

I 270/1a.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN/RHEIN.

Technischer Prüfstand Oppau.

Geheim

Syntheseversuche Op
Eing. Z. 28. 1944
abgelegt:

99

K u r z b e r i c h t Nr. 385

Versuch einer Zündwertbestimmung in einer von Luft-Kraftstoff-
Gemisch durchströmten Kammer.

Abgeschlossen am 5.1.1944

Bearbeiter: Dipl. Ing. J. Worliczek.

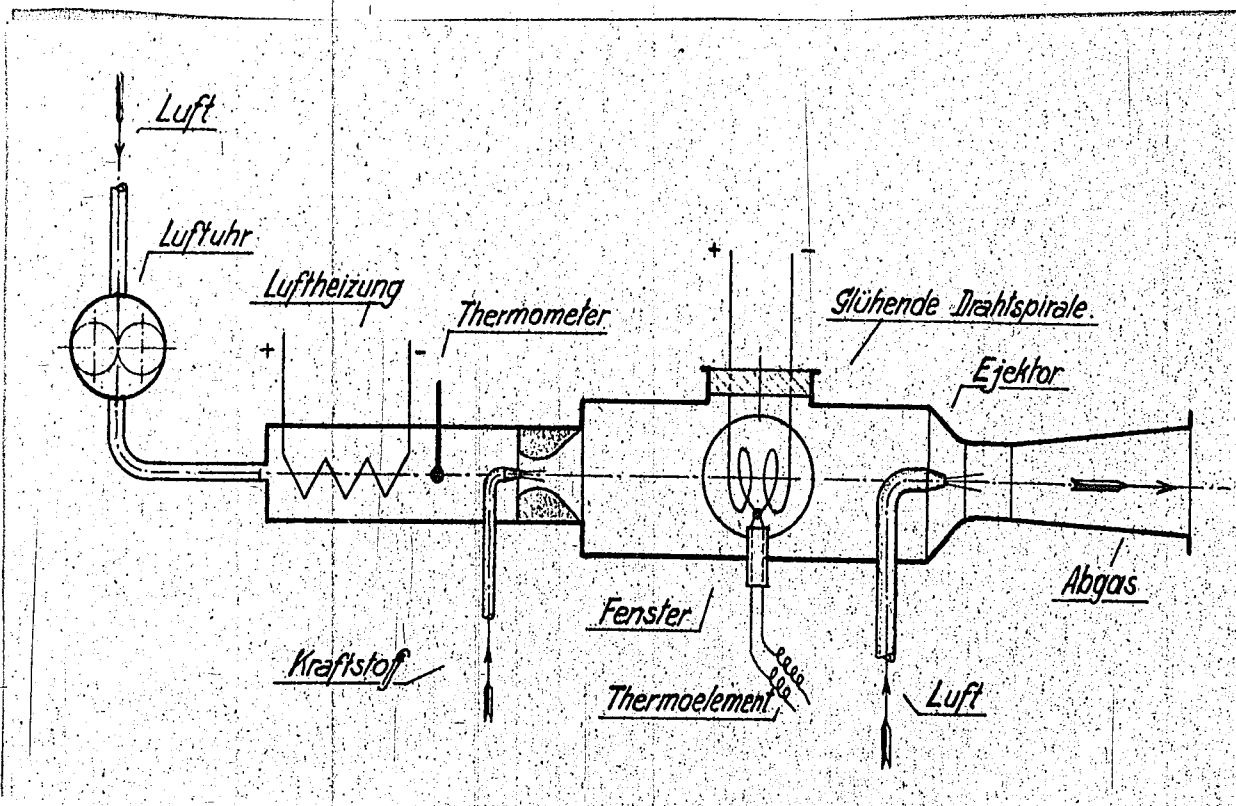
Die vorliegende Ausfertigung 3 enthält
9 Textblätter und 2 Bildblätter.

Versuch einer Zündwertbestimmung in einer von Luft-Kraftstoff-Gemisch durchströmten Kammer.

Bei der Verwendung von Methanol als Kraftstoff bezw. als Kühlmittel bei GM 1-Betrieb ergaben sich Glühzündungserscheinungen. Die motorischen Versuche zur Aufklärung und Beseitigung dieser Störung waren ziemlich schwierig, sodaß wir den Versuch unternahmen, mit einer Versuchsanordnung diese Glühzündungsvorgänge aufzuklären. Das Prinzip der Apparatur, die bei den hier vorliegenden Vorversuchen benutzt wurde, war folgendes:

Von einer Bosch-Düse wurde in strömender Luft Kraftstoff auf eine glühende Spirale abgespritzt und die Zündtemperatur gemessen bezw. die Glühzündungserscheinungen beobachtet.

Apparatur: Der Ejektor saugt Luft über eine Luftuhr an. Eine Luftheizung wärmt sie auf die bestimmte Temperatur vor. Sie kann jeweils an dem Thermometer gemessen werden. Mit diesem Luftstrom wird Kraftstoff auf die Spirale in der Kammer gespritzt. Die Spiralentemperatur wird mit Hilfe eines Thermoelements gemessen. Die Abgase werden von dem Luftejektor abgeführt. Die Vorgänge an der glühenden Spirale können durch ein Schauglas beobachtet werden.



Durchführung der Versuche.

Über eine Luftmeßuhr wurde Luft durch die Vorheizung von dem Ejektor angesaugt. Sie wurde auf 100°C erhitzt. Gleichzeitig wurde von der Boschdüse Kraftstoff auf die glühende Spirale gespritzt. Die Menge war durch die jeweilige Fördermenge der Pumpe bestimmt. Ein bestimmtes λ (Luftüberschuszahl) konnte nicht eingehalten werden, da durch das diskontinuierliche Abspritzen der Düse die Konzentration des Kraftstoffes in Luft jeweils verschieden war. Wir nahmen deshalb als vereinfachte Maßzahl für die Kraftstoffmenge die jeweilige Pumpenstellung an. Bei allen Versuchen war die Luftmenge konstant (10 Liter Luft 20° in 44 Sekunden, Geschwindigkeit = $32,5 \text{ cm/sek.}$) und nur die eingespritzte Kraftstoffmenge wurde verschieden bemessen. Wir erreichten dadurch eine Ausschaltung von verschiedenen Wirbelerscheinungen der Luft bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten im Rohr. Die Zündtemperatur (t_z) wurde als jene Temperatur festgelegt, bei der sich das Kraftstoff-Luftgemisch innerhalb einer Sekunde an der glühenden Spirale entzündet. Die Kammertemperatur lag zwischen 100° und 150°C . Die Spirale war aus Chromnickeldraht. Um nun die tiefste Zündtemperatur zu erhalten, setzten wir verschiedene Kraftstoffmengen bei gleichbleibender Luftmenge zu und maßen jeweils die Selbstzündtemperatur. Aufgetragen in ein Zündtemperaturen-Mengen-Diagramm kann man dann die jeweils tiefste Zündtemperatur ablesen. Die gemessenen Temperaturen waren Relativwerte und konnten auf $\pm 20^{\circ}\text{C}$ genau gemessen werden.

Faktoren, die die Zündtemperatur bestimmen.

Die Wiederholbarkeit der Versuche hängt von einigen wichtigen Faktoren ab. Es ist nicht gleichgültig, mit welcher Geschwindigkeit das Kraftstoff-Luftgemisch an der Spirale vorbeil-

geführt wird, da die Zersetzung und Entflammungstemperatur von der Verweilzeit (Induktionszeit) an der heißen Oberfläche abhängt. Das Material der Spirale spielt ebenfalls eine gewisse Rolle, da es bei den einzelnen Stoffen, wie wir später noch hören werden, verschiedene katalytische Reaktionen an der heißen Spirale gibt, die von verschiedenen Metallen verschieden beeinflusst werden und den Zündpunkt stark verschieben können. Wichtig ist außerdem der Luftüberschuß. Es ist für die t_z nicht gleichgültig, ob das Gemisch fett oder mager ist. Jedem Gemisch ist eine bestimmte Zündtemperatur zugeordnet. Die Vorheizung und Kammertemperaturen müssen eingehalten werden, da auch sie die Zündtemperatur maßgeblich beeinflussen können. Und nicht zuletzt ist die Gestalt der Spirale von Einfluß.

Diskussion der aufgenommenen Kurven.

Uns interessiert die tiefste Zündtemperatur des Kraftstoffluftgemischs. Die Zündtemperatur ist u. a. eine Funktion des Luftüber- oder Unterschusses. Um nun die tiefste Zündtemperatur zu bekommen, wurden in die strömende Luft, wie schon eingangs erwähnt, zuerst ganz geringe Mengen Kraftstoff eingespritzt und der Zündpunkt bestimmt. Die Kraftstoffmenge wurde dann nach und nach bis zur Überfettung, bei einigen Kraftstoffen sogar bis zum Aussetzen der Zündung gesteigert und bei den einzelnen Konzentrationen die Zündtemperatur bestimmt. Die aus den Kurven an der tiefsten Stelle ablesbare Temperatur war unsere definierte Zündtemperatur. Die höhere Lage der Zündpunkte vor oder nach dem eigentlichen Minimum ist auf die besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kraftstoffes zurückzuführen. Durch die verschiedene Viskosität der Flüssigkeiten wurden verschiedene Mengen abgespritzt und durch Sauerstoffgehalt der Verbindung konnte eine Zündung auch ohne genügenden Sauerstoffüberschuß durch Selbstzerersetzung erreicht werden. Außerdem haben die einge-

nen Kraftstoffe verschiedenen Luftbedarf. Alle die Faktoren wirken sich auf die Zündkurve aus und können das eigentliche Minimum wie wir aus den Kurven ersehen, stark verschieben. Die bis jetzt benutzte Anordnung gibt nur Vergleichswerte. Weitere genauere Messungen sollen an einer anderen genauen Apparatur angestellt werden.

Aufgabe.

- 1) Es sollten Zusätze zu Methanol gefunden werden, die das Auftreten der Glühzündungen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verhindern sollten. Die Verbrennungsreaktion sollte über andere Zwischenprodukte geleitet und die, im Verein mit dem tiefen Selbstzündpunkt, wahrscheinlich für die Glühzündung maßgebliche katalytische Verbrennungsreaktion an glühenden Teilen verhindert werden.
- 2) In Ausweitung des gesamten Problems sollten an heißen Flächen niedrig zündende Stoffe gefunden werden, die als Initialzündler bei dem Entzünden von Kraftstoffen in Frage kämen.

Zumischungen von verschiedenen Stoffen zu Methanol.

Durch hochprozentige Zumischungen von DHD-Benzin wurde eine Hinaufsetzung der t_z erreicht. Alle anderen Zusätze, zugesetzt in geringen Mengen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es wurden zugesetzt: Methylanilin, Schwefelkohlenstoff, Eisenkarbonyl, Tetraäthylblei und Ammoniak. (Mengen siehe Blatt 2). Die Zündtemperatursteigerung war äußerst gering und lag im Bereich der Meßfehler der Apparatur (s. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Zündtemperaturen von Methanol + Beimengung.

	Zündpunkt	Stoff	Zündpunkt
Methanol rein	620°	Methanol + 50% DHD-Bi	740
Methanol + 5% Methylanilin	620°	Methanol + 3% Ammoniak	620
Methanol + 0,12% Pb	640°	Methanol + 2% Eisenkarbonyl	640°
Methanol + 1% Schwefelkohlenstoff	630°		

Die früher beobachtete Wirkung von Amylnitrat (Bericht Nr. 294) konnte nicht bestätigt werden.

Katalytische Reaktion und Zündwerte von Kraftstoffen.

Hauptsächlich wurden Zündtemperaturen von definierten Kraftstoffen oder Kraftstoffkomponenten untersucht (Blatt 1 u. 2). Bei einigen Stoffen (besonders bei Methanol) wurde eine katalytische Vorreaktion an der heißen Spirale festgestellt. Bei dem Unterschreiten der Zündtemperatur um einige Zehnergrade und Überleiten von Kraftstoff-Luftgemisch trat Reaktion an der glühenden Spirale auf unter gleichzeitigem Aufheizen derselben bis zum Zündpunkt des Gemisches. Es handelt sich wohl um eine thermische Abspaltung von Wasserstoff oder sehr reaktionsfähiger Radikale, die an der Spirale katalytisch weiterreagieren. Bei der Methanolzündwertbestimmung konnte in den Abgasen der Vorreaktion Formaldehyd in großer Konzentration festgestellt werden.

Es entsteht normalerweise bei Dehydrierung von Methanol. Besonders bei Alkoholen, Ketonen und auch bei gesättigten Kohlenwasserstoffen tritt die katalytische Vorreaktion auf. Die untersuchten Kohlenwasserstoffe verhalten sich ähnlich wie bei der thermischen Spaltung, d.h., daß Aromaten bei thermischer Beanspruchung am stabilsten sind und deshalb auch die höchste Selbstzündtemperatur aufweisen. Es folgen dann die Hydroaromaten und den tiefsten Zündpunkt in dieser Reihe haben die Paraffine (Blatt 2).

Bei n-Alkoholen nimmt der Zündpunkt mit zunehmender Molekülgröße zu und die katalytische Vorreaktion ab. (Blatt 2). Interessant ist, daß Tetranitromethan bis 850° nicht zündet; die anderen einfachen Nitroalkyle^{x)} aber niedrige Zündpunkte aufweisen. Die Zündtemperaturen nehmen mit zunehmendem Molekulargewicht zu (Blatt 1). Zumischungen von Nitromethan zu R 300 hatten nur den Erfolg, daß sich ein Mittelwert zwischen den beiden Zündtemperaturen einstellte. (Mischung 50:50, errechneter Wert 585° , gemessen 600°).

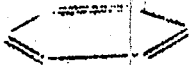

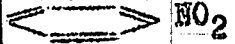
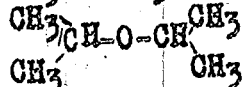
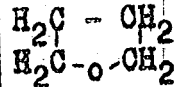
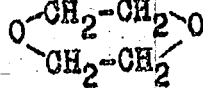
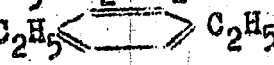
Auch Mischungen von Methanol und DED-Benzin ergaben keine Minima. Beachtenswert ist ferner, daß sich Nitrobenzol motorisch ähnlich wie Methanol verhält. Es treten wie bei dem Verwenden von reinem Methanol Glühzündungen auf. In anschließender Tabelle 2 sind die Selbstzündtemperaturen für die einzelnen Stoffe eingetragen. In der Spalte "Katalytische Reaktion" wurde eine positive Reaktion mit + und eine fehlende Reaktion mit - bezeichnet. L_0 stellt den Luftbedarf kg/kg dar und auch Zündwerte nach Krupp sind zum Vergleich eingetragen.

x) Die Nitroalkyle wurden auf Blatt 1 mit

- S₁ = Nitromethan,
 - S₂ = Nitroäthan,
 - S₃ = Nitropropan,
 - S₄ = Nitrobutan,
 - S₆ = Nitrobenzol
- bezeichnet.

Tabelle 2.

Zündtemperaturen von Kraftstoffen ohne Beimengung.

Stoff	Struktur	Summenformel	Zündtemp.	Zündp. Krupp	Lo kg/kg	katalyt. Reaktion
Benzol		C ₆ H ₆	780°	662° C	13,1	-
DHD-B1			780°			
Cyklohexan		C ₆ H ₁₂	760°		14,73	+
Heptan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ...CH ₃	C ₇ H ₁₆	730°	245° C	15,15	+
Methanol	CH ₃ OH	CH ₄ O	620°	560° C	6,46	++
Äthanol	C H ₃ CH ₂ OH	C ₂ H ₆ O	720°		8,97	+
n-Propanol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ OH	C ₃ H ₈ O	740°		10,3	+
Nitromethan=S ₁	CH ₃ NO ₂	CH ₃ NO ₂	450°	450° C	1,68	-
Nitroäthan=S ₂	C ₂ H ₅ NO ₂	C ₂ H ₅ NO ₂	480°	449° C	4,14	-
Nitropropan=S ₃	C ₃ H ₇ NO ₂	C ₃ H ₇ NO ₂	560°	411° C	5,76	-
Nitrobutan=S ₄	C ₄ H ₉ NO ₂	C ₄ H ₉ NO ₂	570°	398° C	6,99	-
Nitrobenzol=S(6)	 NO ₂	C ₆ H ₅ NO ₂	600°	538° C	6,99	-
Aceton	CH ₃ CO CH ₃	C ₃ H ₆ O	730°		9,65	+
Diisopropyläther		C ₆ H ₁₄ O	760°		12,15	+
Tetrahydrofuran		C ₄ H ₈ O	760°		10,50	+
Dioxan		C ₄ H ₈ O ₂	700		7,81	+
R 300			720	178° C		
Tetranitromethan	C(NO ₂) ₄	C(NO ₂) ₄	bis 850°	keine Zündung	-2,11	-
Butylaldehyd	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ CHO	C ₄ H ₈ O	780		10,75	
Diäthylbenzol	C ₂ H ₅  C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₁₆	780		13,9	
R 300+Nitromethan 50:50			600°			

Zusammenfassung.

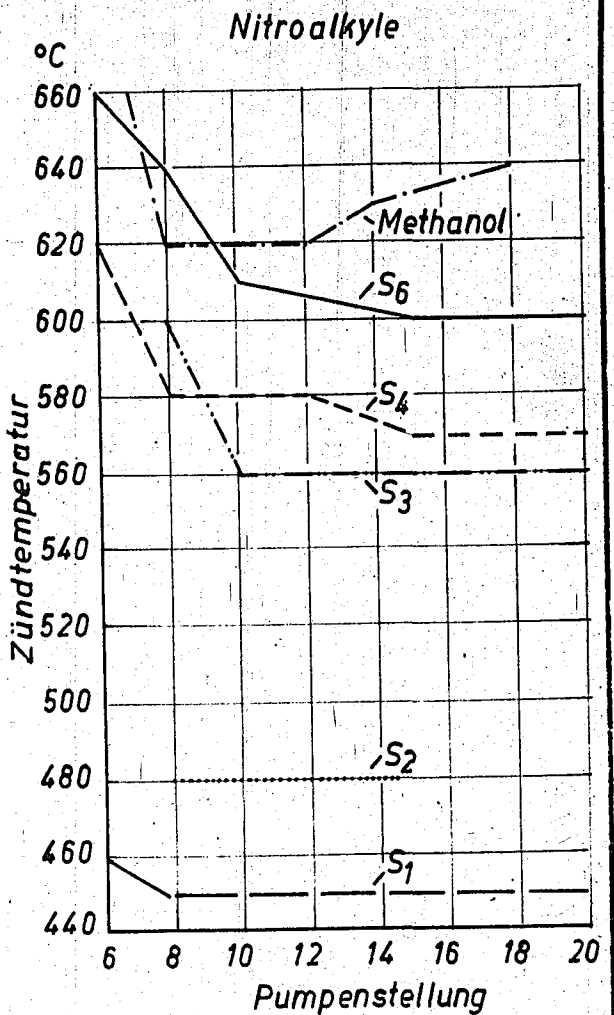
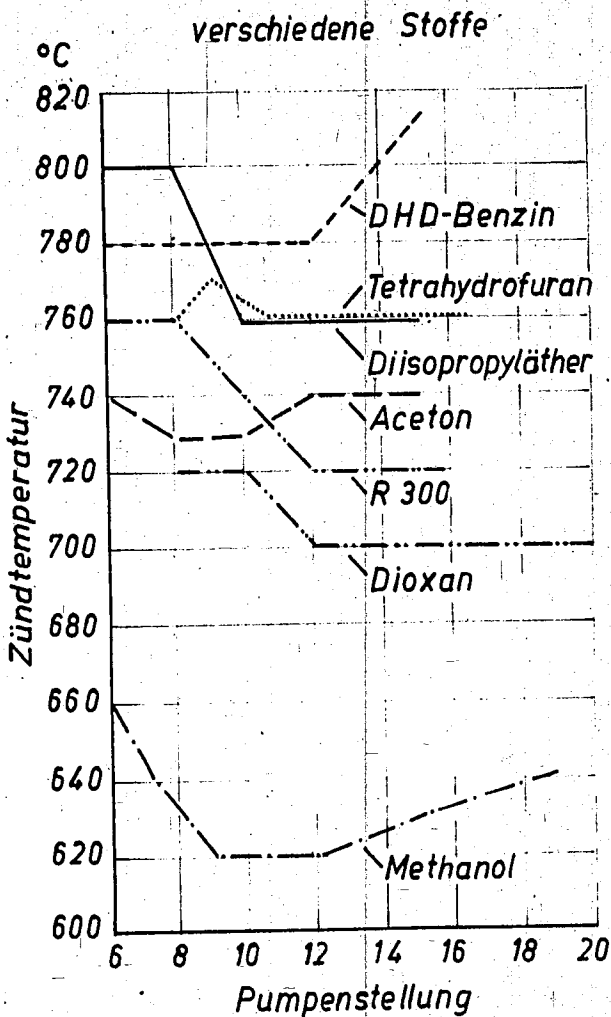
Es war nicht möglich, einen Zusatz zu Methanol zu finden, der die Zündtemperatur hinaufgesetzt hätte und bei dem die katalytische Reaktion unterbunden worden wäre. Bei der Zündtemperaturprüfung ergab sich die allgemeine Regel, daß sauerstoffreiche Verbindungen meist eine tiefere t_z als sauerstoffarme bzw. Verbindungen ohne Sauerstoff haben. Jedenfalls ist es möglich, eine Zündtemperaturreihe aufzustellen, die im allgemeinen gut mit der Thermostabilität der einzelnen Stoffe übereinstimmt. Tiefzündende Stoffe konnten in den Nitroparaffin-Verbindungen gefunden werden.

Die Bewertung der Kraftstoffe nach den Krupp'schen Zündwerten ergibt ein ganz anderes Bild. Die Reihenfolge ist zum Teil umgekehrt.

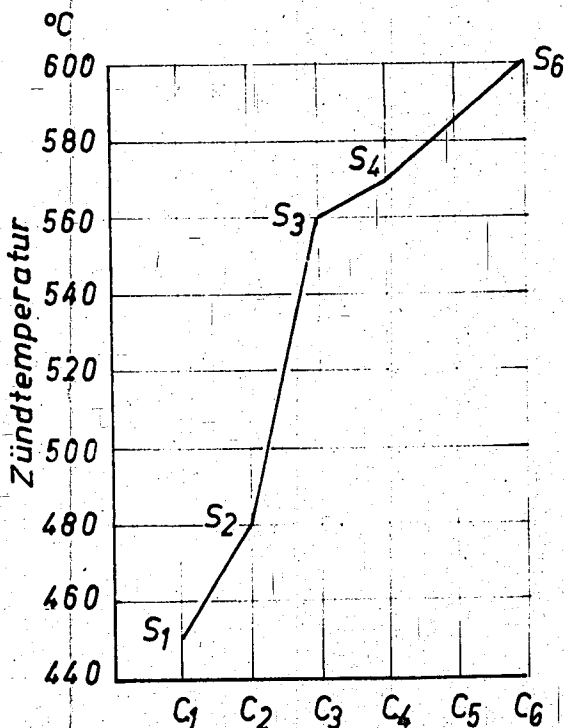
Fig

Kohler

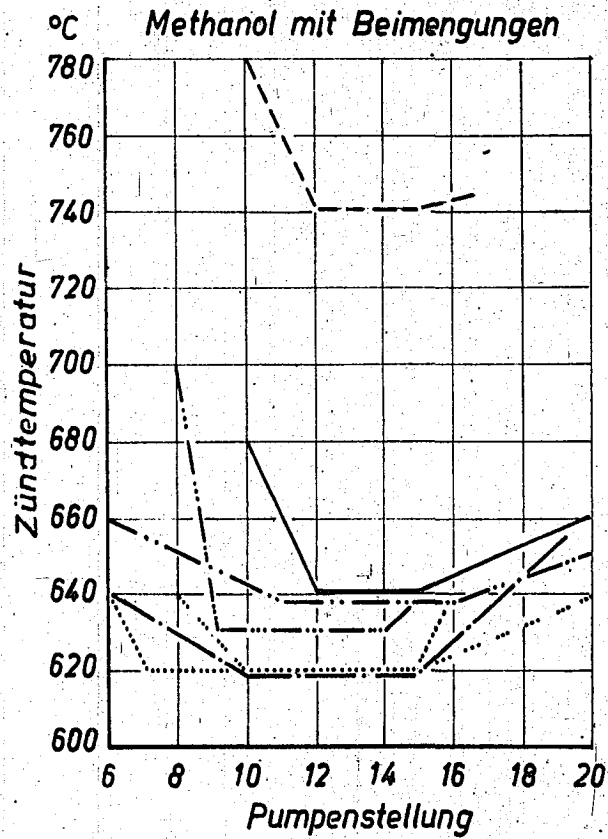
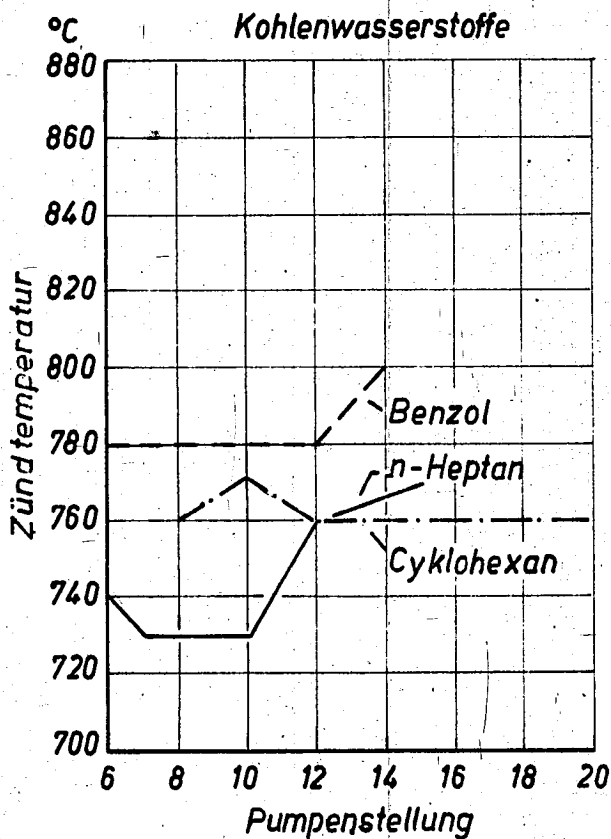
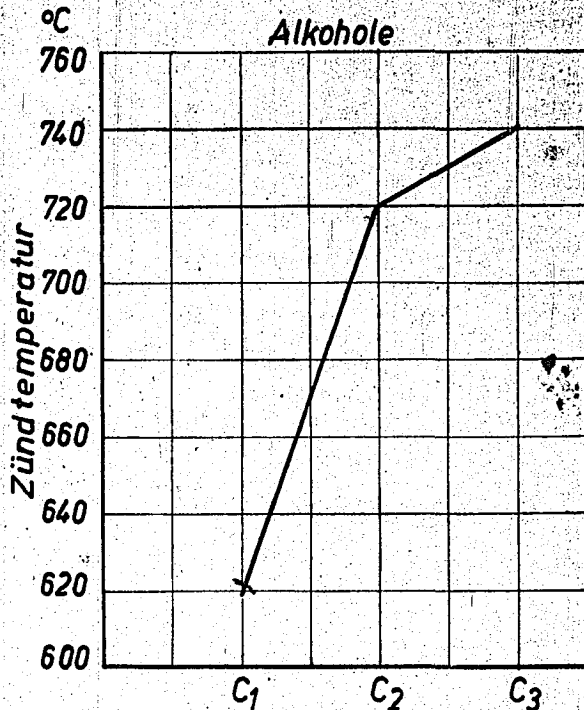
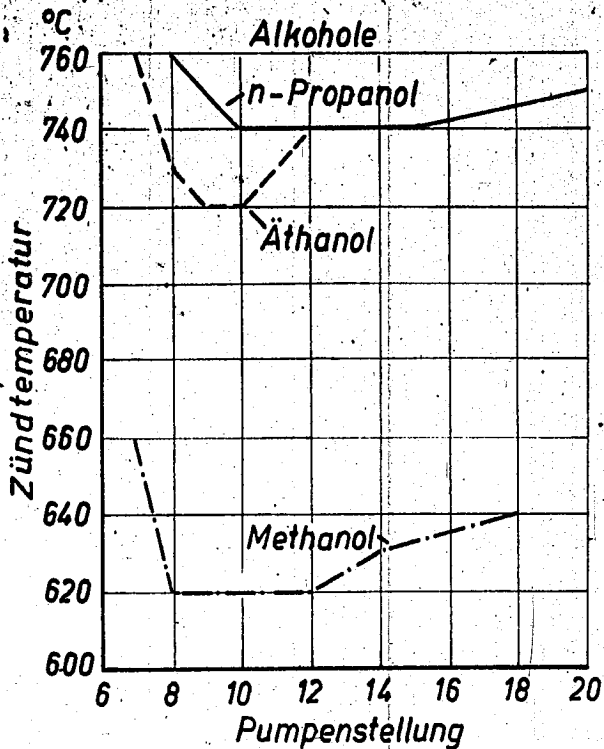
Zündtemperaturen



Tetranitromethan bis 850° keine Zündung
Kradreaktion: Nitroäthylen! Reizwirkung



798



- Methanol rein techn.
- " + 5% Methylanilin
- " + 0,12% Pb
- " + 1% Schwefelkohlenst.
- " + 50% DHD Benzin
- " + 3% Ammoniak
- " + 2% Eisenkarbonyl

799