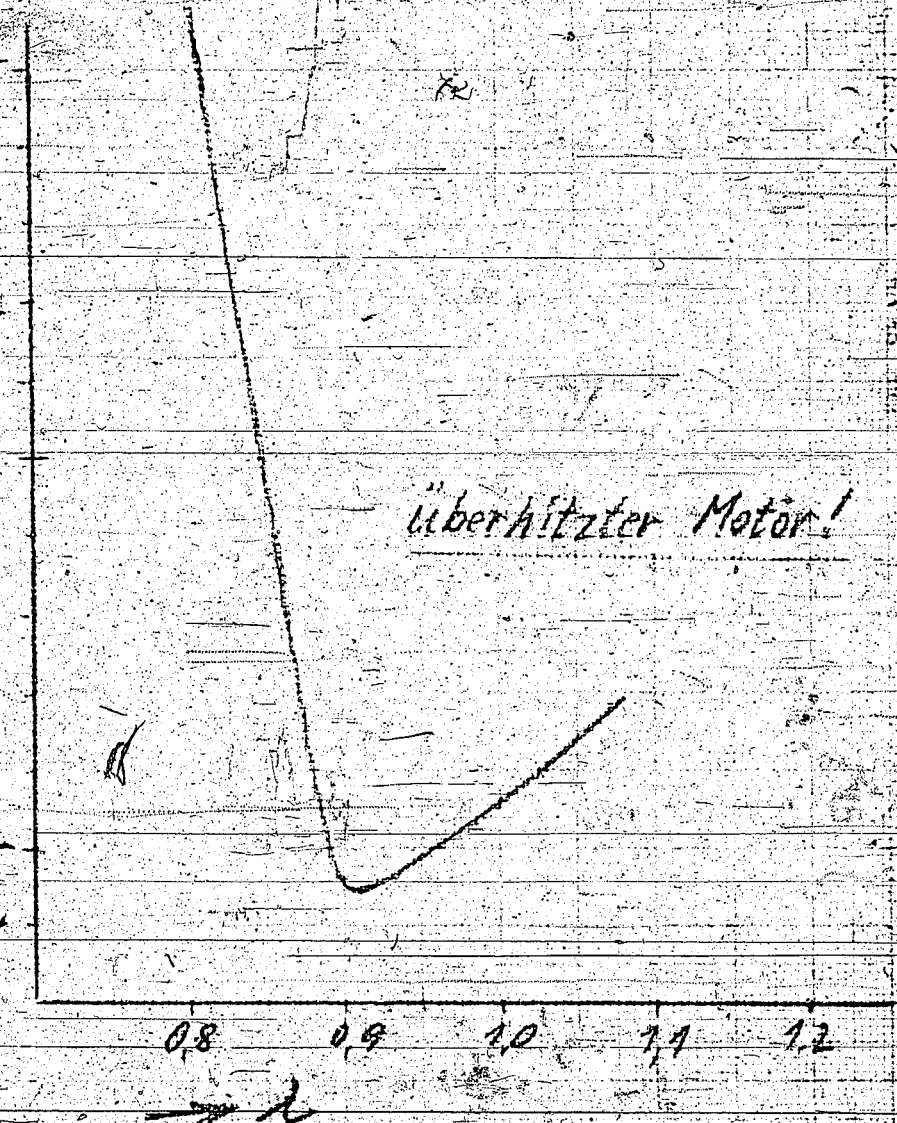
BIN-Formular 1 T 1910 x 297

Anlage 4

Überladeversuche am BMW-801-Einzylindermotor mit 80 Vol% DHD-Benzin 4075 H + 20 " ET 110 + 0,12 Vol% B.T.A.

NB! Die Kurven sind aus dem Gedächtnis gezeichnet, ein Bericht wird uns noch zugesandt.





029

Hochdruckversuche
Lu 558.

Zurück an 19. Januar 1942. De/Le.
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Motorische Erprobung von P 20-Öl.

I. 100 Std.-Erprobungslauf in Rechlin.

Motor: Jumo 211 F
Tag der Besichtigung des Motors: 13.1.42.
Motorleistungen: nach dem neuesten Musterprüfprogramm.
Ölaustrittstemperatur: 90-94°C
Kühlstoffaustrittstemperatur: 100 - 105°C.
Kraftstoff: B 4

Die Beurteilung des Dauerlaufergebnisses erstreckte sich auf folgende Punkte:

1. Schmierfähigkeit: Der Motor weist durchweg einen guten Schmierzustand auf; Lager 6 ist etwas ausgebrochen, was aber nach dem Urteil der Firma Junkers nicht auf das Schmieröl zurückzuführen ist, sondern auf fehlerhafte Stellen in der Lagerschale.
2. Ringsteckverhalten: Sämtliche Kolbenringe sind frei und in einwandfreiem Zustand.
3. Schlammbildung: Sehr geringe Schlammablagerung in der Kurbelwelle; der Schlamm ist weicher Natur.
4. Rückstandsbildung: Die Ölkohlebildung auf dem Kolben ist gering, die Bohrungen in den Kolbennuten sind frei.
5. Schwärzung: Die nicht gleitenden Teile, insbesondere Pleuel und Kurbelwellenwangen weisen einen verhältnismässig starken, etwas klebrigen Belag auf. Eine Schwärzung dieser Teile tritt normaler Weise bei allen Ölen ausser bei gefetteten auf. Sie ist von untergeordneter Bedeutung und nur als Schönheitsfehler zu werten.
6. Eindickung: Die Eindickung des Öls ist sehr gering. Die Viskosität stieg von 17,5°E auf 18,6°E, wobei im Öl noch 0,4 % Kraftstoff enthalten waren, was aber das Ergebnis praktisch nicht beeinflusst.

19847

Gesamtbeurteilung: Auf Grund des Befundes ist das Öl als Flugmotorenöl gut geeignet.

II. Beurteilung des P 20-Öls im BMW 132-Einzylindermotor in Rechlin.

Bei der Kurzprüfung des P-20-Öls im BMW-132-Einzylindermotor musste der Versuchslauf nach 8 1/4^{h} wegen starken Leistungsabfalls abgestellt werden und ergab somit etwa die gleiche Laufzeit wie das derzeitige Rotring (50 % Äthylenschmieröl, 50 % Intava-Öl). Bei dem Auseinandernehmen des Motors wurde keine Ursache für den Leistungsabfall gefunden, sämtliche Kolbenringe waren noch frei. Die Beurteilung des Prüflaufes durch die Erprobungsstelle Rechlin ging daher dahin, dass das P 20-Öl mindestens dem Rotring gleichwertig ist. Nach den Versuchen des Techn. Prüfstandes Oppau im BMW-132-Einzylindermotor ergab das P 20-Öl bei wiederholten Versuchen eine um etwa 30 % längere Laufzeit als Rotring.

III. Geplante Erprobungsläufe mit Propylen-Schmieröl.

Ein weiterer Erprobungslauf mit P 20-Öl findet noch in dem luftgekühlten 323-Motor statt und wird voraussichtlich in etwa 14 Tagen beendet sein.

Anschliessend sollen Versuchsläufe am Einzylindermotor und am Vollmotor mit dem P 18-Öl durchgeführt werden, das nur aus Propylen-Schmieröl und der Verdünnungskomponente der Intava besteht. P 18-Öl hat nach den Einzylinderversuchen des Techn. Prüfstandes Op. besonders günstige Ergebnisse gezeigt.

Dehn

Obermeier

Hochdruckversuche

Abschrift/Abschrift!

Dr.Krp/Re.

Geheim

den 27.Januar 1941

ZURÜCK BIS 1944.

Spezialflugtreibstoffe. Herrn Dir. Dr. Pier

In den Motoren wird eine hohe Leistung durch Steigerung der Kompression erzielt. Da bei hoher Kompression die Treibstoffe zu klopfen beginnen, ist es erforderlich, sogen.Hochleistungsbenzine herzustellen, die auch bei hoher Kompression noch klopffest sind. Ein Maß für die Klopffestigkeit ist die Oktanzahl. Für Autobenzine liegen die Oktanzahlen etwa bei 65, die normalen Flugbenzine erfordern O.Z. 87. Daneben sind für besondere Hochleistungsmotoren Oktanzahlen 100 gefordert. Diese Benzine können durch Zusatz von Isooktan hergestellt werden. Die bisher allgemein üblichen Flugbenzine bestehen aus einem Gemisch von 50 % Grundbenzin (Erdöl) mit 50% Isooktan. In Deutschland ist für die hierdurch bedingten Isooktanmengen keine Rohstoffgrundlage vorhanden, während in den Vereinigten Staaten ein kleiner Teil der verfügbaren Krackgase genügen würde, um jeden auftretenden Bedarf an Hochleistungskraftstoffen zu decken. In Deutschland kann Isooktan aus den Hydrierabgasen erzeugt werden (bis zu 160 000 jato nach Beendigung des Ausbaues) und vermittels der Synthese über Isobutylalkohol (50 000 jato bisher vorgesehen).

Eine Lösung dieser Schwierigkeiten wurde für Deutschland in der Erzeugung von aromatischen Kraftstoffen gefunden, die sich durch Druckhydrierung herstellen lassen.

Eine bedeutende Leistungssteigerung wurde neuerdings durch die Anwendung der sogen. Überlademotoren erzielt. Das sind Einspritzmotoren, bei denen ein möglichst hoher Ladedruck angewandt wird. Die Grenze wird durch den Klopfbeginn gegeben. Es zeigte sich, dass die Aromatenbenzine insbesondere bei fetten Gemischen nach der Überladeprüfung eine höhere Klopffestigkeit besitzen ~~haixdx~~ als Benzine mit hohem Gehalt an Isooktan. Die Aromatenteile können bei dem derzeitigen Entwicklungsstand aber nicht unbegrenzt gesteigert werden, weil bei hohen Temperaturen dann Ringstecken eintritt. Daher bleibt ein gewisser Isooktanzusatz notwendig.

- 2 -

Übersicht über die mit Aromatenkraftstoffen erzielbare Leistung im Vergleich mit bekannten Fliegerkraftstoffen. (Dabei ist O.Z. 100=-Kraftstoff mit ca. 50% Vol. Isoparaffinen und 0,09 % Blei = 100 gesetzt).

	% Leistung (λ = 0,9)	Oktanzahl Motormethode
O.Z.=Kraftstoff (50% Erdöle, 50% Isooktan)	100 %	101
O.Z.87=Benzin aus Steink.	78	88
Aromatenbenzin aus Pech 700 atm (a-185°)	140	93
Isooktan rein	116	114
Dehydrierbenzin aus Steink.(50% Aromaten) (-165°)	140	93
Diäthylbenzol(Kybol) (i.Gemisch mit 50% Sk-Hydr.Bi)	168	97
Isooktan i.Gemisch mit 50% Hydr.Bi aus Sk.	1o	100
Dehydrier-Aromaten (u.Gemisch mit 50% Hydr.Bi aus Steink.)	140	93

Die Tabelle zeigt auch, dass die Oktanzahl mälein zur Beurteilung der Fliegerbenzine nicht mehr ausreicht. Die anliegende Kurve zeigt die effektiven Kolbendrucke, die mit den verschiedenen Treibstoffen erreichbar sind.

Feindländer:

Die normalen Flugbenzine der Feindländer lassen bisher keine Besonderheiten erkennen. Nach ihrem Überladeverhalten entsprechen sie den deutschen Benzinen von O.Z. 87. Es handelt sich um Stoffem die den weitgehend vereinheitlichten Fliegerbenzinen der grossen Firmen entsprechen.

Auch der englische Kraftstoff mit der O.Z.100 entspricht den handelsüblichen Qualitäten. Es liegen Anhaltspunkte vor, dass auch die Bedeutung der Aromaten in Amerika und den Feindländern bekannt ist.

Hochdruckversuche

Entwicklung in Amerika:

Die Verfahren der Aromatisierung, Dehydrierung, Isomerisierung und Alkylierung sind in Amerika bekannt und es besteht dort die Möglichkeit, Hochleistungstreibstoffe zu erzeugen.

Die Entwicklung in U.S.A. geht bis auf 130 Oktan, (Kommerzielle Erzeugung von Neo-Hexan O.Z. 110-115 in naher Zukunft bevorstehend).

Die Erzeugung an Flugbenzin in Amerika wird für 1941 für O.Z. 100 mit 3 000 000 jato (aus Isooktan u.Alkylat) und für O.Z. 92 mit 2 200 000 " geschätzt.

Die Entwicklungsmöglichkeit ist fast unbegrenzt.

Verteiler:

Dr.Krauch
Dr.Ritter
Dr.Aktpeter
Dr.Ad.Müller
Dr.Kranepuhl
Dr.Pier

Geheim! - Zurück an Vorzimmer Dir. Dr. Piet

Hochdruckversuche
Lu 558

25. Juni 1941 v.M/R.

Möglichkeiten zur Verhinderung der Eisnebelbildung.

Zur Vermeidung der Eisnebelbildung gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten:

A. Verwendung wasserstoffarmer Kraftstoffe oder wasserstofffreier Zusätze zur Herabsetzung des H_2O-Gehaltes der Auspuffgase.

B. Nachträgliche Behandlung der Auspuffgase.

Zu A.

1. Bei der Verwendung wasserstoffarmer Brennstoffe ist in erster Linie zu denken an die Anwendung aromatischer Kohlenwasserstoffe, besonders solche mit mehreren kondensierten Kernen wie etwa Naphthalin, Anthracen usw. Für die praktische Anwendung müssen diese in Lösungsmitteln wie etwa Benzol oder Toluol gelöst werden. Tabelle 1 gibt den H_2O-Gehalt der Abgase bei Verwendung eines Toluol-Naphthalin-Gemisches mit verschiedenen Naphthalin-Gehalt wieder. Tabelle 2 enthält Angaben über die Löslichkeit des Naphthalins in verschiedenen Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus diesen Angaben geht hervor, dass die Lösung auf einer Temperatur von über $0^\circ C$ gehalten werden muss, um genügende Mengen von Naphthalin in der Lösung zu halten. Die Steigerung der ohne Gefahr der Eisnebelbildung erreichbaren Höhe mit abnehmendem Wasserstoffgehalt des Brennstoffes bzw. abnehmendem Wasserdampfgehalt der Auspuffgase ergibt sich aus Fig. 1 (s.a. Tabelle 4)

2. Als kohlenstoffreiche Verbindung, die keinen Wasserstoff enthält, käme das Kohlensuboxyd C_3O_2 in Frage. C_3O_2 ist unter Normalbedingungen gasförmig; Siedepunkt $7^\circ C$, Heizwert geschätzt etwa 3 500 kal/g. Tabelle 3 zeigt den H_2O-gehalt der Abgase mit zunehmendem C_3O_2-Zusatz zu Toluol. Z.Zt. werden in den Hochdruckversuchen Lu Bestimmungen der Mischoktanzahl von Kohlensuboxyd vorbereitet. Später muss das Verhalten von C_3O_2 im Motor (Rußbildung) geprüft werden. Der mit dem geringen Heizwert verbundene Leistungsabfall kann vielleicht durch besondere Massnahmen kompensiert werden.

3. Durch Zusatzmittel kann der Literheizwert des verbrennenden Gemisches vergrössert werden. Da zur Vermeidung der Eisnebelbildung normalerweise Drosselung des Motors als einfachstes Mittel angewandt wird, wodurch natürlich gleichzeitig die Leistung erniedrigt wird, ist daran zu denken, durch diese Zusätze die Leistungsminderung zu kompensieren. Ein weiterer Vorteil hierbei ist die Erhöhung der Auspufftemperatur, die gleichfalls der Eisnebelbildung entgegenwirkt.

4. Z.Zt. wird rechnerisch untersucht, ob man bei Verwendung von Kraftstoffen, insbesondere solchen mit geringem Wasserstoffgehalt (z.B. Benzol-Naphthalin-Gemisch), durch hohen Brennstoffüberschuss (0,6 - 0,7) auch ohne sonstige besondere Massnahmen den Wassergehalt der Auspuffgase genügend erniedrigen kann, um Eisnebelbildung zu vermeiden oder nach grösseren Höhen zu verschieben. Die Frage der Rußbildung wird hierbei noch besonders untersucht.

Dieser Treibstoff müsste in einem besonderen, geheizten Tank mitgeführt werden und der Motor in der kritischen Zone von diesem Tank gespeist werden.

Zu B.

1. Der an sich naheliegende Gedanke, den Auspuffgasen das Wasser durch Kondensation zu entziehen, wird sich wahrscheinlich wegen der dafür erforderlichen starken Kühlung nicht praktisch anwenden lassen. Die rechnerische Auswertung vorliegender Daten ergab, dass auch bei Verwendung eines Absorptionsmittels (Al_2O_3) die Abgase auf etwa 50-60° gekühlt werden müssen, um einen ausreichenden Effekt zu erreichen. Diese Kühlung müsste mindestens zur Hälfte indirekt sein, wofür Kühlflächen erforderlich sind. Ein 100-Ltr.-Behälter mit aktiver Tonerde genügt dann bei einem 1000 Ps-Motor für etwa 25 km Flugstrecke und könnte nach Regeneration durch die heissen Auspuffgase erneut verwendet werden.

2. Von anderer Seite wurde der Vorschlag gemacht, durch zusätzliche Aufheizung der Abgase durch Verbrennung von Kohle der Eisnebelbildung zu begegnen. Eine zusätzliche Erwärmung der Abgase wird auch durch Zusatzmittel erreicht, wie bereits oben unter 3. erwähnt.

3. Eine Verringerung des H_2O-Gehaltes der Abgase lässt sich

auch dadurch erreichen, dass man mit Brennstoffüberschuss fährt und anschliessend in den Abgasen das Wassergasgleichgewicht bei etwa 600°C oder darunter durch Anwendung von Katalysatoren zur Einstellung bringt. Fig.2. zeigt, wie sich bei abnehmendem bei Einstellung des Gleichgewichtes bei 400 und 600°C der H_2O-Gehalt der Abgase (Kraftstoff CV_2b) ändert. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass 1. nach den bisherigen Ermittlungen die erforderlichen Kontaktmengen ziemlich hoch sind, mindestens etwa 0,5 cbm je 100 PS Motor (Raumgeschwindigkeiten von 4000), wobei vermutlich noch keine vollständige Umsetzung stattfindet, 2. ein merklicher Effekt erst bei einem kleiner als 0,9 einsetzt. Feststellungen, ob die erforderliche Kontaktmenge verkleinert werden kann, sind im Gang.

4. Die Frage der Verminderung des Wassergehaltes der Auspuffgase durch Reduktionsmittel (Fe, Zn, aktive Kohle) wird geprüft.

Tabelle I.

H_2O-Gehalt der Abgase bei Verbrennung von Toluol-Naphthalin-Gemisch.

Gew.% Naphthalin im Gemisch	H_2O-Gehalt Vol. %
0	8,90
10	8,62
20	8,26
30	8,20
50	7,78
70	7,32
100	6,70

Tabelle II.

1) Löslichkeit von Naphthalin in Toluol.

100 Teile Toluol lösen bei $16_{,}5^{0}$C $31_{,}94$ g Naphthalin
bei 100^{0}C in allen Verhältnissen

2) Löslichkeit von Naphthalin in Tetralin.

100 g Lösung enthalten

bei ° C	g Naphthalin
- 30°	$4_{,}44$
- 20°	$6_{,}5$
- 10°	$9_{,}1$
0°	$12_{,}3$
10°	$16_{,}4$
15°	$19_{,}8$
20°	$23_{,}3$
30°	$31_{,}2$

Tabelle III.

Wasserdampfgehalt der Abgase bei Verbrennung eines Kohlensuboxyd-Toluolgemisches.

Gew.% Kohlensuboxyd im Gemisch	Vol.% H_2O
0	8,30
10	8,54
20	8,20
30	7,78
50	6,71

Tabelle IV.

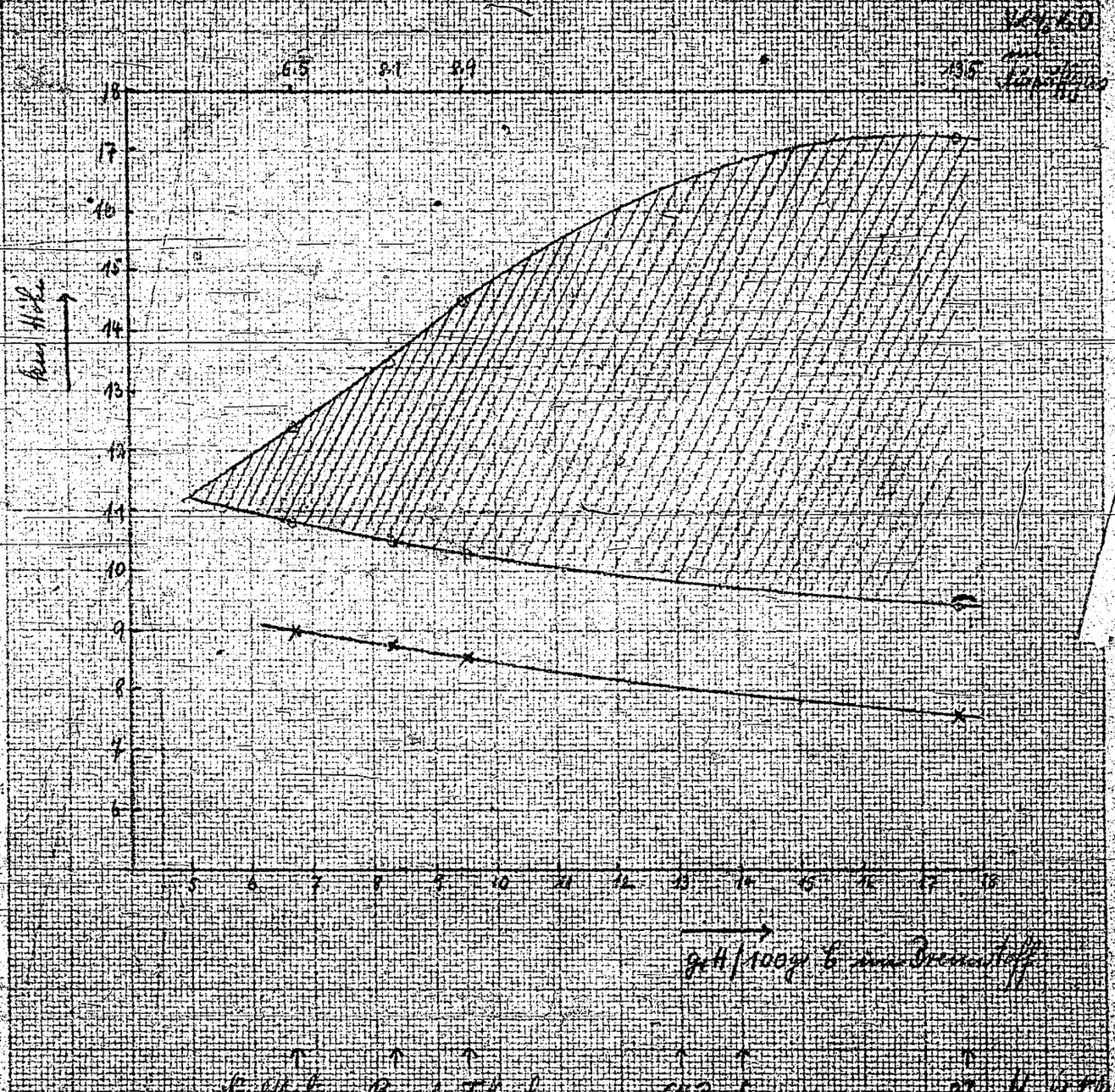
Kritische Höhe, oberhalb der Eisnebel entstehen (in der Normalatmosphäre) in Abhängigkeit von Brennstoff.

Brennstoff	g H/100 C im Brennstoff	Vol. H_2O im Abgas	Trockene Luft $\psi = 0$ Mindest Höhe	Trockene Luft $\psi = 0$ Maximal km	Gesättigte Luft $\psi = 1{,}0$ Mindest Höhe	Gesättigte Luft $\psi = 1{,}0$ Maximal km
Benzin	17,6	13,5	9,4	17,2	7,6	> 16
Toluol	9,5	8,9	ca. 10,3	ca. 14,5	ca. 8,6	> 16
Benzol	8,5	8,1	10,5	15,5	8,8	> 16
Naphthalin	6,7	6,5	10,8	12,4	9,0	> 16
CH_2Cl_2	1,3	M.L.	ca. 9,8	—	ca. 8,1	> 16

Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Brennstoff-Luftgemisch

1) gebrauchter Bereich: Höhenbereich in der Kammer bei voller trockener Luft aufgetragen

2) Kurve durch x: Höhenlinie, oberhalb der diese bei gesättigter Luft aufgetragen



Tagblatter Benzol Tetrol CO_2 B t_0 Bzn-Kraftst.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A4 (210 x 297 mm)

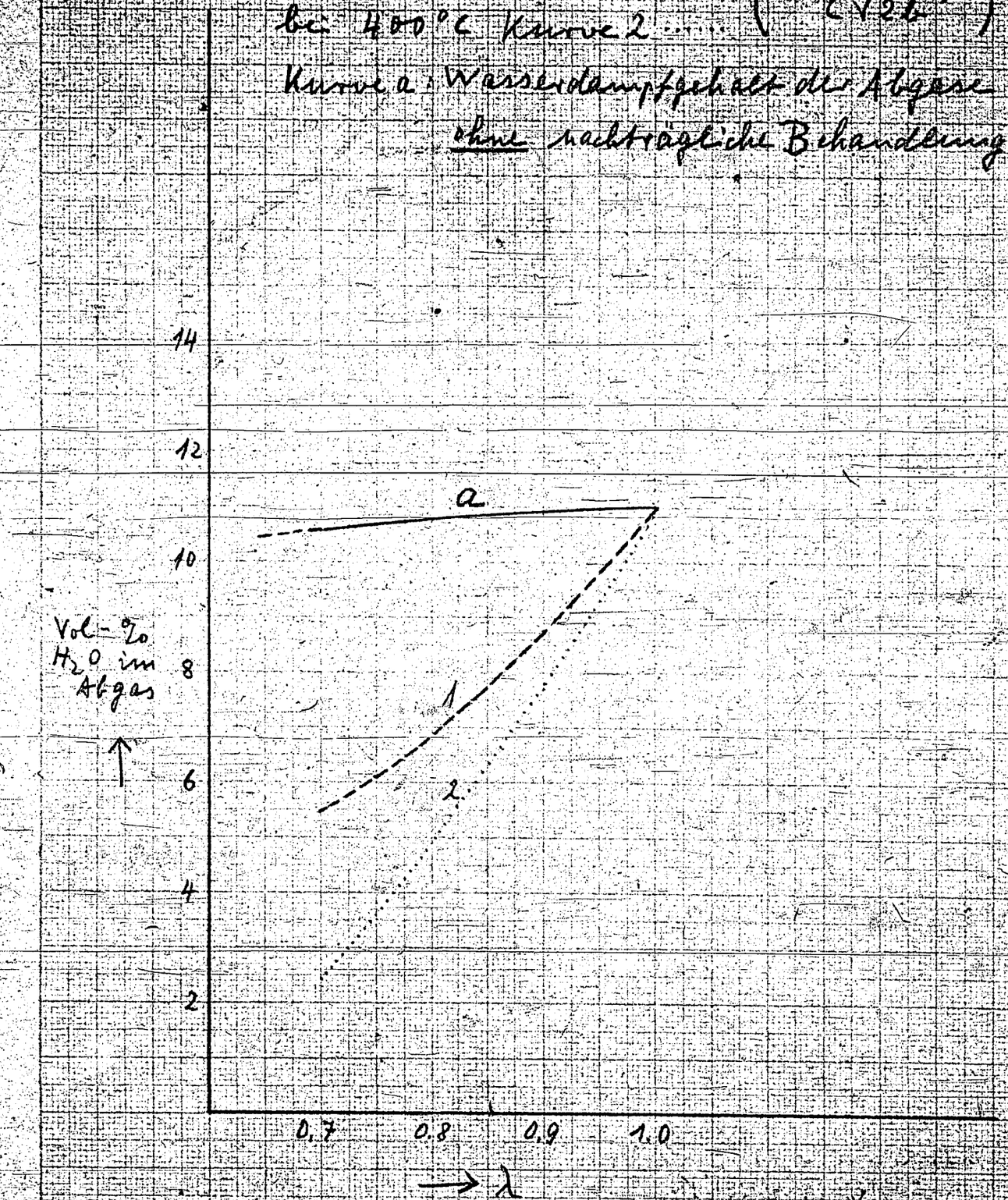
Figur 2

Erniedrigung des Wasserdampfgehaltes der Abgase durch Einstellen des Wassergleichgewichtes:

bei 600°C Kurve 1 - - - (V-aktivstoff C V 2b)

bei 400°C Kurve 2 ....

Kurve a: Wasserdampfgehalt der Abgase ohne nachträgliche Behandlung.



042

I.G Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Leverkusen a. Rhein.
DIN-Format A 4 (210 × 297 mm)

Hochdruck ereuche
v. Mf/Lu 558

Zurück an

23. Juni 1941/Pr.

Über die Möglichkeit der Entfernung von H_2O-Dampf aus den Auspuffgasen zur Vermeidung der Eisnebelbildung.

Eisnebelbildung tritt nach E. Schmidt auf in Höhen oberhalb 6000 m. In dieser Höhe beträgt der Luftdruck etwa 0,4 atm. Der Gehalt der Auspuffgase an H_2O-Dampf beträgt im Mittel 12 % (C_3-Kraftstoff). Der H_2O-Partialdruck beträgt daher 760 · 0,4 · 0,12 = 36 mm Hg als Maximalwert. Dies ist der Sättigungsdruck des H_2O bei ca 32°C. Um Wasserdampf direkt auszukondensieren, müssten die Auspuffgase also unter diese Temperatur abgekühlt werden. Bei Abkühlung auf 20°C würde etwa die Hälfte des H_2O auskondensiert, da hier der Sättigungsdruck 18 mm beträgt.

Von Dr. Donath[1]) wurde vorgeschlagen, ein Absorptionsmittel z.B. aktive Tonerde, in Anwendung zu bringen. Auch in diesem Falle ist eine weitgehende Abkühlung der Auspuffgase erforderlich. In Fig. 1 wird die bei vollständiger Sättigung von der Tonerde aufgenommene H_2O-Menge in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben, wie es sich nach den Messungen von Munro u. Johnson (J. phys. Chem. 30 1926 , 178) ergibt. Es ergibt sich daraus, dass man, um unter den angenommenen Bedingungen die Tonerde mit 10 % H_2O beladen zu können, die Abgase auf etwa 57°C abkühlen müsste. Ohne eine sehr beträchtliche Kühlung ist also in keinem Falle eine Entfernung nennenswerter Mengen H_2O-Dampf zu erreichen.

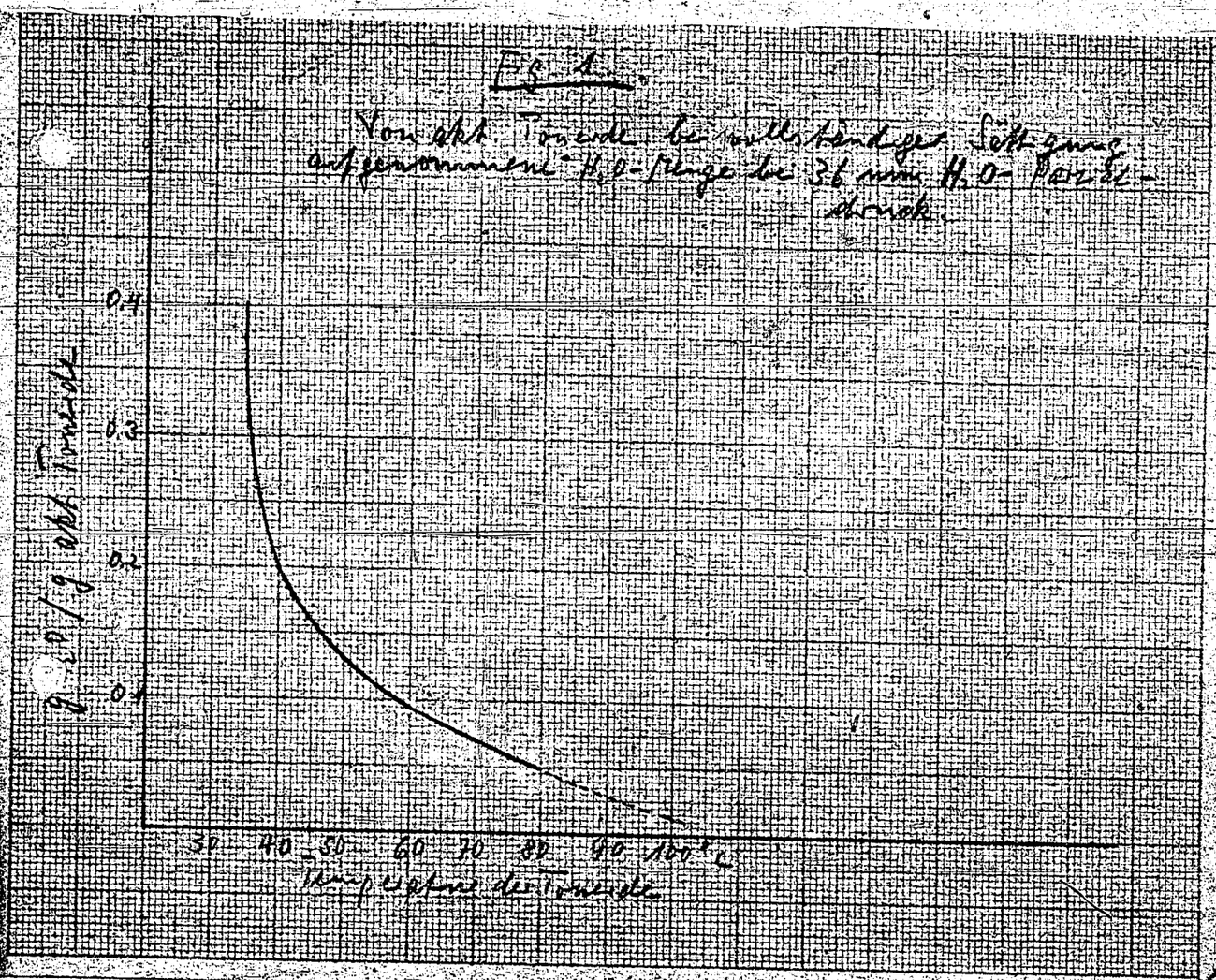
gez. von Müffling.

1 Anlage

[1]) Notiz vom 12.6.41.

Fig. 1.

Von akt. Torcell bei vollständiger Sättigung aufgenommene H_2O-Isobare bei 36 mm H_2O-Partialdruck.



1957/1

Hochdruckversuche
Lu 566

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

20.6.41 De/Ki.

Überladeversuche an kleinem Versuchsmotor.

(Entwurf)

Überladeversuche am I.G.-Prüfmotor und am CFR-Motor werden von uns seit Ende Februar 1940 durchgeführt. Bis jetzt wurden etwa 6 - 700 Überladekurven am I.G.-Prüfmotor und 3 - 400 Überladekurven am CFR-Motor aufgenommen.

Am I.G.-Prüfmotor wurden nach verhältnismäßig wenig systematischen Versuchsreihen die Temperatur- und Druckverhältnisse des kleinen Motors so abgestimmt, daß bei den Grundstoffen B 4 (Vt 702, Leuna L-Benzin + 0,12% B.T.Ä.), C 2 (80 Vol. % VT 706 + 20 Vol. % Et 110), C 3 (75 % C 2 + 25 % B 4 ET 100), die gleiche Reihenfolge und ein ähnlicher Kurvenverlauf gefunden wurde wie am BMW 132. Im wesentlichen kommt es dabei darauf an, daß das unverbrannte Kraftstoff-Luftgemisch den gleichen Temperatur-Druckverhältnissen ausgesetzt wird wie am großen Motor. Trotzdem die Versuche mit den genannten Kraftstoffen, die sich ja in ihrer Überladefähigkeit wesentlich unterscheiden, verhältnismäßig gute Übereinstimmungen zwischen dem kleinen Motor und dem Flugmotoreneinzylinder brachten, ergaben sich doch bei Kraftstoffen, die nur kleine Unterschiede in der Überladefähigkeit aufweisen, Unterschiede in der Reihenfolge der Bewertung gegenüber dem BMW 132. Dies war insbesondere bei Versuchen der Fall, bei denen es darauf ankam, daß z.B. Leichtbenzin paraffinischer Natur in ihrem Minimum das Minimum von CV 2 b erreichten (s. Anlage). Diese Unterschiede innerhalb ein und derselben Versuchsreihe kann man nicht auf die übliche Streugrenze der Überladekurven von verschiedenen Versuchsreihen oder verschiedenen Motoren zurückführen, da stets vor und nach der Kurve mit dem unbekannten Kraftstoff eine Kurve mit einem bekannten Kraftstoff gefahren wurde. Für die Weiterentwicklung von Kraftstoffen ist jedoch die Unterscheidung kleiner Unterschiede in der Überladefähigkeit von größter Wichtigkeit. Durch veränderte Betriebsbedingungen am kleinen Motor konnten die Temperatur- und Druckverhältnisse am Motor nicht so eingestellt werden, daß gleichzeitig paraffinische wie aromatische Kraftstoffe sowohl niedrige als auch sehr hohe Überladefähigkeit in vollkommen gleicher Weise beurteilt wurden wie am BMW 132.

1888

Bei der Untersuchung von Kraftstoffen mit größeren Unterschieden in der Überladefähigkeit sowie bei systematischen Untersuchungen konnten jedoch am kleinen Motor brauchbare Ergebnisse gewonnen werden (s.Anlage).

Die Reproduzierbarkeit der Überladekurven am I.G.-Motor war anfänglich gut, jedoch zeigte sich bald, daß der Motor der starken Beanspruchung bei der Überladeprüfung konstruktiv nicht gewachsen war. Insbesondere machten sich Ventilschäden und Überhitzungserscheinungen, die ungenügende Schmierung und starker Verschleiß, sowie Lagerschäden (Hirth-Welle mit Rollenlagern!) ungünstig bemerkbar. Die Kurven verlagerten sich daher vielfach schon innerhalb einer Versuchsreihe. (s.Anlage, Bericht Dehn vom 21.12.1940). Weitere Schwierigkeiten ergaben sich mit dem bouncing pin, der den hohen Beanspruchungen auch nicht mehr gewachsen war. (s.Anlage). Versuche mit verschiedenen Membranstärken und Membranmaterialien brachten wohl Fortschritte aber keinen vollen Erfolg. Wesentlich bessere Ergebnisse wurden mit dem vom T.Pr.Op. entwickelten Quarz-Indikator erzielt. Da der I.G.-Motor der starken Beanspruchung bei den Überladeversuchen nicht gewachsen war, wurden die späteren Versuche an einem nachgebauten CFR.-Motor durchgeführt, der wesentlich robusterer Konstruktion ist. Bei diesem traten die am I.G.-Motor beanstandeten Schwierigkeiten nicht mehr auf.

Am CFR.-Motor wurden ebenfalls mehrere 100 Überladekurven von Kraftstoffen, die auch am BMW 132 untersucht wurden, aufgenommen. Die Reproduzierbarkeit an diesem Motor ist sehr gut. (s.Anlage ...). Aus der Anlage sind die Kurven für B 4, C 3, C 2 und ET 100 zu ersehen, die durchaus den Ergebnissen am BMW 132 entsprechen. Auch die gute Reproduzierbarkeit ist aus der Abbildung ersichtlich, da C 3 am Anfang und am Schluß der Versuchsreihe gefahren wurde. Der Motor läßt sich ohne Zweifel für systematische Untersuchung oder zur Überwachung der Produktion verwenden.

Die Betriebsbedingungen bei unserem Verfahren (Lu.) sind folgende:

Motor	:	CFR-Motor
Drehzahl	:	900 U/Min.
Verdichtung	:	6,5
Zündung	:	15° v.O.T.
Kühltemp.	:	100°
Ladelufttemp.	:	100°

Der Ladedruck wird wie beim BMW 132 bei den verschiedenen Kraftstoff-Luftverhältnissen solange gesteigert, bis Klopfen eintritt, das durch Gehör bestimmt wird.

Beim "Oppauer-Verfahren" sind die Betriebsbedingungen folgende:

Motor	: I.G.-Prüfmotor
Drehzahl	: 600 U/Min.
Zündung	: 22° v.o.T.
Kühltemp.	: 100°C
Gemischtrmp.	: 125°C
Konstante Überladung	: 1000 mm Hg-Säule

Die Verdichtung wird bei den einzelnen Kraftstoff-Luftverhältnissen solange gesteigert, bis Klopfen eintritt, das durch den Quarzindikator gemessen wird. Bei diesem Verfahren wird die Oktanzahl bei erhöhtem Einlaßdruck und bei verschiedenen Kraftstoff-Luftverhältnissen bestimmt.

Da bei den Oppauer Versuchen die gemessenen Oktanzahlen die gleiche Bewertung ergaben wie am Flugmotoreinzylinder, ist also die Oppauer Oktanzahl direkt proportional den am BMW 132 gemessen p_{me} - Werten, also der erzielbaren Motorleistung. Als Nachteil des Verfahrens muß angesehen werden, daß es nicht möglich ist, das Maximum der Überladekurven festzustellen.

Es ist von uns beabsichtigt, in der kommenden Woche eine Reihe von Kraftstoffproben, die bereits von der DVL untersucht wurden, am Oppauer Motor untersuchen zu lassen, um festzustellen, wie weit die Ergebnisse mit den Überladeversuchen der DVL übereinstimmen.

Hochdruckversuche
Lu 558

19. März 1942 Wo/Ki

Über Lader und Ladedruckregler
an Flugmotoren.

Die Leistung eines Viertakt-Verbrennungsmotors ist:

$$N_i = \frac{p_{m_i} \cdot n \cdot V_H \cdot Z}{9000} \quad (PS)$$

(beim Zweitakt-Motor steht im Nenner : 4500). Diese Leistungsformel läßt sich verallgemeinern zu:

$$N = f(n, V, p) \quad [V = Z \cdot V_H = \text{Gesamthubvolumen}]$$

Um der schon in früheren Entwicklungsjahren der Verbrennungskraftmaschinen erhobenen Forderung auf Leistungssteigerung der einzelnen Aggregate gerecht zu werden, versuchte man dieses Ziel durch Erhöhung der Drehzahlen und der Hubvolumen zu erreichen. Allein je größer die Drehzahlen und die Hubvolumen wurden, desto größer wurden auch die Schwierigkeiten. Insbesondere mußte man bald erkennen, daß die Zylinder nicht mehr restlos mit Frischluft beim Ansaugen der Kolben gefüllt wurden. Die Öffnungszeiten der Ansaugventile waren bei diesen schnellaufenden Motoren einfach zu kurz. Die Ventilquerschnitte wurden im Verhältnis zum Hubraum kleiner, da die für die Ventile zur Verfügung stehende Fläche nicht im gleichen Verhältnis wie der Hubraum wuchs. Das Absinken des volumetrischen Füllungsgrades, das ist das Verhältnis des tatsächlich eingeströmten Gasvolumens zum Hubvolumen konnte auch nicht durch 2 Ansaug- und Auspuffventile vermieden werden.

Diese Schwierigkeiten wuchsen schlagartig, als man zu Beginn der Fliegerei die zur Verfügung stehenden Motoren in die Flugzeuge einbaute. Infolge des kleiner werdenden Druckgefälles mit zunehmender Höhe wurde der Füllungsgrad weiter wesentlich verschlechtert.

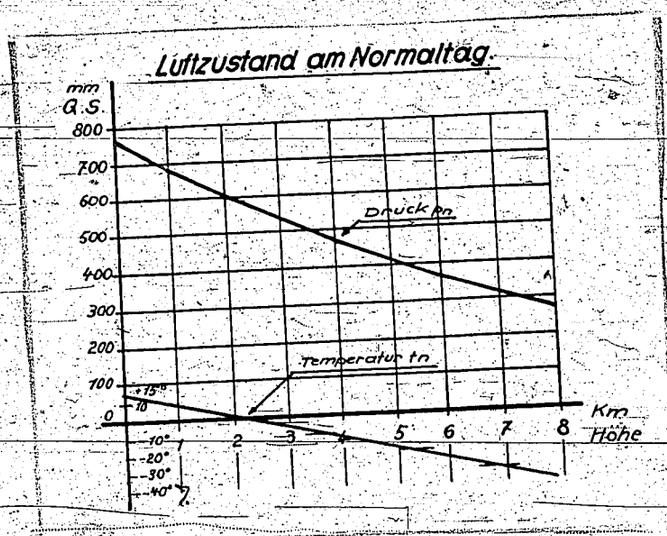


Abb. 1

Diese Abbildung zeigt die Druck- und Temperaturkurve der Luft bis zu einer Höhe von 8000 m bezogen auf den Normalzustand.

Die Leistung nimmt mit der Luftdichte ab, d.h. wenn man die Temperaturveränderung mit der Höhe unberücksichtigt läßt, ungefähr mit dem Luftdruck. Ein Motor von beispielsweise 1000 PS hätte in 5500 m Höhe demgemäß noch rund 500 PS, da in dieser Höhe nach vorstehender Kurve der Druck um die Hälfte gesunken ist.

Dieser Zustand war natürlich unter keinen Umständen tragbar. Es mußte auch in großen Höhen eine ausreichende Motorleistung zur Verfügung stehen, wenn man auf die Vorteile eines Höhenfluges nicht verzichten wollte.

Die Leistungssteigerung konnte nur noch durch Erhöhung des dritten Faktors der Leistungsformel, des Verdichtungsdruckes p erreicht werden.

So kam man ungefähr im Jahre 1920 zum Bau von Flugmotorenladern, d.h. man läßt den Motor nicht mehr die zur Verbrennung erforderliche Luft selbst ansaugen, sondern drückt während des Saughubes die Luft in den Zylinder hinein.

- 3 -

Von einem Flugmotorenlader müssen folgende Eigenschaften gefordert werden:

1.) Größtmögliche Erhöhung der Luftdichte bei geringstem Leistungsbedarf.
2.) Geringer Raumbedarf.
3.) Geringes Gewicht.
4.) Größte Betriebssicherheit.

Diese Forderungen erfüllt am besten der Kreisel- bzw. Schleuderverdichter. Sämtliche nennenswerte Flugmotoren sind heute ausschließlich mit Kreiselverdichter ausgestattet.

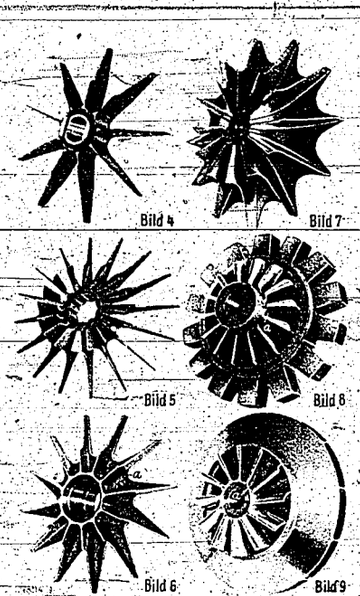


Abb. 2

In dieser Abbildung sind einige Ausführungsformen von Laufrädern der Flugmotorenlader wiedergegeben.

Bild 4: ein beiderseits offener, d.h. nicht mit Radwänden versehener Schaufelstern französischer Bauart. (Rateau).

Bild 5: ein Schaufelstern mit am Einlauf gekrümmten Schaufeln nach Bauart Argus Motorgesellschaft.

Bild 6: ein Schaufelstern mit teilweiser Radrückwand von den Brandenburgischen Motorenwerken.

Bild 7: halboffenes Laufrad mit Aussparungen in der Radrückwand und am Einlauf gekrümmten Schaufeln. Bauart Daimler-Benz.

Bild 8: eine interessante Ausführung, das sogenannte Kastenrad, mit Vorsatzläufer a der Junkers-Werke.

Bild 9: ein beiderseits geschlossenes Laufrad mit Vorsatzläufer a; Bauart DVL, Adlershof.

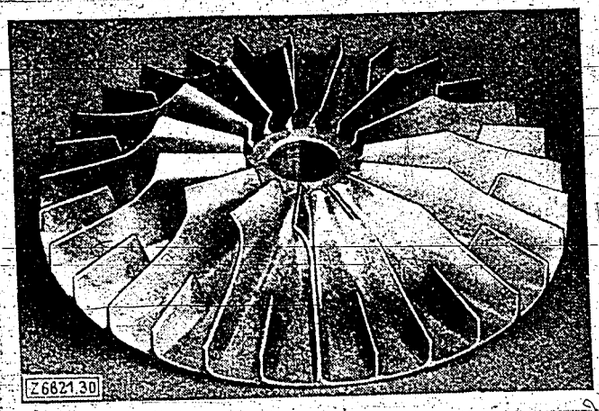


Abb. 3

Ein Laderlaufrad mit Zwischenschaufeln am äußeren Umfang; Bauart: BMW.

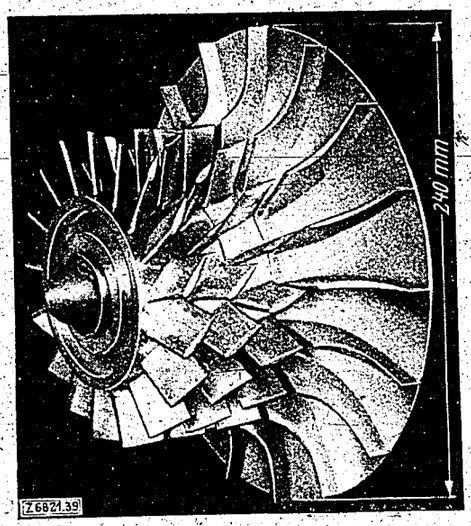


Abb. 4

Eine bemerkenswerte Ausführung eines französischen Versuchsladers; halboffenes Laufrad mit in drei einzelne Sterne aufgeteiltem Vorsatzläufer nach Bauart Scydlowski-Planiol für einen Hispano-Suiza-Motor.

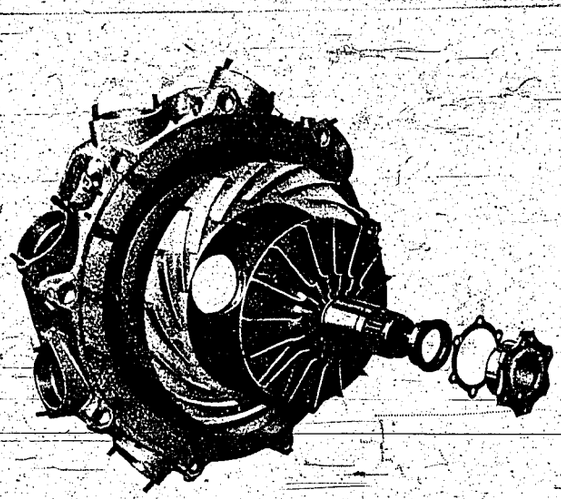


Abb. 5

Ein in seine Einzelteile zerlegter Flugmotorlader eines 9-Zylinder-Sternmotors. Laufrad, feststehender Leitkranz, die zu den einzelnen Zylindern führende Stutzen.

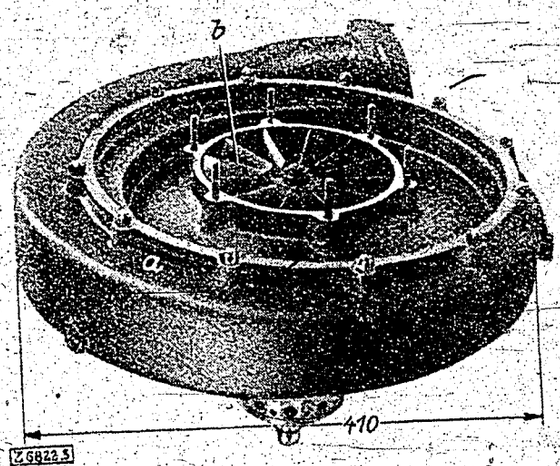


Abb. 6

Der Lader eines unserer besten Flugmotoren des DB 601.

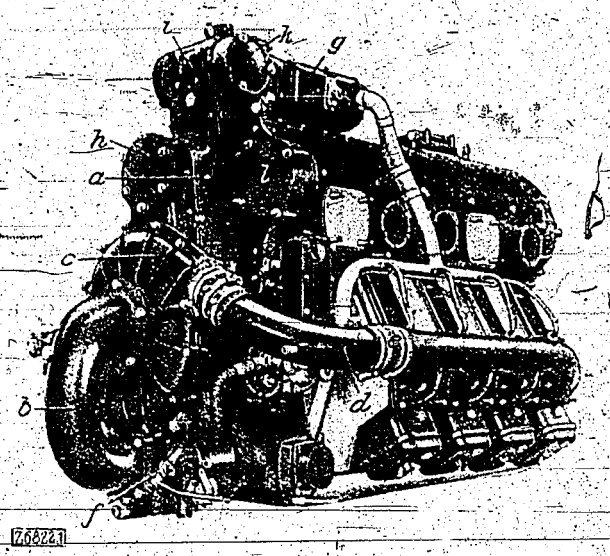


Abb. 7

Ein 8-Zylinder-Hirth Reihenmotor mit angebautem Lader. Einlaufkrümmer, Lader, Ladeleitung.

Die Lader laufen durchschnittlich mit Drehzahlen von 15 000 - 30 000 U/Min. Der Wirkungsgrad liegt bei 65 % und der Leistungsbedarf zwischen 40 und 100 PS. Die Luft erwärmt sich während des Durchganges durch den Lader auf etwa 80 - 120°.

Ladedruck und Ladetemperaturen dürfen wegen der Gefahr des Klopfens und insbesondere zur Vermeidung unzulässig hoher thermischer Beanspruchung des Motors einen bestimmten Höchstwert nicht überschreiten. Die Grenze des max. Ladedruckes liegt bei 1,2 - 1,3 ata. Der Lader steigert somit den Ladedruck in Bodennähe im Verhältnis 1,2 : 1,03, d.h. um das 1,16-fache. In der Höhe fällt der Ladedruck ab und zwar so, daß er jeweils das 1,16-fache des Luftdruckes beträgt. Hieraus ergibt sich der Ladedruck in der Höhe von beispielsweise 4500 m zu 435 x 1,16 = 504,6 mm QS = 0,66 ata.

Einen solchen Lader, der nur in Bodennähe den Ladedruck von 1,2 ata gibt, nennt man Bodenlader; den Motor, einen Bodenlader-Flugmotor.

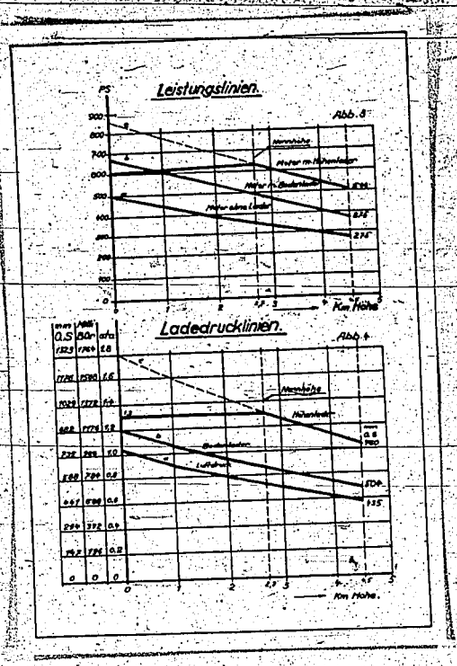


Abb. 8

Ladedrucklinien und Leistungslinien von Boden- und Höhenlader.

Die Kurve a im unteren Diagramm zeigt die Abhängigkeit des Luftdruckes von der Höhe. Der Luftdruck fällt von 1,03 ata in Höhe 0 auf 435 mm in 4500 m.

Die Kurve b veranschaulicht den Verlauf des Ladedruckes eines Motors mit Bodenlader bis 4500 m Höhe. Der Ladedruck fällt, wie erwähnt, von 1,2 ata = 882 mm QS auf 0,60 ata = 504 mm QS in 4500 m Höhe, also um fast die Hälfte.

Die entsprechenden Leistungskurven sind im oberen Diagramm abgebildet.

Die Kurve a zeigt einen selbstansaugenden Motor mit einer Leistung in Bodennähe von 500 PS. In 4500 m Höhe ist diese Leistung um fast die Hälfte auf 275 PS gefallen.

Die Kurve b zeigt denselben Motor mit Bodenlader, dessen Leistung von 700 PS auf 375 PS abfällt.

Der Bodenlader bringt somit in der Höhe 4,5 km eine Leistungssteigerung von 100 PS.

Allein der Leistungsabfall des Motors mit Bodenlader ist so groß, daß diese Konstruktion durchaus nicht befriedigt und auch heute kaum mehr gebaut wird.

Man mußte einen Motor haben, der bis zu einer annehmbaren Höhe die gleiche Leistung zeigte wie am Boden. Dies leistet der Motor mit Höhenlader. Der Höhenlader entsteht aus dem Bodenlader einfach durch Erhöhung der Drehzahl, womit natürlich ein größerer Leistungsbedarf des Laders in Kauf genommen werden mußte. Der Höhenlader würde dadurch in Bodennähe nicht nur auf 1,2 ata, sondern auf z.B. 1,8 ata verdichten. Diese unzulässig hohe Aufladung verhindert der Ladedruckregler, der selbsttätig die Luftzufuhr des Laders derart drosselt, daß nie die Grenze von 1,2 - 1,3 ata Ladedruck überschritten wird.

Wie die Kurve c im unteren Diagramm veranschaulicht, hält der Ladedruckregler den Ladedruck bis in 2,7 km Höhe konstant auf 1,3 ata. In dieser Höhe gibt der Regler die Saug- bzw. Druckseite der Ladeluftleitung vollkommen frei, da von dieser Höhe an der freisaugende Lader sowieso nicht mehr über 1,3 ata verdichtet. Diese Höhe, wo der Regler aufhört zu drosseln, nennt man die Nennhöhe oder Volldruckhöhe des Motors.

Die durch die Aufladung erzwungene Leistungssteigerung ist im oberen Diagramm in Kurve c dargestellt. Ohne Drosselung würde der Motor eine Leistung von rund 860 PS erzielen. Diese Leistung nennt man "ideelle Bodenleistung des Motors". Gedrosselt erzielt der Motor in Bodennähe 600 PS. Es wird im ersten Augenblick überraschen, daß der Höhenladermotor in Bodennähe eine kleinere Leistung erzielt wie der Bodenladermotor, obwohl der Höhenlader auf 1,3 ata verdichtet und der Bodenlader nur auf 1,2 ata. Dies resultiert daher, daß der Höhenlader mit den großen Drehzahlen einen weitaus größeren Leistungsbedarf hat und gleichzeitig die Ladeluft sehr stark erhitzt, daß der Füllungsgrad und damit die Motorleistung zurückgeht.

Die Leistung des Höhenladermotors steigt dann sogar bis zur Nennhöhe von 600 PS auf 625 PS an, obwohl der Ladedruck vom Regler konstant gehalten wird. Als Ursache sind der verminderte Auspuffgegendruck und die Erhöhung des Füllungsgewichtes durch die kältere Luft anzusehen.

Die Leistung des Motors sinkt dann von der Nennhöhe oder Volldruckhöhe wieder stetig, bis sie in 4,5 km Höhe den Wert 500 PS erreicht. Diese Höhe, wo die Leistung bzw. der Ladedruck derselbe ist wie beim Motor ohne Lader in Höhe 0 (also 1 ata) nennt man Gleichdruckhöhe.

Man sieht, der Höhenlader wird in Bodennähe nicht ausgenutzt, d.h. der Motor arbeitet in geringeren Höhen unwirtschaftlich. Es ist daher wirtschaftlicher, für den Betrieb in Bodennähe den Bodenlader zu benutzen und erst im Schnittpunkt der Kurven b und c im oberen Diagramm auf den Höhenlader umzuschalten. Diese Überlegung führte zur Konstruktion des zweigängigen Laders. Derselbe ist mit einem zweigängigen Schaltgetriebe ausgestattet, das in Bodennähe den Lader mit geringer Drehzahl, also als Bodenlader und in der Höhe mit hoher Drehzahl, also als Höhenlader antreibt.

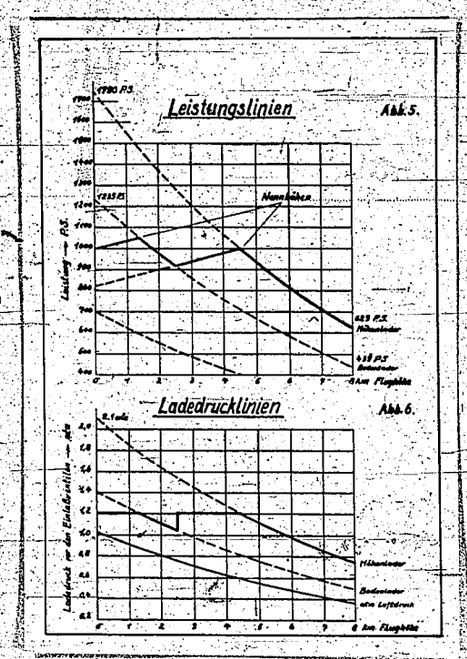


Abb. 9

Ladedruck und Leistungslinien des zweigängigen Laders.

Der Ladedruckregler drosselt im ersten Gang bis zur 1. Nenn- oder Volldruckhöhe. Dann nimmt der Ladedruck mit der Bodenladerkurve ab bis in ungefähr 2500 m Höhe der zweite Gang eingeschaltet wird. Damit beginnt sofort der Regler wieder zu drosseln bis zur 2. Nenn- oder Volldruckhöhe in 4500 m Höhe. Von da fällt der Ladedruck stetig mit der Höhenladerkurve.

Die Leistungskurve im oberen Diagramm steigt bis zur 1. Nennhöhe an, um bis zum Umschalten ein Minimum zu erreichen. Es erfolgt ein nochmaliger Anstieg bis zur 2. Nennhöhe in 4 500 m Höhe. Von da fällt die Leistung ebenfalls stetig ab.

Bei Sturzflügen wächst die Laderdrehzahl durch die Steigerung der Motordrehzahl soweit an, daß die Gefahr einer Zerreißung des Laderrades durch die auftretenden Zentrifugalkräfte entsteht. Es ist daher nötig, den Lader vor Beginn des Sturzfluges auf den Bodenladergang umzuschalten, wodurch die Drehzahl herabgedrückt wird.

Der vollendete Laderantrieb würde in einem stufenlos arbeitenden Getriebe bestehen, das von dem Ladedruckregler gesteuert wird. Hierdurch würde der Lader immer nur mit der Drehzahl und damit auch mit dem Kraftverbrauch laufen, der zur Erreichung des jeweils benötigten Ladedruckes gerade nötig ist.

Zur Erreichung einer höheren Startleistung kann der Ladedruckregler abgeschaltet werden, sodaß die Reglerdrosseln am Boden voll geöffnet sind . Der Ladedruck wird somit über den normalen Wert erhöht, wodurch eine erhebliche Steigerung der Leistung erzielt wird. Die Dauer dieser "erhöhten Kurzleistung" wird von einem besonderen Schaltwerk auf eine Minute begrenzt.

Ladadruckregler.

Die 3 wichtigsten zur Zeit in Deutschland gebauten Ladedruckreglertypen werden von den Firmen: Askania, Junkers und Daimler-Benz hergestellt.

Sämtliche Typen sind im grundsätzlichen Aufbau gleich: sie besitzen alle einen Geberteil und einen Servoteil. In den

Geberteilen aller Typen sind Membrandosen (Aneroiddosen) eingebaut, die sich je nach Ladedruck ausdehnen oder zusammendrücken und so die Steuerkolben der Servoteile beeinflussen.

Askania-Ladedruckregler

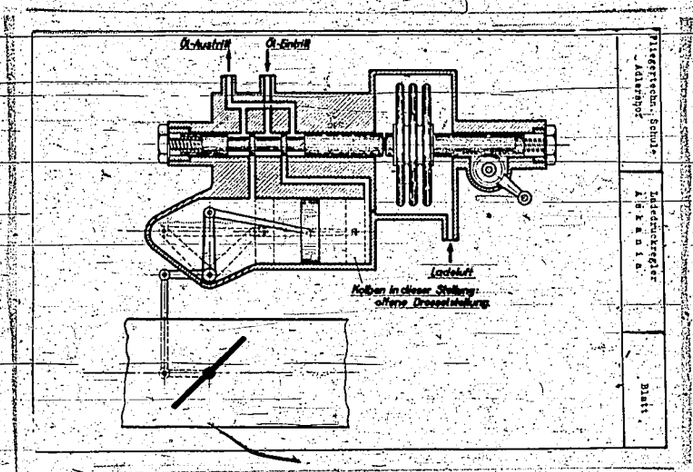


Abb. 10

Die Abbildung zeigt ein schematisches Schnittbild des Askania-Ladedruckreglers. Rechts der Geberteil mit der Membrandose, - links der Steuerkolben - darunter der Arbeitskolben, der die Drossel in der Ansaugleitung betätigt. Der Geberteil steht mit der Druckseite des Laders in Verbindung. Steigt der Ladedruck an, wird die Membrandose zusammengedrückt, der Steuerkolben rückt durch die Federkraft an seinem anderen Ende dadurch nach rechts. Dem Drucköl wird somit der rechts Eingang zum Arbeitskolben freigemacht. Das Öl strömt in den Zylinder des Arbeitskolbens auf der rechten Seite ein und drückt den Kolben nach links, wodurch über das Gestänge die Drossel schließt und den Ladedruck erniedrigt. Das im linken Teil des Arbeitszylinders, also hinter dem Arbeitskolben sich befindende Öl fließt durch den freigewordenen linken Ölabschluß weg.

Nimmt der Ladedruck ab, dehnt die Membrandose sich aus und drückt den Steuerkolben nach links. Das Drucköl fließt somit links zum Arbeitszylinder und drückt den Kolben nach rechts, wodurch die Drossel öffnet. Das vor dem Arbeitskolben sich befinderde Öl fließt durch den freigewordenen rechten Kanal ab.

Links eine Verstellschraube zum Einstellen des Regelbereiches. Rechts ein Hebel, der mittels Gestänge vom Flugzeugführer bedient werden kann. Es kann damit die Membrandose nach rechts gerückt werden, sodaß die Drossel voll öffnet und jede Regelung aufhört. Das ist der Zustand der erwähnten "erhöhten Kurzleistung".

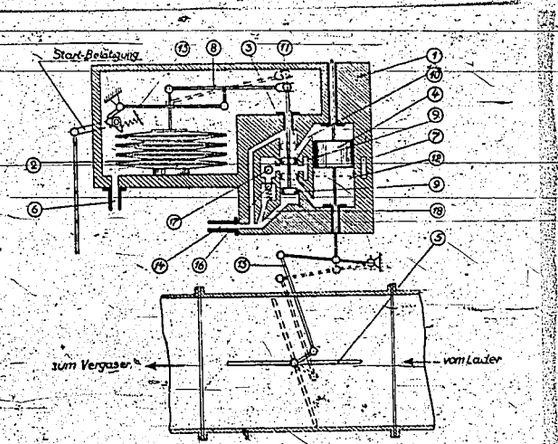


Abb. 138. Daimler-Benz DB 600. Ladedruckregler.

Abb. 11

Ladedruckregler von Daimler-Benz.

Auch bei Daimler-Benz ist die typische Unterteilung in Geber- und Servoteil deutlich zu erkennen. Um kurz die Arbeitsweise zu erklären: Die Druckausgleichleitung (6) steht mit der Druckseite des Laders in Verbindung. Angenommen, der Ladedruck würde zu hoch ansteigen, so werden die Barometerdosen zusammengedrückt und ziehen damit den Hebel (8) links herunter und rechts hoch. Der Steuerkolben im Servoteil geht in seine obere Endstellung. Das aus dem Motor kommende Drucköl (17) fließt durch den Kanal (10) zum Arbeitskolben, drückt denselben nach unten und die Reglerdrossel schließt, d.h. der Ladedruck ist damit automatisch gedrosselt. Das auf der anderen Seite des Arbeitskolbens sich befindliche Öl läuft über Kanal (14) ab. Unzulässig hohe Öldrucke werden durch das Kugelüberdruckventil (16) ausgeglichen.

Betätigt der Flugzeugführer das Startgestänge, so wird die Reglertätigkeit der Dosen aufgehoben und die einminutige "erhöhte Kurzleistung" eingeleitet. Dieser Ladedruckregler ist insbesondere beim Daimler-Benz 600 eingebaut.

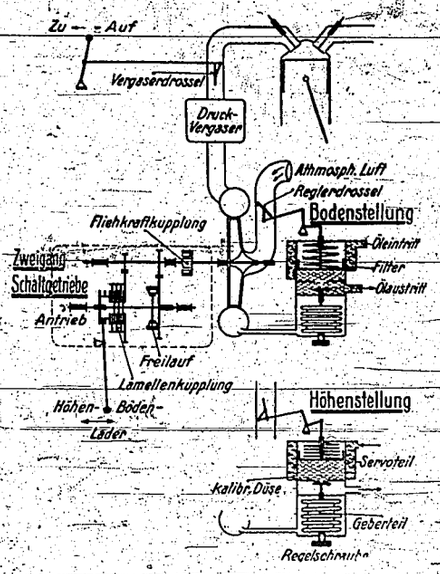


Abb. 12

Diese Abbildung zeigt den letzten der 3 wichtigen deutschen Ladedruckregler, den Junkers-Regler im Gesamteinbauschema. Rechts der Ladedruckregler in Bodenstellung (darunter in Höhenstellung), in der Mitte der Lader mit Ausgangsleitung und Druckleitung. Links das Zweigang-Schaltgetriebe. Oben die schematische Andeutung eines Zylinders des Flugmotors mit Einlaß- und Auslaßventilen.

Die Arbeitsweise des Junkers-Reglers:

Auch hier wieder die typische Unterteilung in Geber- und Servoteil. Das Gehäuse, in dem sich die Barometerdose befindet, steht mit der Druckseite des Laders in Verbindung. Wird der Druck zu hoch, wird die Barometerdose zusammengedrückt, die auf der Dose sich befindende Ventilplatte bewegt sich nach unten und gibt so dem Drucköl freien Austritt. Das Drucköl umspült bei seinem Eintritt zuerst den Arbeitskolben und tritt dann durch eine Düse links unterhalb des Arbeitskolbens in den Zylinderraum. Bei freiem Ablauf des Öls steht der Arbeitskolben in seiner untersten Stelle, womit die Reglerdrossel geschlossen ist. Umgekehrt bei kleiner werdendem Ladedruck wie in der unteren

Stellung zu sehen. Am Getriebeschalthebel kann über eine Lamellenkupplung auf Höhenlader und Bodenlader geschaltet werden.

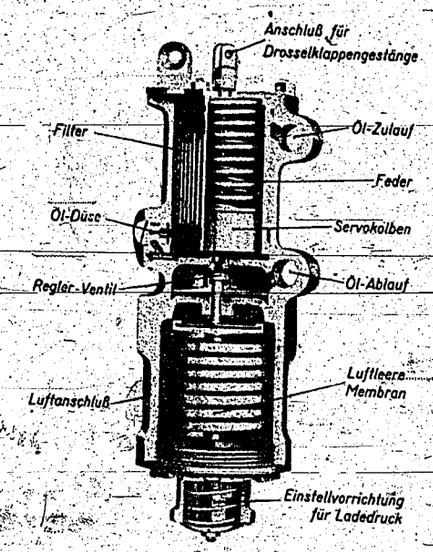


Abb. 137. Junkers Jumo 210. Ladedruckregler. Schnittbild.

Abb. 13

Ein Schnittmodell des soeben beschriebenen Junkers-Ladedruckreglers.

Unten der Geberteil, oben der Servoteil. Am Geberteil sind die Barometerdosen mit Reglerventil zu erkennen. Darüber der Arbeitskolben mit Feder. Oben rechts Drucköl-Zulauf, in halber Höhe der Ablauf. Ganz unten eine Einstellschraube für den zu wählenden Ladedruck.

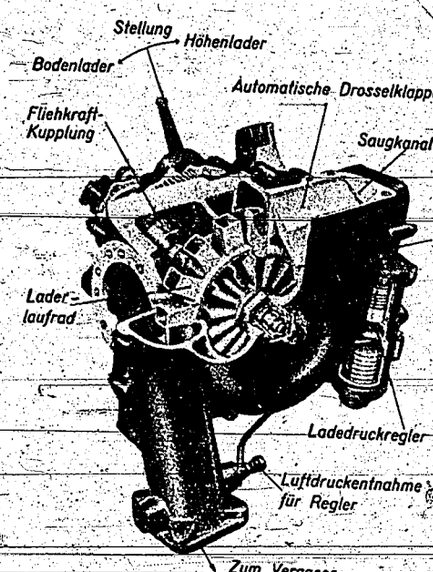


Abb. 14

Stellung zu sehen. Am Getriebeschalthebel kann über eine Lamellenkupplung auf Höhenlader und Bodenlader geschaltet werden.

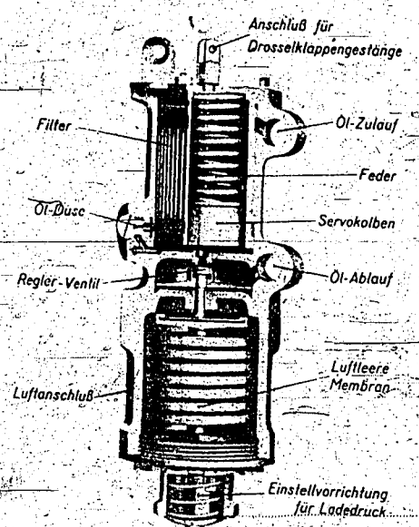


Abb. 13

Abb. 137. Junkers Jumo 210.
Ladedruckregler. Schnittbild.

Ein Schnittmodell des soeben beschriebenen Junkers-Ladedruckreglers.

Unten der Geberteil, oben der Servoteil. Am Geberteil sind die Barometerdosen mit Reglerventil zu erkennen. Darüber der Arbeitskolben mit Feder. Oben rechts Drucköl-Zulauf, in halber Höhe der Ablauf. Ganz unten eine Einstellschraube für den zu wählenden Ladedruck.

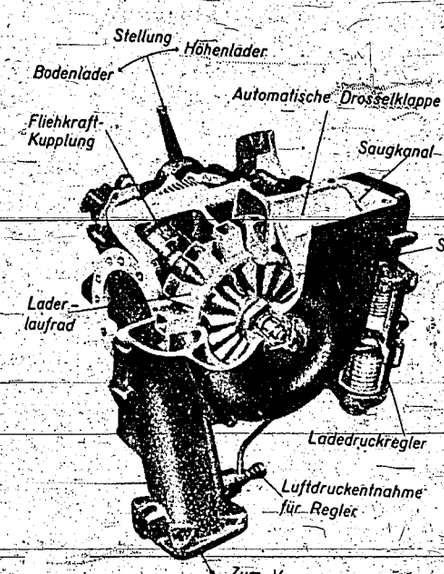


Abb. 14

Schließlich ein Schnittmodell des montierten Laders und Ladedruckreglers des Motors Jumo 210, d.h. die technische Ausführung des oben gezeigten Schemas. In der Mitte das Junkers-Kasten-Laufrad des Laders. Rechts der Junkers-Ladedruckregler. Auf der Rückseite der Schalthebel für Höhen- und Bodenladerstellung, davor das Getriebe.

Die zukünftige Entwicklung geht dahin, die Drehzahl der Lader stufenlos zu regeln. Gewöhnliche Reibungsrutschkupplungen sind insbesondere wegen der Schwiergigkeiten der Wärmeabfuhr den Anforderungen im Betrieb nicht gewachsen. Jedoch bei Anwendung hydraulicher Kupplungen kann auch dieses Problem bereits als gelöst betrachtet werden.

gez. Wolf

Hochdruckversuche
Lu 558

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

23. Juli 1941 Rtz/Ki

Bericht über einige Vorträge auf der diesjährigen Bunsentagung in Frankfurt/Main am 10. - 12. Juli.

W. J o s t - Leipzig: **Gasexplosionen.**

Unter einer Explosion versteht man eine exotherme Reaktion, die nicht nur ständig beschleunigt verläuft, sondern bei der, sei es als Folge, sei es als Ursache der Selbstbeschleunigung, das Wärmeableitungsgleichgewicht gestört wird. Die Störung des Wärmegleichgewichtes ist somit ein notwendiges Kriterium für das Vorliegen einer Explosion. Auch autokatalytische Reaktionen verlaufen unter Selbstbeschleunigung; bei ihnen fehlt aber die Störung des Wärmegleichgewichtes.

Bei der rechnerischen Behandlung von Explosionsreaktionen wurde früher die Störung des Wärmegleichgewichtes meist nicht berücksichtigt. Will man dieselbe rechnerisch berücksichtigen, so ergeben sich zunächst einige Schwierigkeiten für die mathematische Formulierung, da man sowohl den allmählichen Verbrauch der Ausgangsstoffe als auch den Einfluß der Endprodukte zum mindesten auf die Wärmeableitung mit in Betracht ziehen muß und daher keine allgemein gültige Gleichung aufstellen kann, sondern jeden Spezialfall einzeln durchrechnen muß. Als bequeme mathematische Formulierung kann man aber das Unendlichwerden der Reaktionsgeschwindigkeit als Explosionsbedingung fordern, wobei man unter bewußter Vernachlässigung vor allem des Verbrauches der Ausgangssubstanzen im allgemeinen schon zu brauchbaren Resultaten kommt.

Je nachdem, ob Reaktionsbeschleunigung Ursache oder Folge der Störung des Wärmegleichgewichtes ist, unterscheidet man als wichtigste ideale Grenzfälle Explosionen durch Kettenverzweigung und Wärmeexplosionen. Nur bei der Wärmeexplosion ist

das Wärmegleichgewicht von Anfang an gestört, die Temperatur steigt zunächst ein wenig an, dadurch steigen Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeproduktion, im Gefolge davon steigt wieder die Temperatur und so fort. Die Reaktion kann dabei sehr wohl eine Kettenreaktion sein. Im andern Fall sind Besonderheiten des Reaktionsmechanismus für die nunmehr zunächst isotherm erfolgende Beschleunigung der Reaktion verantwortlich. Erst wenn die Reaktionsgeschwindigkeit eine gewisse, von den Versuchsbedingungen, besonders auch von dem Reaktionsgefäß abhängende kritische Grenze überschreitet, wird das Wärmegleichgewicht gestört. Kettenverzweigung ist dabei die wichtigste, aber nicht die einzig mögliche Ursache einer Reaktionsbeschleunigung. Eine Explosion ohne Kettenverzweigung kann z.B. eintreten, wenn eine Reaktion über ein Zwischenprodukt führt, welches sich mit vernachlässigbarer Wärmetönung bildet und unter Wärmeentwicklung in einem langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in die Endprodukte zerfällt. In dem Fall einer solchen Zwischenverbindung hat man allgemein einen zeitlichen Anlauf der Reaktion bis zu einem Maximum der Konzentration der Zwischenbindung, und im Sonderfall des exothermen Zerfalls dieser Zwischenverbindung kann es zu einer Störung des Wärmegleichgewichtes und damit zu einer Explosion kommen.

Für die untere Explosionsgrenze, d.h. den Druck in Abhängigkeit von der Temperatur, oberhalb von welchem der Reaktionsverlauf zur Explosion führt, ergibt sich durch Betrachtung von Aktivierungsenergie und Wärmeableitung die gleiche Beziehung $\ln p_{krit} = A/T + B$ für Wärmeexplosion und Explosion durch Kettenverzweigung, wonach durch Betrachtung dieser Explosionsgrenze allein keine Unterscheidung der beiden Explosionstypen möglich ist. Das ist auch der Grund dafür, warum bis jetzt nur wenige eindeutige Fälle von Wärmeexplosionen be-

kannt sind,[1] während man zum Nachweis von Kettenverzweigungen noch über andere Kriterien verfügt. Ein solches Kriterium ist z.B. das Vorliegen einer oberen Explosionsgrenze, oberhalb welcher der Reaktionsablauf nicht mehr zu einer Explosion führt. Diese Erscheinung kann, wie Semenoff gezeigt hat, aus der Konkurrenz der Kettenverzweigungs- und Kettenabbruchsreaktion leicht gedeutet werden.

Die Abgrenzung des Gebietes, in welchem Zündung eintritt, von dem Gebiet normaler, langsamer Reaktion kann noch komplizierter sein, sodaß bei Drucksteigerung unter festgehaltener Temperatur noch eine 3. Zündgrenze erreicht wird, nach deren Überschreitung erneut Explosion einsetzt, oder daß umgekehrt bei höherem Drucken ein unteres und ein oberes Zündgebiet existiert, d.h. daß bei festegehaltenem Druck zwei getrennte Temperaturgebiete vorliegen, in denen Explosion erfolgt und die durch ein 50 - 100° breites Gebiet normaler Reaktion voneinander getrennt sind. Auch diese komplizierten Fälle lassen sich durch wenige Zusatzannahmen aus dem Bild der Kettenver-

---

1) Da die Beziehungen für Wärmeexplosion unspezifisch sind, muß man die Explosionsgrenzen aus spez. Wärmen u. dgl. berechnen können. Die exakte Gleichung ist von Frank - Kamenetzki in der Form $(Q/\lambda) \cdot (E/RT^2) \cdot r^2 k_0 e^{-E/RT} = \delta_{krit}$ aufgestellt worden, wobei δ von der Form des Reaktionsgefäßes abhängt und für Kugel und unendlich langen Zylinder ex.k. berechnet wurde. Für Azomethan und Alkylnitrit fanden Rice und Mitarbeiter gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den so berechneten Explosionsgrenzen, wonach diese Reaktionen als Wärmeexplosionen anzusprechen sind.

zweigung erklären.[2]

Der Vorgang des Klopfens bei der motorischen Verbrennung von Gasgemischen ist gegenwärtig vom Standpunkt der Kinetik aus noch nicht endgültig aufgeklärt. Es ist als sicher zu betrachten, daß er durch eine Kettenreaktion eingeleitet wird - hierfür sprechen u.a. die Beobachtungen beim Zusatz von Antiklopfmitteln -, aber wir wissen noch nicht, ob es sich um eine Wärmeexplosion, oder eine solche durch Kettenverzweigung handelt. Für die Praxis ist diese Frage allerdings ohne Bedeutung. Auch hinsichtlich der Wirkung der Antiklopfmittel selbst stehen noch einige Fragen offen. Bisher ließ sich noch nicht entscheiden, ob das Blei bei Zusatz von Bleitetraäthyl molekulardispers oder in fein verteilter kondensierter Form kettenabbrechend wirkt. Beides scheint möglich, je nachdem ob man annimmt, daß ein Kettenabbruch bei jedem Zusammenstoß aktiver Teilchen mit dem Blei oder nur bei einem gewissen Bruchteil dieser Zusammenstöße stattfindet. Vom reaktionskinetischen Standpunkt aus ist es leicht verständlich, daß Antiklopfmittel im allgemeinen umso wirksamer sind d.h. eine umso stärkere Erhöhung des Kompressionsverhältnisses ermöglichen, je besser d.h. klopffester der Kraftstoff selbst ist, wenn man für den klopffesteren und den weniger klopffesten Kraftstoff die gleiche Verkürzung der Kettenlänge durch das Antiklopfmittel annimmt.

---

2) Dies soll für den Fall eines unteren und eines oberen Zündgebietes, welches etwa bei der Oxydation der Paraffinkohlenwasserstoffe vom Propan aufwärts vorliegt, näher erläutert werden. Als Zusatzannahme ist hier die Existenz eines leicht oxydierbaren Zwischenproduktes zu fordern, welches bei Temperatursteigerung unter Umständen schneller anderweitig zerfallen oder verbraucht werden kann, indem es schwer oxydierbare Stoffe liefert. Als solche Zwischenprodukte würden beispielsweise Aldehyde angenommen. In besonderen Fällen wird diese Annahme auch zutreffen, allgemein gültig kann sie aber wegen der relativen Langsamkeit des Aldehydzerfalles nicht sein.

H. Z e i s e - Berlin-Adlershof:

Das physikalisch-chemische Problem der motorischen Zündung von Gasgemischen. II. Selbstzündung und Klopfen.

Zur Erklärung der zum Klopfen führenden Selbstzündung von Gasgemischen im Motor wird meist nur die Mitwirkung von Peroxyden und Aldehyden in Betracht gezogen, ebenso wie für die Beseitigung des Klopfens durch Antiklopfmittel meist nur der Kettenabbruch an Metallteilchen der zersetzten Antiklopfmittel erörtert wird. Es scheint aber sicher zu sein, daß neben diesen genannten Vorgängen noch andere für die Selbstzündung und damit für das Klopfen von Bedeutung sein können. So ist aufgrund von neueren Beobachtungen über den Einfluß von zugesetzten Verbrennungsprodukten und insbesondere von CO_2 auf die Verbrennung im Bereich der "kalten" Flammen ein Einfluß des Restgases, worunter bei der motorischen Verbrennung die Verbrennungsprodukte verstanden werden, anzunehmen. Durch einen solchen Restgaseinfluß würden sich z.B. die Unterschiede deuten lassen, die sich bei der Bestimmung motorischer Klopfgrenzkurven einmal ohne und einmal mit Spülgas ergeben,[1] da CO_2 in geringer Konzentration einen klopfhemmenden, in höherer Konzentration dagegen einen klopffördernden Einfluß hat. Die Spülgasanwendung kann also durch Herabsetzung der CO_2-Konzentration klopfhemmend wirken, welche Wirkung im gleichen Sinne liegt wie die direkte einer Abkühlung des Motors.

Bezüglich der Frage nach der Druckabhängigkeit des Zündverzuges können sowohl theoretische Überlegungen[2] als auch experimentelle Beobachtungen über die Selbstzündung in Röhren[3] angeführt werden, wonach ein Druckeinfluß auf den Zündverzug nur in einem begrenzten tiefen Temperaturgebiet neben dem

---

1) Nach Messungen der DVL.
2) Zerlegung der Änderung der Aktivierungsenergie $\Delta E = \Delta F + T\Delta S$ und Betrachtung der thermodynamisch-statistischen Beziehungen von F und E.
3) F.A.F. Schmidt u.a.

Temperatureinfluß zurücktritt[4] und wonach darüber hinaus keine allgemeine Beziehung zwischen Zündverzug, Temperatur, Druck und Aktivierungsenergie für den ganzen Temperatur- und Druckbereich angebbar ist.[5] Vielmehr dürfte sich die anzuwendende Beziehung und damit auch die Aktivierungsenergie der Selbstzündungsreaktion mit dem Reaktionsmechanismus beim Übergang von einem zum andern Temperaturgebiet ändern.[6] Durch solche Überlegungen läßt sich der steile Anstieg der experimentellen Zündverzug-Temperatur-Kurven in motorischen oder Autoklavenversuchen unterhalb von 400° verständlich machen. Neben dem Restgas- und dem Druckeinfluß auf die Selbstzündung muß auch die Möglichkeit einer klopfenden Selbstzündung h i n t e r der Flammenfront in Betracht gezogen werden, wo sich noch CO und O_2 befinden.[7] Über Wandeinflüsse läßt sich einstweilen noch nicht allzuviel sagen.

4) Wie bei den Versuchen von Jost und Mitarbeitern Ztschr. Elekrochem. März/April 1941, bei denen der Zündverzug T durch eine einfache, früher von Tizard und Pye aufgestellte Beziehung $= k\, e^{E/RT}$ dargestellt werden kann.

5) Eine solche wurde von Schmidt in der Form $= k e^{E/RT} p^{-n}$ angegeben.

6) Gleichzeitig mit der Zahl der Freiheitsgrade und der Konzentration der am zündwichtigen Vorgang beteiligten Teilchen.

7) Hierzu lassen sich neuere Ergebnisse von David und Mitarbeitern heranziehen, die auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus in den verschiedenen Stadien der explosionsartigen Verbrennung von $CO-O_2$ hinweisen. Wesentlich für die Deutung der von jenen Autoren angegebenen "latenten Energie" in den Flammengasen ist dabei die bei hohen Temperaturen erfolgende Dissoziation des CO_2 in $CO + O_2$.

Gg.R. S c h u l t z e , G. W a s s e r m a n n - Braunschweig:

Der thermische Zerfall von Methylcyclohexan und Cyclohexan.

Der homogene thermische Zerfall von Cyclohexan und Methylcyclohexan führt zu anderen Zerfallsprodukten als der Zerfall an Katalysatoren. Während in letzterem Fall meist unter Erhaltung des Ringskeletts nur eine Dehydrierung zu dem entsprechenden aromatischen Körper oder in gewissen Fällen auch eine Isomerisierung zu Cyclopentanderivaten stattfindet, erfolgt in Abwesenheit von Katalysatoren neben Wasserstoffabspaltung auch eine Aufspaltung des Sechsringes. So wurde in statischen Versuchen bei Cyclohexan bei etwa 550° die Entstehung von Butadien und Äthylen, bei Methylcyclohexan die von Butadien, Äthylen und Methan beobachtet. Die thermische Beständigkeit des Methylcyclohexan ist geringer als die des Cyclohexans; entsprechend ist auch die Temperaturabhängigkeit des Zerfalls bei Methylcyclohexan geringer als bei Cyclohexan. Eine Isomerisierung des Cyclohexans zu Methylcyclopentan wie an gewissen Katalysatoren ist bei der homogenen thermischen Reaktion nicht zu beobachten. Hieraus ergibt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, daß freie Radikale während der Spaltung nicht auftreten und daß die Reaktion nicht nach einem Kettenmechanismus verläuft. Der Bruttoverlauf der Reaktionen, die an Hand des Druckanstiegs verfolgt werden, ist komplizierterer Natur. Es existiert eine gewisse Induktionsperiode, deren Wesen noch nicht näher aufgeklärt ist. In ihr könnte möglicherweise eine nicht von einer Druckänderung begleitete Aufspaltung der cyclischen Verbindungen zu Olefinen stattfinden. In einem anschliesenden Gebiet maximalen Druckanstiegs verläuft die Reaktion dann scheinbar nach 1. Ordnung. Gegen Ende der Reaktion werden erneut Abweichungen von diesem einfachen Verlauf beobachtet.

G. R i e n ä c k e r - Göttingen:

Die katalytische Wirksamkeit der Legierungen des Kupfers mit Nickel, Palladium und Platin.

Unsere Kenntnis über die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren ist immer noch sehr unvollkommen, sodaß es erforderlich ist, zur Erweiterung derselben auf systematische Modellversuche, d.h. Versuche mit möglichst einfachen Reaktionen an möglichst einfachen Systemen anzustellen, um Zusammenhänge zwischen dem Aufbau der Katalysatoren und den katalytischen Eigenschaften festzustellen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden Hydrierungs- und Dehydrierungsversuche an drei lückenlosen Mischkristallreihen eines wenig aktiven mit hochaktiven Metallen, und zwar an Kupfer- Nickel-, Kupfer- Palladium- und Kupfer-Platin-Legierungen durchgeführt. Als möglichst einfache Fälle von Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen wurden die Hydrierung von Äthylen und die Dehydrierung von Ameisensäure gewählt. Durch die Wahl von zwei Testreaktionen, die verschiedene Reaktionstypen repräsentieren, läßt sich überprüfen, wieweit die an den Mischkristallen erhaltenen Ergebnisse allgemeinerer Art sind und wieweit sie von dem speziellen Substrat abhängen.

Als Hauptergebnis ist festzustellen, daß in keiner der Mischkristallreihen Additivität der Wirkung der Komponenten oder eine Beziehung zwischen katalytischer Wirksamkeit und Gitterkonstante besteht. In jeder der Mischkristallreihen ergeben sich vielmehr zwei Gruppen von Katalysatoren, in denen jeweils eine der beiden Komponenten dominiert. Die reine Komponente 1 und die ihr nahestehenden Mischungen sowie die Komponente 2 und die an dieser Komponente reichen Mischungen bilden jeweils einen Bereich praktisch konstanter katalytischer Wirksamkeit, zwischen denen ein ziemlich scharfer Wirksamkeitssprung liegt. Dieser Sprung beträgt beispielsweise im Falle der Äthylenhydrierung bei Cu-Pd 6 Zehnerpotenzen. Bei Cu-Pt haben sämtliche Legierungen

bis herab zu 16% Pt praktisch die gleiche Wirksamkeit wie reines Platin. Die Erscheinung der Wirksamkeitssprünge ist eine allgemeine, d.h. substratunabhängige Eigenschaft der Mischkristalle, während die kritische Zusammensetzung, bei der der Sprung eintritt, substrat- bzw. reaktionsgebunden ist. Bei der Dehydrierung ergab sich der Wirksamkeitsbereich der aktiveren Komponente kleiner als bei der Hydrierung.

Die Substratabhängigkeit der Lage der Wirksamkeitssprünge bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die Tatsache, daß Mischkatalysatoren einer ganz bestimmten Zusammensetzung ganz spezifisch wirken können, während sie das bei einer anderen Zusammensetzung nicht mehr tun. Man kann annehmen, daß bei der günstigen Zusammensetzung sich der Katalysator einer Reaktion gegenüber im Bereich hoher Wirksamkeit, einer anderen gegenüber dagegen schon im Bereich geringer Wirksamkeit befindet.

Die Existenz von größeren Konzentrationsbereichen praktisch konstanter Wirksamkeit kann so gedeutet werden, daß für die katalytische Aktivität die Elektronenkonfiguration des betreffenden Metalls von ausschlaggebender Bedeutung ist. Hierfür spricht die Beobachtung, daß bei der Cu-Ni-Reihe, in welcher die Lage des Sprunges am wenigsten reaktionsspezifisch ist, dieser Sprung ziemlich genau mit der Farbänderung der Cu-Ni-Legierungen zusammenfällt, welche bei einem Nickelgehalt von etwa 20% ziemlich scharf erfolgt.

Neben der Elektronenkonfiguration ist auch der Bindungszustand maßgebend für die Aktivität, wie sich bei einer Änderung des Bindungszustandes z.B. beim Übergang eines ungeordneten Mischkristalls in einen geordneten ergibt. Ein gutes Beispiel hierfür liefern die Cu-Mischkristalle der Zusammensetzung 3 Cu : 1 X (wobei X = Pt, Pd Au usw. ist), die aus einer ungeordneten Phase in eine geordnete, d.h. in die Verbindung Cu_3X übergehen können, ohne daß eine Änderung des Gittertyps erfolgt. Der Übergang ist aber von einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie begleitet, und entsprechend ist der geordnete Zustand auch der katalytisch

aktivere [1].

Da Kupfer verglichen mit Nickel relativ inaktiv ist, muß eine Wirkung beim Verdünnen des Ni durch Cu schließlich auch mit der Wirkung eines Kontaktträgers zu vergleichen sein, die ja in der Schaffung einer größeren Anzahl von aktiven Zentren besteht. So ist z.B. ein Ni-Katalysator mit 90% Kieselgur bei der Zimtsäurehydrierung etwas aktiver als reines Nickel. Im Falle Ni-Cu nimmt nun zwar die Aktivität durch den Cu-Zusatz nicht zu. Eine Betrachtung der Aktivierungsenergie, die für reines Ni sehr klein ist und mit steigendem Cu-Gehalt schnell ansteigt, zeigt aber, daß trotzdem ebenfalls wie bei Kieselgurzusatz die Anzahl der aktiven Zentren erhöht wird, während zum Unterschied vom Kieselgur allerdings die Aktivität der einzelnen Zentren geringer wird, wobei sich beide Effekte die Waage halten. Eine Folgerung aus diesen Überlegungen, die bei experimenteller Nachprüfung bestätigt wird, ist die, daß beim Zusatz von Cu zum Ni in den Ni-Kieselgur-Katalysatoren im Gegensatz zu den Cu-freien Ni-Kiselgu-Katalysatoren ein schneller Aktivitätsabfall eintrtt.

---

1) Ähnlich, aber nicht ganz so einfach liegen die Verhältnisse bei der Phase CuX. In diesem Falle erfolgt der Übergang in die geordnete Phase unter Änderung des Gittertyps. Eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie und damit eine Erhöhung der katalytischen Aktivität tritt dabei zwar im Falle von Pd ebenfalls, nicht aber im Falle von Au und Pt ein. Die Verbindung CuAu macht aber auch in anderer Hinsicht eine Ausnahme; während in allen anderen Fällen der Übergang in die geordnete Phase mit einer Änderung der magnetischen Suszeptibilität in Richtung dia verknüpft ist, liegt die Änderung in diesem Falle in Richtung para. Bei CuPt andererseits liegt die Aktivierungsenergie schon in der ungeordneten Phase so niedrig, daß eine weitere Erniedrigung praktisch nicht mehr möglich scheint.

Hochdruckversuche
Lu 1.

31. Mai 1944. De/Le.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Versuche zur Zündung eines Kraftstoff-Luftgemisches durch Zündhütchen.

I. Anlaß:

Für eine sichere Entzündung des Kraftstoff-Luftgemisches im Otto-Motor ist es erforderlich, dass

1) ein zündfähiges Gemisch sich in unmittelbarer Umgebung der Zündkerze befindet,

2) ein kräftiger, d.h. energiereicher Zündfunke vorhanden ist.

Da der elektrische Zündfunke einerseits räumlich nur eine geringe Ausdehnung besitzt, sodass er nur bei bester Gemischaufbereitung stets auf ein zündfähiges Gemisch trifft, andererseits zeitlich sehr kurz und xx energiearm ist, können unter Umständen Zündungsschwierigkeiten auftreten. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn ein mehr oder weniger gut aufgearbeitetes Kraftstoff-Luftgemisch unter Höhenverhältnissen (niedriger Druck und niedrige Temperatur!) an der Zündquelle mit grosser Geschwindigkeit vorbeiströmt, wie dies bei TL-Brennkammern der Fall ist. Um hier eine sichere Zündung zu erreichen, wurde von Dr. Pier vorgeschlagen, an Stelle der Kerzenzündung Zündhütchen zu verwenden. Gegenüber dem elektrischen Zündfunken haben diese den Vorteil, dass die Zündflamme räumlich eine grosse Ausdehnung hat und energiereicher ist.

Es sollten daher mit einfachen Hilfsmitteln rasch einige orientierende Versuche über die Möglichkeit der Zündung von schnellströmenden Kraftstoff-Luftgemischen mittels Zündhütchen durchgeführt werden. Von der Dynamit-Aktiengesellschaft vormals A. Nobel & Co, Troisdorf bzw. Nürnberg wurden uns verschiedene Zündhütchen zur Verfügung gestellt; sie hatten folgende Bezeichnungen:

a) Zündhütchen für Schlagbolzenzündung:
1. Zündung Ia, Tombak, ohne Marke,
2. " 6, Kreis m. Punkt, Tombak

b) Zündhütchen mit elektrischer Zündung.

3. Kennzeichen: Grün, Ladung: 0,2 g B.S.121 + 0,3 g A.S.3 Druck: 50
4. " : Rot, Ladung: 0,5 g A.S.3, Druck: 50
5. " : Blau, " : 0,8 g A.S.5, " : 50
6. " : Braun-gelb, Ladung: 0,5 g A.S.5, Druck: 50.

II. Versuche mit Brennerrohr.

Durch ein Rohr von 40 mm Ø, in dem ein dem BMW-Brenner nachgebildeter Brenner angebracht ist (Abb. 1), strömt ein Kraftstoff-Luftgemisch mit einer Geschwindigkeit bis zu 100 m/s. Die Luft wird dem Pressluftnetz (3 at) entnommen und die durchströmende Menge mit einem Staurand und Hg-U-Manometer gemessen. Die Kraftstoffzuführung erfolgt bei grösseren Luftgeschwindigkeiten unter Druck.

Bei den ersten Versuchen wurde die Zündvorrichtung mit dem Zündhütchen auf dem Brennerrohr unmittelbar hinter dem Brenner angebracht, sodass die Zündflamme senkrecht zum Gemischstrom im Brennerrohr gerichtet war. Eine Entzündung des Gemisches konnte jedoch

in diesem Falle ebensowenig wie durch den Funken einer Zündkerze erreicht werden. Brannte die Flamme kontinuierlich, nachdem sie durch eine Lunte entzündet worden war, und wurde dann ein Zündhütchen zur Entzündung gebracht, so wurde die Flamme abgerissen und ausgeblasen. Die Zündvorrichtung wurde daraufhin am Rohrende angebracht, sodass die Zündung in den freien Gemischstrom erfolgte. Auf diese Weise konnte das Kraftstoff-Luftgemisch bei jeder in der vorhandenen Apparatur erreichbaren Geschwindigkeit zur Entzündung gebracht werden, wobei allerdings darauf zu achten war, dass der Zündstrahl möglichst in Richtung des Gemischstromes gerichtet war. Bei senkrechter Richtung des Zündstrahles war die Zündung in den seltensten Fällen möglich, während mit elektrischer Zündkerze überhaupt keine Zündung zu erzielen war.

Mit sämtlichen zur Verfügung stehenden Zündhütchen konnte das Kraftstoff-Luftgemisch entzündet werden. Die elektrischen Zünder, die mit einer 6 Volt-Batterie zur Entzündung gebracht wurden, verhielten sich im allgemeinen etwas günstiger als die durch Schlagbolzen gezündeten Zündhütchen. Dabei waren die braungelb gezeichneten am schlechtesten, am besten die rot gezeichneten.

Es wurden auch einige Versuche gemacht, bei denen der Kraftstoffverbrauch konstant gehalten wurde, während die durchgesetzte Luftmenge so lange gesteigert, also das Gemisch so weit vermagert wurde bis keine Zündung mehr möglich war. Auch hierbei verhielten sich die braun-gelb gezeichneten Zündhütchen am schlechtesten, am besten die rot und blau gezeichneten; die übrigen lagen dazwischen.

III. Einfluss der Temperatur auf die Zündhütchen.

Von besonderer Bedeutung für die praktische Anwendung der Zündhütchen-Zündung ist der Einfluss der Temperatur auf die Zündhütchen, da die Zündvorrichtung unter Umständen an einer Stelle angebracht werden muss, die durch Strahlung oder Leitung stark erwärmt wird. Es wurde daher untersucht, bis zu welcher Temperatur die Zündhütchen betriebssicher arbeiten.

Zu diesem Zweck wurde die Zündvorrichtung in einem elektrisch heizbaren Kupferblock untergebracht (Abb. 2). Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Zündhütchen bei längerer Erhitzung nur bis zu einer Temperatur von etwa 130° C zündfähig bleiben. Bei kurzer Erhitzungszeit von etwa 5 Min. können sie bis zu einer Temperatur von ca. 160° C gezündet werden. Die Versuche wurden mit den Zündhütchen „6 und VIa Tombak" durchgeführt.

IV. Zusammenfassung.

Die Zündung eines Kraftstoff-Luftgemisches durch Zündhütchen hat gegenüber der Zündung durch elektrische Zündkerze den Vorteil, daß die Zündflamme räumlich eine grössere Ausdehnung als der Zündfunke hat und energiereicher ist. In Fällen, bei denen die Funkenzündung versagt, kann daher mit Zündhütchen noch eine sichere Entzündung des Gemisches erreicht werden. Ein Nachteil der Zündhütchen ist ihre Temperaturabhängigkeit, da sie nicht mehr zünden, wenn sie längere Zeit auf eine Temperatur von über 130° C erhitzt werden.

gez. Dehn

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 30.5.1942 Name
Maßst.
Urheberrechtsschutz nach DIN 34

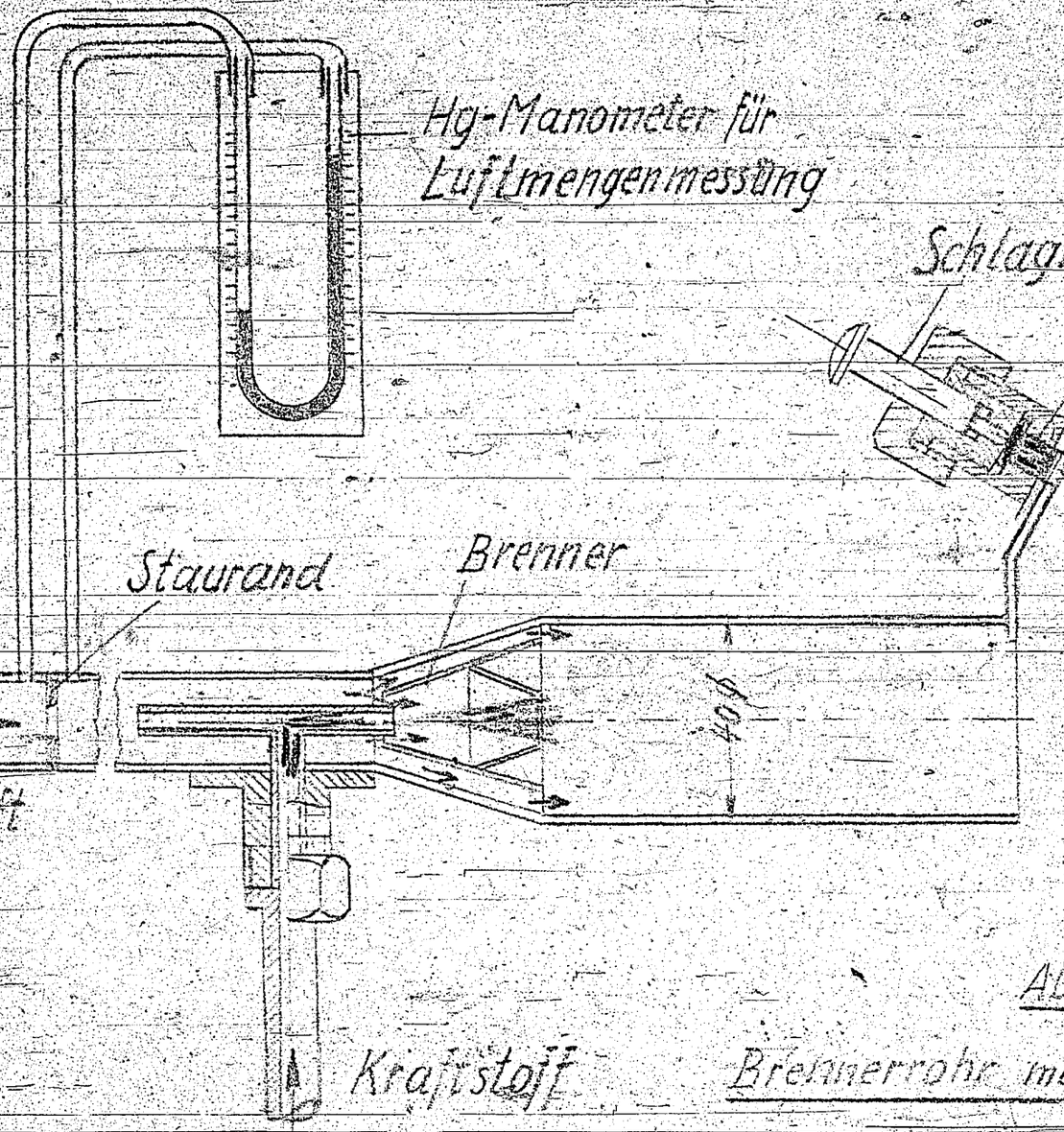


Abb. 1

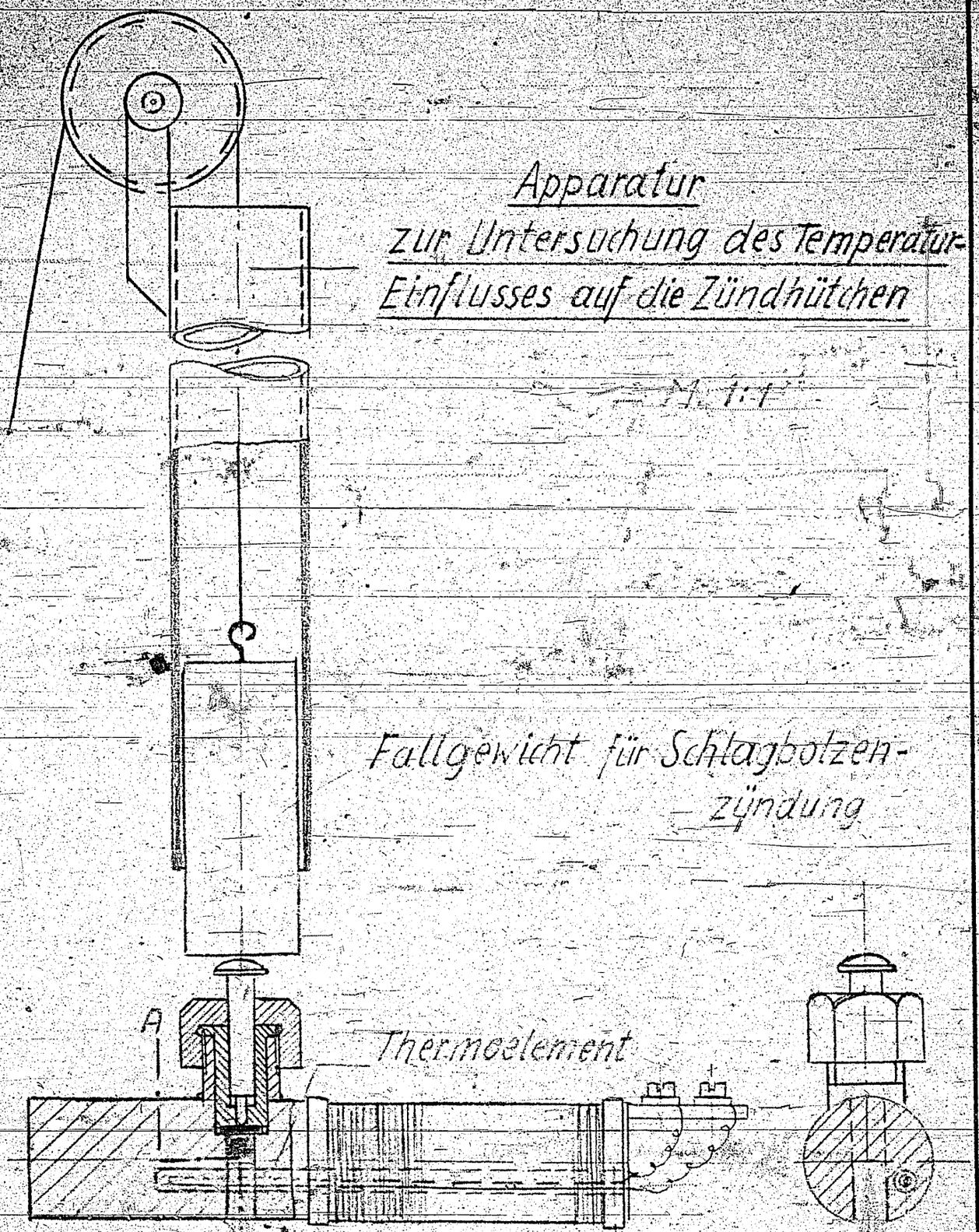
Brennerrohr mit Zündhütchen-Zündung

074

Abb. 2

Apparatur zur Untersuchung des Temperatur-Einflusses auf die Zündhütchen

M. 1:1



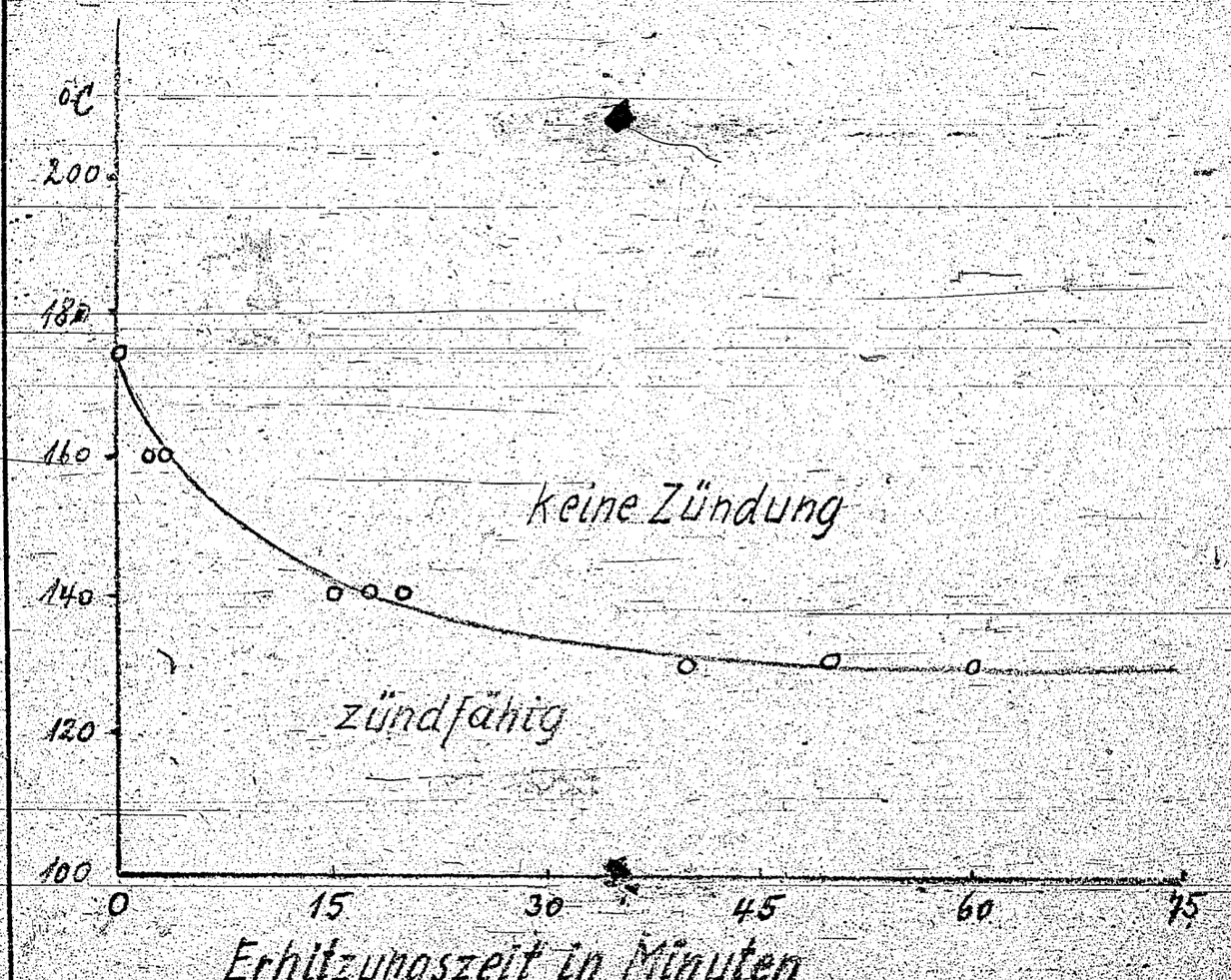
Schnitt A-B

075

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein	Maßst.		
Tag 30.5.44 Name		Urheberrechtsschutz nach DIN 34	

Abb. 3

Einfluss der Temperatur auf die Zündhütchen



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 30.5.1944 Name
Maßst.
Urheberrechtsschutz nach DIN 34
10.16. 15000 11.42

Hochdruckversuche
Lm 558.

13.April 1942. Rai/Le.

Aktennotiz.

Betr. Verfahren zum Betrieb von aerodynamischen Maschinen.

In der Patentanmeldung wird die kombinierte Schaltung eines Dampferzeugers mit einer Gasturbine behandelt, wodurch sich besondere Vorteile in der Regulierung der Feuergastemperaturen und in der Ausnützung von Kühlwasserwärme ergeben.

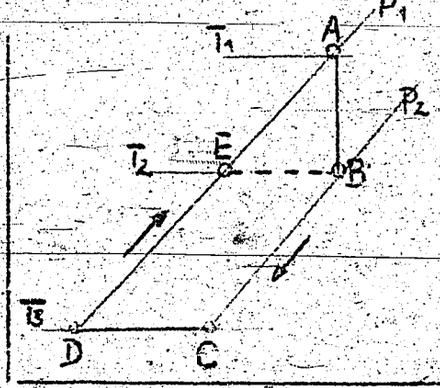
Von Brown, Boveri

Ein ähnlicher Gedanke ist in der Velaxkesselanlage verwirklicht, welche die Verbindung einer Dampf- mit einer Gasturbinenanlage ist, wobei die Gasturbine lediglich für den Antrieb des Verdichters bemessen und hinter den eigentlichen Kessel geschaltet ist. Sie erhält Abgase mit einer Temperatur von etwa 500°.

Bei einer reinen Verbrennungsturbine lässt man vom Verdichter soviel Luft fördern bezw. die Brennkammer mit einem derartigen Luftüberschuss arbeiten, dass die Verbrennungsgase vor der Turbine eine verhältnismässig niedrige Temperatur - nach dem heutigen Stand etwa 600° - haben.

In der Patentanmeldung handelt es sich um eine bestimmte Gasturbinenart (Heissluftmaschine), die mit einem geschlossenen Luftkreislauf arbeitet, wobei dieselbe Luftmenge immer wieder in einer Brennkammer erwärmt und in einem Wärmeaustauscher mit Nachkühler abgekühlt wird. Diese Turbinenart wird von Escher, Wyss in Zürich gebaut und ist in der VDI-Zeitschrift Bd.85, Nr.22, 31.5.41 unter dem Titel „Aerodynamische Wärmekraftmaschine" beschrieben.

Das Entropiediagramm bei verlustlosem und vollständigem Wärmeaustausch zeigt folgendes Bild:



AB Entspannung in der Turbine

BC u. DE Wärmeaustausch

CD isothermische Verdichtung

EA Wärmezufuhr im Gaserhitzer.

Diese Heissluftturbinen haben gegenüber den Dampfturbinen besondere Vorteile:

Bei dem Dampfkreislauf sind die natürlichen Grenzen dadurch gegeben, dass mit der Temperatur der Dampfdruck steigt, sodass wegen der Materialbeanspruchung die obere Temperatur des Kreislaufes ziemlich niedrig gehalten werden muss. Die Überhitzung bringt wenig und der Wirkungsgrad kann nur noch durch Mehrstoffmaschinen (Quecksilber, Diphenyloxyd usw.) verbessert werden.

-2-

077

201 RT 1

Bei Gasen, insbesondere bei Luft, besteht kein Hindernis wegen des hohen Druckes, hohe Temperaturen sind erreichbar, ohne dass hohe Drucke damit verbunden sein müssen. Der Baustoff kann also auf Temperatur stark beansprucht werden, ohne dass Druckbeanspruchung dazukommt. Die Luft wird nur soweit verdichtet, als im Interesse eines guten Wärmeübergangs und mit Rücksicht auf die Grösse der Turbine und des Verdichters zweckmässig erscheint. Mässiger Druck der Kreislaufluft ermöglicht Verkleinerung der Oberflächen, sodass die Abstrahlungsverluste trotz der hohen Temperaturen gegenüber Dampfanlagen erträglich werden.

Mit Stählen von hohem Chrom- und Nickelgehalt wie z.B. V2AED erreicht man praktisch Lufttemperaturen vor der Turbine von 750°.

Unter Berücksichtigung aller werkstofftechnisch und maschinentechnisch noch zu erwartenden Verbesserungen kann man bei grösseren Anlagen von 10 000 KW oder darüber nach Angaben von Escher, Wyss, Zürich praktisch mit folgenden Wirkungsgraden der Gesamtanlage rechnen: Verhältnis der Kupplungsleistung zur Brennstoffwärme
$\eta = 41{,}6$ % bei einmaliger Zwischenüberhitzung,
$\eta = 46{,}2$ %. Dies würde einem Wärmeverbrauch von 1860 kcal/KWh entsprechen und damit höher liegen als bei Dampfkraftanlagen.

Der bisher kleinste Wärmeverbrauch eines Dampfkraftwerkes (Anlage Port Washington) beträgt 2750 Kcal/KWh ($\eta = 31$ %). Der niedrigste Wärmeverbrauch eines Höchstdruck-Dampfkraftwerkes bei Ausnützung aller heute möglichen Mittel wird mit 2500 Kcal/KWh ($\eta = 34{,}5$ %) angegeben.

Abschliessend ist zu sagen, dass es sicherlich noch mehr Möglichkeiten gibt, die für den Werkstoff der Luftüberhitzer zulässigen Temperaturen zu steuern z.B. durch Wassergas und dass die Anmeldung ausgesprochen in das Arbeitsgebiet der Kraftmaschinenbauer gehört.

Uns liegt ein anderes Anwendungsgebiet näher, das vielleicht für die spätere Entwicklung eine Rolle spielt.

Wegen der hohen Arbeitstemperaturen und der damit verbundenen guten Wirkungsgrade von Gasturbinen, sowie der verhältnismässig kleinen Nebeneinrichtungen kommt vielleicht die Verwendung in Grossverkehrsflugzeugen mit Maschinen von rd. 10 000 KW in Frage. Solange es für Abgasturbinen noch keine Materialien gibt, die bei Temperaturen > 600° betrieben werden können, sodass diese vorerst nur bei Dieselmotoren angewendet werden, könnte man daran denken, bei Ottomotoren mit Abgastemperaturen bis 900° eine Heissluftturbine zum Antrieb des Laders zwischenzuschalten. Es ist jedoch fraglich, ob die für den Wärmeaustausch zwischen Luft und Abgas erforderlichen grossen Heizflächen zu einer brauchbaren Konstruktion führen, die keinen allzu grossen Luftwiderstand ergibt oder das Gewicht pro PS Maschinenleistung nicht zu sehr erhöht.

gez. Raichle.

Hochdruckversuche
Lu 558

29. 3. 1943. Buc/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Alkylierung von estnischem Schieferbenzin und einigen ungesättigten Benzinen anderen Ursprungs.

Bei der Schwelung der estnischen Ölschiefer wurden etwa 20-25 % Schweröl ausgebracht, die etwa 20-22 % Anteile im Benzin-Siedebereich enthalten. Dieses Benzin, welches zu 80-85 % (Jodzahl 225) olefinisch ist, hat einen Schwefelgehalt von ca. 0,5 - 1 % im Form von Mercaptanen; diese erteilen dem Benzin einen derart unangenehmen Geruch, daß es als solches für die Verwendung unbrauchbar ist. Die Raffination mit Natriumplumbit und Schwefelsäure verursacht, im Labor-Maßstab ausgeführt, Verluste bis zu 22 %, im Großen werden die Raffinationsverluste mit 10-12 % angegeben. Die dadurch erreichte Geruchsverbesserung ist bemerkenswert, aber noch nicht ausreichend, da der S-Gehalt des raffinierten Benzins immer noch durchschnittlich 0,2 % beträgt. Es sollte daher versucht werden, durch Alkylierung (des an Olefinen sehr reichen estnischen Schieferbenzins) mittels Schwefelsäure und im Überschuß angewandten Isobutans nicht nur eine Geruchsverbesserung, sondern auch eine Erhöhung der Oktan-Zahl und ganz allgemein eine Verbesserung der Benzin-Qualität durch Umwandlung in ein überwiegend gesättigtes Benzin zu erreichen.

Als Alkylierungsgefäß wurde ein 4 Ltr. [illegible]O-Hochdruck-Rührautoklav benutzt, in welchem die 92 bzw. 98%ige Schwefelsäure (etwa gleiche Volumen-Prozente wie Benzin + verbrauchtes Isobutan) und der größere Teil der etwa 6-fachen Menge Isobutan (bez. auf die Olefine im Benzin) eingefüllt und das Benzin vermischt mit dem Rest des Isobutans im Verlaufe einer Stunde bei Einhaltung einer Temperatur von 0-10 (im Autoklaven) über ein Schauglas eingetropft wurde, worauf die Reaktion durch 1-2 Stunden Nachrühren bei der gleichen Temperatur vervollständigt wurde. Das butanhaltige Alkylat wurde dann mit der Schwefelsäure abgezogen, über einen mit Sole beschickten Kühler durch allmähliches Erwärmen auf 20 - 25° entbutanisiert, mit Wasser gewaschen und durch Wasserdampfdestillat über 20 %ige Natronlauge säurefrei gemacht, um schließlich durch fraktionierte Destillation auf Fliegerbenzin-Siedebereich gestellt zu werden.

Bei früheren Versuchen zur Alkylierung von Michael-Benzin hat sich eine 98%ige Schwefelsäure am besten bewährt. Das estnische Schiefer-Benzin hat bei Anwendung von 96 und 98%iger Säure die unangenehme Eigenschaft, infolge Bildung von Polymerisat und Säureestern die letzten Reste von Schwefelsäure hartnäckig festzuhalten. Nach Anwendung von 90 und 92%iger Säure wurde dieser Nachteil weitgehend behoben. Die Schwefelsäure-Abnutzung war jedoch auch jetzt noch ziemlich erheblich. Die letzten Säure-Reste konnten nur durch Behandlung des Alkylates mit heißer 20%iger Lauge beseitigt werden. Eine Raffination des Benzins vor der Alkylierung mit Doctor-Lösung und Schwefelsäure hätte in dieser Hinsicht gegenüber der Verwendung von Roh-Benzin weder bezüglich der Laugenbehandlung des Alkylates noch der Ausbeuten bzw. des Alkylierungsverlaufes einen Vorteil.

Wie bei der Alkylierung von Michael-Benzin erwies sich auch hier die Anwendung eines 6-fachen Volumen-Überschusses Isobutan bez. auf den Gehalt an Olefinen in Benzin als vorteilhaft.

Die Jodzahl des Alkylates schwankte zwischen 8 und 15. Zwecks weiterer Verbesserung der Oktan-Zahl sowie der Jodzahl wurde das Benzin vor der Alkylierung über auf 300° erhitztes Bauxit geleitet, in der Absicht, die Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls zu verlagern. Der Erfolg dieser Maßnahme zeigte sich jedoch an einer Erniedrigung der Jodzahl auf 2-5 im Alkylat, während eine merkliche Verbesserung der Oktan-Zahl gegenüber nichtisomerisiertem Benzin nicht beobachtet werden konnte.

Der Geruch des Alkylates war völlig zufriedenstellend, was in der Herabsetzung des S-Gehaltes im Alkylat von 0,2 auf 0,0002 seinen Grund hat.

Die Ausbeute an Alkylat war leider recht ungenügend, insbesondere im Vergleich mit anderen Benzinen ähnlich hohen Olefin-Gehaltes wie z.B. Michael-Benzin. Es scheint so, als ob die geringen Ausbeuten zum größeren Teil auf die hohen Raffinationsverluste, zum geringeren Teil auf Polymerisat- und Esterbildung, und wohl kaum auf ein von den früheren Erfahrungen abweichendes Verhalten beim Alkylierungsprozeß überhaupt zurückzuführen ist, was auch aus den folgenden Ausbeutezahlen hervorgeht:

1. 680 g eingesetztes bis 125°C abgeschnittenes und bei 300° isomerisiertes Rohbenzin ergaben

925 g entbutanisiertes Gesamtalkylat. Nach der Laugen-Wäsche und Redestillation verbleiben noch

580 g Alkylat-Benzin. Daraus wurden erhalten:

440 g = 64,7 %. Fliegerbenzin - 165°C bezogen auf eingeg. Roh-Benzin mit folgenden Eigenschaften:

Spez.Gew.20	= 0,714	Im Gesamt-Rohbenzin waren etwa 47 % Volumen- bis - 125° siedende Anteile
A.P.	: 69,4	
Jodzahl	: 1,8	Auf 680 g eingesetztes Benzin wurden 1500 cc 98%iger H_2SO_4 d_{20} = 1,840 verwendet, die nach der Alkylierung eine Volumen-Zunahme auf 1720 ccm mit 1,734 erfahren hatten.
O.Z. M.	: 64,8	
+ Pb	: 89,1	

2. 680 g eingesetztes bis 100° abgeschnittenes und bei 300° isomerisiertes Rohbenzin ergeben

925 g entbutanisiertes Gesamtalkylat. Nach der Laugenwäsche und Redestillation verbleiben noch

550 g Alkylat-Benzin. Daraus wurden erhalten

450 g = 60,0 % Flieger-Benzin -165° mit folgenden Eigenschaften

Spez.Gew./20° = 0,700
A.P. : 70,2
Jodzahl : 5,3
O.Z. M. : 71,5
+ Pb : 94,5

Im Gesamt-Rohbenzin waren ca. 33 Vol.% bis 100° siedende Anteile enthalten

Es wurden 1500 ccm Säure 92%ig (1,829) angewandt, die nach der Alkylierung 1700 ccm Volumen mit 1,70 hatte.

3. 680 g eingesetztes bis 150° abgeschnittenes und bei 300° isomerisiertes Rohbenzin ergaben

830 g Gesamtalkylat entbutanisiert. Nach Laugenwäsche und Redestillation verblieben noch

750 g Alkylat-Benzin. Daraus wurden erhalten

410 g Flieger-Benzin - 165 mit folgenden Eigenschaften

Spez.Gew./20° = 0,718
A.P. : 68,4
Jodzahl : 2,8
O.Z. M. : 59,6
+ Pb : 24,5

Im Gesamt-Rohbenzin waren ca. 60 % bis 150° siedende Anteile enthalten.

Die O.Z. M. des bis 200° siedenden raffinierten estn. Schiefer-Benzins beträgt 65. Ein aufhydriertes (Jodzahl: 3,0) und bei 165° abgeschnittenes, aber nicht alkyliertes Benzin hat demgegenüber nur eine O.Z. M. = 30.

Die Siedekurven der Alkylat-Benzine sind aus der Tabelle zu ersehen.

x)

Alkylat aus Roh-Benzin abgeschnitten bei	100°	125°	150°
Spez. Gew. :	0,700	0,714	0,718
A.P. :	+ 70,2	69,4 gez. Bueren	68,4
Jodzahl :	5,3	1,8	2,8
Siedebeginn	46°C	50°	52°
-70°	6 Vol.%	5 %	4 %
-100°	35 "	33 %	28 %
-110°	51 "	53 %	46 %
-120°	65 "	72 %	65 %
-140°	82 "	84 %	86 %
-160°	92 "	96 %	96 %
E.P. 165°	97 "	E.P.162° 97%	EP.163° 97%
Rü	2 "	2 %	2 %
Verl.	1 "	1 %	1 %

Alkylierung von rumänischem und Staub-Kt.-Dehydrier-Benzin (Ofen 620).

	Rumänisches Krack-Benzin	Staub-Kt.-Dehydrier-Benzin
Eingesetztes Benzin -150° abgeschn.	680 g	680 g
Angewandte Schwefelsäure 98%ig 1,8% vor- u. nach Alkylierung	1500 ccm/1690: 1,70	1500 ccm/1655: 1,73
Isobutan	4 200 ccm	4 200 ccm
Ges.-Alkylat entbutanisiert	798 g	585 g
" " gewaschen und destilliert	595 g	570 g
Flieger-Benzin-Fraktion -165°	390 g	342 g
A.P.	+ 65,4	+ 65
Jodzahl	8,6	5,1
O.Z. M.	58	64,8
O.Z. M + Pb	82,5	91
A.S.T.M. Spez. Gew.	0,724	0,722
Siedebeginn	21 Vol.%	6 Vol.%
- 70°	47 "	29,5 "
- 100°	58 "	39,0 "
- 110°	70 "	52,5 "
- 120°	90 "	78,5 "
- 140°	95 "	92,0 "
- 160°	165 / 96	165 / 94,5
E.P.	1,5	1,5
Rü	2,5	4,0
Verl.		

gez. Bueren

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Im 558.

25. Juni 1942. Bm/Le.

Ergebnis der Alkylierung von gesättigten Benzinen verschiedener Herkunft.

In früheren Berichten, die das katalyt. Kracken (Dr. Free) verschiedener Mittelöle bezw. das Alkylieren der Krack-Benzine zum Gegenstand hatten, wurde die Vermutung geäussert, dass man bei Anwendung eines ausreichenden Isobutan-Überschusses, längerer Verweilzeit und intensiver Durchmischung der Komponenten jedes olefinische Benzin in ein völlig gesättigtes überführen könnte. Diese Annahme konnte nunmehr bestätigt werden. Unter diesen Voraussetzungen gelingt es, jede Polymerisation auszuschliessen, wesentlich höhere Ausbeuten an bis 165°C siedendem Alkylat zu erzielen und Fliegerbenzine mit besseren Oktan-Zahlen zu erzielen, da die Anteile im Isooctan-Siedebereich 100-120° wesentlich zunehmen. Auch der Schwefelsäure-Verbrauch nimmt merklich ab, während die Benzine nach der Abtrennung von der Säure nur noch einer Wäsche mit kalter 15 %iger Natronlauge bedürfen; bei dem früher angewendeten geringen Isobutan-Überschuss musste mit 80° warmer Lauge gewaschen werden. Ein Volumenverhältnis von 6 : 1 = Isobutan : Olefine (im Benzin) ist ausreichend, um ein gesättigtes Alkylat zu erhalten; ein noch höherer Isobutan-Überschuss scheint eine Vermehrung der Anteile von Isooctan-Siedebereich und damit eine geringe Verbesserung der Klopffestigkeit zu bewirken.

gez. Buseren.

083

Alkylieren von Frack-Benzin-Fraktion -75°
aus Michael-Mittelöl (Jodzahl 231)

Vers.Nr.	1085 I	1085 III
Temp. u. Versuchsdauer	0-5°C; 2 Std.	0-5°C; 2 Std.
Angewandtes Volumen Säure	350 ccm/98%ig	350 ccm/98%ig
Isobutan	1600 "	2100 ccm
Menge Benzin g	260 g	340 g
Ausgebrachte Säure	370 ccm/1,794/20	350 ccm/1,804/20
Ausgebrachtes Gesamtalkylat	590 g/0,683/15 ~225 % bez.a.Bz	725 g/0,684/15 ~213 %
Zerlegung		
Butan	18,7 %	12,4 %
Fraktion -165°	61 %	66,3 %
Rückstand > 165°	20 %	19,8 %
Fraktion -	-165 °C	-165°C
Anilinpunkt	+ 75	+ 75,2
Jodzahl	0,4	1,0
Oktanzahl Motor, Motor + Pb	84,8 106	86,5 109
Siedeanalyse		
Spez.Gewicht/15°	0,692	0,696
Siedebeginn	52°C	67°C
- 60°	5 Vol.%	-
- 70°	17 " "	9 Vol.%
- 80°	34 " "	19,5 Vol.%
- 90°	57 " "	75 " "
- 100°	85,5 " "	90 " "
- 120°	93,0 " "	95,5 " "
- 140°	165: 95 %	
- 160°	96,5 %	96,5 " "
- 165°	3,5 %	3,5 " "
Rd.		
Verl.		

Alkylieren von Krack-Benzin aus Michael-Mittelöl
Fraktion - 150° (Jodzahl: 186)

Vers. Nr.:	1087 I	1087 III
Temp. u. Versuchsdauer	0-5°C, 3 Std.	0-5°C; 3 Std.
Angewandte Säure	350 ccm 98%ig	350 ccm 98%ig
Volum. u. Konz.		
Angewandtes Volumen Isobutan	2 100 ccm	2100 ccm
Benzin in g	340 g	400 g
Ausgebrachte Säure, d_{20}	370 ccm/1,764	380 ccm/1,744
Benzin-Menge	570 g/0,684	620 g/0,694
	168 %	155 %
Zerlegung.		
Gas-Benzin	17,4 %	16,3 %
Fraktion -165°	64,4 %	66,5 %
Rückstand	17,4 %	16,8 %
Fraktion -	-165°C	-165°C
Anilinpunkt	73,4	73,2
Jodzahl	0,2 %	0,3 %
O.Z. Motor, Motor + Pb	78,5; 99	73,4; 93,5
Siedeanalyse		
Spez. Gewicht 15°	0,702	0,703
Siedebeginn	55°C	27 °C
- 60°	2,5 Vol.%	10 Vol.%
- 70°	3,5 " "	14 " "
- 80°	6,5 " "	16,5 " "
- 90°	14,5 " "	20,0 " "
- 100°	27,0 " "	24,5 " "
- 110°	49,0 " "	31,0 " "
- 120°	66,0 " " 165:98%	38,0 " " 230:72%
- 130°	80,0 " " Rü. 99%	46,0 " "
- 140°	88,0 " " Verl. 1,0	52,0 " " R. 8 %
- 160°	95,5 " "	60 " " V. 20 %
- 165: E.P. Rü.		

Alkylierung von mit Bauxit raff. Nienhagen-Primärbenzin Fraktion -100° (Jodzahl 25).

Vers.Nr.	1086 I	1086 III
Temp. u. Versuchsdauer	0-5°C, 3 Std.	0-5°C, 3 Std.
Angewandtes Volum.Säure	350 ccm/98 %ig	350 ccm/98%ig
" " Isobutan	2 100 ccm	2 100 ccm
" Menge Benzin g	440 g	340 g
Ausgebrachte Säure, Spez.Gew. 20°	450 ccm/1,736	380 cc/1,73
Ausgebrachtes Benzin	750 g/0,692	610 g/0,690
	170 %	170 %
Zerlegung		
Butan	8,1 %	11,2 %
Fraktion -165°	65,8 %	66,0 %
Rückstand +165°	24,3 %	20,2 %
Fraktion -165°		
Anilinpunkt	74,2	73,4
Jodzahl	0,8	0,5
O.Z. Motor, Motor + Pb	75,4 97	75,8 97,3
Siedeanalyse		
Spez.Gewicht 15°	0,696	0,698
Siedebeginn	60°	53°
5	Vol.%	3,5
10	" "	4,5 Vol.%
16,5	" "	10,5 " "
33,0	" "	18,0 " "
63,0	" "	32,0 " "
82,0	" "	67,5 " "
89	" "	84,5 " "
92	" "	90,5 " "
94	" "	95,0 " "
165°		97,0 " "
E.P.	2,0 Verl.=4,0	165°
Rü.		98,5 Verl.=1,5

Jodz.Fr.-100 = 44,7
" " 100/150 = 33,1
Gesamt Bi = 40,8

Alkylieren von Krack-Benzin Fraktion -100° aus Reitbrook-Mittelöl P 1393 (Jodzahl 40,8)

Vers.Nr.	1088 III	1088 IV	1088 V
Temperatur u. Versuchsdauer	0-5°C, 3 Std.		
Angewandte Säure, Menge i. Konz.	350 ccm		
" Menge Isobutan	2 100 ccm		
" " Benzin -100°	500 g		
Ausgebrachte Säure, spez. Gew. 20°	370 ccm/1,786		
Ausgebrachte Benzin-Menge	610 g/0,672		
	122 %		
Zerlegung		P 1393 Benzin -150°	Mischung aus 60 Vol.% Vers. 1088 III + 40 % P 1393 Fr. 100/150°
Gas-Benzin	21,4 %		
Fraktion -165°	64,3 %		
Rückstand 165	14,2 %		
Fraktion -	-165 (Gesamtalkylat)		
Anilinpunkt	62 (58,4)	42,4	49,8
Jodzahl	0,3	40,8	12,2
O.Z. Motor, Motor + Pb.	77,5 95,6	75,2 87,2	74,0 88,7
Siedeanalyse			
Spez. Gewicht 15°	0,696/15°	0,732	0,732
Siedebeginn	57°	50°	63°
- 60°	3,5 Vol.%	6,5 Vol.%	3,5 Vol.%
- 70°	16,5 " "	16 " "	29 " "
- 90°	70,0 " "	39 " "	47 " "
- 100°	84,5 " "	55,5 " "	59 " "
- 110°	90,5 " "	68 " "	71 " "
- 120°	92,5 " "	74,5 " "	79,5 " "
- 130°	93,5 " "	79,5 " "	86,5 " "
- 140°	94,5 " "	82,0 " "	92,0 " "
- 150°	95,5 " "	91,5 " "	95,0 " "
- 160°	-	95,5 " "	96,5 " "
- 165°		-	-
Rtd.	1,0 " "	1,0 " "	1,0 " "
Verl.	3,5 " "	3,5 " "E.P. 160°	2,5 " "

087

30.Jan.41 Hs/N.

Übersetzung.

Aussichten für Treibstoffe mit höherer O.Z. auf dem Verkehrsgebiet.

W.H.Hubner, Journ.Aeronautical Sciences 7, Nr. 8, 319
8.Tagung der J.Ae.S. am 25.1.1940 in New York.

Zusammenfassung:

Die technische Entwicklung der Brennstoffe mit hoher OZ schreitet heute so schnell fort, daß es für denjenigen, der mit dem Flugwesen zu tun hat, schwierig ist, den ewig wechselnden Verhältnissen zu folgen und einen sinngemäßen Plan für die wirksame und wirtschaftliche Ausnützung dieser Entwicklung zu machen. Außer den verschiedenen Typen der Brennstoffe mit hoher OZ von herkömmlicher Flüchtigkeit eröffnen sich jetzt Möglichkeiten für den Gebrauch der Sicherheits-Treibstoffe. Das Ausmaß, in dem sich einige dieser Brennstoffe technisch anwenden lassen, ist weitgehend eine Frage der Wirtschaftlichkeit und dies erfordert ein sorgfältiges Studium der Betriebsbedingungen der Fluglinien, der Entwicklung von neuer Ausrüstung und möglicherweise eine Revision der bestehenden Brennstoffarten.

Der Zweck dieser Tagung ist daher, einen Überblick über die Methoden zu geben, die jetzt zur Herstellung solcher Treibstoffe gebraucht oder entwickelt werden, über die Mengen an Treibstoff, die verfügbar sind oder es bald werden, und über die maßgebenden Meinungen, die in Bezug auf das Brennstoffproblem bestehen. Alle Angaben wurden entweder der technischen Literatur entnommen oder durch Privatmitteilungen der Flugtreibstoff-Techniker erhalten, die freundlicherweise auch an dieser Tagung teilnehmen. Am Ende dieses Artikels folgt die Diskussion, die sich dem Vortrag anschloß oder später gegeben wurde.

Der Artikel umfaßt folgende Abschnitte:

A. Leicht flüchtige Brennstoffe:

1. Grundbenzine
   a) Straight-run-Benzin
   b) Naturbenzin
   c) Katalytisch gekracktes und reformiertes Benzin
   d) Hydriertes Benzin

2. Mischkomponenten
   a) Isopentan
   b) Isooktan
   c) Alkylat
   d) Aromaten

3. Antiklopfmittel
   a) Bleitetraäthyl
   b) Anilin
   c) Wasser

B. Sicherheitstreibstoffe:

1. Aromatisch

2. Paraffinisch.

C. Kosten und verfügbare Mengen von Fertigflugbenzin mit OZ 95 - 100.

Einleitung:

Auf einer gleichen Tagung vor 5 Jahren wurde gesagt, daß Brennstoffe mit einer OZ über 87 am besten hergestellt werden könnten durch Zerbrechen der Erdölmoleküle in kleine Stücke, Überführen dieser Bruchstücke oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe in Treibstoffe von gutem Klopfwert und folgendem Zugeben einer gangbaren Antiklopfverbindung wie Bleitetraäthyl. Diese Voraussage hat sich erfüllt, aber erst als Resultat einer Menge von Untersuchungen, die von der Petroleumindustrie in den vergangenen 5 Jahren durchgeführt wurden. Die Lieferanten dieser gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit 1-4 C-Atomen sind die Gas- und Ölquellen, die Destillation des Rohöls oder der Krackprozeß. Die ersten beiden Gasarten werden als Naturgas, die letzten beiden als Raffinerie-Gas bezeichnet. Naturgas besteht fast vollständig aus Paraffin-Kohlenwasserstoff wie Methan, Äthan, Pro-

n-und Iso-Butan, n-und Iso-Pentan und kleinen Mengen schwe-
re Kohlenwasserstoffe. Raffineriegase enthalten außer
vielen dieser Kohlenwasserstoffe olefinische Kohlenwasser-
stoffe wie Äthylen, Propylen, n-und Isobutylen. Diese Ole-
fine und bestimmte Paraffine lassen sich synthetisch durch
Alkylierung oder durch kombinierte selektive Polymerisation
und Hydrierung in Flugbenzine mit hoher Oktanzahl überführen. Wenn
nicht genügend olefinische Kohlenwasserstoffe zur Verfügung
stehen, lassen sich die Paraffine durch Kracken oder Dehydrie-
ren in Olefine umwandeln.

Die größten Skeptiker geben jetzt zu, daß die Ent-
wicklung der Flugzeugtypen in Richtung von Transportmaschinen
mit höheren Kraftgewicht und niederem spezifischen Brennstoff-
verbrauch geht bei Anerkennen der Antiklopfeigenschaften
der Brennstoffe, die tatsächlich die augenblicklich vorhande-
nen übersteigen. Es ist noch nicht allzu viele Jahre her,
daß Treibstoffe mit der OZ 80-83 das Standardbenzin für das
Flugwesen waren. Dann ging man an OZ 87 über und jetzt scheint
eine OZ von 90 die garantierte Norm zu sein, einer gewisse
Menge mit OZ 95 entweder für Jagdflugzeuge oder Kampfflugzeuge.
Der nächste Schritt wird wahrscheinlich die Verwendung von Benzin mit der OZ 95 sein. Diesen Treibstoff
wird eine Kombination von Verfahren hergestellt. Die
Vollendung muß von der Verfügung [illegible]
haben. In allgemeinen besteht der Treibstoff aus einem
Straight-run-Grundbenzin oder einem katalytisch gecrackten
Benzin, einer Mischkomponente oder einer solchen Komponenten
mit hoher OZ und Bleitetraäthyl in Mengen, wie sie von
den Motorenherstellern und den Flugämtern erlaubt werden.
Da die verschiedenen Mischkomponenten mit hoher OZ in ge-
wissem Grade den temperierten Bedarfsfall der Betriebe ausmachen, ist
es vordringlich, dem Interesse der Flugbetriebsleitung Rechnung zu tragen,
Kampfmaschinen bei vorübergehenden Bedarfsfall abzuwenden und
unter Zusatz von TEL Bleitetraäthyl

Methoden zur Bestimmung der Oktanzahl.

Da in den USA zwei Methoden zur OZ-Bestimmung im allgemeinen Gebrauch sind, soll in diesem Aufsatz eine Erklärung spätere Verwirrung verhindern. Von den Fluglinien und den Motorbauern wird die ASTM-Motormethode angewendet, während der Militärdienst die Army-Methode gebraucht. Wo die Grade 95 Oktanzahlen betragen, wird die Motormethode angewendet, wo sie 100 Oz waren, die Army-Methode. Zum allgemeinen Vergleich: Ein technischer Motorbrennstoff mit der OZ 95 bei 0,9 - 1 cm^3 Pb/l hat nach der Motormethode eine OZ von 95, nach der Armymethode 97-98. Der Treibstoff von OZ 100 bei 0,8 cm^3 Pb nach der Armymethode gibt nach der Motormethode eine OZ von 97-98.

Im letzten Jahr (1939) wurden Versuche zur Entwicklung einer neuen Methode unternommen, die das Verhalten von Treibstoffen im Flugmotor besser vorauszusagen gestattet als eines der beiden oben erwähnten Verfahren und die es ermöglichen soll, Brennstoffe in dem 100-Oktan-Gebiet zuverlässiger einzuschätzen. Man hoffte, daß durch diese neue Methode viele Bestimmungen in dieser Hinsicht erfaßt würden, was jedoch nicht möglich war. Es zeigen aber frühere Versuche zur OZ-Bestimmung bis OZ 100, daß diese Bestimmungen mit der Armymethode weitgehend übereinstimmen. Jetzt ist diese Methode als 1-C bekannt. Man erwartet, daß diese Methode in kurzem von dem C.F.R.-Committee standardisiert wird, wodurch sie wahrscheinlich als C.F.R.-Flugmethode bekannt werden wird. Die Übernahme dieser Methode wird zweifellos die ASTM-Motor- und die Army-Methode für Fliegertreibstoffbestimmungen verdrängen. Die Arbeitsbedingungen der drei Methoden sind Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1:

Flugbenzin-Klopfbestimmungs-Methoden.

Methode	ASTM-Motor	Army	1-B
Motorumdrehungen /Min.	900	1200	1800
Gemisch-Temp. °C	149	ca. 38	ca. 38
Kühlmitteltemp. °C	100	165	190
Vorzündung, vor oberem Totpunkt	25°	30° 1)	35° 1)

Methode: Maßstab der Klopfintensität: Spannungsverhältnis: Temperaturunterschied

1) unverändert mit dem

A. Leicht flüchtige Treibstoffe.

1. Grundbenzine.

Während Benzine mit einer OZ von 87 - 90 durch Mischen verschiedener Sorten Fliegerbenzin und Bleitetraäthyl hergestellt werden können, müssen die Benzine mit höherer OZ eine Mischkomponente enthalten, die hohen Antiklopfwert besitzt. Da dieser Aufsatz vor allen Dingen sich mit dem Treibstoff der Zukunft befaßt, sollen die Grundbenzine nur kurz behandelt werden. Damit ein Grundbenzin für Fliegerbenzin verwendet werden kann, muß es mindestens OZ 70 haben, wenn möglich aber höher. Es muß außerordentlich bleiempfindlich sein, und frei von der Neigung zu Harzbildung. Charakteristische Daten von 4 Grundbenzintypen, die in dem Aufsatz besprochen werden, sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Bleiempfindlichkeit dieser Benzine zeigt Figur 1.

Tabelle 2

Eigenschaften von Flug-Grundbenzinen.

	Straight-run	Natur	Houdry gekracht	Houdry reform.	Hydriert Straight-run	Hydriert UOP katal. gekracht
Dichte	1,7227	1,7071	1,7275	1,7385	1,7154	1,7352
ASTM dest.						
Siedebeginn °C	47,8	52,6	41,1	40,0	42,7	48,8
10 %	65,5	71,6	63,3	62,1	53,9	57,2
20 %	71,1	73,3	76,0	74,4	64,4	-
50 %	85,0	78,8	92,7	100	86,6	96,0
90 %	110,0	109,2	125,0	125,2	120,0	129,2
Siedeende	142,2	150,5	154,2	164,4	153,2	145,2
Destillations-ausbeute %	99,0	98,7	98,0	98,0	99,0	-
Verlust %	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	-
Reid Dampfdruck atü	0,47	0,36	0,41	0,39	0,13	0,35
Bei Zugabe der Spitze (ASTM) °C	1,1		7,8	7,3	1,1	
Bleiempfindlichkeit/100 cm³ 0,8 (ASTM-Motor)	1		2		0	
ohne Blei	74,0	69,5	76,0	77,5	75,0	73,0
+ 0,2 cm³/l	83,0	75,5	84,5		85,5	85,5
+ 0,5 " "	88,0	78,0	87,0			87,0
+ 0,8 " "	88,5		89,5	90,5	90,5	87,5
+ 1,1 " "	90,0		91,5			89,0
+ 1,6 " "	92,5		94,0	95,0	95,5	91,5
03 (Alter)						
ohne Blei	74,5		77,0		78,0	
+ 0,2 cm³/l	83,5		86,0		82,0	
+ 0,5 " "	87,5		89,0			
+ 0,8 " "	90,5		91,5		93,5	
+ 1,1 " "	92,0		93,5			
+ 1,6 " "	93,5		97,0		98,0	

a) Straight-run-Benzin.

Benzine, die aus dem Rohöl durch einfache Destillation erhalten werden, sind als straight-run-Benzine bekannt und haben mit wenigen Ausnahmen Klopfwerte, die beträchtlich unter den für Flugbenzin verlangten liegen. Nur ein kleiner Prozentsatz der 1,25 Billionen bbls (=140 Mill.to) der Rohölproduktion der USA während 1939 geben straight-run-Benzine mit der gewünschten OZ. Gewisse kalifornische und Gulf Coast-Öle sind die einzigen Öle, die Benzine mit der OZ 70-75 geben, wogegen der mittlere Oktenwert von Benzinen mit der zum Fliegen nötigen Flüchtigkeit aus allen anderen Rohölen auf 55-60 geschätzt wird und Produkte aus bestimmten Ölen sogar nur OZ 25-30 haben.

Die einfache Destillation (straight-run-Prozeß) verwendet Temperaturen, bei denen das Benzin von den höheren Fraktionen, wie Kerosin, Gasöl, Schmieröl usw getrennt wird. Fliegerbenzin wird durch weiteres Behandeln des straight-run-Benzins hergestellt wodurch die gewünschte Flüchtigkeit erreicht und Propan sowie der größere Teil des Butans entfernt wird, damit der verlangte Dampfdruck von 0,49 atm vorliegt. Gewöhnlich braucht dieses Benzin nicht weiter raffiniert zu werden und wird nur noch gemischt.

b) Naturbenzin

Naturbenzin als solches wird sehr wenig für die Herstellung von Flugbenzin mit hoher OZ verwendet. Obgleich es einen bedeutenden Teil der Versorgung der USA mit Motorbrennstoffen ausmacht, ist sein Antiklopfwert doch nicht gleichwertig mit anderen Fliegergrundbenzinen, nachdem es stabilisiert ist, und dem verwandten Reid-Dampfdruck von 0,5 atm (7 pounds) hat. Sein Hauptwert in Bezug auf Fliegerbenzine liegt darin, daß es Isopentan liefert, das eine bedeutende Mischkomponente ist. Praktisch alles Naturbenzin kommt aus den Ölquellen oder den Gasy-Gasen. Heute gibt es 620 Naturbenzin-Anlagen, die in USA betrieb sind und mehr als 6 Billionen gal/Jahr (8 Mill.to) liefern. Diese Anlagen haben ausgedehnte Sammelsysteme; sie verarbeiten die technisch zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffe

und geben die restlichen trockenen Gase an Verbrauchssysteme zum Heizen oder Beleuchten oder an Raffinerien ab, wo sie in wertvollere Brennstoffe durch katalytische oder andere Methoden umgewandelt werden.

c) Katalytisch gekrackte und reformierte Benzine.

Der Prozeß des katalytischen Krackens und Reformierens stellt eine der bedeutendsten Quellen für Fliegergrundbenzin dar, die in den letzten Jahren ausgebaut wurden. Im Augenblick ist zu wenig bekannt, als daß sich endgültige Schlüsse rechtfertigen ließen in Bezug auf die Vorteile eines Prozesses vor einem anderen; aber es scheint doch begründet zu sein, entweder das Kracken oder das Reforming für eine wirtschaftliche Produktion von Fliegergrundbenzin heranzuziehen, welches dann eine OZ von 75-80, eine gute Widerstandkraft gegen Oxydation und eine gute, den heutigen straight-run-Benzinen gleichwertige Bleiempfindlichkeit hat. Beide Prozesse werden seit einiger Zeit entwickelt, aber erst in den letzten Jahren wurden sie technisch anwendbar. Das Houdry-Verfahren entwickelte sich in Frankreich unter der Leitung des Erfinders, Eugene Houdry, über das Versuchsstadium hinaus. Die Vacuum-Oil Co, die heute ein Teil der Secony Vacuum Oil Co ist, war eine der ersten in den USA, die sich für die technische Entwicklung dieses Verfahrens interessierte. Ungefähr 2 Jahre früher hatte die Sun Oil Co diese Entwicklung mit vereinten Kräften unterstützt. Heute sollen in USA mehr als 12 Krackenlagen entweder arbeiten oder im Bau sein mit einer Kapazität von über 180 000 bbls/Tag (= 28 300 m^3/Tag) an Rohprodukt. Außerdem sollen in Frankreich und in den USA ungefähr 75 000 bbls (4000 m^3) Reforming-Kapazität im Bau sein.

Allgemein gesprochen beträgt die Ausbeute an Fliegerbenzin aus dem Houdry-Verfahren ca 20% bei einmaligem Durchgang und Gasöl als Ausgangsmaterial. Beim katalytischen Reforming ist die Ausbeute 50-60%. Die Fliegerbenzinfraktion, wie sie beim katalytischen Kracken erhalten wird, ist kein fertiges Produkt und muß geübt werden, damit es den bestehenden Bedingungen genügt, auch zugeben einer leichten Säure- oder katalytischen Behandlung unterworfen werden, um die Säure-Wärme-

herabzusetzen und die Lagerbeständigkeit zu verbessern.

Der hohe Oktanwert der Houdry-gecrackten Flugbenzine hängt nicht von dem Aromatengehalt ab. Aus Analysen (Tab. 3) geht hervor, daß die gute OZ zum großen Teil auf den hohen Prozentsatz an Isoparaffinen zurückzuführen ist. Dieser ist auch der Grund für die gute Bleiempfindlichkeit, die ebenso hoch ist wie die von straight-run-Benzin gleicher Flüchtigkeit.

Tabelle 3:

Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung von Houdry-Benzin

Ausgangsmaterial	Paraffinisch	Naphthenisch
KW in %:		
n-Paraffine	17	12
Isoparaffine	65	47
Naphthene	7	25
Aromaten	9	13
Olefine	4	3

Es ist festgestellt worden, daß seit 1935 mehr als 10 Mill. bbl (2,65 Mill. to) Houdry-Flugbenzin in den USA von Militär- und Handelsluftwaffen verbraucht worden ist. Es ist jedoch nicht bekannt, ob dieses Benzin 100% Houdry-Crackbenzin mit Bleitetraethyl war oder ob es mit dem gewöhnlichen straight-run-Flugbenzin gemischt war. Anscheinend wird kein Houdry-Reforming-Benzin angeboten.

Für die Herstellung von Flugbenzin wie auch von gewöhnlichem Autobenzin sind andere katalytische Crack- und Reforming-Verfahren ausgearbeitet worden. Trotzdem erscheint in der Handels- und technischen Literatur sehr wenig über die Arbeitsweise dieser Prozesse. Erwähnt wurde ein katalytischer Prozeß, der von der Universal Oil Products Co. in Zusammenarbeit mit der Shell Oil Co., Standard Refining Co. und der Texas Co. entwickelt wurde. Weiterhin wurde vor kurzem angekündigt, daß die Pan American Refining Co. bei der Texas Refining Co. eine katalytische Crackanlage in Betrieb nehmen wird. Dieses ist anscheinend die Folge von Arbeiten der Standard Oil Co

096

of Indiana und der Standard Oil Development in Zusammenarbeit mit der Kellogg Co.

d) Hydrierbenzin.

Wie aus Veröffentlichungen hervorgeht, wird jetzt Flieg[illegible] durch destruktive Hydrierung in der Anlage von Baton Rouge der Standard Oil Co. of Louisiana in technischem Maßstab hergestellt. Es wird erwähnt, daß Spuren Benzin, gemischter Rückführungsöle, Kerosin und Gasöle als Ausgangstoff zur Herstellung von gesättigten Benzinen mit der OZ 75 - 78, ausgezeichneter Bleiempfindlichkeit und guter Lager- und Lagerbeständigkeit verwendet werden können. Der Schwefelgehalt ist natürlich möglichst gering. Die Ausbeute hängt von der Wahl des Ausgangsstoffes und von der gewünschten Flüchtigkeit ab. Die mittlere Ausbeute bei einem gewissen Produkt von (Propan (0,5 atm) Rohöl-Benzin) ist mit 60 % der Rohölmenge angegeben. Als Katalysatoren sind Nickel und Kobalt.

Die Hydrierung kann entweder in Rohrschlangen oder in Türmen durchgeführt werden. Durch die angewendeten Produkte entstehen, wird der Hydrierprozeß bevorzugt bei hoher Temperatur und starker Hydrierung. Unter hohen Drucken und hoher Temperatur erfolgt die Spaltung des Siedebereiches. In dem Hydrierprodukten von Ölen, die bei niederer Temperatur und niederem Druck in Gegenwart von Katalysatoren von Molybdän hydriert wurden, ist der Endprodukte bevorzugt die Bildung von Isoparaffinen. Der Prozeß wird durch Stabilisierung der Katalysatoren, Verhinderung von Polymerisationen und durch Langzeitversuche verbessert. Die hohe Klopffestigkeit (der hydrierten Produkte ist auf die Bildung von Isoparaffinen, von Naphthenen, von Aromaten und Zerfall zurückzuführen. Die wertbestimmenden Mengen, welche der Produkte und Hydrierprodukte enthalten.

2. Mischkomponenten.

a) Isooctan.

Folgende Art der bedeutendsten Bestandteil des Flugbenzins von hoher Oktanzahl ist [illegible] eine [illegible] Verbindung von [illegible] Siedepunkt [illegible] Art Isooctan von guter Bleiempfindlichkeit [illegible]. Es ist die entsprechende Flüssigkeit [illegible] Ende, die [illegible]

anderen wichtigen Mischkomponenten fehlt, aber die zugefügte Menge muß wegen seines relativ hohen Dampfdruckes auf 10-15% beschränkt bleiben. Die Menge kann auf ca 25 % erhöht werden, wenn der Dampfdruck der anderen Mischkomponenten bei 2-3 pounds (=0,14 - 0,21 atm) liegt. Es wurde geschätzt, daß in USA mehr als 500 Mill.gal (=1,1 Mill. m^3) Isopentan, das im Naturbenzin enthalten ist, laufend produziert werden. Fabriken zur Extraktion von mehr als 15 % dieser Menge sind schon eingerichtet worden.

Eigenschaften von techn.Isopentan (Tab.4)
(91,1 % Isopentan; 4,2 % n-Pentan; 4,7 % n-Butan).

Dichte	1,6228
Destillation (ASTM)	
Siedebeginn °C	24,2
10%	26,1
50 %	27,2
90 %	29,4
Siedeende	33,3
Destillationsausbeute %	98,0
Reid-Dampfdruck atm	1,5
OZ (ASTM Mot.Meth)	
ohne Blei	88,5
mit 0,08 cm^3 Blei/l	95
" 0,25 " "	100
OZ (Army)	
ohne Blei	91
mit 0,16 cm^3 Blei/l	100

b) Isooktan.

Technisches Isooktan ist eines der bekanntesten und meist gebrauchten Zusatzmittel für Flugbenzin mit hoher Oktanzahl. Es ist die Grundlage der heutigen hochklopffesten Treibstoffe und wird entweder mit Hilfe des kürzlich entwickelten Alkylierungsverfahrens oder durch das bereits allgemein angewendete Zweistufenverfahren der Polymerisation und Hydrierung hergestellt. Außerdem wird dieses verzweigte Paraffin seine bedeutende Stelle auf Grund seiner Vorteile halten, die es mit Hilfe seines hohen Heizwertes, seiner großen Beständigkeit (auch ohne Inhibitoren) und seiner ausgezeichneten Bleiempfindlichkeit befähigen, den verschiedenaten Motorbedingungen gewachsen zu sein. Die augenblickliche Gesamtkapazität in den USA

ist auf ca 150 Mill.gal/Jahr (570 000 m^3/Jahr) geschätzt worden.

Das erste technisch hergestellte Isooktan war in seinen Eigenschaften praktisch identisch mit reinem Isooktan (2.2.4 Trimethylpentan), das 1926 zum ersten Mal von Graham Edgar synthetisiert wurde, und jetzt als Bezugstoff für die Oktanzahlbestimmung verwendet wird. Die Kosten waren verhältnismäßig hoch und die Ausbeuten niedrig. Es wurde durch kombinierte Polymerisation mit kalter H_2SO_4 und Hydrierung hergestellt. Bei diesem Prozeß wird nur das Isobutylen der gekrackten Raffineriegase, die der Anlage zugeführt werden, polymerisiert und gibt dann Isooktylen mit einer OZ von ca 84, das bei der Hydrierung in techn. Isooktan mit der OZ 95,5-100 übergeht. Dieses Produkt hat einen Siedebereich von 205-216°F (96-102°C); reines Isooktan siedet bei 211°F (99,4°C). Unter der Voraussetzung, daß alles verfügbare Isobutylen, das die Raffinerien liefern, verarbeitet wird, läßt es sich ermöglichen, schätzungsweise 155 Mill.gal (585 000 m^3) Isooktan in den USA verfügbar zu machen. Vom praktischen Gesichtspunkt aus würde es jedoch unmöglich sein, alles Isobutylen zu verwenden, das in den hunderten von Raffinerien, die über das Land verstreut sind, anfällt.

Später wurde gefunden, dass bei Verwendung von entweder heißer H_2SO_4 oder fester Phosphorsäure als Katalysator es möglich ist, sowohl n-Butylen wie auch Isobutylen zu polymerisieren, wodurch die Ausbeute an Isooktan mehr als verdoppelt wurde. Jedoch wird dadurch der Siedebereich auf 200-250°F (93-121°C) erweitert und die OZ auf 96-98 bei Verwendung von heißer Säure und auf 95-97 für feste Phosphorsäure herabgesetzt. Auf diese Weise ist die mögliche Versorgung mit techn. Isooktan auf 300 - 400 Mill.gal/Jahr (1,2-1,5 Mill. m^3/Jahr) vergrößert worden, die, wie Egloff angibt über eine Billion gal/Jahr (3,8 Mill.m^3/Jahr) gesteigert werden kann, wenn alles n-und Isobutan der Natur-und Raffineriegase entweder durch Krackan oder Dehydrierung in die entsprechenden Olefine übergeführt würde.

Die Unterschiede im Klopfwert der verschiedenen technischen Isooktane kommen restlos durch die wechselnden Eigenschaften der isomeren Oktane in den Mischungen zustande, z.B. besteht das als Bezugsstoff für Oktanzahlbestimmungen verwendete Isooktan ausschließlich aus 2.2.4-Trimethylpentan und hat durch die Definition die OZ 100. Die Isooktane mit geringerem Klopfwert bestehen aus einem Gemisch verschiedener Isomere, von denen einige eine geringere OZ und mindestens eins eine höhere OZ hat als 2.2.4-Trimethylpentan. Es muß jedoch betont werden, daß ein Isooktan mit kleinerem Klopfwert nicht unbedingt weniger chemisch rein zu sein braucht als das 100-Oktan-Isomere und daß, obgleich sich verschiedene technische Isooktan-Produkte im Klopfwert, der Dichte und dem Siedebereich unterscheiden, sie doch in anderen chemischen Eigenschaften wie Beständigkeit gegen Licht, Hitze und Luftoxydation gleich sind. Die physikalischen Eigenschaften, Klopfwerte und Bleiempfindlichkeit verschiedener Isooktane sind in Tabelle 5 verzeichnet:

Tabelle 5

Isooktan aus:	Rein	kalte H_2SO_4	warme H_2SO_4	feste Phosphorsäure	Säurealkylierung
Dichte	1,6946	1,6991	1,7219	1,7165	-
Destillation (ASTM):					
Siedebeginn °C	99,4	96	91,6	96,0	93,3
10%	99,4	98,9	104,2	102,7	-
20%	99,4	98,9	106,0	104,2	-
50%	99,4	100	107,8	105,5	-
90%	99,4	101,5	110,0	108,9	-
Siedeende	99,4	102,0	116,5	115,3	121,0
Reid Dampfdruck	0,15	0,14	0,14	0,11	-
Säurewärme (ASTM) °C	0	0,55	1,1	1,1	1,1
Harzbildung mg/100 cm³	0	1	1	1	1
OZ (ASTM-Mot):					
ohne Blei	100	99,5	97,0	95,5	94,5
cm³ Bleitetraäth./l um auf OZ 100 zu kommen	0,0	0,03	0,08	0,1	0,13

Die Unterschiede im Klopfwert der verschiedenen technischen Isooktane kommen restlos durch die wechselnden Eigenschaften der isomeren Oktane in den Mischungen zustande, z.B. besteht das als Bezugsstoff für Oktanzahlbestimmungen verwendete Isooktan ausschließlich aus 2.2.4-Trimethylpentan und hat durch die Definition die OZ 100. Die Isooktane mit geringerem Klopfwert bestehen aus einem Gemisch verschiedener Isomere, von denen einige eine geringere OZ und mindestens eins eine höher. O hat als 2.2.4-Trimethylpentan. Es muß jedoch betont werden, daß ein Isooktan mit kleinerem Klopfwert nicht unbedingt weniger chemisch rein zu sein braucht als das 100-Oktan-Isomere und daß, obgleich sich verschiedene technische Isooktan-Produkte im Klopfwert, der Dichte und dem Siedebereich unterscheiden, sie doch in anderen chemischen Eigenschaften wie Beständigkeit gegen Licht, Hitze und Luftoxydation gleich sind. Die physikalischen Eigenschaften, Klopfwerte und Bleiempfindlichkeit verschiedener Isooktane sind in Tabelle 5 verzeichnet:

Tabelle 5

Isooktan aus:	Rein	kalte H_2SO_4	warme H_2SO_4	feste Phosphorsäure	Säurealkylierung
Dichte	1,6946	1,6991	1,7219	1,7165	-
Destillation (ASTM):					
Siedebeginn °C	99,4	96	91,6	96,0	93,3
10%	99,4	98,9	104,2	102,7	-
20%	99,4	98,9	106,0	104,2	-
50%	99,4	100	107,8	105,5	-
90%	99,4	101,5	110,0	108,9	-
Siedeende	99,4	102,0	116,5	115,3	121,0
Reid Dampfdruck	0,15	0,14	0,14	0,11	-
Säurewärme (ASTM) °C	0	0,55	1,1	1,1	1,1
Harzbildung mg/100 cm³	0	1	1	1	1
OZ (ASTM-Mot):					
ohne Blei	100	99,5	97,0	95,5	94,5
cm³ Bleitetraäth./l					
um auf OZ 100 zu kommen	0,0	0,03	0,08	0,1	0,13

c) Alkylat.

Der Erfolg, den der zweistufige, katalytische Polymerisations-Hydrier-Prozeß für die Herstellung von verzweigten Paraffinen hatte, führte zu Versuchen, die den in letzter Zeit entwickelten Alkylierungsprozeß brachten, wobei die ganze Reaktion in einer Stufe vorgenommen wird. Heute sind zwei technische Methoden zur Vereinigung von Olefinen mit Isoparaffinen allgemein in Gebrauch: Die eine ist ein katalytischer Prozeß, der mit H_2SO_4 als Katalysator arbeitet, die andere ein thermischer Prozeß der mit Hitze und Druck die Reaktion vollzieht.

Obgleich die Alkylierung mit vielen verschiedenen Olefinen und Paraffinen ausgeführt werden kann, wird Flugbenzin jedoch hauptsächlich aus Isobutan und n-und Isobutylen mit Hilfe des katalytischen Schwefelsäure-Verfahrens oder aus Isobutan und Äthylen nach dem thermischen Prozeß hergestellt. Isobutan ist das Isoparaffin, das als Ausgangsstoff für die Alkylierung am verbreitetsten ist, da es wegen seiner hohen Flüchtigkeit und seines hohen Dampfdruckes weder als Flugbenzin noch als Autotreibstoff direkt anwendbar ist. Iso pentan und Isohexan sind auf der anderen Seite wertvolle Bestandteile beider Benzinsorten.

Die Schwefelsäurealkylierung bietet einen deutlichen Vorteil gegenüber der kombinierten katalytischen Polymerisation und Hydrierung. Mit einer gegebenen Menge von Isobutan kann eine annähernd gleiche Menge Olefin in der Alkylierung umgesetzt werden, sodaß die Ausbeute an technischem Isooktan mehr als doppelt so groß ist, wie bei den verschiedenen katalytischen Polymerisationsprozessen. Das geht aus Tabelle 6 hervor:

Tabelle 6:

Vergleich der Alkylierung mit der katalytischen Polymerisation+Hydrierung.

Verfahren	Kalte Säure	Heiße Säure od. festes Phosphorsäure	Säurealkylierung
OZ (ASTM-Mot.)	99-100	96-98	92-94
1/1 Einmischung:			
Zugegebenes Isobutan	nichts	nichts	0,42
Produkt unter 150°C OZ 87 in Mischung mit straight-run-Benzin der OZ 72	0,11 / 0,21	0,25 / 0,42	0,73 / 1,02

Es muß jedoch bedacht werden, daß diese Analysen folgende Tatsache nicht berücksichtigen: Die Überführung des Isobutans in Isobutylen und anschließende katalytische Polymerisation läßt sich nur mit einem kleineren Volumen ausführen als bei n-Butylen als Reaktionsteilnehmer, sodaß in letzterem Falle die Ausbeute an Isoparaffinen größer sein würde als bei der Alkylierung.

Tabelle 7 gibt die Laboratoriumsdaten einer typischen Alkylatprobe, die mit Hilfe des katalytischen Schwefelsäure-Verfahrens aus der Butan-Butylen-Fraktion von Krackgasen hergestellt wurde.

Tabelle 7:

Eigenschaften des Gesamt-Alkylats.

Dichte	1,7015
Destillation (ASTM)	
Siedebeginn °C	48,8
10%	83,5
20%	93
50%	105,5
90%	130,5
Siedeende	206
Destillationsausbeute %	99,0
Reid-Dampfdruck atm	0,25
OZ (ASTM-Mot.)	91,5

Eigenschaften der 150°C-Fraktion:

Destillation (ASTM)	
50%	104,2
Reid-Dampfdruck atm	0,25
OZ (ASTM-Mot.)	
ohne Blei	92,0
+0,16 cm³ Blei/l	100,0

Der Schwefelsäurealkylierungs-Prozeß ist das Resultat der vereinten Anstrengungen der Anglo Iranian Oil, Humble Oil, Shell Development, Standard Oil Development und The Texas Co. Es wird angenommen, daß jetzt Anlagen in Betrieb, im Bau oder geplant sind, deren gesamte Kapazität zur Herstellung von ca. 200 Mill.gal (755 000 m³) Gesamt-Alkylat pro Jahr oder ca 175 Mill gal (=660 000 m³) eines Produkts mit einem Siedeende von 150°C genügen würde.

Die thermische Alkylierung wurde zuerst als Verfahren zur Herstellung von Neohexan (2.2- Dimethylbutan) bekannt. Trotzdem schon seit Jahren die Forscher davon wußten, wurden erst kürzlich von der Philipps Petroleum Co. genügende Mengen für Untersuchungen hergestellt. Bei diesem Prozeß wird Äthylen mit Isobutan bei hohen Temperaturen und Drucken zur Reaktion gebracht. Berichten zufolge soll eine technische Anlage bald 13 000 gal/Tag (= 49 m^3/Tag) produzieren können. Man nimmt an, daß soviel Isobutan und Äthylen oder Äthan in den USA laufend produziert wird, um über 1 Bill.gal/Jahr (3,8 Mill.m^3/Jahr) an Neohexan herstellen zu können. Dies setzt natürlich voraus, daß alles verfügbare Isobutan für diesen Zweck verwendet wird.

Abgesehen von dem hohen Antiklopfwert des Neohexans (OZ 95) hat es einen anderen großen Vorteil als Mischkomponente für Flugbenzine: es besitzt die Fähigkeit die Oktanzahl zu steigern und gleichzeitig die gewünschte Flüchtigkeit aufrechtzuerhalten. Obgleich es möglich ist, Treibstoffe mit der OZ 95-100 aus straight-run-Benzin durch Zusatz von 3-4 cm^3/gal (0,8-1 cm^3/l) Bleitetraäthyl, von Isopentan und techn. Isooktan herzustellen, ist es doch recht schwierig, Benzine mit höherer OZ als 100 aus diesen Komponenten zu mischen. Mit Neohexan als Mischkomponente für straight-run-Benzin oder sogar Isopentan ist es jedoch möglich, ein Fertiggrundbenzin mit geeigneter Flüchtigkeit und beträchtlich höheren Klopfwerten zu produzieren.

Die physikalischen Eigenschaften und die Bleiempfindlichkeit von reinem Neohexan im Vergleich mit reinem Isooktan sind in Tabelle 8 wiedergegeben:

Tabelle 8.

	Neohexan	Isooktan
Dichte	1,6539	1,6946
Siedebeginn °C	49,4	99,4
Reid-Dampfdruck atm	0,68	0,16
cm^3 Blei/l zum Erzielen gleicher Oktanzahlen:		
	0,35	0,3
	0,58	0,53
	0,8	0,8
	1,2	1,6
	1,6	2,6

Es fällt auf, daß die Bleiempfindlichkeit von Neohexan größer als die des Isooktans ist. Obgleich Neohexan sogar eine um 5 Punkte geringere Oktanzahl hat als Isooktan, wird schon bei Zugabe von 3 cm^3/gal (0,8 cm^3/l) Bleitetraäthyl eine gleiche Oktanzahl erreicht. Bei Zugabe von mehr als 3 cm^3/gal (0,8 cm^3/l) Bleitetraäthyl ist das reine Neohexan dem reinen Isooktan überlegen; dieser Vorteil wird noch größer werden, wenn man techn. Isooktan in Betracht zieht.

d) Aromaten.

In den USA wurden aromatische Kohlenwasserstoffe nicht in beträchtlichem Ausmaß als hochklopffeste Mischkomponenten für Flugbenzine verwendet, in Europa dagegen sind diese Stoffe ganz allgemein gebräuchlich. Das gute Verhalten beim Anfahren mit reichem Gemisch soll einer der Hauptgründe für diese Popularität sein, obgleich man auch die Flüchtigkeit als wichtigen Grund ansehen muß. Es ist interessant festzustellen, ob diese Beliebtheit der Aromaten in Europa abnehmen wird, wenn man dort mehr Erfahrungen mit den Treibstoffen vom Isooktan-Typ gesammelt hat. Für die USA, wo das normale Fahren mit magerem Gemisch besonders im Flugdienst von größerer Bedeutung ist, haben die Aromaten den Nachteil eines 7 - 9 % niedrigeren Heizwertes im Vergleich mit den Mischkomponenten vom Isoparaffin-Typ. Außerdem kommt als weiterer Nachteil die geringere Bleiempfindlichkeit der Aromaten hinzu.

Die Aromaten (Benzol, Toluol und Xylole) werden in erster Linie bei der Verkokung von Kohle und dem Kracken von Gasöl zur Herstellung von Leuchtgas produziert. Sie können auch aus Raffinerie- und Naturgasen hergestellt werden. Es wird geschätzt, daß über 1 Bill.gal (3,8 Mrd.m^3) an aromatischem Treibstoff mit der OZ 100 jährlich mit Hilfe dieser letzten Methode hergestellt werden können. Eine andere bedeutende Quelle für Aromaten ist die Umwandlung von geradkettigen Paraffinen entweder durch Aromatisierung oder Cyklisierung. Da diese Prozesse aber noch im Versuchsstadium sind, sollen sie hier nicht besprochen werden.

Die Lösungsmittelextraktion von entweder straight-run- oder Krackbenzinen zur Trennung von Fraktionen mit niederem

Klopfwert von solchen mit hohem, stellt ebenfalls ein wirksames Mittel dar zur Vergrößerung der Menge hochklopffester aromatischer Treibstoffe. Der Extrakt ist bekanntlich die klopffestere Fraktion und enthält die Aromaten. Die weniger klopffeste Fraktion ist das Raffinat, das die Paraffine und Naphthene enthält.

Eine der am meisten verwendeten Methoden der Lösungsmittelextraktion ist die mit SO_2 nach dem Edeleanu-Verfahren. Ein Beispiel für diesen Prozeß ist ein Süd-Texas-straight-run-Schwerbenzin mit der Oktanzahl 58, das 34 % eines Produktes mit OZ 91 lieferte, als es bei 60°F (-51°C) extrahiert wurde. Die selektive Fraktionierung des Extraktes ergab 34 % eines Produktes mit OZ 99-100 oder eine Gesamtausbeute von ca 12 %, bezogen auf die ursprüngliche Schwerbenzinmenge. Im Ausgangsmaterial waren 31 % Aromaten enthalten, in dem Produkt mit der OZ 91 84% und in dem mit der OZ 99-100 93%; der Rest bestand aus Paraffinen und Naphthenen.

3. Antiklopfverbindungen.

a) Bleitetraäthyl.

Bleitetraäthyl, in Form von "1-T" Ethyl-Fluid, ist das einzige Antiklopfmittel, das heute in Flugzeugen Verwendung findet; es ist unter den bekannten Antiklopfmitteln das wirkungsvollste. Die zumeist verwendete Zusammensetzung von Flug-Ethyl-Fluid geht aus Tabelle 9 hervor:

Tabelle 9:

Bleitetraäthyl	61,42 %
Äthylendibromid	35,68 %
Kerosin und Verunreinigungen	2,65 %
Farbstoff	0,25 %

Die Anstrengung, Bleitetraäthyl in seiner Eigenschaft als Antiklopfmittel wirksamer zu machen, ist eines der bedeutendsten Ergebnisse der kürzlichen Diskussionen über verschiedene Verfahren, die zur Verarbeitung von Flugbenzin vorgeschlagen wurden und zwar sowohl für Grundbenzin wie auch für hochklopffeste Mischkomponenten. Dies Ziel wurde teilweise in den katalytischen Entschwefelungsverfahren, die kürzlich angekündigt wurden, verwirklicht. Chemische Entschwefelung mit Schwefelsäure oder kaustischer Soda wird seit

langem zur Entfernung korrodierender Bestandteile angewendet und zur Umwandlung von Merkaptanen in Disulfide. Bei den analytischen Prozessen werden Monosulfide, Disulfide und cyklische Schwefelverbindungen versetzt und das H_2S oder möglicherweise als SO_2 entfernt. Wenn der verschlechternden Einflüsse der Schwefelverbindungen auf die Bleiempfindlichkeit hat sich in manchen Fällen fast vollständige Entfernung des Schwefels als vorteilhaft erwiesen. So hatte z.B. eine Probe Naturbenzin bei Zugabe von 2 cm^3/gal (0,53 cm^3/l) Bleitetraäthyl die OZ 76, nach Entschwefelung aber 82,5 mit der gleichen Menge Blei.

b. Anilin.

Anilin ist ein gutes Antiklopfmittel, wenn es auch viel weniger wirksam ist als Bleitetraäthyl. Wegen seiner geringen Löslichkeit können nur wenige Prozent mit Benzin gemischt werden. Vor einigen Jahren fand Anilin in Flugzeugkraftstoffen eine begrenzte Verwendung unter dem Namen "Anilol". Wie schon der Name sagt, besteht dieses Zusatzmittel aus einem Gemisch von Anilin und Äthylalkohol. Es wurde in das Brennstoffsystem durch eine entsprechende Einspritzpumpe eingeführt und diente sowohl als Entbleiungsflüssigkeit wie auch als Klopfverhinderer beim Starten. Tabelle 10 gibt einen Vergleich der Wirksamkeit von Anilol mit der von Anilin und Alkohol.

Tabelle 10:

	Oktanzahl (ASTM-Mot.)		
	ohne Blei	+ 0,27 cm^3/l	+ 0,8 cm^3/l
Straight-run-Benzin	70	79	84
+ 2 % Anilol	76	83	86
+ 2 % Anilin	78	85	88
+ 2 % Äthylalkohol	71	80	85
Mischung von Isooktan und Straight-run-Bz	87	95	100
+ 2 % Anilol	90	97	100
+ 2 % Anilin	91	98	100
+ 2 % Äthylalkohol	88	96	100

c) Wasser.

Wasser ist erfolgreich als Antiklopfmittel verwendet worden, indem man es in die Saugsammelleitung einspritzte. Viel Kopfzerbrechen hat die Möglichkeit gemacht, das Wasser am Auspuff wieder zu gewinnen, um kein Wasser mitführen zu müssen. Da Alkohol dem Wasser beigemischt werden muß, um ein Einfrieren zu verhindern, hat dieses Gemisch sowohl Wert als Antiklopfmittel wie auch als Enteisungsflüssigkeit. Kleine Mengen Wasser sollen auch die Vorzündung verzögern.

B. Sicherheitsbrennstoffe.

Das Interesse an der Möglichkeit sogen. high-flash- oder Sicherheitstreibstoffe zu verwenden und damit die Feuergefahr während des Fluges, der Brennstoffaufnahme oder nach einer Bruchlandung zu verringern, ist neuerdings wieder aufgelebt. Sie sind als solche Brennstoffe definiert worden, die im Motor mit der gleichen Wirksamkeit wie die gewöhnlichen leicht flüchtigen Brennstoffe verbrennen und dabei doch frei von den Unglücksfällen unkontrollierbarer Verbrennungen außerhalb der Maschine sind. Leider hat sich der Ausdruck "Sicherheits"-Treibstoff eingebürgert; bis die Forscher auf Grund weiterer Untersuchungen in der Lage sein werden, zu sagen, wieweit diese Sicherheit in Wirklichkeit geht, sollte dieser Ausdruck mit Vorsicht angewendet werden. Die Ausdrücke "high - flash" oder "schwerflüchtig" sind zutreffendere Bezeichnungen. In diesem Aufsatz soll der Ausdruck high-flash verwendet werden. Obgleich Feuer nach einer Bruchlandung gewöhnlich durch Schmieröl verursacht wird, das sich am Auspuff oder anderen heißen Motorteilen entzündet, entsteht das eigentliche Unglück erst durch das brennende Benzin. Leicht flüchtiges Benzin explodiert, während das weniger flüchtige high-flash-Benzin ruhiger abbrennt und so der Besatzung des Flugzeuges bessere Möglichkeit zum Entkommen gibt. Auch die Feuergefahr von Benzindämpfen, die sich an den Tragflächen des Flugzeugs ansammeln, wo sie durch statische Funken oder anders entzündet werden können, würde durch den Gebrauch dieser Treibstoffe reduziert werden. Andererseits ist aber festgestellt

werden, daß sich ein explosives Gemisch mit geringerer Wahrscheinlichkeit in den Brennstofftanks des Flugzeugs bei Verwendung der gewöhnlichen leicht flüchtigen Treibstoffe bildet.

Da die Feuer der Fliegerbenzine durch einen Funken oder eine offene Flamme, die den Treibstoffdampf entzünden, verursacht werden, ist der Flammpunkt des Treibstoffs ein gutes Mittel zur Feststellung der Leichtigkeit, mit der solche brennbaren Gemische gebildet werden. In Abwesenheit eines Funkens oder einer offenen Flamme ist die Feuergefahr abhängig von der spontanen Entzündungstemperatur des Treibstoffs. Entgegen einer allgemeinen Anschauung sind die Werte für die spontane Entzündungstemperatur der high-flash-Benzine nicht tiefer als die für die leicht flüchtigen Benzine gleicher OZ. Dies zeigt Tabelle 11.

	OZ (ASTM-Motor)	Flammpunkt °C	Siedebeginn °C	spontane Entzündungstemp °C
Paraffinischer Sicherheitstreibstoff ohne Blei	99	43,4	165,5	500-550
+ 0,8 cm³/l Blei	100+0,53 cm³/l [1]	43,4	165,5	530-550
Aromatischer Sicherheitstreibst. ohne Blei	75	43,4	170	423-550
+ 0,8 cm³/l Blei	86	43,4	170	471-550
Reines Isooktan ohne Blei	100	-	99,4	520-550
+0,8 cm³/l Blei	100+0,8 cm³	-	99,4	570-590
Mischung Isooktan+ straight-run-Bi ohne Blei	85	-	-	487-550
+ 0,8 cm³/l Blei	100	-	-	515-550
Dieseltreibstoff (Cetan)	-2)	-	-	238-276
Schmieröl	-	260	288	404-550

1) Oktanzahlen über 100= reines Isooktan + angegebene Menge Bleitetraäth
2) Cetanzahl 100 oder nahe bei 0 der Oktanzahlskala.

Der Gebrauch von relativ schwer flüchtigen Brennstoffen für den speziellen Zweck zur Verminderung der Feuersgefahr wurde zuerst 1926 von Ferrier eingeführt. Diese Treibstoffe wurden in beschränktem Ausmaß auf der Fluglinie London-Paris verwendet. Geringer Klopfwert und Schwierigkeiten im Vergasen waren bedeutende Grenzen in der Anwendung. In die USA wurden die high-flash-Treibstoffe 1929 durch die Standard Oil Development Co eingeführt. Sie wurden Sicherheitstreibstoffe genannt. Sie werden durch Hydrierung hergestellt und haben fast vollständig aromatischen Charakter. Ihr Antiklopfwert ist in der Größenordnung von OZ 90. 1930 wurden Proben dieses Treibstoff-Typs verschiedenen Organisationen zur Untersuchung und Ausführung von Motorversuchen gegeben, aber es resultierte keine bemerkenswerte wirtschaftliche Fortentwicklung.

Obgleich bis jetzt die genauen Eigenschaften eines idealen Sicherheitstreibstoffes nicht endgültig bekannt sind, werden als Siedegrenzen dieser Treibstoffe 300-400°F (150 - 200°C) angesehen; der Siedebeginn ist abhängig von einem minimalen Flammpunkt von 105°F (41,5°C). Obgleich Flammpunkte und Siedebeginn so dicht miteinander verbunden sind, kann letzterer durch Vergrößerung des Siedeintervalls erniedrigt werden, ohne daß der Flammpunkt sich ändert. Tabelle 12 zeigt dies für einen Flammpunkt (geschlossener Tiegel) von 105°F (41,5°C):

Tabelle 12

Beziehung zwischen Flammpunkt und Siedebereich.

Flammpunkt °C	Siedebeginn °C	Siedeende °C
41,5	157	204,2
41,5	154,2	215
41,5	151,5	237
41,5	148,7	290

Sicherheitstreibstoffe können aromatischen oder paraffinischen Charakter haben. Bleitetraäthyl kann zur Verbesserung der OZ ebenso verwendet werden wie bei den gewöhnlichen Fliegerbenzinen.

1. Aromatische Sicherheitstreibstoffe.

Heute bilden die aromatischen Sicherheitstreibstoffe die größte zur Verfügung stehende Quelle für diese Art Brennstoffe, hauptsächlich wegen der Anwendung der bewährten Verfahren wie Lösungsmittelextraktion, katalytisches Kracken und destruktive Hydrierung. Diese Brennstoffe haben einen geringeren Heizwert und kleinere Bleiempfindlichkeit als die paraffinischen Benzine und lassen sich im allgemeinen weniger für die Herstellung von Flugbenzin der Oktanzahl 95-100 verwenden.

Eine Anzahl Extraktionsverfahren werden technisch angewendet, z.B. die Extraktion mit SO_2 und Furfurol. Obgleich ca 10 % des Rohöls in den USA bei der Destillation bei 300-400°F (150-200°C) abgeschnitten werden können, schätzt man, daß weniger als 10 % dieser Fraktion als gangbares aromatisches Material extrahiert werden kann. So können jährlich über 400 Mill.gal (1,5 Mill.m^3) Sicherheitstreibstoff der OZ 85-95 hergestellt werden. Die Bleiempfindlichkeit ist nicht besonders gut, aber mit 4 cm^3/gal (1,1 cm^3/l) kann doch eine OZ von 95-100 erreicht werden. Im katalytischen Kracken hat man jetzt eine Methode für die großtechnische Herstellung teilweise aromatischer Grundbenzine, denen zur Erzielung der verlangten Oktanzahlen von 95-100 klopffeste Mischkomponenten und Bleitetraäthyl zugesetzt werden können. Mit 4 cm^3/gal (1,1 cm^3/l) Bleitetraäthyl ist die OZ 85-86, d.h. ungefähr die obere erreichbare Grenze für katalytisches Krackbenzin ohne Zusatz von Mischkomponenten. In den vorhandenen oder geplanten Krackanlagen können ca 200 Mill.gal/Jahr (750 000 m^3/Jahr) an solchen Sicherheitstreibstoffen hergestellt werden. Es könnten noch größere Quantitäten produziert werden, wenn das Hauptziel des katalytischen Krackens Sicherheitstreibstoffe und nicht ein leicht flüchtiges Benzin wäre. In jedem Fall würden die Kosten mit leichtflüchtigen Flugbenzinen der gleichen OZ vergleichbar sein.

In Tabelle 13 sind Laboratoriumsdaten und Kohlenwasserstoffanalysen einer typischen Probe von nach Houdry hergestelltem Sicherheitstreibstoff gegeben.

Tabelle 13.

Eigenschaften von nach Houdry durch katal. Kracken hergestelltem Sicherheitstreibstoff.

spez. Gew.	1,8453
Destillation (ASTM)	
Siedebeginn °C	165,5
10 %	171,5
20 %	173,0
50 %	178,1
90 %	191,0
Siedeende	201,8
Flammpunkt °C	40,5
Wärmeinhalt WE/kg	
gemessen	173 500
berechnet	172 500
Analyse %	
Aromaten	36
Olefine	4
Naphthene u. Paraffine	60
Oktanzahl (ASTM-Mot.)	
ohne Blei	76,5
+ 0,3 cm³/l	81,5
+ 0,53 "	83,5
+ 0,8 "	84,5
+ 1,6 "	86,5
Oktanzahl (Army)	
ohne Blei	75,0
+ 0,3 cm³/l	81,5
+ 0,53 "	84,0
+ 0,8 "	85,0
+ 1,6 "	89,5

2. Paraffinische Sicherheitstreibstoffe.

Paraffinische Sicherheitstreibstoffe mit Oktanzahlen, die mit denen der gewöhnlichen, leicht flüchtigen straight-run-Benzine vergleichbar sind, lassen sich nicht

durch einfache Destillation aus irgendeinem bekannten Rohöl herstellen. Tabelle 14 gibt die Daten für eine Probe hochsiedenden Schwerbenzins aus einem ausgewählten Rohöl, und zwar sind es ungefähr die besten, die man durch einfache Destillation allein überhaupt erhalten kann.

Eigenschaften von straight-run-Sicherheitstreibstoffen.

Tabelle 14:

Dichte	1,8353
Destillation (ASTM)	
Siedebeginn °C	166,5
10%	171,0
20%	172,0
50%	176,5
90%	190,5
Siedeende	204,2
Destillationsausbeute %	98,0
Verlust %	1,0
Oktanzahl (ASTM.Mot.)	
ohne Blei	68,5
+ 0,3 cm³/l Blei	74,5
+ 0,53 "	79,0
+ 0,8 "	81,0
+ 1,1 "	82,5
+ 1,6 "	85,0

Es ist daher klar, daß paraffinische Treibstoffe der OZ 95-100 bei 4 cm³/gal (1,1 cm³/l) Blei weitgehend durch Synthese gemacht werden müssen. Bei der Fabrikation der leicht flüchtigen verzweigten Paraffine werden 10-15 % des über 300°F (150°C) siedenden Materials durch Alkylierung und die zweistufige Katalytische Polymerisation + Hydrierung hergestellt. In den Anlagen, die jetzt in Betrieb oder im Bau sind, können ca 50 Mill.gal (190 000 m³) Treibstoffemdes Siedebereiches 300-400°F(150-200°C) und der Oktanzahl 80-90 produziert werden. Eine größere Ausbeute an diesen Treibstoffen könnte erhalten werden, wenn das Hauptprodukt über 300°F (150°C) sieden würde; doch bis jetzt sind keine Anzeichen dafür vorhanden, ob das relative Verhältnis von leicht und schwer entzündlichem Treibstoff verändert werden kann.

Es wurden paraffinische Sicherheitstreibstoffe mit der OZ 100 und einer Bleiempfindlichkeit fast gleich der von reinem Isooktan hergestellt. Beispiele hierfür sind hydriertes Triisobutylen und Isododekan (2,5 Dimethyl -3-isobutylhexan). Daten dieser Treibstoffe sind in Tabelle 15 gegeben; zum Vergleich sind auch die von reinem Isooktan angeführt.

Tabelle 15:

	Isododekan	Hydr. Triisobutylen	reines Isooktan
spez. Gew.	1,7599	1,7455	1,6946
Destillation (ASTM)			
Siedebeginn °C	172	176	99,4
Siedeende °C	172	176,5	99,4
Reid-Dampfdruck	0,005	0,035	0,16
OZ (ASTM-Mot.)			
ohne Blei	100	100	100
Gemisch mit 50% Straight-run-Benzin d. OZ 70	-	84,0	84,5
+0,3 cm³/l Blei	-	90,5	91,5
+0,8 " "	-	96,0	97,5

Wie im Fall von Isooktan verbieten die Kosten der Herstellung dieser Kohlenwasserstoffe im chem. reinem Zustand ihre technische Anwendung. Oktanzahlen von 95-96 sind Spitzenwerte für Material im technischen Siedebereich, das im allgemeinen Oktanzahlen zwischen 80 und 90 aufweist. Tabelle 16 gibt Daten für zwei Proben von Sicherheitstreibstoffen, die durch selektive Polymerisation+ Hydrierung, wie es die Universal Oil Products Co (U.O.P.) ausübt, hergestellt wurde.

Tabelle 16.

Eigenschaften von Sicherheitstreibstoffen, hergestellt durch das U.O.P.-Verfahren der selektiven Polymerisation + Hydrierung.

	Probe 1 [1]		Probe 2 [1]	
	Isooktanfraktion	Hochsiedendes Material	Isooktanfraktion	Hochsiedend. Material
Spez.Gew.	1,7150	1,7774	1,7070	1,7463
Destillation (ASTM)				
Siedebeginn °C	98,9	133,8	92,7	121,0
10%	105,5	158,1	103,1	138,1
50%	108,2	198,1	110,0	182,5
90%	111,0	198,1	110,0	182,5
Siedeende	123,1	238	121,0	198,8
Reid-Dampfdr.	0,11	0,035	0,12	0,035
Oktanzahl (ASTM-Mot.)	95	89	97	96

1) Ausgangsmaterial: Probe 1: 1 Teil Isobutylen zu 2 Teilen n-Butylen.
Probe 2: 4 Teile " " 1 Teil "

Folgende Tabelle 17 gibt Daten für eine Probe Alkylat bei 300-400°F (150-200°C) siedend. Hier muß es wieder erwähnt werden, daß die höher siedende Fraktion als ein Nebenprodukt hergestellt wurde und es möglich ist, eine OZ höher als 81 zu erreichen, wenn dieser Treibstoff das Hauptprodukt wäre.

Tabell 17.

Eigenschaften von Alkylierungs-Sicherheitstreibstoff.

spez.Gew.	1,7507		
Destillation (ASTM)		Oktanzahl (ASTM-Mot.)	
Siedebeginn °C	154,2	ohne Blei	81,0
10%	163,8	+0,15 cm³/l Blei	86,0
50%	172,5	+ 0,3 "	89,0
90 %	182,0	+ 0,53 "	92,0
Siedeende %	195,3	+ 0,8 "	94,0
Destillationsausbeute %	98,0	+ 1,1 "	95,5
Flammpunkt °C	59,4		
Erwärmung durch Säurezusatz °C	½,1		
Harzbildung mg/100 cm³			

Die Bleiempfindlichkeit verschiedener Sicherheits-treibstoffe ist in Fig. 2 praktisch wiedergegeben.

Motorprobleme.

Die Einführung von Sicherheitstreibstoffen für die Flugzeugmotoren bringt gewisse Probleme mit sich, die bei den leicht flüchtigen Treibstoffen nicht auftreten. Es ist unwahrscheinlich, daß Treibstoffe mit so geringer Flüchtigkeit zufriedenstellend vergast werden können ohne verbotene Gemischtemperaturen zu verwenden, da eine der hauptsächlichsten und erwünschten Eigenschaften der Sicherheitstreibstoffe die schwere Verdampfbarkeit ist. Einspritzung des flüssigen Treibstoffs in den Cylinder erscheint notwendig, obgleich einige Motorenbauer glauben, daß die Einspritzung in die Saugsammelleitung zufriedenstellend durchgeführt werden kann.

Maschinen mit Einspritzpumpe, die die gewöhnlichen leicht flüchtigen Brennstoffe verwenden, sind versuchsweise auf verschiedene Fluglinien eingesetzt worden, natürlich nicht im regelmäßigen, fahrplanmäßigen Passagierdienst. In den Berichten wird große Zufriedenheit ausgedrückt und als besondere Vorteile verbesserte Elastizität, gleichmäßigere Brennstoffverteilung und die Zulässigkeit magerer Gemische angegeben.

Man hat die Meinung ausgesprochen, daß der augenblicklich nötige Leistungsüberschuß bei Verbrennungskraftmaschinen einer der bedeutendsten Gründe ist, warum Einspritzmaschinen für leicht flüchtige Treibstoffe jetzt nicht auf eine Produktionsbasis gestellt sind. Die gleichen Ingenieure fühlen, daß der Gebrauch der Einspritzmotoren die Feuergefahr des Benzins reduzieren wird. Andere glauben, daß die Entwicklung der Einspritzmotoren Hand in Hand mit der Entwicklung der Sicherheitstreibstoffe geht. Startprobleme sind beim Gebrauch von weniger flüshtigen Treibstoffen schwieriger. Jedoch fühlen die Maschinenbauer, daß, wenn mit der Zeit die Treibstoffeinspritzprobleme gelöst und gangbare Treibstoffe verfügbar werden, die Startprobleme ebenfalls gelöst werden.

Mit Rücksicht auf den Kraftgewinn wurde gefunden, daß Sicherheitstreibstoffe mit OZ 100 denselben Kraftgewinn geben wie reines Isooktan beiAnwendung der Einspritzung in beiden Fällen. In dem Bericht des National Advisory Committee

for Aeronautics ist durch die Tatsache, daß das Siedeende des Treibstoffs nicht höher als 400°F (200°C) liegen darf, eine Grenze gesetzt worden. Im Kommentar zu dieser Festsetzung hat ein Flugtechniker gesagt, daß bei möglicher Änderung des Verbrennungsraumes und Einspritzzeiten es möglich sein kann, Treibstoffe mit einem Siedeende bis zu 500°F (250°C) zu verwenden.

C. Kosten und verfügbare Mengen für Fertig-Flugbenzin mit der OZ 95 - 100.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß die Ölraffinerien der USA heute eine genügend große Kapazität haben, um an leicht flüchtigen Treibstoffen der OZ 95-100 mehr als der Bedarf des Militärs und der Wirtschafts ausmacht zu produzieren, und daß diese Kapazität im Laufe des Jahres 1940 noch vergrößert werden wird. Sicherheitstreibstoff ist in kleineren Mengen verfügbar, aber die Versorgung und die Kapazitäten sind ausreichend für Pionierarbeiten und auch zur Produktion bedeutender Mengen, wenn sie gebraucht werden.

Warum verwenden nun nur der Militärdienst und eine Trans-Ozean-Handelslinie diese hochklopffesten Treibstoffe? Die Antwort ist eine reine Kostenangelegenheit. Das Flugwesen wird von denselben Wirtschaftsregeln regiert, die auch jedes andere Geschäftsunternehmen beherrschen. Die Einnahme muß so sein, daß die Ausrüstung während der nützlichen Lebensdauer bezahlt werden kann und außerdem ein Arbeitsprofit abfällt. Der Ankauf von Benzin muß als eine notwendige Arbeitsausgabe angesehen werden und daher als einer der bedeutendsten Gesichtspunkte bei der Auswahl einer Maschine für den Flugdienst gelten.

Diese Vorteile, die aus dem Gebrauch von hochklopffesten Treibstoffen in gut entworfenen Flugzeugen entspringen, sind in der Literatur beschrieben und sorgfältig behandelt worden. Diese Vorteile finden ihren Ausdruck in vergrößerter Treibstoffwirtschaftlichkeit, in der Fähigkeit größere Mengen an Gewicht zu befördern, größerer Geschwindigkeit, größere zulässige Reiseentfernung oder in einer Kombination dieser Vorteile. Soweit tatsächliche Ersparnisse in Dollars und Cents betrachtet werden, beläuft sich nach Rechnung eines Technikers die Ersparnis auf über 1 Mill. Dollar bei der 5-jährigen Lebensdauer eines DC-3-Transport-Flugzeugs beim Gebrauch eines Treibstoffs der OZ 100 (Army) anstelle eines Brennstoffs der OZ 87 (ASTM-Mot.), wenn man

voraussetzt, daß die Maschine in jedem Fall für bestes Verhalten eingerichtet ist. Schätzungen anderer Flugtreibstofftechniker schwanken zwischen 0,25 und 4,4 Cents/gal (0,16[1]) u. 2,9 Pfg/l) für die Steigerung im Gesamt-Kraftgewinn pro Oktanzahlsteigerung. Die Kalkulationen eines Fluglinienunternehmers, die auf einen 20%igen Gewichtsfaktor gegründet sind, zeigen einen besten Wert von 0,35 Cents/pro Oktanzahlsteigerung (=0,88 Pf) über OZ 87. Da dieser Faktor im letzten Jahr noch gestiegen ist, scheint ein Faktor von 0,5 Cent (1,25 Pf) /Oktanzahl annähernd korrekt zu sein.

Die oben angeführten Zahlen basieren auf Kalkulationen und nicht auf Daten des praktischen Flugdienstes. Jedoch kann eine Fluglinie Informationen in erster Annäherung erhalten, indem sie klopffestere Maschinen in einen DC-3 einbaut, der zwischen zwei festen Punkten verkehrt. Nachdem die Versuche verschiedene Haupt-reparatur-Perioden lang ausgeführt worden sind, kann ein direkter Vergleich mit den Arbeitsdaten eines weniger klopffesten Flugzeugs, das dieselbe Strecke fliegt, gemacht werden. Manche Ölgesellschaft wird die Gelegenheit begrüßen die 100 000 gal (378 000 l) des Treibstoffs mit OZ 95 zu liefern, die zur Ausführung der beiden 600-stündigen Reparatur-Perioden nötig sind.

Ob die Fluglinien darauf warten müssen, daß die europäischen und asiatischen Kriege beendet sind, bevor Treibstoffe der OZ 95-100 zu Preisen verfügbar werden, die viel tiefer sind als die augenblicklichen, ist eine Frage, die nur die kommende Entwicklung beantworten kann. Viele glauben, daß mit der Zeit der DC-4-Flugzeugtyp oder ähnliche große neue Transportflugzeuge zur Ablieferung fertig werden und ob Krieg oder nicht, genügend Alkylierungs- und kombinierte Polymerisierungs-Hydrieranlagen in Betrieb sein werden, um die Fluglinien mit der nötigen Menge hochklopffester Treibstoffe zu wirtschaftlichem Preise zu beliefern. Es ist möglich, daß, wenn die Kriege vorbei und die Anlagen mehr oder weniger amortisiert sind, der Preis, den die Fluglinien zahlen müssen, weitgehend von dem Wert solcher Brennstoffe wie "premium"Benzin der OZ 95-100 für Personenwagen oder wie Mischkomponenten für gewöhnliches Motorbenzin, abhängig sein wird. Daß Personenwagen für den Gebrauch solcher Treibstoffe gebaut werden können, ist in früheren Veröffentlichungen auseinandergesetzt worden. Ohne eine Einbuße im Verhalten würde es für mög-

1) 1 cent=2,5 Pfg.

lich befunden, die Strecke /l um 40-50% zu vergrößern mit einem Wagen, der für einen Treibstoff der OZ 95-100 gebaut war, im Vergleich zu einem, der für 68-70-OZ-Treibstoff hergestellt war. Daß aber auch Personenwagen für den Gebrauch dieser Treibstoffe wirklich gebaut werden, wurde vor einiger Zeit von C.F.Kettering in einem Bericht bestätigt, worin es hieß, daß, obgleich die Entwicklung noch im Versuchsstadium sei, und noch manche Probleme zu lösen seien, der zukünftige Automotor kleiner sein würde, höheres Kompressionsverhältnis, größere Kraftgewinne haben und Treibstoffe mit größerer Klopffestigkeit verlangen würde.

Die Kosten der hochklopffesten Treibstoffe werden auch in Zukunft von den von den Fluglinien verlangten Sorten abhängen und der möglichen Aufstellung gleichmäßiger Flüchtigkeits-und Klopfbedingungen durch die Fluglinien und den Militärdienst. Der Flugdienstunternehmer sollte sich vergegenwärtigen, daß eine Steigerung des Volumens einer der größten Faktoren in der Kostenverbilligung ist und daß die Kosten umso schneller reduziert werden können, je mehr hochklopffeste Treibstoffe gebraucht werden. Ein anderer Punkt, der berücksichtigt werden muß, ist, daß die Strenge der Spezifikationen, die Flüchtigkeit betreffend, die Wirkung hat, die Quellen für den Raffinerie-Unternehmer zu begrenzen und damit die Kosten weiter zu erhöhen. In dieser Beziehung machte J.H. Doolittle vor einigen Jahren die bedeutende Bemerkung, daß, wenn alles Flugbenzin von der OZ 100 wäre, der Unterschied im Preis zwischen OZ 100 (Army) und OZ 87 (ASTM-Mot.) von den heutigen 8-9 cents/gal (5,3-6 Pfg/l) auf ca 5 cents (3,3 Pfg/l) verringert werden könnte. Es würde interessant sein, durch ähnliche Überlegungen festzustellen, welcher Preis gefordert werden müßte, wenn alle Fluglinien zum Treibstoff der OZ 95 (ASTM-Mot.) übergingen.

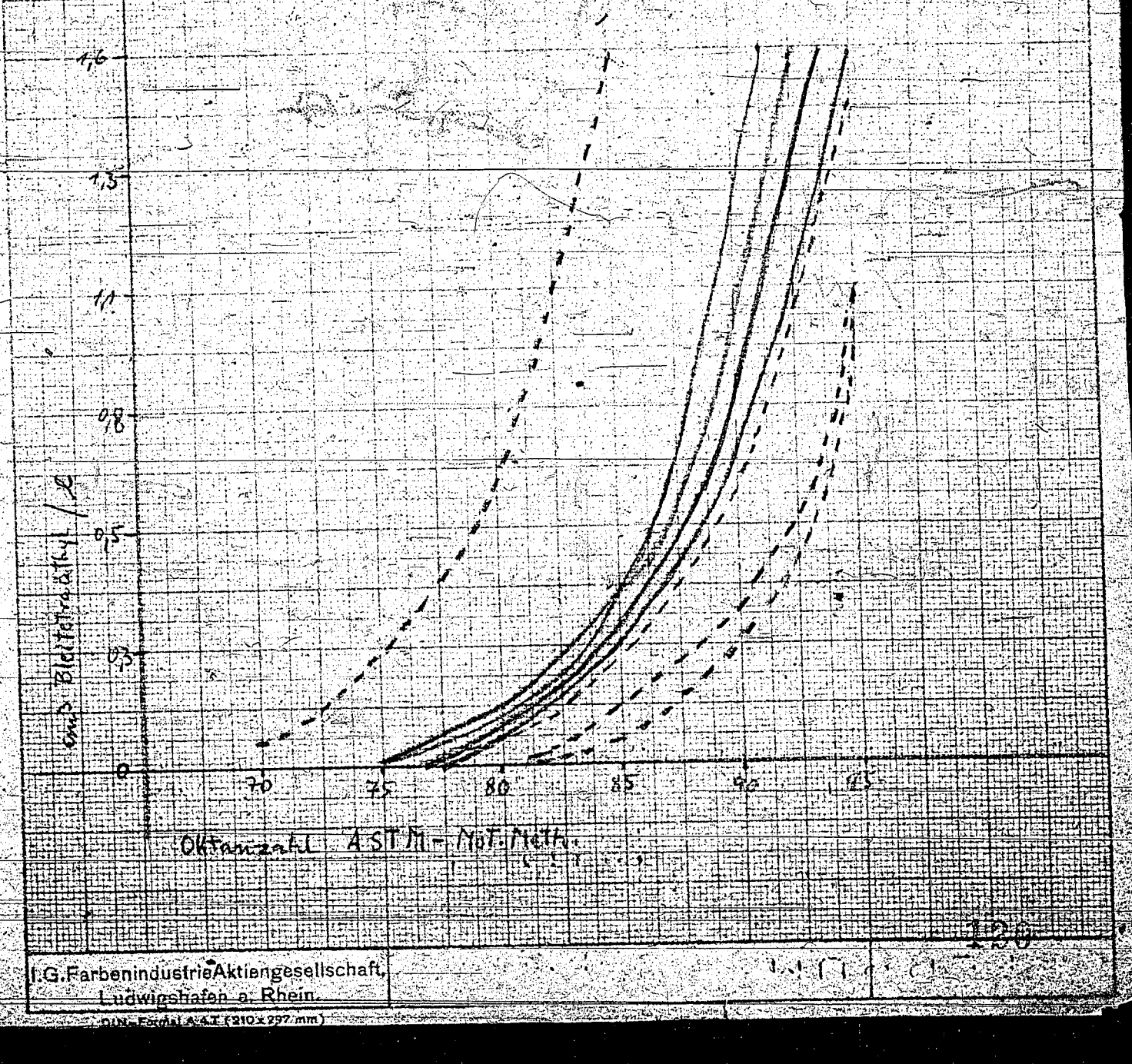
Obgleich die Menge von 145 000 to(55 Mill.gal) Treibstoff, die von den fahrplanmäßigen Fluglinien 1939 verbraucht wurden, geringer war als 0,3 % der 23 Bill.gal (70 Mill.t) des in den USA verbrauchten Autobenzins, vergrößern die Fluglinien ihren Verbrauch doch langsam aber sicher. Die wachsende Bedeutung des Flugwesens als ein Transportmittel ist deutlich, aber sogar wenn die Anzahl der Passagiermeilen oder Post-und Frachtmeilen, die in den USA jedes Jahr geflogen werden,

auf das Vielfache anwachsen, wird zweifellos die Ölindustrie jedes Problem lösen können und wird in Bezug auf wirtschaftliche Herstellung von Treibstoffen mit immer höherer Oktanzahl sowohl für die laufend gebrauchten hochflüchtigen wie auch für die sogen. Sicherheitstreibstoffe jeder Nachfrage gerecht werden.

Fig. I u. II.

Bleiempfindlichkeit leicht flüchtiger Flugbenzine.

Straight run - Benzin
Houdry gekracht
Houdry reformiert
hydriertes Straight run
hydriertes Krackbenzin
Benzin 0295
Alkylat



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 T (210 × 297 mm)

Hochdruckversuche
Hl/Lu 558

(3)

31. 1. 1941. Pf.

Verteiler: Dir. Bo. Pla.

Das Militär erläßt Spezifikationen für Flugbenzin.

Übersetzung aus Nat. Petrol. News v. 30.10.40.

Neu bearbeitete Kriegsmarine-Flugbenzin-Spezifikationen, die 4 Treibstoff-Sorten umfassen, nämlich solche mit O.Z. 100, 91, 73 und 65 sind jetzt veröffentlicht worden. Die neuen Spezifikationen AN-VV-F-781, 776, 761 und 756 setzen die Militär-Spezifikationen AN-9531, AN-9530, AN-9527 und AN-9526 außer Gebrauch, die nicht allgemein zugänglich waren.

Die O.Z. wird durch die Klopfwertsbestimmung Nr. AN-VV-F-746 festgelegt, die als die Methode der Fliegerbenzindivision (Aviation Fuels Division) oder kurz AFD-Methode bekannt und deren Anwendung nicht auf die Kriegsmarine beschränkt ist. Die Oktanzahlen, die mit dieser Methode bestimmt werden, sollen in der Regel ein wenig über denen liegen, die mit Hilfe der A.S.T.M.-Motor-Methode ermittelt werden. Die AFD-Methode hat etwas strengere Bedingungen in Bezug auf den Prüfmotor als die Motor- und Research-Methode von 1939.

Die Säurewärme wurde als eine Spezifikation für Treibstoffe der O.Z. 100, 91 und 73 fortgelassen, dagegen für O.Z. 65 bei - 6,7°C 20° F festgehalten. Dadurch bleibt das Gebiet für katalytisch gekrackte Benzine offen.

Inhibitoren wurden als Stoffe definiert, die die Harzbildung und das Ausfallen von Bleiverbindungen in Benzine mit der O.Z. 100, 91 und 73 verhindern. Nur fünf sind besonders bezeichnet. Es sind: U.O.P. Nr. 4, Du Pont B.A.P., Du Pont Nr. 14, Trikresol und Naphthol. Die Konzentration dieser Inhibitoren soll nicht 1 lb/5000 gal

(34 g/t) Treibstoff übersteigen.

Die gegebenen Bleispezifikationen.

Bleitetraäthyl soll in Form von 1,5 - T Mix Ethyl Aviation Fluid in Konzentrationen nicht über 3 cm3/gal (0,8 cm3/l) Brennstoff (O.Z. 100), bezw. 4 cm3/gal (1 cm3/l) Brennstoff (O.Z. 91), bezw. 1 cm3/gal (0,27 cm3/l) Brennstoff (O.Z. 73) angewendet werden. Für Treibstoff O.Z. 65 ist [illegible]s besonders angegeben.

Änderungen in den Siedebereichen sind in folgender Tabelle gegeben:

Brennstoff O.Z.	Destillierter Treibstoff Minimum, %		
	10	50	90
100	75° C	100° C	135° C
91	75° C	100° C	135° C
73	75° C	105° C	150° C
65	75° C	105° C	150° C

Die Summe der einzelnen Temperaturen der 10 % und 50 % Punkte soll nicht weniger sein als 307° F (152,7°C). Der Rückstand soll nicht 1,5 % (für 65-O.Z.-Treibstoff ist es gleichgültig) übersteigen.

Die Verbrennungswärme (unterer Wert) soll nicht weniger sein als 18 700 BTU/lb (10 400 WE/kg) für Treibstoffe der O.Z. 100, 91 und 65 und 18 300 (10 200 WE/kg) für O.Z. 73.

Andere Anforderungen, die gleich sind für alle 4 Sorten, sind:

Der Gefrierpunkt soll nicht höher sein als - 76° F (- 60°C).

Korrosion und Rückstand (Kupferblech) : 100 cm^3 Treibstoff zur Trockne verdampft, soll keine graue oder schwarze Färbung auf der Innenseite des Bleches hervorrufen und der Rückstand soll nicht mehr als 5 mg betragen.

Der Schwefelgehalt soll nicht über 0,05 Gew.% hinausgehen.

Reid - Dampfdruck bei 100°F (37,8°C) darf nicht 7 p/sq. inch (0,5 atm) überschreiten. Das spezifische Gewicht ist nicht begrenzt soll aber bestimmt werden.

Die Farbe der Treibstoffe von O.Z. 100 und 91: blau und von einer Abstufung, daß eine 25 mm dicke Schicht nicht heller ist als die blauen Gläser der Serie 1180 des Lovibond Tintometers, die eine gesamte blaue Intensität von 1,2 haben. Die Farbe des Treibstoffes der O.Z. 73 : blau und von einer Intensität gleich der, die man bei Zusatz von 1,0 cm^3/gal (0,27 cm^3/l) Tetraäthylblei (5 - T - Mix Ethyl Aviation Fluid) erhält. Die Farbe des Treibstoffes der O.Z. 65 : nicht dunkler als 25 Saybolt.

Verhalten gegen Wasser. Der Treibstoff soll vollkommen unmischbar mit Wasser sein.

Harz: Der beschleunigte Harzgehalt soll nicht 6,0 mg/100 cm^3 Treibstoff übersteigen und der Niederschlag soll nicht über 5 mg hinausgehen. (Für Brennstoff O.Z. 65 keine Spezifikation). Der Harztest, wie er in der Spezifikation gegeben ist, ist streng. Es ist ein Bombentest, wobei eine Probe von 8 Unzen (226 g) in eine Glasflasche mit Streifen von S.A.E. 1020 - Stahl als Katalysator gebracht wird, der eine wirksame Oberfläche von 35 sq. inch (226 cm^2) hat. Die Bombe wird mit Sauerstoff gefüllt unter einem Druck von 95 - 100 p/sq. inch (6,6 - 7 atm) und in ein

Wasserbad während 5 Stunden 208 - 212°F (98 - 100°C) eingetauscht. Der oxydierte Treibstoff wird filtriert und das Filtrat auf dem Kupferblech eingedampft.

Das Verhalten gegen Wasser wird bestimmt, indem 80 cm³ des Treibstoffes mit 20 cm³ Wasser bei Zimmertemperatur geschüttelt werden. Nach fünf Minuten langem Absitzen müssen die Treibstoff- und Wasserschichten scharf bestimmt werden und keine von beiden darf ihr Volumen um mehr als 2 cm³ geändert haben.

Der Destillations-Test wird in Übereinstimmung mit der Methode, die in der Spezifikation VV-L-791 gegeben ist, ausgeführt, ausgenommen für die wirkliche Destillationsprozedur. Die Wärme wird so angewendet und reguliert, daß der erste Tropfen des Kondensats aus dem Kühler nach nicht weniger als 5 Min. und nicht mehr als 10 Min. austritt. Wenn der erste Tropfen fällt, wird das Auffanggefäß so gestellt, daß das Ende des Kühlers die Seitenwand des Gefäßes berührt. Die Hitze wird dann so reguliert, daß die Destillation gleichmäßig mit nicht weniger als 4 und nicht mehr als 5 cm³/Min. vor sich geht. Wenn der Thermometerstand an den angezeichneten Werten liegt, wird das Destillationsvolumen abgelesen.

Die Verbrennungswärme wird in einem Sauerstoffbomben-Kalorimeter bestimmt, wobei der Treibstoff in einer Gelatine-Kapsel mit trockner Baumwollfaser enthalten ist. Der Sauerstoff wird bei 30 atm Druck verwendet.

gez. Henkels

(4)

Hochdruckversuche
Lu 558

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

10.April 1942 No/Eb

Besprechung der Kohlenwasserstoffkommission

in Lu am 16.-18.3.1942.

Dehydrierung von Butan.

1.) Dehydrierung von Isobutan: Ergebnisse in den technischen Anlagen Leuna, Scholven und Pölitz.

Dr. Weidmann (Leuna):

Als Material für die Rohrbündelöfen wurde in Leuna Sichromal 8, in Scholven und Pölitz FF 30 (28 %iger Chromstahl von Krupp) verwendet. In Scholven traten Materialschwierigkeiten durch Rohrreißer, Schweißbrüche etc. auf. Die Schleusen erwiesen sich im allgemeinen als betriebsicher. Jedoch traten manchmal rein mechanische Störungen auf (Verschmutzen der Zahnräder, Übertreten des Kontaktes in die Produktseite etc). Die Regeneration machte keine Schwierigkeiten. Die Betriebszeiten der Öfen bis zum Auftreten einer Störung betrugen bis jetzt 60 Tage. Betriebszeiten von etwa 100 Tagen sollen angestrebt werden. Bei einer Gasbelastung von 1000 cbm/cbm Std. wurde ein Umsatz von 18-20 % und eine Ausbeute von ca 85 % erhalten. Die Verweilzeit des Kontaktes betrug 2 bis 3 Stunden, die mechanische Lebensdauer 500-600 Stunden, wobei alle Pillen unter 2 mm als unbrauchbar abgesiebt wurden. Die Koksmenge auf dem Kontakt betrug etwa 6 %, wovon etwa 2/3 herausgebrannt wurden. Auf umgesetztes Butan bezogen ergibt sich eine Koksabscheidung von 2,5 %. Nach Angabe von Dr. Herold stimmen diese Ergebnisse mit denen der halbtechnischen Versuche gut überein. Der Kontakt wird in Form von 6mm-Kugeln benutzt. In letzter Zeit konnte die Leistung der Kugelmaschinen, die früher schlecht war, bedeutend erhöht werden, so daß jetzt 1 Kugelmaschine den Bedarf eines Ofens ausreichend deckt. Unbefriedigend war bisher die Trennung von n- und iso-Butan. Das Eingangsgas bestand nur zu etwa 85-88% aus iso-Butan, der Rest war n-Butan. Das ist insofern ungünstig als der betriebsmäßig benutzte Kontakt (Tonerde Ginzini + 5 % Cr_2O_3) für die Dehydrierung von n-Butan schlechte Ausbeuten liefert. Jedoch tritt durch das n-Butan keine Änderung in den Fahrbedingungen der Polymerisationsstufe und keine Verschlechterung der Qualität des erzeugten technischen Isooktans ein. (OZ des T 52-Produktes nach Angabe von Dr. Herold 97-98). Erst bei einem Verhältnis von 60 iso : 40 n-Butan müssen nach Ansicht der Leunaer Sachbearbeiter zur völligen Polymerisation des n-Butylens höhere Temperaturen angewendet werden, was sich ungünstig auf die Lebensdauer der betriebsmäßig benutzten Polymerisations Kontaktes und auf die Qualität des erzeugten technischen Isooktans auswirkt.

2.) Dehydrierung von n-Butan.

Halbtechnische Versuche im Schleusenofen und Laborversuche mit festangeordnetem Kontakt.

Dr. Nowotny (Leuna):

Als Kontakt für die halbtechnischen Versuche wurde ein $K_2Cr_2O_7$-a.- Tonerde-Kontakt in Kugelform verwendet: Aktive Tonerde (nicht pertisiert) + 10% Cr_2O_3 (als CrO_3 hinzugegeben) + 2 % K_2O, anschließend

Peptisierung und Verformung. Vor etwa ½ Jahr durchgeführte Versuche in einem 13 Ltr. Schleusenofen mit Außenbeheizung von 5 m Länge, 60mm Durchmesser ergaben bei einer Gasbelastung von 1000Ltr/Ltr.Std. nur eine Ausbeute an n-Butylen von 70-75 %, während bei Versuchen in 100 ccm Öfen mit dem gleichen Kontakt Ausbeuten an n-Butylen von mehr als 88 % erhalten wurden. Der Grund für diesen großen Unterschied ist in der starken Temperaturempfindlichkeit des n-Butans zu suchen. Wegen des erheblich größeren Querschnitts ist in dem 13 Ltr. Ofen das Verhältnis von Heizfläche zu Reaktionsvolumen viel ungünstiger als in dem 100 ccm Ofen. Infolgedessen fällt bei gleicher negativer Wärmetönung der Reaktion die Temperatur in dem 13-Ltr. Ofen von außen nach innen viel stärker ab als in den 100 ccm Öfen. Hinzu kommt, daß bei den Versuchen im 13 Ltr.-Ofen infolge schlechter Heizwicklungen auch Überhitzungen längs des Ofens vorhanden waren. Nach Beseitigung dieser Überhitzungen und Zurücknahme der Belastung auf 500 Ltr/Ltr.Std. wurden Ausbeuten von 80-82 % erhalten. Die neuesten Ergebnisse der halbtechnischen Versuche sind:

Temperatur 560°, nach 50 Std. 580°C (?)
Gasbelastung 900 Ltr/Ltr.Std.
Umsatz 27 %
Ausbeuten an n-Butylen 83-85 %
Kontaktaufenthaltszeit: 4 Std.
Koksabscheidung: 3-4% auf umgesetztes n-Butan
Kontaktabrieb: 0,3% pro Schleusung
Kontaktlebensdauer (mechanisch) 500 Std.
(chemisch) 100 "
Regeneration des Kontaktes auf Schwarzkern

Der gleiche Kontakt ergab (nach Zerkleinerung) in einem 100 ccm Ofen unter den gleichen Versuchsbedingungen 29 % Umsatz und 88 % Ausbeute an n-Butylen.

Ein aktiverer Kontakt als der halbtechnisch verwendete wurde erhalten, wenn die Peptisierung bereits vor der Zugabe der Chromsäure und des Kaliumoxyds vorgenommen wurde. Versuche im kleinen Laborofen: Umsätze von 30-33% bei einer Temperatur von 520°C die ersten 500 Std. bzw. 540°C weitere 500 Stunden, bzw. 560° weitere 500 Stunden.

Für den technischen Betrieb werden von Dr. Nowotny folgende verbindlichen Zahlen genannt:

Gasbelastung 500 Ltr/Ltr.Std.
Umsatz 25-28%
Ausbeute an Butylen 80%
Kat.Verweilzeit 4 Std.
" Lebensdauer 300 Std.
kg Produkt/kg Kat. 160-170

Die Trennung des n-Butylens in α- und β-Butylen durch Destillation ergab ein von der Reaktionstemperatur innerhalb des Temperaturbereiches von 520 bis 560°C unabhängiges Verhältnis von 42 % α-Butylen: 58 % β-Butylen.

Laborversuche in Oppau, Dr. Konrad:

Die Versuche wurden in kleinen Laboröfen mit festangeordnetem Kontakt durchgeführt und dienten zur Aktivitätsprüfung von Kontakten. Etwa 1/3 der Wärme wurde durch die Vorheizung und 2/3 durch die Ofenwand in den Reaktionsraum hineingebracht. Die Ofeneingangstemperatur betrug zu Beginn des Versuches 535°C und wurde im Laufe von 20 Stunden (?) langsam auf 580°C gesteigert. Der Temperaturabfall betrug im Ofen 25-30°C. Der Kontakt wurde nach jedem Versuch C-frei regeneriert.

Es wurden bei einer Gasbelastung von 1000Ltr/Ltr.Std. folgende Ergebnisse in 5 Std.-Cyklen erhalten:

Kontakt	Festigkeit in kg	% C_4H_8	Umsatz zu Butylen[1]	Koks/ % auf erzeugtes Butylen
5063 (Leuna)	29	14,1	17,5	1,5
5330/518 (Leuna)	25	17,3	22,5	1,8
K 445 Op- (in Frankoniamaschine hergestellt)	21	18,5	25	1,9
T 9 (gepreßt)	30	18,7	25	1,3
Zum Vergleich von Leuna angegeben für K 3675 (bester Kontakt von Leuna)	20	20,5-22	28,5	1,0

Versuche im 1 Ltr. Ofen mit Gasumwälzung.

Dr. Donath (Hochdruckversuche).

Die Versuche wurden im Ltr. Ofen mit eingebautem Kreiselgebläse durchgeführt. Die negative Reaktionswärme wurde durch Heißumwälzung der etwa 20-40 fachen der frisch durchgesetzten Gasmenge im Kontaktraum aufgebracht. Die Regeneration des Kontaktes erfolgte im gleichen Ofen, wobei die positive Reaktionswärme ebenso durch Umwälzung des etwa 20-40 fachen des frisch durchgesetzten Regenerationsgases abgeführt wurde. Im Vergleich zu Versuchen ohne Gasumwälzung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Arbeitsweise	mit Gasumwälzung	ohne Gasumwälzung
Temperatur	530	535
Durchsatz Ltr/Ltr.Std	250	500
% Umsatz	35	35
% Selektivität	94	94

1) = Volumenvermehrung x % Butylengehalt.

Bei halbem Durchsatz wurden also mit Gasumwälzung der gleiche Umsatz und die gleiche Selektivität wie ohne Gasumwälzung erreicht.
Dr. Donath weist darauf hin, daß ein derartiges Verfahren mit den heutigen technischen Mitteln technisch durchführbar ist. Außer den Kontakträumen benötigt man lediglich Rohrbündelvorheizer und Umwälzgebläse, wie sie z.B. für die Heizgasumwälzung in Spitzenvorheizern verwendet werden. Eine Verunreinigung von Vorheizer und Gebläse ist nicht zu befürchten, da die Sauerstoffzugabe unmittelbar vor dem Kontakt erfolgen und die Regeneration beendet werden kann, wenn der Sauerstoff am Ende des Kontaktbettes durchzubrechen beginnt (Schwarzkernregeneration).

Dr. Konrad (Oppau) berichtet kurz über Dehydrierungsversuche von Butan, bei denen die Wärme durch Vorheizung und Zwischenaufheizung aufgebracht wurde (Stufenverfahren). Erfolgt die Zwischenaufheizung hinreichend rasch, so tritt keine Verschlechterung der Selektivität ein. n-Butan verträgt 580° ohne Krackung, ebenso ist Butylen bei genügend großer Geschwindigkeit bei dieser Temperatur beständig. Der Umsatz beträgt 10% pro Stufe. Die Regenerationszeit kann durch Parallelschaltung verringert werden. Dr. Donath weist darauf hin, daß ein ähnlicher Weg zur Aufbringung der wegen der negativen Wärmetönung erforderlichen Wärme bei der Benzindehydrierung beschritten wurde (DHD-Verfahren).

Olefinkonzentrierung durch eine $AgNO_3$-Wäsche.

Halbtechnische Versuche in Leuna (Dr. Pohl):
Die Trennung des n-Butylens von n-Butan wird in Leuna halbtechnisch in flüssiger Phase durch Absorption des n-Butylens in einer praktisch gesättigten $AgNO_3$-Lösung durchgeführt. Die Entladung der $AgNO_3$-Lösung erfolgt durch Isobutan. Bei einer Temperatur von 0°C und einer Verweilzeit von 5 Sek. werden aus einem Gemisch von 80 % n-Butan und 20 % n-Butylen 3,5 gr Butylen pro 100 ccm $AgNO_3$-Lösung aufgenommen. Die halbtechnische Apparatur besteht aus 5 Rührbehältern von je 1 Ltr. Inhalt und 5 Abscheidern von je 5 Ltr. Inhalt für die Absorption und aus den entsprechenden Gefäßen für die Extraktion. Der Durchsatz pro Ltr. Rührbehälter beträgt 500 Ltr. $AgNO_3$ + 100 Ltr. n-Butan + n-Butylen. Die Anordnung ist aus der folgenden Skizze ersichtlich.

Durch die Dazwischenschaltung der $AgNO_3$-Wäsche wird die Qualität des Alkyloktans um zwei OZ verbessert.

Einer Verwendung der Wäsche im großtechnischen Betrieb stehen vor allem die hohen Kosten der $AgNO_3$-Lösung im Wege.

Nach Angabe von Dr. Kaufmann betragen für die Leuna-Anlage die Kosten einer Destillationsanlage für die Trennung von n-Buten und n-Butylen 2 Mill. RM. Durch Einführung einer $AgNO_3$-Wäsche würden sich die Kosten auf etwa 700 000 RM verringern. In den Anlagekosten ergäbe sich damit kein finanzielles Plus durch die Einführung der Wäsche. Die Betriebskosten sind jedoch bei der Destillation erheblich höher als bei der Extraktion.

gez. Nonnenmacher

Hochdruckversuche
Dr. Scheiner/Lu 498

13/20. Februar 1942/Sw

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Besprechung

über

DHD-, Vorhydrier- und Butandehydrierkontakt
am 13. Februar 1942 in Lu.

(5)

Anwesend:

von Leuna	Dr. Hanisch
	Dr. Kratz
	Dr. Hill
	Dr. Deiters
von Lu.	Dr. Simon
	Dr. Anthes
	Dr. v. Füner
	Dipl.-Ing. Müller
	Dr. Scheiner

DHD:

Die das DHD betreffenden Fragen werden in einem Besprechungs - bericht von Dr. v.Füner behandelt.

Butandehydrierkontakt:

An Hand eines Produktionschemas d s Herr Dr. Hill aufzeichnete (siehe Anlage), wurden Anzahl, Größe und Art der einzelnen Apparaturen wie sie in Leuna zur Herstellung des Butandehydrierkontaktes verwendet werden durchgesprochen. Unsere Apparatebestellungen für Op. 802 werden dementsprechend auf den derzeitig neuesten Stand (Anlage 2) ergänzt. Wie Dr. Hanisch auf Grund einer Angabe von Dr. Langheinrich mitteilte, wird der Bedarf an Butandehydrierkontakt in Zukunft voraussichtlich höher sein als bisher angenommen wurde. Durch inzwischen in Leuna ausprobierte verfahrenstechnische Verbesserungen ist aber die Produktionskapazität von Leuna von 60 motos auf derzeit 75 motos gestiegen und ebenso wird auch Op. 802 unter Ausnutzung dieser Verbesserungen anstatt der vorgesehenen 30 motos etwa 40 - 50 motos Butandehydrierkontakt herstellen können.

1946

130

Diese beiden Produktionen können den erhöhten Bedarf decken
Der von uns für die Aufnahme der Butandehydrierkontaktherstellung genannte Termin vom Juli 1943 erscheint jedoch vom Bedarfspunkt aus als zu spät. Es soll deshalb die Möglichkeit einer Vorverlegung dieses Termins von Herrn Dipl.-Ing. Müller noch einmal eingehend geprüft und das Ergebnis dieser Prüfung in etwa 8 - 10 Tagen über Leuna Herrn Dr. Langheinrich mitgeteilt werden.

Wir hatten seiner Zeit eine 500 kg- Probe (Walzentrocknergut) unserer Tonerde nach Leuna geschickt um sie dort auf ihre Eignung zur Herstellung von Butandehydrierkontakt prüfen zu lassen. Wie die Herren uns nun mitteilten ist sie weniger gut brauchbar wie die Tonerde von Leuna oder die von Dr. Drechsler. Mit Kontakt aus Leuna- oder Drechsler - Tonerde wurde bei der Butandehydrierung ein Umsatz von 35 - 40 % mit dem Kontakt aus unserer Tonerde ein solcher von etwa 25 - 28 % erzielt. Auch die Festigkeit der aus unserer Tonerde hergestellten Kontaktkugeln ist ungenügend. Für den Butandehydrierkontakt wird also in Op. 802 Drachsler- Tonerde verwendet werden, wie das bisher ja auch vorgesehen war.

Vorhydrierkontakt :

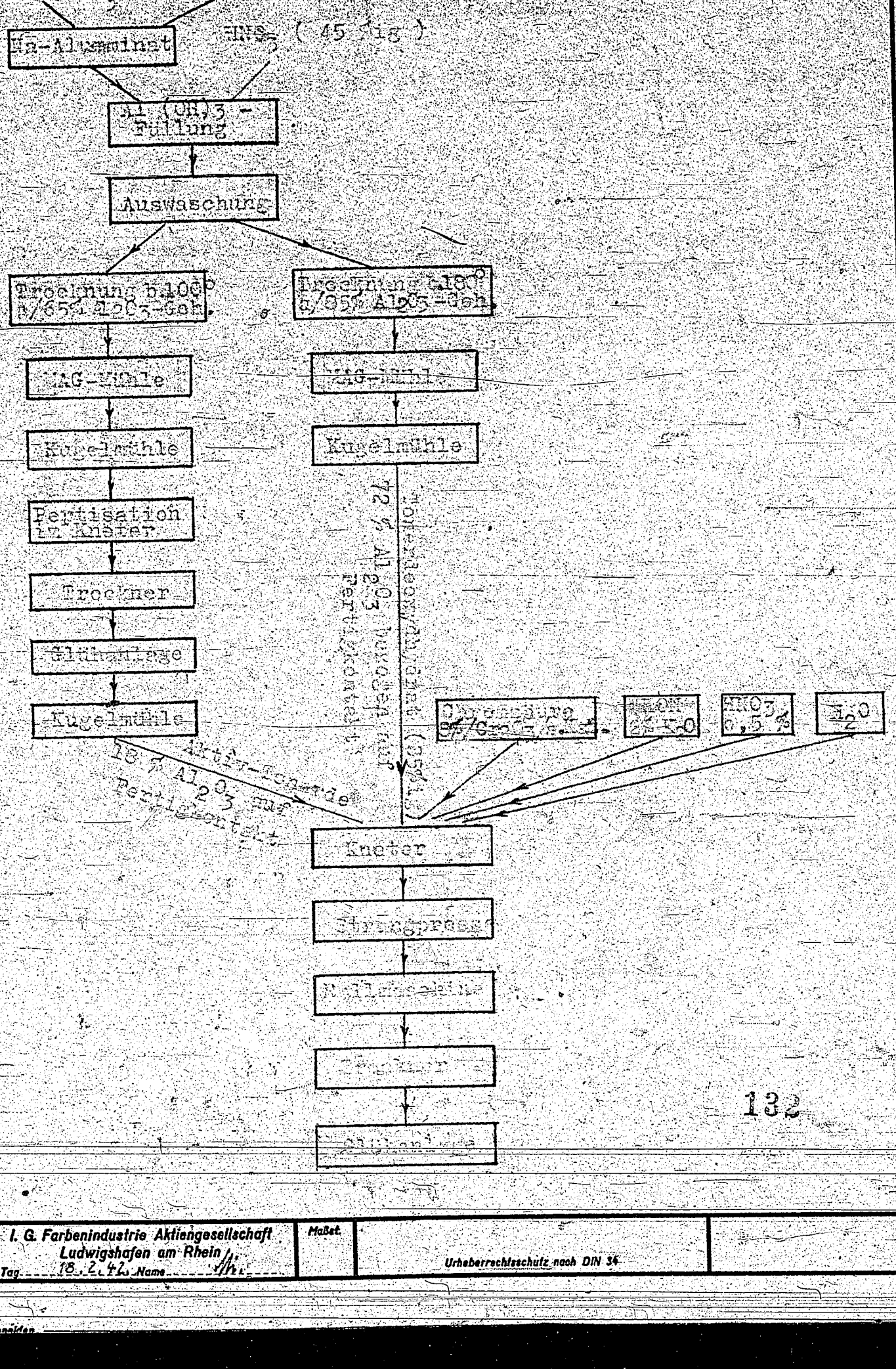
Auf die Frage wieweit die für den inzwischen aufgegebenen Vorhydrierkontakt 6719 bezw. 6719 Al 10 von Leuna aufgestellten Apparaturen zur Herstellung des Kontaktes 7846 W 250 verwendet werden können, sagten wir den Herren, dass praktisch die ganze Apparatur mit geringen Änderungen benützt werden kann. An zusätzlichen Apparaten müssen eventuell Schwefelungsöfen und eine Tränkanlage aufgestellt werden. Gleichzeitig wurde den Herren aber gesagt, dass der Bedarf an Vorhydrierkontakt der nach dem heutigen Stand auf ca 30 motos im Jahre 1943 und ca 40 motos im Jahre 1944 geschätzt wird, in Lu. oder in Pö. hergestellt werden kann.

Am Nachmittag besichtigten die Herren Dr. Hanisch, Dr. Kratz und Dr. Hill die Tonerdeherstellung in Lu 35 und ihre Verarbeitung auf Kontakt, wobei weitere technische Einzelheiten erörtert wurden.

gez. Scheiner

Schema für die Herstellung von Entwässerungskontakt in Leuna (nach Angaben von Dr. Ill in der Besprechung am 13.2.1942 in Lu).

Anlage 1



132

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein	Maßst.		
Tag 18.2.42 Name Sch.		Urheberrechtsschutz nach DIN 34	

Presse hier abschneiden

Anlage 2

Ergänzung zur bisherigen Apparatebestellung.

1) 4 Porzellan-Kugel-Mühlen mit je 550 kg Mahlgutfüllung zum Feinmahlen der Tonerde.

2) 1 MAG - Mühle Simag Nr. 2

3) Statt der bestellten 3 Kneter von je 200 Liter Nutzinhalt nur zwei solche und dazu 1 Kneter für 80 Liter Nutzinhalt

4) 5 Strangpressen (für je 4 Stränge)

5) 1 Doppeltrockenschrank

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

19. 11. 1941. Gth/Pf.

(5)

Di-Isobutylen-Hydrierung über verdünnten Kontakt und bei niedrigen Drucken.

Zusammenfassung:

1.) Bei Durchsatz 1,0 und 250 atm arbeitet der Kontakt 8376 (= 7846 W 250) bei 11,5 MV = 244°C ebensogut wie der konzentrierte Kontakt 6718 bei 10,5 MV = 227°C. Die Vergasung ist dabei beim verdünnten Kontakt sogar etwas niedriger als beim konzentrierten.

2.) Bei 50 atm gibt der konzentrierte Kontakt bei Durchsatz 1,0 noch völlig einwandfreie Hydrierung, während beim verdünnten Kontakt 8376 bei 11,5 MV die Grenze bei Durchsatz 0,8 zu liegen scheint.

3.) Tri-Iso-Butylen ließ sich über Kontakt 8376 bei 50 atm und Durchsatz 0,8 im Gegensatz zu Di-Iso-Butylen nicht einwandfrei hydrieren.

4.) Versuche, Di-Isobutylen bei 10 atm über verdünnten Kontakt zu hydrieren, führten bisher nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

gez. Günther

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Graßö
" Rotter
Trofimow

Dr. Fürst
" Dehn
" Meier

10,56/Ri

Di-Iso-Butylen wird bisher technisch mit konzentriertem Ni-W-Sulfid (Kontakt 6718) zu Isooktan hydriert. In Kleinversuchen wurden nunmehr verdünnte W-Ni-Kontakte auf Tonerdebasis für diesen Zweck eingesetzt, im einzelnen:

Kontakt 8149 = Oppauer Tonerde + 150 g WO_3/l + 28 g Ni_2O_3/l
" 8238 = " " + 10% HF + 150 g WO_3/l + 28 g Ni_2O_3/l
" 8376 = v. Fünersche Tonerde + 253 g WO_3/l + 47 g Ni_2O_3/l

A: Vergleich der Hydrierwirkungen unter „normalen Bedingungen".

Auf Tabelle I sind die Ergebnisse bei Verarbeitung von Di-Isobutylen unter den derzeitigen „Standard-Bedingungen für Kleinapparaturprüfungen" mit den neuen Kontakten den Ergebnissen mit Kontakt 6718 gegenübergestellt. Aus der Tabelle geht hervor, daß die verdünnten Kontakte bei einer um ca. 18° höheren Temperatur dasselbe leisten wie der konzentrierte Kontakt. In der Vergasung ergaben sich bei den verdünnten Kontakten sogar niedrigere Werte als beim 6718, jedoch liegen die Unterschiede noch innerhalb der Streufehlergrenze. Bei den relativ langen Versuchsdauern von teilweise mehr als 300 Stunden zeigte sich keinerlei Abklingen, abgesehen vom Versuch mit Kontakt 8149, wo das Abklingen vermutlich durch zu tiefe Temperatur (? langsamere Hydrierung, Polymerisationen am Kontakt ?) bedingt ist.

B: Vergleich 6718 - 8376 unter verschärften Bedingungen.

Im weiteren Verlauf der Versuche mit Kontakt 6718 (Blatt 4263) und Kontakt 8376 (Blatt 4198) wurde der Druck auf 50 atm und der Durchsatz vorsichtshalber auf 0,5 zurückgenommen. Später konnte dann wieder der Durchsatz bei Kontakt 6718 auf 1,0 und bei Kontakt 8376 auf 0,8 erhöht werden. Die Ergebnisse der 50 atm-Versuche sind auf Tabelle II nebeneinandergestellt. Während der 6718 noch bei 50 atm und Durchsatz 1,0 völlig einwandfrei hydrierte (Bromzahl immer unter 0,1), hatte der

8376-Anfall von 50 atm und Durchsatz 0,8 nur bei 8 von 11 Bestimmungen Bromzahl unter 0,1. Die übrigen 3 Werte lagen zwischen 0,1 und 0,3. Dies bedeutet, daß der Kontakt 6718 auch unter diesen verschärften Bedingungen noch gewisse Reserven hat, während der Kontakt 8376 bei 11,5 MV mit 50 atm und Durchsatz 0,8 schon bis zur Grenze seiner Leistungsfähigkeit belastet ist. In der Vergasung ist kein Unterschied zwischen den beiden Kontakten festzustellen, trotz der höheren Temperatur des 8376.

C: Hydrierung von Tri-Butylen (Iso) über 8376.

Im Verlauf des oben beschriebenen Versuches wurde bei 50 atm und 11,5 MV mit Durchsatz 0,8 auch Tri-Isobutylen über den Kontakt geschickt. Wie Tabelle III zeigt, war die Hydrierung dabei nicht genügend vollständig. Außerdem hat etwas Spaltung stattgefunden. Das Siedeverhalten des Anfalls in den letzten 10% (gegenüber dem des Ausgangsprodukts) läßt auf geringe Polymerisation Schließen. Bemerkenswert ist, daß die Oktanzahl des Anfalles (ohne Bleizusatz !) wesentlich höher liegt als die des olefinischen Ausgangsproduktes. Durch die Verschiebung der Siedekurve dürfte diese Differenz nicht zu erklären sein.

D: Diisobutylenhydrierung bei 10 atm.

In einem weiteren Versuch sollte mit dem Kontakt 7846 (Mo) versucht werden, Di-Iso-Butylen bei 10 atm zu Isooktan zu hydrieren. Gegebenenfalls sollte dabei mit Kontakt-Regeneration gearbeitet werden. Bei 14 MV und Durchsatz 0,5 bezw. 13,5 MV und Durchsatz 0,4 wurden während den ersten 4 Stunden sehr gute Bromzahlen erhalten. ($\leq 0,1$). Der Anfall der 4.-8. Stunde hatte hingegen jeweils schon Bromzahlen von ca. 10; nach 24 Stunden betrug die Bromzahl ca. 15. Nach einem Versuch mit Durchsatz 1,0 und anschließender Regeneration wurden dann auch mit Durchsatz 0,3 nicht mehr die guten Anfangswerte der vorhergehenden Versuche erreicht, sodaß eine durch Regeneration nicht mehr zu beseitigende Kontaktschädigung vermutet werden muß. In einem abschließenden Versuch mit Durchsatz 0,3 bei 14,5 MV wurde zwar die relativ gute Bromzahl 1,7 in den ersten Stunden erreicht; jedoch war dabei die Vergasung sehr hoch (ca. 15 %) und es wurden über 40 % Benzin unterhalb des Isooktansiedebereiches erhalten.
Weitere Versuche sind bei 20 atm geplant.

Tabelle I.

Kontakt	-- (Ausgangs-Produkt)	6718 konzentriertes Ni-W-Sulfid	8149	8238	8376
Druck		250	250	250	250
Temperatur MV		10,5	11,0	12,0	11,5
°C		227	236	252	244
Durchsatz (kg/l/h)		1,0	1,0	1,0	1,0
Gas : Öl (obm/kg)		2,5	2,5	2,5	2,5
Schwefelzusatz (CS_2)		ohne	ohne	ohne	ohne
Anfall: Rohausbeute	100	ca. 90	95	95	95
spez. Gew.	0,7[illegible]	0,694	0,693	0,693	0,694
A.P.	45	77-77,5	77-78	77	77-78
Siedebeginn	95	86	92	85	90
% - 95	--	5-10	2-4	2-5	3-9
% - 100	4	45-50	40-45	30-50	35-47
% - 105	42	93-95	93-95	91-94	94-96
% - 110	95	98	97	95-98	96-98
Siedeende	117/99	110/98	115/98	112/98	112/98
Bromzahl	134	0,0	0,5-0,9	0,0-0,4	0,0
O.Z. Motor	--	99	99	99-100	99-101
Vergasung:	--	1,9-2,5	1,3-2,0	1,6-2,7	1,2-2,0
Bemerkungen		klingt nicht ab	mit S-Zusatz viel schlechter klingt ev. schwach ab	klingt nicht ab	klingt nicht ab
Ofen/Datum	--	4/Sept.41	11/Juli 41	11/Aug. 41	13/Sept.41
Betriebsstunden	--	1-430	360-460	480-1030	100-1150
Ofenblatt	--	4263	4100	4147	4198

Tabelle II: Diisobutylenhydrierung bei 50 atm.

Kontakt	6718	6718	6718	6718	8376	8376	8376
Druck (atm)	250	50	50	50	250	50	50
Temperatur MV/°C	10,5/227	10,5/227	10,5/227	10,5/227	11,5/244	11,5/244	11,5/244
Durchsatz	1,0	0,5	0,8	1,0	1,0	0,5	0,8
Gas : Öl	2,5	3,0	3,0	3,0	2,5	3,0	3,0
Anfall:							
Rohausbeute	ca.90	90-100	95-97	95-97	95	95	97
spez. Gewicht	0,694	0,694	0,694	0,693	0,694	0,692	0,691
A.P.	77-77,5	78	77-78	77	77-78	77-78	78
Siedebeginn	86	91	89	92	90	90	92
% -	5-10	0- 2	4	3	3-9	2	5
% - 10	45-50	35-45	45-53	28-32	35-47	52	40-60
% - 105	93-95	93-95	93-94	92-93	94-96	94	93-95
% - 110	98	97	98	96	96-98	97	98
Siedeende	110/98	112/98	110/98	115/98	112/98	112/98	110/98
Bromzahl	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 (-0,3)
O.Z. Motor	99	99	99	99,5	99-101	99	99
Vergasung	1,9-2,5	(4,8)	1,3-3,5	3,1	1,2-2,0	2,8-3,5	2,0-3,5
Bemerkungen	klingt nicht ab			klingt nicht ab	klingt nicht ab	klingt nicht ab	klingt nicht ab Zwischendurch wurde 3 Tage Tri-Isobutylen verarbeitet
Ofen, Datum	4/Sept. 41	4/Okt. 41	4/Okt. 41	4/Okt. 41	13/Sept. 41	13/Okt. 41	13/Okt. 41
Betriebsstunden	1-430	450-600	600-700	700-920	100-1150	1150-1350	1350-1850
Ofenblatt	4263	4263	4263	4263	4198	4198	4198

Tabelle III: Hydrierung von Tri-Isobutylen an Kontakt 8376.

Produkt	Ausgangsprodukt	Anfall
Druck atm	—	50
Temperatur MV/°C	—	11,5/244
Durchsatz kg/l/h	—	0,8
Gas : Öl obm/kg	—	3,0
Anfall (Rohausbeute) %	100	97
spez. Gewicht	0,756	0,740
Anilinpunkt	72	82
Siedebeginn	173	115
% - 120	—	2
% - 150	—	14
% - 160	—	19
% - 170	—	26
% - 175	9	—
% - 176	20	—
% - 177	36	—
% - 178	78	—
% - 179	93	—
% - 180	96	89
Siedeende	182/99	187/97
Bromzahl	71	12-13
O.Z. Motor	84,5	97
Motor + 0,12 Blei	88,0	—
% Vergasung	0,0	3,5
Ofen / Datum		13/ Okt. 41
Betriebsstunden		1720 - 1750
Ofenblatt		4198

Fachdienst Versuche

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 13 109.

Ludwigshafen/Rh., den 17. November 1941
Hb/Wg.

Verfahren zur Dehydrierung von gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Es ist bereits bekannt, gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Äthan, Propan oder Butan, durch Überleiten über Katalysatoren bei erhöhter Temperatur zu dehydrieren. Als Katalysator verwendet man z.B. Tonerde, oder tonerdehaltige Stoffe, die mit einem oder mehreren Oxyden der Metalle der 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems versehen sind. Bei dieser Arbeitsweise geht aber der Umsetzungsgrad zufolge Abnahme der Katalysatorwirkung mit der Zeit stark zurück und treten unerwünschte Nebenreaktionen ein. Der Katalysator muss ferner in haltbare Form gebracht und das Reaktionsgefäss zwecks Wiederbelebung des Katalysators von Zeit zu Zeit ausgeschaltet werden, sodass bei fortlaufender Arbeitsweise mehrere Reaktionsgefässe erforderlich sind, wodurch die Anlage umständlich und erheblich verteuert wird. Es sind ferner Vorrichtungen bekannt, bei denen der Katalysator ~~in einer~~ Schicht langsam durch den Reaktionsraum bewegt wird. Bei dieser Ausführung werden die oben erwähnten Nachteile zwar verringert, dafür tritt aber durch die mechanische Fortbewegung des geformten Katalysators mitunter ein erheblicher Abrieb ein.

Es wurde nun gefunden, dass die Dehydrierung gesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe wesentlich verbessert wird, wenn man die oben erwähnten Katalysatoren in feinverteiltem Zustand in einer Menge von mindestens 0,3 g, insbesondere über 1 g, zweckmässig über 3 g, je Liter Ausgangsgas zusammen mit den Kohlenwasserstoffen von unten nach oben durch einen Reaktionsraum bewegt, wobei die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe 0,5 bis 50 Sek., insbesondere 1 bis 20 Sek., die des Katalysators mehr als 100, insbesondere etwa 500 Sek. und mehr, und die Strömungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe etwa 2 bis 150 cm, insbesondere 5 bis 80 cm, je Sek. beträgt. Die Verweilzeit des Katalysators kann bis zu 60 Minuten betragen, jedoch auch noch darüber liegen.

Als Katalysatorträger verwendet man Tonerde, insbesondere aktive Tonerde, oder tonerdehaltige Stoffe, wie Bauxit. Man kann diese Trägerstoffe, z.B. Bauxit, noch mit Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Fluorwasserstoffsäure, vorbehandeln. Auf den Träger bringt man in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 %, insbesondere 2 bis 15 %, ein oder mehrere Oxyde des Chroms, Molybdäns, Wolframs oder Vanadins auf. Zweckmässig wird der Träger mit einer entsprechenden Metallsalzlösung getränkt, die dann durch Erhitzen in das Oxyd übergeführt wird. Es ist vorteilhaft, dem Katalysator noch weitere Verbindungen, wie Oxyde des Magnesiums, Zirkons, Titans, oder Zinks, oder Alkalien, zuzusetzen.

Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden unten in den Reaktionsraum eingeführt. Ihre Strömungsgeschwindigkeit beträgt zweckmässig 2 bis 70 cm je Sek., vorteilhaft 8 bis 50 cm, je Sek. und die Verweilzeit zweckmässig 1 bis 40 Sek., vorteilhaft 5 bis 20 Sek.

Der Katalysator besitzt praktisch zufolge seiner Schwere eine geringere Strömungsgeschwindigkeit als die Kohlenwasserstoffe. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass seine Verweilzeit über 100 Sek. liegt und z.B. vorteilhaft 5 bis 15 Min. beträgt. Den in den Reaktionsraum eingeführten gasförmigen Kohlenwasserstoffen wird der Katalysator in einer Menge von 0,3 bis 20 g, zweckmässig 1 bis 15 g, insbesondere 2 bis 10 g, je Liter eingebrachtes Gas zugegeben.

Das Reaktionsgefäss kann die Form eines Schachtofens haben oder auch aus zweckmässig von aussenbeheizten Rohren oder Räumen bestehen und Heizflächen u.dgl. eingebaut enthalten. Es kann senkrecht oder leicht geneigt angeordnet sein und aus einem oder mehreren Einheiten bestehen. Der feinkörnige Katalysator wird mit einer an sich bekannten Fördereinrichtung, z.B. einer Schnecke, in zuvor bestimmter Menge unmittelbar in das Reaktionsgefäss eingeführt oder mit Hilfe von Gasen, z.B. Wasserstoff oder Stickstoff, zweckmässig aber mit den gasförmigen Kohlenwasserstoffen selbst, die den Katalysator im Schwebezustand halten, vorteilhaft in vorgeheiztem Zustand, eingeblasen.

Der Katalysator wird fein gemahlen angewendet, sodass er durch ein 400er Maschensieb durchfällt. Er kann auch so feinpulvrig sein, dass er grösstenteils durch ein 16 000er Maschensieb fällt; zweckmässig hält man die Korngrösse verhältnismässig gleich gross.

Die Reaktionstemperatur beträgt 400 bis 700°, insbesondere 450 bis 650°, zweckmässig 520 bis 580°. Hinter dem Reaktionsgefäss befindet sich eine Vorrichtung, durch die der Katalysator aus den Reaktionsgasen abgeschieden wird, z.B. ein oder mehrere Cyclonab-

scheider. Es kann zweckmässig sein, die letzten Anteile des Katalysators aus den Reaktionsgasen durch eine elektrische Entstaubungsvorrichtung oder durch Filter oder eingespritzte Flüssigkeiten zu entfernen. Zweckmässig erfolgt die Katalysatorabscheidung bei hoher Temperatur, während die Feinreinigung auch vorteilhaft nach der Abkühlung durchgeführt werden kann. Aus den Abscheidevorrichtungen wird dann der Katalysator mittels einer Fördervorrichtung ausgetragen, wobei Fördergase, wie Wasserstoff, Stickstoff u.dgl., benutzt werden können. Man kann z.B. aus mehreren Kammern bestehende Ausschleusvorrichtungen benutzen. Wenn die Dehydrierung unter erhöhtem Druck, z.B. bis 50 at, insbesondere bis 5 at, durchgeführt wird, ist es notwendig, Druckausgleichvorrichtungen zu verwenden. Es kann auch zweckmässig sein, unter vermindertem Druck zu arbeiten.

Der ausgetragene Katalysator wird wiederbelebt, z.B. mit sauerstoffhaltigen Gasen, wobei er durch diese selbst in den Wiederbelebungsraum gefördert werden kann. Die Wiederbelebung kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, z.B. 2 bis 50 at, insbesondere 3 bis 20 at, stattfinden. Der für die Wiederbelebung notwendige Sauerstoff kann an mehreren Stellen in den Wiederbelebungsraum eingeführt werden. Die Wiederbelebung erfordert im allgemeinen eine Zeitdauer von 1 bis 90 Sek., insbesondere 2 bis 50 Sek. Man verwendet als Baustoff für das Wiederbelebungsgefäss und die zugehörigen Leitungen, insbesondere jene, die bei hoher Temperatur mit oxydierenden Gasen in Berührung kommen, ein zunderfestes Metall oder keramische Stoffe. Der wiederbelebte Katalysator kann in der gleichen Weise aus den Gasen abgeschieden werden, wie dies

oben für die Abscheidung aus den heissen Reaktionsgasen beschrieben wurde. Es ist mitunter vorteilhaft, den Katalysator vor Eintritt in das Wiederbelebungsgefäss in einem auf etwa 450 bis 500° erhitzten Gefäss unter Zufuhr eines inerten Spülgases von anhaftenden Kohlenwasserstoffen zu befreien und umgekehrt den wiederbelebten Katalysator mit inerten oder reduzierenden Gasen durchzuspülen, um etwa vorhandene Sauerstoffreste zu entfernen. Gegebenenfalls ist es zweckmässig, den frischen oder wiederbelebten Katalysator vor dem Gebrauch mit Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb 250° zu reduzieren. Besonders vorteilhaft ist es, nur einen Teil des Katalysators oder dessen gesamte Menge nur unvollständig wiederzubeleben.

Beispiel.

In einem senkrechten Rohr von 3 m Länge werden je 1 cm^2 freien Querschnitts 45 Liter Normalbutan (0°, 760 mm) bei 535° von unten nach oben durchgeleitet. Mit dem Butan werden je 100 Liter und Stunde 300 g Katalysator in zerstäubter Form eingeführt. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Gase ist rund 40 cm/Sek., die Verweilzeit etwa 7,5 Sek. Die Verweilzeit des Katalysators ist etwa 25 Minuten. Der Katalysator besteht aus aktiver Tonerde mit 4 % Chromoxyd (Cr_2O_3) und 1,5 % Kaliumhydroxyd (KOH) und ist feingemahlen, sodass er durch ein 900er Maschensieb geht. Nach Einstellung gleichmässiger Reaktionsbedingungen werden 42 % des Butans zu Olefinen umgesetzt. Der Katalysator wird nach Abtrennung vom Gas durch Erhitzen in einem Luft-Stickstoff-Gemisch mit 1,1 % Sauerstoff bei 570° wiederbelebt und alsdann wiederverwendet.

Praktisch gleiche Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Hälfte des gebrauchten Katalysators unmittelbar zurückführt und den Rest mit einem Luft-Stickstoff-Gemisch mit 1,8 % Sauerstoff wiederbelebt und zurückführt.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Dehydrierung von gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Tonerde, die mit einem oder mehreren Oxyden der Metalle der 5. und bzw. oder 6. Gruppe des periodischen Systems versehen ist, als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in feinverteiltem Zustand in einer Menge von mindestens 0,3 g je Liter Ausgangsgas zusammen mit den Kohlenwasserstoffen von unten nach oben durch einen Reaktionsraum bewegt, wobei die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe zwischen 0,5 bis 50 Sek., die des Katalysators mehr als 100 Sek. und die Strömungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe etwa 2 bis 150 cm je Sek. beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Gebrauch nur einen Teil des Katalysators oder dessen gesamte Menge nur unvollständig wiederbelebt und zurückführt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Alkylation / Isomerisation etc

Hochdruckversuche
Lu 558

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

18. Juli 1941 Gth/K

(8)

Versuche zur Butan-Isomerisierung.

Zusammenfassung.

Bei der normalen Benzinierung von vorhydriertem Steinkohle-Mittelöl (aus Pölitz) wurde dem Frischgas (200 l/h) 8-10 g n-Butan/Stunde zugesetzt. Dabei wurden folgende Ergebnisse (ausgedrückt in g/h) erhalten:

Kontakt	6434		5058	
Butanzusatz:	ohne	mit	ohne	mit
g n-Butan	1,5	11,30	0,9	7,9
g iso-Butan	5,8	5,5	2,4	3,5
nach Abzug des eingesetzten n-Butans:				
g n-Butan	1,5	2,3	0,9	0,0
g iso-Butan	5,8	5,5	2,4	3,5

Diese Ergebnisse zeigen, jeweils für die vergleichbaren Versuche mit und ohne n-Butanzusatz, sehr gute Übereinstimmung. Daraus geht hervor, daß von dem eingesetzten n-Butan praktisch nichts isomerisiert worden ist.

Benzinleistung, Benzinqualität und Vergasungshöhe werden durch den n-Butan-Zusatz nicht beeinflusst.

gez. Günther

gemeinsam mit gez. Peters

Dr. Grassel
Dr. Rotter
Dr. Trofimow
Dr. Fürst
Dr. Meier

Versuche zur Butan - Isomerisierung.

Auf Grund einer Anregung von Herrn Dr. Bähr wurde untersucht, ob Normal-Butan, das bei der normalen Hydrierung mit dem Einspritzprodukt über den Kontakt 5058 oder 6434 geführt wird, in Isobutan umgewandelt wird.

Es wurde bei der normalen Benzinierung eines Mittelöls (P 1475, B-Mittelöl Pölitz) dem Frischgas (200 l/h) ca 8 g n-Butan/h (=4,1 l) zugegeben. Die Versuche wurden in 50 ccm-Öfen (Ofenblätter 3986 und 4043) durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß die Benzinierung bei Gegenwart von Butan ebenso verläuft wie unter normalen Bedingungen. Die Benzinleistung und Benzinqualität war jeweils bei vergleichbaren Versuchen gleich, ebenso die Mittelöleigenschaften. Die Vergasung wird durch den Butanzusatz ebenfalls nicht verändert. (Versuchsschwankungen ± 2 %).

Die Frage, ob ein Teil des eingebrachten n-Butans isomerisiert worden ist, beantwortet folgende Tabelle über die Vergasungszusammensetzung:

Kontakt	6436	6436	6436	6436	6434	5058	5058
Butanzusatz/h	0,0	10,00	0,0	8,00	0,0	0,0	8,0
g Gas (C_1-C_4/h)	12,53	19,23	10,16	18,84	10,20	6,19	15,59
g C_1-C_4/h	2,88	1,78	3,67	2,82	4,50	2,92	4,25
g n C_4/h	1,45	12,[illegible]	1,42	9,59	1,60	0,89	7,85
g i C_4/h	8,20	4,48	5,07	6,43	4,10	2,38	3,49
Neubildung:							
g Gas (C_1-C_4)/h	12,53	9,23	10,16	10,84	10,20	6,19	7,59
g C_1-C_3/h	2,88	1,78	3,67	2,82	4,50	2,92	4,25
g n C_4/h	1,45	2,97	1,42	1,59	1,60	0,89	0,15
g i C_4/h	8,20	4,48	5,07	6,43	4,11	2,38	3,49
g Benzin/h	41,50	29,50	30,50	35,50	35,00	27,00	28,00
Vergasung %	23,2	23,8	25,0	22,6	22,4	18,6	21,3
% C_4 i. Gasneubildung	77	81	64	74	56	53	(45)
% i C_4 im Gesamt-C_4 der Neubildung.	85	60	78	80	72	73	(100)
Unter d. Voraussetzung, daß i. d. aus Mittelöl gebildeten Gas 75% d. C_4 sind, sind v. eingebauten n-Butan isomerisiert:	-	40 %	-	ca 5%	-	-	(11%)
Ofen	13	13	13	13	13	13	13
Datum 1941	11.5.	18.5.	21.5.	24.5.	27.5.	4.6.	9.6.

Die Tabelle zeigt, daß die Gasneubildung bei den Versuchen mit Butanzusatz ebenso zusammengesetzt war, wie bei den Versuchen ohne Butanzusatz. Dies besagt, daß von dem eingesetzten n-Butan praktisch nichts isomerisiert worden ist.

Hochdruckversuche
Lu 558

15.April 1943.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Wolframsulfid als Isomerisierungskatalysator für Butan.

Nach Merseburger Arbeiten, berichtet in der Kohlenwasserstoff-Kommission am 14.12.1939 in Leuna (vgl. Besprechungsbericht Peters 15663i) und am 24.6.1940 in Oppau (vgl. Besprechungsbericht Peters 17008i).

Mitteilung von	Dr.Herold und Mitarbeitern	Dr.Bähr
Ofengrösse	100 ccm	
Gesamtdruck	200 at	
Wasserstoffpartialdruck	40 at	
Temperatur	400-410°	420-450°
n-Butan-Durchsatz	0,5	0.1 - 0,2
n-Butan-Umsatz	30 -40 %	30 %
Ausbeute an Isobutan	85 -90 %	80-90 %
Vergasung	12 %	

Bei geringem Wasserstoffpartialdruck von nur wenigen Atmosphären findet starkes Kontaktabklingen statt. Der Umsatz fällt in 60 Tagen von 40 auf 10 %, die Selektivität (Ausbeute) von 90 auf 70 %.

Hoher Wasserstoffpartialdruck ist zur Vermeidung von C-Abscheidung auf dem Kontakt, die Abklingen bewirkt, erforderlich.

WS_2 (5058) ist allen untersuchten Kontakten absolut überlegen.

Molybdänsulfid ist wesentlich schlechter als Wolframsulfid.

WS_2 auf HF-behandelter Bleicherde (6534) isomerisiert - im Gegensatz zu reinem WS_2 (5058) überhaupt nicht.

Die besten Kontakte nach WS_2 waren WO_3 und WO_3+Cu.

Höherer Druck als 200 at ist schlechter, wie Versuche bei 700 at gezeigt haben.

Dagegen wurden bei 50 at mit 50 % Wasserstoffpartialdruck so günstige Ergebnisse erzielt, dass auch diese Arbeitsweise als technisch aussichtsreich bezeichnet wurde.

Pentan-Isomerisierung ist nach Leuna-Erfahrungen wesentlich schwieriger als die Butan-Isomerisierung, weil bei Pentan starke Spaltung eintritt, die stört.

gez. Peters

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche 9.1.1942 v.Mü/Eb.
Lu 558

Isomerisierungsgleichgewichte aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Theoretische und experimentelle Ergebnisse nach Literatur und eigenen Berechnungen.

Referat im Kolloquium am 20.12.1941.

Erst in den letzten Jahren ist es möglich gewesen, die Schwierigkeiten zu überwinden, die der Gewinnung von einwandfreien experimentellen Unterlagen der thermodynamischen Beziehungen bei der Isomerisierung von Kohlenwasserstoff entgegenstanden. Die direkte Messung von Isomerisierungsgleichgewichten ist bisher nur bei den niedersten zur Isomerisierung fähigen Paraffinen und Olefinen möglich (n-Butan- i-Butan, n-Pentan-Methylbutan, sowie die verschiedenen Butene); bei den höheren Homolgen wächst die Zahl der Isomeren und auch die der Nebenreaktionen (insbesondere Spaltreaktionen) stark an, was eine genaue Messung eines bestimmten Gleichgewichts unmöglich macht. Da aber die Bestimmung der Gleichgewichtslagen gerade bei den höheren Kohlenwasserstoffen von besonderem Interesse ist, bleibt nur die Möglichkeit, die zur Berechnung des Gleichgewichts nötigen Daten auf anderem Wege zu ermitteln und daraus die Gleichgewichtslage zu errechnen. Die Berechnung der Gleichgewichte erfolgt nach der Gleichung:

$$\lg K_p = \frac{Q}{2{,}3\ RT} - \frac{\Delta S}{2{,}3\ R} \qquad (1)$$

Die einzige Möglichkeit, die Wärmetönung der Isomerisierung zu ermitteln, ist die Bestimmung der Bildungswärmen der verschiedenen Isomeren aus den Verbrennungswärmen. Da die Verbrennungswärme, z.B. bei Heptan, etwa 1 000 Kcal/Mol beträgt, die Wärmetönung der Isomerisierung dagegen nur wenige Kcal., so waren einigermaßen zuverlässige Angaben über Isomerisierungswärme erst zu erwarten, als es möglich wurde, Verbrennungswärmen mit einer

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche 9.1.1942 v.Mü/Eb.
Lu 558

Isomerisierungsgleichgewichte aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Theoretische und experimentelle Ergebnisse nach Literatur und eigenen Berechnungen.

Referat im Kolloquium am 20.12.1941.

Erst in den letzten Jahren ist es möglich gewesen, die Schwierigkeiten zu überwinden, die der Gewinnung von einwandfreien experimentellen Unterlagen der thermodynamischen Beziehungen bei der Isomerisierung von Kohlenwasserstoff entgegenstanden. Die direkte Messung von Isomerisierungsgleichgewichten ist bisher nur bei den niedersten zur Isomerisierung fähigen Paraffinen und Olefinen möglich (n-Butan- i-Butan, n-Pentan-Methylbutan, sowie die verschiedenen Butene); bei den höheren Homologen wächst die Zahl der Isomeren und auch die der Nebenreaktionen (insbesondere Spaltreaktionen) stark an, was eine genaue Messung eines bestimmten Gleichgewichts unmöglich macht. Da aber die Bestimmung der Gleichgewichtslagen gerade bei den höheren Kohlenwasserstoffen von besonderem Interesse ist, bleibt nur die Möglichkeit, die zur Berechnung des Gleichgewichts nötigen Daten auf anderem Wege zu ermitteln und daraus die Gleichgewichtslage zu errechnen. Die Berechnung der Gleichgewichte erfolgt nach der Gleichung:

$$\lg K_p = \frac{Q}{2{,}3\,RT} - \frac{S}{2{,}3\,R} \qquad (1)$$

Die einzige Möglichkeit, die Wärmetönung der Isomerisierung zu ermitteln, ist die Bestimmung der Bildungswärmen der verschiedenen Isomeren aus den Verbrennungswärmen. Da die Verbrennungswärme, z.B. bei Heptan etwa 1 000 Kcal/Mol beträgt, die Wärmetönung der Isomerisierung dagegen nur wenige Kcal., so waren einigermaßen zuverlässige Angaben über Isomerisierungswärme erst zu erwarten, als es möglich wurde, Verbrennungswärmen mit einer

Fehlergrenze von der Größenordnung 0,01 Prozent zu bestimmen. Die Entwicklung der Meßmethoden zu dieser Genauigkeit verdankt man im wesentlichen Rossini und Mitarbeiter in Washington.

Bei Olefinen, insbesondere solchen, die sich nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden, und durch Hydrierung in den gleichen Paraffin-Kohlenwasserstoff übergehen, besteht ferner die Möglichkeit, durch Messung der Hydrierwärmen, die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Isomeren zu ermitteln. Dieser Weg wurde insbesondere von Kistiakowsky und Mitarb. (ebenfalls in U.S.A.) beschritten. Hierbei hat man den Vorteil, daß die Wärmetönung für die Hydrierung einer Doppelbindung, unabhängig von der Größe des Moleküls, bei etwa 30 kcal/Mol liegt, sodaß selbst bei einer wesentlich höheren Fehlergrenze für die Bestimmung der Hydrierwärmen (die erreichte Genauigkeit ist etwa 0,2 %), die Isomerisierungswärmen mindestens ebenso genau festgelegt werden wie aus den mit wesentlich höherer Genauigkeit zu messenden Verbrennungswärmen.

Die zweite Größe, deren Kenntnis zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erforderlich ist, ist die Entropieänderung beim Übergang von einem Isomeren zum anderen. Die Bestimmung der Absolutentropien der Kohlenwasserstoffe kann entweder nach dem dritten Hauptsatz aus den experimentell, bis möglichst weit herab in die Nähe des absoluten Nullpunktes, zu bestimmenden spezifischen Wärmen der Verbindungen erfolgen, oder durch statistische Berechnung auf Grund der Schwingungs- und Rotationsbewegungen innerhalb der Moleküle, die man aus spektroskopischen (Ultrarot- und Ramanspektren) Messungen entnimmt. Es mag in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß man Übereinstimmung zwischen beiden Methoden erst erzielte, als man bei der statistischen Berechnung eine Hemmung der Rotation um die C-C-Bindungen berücksichtigte, im Gegensatz zu der früheren Annahme der freien Drehbarkeit. Das die Rotation hemmende Potential ist dabei für verschiedene Moleküle verschieden. Z.B. werden angegeben bei :

Äthan	2800	cal/Mol
Propan	3300	" "
i-Butan	3600	" "
Neopentan	4700	" "

In der folgenden Tabelle I sind für eine Reihe von Paraffinkohlenwasserstoffen die Bildungswärmen und Absolutentropien für den idealen Gaszustand bei 298° abs. angegeben. Die Δ -Werte geben

die Wärmetönung bzw. die Entropieabnahme (positiv gerechnet, da sie in dieser Weise direkt in die Gleichung (1) eingesetzt werden kann) beim Übergang vom Normalparaffin in das betreffende Isomere an.

Tabelle I.

	Verbindung	Bildungswärme Q_{298}^{o} Kcal/Mol		Absol. Entropien S_{298} cal/Grad/Mol	
C_4	n-Butan	-[illegible]71	0,00	74,2	0,0
	i-Butan	[illegible]5	1,64	70,4	3,8
C_5	n-Pentan	34,7	0,0	83,2	0,0
	Methylbutan	36,7	2,0	81,4	1,8
	Neopentan	39,4	4,7	73,2	10,0
C_6	n-Hexan	40,0	0,0	92,4	0,0
	2-Methylpentan	41,8	1,8	90,1	2,3
	3- " "	41,6	1,6	90,0	2,4
	2,2-Dimethylbutan	44,4	4,4	85,7	6,7
	2,3- " " "	43,6	3,6	86,5	5,9
C_7	n-Heptan	45,4	0,0	101,5	0,0
	2-Methylhexan	47,1	1,7	99,5	2,0
	3- " " "	46,8	1,4	-	-
	2,2-Dimethylpentan	49,8	4,4	93,4	8,1
	2,3 " " "	47,9	2,5	95,8	5,7
	2,2,3-Trimethylbutan	51,3	5,9	92,3	9,2
C_8	n-Oktan	50,7	0,0	110,7	0,0
	2,2,4-Trimethylpentan	56,2	5,5	101,4	9,3
	2,2,3,3-Tetramethylbutan	58,0	7,3	94,1	16,6
		C_4-Olefine			
	Butylen-1	-0,4	0,0	74,5	0,0
	cis- " -2	+1,3	1,7	72,7	1,8
	trans-" -"	+2,3	2,7	72,1	2,4
	i- "	+3,2	3,6	70,4	4,1

Die Worte zeigen in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad und der Art der Verzweigung bestimmte Gesetzmäßigkeit. Es lassen sich daraus für andere Verbindungen, für die genaue Werte noch nicht gemessen sind, folgende Näherungswerte ableiten:

1. Eine Verzweigung mit einer Methylseitengruppe (Bildung eines tertiären C-Atoms, Methylpropan,-butan,-pentan, -hexan) bewirkt eine Wärmetönung von ~ 1,7 Kcal/Mol, eine Entropieabnahme von ~ 2,4 cal/Grad/Mol gegenüber dem normalen Paraffin mit gleicher Kohlenstoffzahl.
   Bei Bildung mehrerer tertiärer C-Atome ist das entsprechende Vielfache dieser Werte einzusetzen. (2,3-Dimethylbutan,--pentan).
2. Bei Bildung von 2 Verzweigungen am gleichen C-Atom (Bldg. eines quartären C-Atoms) erhöhen sich die Werte über das Doppelte zweier einfacher Verzweigungen hinaus. In diesem Fall ist die Differenz der Bildungswärmen gegenüber dem n-Paraffin gleicher C-Atomzahl ~ 4,4 Kcal, die Entropieabnahme ~ 8,0 cal/Grad/Mol (Neopentan, Neohexan, 2,2-Dimethylpentan).

Die in Tabelle I wiedergegebenen thermochemischen Verhältnisse haben zur Folge, wie bereits in einem früheren Bericht ausgeführt wurde (Bericht Nr.155091 v. 6.12.1939 v.Müffling), daß, je höher der Isomerisierungsgrad ist, desto günstiger die Gleichgewichtslage bei niederen Temperaturen für die Isomeren ist und sich umso schneller mit steigender Temperatur in ungünstiger Richtung verschiebt. Zur Kennzeichnung dieser Verhältnisse sind in Tabelle II einige Zahlenwerte für Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtskonzentrationen bei einigen Isomerisierungsreaktionen für verschiedene Temperaturen wiedergegeben.

Tabelle II. $\left(K = \frac{\text{i-Paraffin}}{\text{n-Paraffin}}\right)$

Reaktion	25°C		325°C		725°C	
	K	% iso	K	%iso	K	%iso
n-Butan→i-Butan	2,5	71	0,6	37	0,34	25
n-Pentan→Methylbutan	12,0	92	2,2	69	1,1	52
" →Neopentan	18,2	95	0,33	25	0,069	6,5
n-Heptan→2-Methylhexan	7	87	1,6	62	1,0	50
" →2,2-Dimethylpentan	29	97	0,7	41	0,2	17
" →3-Äthylpentan	1,1	52	0,4	29	0,3	23
" →2,2,3-Trimethylbutan	10	91	0,4	29	0,1	9

Soweit Gleichgewichtswerte gemessen wurden, was bisher erst bei den niedersten Homologen bei tiefen Temperaturen möglich war (Butan→ 1-Butan, n-Pentan→ Methylbutan), stimmen sie mit den hier angegebenen Werten recht gut überein.

Schrifttumsverzeichnis: (Wichtigste Arbeiten)

Bestimmungen von Verbrennungswärmen: Rossini F. Bur. Stand. Journ. Res. 13, 21 (1934).

Rossini F. Journ. Chem. Physics 3, 438 (1935)
" " Bur. Stand. Journ. Res. 15, 357 (1935)
" "u. Knowlton " " 19, 339 (1937)
" " " " Journ. Chem. Physics 6, 168 (1938)
" " "Jessup Bur. Stand. Journ. Res. 21, 491 (1938)
" " " Bur. Stand. Journ. Res. 22, 408 (1939)
" " Chem. Review 27, 1 (1940)

Bestimmungen von Hydrierwärmen: Kistiakowsky u. Mitarb. Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 65 (1935) 57, 876 (1935)
Kistiakowsky u. Mitarb. ibid. 58, 137 (1936)
" " " " 59, 831 (1937)

Bestimmungen von Entropien: Nach dem 3. Hauptsatz aus spezifischen Wärmen: Aston u. Messerly Journ. chem. Physics 4, 391 (1936).
Aston u. Messerly Journ. Amer. Chem. Soc. 62, 1917 (19407.)
Witt u. Kemp Journ. Amer. chem. Soc. 59, 273 (1937)
Kistiakowsky, Lacher u. Stift, Journ. Chem. Physics 6, 407 (1938) 7, 289 (1938)
Hunsmann, Ztschr. physikal. Chem. B 39, 23 (1938
Kistiakowsky u. Rice, Journ. ChemPhysics 7, 281 (1938), 8, 610 (1940).
Huffman, Parks u. Barmore Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 3876 (1931).
Parks u. Mitarb. Journ. Chem. Physics, 5, 359 (1937).
Aston, Kennedy u. Schumann Journ. [illegible] Soc. 62, 2029 (1940)

Sage u. Lacey Ind.Eng.chem. 29.1209(1937)
Messerly u.Kemmedy Journ.Amer.Chem.Soc. 62, 2988 (1940).
Pitzer, Journ.Amer.Chem.Soc. 62.1224 (1940)
" " " " " " 331 "

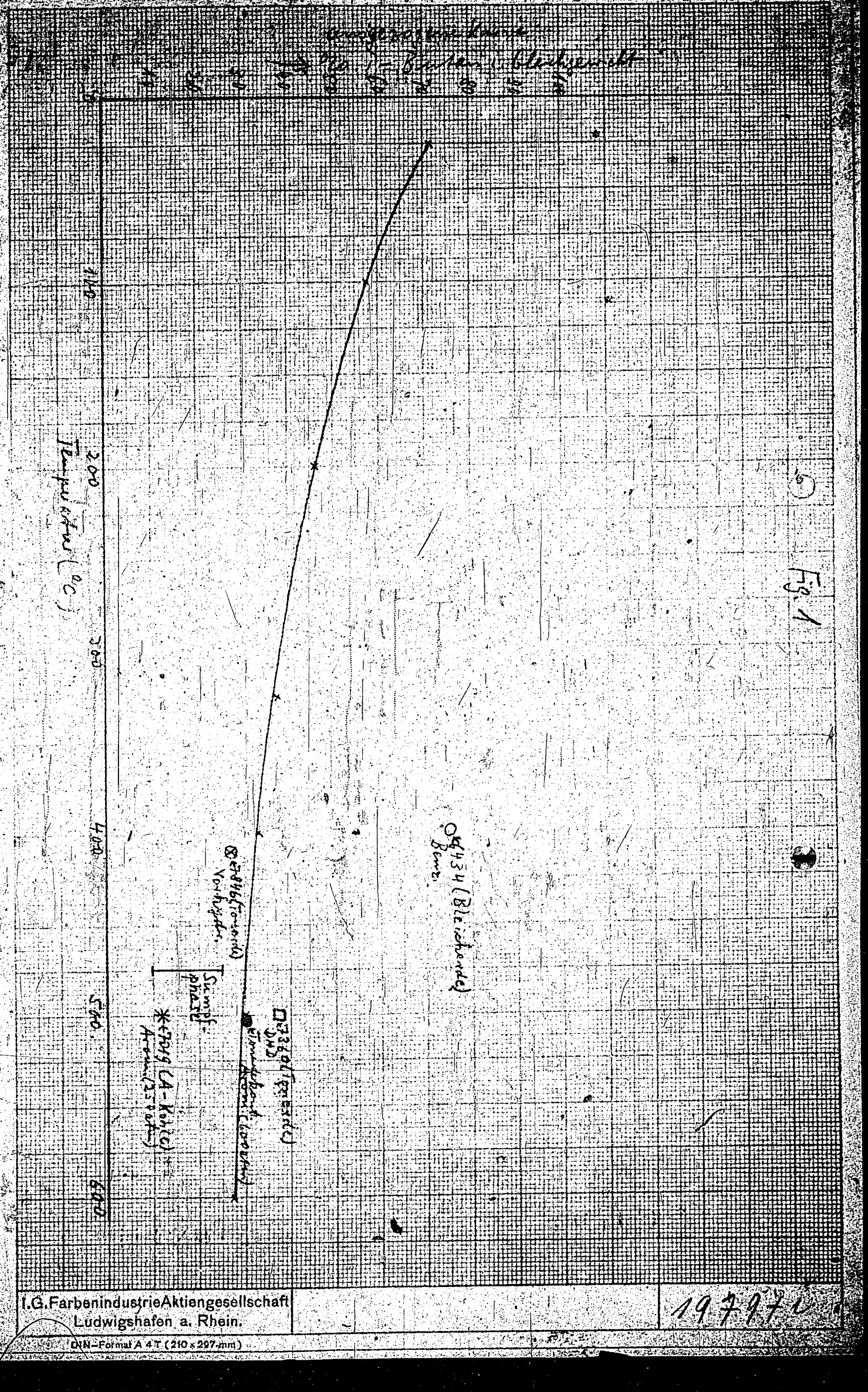
Bestimmungen von Entropien Theoretisch: Encken u.Parts, Göttinger Nachrichten 1932. 272.
Aston u.Messerly, Journ.Chem.Physics 4. 391 (1936).
Aston u.Messerly, " Amer.Chem.Soc. 58. 2354 (1936).
Kemp u.Pitzer. Journ.Chem.Physics 4. 749 (1936).
" " " " Amer.Chem.Soc. 59. 276 (1937).
Kassel Journ.Chem.Physics 4. 276 (1936)
" " " " " 435 (1936)
" " " " 3. 115 (1935)
" " " " " 326 "
Teller u.Weigert, Göttinger Nachrichten 1933. 18
Schäfer, Zeitschr. physikal.Chem. B 40. 357 (1938)
Schäfer, Göttinger Nachrichten 3. Nr.8, 85 (1938)
Pitzer Journ.Chem.Physics 5.473 (1937)
" " " " "752 "
" " " " "469 "
" Chem.Review 27.39 (1940)
" Journ.Chem.Physics 8. 711 (1940)
Parks Chem.Review 27. 75 (1940)
Crawford Journ.Chem.Physics 8. 273 (1940)

Messungen von Isomerisierungsgleichgewichten: Montgomery, Mc Ateer u.Franke, Journ.Amer.Chem.Soc.59.1768(1937.
Moldavskij u.Nisovkina Journ.allg.Chem. (russ.) 9. 1652 (1939)
Frost Journ.allg.Chem.(russ.) 9. 1813(1939)
s.a.Zeise Zeitschr.f.Elektrochem. 47. 380, 595, 644 (1941)

Anhang.

Zur Veranschaulichung der Frage, wie die unter Hydrierbedingungen mit verschiedenen Kontakten erhaltenen Isomerisierungsgrade des Butans gegenüber den entsprechenden Gleichgewichtswerten liegen, wird in Fig. 1 die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration an i-Butan von der Temperatur (ausgezogene Kurve) wiedergegeben, während die einzelnen Punkte die bei verschiedenen Kontakten gefundenen i-Butan-Konzentrationen angeben. Während beim 6434 das Verhältnis i-Butan / n-Butan im Anfall bedeutend über dem Gleichgewichtswert liegt, liegt es beim 7019 stark darunter. Offenbar fallen i-Butan und n-Butan in diesem Verhältnis bei der Spaltung an und eine gegenseitige Umwandlung der Isomeren im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung findet nicht, oder nur sehr langsam statt. Demgegenüber liegt bei den auf Tonerdobasis entwickelten Kontakten das Verhältnis der Isomeren dicht an der Gleichgewichtskurve und zwar weitgehend unabhängig von Temperatur und Spaltungsgrad (Vorhydrierung gegenüber DHD und Aromatisierung), so daß an diesen Kontakten anscheinend eine Gleichgewichtseinstellung stattfindet.

v. Müffling


Energieverbrauch
Kurve 1 = Bleiben i. Elektrolyt
Kurve 2 = Bleiben i. Elektrolyt
Temperatur (°C)
2000
3000
4000
5000
6000
Fig. 1
0,4534 (Bleiverbrauch)
Bleiben.
Trockenfotoband
Vorhydrator.
Stumpf-phasig
Trockenfotoband
Stromunterbrechung
Akkumulatoren
Akkum. (Zeppelin)

Hochdruckversuche
Lu 558

Zurück an (9)
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

16.April 1942 Do/Kb

Butandehydrierung mit Gasumwälzung [1].

Grundlagen für einen 50 Ltr. Dreifach-Ofen.

Frischgasdurchsatz 300 Ltr. C_4H_{10} je Ltr. Kontakt und Stunde.

Umwälzung je Ofen $\frac{28}{3}$ = 9,3 kg/je cbm Mischbutan.

Volumzunahme 40 %

Das heißt, je Öfen sind $\frac{9,3 \times 1,4}{2,42}$ = 5,4 cbm 15°/735 mm je cbm Frisch-butan umzupumpen.

Für einen Ofen von $\frac{50}{3}$ = 16,7 Ltr. sind das:

15 cbm = 36 kg Frisch-Butan/Stunde.

Die Umwälzung ist:

9,3.15 = 140 kg/Std. entsprechend

140 $\frac{1,4}{2,42}$ = 81 cbm bei 15°C vom Spez.Gew. 1,73 kg/cbm

bzw. 232 cbm bei 550°C " " " 0,60 kg/cbm

Damit kann folgende Wärmetönung bei 30°C Temperatur-Abfall je Ofen bewältigt werden. Bei einer Spez. We von 0,6 WE/kg. °C ist die Wärme-kapazität der Umwälzprodukte in allen 3 Öfen

3x140x0,6x30 = 7500

Die Reaktionswärme ist -500 WE/kg entstandenen Butylens, so daß je Stunde $\frac{7500}{50}$ = 15 kg Butylen entsprechend $\frac{15}{36} \times 100$ = 42 % Umsatz gebildet werden können.

gez. Donath

---

1) Vgl. Bericht Donath No. 19 4081 v. 19.10.41 .

210-7 Fb

Hochdruckversuche
Le/Lu 558

Zurück an
Brimmer Dir. Dr. Pier

5. 6. 1941. Pf.

Untersuchung von Teeren, Pechen u.s.w. auf Mischbarkeit:

1.) **Methode.**

Die auf ihre Mischbarkeit zu prüfenden Komponenten werden nach vorhergehender Filtration im Verhältnis 1 : 1, 10 : 1, 1 : 10 gemischt und bei 100° eine Stunde gerührt. Nach dieser Zeit wird makroskopisch sowie mikroskopisch jede Mischung auf Ausflockung untersucht.

2.) **Ausführung.**

a) **Filtration der Mischkomponenten.**

Ca. 100 g der zu prüfenden Komponenten werden, wenn nicht bei normaler Temperatur dann bei Erhitzen auf 100° in einer Heißdampfnutsche von 70 mm Durchmesser durch ein qualitatives Filter filtriert.

b) **Mischung.**

1 : 1:

Je 50 g Mischkomponenten werden bei 100° in einen 150 ccm Dreihals-Rundkolben eingewogen, darnach die Mischung im Ölbad bei 100° eine Stunde gerührt. Hierauf wird der Kolbeninhalt zuerst makroskopisch auf Ausflockung, Wand- sowie Bodenbelag untersucht. Nunmehr wird nach gutem Umrühren ein Mikroaufstrich auf einem Objektträger hergestellt. Nach Auflegen eines Deckglases wird das Präparat im durchfallenden Licht bei 120-facher Vergrößerung betrachtet. Je nach Menge und Art der Ausflockung wird angegeben, ob die Ausflockungen viel oder wenig, ob flockig oder schmierig bezw. klumpig sind.

10 : 1:

100 g der ersten Komponente werden mit 10 g der zweiten bei 100° in der vorhin angegebenen Art und Weise gemischt und bei 100° eine Stunde gerührt. Die weiteren Untersuchungen sind dieselben wie bei 1 : 1.

-2-

18/2441

1 : 10 %

10 g der ersten Komponente werden mit 100 g der zweite
100° wie oben angegeben gemischt und bei 100° eine Stunde ge-
rührt. Die weiteren Untersuchungen sind dieselben wie bei 1:1.

gez. Lemme

Hochdruckversuche
Lu 558

18. März 1942 Le/Ki

(2)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Siebanalyse.

10 g der in Pulver- oder Pastenform vorliegenden Probe werden zur Ermittlung der Korngrößenverhältnisse eingewogen.

a) Probe liegt in Pulverform vor.

Die Einwage von 10 g wird auf das gröbste Sieb des ineinandergeschachtelten Siebsatzes gebracht und durch Schütteln und Rütteln solange bewegt, bis durch die einzelnen Siebe nichts mehr hindurchfällt. Gegebenenfalls wird unter Anwendung eines Pinsels durch leichtes Streichen und Klopfen an die Siebwand der Durchgang durch die Siebe vervollkommnet. Hierzu nimmt man das Sieb aus dem Satz heraus und stellt es auf eine Unterlage eines Glanzpapiers, das möglichst kontrastgefärbt zum Pulver ist. Die einzelnen Siebrückstände, sowie der Durchgang durch das feinste Sieb werden gewogen und durch Multiplizieren mit 10 prozentual ausgedrückt.

b) Probe liegt als Ölpaste vor.

Die Einwage von 10 g wird mit 300 cm^3 Benzol aufgekocht, durch die Siebe hindurchgespült und bis zum farblosen Ablauf mit heißem Benzol nachgespült. Nach Trocknen der Siebe gegebenenfalls im N_2-Strom bei ca 100^0 wird mit dem Pinsel unter Klopfen jedes Sieb nachgestrichen bis nichts mehr hindurchfällt und in oben geschilderter Weise gewogen.[1]

c) Probe liegt als wässerige Paste vor.

Wie b) jedoch unter Anwendung von Wasser anstatt Benzol. Der Siebsatz in Maschen/cm^2 ist folgender: 100, 400, 900, 2500, 4900, 10 000, 12 000, 15 000.

gez. Lemme

1) Die g-Menge Gesamt-Siebrückstände wird = 100% gesetzt und die einzelnen Siebrückstände werden entspr. prozentual ausgedrückt.

160

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

HOCHDRUCKVERSUCHE 9.7.1942 Hi/Eb
P/Lu 558 Nr. 82

Wunschgemäß übersenden wir Ihnen in der Anlage die Arbeitsvorschrift für die Jodzahlbestimmung nach Klein. Wir bitten Sie, uns Ihre Erfahrungen mit dieser Methode zur gegebenen Zeit mitzuteilen.

Heil Hitler!

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

ppa Bütefisch gez. i. V. Hörlein

Anlage

(3)

An das
Reichsluftfahrtministerium
z.Hd.v.Herrn Dr. Beyer
GL/A-M/II
Berlin W 8.
Leipzigerstrasse 7.

161

84417

Jodzahl nach Klein

Als Titrierflüssigkeit dient eine Lösung von 100 g Brom in 1000 ccm Chloroform. Man bestimmt ihren Titer, indem man 1 ccm mit einem Überschuss an Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Brom-Chloroformlösung ist nicht lange haltbar und muss daher nach einigen Tagen neu angesetzt werden; stets jedoch dann wenn beim Öffnen der Flasche Nebelbildung eintritt, da diese ein Zeichen dafür ist, dass die Lösung Bromwasserstoff enthält. Der Bromwasserstoff kann aus verschiedenen Gründen zu falschen Ergebnissen Anlass geben. Die Bestimmung der Jodzahl wird in folgender Weise durchgeführt:

Man wägt 200 - 250 mg der zu untersuchenden Substanz in einem 100 ccm-Jodzahlkolben mit Schliffstopfen ein. Bei Benzinen mit einer Jodzahl unter 10 gibt man mit der Pipette 5 ccm der Probe in den Kolben und wägt diese dann. Bei leichtflüchtigen Stoffen erfolgt die Einwaage in dünnwandigen Glaskügelchen, die dann in den Kolben gegeben werden.

Nun gibt man ein Gemisch aus 7 Volumenteilen Chloroform, 2 Volumenteilen Toluol und 1 Volumenteil Methanol in den Kolben. Das Lösungsmittel ist vorher mit einigen Tropfen Bromlösung anzufärben. Es ist zweckmässig Probe und Lösungsmittel vor ihrem Zusammengeben vorzukühlen. Im Falle die Einwaage in einem Glaskügelchen erfolgte, ist dies dann zu zertrümmern. Man kühlt die Lösung mittels eines Alkohol-Kohlensäuregemisches, das sich in einer Porzellanschale von ca. 25 cm ∅ befindet auf mindestens - 50 / - 60° C ab und titriert dann aus einer Mikrobürette direkt auf die ursprüngliche Farbe des mit Brom versetzten Lösungsmittels.

Die Zugabe der Bromlösung soll langsam und unter dauerndem Schütteln des Kolbens im Kältebad erfolgen um eine wesentliche Erwärmung der Lösung zu vermeiden. Die gelbe Farbe muss mindestens 5 Minuten bestehen bleiben, erst dann ist der Endpunkt der Titration erreicht. Sollte dieser nicht deutlich erkennbar sein, so kann man mit schwach angefeuchtetem Jodkalium-Stärke-Papier tüpfeln.

Im Falle einiger Stoffe (z.B. Diisobutylen), bei denen die Reaktion sehr langsam verläuft, empfiehlt es sich einen Überschuss an Bromlösung hinzuzugeben und diesen nach 5 Minuten mit einer Lösung von Cyclohexen in Benzin zurückzunehmen. Diese Lösung stellt man zweckmässig so ein, dass 1 ccm Cyclohexenlösung einem ccm Bromlösung entspricht.

Berechnung: e = Einwaage
b = verbr. n/10-Thiosulfatlösg. für 1 ccm Br_2-Lösung.
c = " Br_2-Lösg. für Substanz

$$J.Z. = \frac{1,269 \cdot b \cdot c}{e}$$

Analyt. (III-(4))

Ermittelung des Aromatengehaltes von Benzinen aus der Anilinpunktsdepression.

Vorläufige Mitteilung.

Zusammenfassung.

Unsere bisher übliche Methode zur Bestimmung des Aromatengehaltes von Benzinen durch Multiplikation der direkt bestimmten, oder aus der Mischung mit Kahlbaum-Benzin errechneten Anilinpunktsdepression mit dem empirisch ermittelten Faktor 0,95 ergab oft grosse Abweichungen von den nach anderen Methoden bestimmten Werten.

Eine Nachprüfung der Methode an einer Reihe von synthetischen Mischungen mit bekanntem Aromatengehalt hat folgendes ergeben.

1.) Der Aromatengehalt steht in direkter Beziehung zur Anilinpunktsdepression, wenn der Anilinpunkt I direkt, d.h. nicht in Mischung mit Kahlbaumbenzin bestimmt wird. Diese Beziehung ist nicht linear, sondern ergibt die in Anlage II wiedergegebene Kurve. Daraus ergibt sich, dass der bisher angewandte Faktor 0,95 nicht für alle Anilinpunktsdepression gilt, sondern nur für einen kleinen Bereich bei etwa 58°(= ca 57% Aromaten). Er beträgt vielmehr bei 10° Depression etwa 1,2 und nimmt dann mit steigender Depression ab (bei 50° = ca 1,0 bei 70° = ca 0,91).

2.) Wird der Anilinpunkt I aus der Mischung mit Kahlbaumbenzin (1:1Vol.) errechnet, dann ist die Beziehung zwischen Anilinpunktsdepression und Aromatengehalt abhängig vom Anilinpunkt II(Ap. des Testbenzins). Die Anlage III zeigt die Abhängigkeit des berechneten Anilinpunkts I vom Aromatengehalt für 4 verschiedene Testbenzine.

Eine direkte, für alle Benzine gültige Beziehung zwischen Aromatengehalt und Anilinpunktsdepression liess sich hier bisher nicht aufstellen. Die Untersuchungen in dieser Richtung werden fortgesetzt.

Nach bisher vorliegenden Ergebnissen dürften die ermittelten Werte bei einem Aromatengehalt bis ca 60% auf ± 0,5 % genau sein, bei höherem Aromatengehalt auf etwa ± 1%. Eine eingehende Beschreibung der ausgeführten Untersuchungen, sowie eine Diskussion der Ergebnisse wird nach Abschluss der Arbeiten gegeben werden.

18458

Die Anlage 1 enthält die Vorschrift zur Bestimmung des Aromatengehaltes nach der Anilinpunktsmethode, wie sie ab 1. April 1941 einheitlich von den Laboratorien Dr. Hirschberger und Dr. Fürst ausgeführt werden wird.

gez. Lajus

gez. Hirschberger

Anlage 1.

Vorschrift zur Ermittlung des Aromatengehaltes von Benzinen.

1.) Liegt der Anilinpunkt I des Benzines über -5^{o}C so wird der Aromatengehalt direkt aus der Anilinpunktsdepression (Ap.II-Ap.I) nach der Kurve in Anlage II. ermittelt.

Beispiele a) Ap I = -2^{o}C; Ap II = $+50^{o}$C.
Anilinpunktsdepression (Ap II-Ap I) = 52^{o}, der Aromatengehalt nach der Kurve (Anlage II) als 52,5 Gew.%.
b) Ap I = $+15,6^{o}$C, Ap II = $+57,4^{o}$ Ap II-Ap I = $41,8^{o}$C
Aromatengehalt = 43,5 Gew. %.

2.) Liegt der Anilinpunkt I des Benzines unter -5^{o}C, so wird er aus dem Anilinpunkt der Mischung mit Normalbenzin Kahlbaum errechnet, da die direkte Bestimmung wegen evtl. Auskristallisieren von Anilin & Aromaten unzuverlässig ist. Hierzu werden das zu untersuchende Benzin und Normalbenzin zu gleichen Volumteilen gut gemischt und der Ap der Mischung bestimmt. Wenn der Anilinpunkt der Mischung mit Ap_m, der des Normalbenzins mit Ap_n bezeichnet wird, so ist der berechnete Ap I des Benzines:

$$Ap\ I\ ber. = 2\ Ap_m - Ap_n.$$

Der Anilinpunkt I wird wie üblich (ohne Zumischung von Normalbenzin) nach Entfernung der Aromaten bestimmt. Der Aromatengehalt wird aus Ap I ber. und Ap II nach der Kurve in Anlage III ermittelt.

Beispiele: a) Bestimmt wurden: $Ap_m = 32,2^{o}$; $Ap_n = 61,5^{o}$
Ap II = $47,5^{o}$, dann ist
Ap I ber. = 64,4 - 61,5 = 2,9. Der Aromatengehalt ist also nach der Kurve in Anlage III = 49,5 Gew.%
b) Gefundne: Ap_m = 23,5, Ap_n = 61,0, Ap II = 61,5
dann ist Ap I ber. = 47,0 -61 = - 14,0 nach dem Aromatengehalt = 72,5 Gew.%

3.) Bei sehr hohen Aromatengehalten (über ca 70%) empfiehlt eine andere Arbeitsweise, da die Entfernung hochkonzentrierter Aromaten nur unvollständig, und die Bestimmung des Ap II daher unsicher ist. Man verfährt in solchen Fällen besser wie folgt: Das zu untersuchende Benzin wird mit Normalbenzin im Gewichtsverhältnis 1:1 gemischt und die Anilinpunkte I und II dieser Mischung bestimmt,

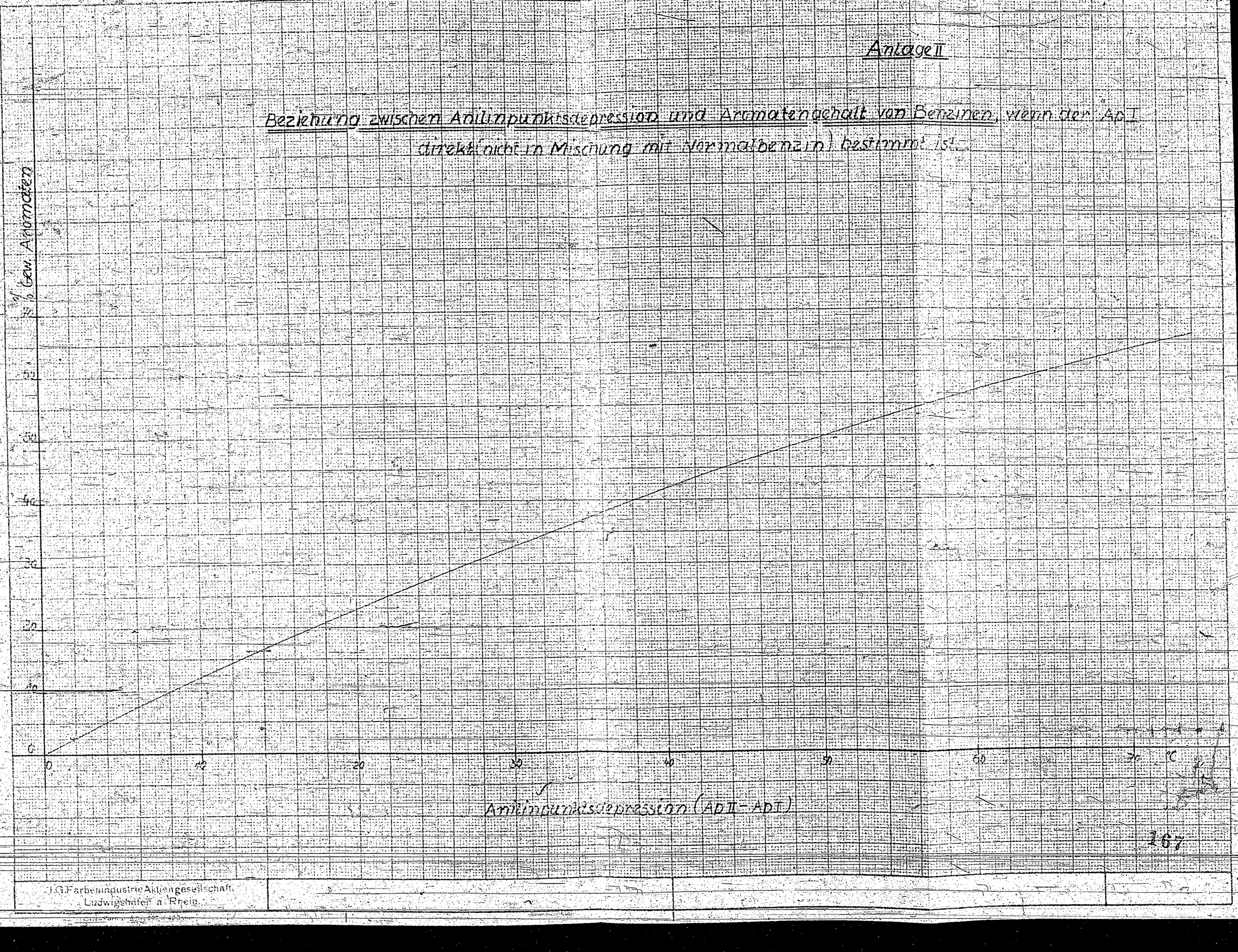
sie seien mit Ap I M und Ap II M bezeichnet.

Der aus Ap II M-Ap I M nach der Kurve in Anlage II ermittelte Aromatengehalt multipliziert mit 2 ergibt den Aromatengehalt des zu untersuchenden Benzines.

Beispiel : Gefunden Ap I M = 15,2°, Ap II M = 59,8°.
Nach Kurve Anlage II entspricht eine Depression von Ap II M-Ap I M =59,8-15,2 = 44,6° einem Aromatengehalt von 45,5 %. Der Aromatengehalt des zu untersuchenden Benzines ist also = 45,5 x 2 = 91 %Gew.

Anlage II

Beziehung zwischen Anilinpunktsdepression und Aromatengehalt von Benzinen, wenn der Ad I direkt nicht in Mischung mit Normalbenzin bestimmt ist.

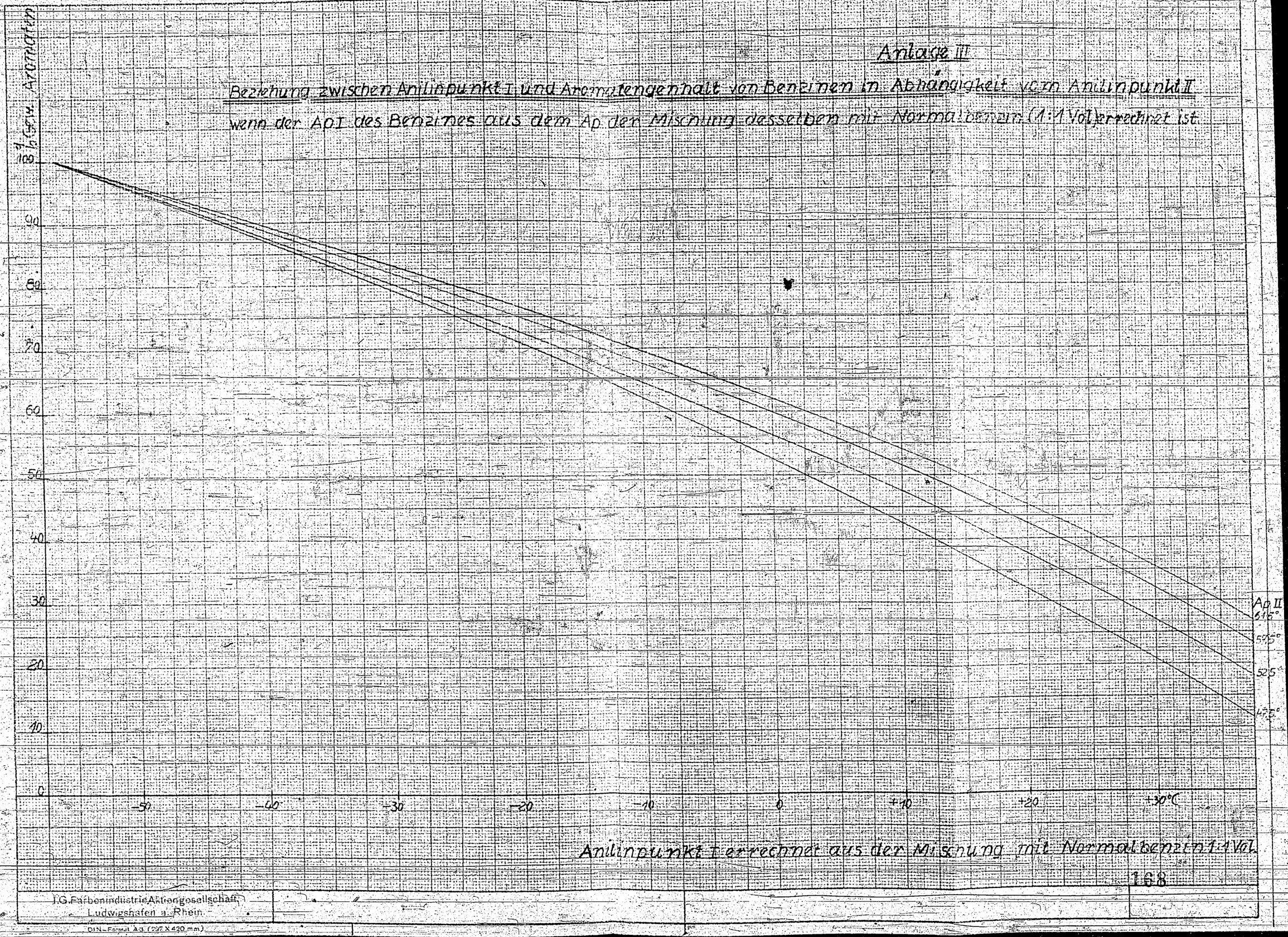


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Anlage III

Beziehung zwischen Anilinpunkt I und Aromatengehalt von Benzinen in Abhängigkeit vom Anilinpunkt II

wenn der Api des Benzines aus dem Ap der Mischung desselben mit Normalbenzin (1:1 Vol) errechnet ist.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
DIN-Format A 3 (297 X 420 mm)

Hochdruckversuche
Ia 558.

Teil 5 (5)

A r b e i t s v o r s c h r i f t

für die Ermittlung des Aromatengehalts in Benzinen nach der Anilinpunkts-Methode.

Von dem zu untersuchenden Benzin wird zunächst der Anilinpunkt (AP I) gemäss Anlage 1 bestimmt.

Liegt der AP I höher als -5°C, wird die Bestimmung nach Verfahren A ausgeführt, in allen anderen Fällen nach Verfahren B.

Verfahren A:

Bestimmung des AP I gemäss Anlage 1

" " AP II " " 1.

Die sich aus der Differenz von AP II - AP I ergebende Anilinpunktdepression ergibt unmittelbar den Aromatengehalt in Gewichts-% durch Ablesen aus der Tabelle Anlage 2.

Beispiel: AP I = -2,2°C

AP II = +50,0°C

Differenz (AP II-AP I) = 52,2°C Anilinpunktsdepression.

Aromatengehalt nach Tabelle = 51,5 Gew.%

Verfahren B:

Das zu untersuchende Benzin wird im Gewichtsverhältnis 1 : 1 mit Normalbenzin*) (aromatenfrei) gemischt (Einwaage auf 0,1 g genau)

*) Anmerkung: Steht als Verdünnungsbenzin kein Normalbenzin zur Verfügung, so muss als Ersatz ein ähnliches (mit einem Anilinpunkt von etwa 60 und einem Siedebereich ca. 60-90°C) verwendet werden. Es muss dann der eventuelle Aromatengehalt des Verdünnungsbenzins nach Verfahren A ermittelt und durch Abzug berücksichtigt werden.
Z.B. ein Verdünnungsbenzin von 10% hat

AP I 57,1 } daraus ergibt sich ein Aromatengehalt
AP II 60,1 } von 4,0 %.

Das zu untersuchendes Benzin hat nach Verfahren B in Mischung mit diesem Verdünnungsbenzin 55,0 Gew.% Aromaten ergeben. Der wahre Aromatengehalt des zu untersuchenden Benzins ist also 55,0 - 4,0 = 51,0 Gew.%.

Lorenz

und die Anilinpunkte I und II von dieser Mischung bestimmt.

Der aus der Differenz von AP II - AP I anhand der Tabelle ermittelte Aromatengehalt multipliziert mit 2 ergibt den Aromatengehalt des zu untersuchenden Benzins.

Beispiel: AP I der Mischung = + 15,2 °C
AP II " " = + 59,6 °C
(AP II-AP I) " " = 44,4 °C

hieraus Aromatengehalt der Mischung nach Tabelle = 45,5 Gew.%,
also Aromatengehalt des zu untersuchenden Benzins 45,5 x 2 = 91,0 Gew.%

Bei Anwesenheit von größeren Mengen Olefinen im Benzin (Olefine werden bekanntlich bei der Behandlung mit Schwefelsäure ausgeschieden) und dann erst mit dem Normalbenzin 1 : 1 zu mischen). Die aus der Differenz von AP II - AP Ia ermittelten Aromatengehalte beziehen sich auf olefinfreies Produkt und sind durch Multiplikation mit $\left(\frac{100-\%\ \text{Olefine}}{100}\right)$ auf das ursprüngliche Benzin umzurechnen.

Beispiel: Ein Benzin hat Zahl 12 entsprechend 5 % Olefinen.

AP Ia = +5,7
AP II = +58,8
Differenz = 53,1 = gemäß Tabelle 52,3 Gew.% Aromaten.

Das zu untersuchende Benzin enthält $52{,}3 \times \frac{(100-5)}{100} = 49{,}7$ Gew.% Aromaten.

Umrechnung von Gewichts- in Volumenprozente:

$$\text{Vol.\% Aromaten} = \frac{\text{Gew.\% Aromaten} \times \text{spez. Gew. des Benzins bei } 15°}{0{,}872}$$

Anlage 1.

Bestimmung des Anilinpunktes I (Ap. I).

Gerät: Reagenzglas 2,5 cm Durchmesser
Auf- und Abmischer aus V_2A-Draht
Thermometer mit 1/10 Gradeinteilung von -20° bis +100°.

10 ccm Benzin werden zusammen mit 10 ccm frisch destilliertem wasserfreien Anilin in ein Reagenzglas von 2,5 cm lichter Weite gefüllt. In das Glas ist der Drahtmischer und das Thermometer einzusetzen. Beide Flüssigkeiten werden, wenn nötig, im Wasserbad bis zum Klarwerden erwärmt. Es wird nun unter ständigem Rühren bis zur Entmischung langsam abgekühlt. Als Anilinpunkt gilt die Temperatur, bei der die Trübung gerade die Thermometerkugel nicht mehr erkennen läßt. Erwärmen und Abkühlen werden so oft (mindestens 3 mal) wiederholt bis der Ap. auf 0,1° genau festgestellt ist.

Bestimmung des Anilinpunktes II.

50 ccm Benzin werden mit 150 ccm Schwefelsäure 98%ig bei Zimmertemperatur 1/2 Stunde in einer Literflasche geschüttelt und dann in einen Scheidetrichter gegossen. Nach mindestens halbstündigem Absitzen wird die Säure abgelassen. Vom Benzin wird dann ohne vorheriges Auswaschen der Anilinpunkt wie oben bestimmt.

Bestimmung des Anilinpunktes Ia (Ap. Ia).

50 ccm Benzin werden mit 150 ccm 90%iger Schwefelsäure in einer Literflasche bei Zimmertemperatur 1/2 Stunde in einer Schüttelvorrichtung geschüttelt, in einen Scheidetrichter gegossen. Nach mindestens halbstündigem Absitzen wird die Säure abgelassen. Vom Benzin wird dann ohne vorheriges Auswaschen der Anilinpunkt wie oben bestimmt.

Anlage 1.

Bestimmung des Anilinpunktes I (Ap. I).

Gerät: Reagenzglas 2,5 cm Durchmesser.
Auf- und Abmischer aus V_2A-Draht
Thermometer mit 1/10 Gradeinteilung von -20° bis $+100^{\circ}$.

10 ccm Benzin werden zusammen mit 10 ccm frisch destilliertem wasserfreien Anilin in ein Reagenzglas von 2,5 cm lichter Weite gefüllt. In das Glas ist der Drahtmischer und das Thermometer einzusetzen. Beide Flüssigkeiten werden, wenn nötig, im Wasserbad bis zum Klarwerden erwärmt. Es wird nun unter ständigem Rühren bis zur Entmischung langsam abgekühlt. Als Anilinpunkt gilt die Temperatur, bei der die Trübung gerade die Thermometerkugel nicht mehr erkennen läßt. Erwärmen und Abkühlen werden so oft (mindestens 3 mal) wiederholt bis der Ap. auf $0,1^{\circ}$ genau festgestellt ist.

Bestimmung des Anilinpunktes II.

50 ccm Benzin werden mit 150 ccm Schwefelsäure 98%ig bei Zimmertemperatur 1/2 Stunde in einer Literflasche geschüttelt und dann in einen Scheidetrichter gegossen. Nach mindestens halbstündigem Absitzen wird die Säure abgelassen. Vom Benzin wird dann ohne vorheriges Auswaschen der Anilinpunkt wie oben bestimmt.

Bestimmung des Anilinpunktes Ia (Ap. Ia).

50 ccm Benzin werden mit 150 ccm 80%iger Schwefelsäure in einer Literflasche bei Zimmertemperatur 1/2 Stunde in einer Schüttelvorrichtung geschüttelt, in einen Scheidetrichter gegossen. Nach mindestens halbstündigem Absitzen wird die Säure abgelassen. Vom Benzin wird dann ohne vorheriges Auswaschen der Anilinpunkt wie oben bestimmt.

Anlage 2.

Tabelle.

Zur Bestimmung des Aromatengehaltes (in Gewichts-%) aus der Anilinpunktsdepression (A.P. II - A.P. I).

AP II - AP I	Gew.% Aromaten	AP II-AP I	Gew.% Aromaten	AP II - AP I	Gew.% Aromaten
0	0	14,2	17,0	31,5	34,0
0,4	0,5	14,8	17,5	32,1	34,5
0,8	1,0	15,3	18,0	32,6	35,0
1,2	1,5	15,8	18,5	33,2	35,5
1,6	2,0	16,3	19,0	33,7	36,0
2,0	2,5	16,8	19,5	34,3	36,5
2,4	3,0	17,3	20,0	34,8	37,0
2,8	3,5	17,8	20,5	35,4	37,5
3,2	4,0	18,3	21,0	35,9	38,0
3,6	4,5	18,8	21,5	36,5	38,5
4,0	5,0	19,3	22,0	37,0	39,0
4,4	5,5	19,8	22,5	37,6	39,5
4,8	6,0	20,3	23,0	38,2	40,0
5,2	6,5	20,8	23,5	38,7	40,5
5,6	7,0	21,3	24,0	39,2	41,0
6,0	7,5	21,8	24,5	39,8	41,5
6,4	8,0	22,3	25,0	40,3	42,0
6,8	8,5	22,8	25,5	40,9	42,5
7,2	9,0	23,3	26,0	41,4	43,0
7,6	9,5	23,8	26,5	42,0	43,5
8,0	10,0	24,3	27,0	42,6	44,0
8,5	10,5	24,8	27,5	43,2	44,5
8,9	11,0	25,3	28,0	43,8	45,0
9,3	11,5	25,8	28,5	44,3	45,5
9,8	12,0	26,3	29,0	45,0	46,0
10,3	12,5	26,8	29,5	45,7	46,5
10,7	13,0	27,3	30,0	46,3	47,0
11,2	13,5	27,8	30,5	46,9	47,5
11,6	14,0	28,3	31,0	47,6	48,0
12,1	14,5	28,8	31,5	48,3	48,5
12,6	15,0	29,3	32,0	48,9	49,0
13,0	15,5	29,8	32,5	49,6	49,5
13,4	16,0	30,4	33,0	50,2	50,0
13,9	16,5	30,9	33,5	50,8	50,5

AP II-AP I	Gew.% Arbeiten	AP II-AP I	Gew.% Arbeiten	AP II-AP I	Gew.% Arbeiten
51,5	51,0	60,6	57,5	70,8	64,0
52,2	51,5	61,3	58,0	71,6	64,5
52,8	52,0	62,1	58,5	72,4	65,0
53,5	52,5	62,8	59,0	73,2	65,5
54,2	53,0	63,6	59,5	74,0	66,0
54,9	53,5	64,4	60,0	74,8	66,5
55,6	54,0	65,2	60,5	75,7	67,0
56,3	54,5	66,0	61,0	76,5	67,5
57,0	55,0	66,8	61,5	77,4	68,0
57,7	55,5	67,6	62,0	78,2	68,5
58,4	56,0	68,4	62,5	79,1	69,0
59,1	56,5	69,2	63,0	80,0	69,5
59,8	57,0	70,0	63,5	80,9	70,0
				81,8	70,5
				82,7	71,0
				83,6	71,5

Hochdruckversuche
Lu 558

9. Juni 1941 MJ/R /2.

Bestimmung des Aromatengehaltes von Benzinen nach der Anilinpunktsmethode. x)

Die Aromaten aus den Anilinpunkten zu berechnen, ist eine bei uns seit langem ausgeübte und für betriebstechnische Zwecke sehr geeignete Methode. Nach dieser werden die Aromaten aus der Differenz von Anilinpunkt II und I mit dem Faktor 0,95 errechnet. Es hat sich aber das Bedürfnis herausgestellt, die nach dieser Methode erhaltenen Werte an Genauigkeit zu verbessern.

Bei der Untersuchung von Benzinen mit hohem Aromatengehalt (80% und mehr) ergab sich die Notwendigkeit, den Anilinpunkt in Mischung mit Normalbenzin zu bestimmen, da die normalen Anilinpunkte unter 0° liegen (Schmelzpunkt des Anilins = -6°C). Hierbei stellte sich heraus, dass der aus der Mischung mit Kahlbaumbenzin errechnete Anilinpunkt um einige Grade (bis etwa 7) höher lag als der direkt bestimmte, zum Beispiel:

		Anilinpunkt I direkt bestimmt	errechnet aus Mischung
1)	50 Gew.% Aromaten AP.II = 61,5°:	+ 11,6	+ 14,2
2)	50 " " " AP.II = 57,5°:	+ 7,7	+ 11,7
3)	50 " " " AP.III= 52,5°:	+ 3,0	+ 7,9
4)	50 " " " AP.II = 47,5°:	- 2,3	+ 2,4

Der Grund hierfür liegt darin, dass die Anilinpunkte von Mischungen nicht der Mischungsregel folgen. Damit war klar erwiesen, dass mindestens der errechnete Wert für die übliche Berechnung der Aromaten aus der Differenz (AP. II - AP. I) · 0,95 nicht geeignet sein kann. Eine Bestätigung dieser Annahme brachte ferner eine Bestimmungsmethode durch Extraktion der Aromaten mit Lösungsmitteln. Es zeigte sich, dass in Abhängigkeit von der Aromatenkonzentration eine Differenz bestand zwischen den aus den Anilinpunkten mit dem Faktor 0,95 errechneten Aromatengehalt und der durch Extraktion effektiv herausgelösten Menge. Diese Differenz nimmt mit erhöhter Aromatenkonzentration ab.

x) Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 40. Band (1921) S. 20 T. Tizzard u. Marshall.

Beispiel :

		Aromatengehalt berechnet aus (AP.II-AP.I) 0,95	Gew.% Aromatenextrakt
CV_2b		48	54,2
CV_2b		47	55
Synthetische Mischung Restbenzin + Aromaten	70:30	26	29,5
	50:50	48,5	50,2
	30:70	69	70,2

Dass aber durch Extraktion eine saubere Trennung stattfindet, geht aus folgendem hervor:

1)Im Raffinat (aromatenfreien Anteil) wird durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure der Anilinpunkt praktisch nicht verändert.

2)Der Extrakt hat das spezifische Gewicht der entsprechenden Aromaten und lässt sich durch Feindestillation in reine Einzelaromaten zerlegen. So hat z.B. das so hergestellte Benzol und Toluol sämtliche Kennzahlen eines technisch reinen Produktes (spez.Gewicht, Siedegrenzen, Brechungsindex).

Diese Überlegungen veranlassten uns, die Beziehung zwischen Aromatengehalt und Anilinpunktsdepression genauer zu untersuchen und zwar zunächst nur für Benzintypen, wie sie heute in der Grossproduktion unserer Hydrierwerke anfallen, d.h. für Benzine mit Siedegrenzen von etwa 40 - 165° und etwa 30 - 50 % bis 100° siedender Anteile. Wie weit sich die gefundenen Beziehungen für Benzine anderer Siedebereiche oder Fraktionen anwenden lassen, bedarf noch der Untersuchung.

Für unsere Versuche verwandten wir Gemische von reinen Einzelaromaten in Mengenverhältnissen, wie sie ähnlich in der Grossproduktion (CV_2b, VT 706b, DHD) vorkommen; z.B. 20% Reinbenzol, 41% Toluol 27 % Xylol, 3 % Äthylbenzol und 9 % höhere Aromaten. Von diesen Aromatengemischen gaben wir steigende Prozentsätze zu verschiedenen Restbenzinen, die jeweils durch scharfe Raffination mit H_2SO_4 von Aromaten und Olefinen befreit waren. Für diese Mischungen wurden die Anilinpunkte mit und ohne Verdünnung mit Kahlbaumbenzin festgestellt.

Sodann wurden für sämtliche Mischungen die Anilinpunkte II (d.h. Anilinpunkt nach Entfernung der Aromaten und Ungesättigten) bestimmt. Werden nun die Differenzen aus AP. II und AP. I (ohne Verdünnung) gegenüber dem bekannten Aromatengehalt aufgetragen, so ergibt sich eine schwach gekrümmte Kurve (vgl. Kurvenblatt I). Anders ausgedrückt bedeutet das, dass für die Abhängigkeit der Anilinpunkts-Depression vom Aromatengehalt nicht ein konstanter Faktor, z.B. 0,95, sondern ein gleitender angenommen werden muss. Er beträgt z.B. bei 10° Depression etwa 1,2, bei 50° ca. 1,0 und bei 70° ca. 0,9. Eine bestimmte AP.-Depression entspricht also einem bestimmten Aromatengehalt, unabhängig von der absoluten Lage der Anilinpunkte, d.h. unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Restbenzine.

Muss der Anilinpunkt I aus der Mischung mit Kahlbaumbenzin errechnet werden, dann lässt sich die Beziehung zwischen Anilinpunktedepression und Aromatengehalt nicht einheitlich durch eine Kurve ausdrücken. Der Grund hierfür liegt darin, dass der aus der Mischung mit Kahlbaumbenzin errechnete Anilinpunkt I vom tatsächlichen abweicht (folgt nicht der Mischungsregel) und der Grad der Abweichung ausserdem noch von der Zusammensetzung des Restbenzins abhängt. Wir haben für 4 verschiedene Restbenzine anhand der gleichen synthetischen Aromatenmischungen die Beziehungen zwischen den errechneten Anilinpunkten und den theoretischen Aromatengehalten empirisch ermittelt und kurvenmässig festgelegt. (Siehe Kurvenblatt 2.)

Es liesse sich allerdings auch hierfür eine Arbeitsweise anwenden, die es gestattet, die oben ermittelte allgemeingültige Beziehung zwischen Anilinpunktsdepression und Aromatengehalt zu benützen, wenn nämlich sowohl für die Bestimmung des Anilinpunkts I sowie des Anilinpunkts II gleicherweise eine Mischung im Verhältnis 1:1 Gewichtsteile mit aromatenfreiem Benzin (z.B. Normalbenzin) verwendet wird. Der aus der Anilinpunktsdepression ermittelte Aromatengehalt ergibt mit 2 multipliziert den Aromatengehalt des zu untersuchenden Benzins.

Als Beispiel für die Übereinstimmung der nach den 3 beschriebenen Arbeitsweisen ermittelten Ergebnisse lässt sich anführen:
Eine Mischung, bestehend aus 60,5 Gew.% reinen Aromatengemisch und 39,5 Gew.% eines Restbenzins vom AP. 62,2° wurde nach den 3 Methoden untersucht und ergab:

a) nach der ersten Arbeitsweise

AP. I direkt bestimmt = - 2,

" II = + 62,2

Anilinpunktsdepression = 64,9° entspricht nach Kurve I abgelesen 60,3 Gew.% Aromaten

b) nach der zweiten Arbeitsweise

AP. I errechnet aus Mischung 1:1 Vol. mit Normalbenzin = + 2,4°

AP. II = + 62,2°

Nach Kurvenblatt II entspricht einem errechneten AP. I = - 2,4° bei AP. II = 62,2° ein Aromatengehalt von 60,7 Gew.%

c) nach der dritten Arbeitsweise

Probe + Normalbz. (1:1 Gewichtsteile) ergibt AP. I = 32,7°

" " " " " AP. II = 59,9°

= 27,2°

Anilinpunktsdepression

entspricht nach Kurvenblatt I abgelesen einem Aromatengehalt von 30,2 Gew.% multipliziert mit 2 = 60,4 Gew.%

Neben wesentlich anders zusammengesetzten synthetischen Aromatenmischungen wurden mit gutem Ergebnis auch aus GV_2^b durch Extraktion gewonnene Aromatengemische verwendet.

Beispiel :

Zusammensetzung der Mischung	Aromaten 15% Benzol + 31 % Toluol + 20 % Xylol + 8,5% Äthylbenzol + 25,5% höhere		aus CV_2b extrahierte Aromaten	
	gefunden nach AP.-Methode	Abweichungen v. theoretischen Wert	gefunden nach AP.-Methode	Abweichungen v. theoretischen Wert%
5 % Aromaten + 95% Restbi	5	0	-	-
10 % " + 90% "	9,8	- 0,2	-	-
15 % " + 85% "	14,5	- 0,5	-	-
20 % " + 80% "	19,4	- 0,6	-	-
25 % " + 75% "	24,2	- 0,8	-	-
30 % " + 70% "	29,1	- 0,9	29,5	-0,5
40 % " + 60% "	39,2	- 0,8	39,5	-0,5
50 % " + 50% "	49,3	- 0,7	49,2	-0,8
60 % " + 40% "	59,b	- 1,0	59,5	-0,5

Aus unseren Aromatenextrationen ist bekannt, dass das spezifische Gewicht des aus den Hochleistungsbenzinen extrahierten reinen Aromatengemisches mit nur sehr geringen Abweichungen 0,872 ist.

Die Umrechnung der nach der Anilinpunktsmethode in Gewichtsprozent ermittelten Aromatengehalte in Volumprozent kann also nach folgender Formel vorgenommen werden:

$$\text{Vol.\% Aromaten} = \frac{\text{Gew. \% Arom. x spez. Gew. des Benzines}}{0,872}$$

Einfluss der Olefine auf die Aromatenbestimmung nach der Anilinpunktsmethode.

Es sollte zunächst grundsätzlich festgestellt werden, ob und wieweit bei Aromatenbenzinen, die Ungesättigte enthalten, in dem durch die Anilinpunktsdifferenz ermittelten Aromatengehalt die Ungesättigten mitenthalten sind. Die Untersuchung von Vertretern der zwei Haupttypen, der aliphatischen und naphthenischen Ungesättigten - Oktylen und Cyklohexen - ergab, dass die Einwirkung sehr verschieden sein kann, je nach dem eignen Anilinpunkt des betr. Olefins. Beispiel:

Ein Aromatenbenzin hat einen Anilinpunkt	= + 4,4°		
Dasselbe Benzin + 5 % Cyklohexen	" = + 3,0°	Differenz	- 1,4
" " + 5 % Oktylen	" = + 6,0°	"	+ 1,6
" " + 5 % Decylen	" = + 7,5°	"	+ 3,1
" " + 5 % (Cyklohexen + Oktylen + Decylen 2:1:1)	= + 4,8°	"	+ 0,4

(Anilinpunkt v. Cyklohexen = ca. -19°; Oktylen = + 34,8 ; Decylen = + 49,9).

Um den Aromatengehalt olefinhaltiger Benzine nach der Anilinpunktsmethode zu ermitteln, ist es erforderlich, die Olefine herauszunehmen. Dieses gelingt anscheinend in genügendem Masse, soweit es sich um niedere Ungesättigten-Konzentrationen handelt (bis ca. 5 %), durch Behandlung mit 80%iger Schwefelsäure. Von diesem vorbehandelten Benzin wird der Anilinpunkt (genannt AP. Ia siehe Anlage 3) bestimmt. Dieser Anilinpunkt dient als Grundlage für die Ermittelung des Aromatengehaltes nach Kurvenblatt I resp. II. Der so gefundene Aromatengehalt bezieht sich auf das olefinfreie Benzin und ist auf das Originalbenzin umzurechnen. Aus der Differenz zwischen A.P. I und AP. Ia kann, wie aus obiger Tabelle ersichtlich, auf den Gehalt des Benzins an Ungesättigten kein Schluß gezogen werden. Er muss vielmehr durch eine gesonderte Bestimmung ermittelt werden.

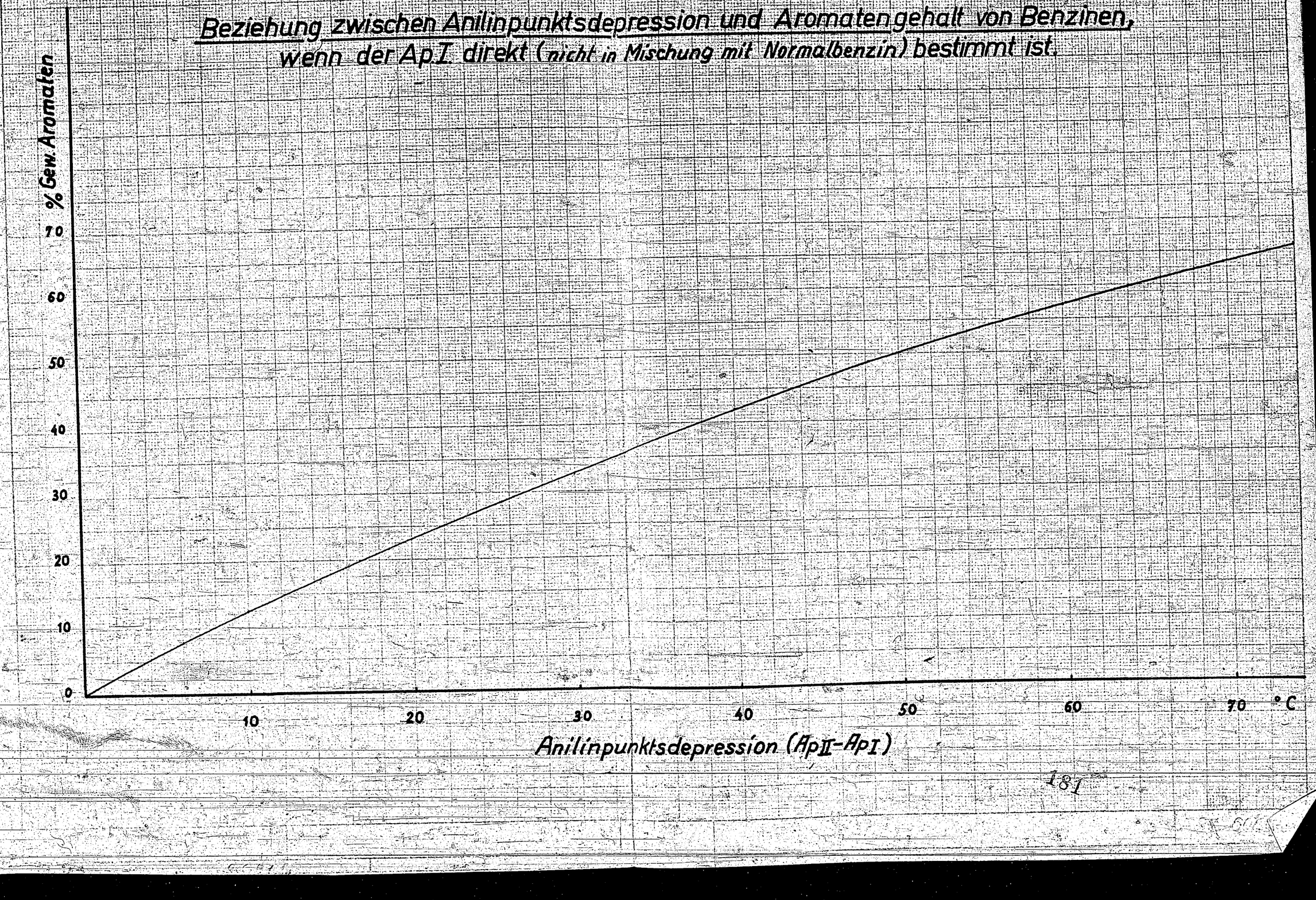
Folgende Tabelle zeigt anhand synthetischer Mischungen, wie der Ungesättigtengehalt sich bei der Aromatenbestimmung auswirkt, wenn die Berechnung statt aus dem Anilinpunkt Ia mit dem Anilinpunkt I vorgenommen wird:

Zusammensetzung in Gew.%			AP.I	AP.Ia	AP.II	% Aromaten aus AP. II-AP. I		% Aromaten aus (AP.II-AP.Ia)(100-Olefine)	
Aromaten	Rentbenzin	Olefine				gefunden	Abweichungen v. theor. Wert	gefunden	Abweichungen v. theor. Wert
10	87	3 Cyklohexen	46,2	48,2	56,6	11,8	+ 1,8	9,9	- 0,1
20	77	3 "	37,6	38,7	56,5	21,7	+ 1,7	19,8	- 0,2
30	67	3 "	27,4	27,6	56,8	31,8	+ 1,8	28,8	- 0,2
40	57	3 "	16,0	16,6	56,4	42,0	+ 2,0	40,2	+ 0,2
50	47	3 "	2,4	2,8	56,4	52,9	+ 2,9	49,9	- 0,1
10	85	5 "	45,6	47,7	56,2	12,8	+ 2,8	10,0	± 0,0
20	75	5 "	36,0	38,1	56,2	23,0	+ 3,0	19,8	- 0,2
30	65	5 "	25,6	27,3	56,0	33,0	+ 3,0	30,0	± 0,0
40	55	5 "	14,1	15,6	56,0	43,3	+ 3,3	40,0	+ 0,0
50	45	5 "	0,6	2,2	56,0	54,0	+ 4,0	49,9	- 0,1
10	80	10 "	42,3	46,7	55,7	16,0	+ 6,0	9,9	- 0,1
20	70	10 "	32,4	37,0	55,7	26,2	+ 6,2	19,3	- 0,7
30	60	10 "	21,7	25,6	55,6	36,2	+ 6,2	29,4	- 0,6
40	50	10 "	9,7	12,6	55,6	46,6	+ 6,6	40,0	± 0,0
50	40	10 "	3,7	2,7	55,6	56,5	+ 6,5	50,4	+ 0,4
10	85	5 Oktylen	49,7	49,5	58,8	11,0	+ 1,0	10,6	+ 0,6
20	75	5 "	40,3	40,0	58,8	21,2	+ 1,2	20,4	+ 0,4
30	65	5 "	30,4	29,6	58,8	31,2	+ 1,2	30,2	+ 0,2
40	55	5 "	19,0	18,2	58,8	41,5	+ 1,5	40,0	± 0,0
50	45	5 "	6,7	5,7	58,8	51,5	+ 1,5	49,7	- 0,3
10	85	5% Mischung (Cyklohexen + Oktylen + Decylen 2:1:1)	48,6	49,3	58,6	12,0	+ 2,0	10,7	+ 0,7
20	75		39,4	40,1	58,6	22,0	+ 2,0	20,2	+ 0,2
30	65		29,1	29,2	58,5	32,0	+ 2,0	30,3	+ 0,3
40	55		17,8	17,1	58,5	42,3	+ 2,3	40,6	+ 0,6
50	45		5,2	4,1	58,5	52,4	+ 2,4	50,3	+ 0,3

Wir glauben hierdurch gezeigt zu haben, dass die Anilinpunktsmethode nach vorstehend beschriebener Arbeitsweise für die Zwecke der Untersuchung technischer Benzine mit den angegebenen Einschränkungen zu praktisch brauchbaren Ergebnissen führt.

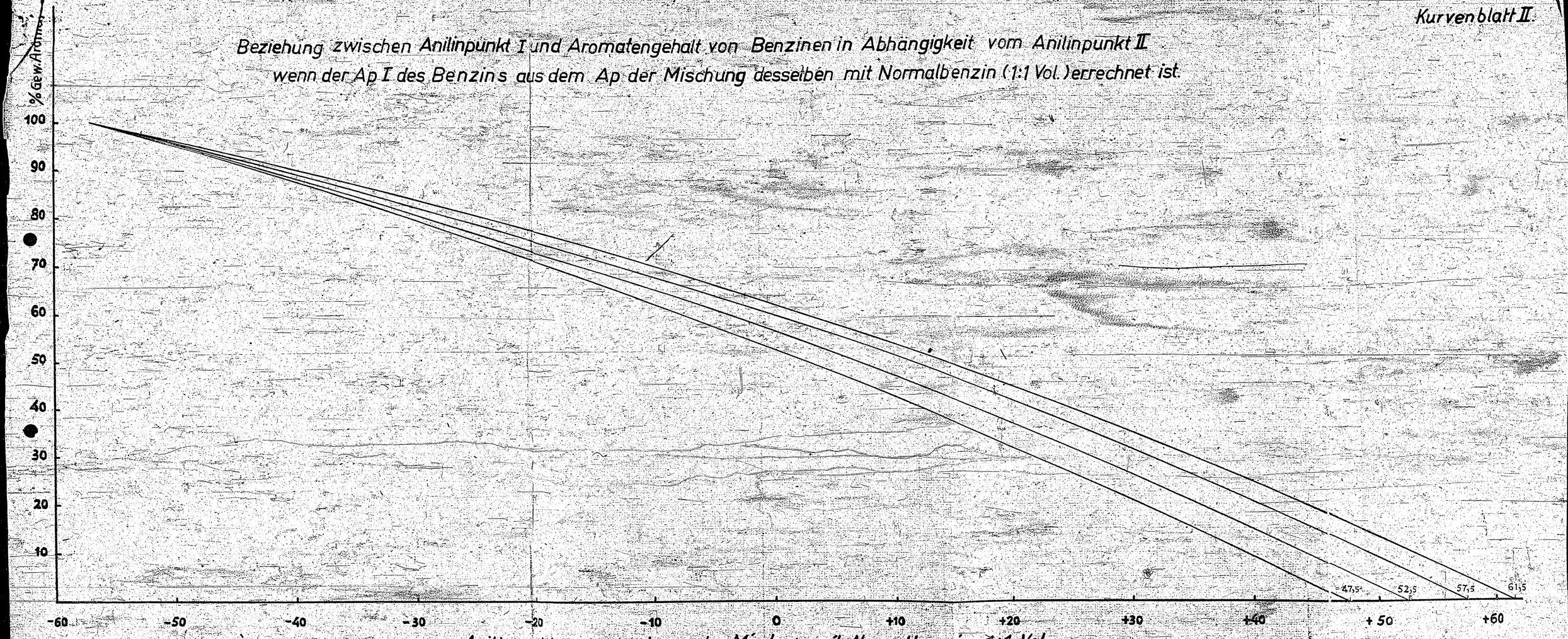
gez. Lajus
" Hirschberger

Beziehung zwischen Anilinpunktsdepression und Aromatengehalt von Benzinen, wenn der Ap.I. direkt (nicht in Mischung mit Normalbenzin) bestimmt ist.



Kurvenblatt II.

Beziehung zwischen Anilinpunkt I und Aromatengehalt von Benzinen in Abhangigkeit vom Anilinpunkt II
wenn der Ap I des Benzins aus dem Ap der Mischung desselben mit Normalbenzin (1:1 Vol.) errechnet ist.



RSK 6070-5

Hochdruckversuche
Lu 558.

4. Mai 1943. Gth/Le.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Die Phenolbestimmung in Mittelölen.
(genauer: Bestimmung saurer Anteile).

Zur Frage der Genauigkeit der Phenolbestimmung durch Extraktion von Ölen mit NaOH und Gewinnung der Phenole aus dem angesäuerten Extrakt wurden im Labor 576 einige Versuche durchgeführt. Durch Mischen von reinen Phenolen aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven mit einem phenolfreien Öl wurden Öle verschiedener Phenolkonzentration hergestellt und deren Phenolgehalt nach der Extraktionsmethode mit NaOH bestimmt. Die Ergebnisse gibt folgende Tabelle I wieder:

Öl	gegeben %	gefunden % I	gefunden % II	Mittel aus I und II	gefund./gegeb.	gefund./gegeb.
F	0,0000	0,0060	-	0,0060	-	+ 0,0060
G	0,0017	0,0018	-	0,0018	1,06	+ 0,0001
S	0,0050	0,0050	0,0058	0,0054	1,08	+ 0,0004
I	0,0167	0,0058	0,0052	0,0055	0,33 (!)	- 0,0112
A	0,0250	0,0168	0,0246	0,0207	0,83	- 0,0043
D	0,0500	0,0680	0,0563	0,0622	1,24	+ 0,0122
H	0,0830	0,0666	0,0759	0,0712	0,86	- 0,0118
E	0,1670	0,1687	0,1609	0,1648	0,98	- 0,0022
C	0,5000	0,5004	0,5128	0,5066	1,01	+ 0,0066

Das Ergebnis ist bis auf den einen herausfallenden Wert bei Öl I sehr befriedigend. Bei der guten Übereinstimmung der Doppelbestimmungen des Öles I muss zudem noch angenommen werden, dass bei der Herstellung des Öles I ein Fehler unterlaufen ist und der wahre Phenolgehalt des Öles I tatsächlich in der Nähe von 0,005 % liegt. Für die Beurteilung der Eignung eines Öles für die Verarbeitung über Kat. 6434 ist eine Genauigkeit der Phenolbestimmung auf + 0,02 bei Werten unter 0,1 % erwünscht. Bei höheren Phenolgehalten können weitere Fehlergrenzen gestattet werden. Wie Tabelle I zeigt, werden diese geforderten Genauigkeiten bei sachgemässer Ausführung der Bestimmung ohne weiteres erreicht.

Im Hochdruck Lu werden die Ergebnisse der Phenolbestimmungen entsprechend den betrieblichen Anforderungen auf 0,02 % genau angegeben. Kleinere Werte als 0,02 % werden generell als <0,02 % angege

Hochdruckversuche
Lu 558.

4. Mai 1943. Gth/Le.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Die Phenolbestimmung in Mittelölen.
(genauer: Bestimmung saurer Anteile).

Zur Frage der Genauigkeit der Phenolbestimmung durch Extraktion von Ölen mit NaOH und Gewinnung der Phenole aus dem angesäuerten Extrakt wurden im Labor 576 einige Versuche durchgeführt. Durch Mischen von reinen Phenolen aus Steinkohleverflüssigungsmitteln Scholven mit einem phenolfreien Öl wurden Öle verschiedener Phenolkonzentration hergestellt und deren Phenolgehalt nach der Extraktionsmethode mit NaOH bestimmt. Die Ergebnisse gibt folgende Tabelle I wieder:

Öl	gegeben %	gefunden % I	gefunden % II	Mittel aus I und II	gefund./gegeb.	gefund./gegeb.
F	0,0000	0,0060	-	0,0060	-	+ 0,0060
G	0,0017	0,0018	-	0,0018	1,06	+ 0,0001
S	0,0050	0,0050	0,0058	0,0054	1,08	+ 0,0004
I	0,0167	0,0058	0,0052	0,0055	0,33 (!)	- 0,0112
A	0,0250	0,0168	0,0246	0,0207	0,83	- 0,0043
D	0,0500	0,0680	0,0563	0,0622	1,24	+ 0,0122
H	0,0830	0,0666	0,0759	0,0712	0,86	- 0,0118
E	0,1670	0,1687	0,1609	0,1648	0,98	- 0,0022
O	0,5000	0,5004	0,5128	0,5066	1,01	+ 0,0066

Das Ergebnis ist bis auf den einen herausfallenden Wert bei Öl I sehr befriedigend. Bei der guten Übereinstimmung der Doppelbestimmungen des Öles I muss zudem noch angenommen werden, dass bei der Herstellung des Öles I ein Fehler unterlaufen ist und der wahre Phenolgehalt des Öles I tatsächlich in der Nähe von 0,005 % liegt. Für die Beurteilung der Eignung eines Öles für die Verarbeitung über Kat. 6434 ist eine Genauigkeit der Phenolbestimmung auf + 0,02 bei Werten unter 0,1 % erwünscht. Bei höheren Phenolgehalten können weitere Fehlergrenzen gestattet werden. Wie Tabelle I zeigt, werden diese geforderten Genauigkeiten bei sachgemässer Ausführung der Bestimmung ohne weiteres erreicht.

Im Hochdruck Lu werden die Ergebnisse der Phenolbestimmungen entsprechend den betrieblichen Anforderungen auf 0,02 % genau angegeben. Kleinere Werte als 0,02 % werden generell als <0,02 % angege

-2-

Sofern es in Spezialfällen wünschenswert sein sollte, könnte Phenolwerte mit ziemlich hoher Genauigkeit auch in der dritten Dezimale angegeben werden.

Zur Durchführung der Bestimmung ist noch zu sagen:
Nach Ansäuren des NaOH-Extraktes werden die sauren Öle aus der Lösung mit Äther extrahiert. Der Äther wird mit Na_2SO_4 getrocknet und in einen 200 ccm-Erlenmeyerkolben filtriert. Der Äther wird dann auf dem Wasserbad abgetrieben. Diese Behandlung wird abgebrochen, wenn auf der Innenwand des Kolbens ein Beschlag öliger Tröpfchen erscheint. Der Kolben wird dann in einen Vakuum-Exsiccat gesetzt und nach Abkühlung nach etwa einer Stunde gewogen. Bei zu langem Belassen des Kolbens auf dem Wasserbad entstehen beträchtliche Verluste. Zur Feststellung derselben wurde ein Modellversuch durchgeführt. In zwei 200 ccm-Erlenmeyerkolben wurden je 1 g Pheno. eingewogen und etwa soviel Äther zugegeben, wie bei normalen Pheno. bestimmungen vor dem Abdampfen zugegen ist. Aus beiden Proben wurden zuerst in der oben geschilderten Weise der Äther abgetrieben und der Rückstand ausgewogen. Daraufhin wurden die Kolben noch während einiger längerer Zeitintervalle auf das Wasserbad gesetzt und zwischendurch jeweils gewogen. Das Ergebnis gibt Tabelle II:

	Probe	I	II	Mittel	Verlust absolut	Verlust prozentual
	gegeben %	1,000	1,000	1,000	0,000	0,0
	gefunden nach:					
I	normaler Verdampfung	0,990	0,989	0,990	0,010	1,0
II	norm. Verd. +30 min.	0,751	0,693	0,722	0,278	27,8
III	" + 150 "	0,174	0,130	0,152	0,848	84,8
IV	" +390 "	0,100	0,082	0,091	0,909	90,9
V	" + 600 "	0,075	0,069	0,072	0,928	92,8
VI	" + 900 "	0,057	0,051	0,054	0,946	94,6

Auf rechtzeitige Unterbrechung des Abdampfvorganges ist also grosser Wert zu legen.

gez. Günther.