

Archiv Nr 110/17 g

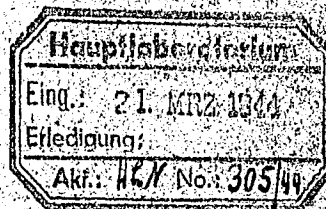
~~Geheim~~

A. D. I. (H)

TD 393

3.3.44

3117



4. Ausfertigung

F. G. Ludwig  
Dr. HeipmanLabor-Sonderbericht 5Optol - Brennstoffe2. Teilbericht: OptanolKürzungen:

Br.	Brennstoff
RBK	Rohbrenzkatechin
LFM	Luftfahrtforschungsanstalt München
W	Wichteanstieg in $\text{kg/m}^3$ . Monat
ZV	Zündverzögerung in sek./100 (gegen 10%ige Mischsäure)
/	keine Zündung
GT	Gewichtsteile

Benennungen:

Optol = Rohbrenzkatechin-Fractionen  
 Optan = Gemisch von Optol + Anilin (Zahl bedeutet % Optol)  
 Optolin = Optol enthaltender Br.  
 Optanol = Br. aus Optan + Visol  
 Visol 6 = Vinyläthyläther

Sachbearbeiter:  
Ing. AbelerLaborleiter:  
Dr. TschinkelAbteilungsleiter:  
Dipl. Chem. Heller

Überleitung:

Im 1. Teilbericht (Archiv-Bericht Nr. 110/12g) wurden Versuche mit dem sogenannten Brenzöl beschrieben, das im Gemisch mit Anilin und Visolen gegen Mischsäure gut zündende Brennstoffe ergab. Die Zündverzögerungen konnten damals mangels einer Apparatur, die noch im Bau war, nicht gemessen, sondern nur nach Augenschein geschätzt werden.

Eine besondere Schwierigkeit für die Anwendung dieser Optolbrennstoffe bietet ihre Unbeständigkeit, da die Komponenten während des Lagerens mit einander reagieren und dabei die Wichte und die Viskosität ansteigen.

Aufgabe:

Aufgabe dieser Untersuchung war die Ermittlung der günstigsten Mischung auf Grund der Messung der Zündverzögerungen und des Verhaltens beim Lagern.

Benennung:

Zur einfacheren Verständigung wurden folgende Benennungen eingeführt (Im Schreiben E 706/44gK den Interessenten mitgeteilt):

Optol +) = Rohbrenzkatechin-(Brenzöl-) Fraktionen

Optan +) = Gemisch von Optol + Anilin

Optoline ++) = Optol enthaltende Brennstoffe  
(Sammelbezeichnung)

Optanole ++) = Optoline, bestehend aus Optan und  
Visolen

+ ) Vorschlag I.G. Ludwigshafen, Hauptlabor Dr. Haussmann

++) Vorschlag von HAP 11, TD 3931

Die Optolsorten:

Der Name Optol war ursprünglich für eine Fraktion des Pheno-  
sovanextraktes (vgl. 1. Teilbericht) vorgesehen, welche die  
höhersiedende Hälfte von RBK II und das ganze RBK III umfaßte.  
Später wurde festgelegt (Vorschlag von I.G. Ludwigshafen, Dr.  
Haussmann):

- Optol 0 = RBK I + 1.Hälfte von RBK II
- Optol 1 = 2.Hälfte von RBK II + RBK III
- Optol 10 = Optol 0 + Optol 1

Die Optansorten:

Unter Optan war ursprünglich ein Gemisch von 2 GT Optol 1 mit 1 GT Anilin verstanden worden. In dieser Untersuchung wird das Verhältnis von Optol : Anilin abgewandelt und deshalb zur genauen Kennzeichnung des Optans dessen Gehalt an Optol angegeben z.B. Optan 66.

Ausgangsstoffe:

"Optol" (hier RBK III HAP Lab.Nr. 581) Ende Oktober 1943 wurden auf Veranlassung von TD 415 (Obltn.Scheuffelen) von den Ammoniakwerken Merseburg 2 Fässer mit der Bezeichnung Me 933/35 und /36 übersandt, wobei von TD 415 mitgeteilt wurde, daß es sich um Optol handelt (dieser Name war damals gerade für das spätere Optol 1 festgelegt worden). Erst nach Abschluß dieser Untersuchung erhielt TD 3931 durch direktes Einvernehmen mit den Ammoniakwerken Merseburg Kenntnis, daß es sich bei dieser Sendung um RBK III handelt. Wie eine spätere Untersuchung zeigt, sind die Unterschiede zwischen RBK- und Optolsorten jedoch gering. Daher können die Ergebnisse dieser Untersuchungen ohne beachtlichen Fehler auf Optol 1 übertragen werden.

Anilin: Faß Nr. 2784003 von I.G.Lu.

Visol 6 roh: Fässer Nr. 19 L 17818/1-12

Visol 6 rein: KW Halle 906248 von I.G.Lu. eingelaufen Anfang September 1943.

Kennzeichnung:

Stoff	Wichte kg/m <sup>3</sup>	Ep °C	Siedeanalyse		H <sub>u</sub> Kal/kg	Chem.Analyse
			bis °C	Vol.%		
RBK III (HAP Lab.Nr.581)	--	+ 47	250	15	6500	% BK + % Homo-BK <u>77,2</u>
			255	65		
			260	90		
			265	95		
Anilin	1019	-6	175 - 179°		8415	

Stoff	Wichte kg/m <sup>3</sup>	Bp °C	Siedeanalyse		H <sub>u</sub> Kal/kg	Chem. Analyse
			bis °C	Vol. %		
Visol 6 roh	753	unter - 50	40	86	7610	87 % Vinyläthyl- äther
			45	89		
			50	92		
Visol 6 rein	752	"	40	96	7600	94 % "

### Versuchsdurchführung:

Die verschiedenen Brennstoffe wurden nach Gewicht gemischt und in Glasflaschen im Dunkeln aufbewahrt. In jede Flasche wurde ein Streifen Eisenblech (Werkstoff 1265 wie beim Tank im Gerät "Wasserfall") eingebracht. Das Verhältnis von Blechfläche zum Brennstoff-Volum entsprach ungefähr dem Verhältnis im Tank des Gerätes.

Schwierig war das sichere Verschließen der Flaschen mit dem Ziele, Verluste an dem sehr leicht flüchtigen Visol 6 zu vermeiden. Glasstopfen sind nicht dicht genug. Gummistopfen bewährten sich besser. Am besten bewährten sich Flaschen mit Patentverschluß und Gummidichtung (Limonadenflaschen).

Innerhalb 5 Stunden nach dem Vermischen und während der Lagerung von Zeit zu Zeit wurden bestimmt: Zündverzug, Wichte; von Fall zu Fall: Viskosität und Kältebeständigkeit.

### Zündverzug:

In ein Schälchen, das mit 1 ccm Brennstoff beschickt ist, läßt man aus einem Glaerohr ca. 1 ccm des O-Trägers (hier M-Stoff 10) einfallen. Der einfallende Tropfen unterbricht einen auf eine Fotozelle fallenden Lichtstrahl. Dieser Impuls wird auf einem Oscillographen aufgenommen. Die Entflammung gibt den 2. Impuls. Diese Methode wurde bei BMW entwickelt.

Zum Vergleich mit den bisherigen, seitens LFM (Tester B) ermittelten Werten wurden reine hypergole Stoffe hier und bei LFM gemessen.

Stoff ZV Mittelwert aus 10 Messungen

	ILAP	LFM
Triäthylamin	4,0	3,5
Pyrrolidin	6,4	7,5
Cyclohexylamin	14,8	12,2
	gegen Ignol	98,5 %ig

Die Übereinstimmung ist leidlich. Trotzdem muß damit gerechnet werden, daß Brennstoffgemische stärkere Verschiedenheit zeigen.

Wichte:

Zunächst wurde die Wichte durch Spindelung bestimmt. Es zeigte sich jedoch bald, daß bei dem dazu nötigen Umgießen des Brennstoffes in Standzylinder Verluste an Visol 6 zu befürchten sind, die einen Fehler von einigen  $\text{kg/m}^3$  in der Wichte ausmachen können. Daher wurde später die Mohrsche Waage benützt und dabei der Senkkörper direkt in die Flasche eingesenkt.

Die mit "w" bezeichneten Werte der Tabelle bedeuten den über die Beobachtungszeit gemittelten Wichteanstieg in  $\text{kg/m}^3$  Monat. Die Viskosität wurde im Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt.

Zur Prüfung auf Kältebeständigkeit wurde eine Probe im Kältebad allmählich auf  $-40^{\circ}$  abgekühlt und beobachtet, bei welcher Temperatur sich die Probe trübt oder entmischt.

Fragestellung:

Folgende Fragen waren zu klären:

- 1.) Verhält sich Visol 6 rein günstiger als roh?
- 2.) Welches Verhältnis von Optol : Anilin ist das günstigste?
- 3.) Welcher Gehalt an Optan ist mindestens erforderlich um eine befriedigende Zündung zu erhalten?

Dabei wird der Beurteilung folgende Forderung zu Grunde gelegt

- a) Zündverzug unter 5,0
- b) Wichtezunahme während einer etwa 6 monatigen Lagerzeit nicht höher als 1,5 %, das ist bei Wichten um 900 eine Höchstzunahme von  $13,5 \text{ kg/m}^3$  (gemäß Auskunft TD 3922, Benachr. 65/44 vom 22.2.44)

Die im ersten Teilbericht wiedergegebenen Kurven der Alterung lassen im großen ganzen einen Anstieg erkennen, der in jedem Monat die Hälfte des Wertes im Vormonat beträgt.

Bei Annahme des folgenden Verlaufes der Wichtezunahme kommt man auf den zulässigen Halbjahres-Höchstwert von  $13,5 \text{ kg/m}^3$ :

Monat	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Zunahme w =	7	3,5	1,75	0,8	0,4	0,2
	Summe 13,6					

Dies ergibt folgende, als rohes Richtmaß anzusehende, höchstzulässigen Werte von monatlicher Zunahme w und Gesamtzunahme:

bei Mitteilung über Monate	monatl. Zunahme w	nach Monaten	Gesamtzunahme
1	7	1	7
2	5	2	10,5
3	4	3	12,2
4	3,2	4	13,0
5	2,7	5	13,4
6	2,3	6	13,6

#### Versuchsdaten:

Die Versuche zur Frage 1 und 2 sind in der Tabelle I zusammengestellt (Tabelle I s. Seite 11)

#### Anmerkung zu Tabelle I:

"Sofort" bedeutet innerhalb 5 Stunden. Bild I zeigt, daß schon nach 24 Stunden ein beträchtlicher Wichteanstieg beobachtet wird. Eine Messung der Zündverzüge innerhalb von 5 Stunden läßt sich meist nicht durchführen. Die ZV wurden etwa zwischen der 6. bis 24. Stunde gemessen.

Die Versuche zu Frage 3 sind in der Tabelle II wiedergegeben (Seite 12).

Die Abhängigkeit der Wichte der Optanole von der Konzentration an Optan ist in Bild II wiedergegeben (Seite 13). Danach macht ein Unterschied von 1 % im Optangehalt in der Wichte einen Unterschied von  $4 \text{ kg/m}^3$  aus.

Die Viskosität der frisch gemischten Optanole liegt in dem interessierenden Bereich des Optangehaltes (30 bis 40 %) zwischen  $0,7 - 1,1 \text{ Centistokes}$  bei  $20^\circ$ .

Veränderungen bei der Alterung:

Die Zunahme der Wichte beim Altern ist aus den Tabellen I und II, Spalte w abzulesen. Im ersten Teilbericht finden sich einige typische Kurven. Um jede Möglichkeit einer Wichteänderung durch Verdunsten von Visol 6 auszuschließen, wurde 1/2 l Brennstoff 520 sofort nach dem Mischen in einen Meßkolben eingeschlossen (Stopfen mit Asphalt verkittet) ein Blechstreifen St. 1265 eingebracht, bei 20° eine Marke in den Hals geritzt und dann von Zeit zu Zeit der Stand der Flüssigkeit im Kolbenhals angezeichnet. Die Abmessung der Volumkontraktion ergab den in Bild V (Seite 15) wiedergegebenen Wichteanstieg bei der Alterung.

Eine zweite Probe Br. 520 wurde ohne Eisenblech, sonst aber auf die gleiche Weise eingeschlossen.

Die beiden Kurven fallen nahezu zusammen (Bild V, Seite 15).

Der Anstieg der Viskosität ist im 1. Teilbericht, Seite 8 in einigen typischen Fällen dargestellt. Dort ist der höchste erreichte Wert 7 c.St. bei -40°C.

Bild VI zeigt den Viskositätenanstieg von Br. 520.

	Ausgangswert	nach 60 Tagen
20°	1,0 c.St.	1,45 c.St.
-40°	5,0 c.St.	13,3 c.St.

Die Zündwilligkeit bleibt beim Altern unverändert, oder besserte sich sogar.

Die Temperaturabhängigkeit der Brennstoffeigenschaften

Der Temperaturkoeffizient der Wichte bei Optanol 520 (35 % Optan + 65 % Visol 6 rein) beträgt 0,95 kg/m<sup>3</sup> Grad (vgl. Bild III, Seite 14) Er gilt praktisch für alle Optanole.

Der Anstieg der Viskosität bei Optanolen mit siedender Temperatur (20 bis -40°) ist im Bild IV, Seite 14) wiedergegeben. Der Anstieg wächst mit der Optankonzentration. Bei Br. 520 hatte die Viskosität bei -40° etwa den vierfachen Wert der Viskosität bei +20°.

Die Zündwilligkeit der gegen Mischsäure geeigneten Brennstoffe ist in der Kälte (-40°) nicht oder nur wenig schlechter als bei

Normaltemperatur (Messungen seitens LFM). Dieses gilt auch für die Optanole, wie hier nach Augenschein beurteilt wurde. (Das ZV-Meßgerät für diese Temperatur wurde zur Zeit des Abschlusses dieses Berichtes gerade aufgestellt. Die Messungen werden nachgetragen).

Sämtliche Optanole waren bis  $-40^{\circ}$  kältebeständig (weder Abscheidung noch Erstarrung).

Der Dampfdruck über der Temperatur ist im Bild VII abzulesen, Seite 15). Die Kurve gilt annähernd für alle Visole 6 als Hauptkomponente enthaltenden Brennstoffe.

#### Ergebnis der Laborversuche:

- 1.) Das reine Visol 6 ergibt in den Optanolen kürzere Zündverzögerungen als das rohe.
- 2.) Der Optolgehalt im Optan (das Verhältnis Optol : Anilin) kann in den Grenzen 30 bis 80 % Optol/Optan abgeändert werden, ohne daß sich in der Zündwilligkeit deutliche Unterschiede zeigen. Optane mit weniger als 30 % Optol ergeben ungenügende Zündung bis zur Nichtzündung.
- 3.) Der Gehalt an Optan wird am besten zwischen 30 und 35 % gewählt. Steigerung über 35 % bringt keinen Vorteil.
- 4.) In den Laborversuchen zeigte sich, daß die Alterungsbeständigkeit der Optole ziemlich schlecht ist und erst bei geringeren Optolgehalten (unterhalb 33 % Optol/Optan = weniger als 13 % Optol/Optanol) den Forderungen genügt. So scheint in dieser Hinsicht das Optan 33 o.ä. günstiger als das Optan 66 o.ä. Hierüber ist noch eine Nachprüfung im Gange. Die Ursache dürfte darin liegen, daß die Azidität des Brenzkatechins im Optan 33 durch die Basizität des Anilins ausgeglichen wird (Molverhältnis 1 Mol BK : 2 Mol Anilin ist =  $106 : 186 = 1:1,8$  Gew. Verh. = 35 % Optol/Optan.)

Die Festlegung eines Optans mit geringerem Optolgehalt ist zu erwägen (vorgeschlagen wird Optol 35).

Der Chemismus der Alterung wird in einem besonderen Bericht behandelt.



Die Zündwilligkeit verschlechtert sich beim Altern nicht, sondern bessert sich eher noch.

#### Prüfstandsversuche:

Während die Laborversuche noch im Gange waren, insbesondere das Studium der Alterungsvorgänge noch kein klares Bild ergeben hatte, war aus Gründen der Dringlichkeit für den Prüfstandsbedarf bereits das Optolium Nr. 520 gemischt und verwendet worden.

Bis jetzt wurden 5 Versuche am 4,2-t-Ofen und 12 Versuche am 8-t-Ofen gefahren. Die Zündwilligkeit war durchaus befriedigend. Eine gute Leistung wurde nur im Gebiet hohen Brennstoffüberschusses erreicht. Als Ursache wird vorläufig die Schwerflüchtigkeit des Optols (Siedepunkt um  $260^{\circ}$ ) angesehen, die eine gewisse Trägheit bei der Verbrennung bedingen könnte. Versuche zur Klärung sind im Gange.

#### Alterung im Großversuch:

Die Herstellung und Lagerung von 20 000 kg Br. 520 in einem Eisenbahnkesselwagen gab die sehr erwünschte Gelegenheit, die Alterung im Großen zu beobachten. Wichte und Zündverzug änderten sich wie folgt:

		<u>Wichte</u>	<u>ZV</u>
nach Mischen am	1.12.43	875	2,7
	28.12.43	880	2,1
	12.1. 44	882	2,7
	14.2. 44	883	3,0

Die Alterung zeigte sich also im Großversuch weitaus geringer als in den Laborversuchen und bleibt mit  $8 \text{ kg/m}^3$  in 2 1/2 Monaten in tragbaren Grenzen. Dabei ist allerdings die niedrige Lagertemperatur zu bedenken, welche die Alterung mäßigt (Außentemperatur im Mittel um  $+5^{\circ}$ ).

Ein anderer Großversuch zeigt hingegen die bedenkliche Empfindlichkeit desselben Stoffes gegen gewisse Verunreinigungen, 3 t wurden aus obigem Kesselwagen in einen Lagerkessel bei Prüfstand II übertankt und veränderten sich dort wie folgt:

		<u>Wichte</u>	<u>ZV</u>
übertankt am	10.12.43	875	2,7
	23.12.43	892	2,1
	12.1. 44	895	3,1

Dieser Anstieg von  $20 \text{ kg/m}^3$  innerhalb eines Monats ist bereits nicht mehr tragbar. Als Ursache kommt der katalytische Einfluß von Eisenverbindungen in Betracht, die als Verunreinigung in den Brennstoff gelangt sein könnten z. B. aus der Kesselwand bei Zutritt von Feuchtigkeit (Möglichkeit wird geprüft.). Im ersten Teilbericht, Seite 4 wird erwähnt, daß Eisenverbindungen die Umwandlungen innerhalb der Optanole stark beschleunigen.

#### Fortführung der Untersuchung:

Da den Optanolen noch beachtliche Mängel anhaften, wird die Untersuchung fortgesetzt mit dem Ziele:

- 1.) Verbesserung der Alterungsbeständigkeit.
- 2.) Verbesserung der Leistung bei möglichst geringem Brennstoffüberschuß oder gar Unterschuß.

Bearbeiter:

*Kobler*

Berichter:

*Stinckel*

Abteilungsleiter:

*Jellens*

## Tabelle I

Gemische von 40 GT Optan + 60 GT Visol 6  $\left\langle \begin{array}{l} \text{roh} \\ \text{rein} \end{array} \right.$ Abwandlungen des Verhältnisses von Optol:Anilin im Optan  
(anders ausgedrückt: des Optolgehaltes im Optan)

Br. Nr.	%Optol im Optan	mit Visol 6 sofort bzw. nach Tagen	Wichte kg/m <sup>3</sup>	ZV W *)	Br. Nr.	mit Visol 6 sofort bzw. n. Tagen	Wichte kg/m <sup>3</sup>	ZV W *)
600	100	-	908	- 7,3	701	-	905	- 4,3
		60	931	15 4,7		25	937	30 5,3
603	95	-	903	- 6,8	603 b	-	902	- 6,2
						60	947	20 3,3
	80				702	-	895	- 2,7
						25	934	45 2,8
602 a	87,5	-	890	- 6,0	622	-	895	- 6,1
		60	945	25 4,3		40	941	35 3,4
600 a	66,6	-	885	- 7,8	604 W	-	890	- 3,5
		60	920	15 7,0		40	917	20 2,5
600 aW	"	-	893	- 13,5	604	-	882	- 3,8
		40	915	25 12,		20	919	40 3,3
						60	941	30 2,8
	60				703	-	885	- 2,0
						25	907	25 2,5
601	50	-	880	- 7,3	601 p	-	885	- 2,0
		60	907	15 7,0		30	897	12 2,5
	35 = 1 Mol BK 2 Mol Anilin				704	-	876	- 2,9
						25	889	15 3,6
603 a	33	-	880	- 5,7	603 c	-	885	- 5,4
		30	890	10 5,0		20	887	7 4,2
712	25	-	867	- 8,0	716	-	868	- 6,7
		30	870	3 13,		30	872	4 6,1
	20				705	-	865	- 8,1
						25	868	4 9,2
713	15	-	864	- 30	711	-	864	- 20,
		30	864	0 /		25	864	0 /
714	10	-	863	- 33	718	-	860	- 20,
		30	863	0 35		30	860	0 /
715	0	-	856	- /	719	-	860	- /
		30	856	0 /		30	861	I /

\*) Sauerstoffträger: M 10 = 10%ige Mischsäure  
( 9,6 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 89,5% HNO<sub>3</sub> )

1379

Tabelle IIAbwandlung des Gehaltes an Optan 66

Br.Nr.	Optan 66	G% Visol 6 rein	sofort brenn. Fagen	Wichte kg/m <sup>3</sup>	n	ZV n)
632	25	75	-	836	.	4,6
			40	848	10	6,5
632 II	"	"	-	838	.	6,0
630	30	70	-	854	.	4,5
			15	864	20	4,4
			40	870	12	5,9
630 W	"	"	-	855	.	4,1
			40	868	10	4,1
630 III	"	"	-	858	.	4,5
520	35	65	-	875	.	3,2
			40	896	15	2,9
520 IV	"	"	-	878	.	3,2
604	40	60	-	888	.	3,8
			20	919	40	3,3
			60	941	25	2,8
604 W	"	"	-	885	.	3,5
			40	917	25	2,5

n) Sauerstoffträger: M 10 = Mischsäure ( 9,6 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 89,5 % HNO<sub>3</sub> )

Werte von Optionen  
in Abh. vom Undercall in Call

Bild I

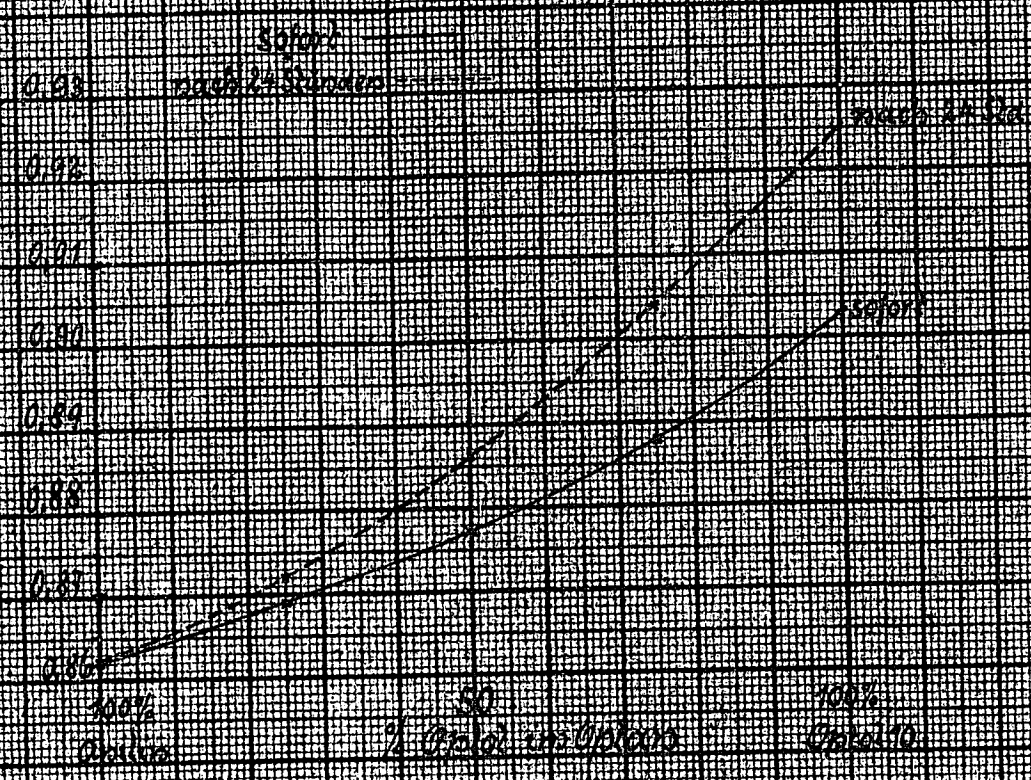
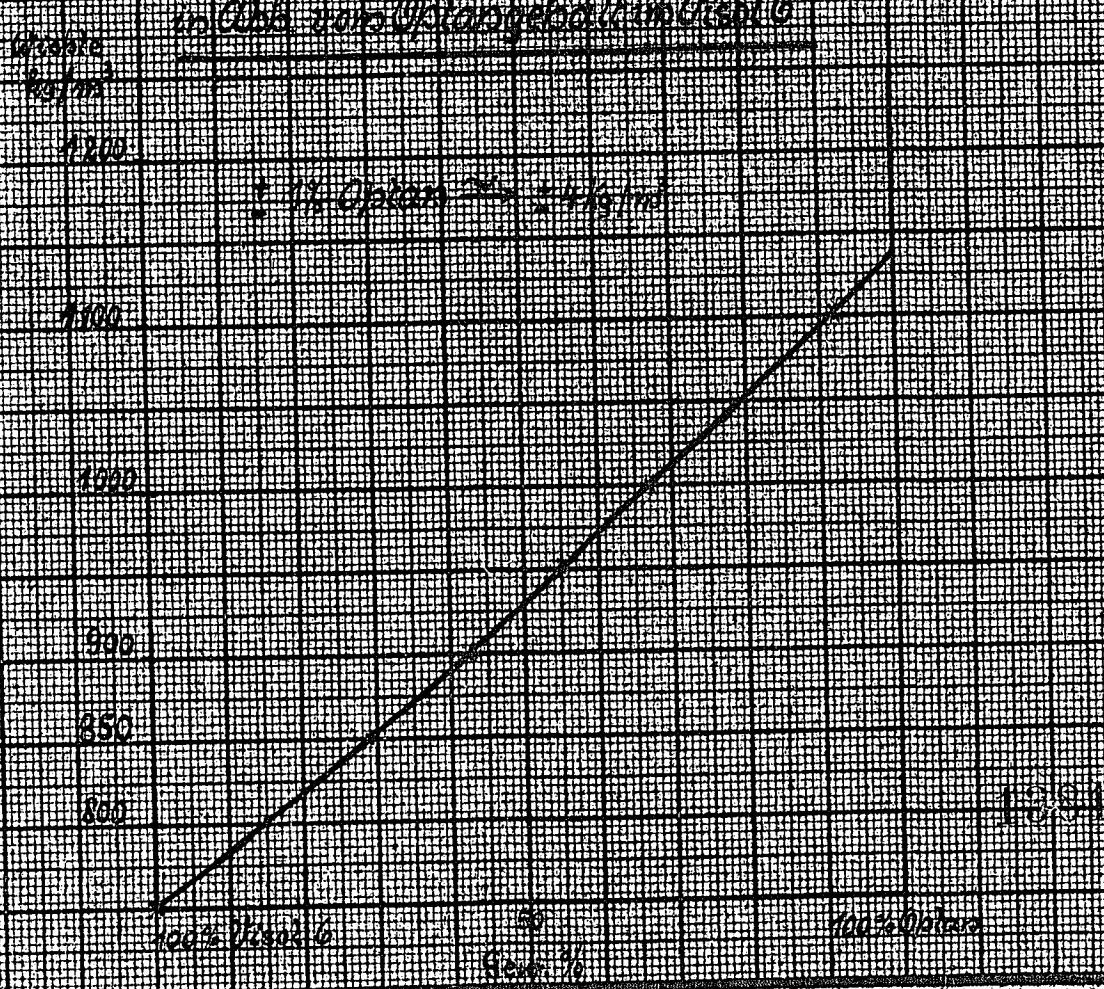


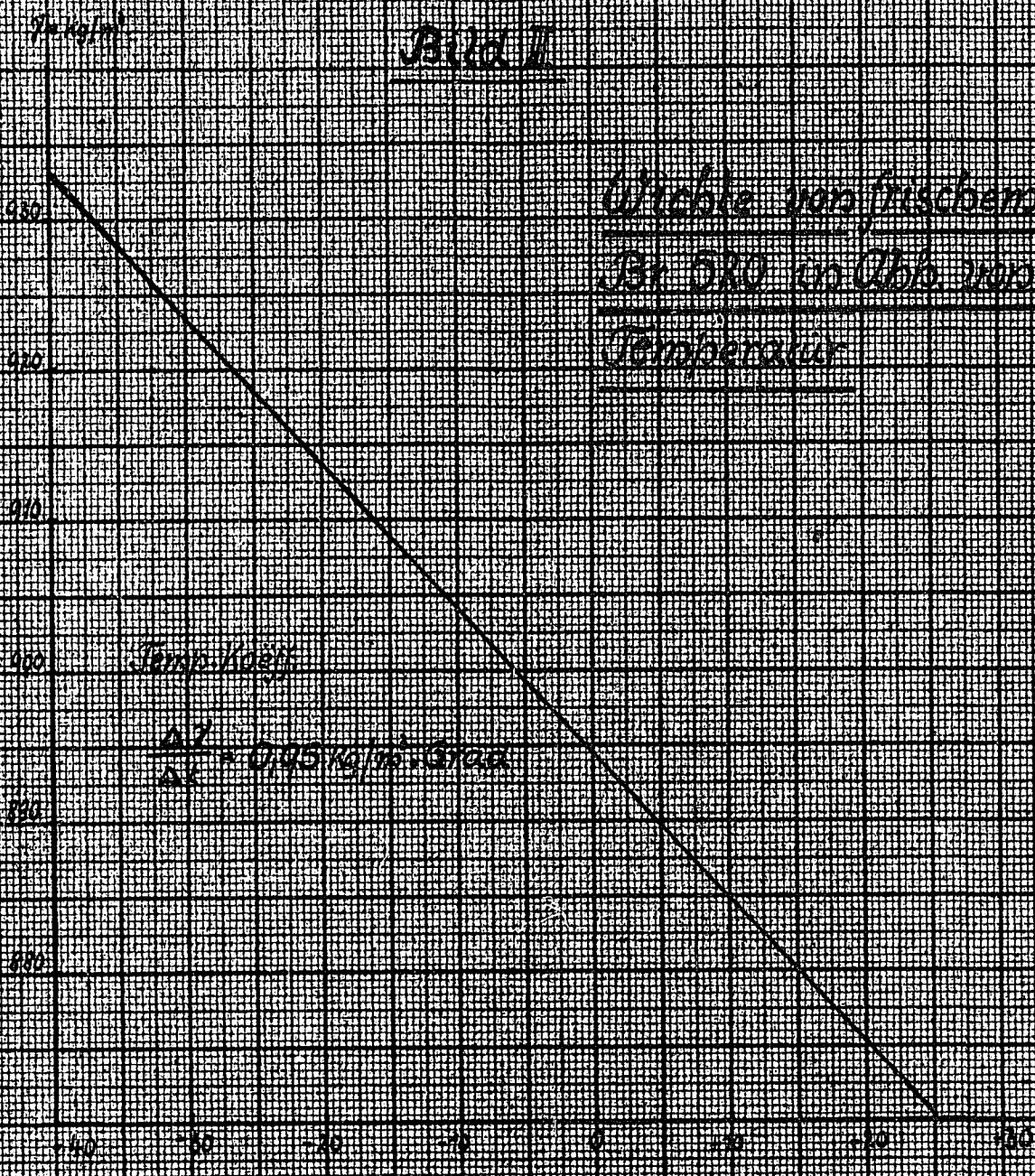
Bild II

Werte von Optionen  
in Abh. vom Undercall in Call



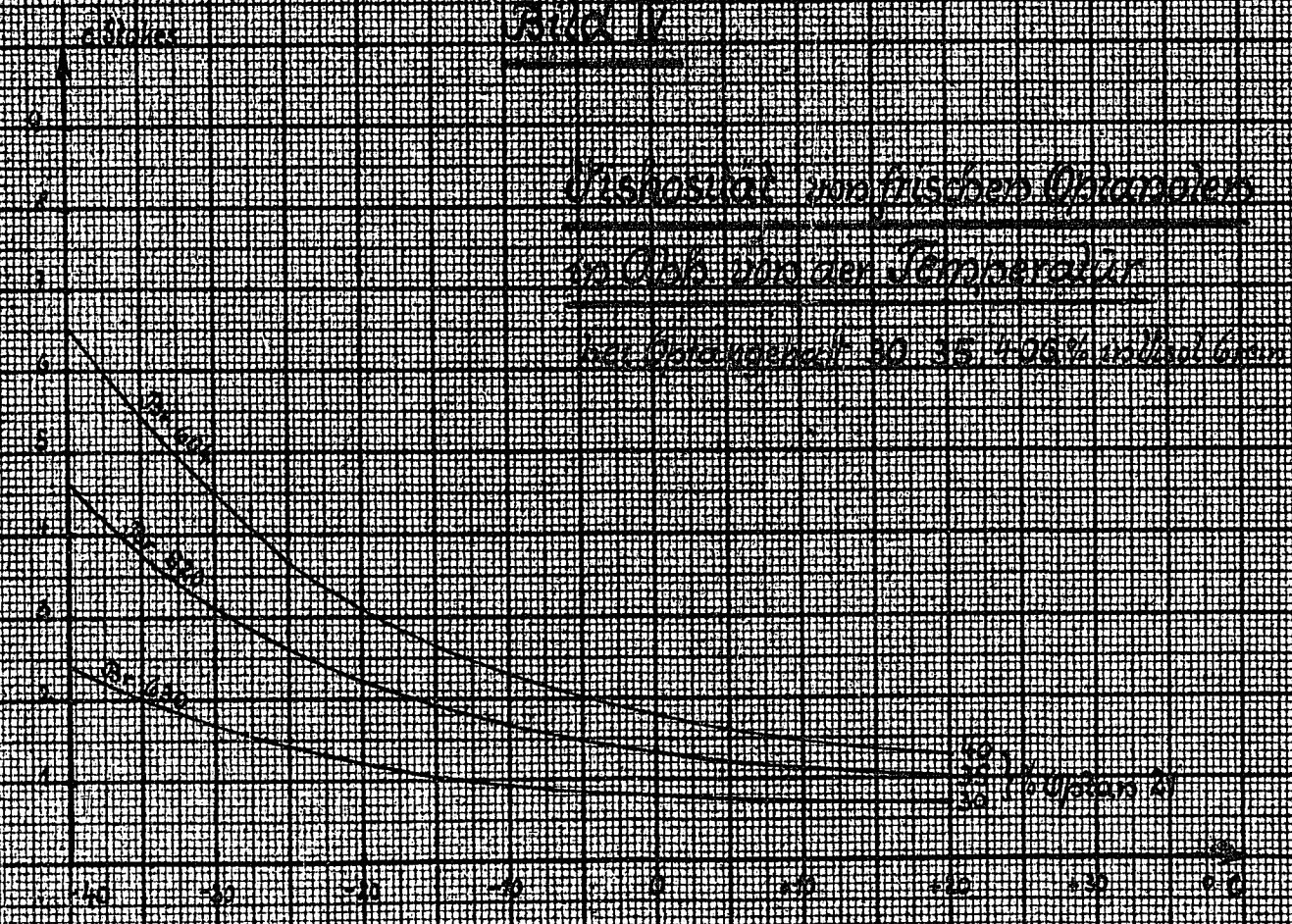
### Bild I

Wichte von frischem  
Zin 510 in Abh von  
Temperatur



### Bild II

Wichstiel von frischen Oxidation  
in Abh von der Temperatur  
bei Oxidation mit 35-40% wässriger



32

