

# Zur Berechnung der Dissoziationsgleichgewichte in Verbrennungsgasen

Von Gerhard Danköhler und Rudolf Edse

(Vorgetragen von Gerhard Danköhler)

Will man Verbrennungstemperaturen, Wärmehalte, Entropien oder sonstige thermodynamische Funktionen von dissoziierenden Verbrennungsgasen berechnen, so ist zunächst die Gaszusammensetzung zu ermitteln. Sie wird bestimmt durch die folgenden Dissoziationsreaktionen:



Im thermodynamischen Gleichgewicht muß für jede dieser Reaktionen das Massenwirkungsgesetz erfüllt sein, d. h. zwischen den Partialdrücken der einzelnen Komponenten gelten die Beziehungen:

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (7) \quad K_2 = \frac{p_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8) \quad K_3 = \frac{p_{\text{OH}} \sqrt{p_{\text{H}_2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9)$$

$$K_4 = \frac{p_{\text{H}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \quad (10) \quad K_5 = \frac{p_{\text{O}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \quad (11) \quad K_6 = \frac{p_{\text{NO}}}{\sqrt{p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}}} \quad (12)$$

Die Größen  $K_1$  bis  $K_6$  sind die sogenannten Gleichgewichtskonstanten, die nur noch von der Temperatur abhängen und ver-

schiedentlich tabelliert sind. Verbrennt man einen Kohlenwasserstoff bei einem bestimmten Sauerstoff- oder Luftverhältnis, so liegen die Verhältnisse der in g-Atomen ausgedrückten C-, H-, O- und N-Mengen von vornherein fest, d. h.

$$n_C : n_H : n_O : n_N = \text{bekannt}, \quad (13)$$

worin  $n_C = p_{CO_2} + p_{CO}$  (14)

$$n_H = 2p_{H_2O} + 2p_{H_2} + p_{OH} + p_H \quad (15)$$

$$n_O = 2p_{CO_2} + p_{CO} + p_{H_2O} + 2p_{O_2} + p_{OH} + p_O + p_{NO} \quad (16)$$

$$n_N = 2p_{N_2} + p_{NO} \quad (17)$$

bedeuten sollen. Der Gesamtdruck  $p$  ist gegeben durch

$$p = p_{CO_2} + p_{CO} + p_{H_2O} + p_{O_2} + p_{H_2} + p_{OH} + p_O + p_{NO} + p_{N_2} + p_{NO}. \quad (18)$$

Die Zusammensetzung des Verbrennungsgases ist gefunden, wenn die in Gleichung (18) vorkommenden zehn Partialdrücke ermittelt sind. Dazu haben wir zehn Gleichungen: nämlich die sechs Massenwirkungsgesetze (7) bis (12), die drei voneinander unabhängigen Mengenverhältnisse  $n_C : n_H : n_O : n_N$  [die man aus den Gleichungen (13) bis (17) bilden kann] und schließlich den Gesamtdruck  $p$  nach Gleichung (18). Es bleibt nur noch die Frage, wie löst man am einfachsten dieses System von zehn Gleichungen mit zehn Unbekannten.

Als wir uns vor etwa 2 Jahren dieser Aufgabe gegenübergestellt sahen, haben wir selbstverständlich zunächst einmal das uns erreichbare Schrifttum durchgesehen<sup>1)</sup>. Befriedigt hat uns allerdings keines der dort angegebenen Verfahren; denn erstens sind sie im Rechnungsgang nicht immer sehr durchsichtig (insbesondere hinsichtlich der benutzten Eliminationen) und zweitens führen sie ausnahmslos auf algebraische Gleichungen höherer Ordnung, deren Lösung man Hilfskräften mit mäßigen mathematischen Vorkenntnissen nicht zumuten kann; drittens sind die in den Endgleichungen auftretenden Koeffizienten meist umfangreichere

1) H. Kuhl, VDI-Forschungsh. 373 (1935) (dort auch Angaben über älteres Schrifttum).

H. Ribaud, Chaleur et Industrie (1937), 235, 295.

H. Zehle, Feuerungstechn. 26 (1930) 145, 278; Z. Elch. 45 (1939) 456.

E. Justi, Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase, Berlin 1938, S. 126 ff.

Funktionen der numerisch bekannten Größen, so daß sich schwer kontrollierbare Druckfehler und Rechenfehler einschleichen können. Wir haben daher nach einem neuen Verfahren, das von diesen Mängeln frei ist, Ausschau gehalten und glauben, auch ein solches gefunden zu haben. Der tiefere Grund für die komplizierte Gestalt der bisherigen Endformeln liegt darin, daß man das vorliegende Gleichungssystem immer auf eine einzige Gleichung mit einer Unbekannten zurückführen wollte, d. h. bei zehn Unbekannten zunächst neun eliminierte. Die verbleibende komplizierte Gleichung für die letzte Unbekannte konnte dann praktisch nur noch graphisch durch Probieren gelöst werden. War diese Unbekannte gefunden, so ergaben sich die übrigen dadurch, daß man den ganzen Eliminationsprozeß rückwärts durchlief, wobei ebenfalls meist umfangreichere Formeln zu bewältigen waren.

Unser neues Berechnungsverfahren ist ebenfalls ein Probierverfahren. Man variiert dabei aber nicht eine Ausgangsgröße, sondern zwei; und zwar  $p_{H_2O}$  und das Verhältnis  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ .

Anfangswerte für diese Größen ergeben sich unmittelbar aus der Zusammensetzung des undissoziierten Verbrennungsgases, in dem bei festliegendem Gesamtdruck  $p$  die mit großen Buchstaben bezeichneten Partialdrücke  $P_{H_2O}$  und  $P_{CO_2}$  als bekannt anzusehen sind, z. B. bei der stöchiometrischen Aethanolverbrennung mit  $O_2$ , wo das undissoziierte Verbrennungsgas die Zusammensetzung  $2CO_2 + 3H_2O$  besitzt:  $P_{H_2O} = \frac{3}{5}P$  und  $P_{CO_2} = \frac{2}{5}P$ . Dann sind für das dissoziierte Verbrennungsgas

$$p_{H_2O} \leq P_{H_2O} \quad \text{und} \quad \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \leq \sqrt{\frac{P_{CO_2}}{2K_1}} \quad (19)$$

vernünftige Anfangswerte. Sind  $p_{H_2O}$  und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  erraten, so ergeben sich sämtliche anderen Partialdrücke durch ganz elementare Rechnung aus den Schemen 1 bis 3. Dabei ist Schema 1 das wichtigste, während die beiden anderen nur als Zusatzschemen in Gegenwart von  $N_2$  benötigt werden. Die einzelnen Rechenoperationen sind in den Schemen jeweils rechteckig eingerahmt. Benützt werden die sechs Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  bis  $K_6$  (die nur von der Temperatur abhängen) sowie zwei voneinander unabhängige Mengenverhältnisse. Davon ist das eine  $\left(\frac{nc}{nH}\right)$  in dem immer notwendigen Schema 1 enthal-

ten, während das andere in den wahlweise anzuwendenden Schemen 2 bzw. 3 vorkommt, nämlich als  $\frac{n_N}{n_H}$  oder  $\frac{n_N}{n_C}$  in Schema 2 bzw.  $\frac{n_N}{n_O}$  in Schema 3<sup>1)</sup>. Nicht benutzt wurden in den Rechenschemen der Gesamtdruck  $p$  und das Mengenverhältnis  $\frac{n_O}{n_H}$  (bzw.  $\frac{n_O}{n_C}$ ). Vielmehr ergeben sich diese Größen nach den Gleichungen (18) und (14) bis (16) eindeutig aus den in den Schemen gefundenen Partialdrücken und sind damit in eindeutiger Weise abhängig von den primär in unserem Rechenschema 1 angenommenen  $p_{H_2O}$ - und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ -Werten. Diese zwei Ausgangsgrößen sind also so lange zu verändern, bis die gewünschten  $p$ - und  $\frac{n_O}{n_H}$  (bzw.  $\frac{n_O}{n_C}$ ) Werte herauskommen. Das könnte zunächst als eine recht schwierige Aufgabe erscheinen. Aber sie läßt sich graphisch ungeheuer einfach lösen. In dem rechten oberen Teil von Abbildung 1 ist die  $(p_{H_2O}) \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)$ -Ebene gezeichnet. Jedem ihrer Punkte entspricht auf Grund unserer Schemen 1 bis 3 und unserer Gleichungen (18) sowie (14) bis (16) ein eindeutiger  $p$ - und  $\frac{n_O}{n_H}$ -Wert. Über der  $(p_{H_2O}) \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)$ -Ebene können wir uns also zwei Gebirge errichtet denken, ein  $p$ -Gebirge und ein  $\frac{n_O}{n_H}$ -Gebirge. Wie auf einer Landkarte entsprechen dann einem bestimmten  $p$ -Wert und einem bestimmten  $\frac{n_O}{n_H}$ -Wert jeweils bestimmte »Höhenlinien« in der  $(p_{H_2O}) \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)$ -Ebene. Der Schnittpunkt dieser Höhenlinien ergibt die richtigen Werte von  $p_{H_2O}$  und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ . Die Aufgabe besteht

<sup>1)</sup> Schema 2 wird man z. B. bei der Verbrennung eines N-haltigen Kohlenwasserstoffs mit reinem  $O_2$  anwenden, Schema 3 z. B. bei der Verbrennung eines N-freien Kohlenwasserstoffs mit Luft.

<sup>2)</sup> Aus  $\frac{n_O}{n_H}$  (bzw.  $\frac{n_O}{n_C}$ ) läßt sich stets die in der Verbrennungstechnik übliche Sauerstoffverhältniszahl (Luftüberschußzahl) berechnen, die angibt, wievielfach die angewendete Menge des Sauerstoffträgers größer ist als die zur stöchiometrischen Verbrennung notwendige Menge.

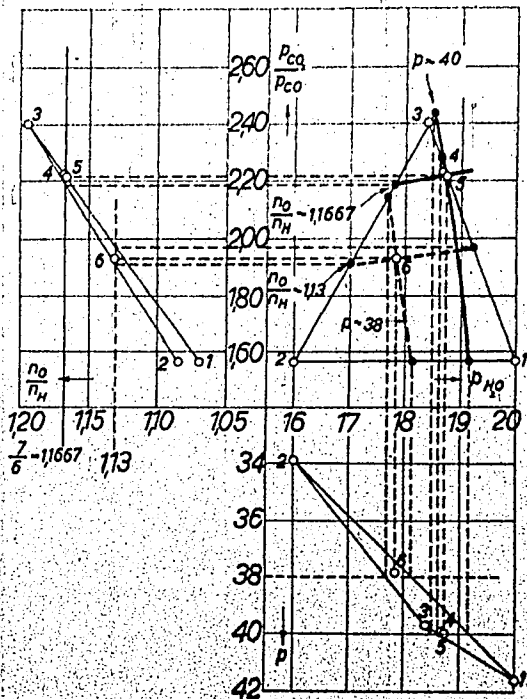


Abb. 1

Ermittlung der Anfangswerte  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  sowie  $p_{H_2O}$  für das Abgas  $2 CO_2 + 3 H_2O$  (stöchiometrische Aethanol- bzw. Aethanverbrennung mit reinem Sauerstoff) bei  $3200^\circ$  abs. und 40 Atm.

also jetzt darin, den Verlauf je einer Höhenlinie unseres  $p$ - bzw.  $\frac{n_O}{n_H}$ -Gebirges in der Grundebene zu ermitteln, was genau allerdings nur in der unmittelbaren Umgebung des gesuchten Schnittpunkts notwendig ist. Dort wird man näherungsweise sowohl das  $p$ - als auch das  $\frac{n_O}{n_H}$ -Gebirge

als schief geneigte Ebenen auffassen können. Den ungefähren Verlauf einer bestimmten Höhenlinie kann man dann aber durch lineare Interpolation zwischen einigen wenigen Punkten der  $(p_{H_2O}) \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)$ -Ebene ermitteln, wenn für diese die zugehörigen  $p$ - und  $\frac{n_O}{n_H}$ -Werte berechnet sind. Je näher diese Punkte in der  $(p_{H_2O}) \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)$ -Ebene beieinander liegen, um so genauer ist der durch Interpolation ermittelte Verlauf der Höhenlinien. Sie kann rein graphisch ausgeführt werden. Dabei ist es aus Dimensionsgründen naheliegend, daß der Gesamtdruck  $p$  in erster Linie von dem Partialdruck  $p_{H_2O}$  abhängt, das Mengenverhältnis  $\frac{n_O}{n_H}$  hingegen hauptsächlich von dem Partialdruckverhältnis  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ ; denn sowohl in  $\frac{n_O}{n_H}$  als auch in  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  drückt sich bis zu einem gewissen Grad das angewendete Verhältnis Sauerstoffträger : Brennstoff aus. Man wird also Zwischenwerte für den Gesamtdruck  $p$  in dem in Abbildung 1 nach unten geklappten Seitenriß  $p - p_{H_2O}$  interpolieren und Zwischenwerte für das Verhältnis  $\frac{n_O}{n_H}$  in dem nach links geklappten Seitenriß  $\frac{n_O}{n_H} - \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ . In der Tat verläuft in Abbildung 1 die ermittelte Höhenlinie  $p = 40$  Atm ungefähr bei konstantem  $p_{H_2O}$ , d. h. parallel zur  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ -Achse, die Höhenlinie  $\frac{n_O}{n_H} = 1,1667$  hingegen ungefähr bei konstantem  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ , d. h. parallel zur  $p_{H_2O}$ -Achse.

Abbildung 1 dient zur Ermittlung der Verbrennungsgaszusammensetzung bei  $3200^\circ \text{K}$  und 40 Atm, wenn reines Aethan oder Acethan mit der stöchiometrischen Menge reinen Sauerstoffs umgesetzt werden zu  $2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , so daß  $\frac{n_O}{n_H} = \frac{7}{6} = 1,1667$  wird. In diesem Falle kann man auf die Schemen 2 und 3 verzichten, weil Stickstoff nicht vorhanden ist. Man sieht, daß sich in fünf Schritten die richtigen  $p_{H_2O}$ - und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ -Ausgangswerte und damit die gesamte Gaszusammensetzung bestimmen ließen. Die benutzten Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  bis  $K_5$  sowie

die in den einzelnen Schritten gefundenen Zahlenwerte finden sich in Tabelle I. Punkt ① mit  $p_{H_2O} = 20,000$  und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 1,561$  ergab einen

Tabelle I

Verbrennungsgas der Acetan- bzw. Acethaldehydverbrennung mit Sauerstoff bei  $T = 3200^\circ \text{K}$  und  $p \sim 10 \text{ Atm.}$

	$K_1 = 0,64$	$K_2 = 0,091$	$K_3 = 0,177$	$K_4 = 0,290$	$K_5 = 0,220$	
Nr.	1	2	3	4	5	6
$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$	1,561	1,561	2,398	2,228	2,219	1,930
$p_{CO_2}$	9,187	7,617	9,971	9,914	9,927	9,091
$p_{CO}$	6,065	4,889	4,160	4,419	4,174	4,712
$p_{H_2O}$	20,000	16,000	18,400	18,680	18,730	17,850
$p_{O_2}$	1,000	1,000	2,350	2,037	2,020	1,530
$p_{H_2}$	1,820	1,156	1,092	1,191	1,199	1,315
$p_{OH}$	2,621	2,317	3,116	3,030	3,028	2,755
$p_O$	0,220	0,220	0,337	0,314	0,3126	0,2717
$p_H$	0,391	0,350	0,303	0,3162	0,3176	0,3325
$p$	41,607	33,909	39,732	39,934	40,008	37,861
$\frac{n_O}{n_H}$	1,0692	1,0835	1,1947	1,1691	1,1674	1,1308

zu hohen Gesamtdruck  $p = 41,607$  und ein zu niedriges Sauerstoffverhältnis  $\frac{n_O}{n_H} = 1,0692$ . Bei Punkt ② wurde daher von dem wesentlich kleineren Partialdruck  $p_{H_2O} = 16,000$  ausgegangen, das Verhältnis  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  aber nicht geändert<sup>1)</sup>. Sofort ergibt sich der wesentlich kleinere Gesamtdruck  $p = 33,909$ , während sich das Mengenverhältnis  $\frac{n_O}{n_H}$  nur unwesentlich gegenüber Punkt ① verändert; beides entspricht unseren obigen

<sup>1)</sup> Das letztgenannte nur aus didaktischen Gründen. Im praktischen Falle würde man gleich sowohl  $p_{H_2O}$  als auch  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  verändern.

Erwartungen. Beim Punkt ① wurde dann der  $p_{H_2O}$ -Druck so angenommen, daß ungefähr der gewünschte Gesamtdruck  $p = 40$  herauskommen mußte. Gleichzeitig aber wurde das Verhältnis  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  wesentlich erhöht, um endlich das Mengenverhältnis  $\frac{n_O}{n_H}$  in die Nähe des gewünschten Werts 1,1667 zu bringen. Tatsächlich ist dies beim Übergang ②  $\rightarrow$  ③ schon recht gut gelungen. Mit Punkt ①, dessen ungefähre Lage in der  $(p_{H_2O}) - \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)$ -Ebene durch lineare Interpolation festgestellt wurde, hat man sich den richtigen  $p$ - und  $\frac{n_O}{n_H}$ -Werten noch weiter angenähert, und mit Punkt ② sind sie schließlich erreicht. Die ungefähren Höhenlinien für  $p = 40$  Atm und  $\frac{n_O}{n_H} = 1,1667$  sind in Abbildung 1 dick ausgezogen. Sie sind gezeichnet auf Grund der ausgefüllten Hilfspunkte, die auf den dünn ausgezogenen Verbindungsgeraden zwischen den numerierten Rechenpunkten (Kreise) durch lineare Interpolation (vgl. die gestrichelten Projektionsgeraden) gewonnen wurden. Als weiteres Beispiel ist in Abbildung 2 sowie Tabelle 2 die Propan-Luft-Verbrennung behandelt<sup>2)</sup>. Es sollte die Zusammensetzung des Verbrennungsgases bei  $T = 2200^\circ \text{K}$ ,  $p = 40$  Atm und  $\frac{n_O}{n_H} = \frac{10}{8} = 1,25$  (stöchiometrische Verbrennung entsprechend der Gleichung  $C_3H_8 + 5O_2 + 20N_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 20N_2$ ) bestimmt werden. Auch hier wird in etwa fünf Schritten die richtige Gaszusammensetzung gefunden. Bei Berechnung der Punkte ①, ② und ③ erhält man die Höhenlinie für  $p = 40$  und  $\frac{n_O}{n_H} = 1,25$  in erster Näherung (in Abbildung 2 daher mit  $p$  und  $\left(\frac{n_O}{n_H}\right)$  bezeichnet). Der Schnittpunkt beider Höhenlinien liefert dann einen Punkt ④ in erster Näherung. Er wird in den meisten Fällen den gewünschten Werten für  $p$  und  $\frac{n_O}{n_H}$  schon sehr nahe kommen. Für eine zweite Näherung zeichnet man sich nun noch einmal mit diesem Punkt ④ die Höhenlinien, wobei man dann sieht, daß sie nur sehr wenig von denen

<sup>2)</sup> Es wurde der Einfachheit halber  $\frac{n_H}{n_O} = 4$  angenommen.



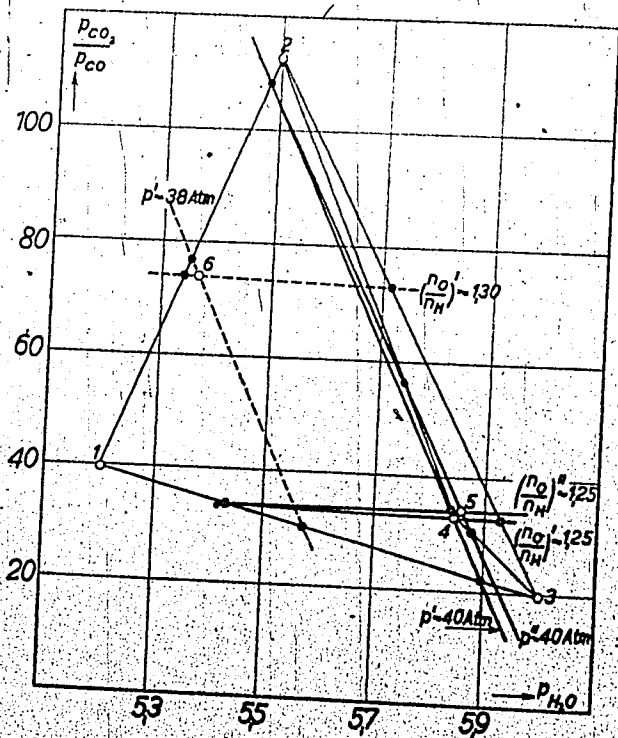


Abb. 2

Ermittlung der Anfangswerte von  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  sowie  $p_{H_2O}$  für Abgas  $3CO_2 + 4H_2O + 20N_2$   
 (etwa stöchiometrische Propan-Luftverbrennung) bei  $2200^\circ \text{ abs.}$  und  $40 \text{ Atm.}$

Tabelle 2

 Propanverbrennung mit Luft  $\frac{n_N}{n_D} = 1,00$  bei  $T = 2200^\circ \text{K}$  und  $p = 10 \text{ Atm.}$ 

Nr.	1	2	3	4	5	6
$K_1 = 0,0062$						
$K_2 = 0,0012$						
$K_3 = 0,00152$						
$K_4 = 0,0019$						
$K_5 = 0,0029$						
$K_6 = 0,0348$						
$\text{P}_{\text{CO}_2}$	40,000	44,203	20,000	33,300	31,700	71,000
$\text{P}_{\text{CO}}$						2
$\text{P}_{\text{CO}_2}$	3,8419	4,4280	4,3412	4,2994	4,3106	4,0062
$\text{P}_{\text{CO}}$	0,0960	0,0366	0,2174	0,1291	0,1249	0,0544
$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$	5,2000	5,5000	6,0000	5,8160	5,8560	5,3650
$\text{P}_{\text{O}_2}$	0,0615	0,1900	0,0151	0,0126	0,0158	0,2105
$\text{P}_{\text{H}_2}$	0,0252	0,0094	0,0581	0,0310	0,0329	0,0110
$\text{P}_{\text{OH}}$	0,0498	0,0862	0,0378	0,0182	0,0191	0,0688
$\text{P}_{\text{D}}$	0,0007	0,0020	0,0004	0,0006	0,0006	0,0013
$\text{P}_{\text{H}}$	0,0009	0,0006	0,0014	0,0011	0,0014	0,0007
$\text{P}_{\text{N}_2}$	26,3731	29,9215	29,9721	29,4743	29,5175	27,9718
$\text{P}_{\text{NO}}$	0,0143	0,1333	0,0236	0,0390	0,0405	0,0811
$p$	35,6931	40,3076	40,6674	39,9143	40,0090	37,7786
$\frac{n_D}{n_H}$	1,2568	1,3501	1,2331	1,2188	1,2490	1,2937

der ersten Näherung abweichen. Der Schnittpunkt der Höhenlinien der zweiten Näherung  $\left[ p'' \text{ und } \left( \frac{n_D}{n_H} \right)'' \right]$  ergibt Punkt ③, der den geforderten Bedingungen außerordentlich gut entspricht. Nur in ganz vereinzelt Fällen, wo z. B. der erste Punkt sehr weit herausfällt, wird man noch einen 6. Punkt durchrechnen müssen.

Daß man zu dem gewünschten Endpunkt nicht in einem einzigen Schritt gelangt, könnte vielleicht als ein noch verbliebener Mangel empfunden werden, der allen Probiervverfahren anhaftet. In Wirklichkeit haben wir es aber in dem vorliegenden Fall nicht mit einem Mangel, sondern einem Vorteil zu tun: Denn wenn man sich schon für die Gaszusammensetzung unter bestimmten Verbrennungsbedingungen, wie vorgegebenem Gesamtdruck und vorgegebener Sauerstoffverhältniszahl, interessiert, so möchte man meistens auch wissen, um wieviel sich die

Gaszusammensetzung ändert, wenn man etwas von den ursprünglich gewünschten Verbrennungsbedingungen abweicht<sup>1)</sup>. Und gerade darauf gibt unser graphisches Verfahren relativ schnell eine Antwort; denn in Abbildung 1 lassen sich natürlich auf Grund der Punkte  $\odot$  bis  $\ominus$  nicht nur die dick eingezeichneten Höhenlinien für  $p = 40$  Atm und  $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{H}}} = 1,1667$  ermitteln, sondern in gleicher Näherung z. B. auch die für  $p = 38$  Atm und  $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{H}}} = 1,13$ . Diese Höhenlinien sind dick gestrichelt eingezeichnet. Ihr Schnittpunkt  $\odot$  ergibt als neue Anfangsdaten  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 17,85$  und  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = 1,93$ . Gehen wir mit ihnen in das Schema 1 ein, so erhalten wir die in der letzten Spalte der Tab. 1 angeführten Zahlenwerte. Die resultierenden Werte  $p = 37,861$  und  $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{H}}} = 1,1308$  weichen nur sehr wenig von den beabsichtigten Werten  $p = 38$  und  $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{H}}} = 1,13$  ab. Die Unterschiede beruhen auf der graphischen, rein linearen Interpolation und könnten selbstverständlich in einem nächsten Schritt erheblich verringert werden.

Selbstverständlich läßt sich die Ermittlung von Nachbarpunkten auch in Gegenwart von Stickstoff vornehmen; vgl. Abbildung 2, wo in dem Nachbarpunkt  $\odot$  die Gaszusammensetzung für  $p = 38,0$  und  $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{H}}} = 1,30$  ermittelt werden sollte. Die durch graphische lineare Interpolation gewonnenen Anfangswerte  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5,3650$  und  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = 74,000$  ergaben mit den Schemen 1 und 3 die letzte Spalte der Tabelle 2, in welcher die resultierenden Werte  $p = 37,7768$  und  $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{H}}} = 1,2937$  hinreichend gut mit den gewünschten  $p = 38,0$  und  $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{H}}} = 1,30$  übereinstimmen.

Bei der Behandlung stickstoffhaltiger Verbrennungsgase sind die Schemen 2 oder 3 zu benutzen, je nachdem, ob man einen stick-

<sup>1)</sup> Ein solcher Fall liegt z. B. immer dann vor, wenn es experimentell nicht ganz gelungen ist, eine bestimmte Sauerstoffverhältniszahl einzustellen, etwa deshalb, weil die Strömungsmesser für die zusammen zu mischenden Gase beim eigentlichen Versuch unter etwas anderen Temperatur- oder Druckbedingungen arbeiteten als bei der Eichung.

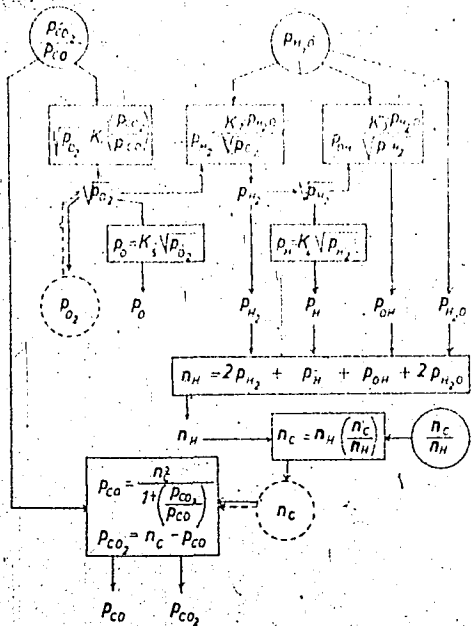


Abb. 3

Schema 1. Berechnung von  $p_{CO}$ ,  $p_{CO_2}$ ,  $p_{H_2O}$ ,  $p_{O_2}$ ,  $p_{H_2}$ ,  $p_{OH}$ ,  $p_O$ ,  $p_H$

stoffhaltigen Kohlenwasserstoff mit einem stickstofffreien Sauerstoffträger verbrennt oder einen stickstofffreien Kohlenwasserstoff mit einem stickstoffhaltigen Sauerstoffträger. Der letztgenannte Fall liegt z. B. bei der oben behandelten Verbrennung von Propan mit Luft vor: vgl. Abbildung 2. Würde man sich nur für einen einzigen Punkt interessieren, d. h. für einen einzigen Gesamtdruck und eine einzige Sauerstoffverhältniszahl, so wäre es natürlich gleichgültig, ob man Schema 2. oder Schema 3. mitbenutzt; denn beide führen hier zum Ziel, da sowohl  $\frac{n_N}{n_H}$  als auch  $\frac{n_N}{n_O}$  von vornherein festgelegt sind. Wollte man aber Propan mit einem abweichenden Luftüber- oder -unterschub verbrennen, so liegt primär nur

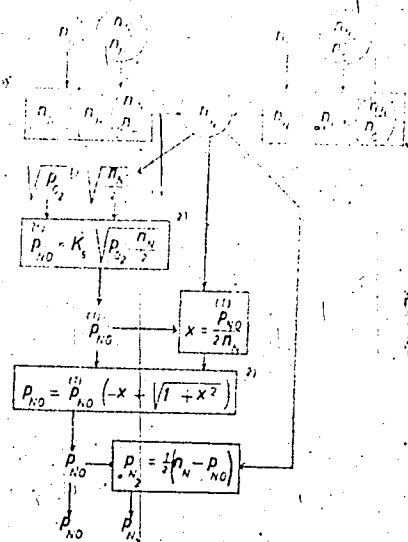


Abb. 3

Schema 2. Berechnung von  $p_{NO}$  und  $p_{N_2}$ , wenn  $n_N$  bzw.  $\frac{n_N}{n_H}$  oder  $\frac{n_N}{n_C}$  gegeben sind

$\frac{n_O}{n_N}$  fest, und man würde sich selbstverständlich für das Schema 3 entscheiden. Gewiß gibt es auch Fälle, wo man in der Wahl, ob Schema 2 oder Schema 3, zweifelhaft sein kann, z. B. wenn man einen stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoff mit Luft oder auch nur einen sauerstoffhaltigen

<sup>1)</sup>  $n_H, n_C$  und  $\sqrt{p_{O_2}}$  sind aus Schema 1 bekannt.

<sup>2)</sup> Aus  $K_s = \frac{p_{NO}}{\sqrt{p_{O_2} \cdot p_{N_2}}}$  und  $n_N = 2p_{N_2} + p_{NO}$  folgt  $p_{NO} = K_s \sqrt{p_{O_2} \cdot \left(\frac{n_N - p_{NO}}{2}\right)}$

Daraus ergibt sich ohne Vernachlässigung die in der 6. Zelle des obigen Schemas stehende Beziehung, wenn man zur Abkürzung wie in der 4. Zelle

$$p_{NO}^{(1)} = K_s \sqrt{p_{O_2} \cdot \frac{n_N}{2}}$$

einführt.

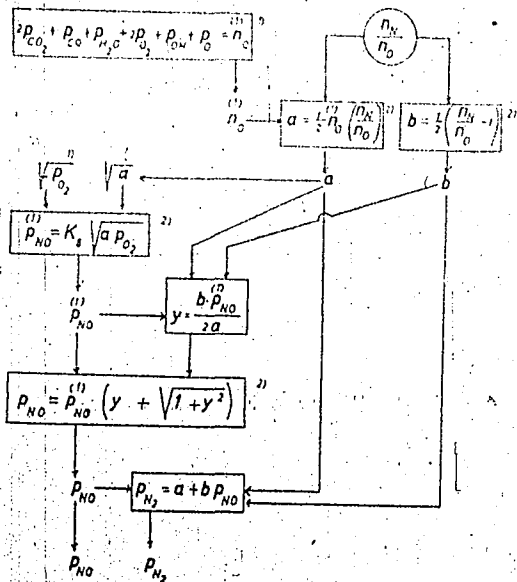


Abb. 3

Schema 3. Berechnung von  $p_{NO}$  und  $p_{N_2}$ , wenn  $\frac{n_N}{n_O}$  gegeben ist.

tigen Kohlenwasserstoff mit Luft verbrennt. Hier ist  $\frac{n_N}{n_O}$  nicht eindeutig durch das in der Luft vorliegende Verhältnis  $\left( \frac{n_N}{n_O} \right) \approx \frac{1}{4}$  gegeben, obwohl große Abweichungen nur in besonderen Fällen vorkommen dürften.

1) Diese Partialdrücke sind aus Schema 1 bekannt.

2) Aus  $\frac{n_N}{n_O} = \frac{2p_{N_2} + p_{NO}}{n_O^{(1)} + p_{NO}}$  folgt  $p_{N_2} = \frac{1}{2} n_O^{(1)} \left( \frac{n_N}{n_O} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{n_N}{n_O} - 1 \right) p_{NO} = a + b p_{NO}$ .

Geht man damit in die Gleichung  $K_4 = \frac{p_{NO}}{\sqrt{p_{O_2} p_{N_2}}}$  ein, so folgt  $p_{NO} = K_4$

$\sqrt{p_{O_2} (a + b p_{NO})}$ , woraus mit der Abkürzung  $p_{NO}^{(1)} = K_4 \sqrt{a p_{O_2}}$  ohne jede Vernachlässigung der in der 6. Zeile der obigen Abbildung stehende Ausdruck folgt.

Zweckmäßigerweise würde man sich hier also für Schema 3 entscheiden, wenn die Hauptmengen des Stickstoffs und Sauerstoffs aus der Luft und nicht aus dem Brennstoff stammen.

Sind in dem Verbrennungsgas keine wasserstoffhaltigen Moleküle vorhanden ( $p_{H_2} = p_{H_2O} = p_{OH} = p_{HO} = 0$ ), so beginnt man in Schema 1 mit angenommenen Werten von  $p_{CO}$  und  $n_c$  und wählt dementsprechend in Abbildung 1 die Größe  $n_c$  (statt  $p_{CO}$ ) als horizontale Achse der beiden rechten Quadranten und das Verhältnis  $\frac{n_O}{n_C}$  (statt  $\frac{n_O}{n_H}$ ) als horizontale Achse des linken Quadranten. Bei Verbrennung mit reinem Sauerstoff würde übrigens noch gelten  $n_C = p_{CO} = p_{CO_2} = p_{CO}$ , so daß nur die eine Anfangsgröße  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  richtig erraten werden müßte, nämlich so, daß die der Sauerstoffverhältniszahl entsprechende Größe  $\frac{n_O}{n_C}$  den gewünschten Zahlenwert annimmt.

Sind in dem Verbrennungsgas keine kohlenstoffhaltigen Gase vorhanden ( $p_{CO_2} = p_{CO} = 0$ ), so beginnt man in Schema 1 mit  $p_{O_2}$  und  $p_{H_2O}$ . Als vertikale Achse der beiden oberen Quadranten in Abbildung 1 ergibt sich dann zwanglos  $p_{O_2}$  statt  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ .

Will man die Zusammensetzung des Verbrennungsgases nicht für einen bestimmten Gesamtdruck  $p$ , sondern für eine bestimmte Ladungsdichte  $q$  ermitteln, so ändert sich an dem Gang der Rechnung gar nichts. Wir brauchen uns lediglich über der Ebene der zu variierenden Ausgangsgrößen  $p_{H_2O}$  und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  an Stelle des Gesamtdruckgebirges das Ladungsdichtegebirge errichtet denken oder, was noch einfacher ist, ein  $n_C$ - bzw.  $n_H$ -Gebirge. Kennt man nämlich die Ladungsdichte, so kennt man auch auf Grund der chemischen Bruttozusammensetzung die Zahl der g-Atome Kohlenstoff oder Wasserstoff im  $cm^3$ . Bezeichnen wir diese Konzentrationen mit  $c_C$  bzw.  $c_H$ , so gilt nach dem Gasgesetz

$$c_C = \frac{p_{CO_2} + p_{CO}}{RT} = \frac{n_C}{RT},$$

$$c_H = \frac{2p_{H_2O} + p_{OH} + 2p_{H_2} + p_{H}}{RT} = \frac{n_H}{RT},$$

$$R = \text{Gaskonstante} = 82,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{Atm.}$$

Man kann also das Ladungsdichtegebirge ohne weiteres durch das  $n_1$ - oder  $n_2$ -Gebirge ersetzen. Man spart während des Annäherungsverfahrens überdies die Berechnung des Gesamtdrucks, der ja in unseren Schemen 1 bis 3 nicht vorkommt.

### Zusammenfassung

Es wird ein einfaches Verfahren angegeben, mit welchem sich die Zusammensetzung von dissoziierenden Verbrennungsgasen, die C, H, O, N enthalten, ermitteln läßt. Sind die Temperaturen, der Gesamtdruck und die Sauerstoffverhältniszahl vorgegeben, so beginnt man die in mehreren Schritten verlaufende Rechnung mit zwei angenommenen Zahlenwerten, nämlich für die Partialdrücke  $p_{H_2O}$  und  $p_{CO_2}$ , wobei statt des letztgenannten noch besser das Partialdruckverhältnis  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  benutzt werden kann. Aus diesen Zahlen lassen sich jeweils alle anderen Partialdrücke in einfachster Weise bestimmen (s. die Schemen 1 bis 3 auf S. 180--182). Die Anfangswerte von  $p_{H_2O}$  und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  werden so lange variiert, bis gleichzeitig der gewünschte Gesamtdruck und die gewünschte Sauerstoffverhältniszahl herauskommen. Das Aufsuchen der richtigen  $p_{H_2O}$ - und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ -Anfangswerte geschieht graphisch und völlig systematisch (vgl. die Abbildungen 1 und 2).

Die in den ersten Schritten des Näherungsverfahrens berechneten Punkte können sehr gut zur Bestimmung der Gaszusammensetzung in Nachbarpunkten herangezogen werden, wo Gesamtdruck und Sauerstoffverhältniszahl um gewisse Beträge von den ursprünglich verlangten Zahlenwerten abweichen.

Das angegebene Reaktionsschema läßt sich zwanglos auch in den Fällen verwenden, wo im Verbrennungsgas entweder die wasserstoffhaltigen Komponenten fehlen ( $p_{H_2O} = p_{H_2} = p_{OH} = p_{H} = 0$ ) oder die kohlenstoffhaltigen Komponenten ( $p_{CO_2} = p_{CO} = 0$ ).

Bei dem neuen Verfahren, das im wesentlichen graphisch arbeitet, wird nur von den einfachsten Rechenoperationen (Addition, Multiplikation, Division, Quadratwurzelziehen) Gebrauch gemacht; und zwar stets an so einfachen Ausdrücken, daß auch Hilfskräfte mit geringen mathematischen Kenntnissen herangezogen werden können.



## Aussprache

**Fronhertz:** Es ist immer das Streben, durch derartige Probierv Verfahren komplizierte Gleichungssysteme aufzulösen. Der Nachteil des eben beschriebenen Verfahrens besteht darin, daß es sich hier um ein zweidimensionales Probierv Verfahren handelt. Würde es nicht möglich, durch eine leichte Veränderung einer Gleichung -- also z. B. durch Einführung einer quadratischen statt einer linearen Gleichung -- das beschriebene Verfahren in ein eindimensionales Probierv Verfahren zu verwandeln? Vielleicht wäre dann die Rechenarbeit geringer.

**Danköhler:** Nein, die Rechenarbeit ist bei unserem Verfahren ganz gering. Wenn ich Ihnen diese Schemen in die Hand drücke, werden Sie sich überzeugen können, daß nur ganz einfache Rechnungen auszuführen sind. Der Witz ist der, mit zwei Größen anzufangen, und da muß man sich die richtigen herausuchen. Das ist der Wasserdampf- und der Sauerstoffdruck bzw. das Verhältnis beider zueinander. Wir haben uns lange den Kopf zerbrochen, ob es einfacher geht und sind dann zu der Überzeugung gekommen, daß es nicht der Fall ist.

**Schultze:** Es wäre vielleicht möglich, daß Sie durch Zuhilfenahme weiterer Absolutgrößen, etwa des Partialdrucks der Kohlensäure oder des Kohlenmonoxyds, zu einem eindimensionalen Probierv Verfahren kommen. Ich kann im Augenblick gar nicht übersehen, ob das möglich oder auch nur zweckmäßig ist, würde es aber für denkbar halten.

**Danköhler:** Nein, das glaube ich nicht. Wenn man einfach rechnen will, muß man wirklich die einfache Form der Massenwirkungsgesetze ausnützen, und dazu muß man schon von zwei Größen ausgehen. Sind z. B. im einzelnen Gleichgewicht drei verschiedene Partialdrücke miteinander verknüpft und geht man nur von einer Größe aus, dann hat man viel zu wenig, um die einfache Form der Massenwirkungsgesetze auszunutzen. Die Rechnung ist wirklich nicht kompliziert.

**von Müffling:** Bei Berechnung einer größeren Zahl von Flammentemperaturen unter Berücksichtigung der gleichen Dissoziationsgleichgewichte, die auch Herr Danköhler seinen Rechnungen zugrunde legte, haben wir ein Probierv Verfahren ausgearbeitet, das nur von einer Größe, dem Sauerstoffpartialdruck, ausgeht, also eindimensional ist. Natürlich führt dies auf quadratische Gleichungen. Hierbei trifft es sich aber günstig, daß der einzige kompliziertere Ausdruck, die Gleichung für den OH-Partialdruck, seinen Wert mit dem  $O_2$ -Partialdruck in einem größeren Bereich fast nicht ändert und daher nur einmal ausgerechnet zu werden braucht.

**Danköhler:** Es kommt auch auf die Geschwindigkeit an. Wir haben Berechnungen durchgeführt, und es hat sich herausgestellt, daß man mit diesem Verfahren schneller vorwärts kommt, und vor allem scheint mir wichtig, daß es didaktisch einfach ist. Sämtliche andere Verfahren benötigen natürlich irgendeinen mehr oder weniger kom-

plizierten Eliminationsprozeß, den man sich einfach meist nicht ableiten kann, während man hier nur wissen muß, mit welchen Größen man anfängt. Auch findet man bei komplizierten Eliminationsverfahren Druck- und Rechenfehler nur selten.

E. Schmidt: Diese Verfahren sehen ja, wenn sie vorgetragen werden, immer komplizierter aus als sie in Wirklichkeit sind. Wenn man sich hinsetzt und mit dem Rechnen anfängt ist es nicht so schlimm. Die Möglichkeit, zu einem eindimensionalen Probiervorgehen zu kommen, ist vorhanden, wenn man nicht den Partialdruck, sondern das Volumen vorschreibt. Dann kann man die Größe  $n_{H_2}$ , die Herr Danköbler als Atomzahl bezeichnet, als einzige Unbekannte einführen und dadurch alles andere ausdrücken. Statt Atomzahlen möchte ich lieber Atomdrücke sagen, denn es sind die Drücke, die auftreten würden, wenn die einzelnen Atomarten als einatomige Gase vorhanden wären. Wenn man so vom Anfangsvolumen ausgeht, kommt man mit eindimensionalem Probieren aus. In vielen Fällen ist diese Lösung die dem Problem angemessene, denn gerade im Motor ist das Volumen durch die Kolbenstellung vorgeschrieben, und man will den Druck dazu ausrechnen. Nur wenn man den Druck vorschreibt, muß man zweidimensional probieren.

Danköbler: Ich möchte dazu noch etwas sagen. Man kann dasselbe Verfahren auch für eine vorgeschriebene Ladungsdichte anwenden. Es kommt auf dasselbe heraus. Dann braucht man sich über der  $p_{H_2O}$  und  $p_{CO_2}/p_{CO}$ -Ebene nur die Ladungsdichte  $Q$  oder die Atomzahl  $N_C$  aufzutragen. Diese Ladungsdichte  $Q$  ist nämlich bei vorgegebener Bruttozusammensetzung proportional der Zahl  $n_C$  der Kohlenstoffatome je  $cm^3$ , und diese Zahl ist nach dem Gasgesetz wiederum  $n_C \propto N_C/RT$ . Dann spart man noch die Berechnung des Gesamtdrucks, weil dieser in den ganzen Schemen 1 bis 3 nicht vorkommt.

E. Schmidt: Da das Problem das gleiche ist, sind das nur mehr oder weniger verschiedene Ansichten desselben Wegs.

## Vortragende und Ausspracheredner

\* Mitglieder der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung

- Danköhl, Gerhart, Dr. habil., Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring,  
Braunschweig.
- Dehn, Karl, Dr.-Ing., I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh.
- Frömherz, Hans, Dr. habil., I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh.
- Gliwitsky, Wilhelm, Dr., Reg.-Rat., Chemisch-Technische Reichsanstalt, Berlin.
- Helmholtz, Theodor, Dr.-Ing., Deutsche Versuchsanstalt für Schiffsmaschinen, Berlin.
- \* Lindner, Werner, Professor Dr.-Ing., Technische Hochschule Breslau.
- Meurer, Siegfried, Dr.-Ing., Oberingenieur, MAN, Nürnberg.
- von Müffling, Ludwig, Dr. phil., I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh.
- Penzig, Fritz, Dipl.-Ing., I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh.
- \* von Philippovich, Alexander, Dr. phil., Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt  
E. V., Berlin-Adlershof.
- Röggenz, Heinz, Dr. phil., Institut für Treib- und Schmierstoffe, Straßburg.
- Scheuermeyer, Max, Dr.-Ing., Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt E. V., Berlin-  
Adlershof.
- \* Schmidt, Ernst, Professor Dr.-Ing., Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring,  
Braunschweig.
- \* Schmidt, Fritz A. F., Professor Dr.-Ing., Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt  
E. V., Berlin-Adlershof.
- Schultze, Georg R., Professor Dr., Technische Hochschule Braunschweig.
- Teichmann, Hermann, Dr.-Ing., Potsdam.
- von Weber, Ulrich, Dr. phil., Institut für Treib- und Schmierstoffe, Straßburg.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung .....	3
Grundsätzliche Möglichkeiten für die Beurteilung des Verbrennungsverhaltens der Otto-Kraftstoffe Von Alexander von Philippovich .....	5
Die Messung des Klopfverhaltens adiabatisch kom- primierter Treibstoff-Luft-Mischungen in Motor und Prüfgerät: Beiträge zu einer einheitlichen Bewertung von Kraftstoff und Motor Von Hermann Teichmann .....	19
Aussprache zu den Vorträgen der Herren A. von Philippovich und H. Teichmann .....	49
Einige Wünsche der Kraftstoffhersteller an den Flugmotor Von Karl Dehn .....	53
Aussprache zum Vortrag von Herrn K. Dehn .....	71
Grundsätzliche Untersuchungen über den Zündvor- gang von Kraftstoffen Von Fritz A. F. Schmidt .....	73
Untersuchung der Selbstzündung adiabatisch ver- dichteter Kraftstoff-Luft-Gemische Von Max Scheuermeyer .....	89
Aussprache zu den Vorträgen der Herren F. A. F. Schmidt und M. Scheuermeyer .....	99
Flammen- und Schlierenaufnahmen der Verbren- nung in Röhren Von Ernst Schmidt, H. Steinicke und U. Neubert	107
Aussprache zum Vortrag von Herrn E. Schmidt...	151
Versuche über die langsame Oxydation einiger Ole- fine und Ketone und den Einfluß von Blei auf die Kohlenwasserstoffoxydation Von Ludwig von Müffling .....	153
Aussprache zum Vortrag von Herrn L. v. Müffling	167
Zur Berechnung der Dissoziationsgleichgewichte in Verbrennungsgasen Von Gerhard Damköhler und Rudolf Edso ...	169
Aussprache zum Vortrag von Herrn G. Damköhler	185