

# Ueber die Verwendung von Ammoniak als Treibstoff

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Tanner, Rudolf

**Publication date:**

1945

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000097159>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

# Über die Verwendung von Ammoniak als Treibstoff

VON DER  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VON

**RUDOLF TANNER**

aus Herisau

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell



ZÜRICH 1945

Dissertations-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.  
Stockerstr. 64.

**Meiner lieben Mutter gewidmet**

## Inhaltsverzeichnis

A. Theoretischer Teil	Seite
1. Einleitung . . . . .	5
2. Besprechung der Literatur . . . . .	6
3. Energiebilanz . . . . .	9
4. Die Verbrennungsgeschwindigkeit . . . . .	12
5. Die Klopfestigkeit . . . . .	14
B. Praktischer Teil	
6. Spaltung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff . . . . .	16
7. Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-( $N_2 + 3H_2$ )-Luft-Gemischen . . . . .	23
8. Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Brennstoff-Luft-Gemischen . . . . .	36
9. Beeinflussung der Verbrennungsgeschwindigkeit durch Zusätze . . . . .	49
10. Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Vorwärmtemperatur der Gase . . . . .	51
11. Verwendung von Ammoniak im Gemisch mit andern Treibstoffen in bestimmter Form . . . . .	53
12. Stickoxydgehalt der Verbrennungsgase ammoniakhaltiger Treibstoffe . . . . .	64
13. Zusammenfassung . . . . .	77
14. Literaturverzeichnis . . . . .	79

Leer - Vide - Empty

## A. Theoretischer Teil

### 1. Einleitung

Das Problem der Ersatztreibstoffe ist in neuerer Zeit besonders aktuell. Infolge des Krieges sind viele Länder von ihren Zufuhren an Erdöl und damit auch an Motortreibstoffen abgeschnitten. Obwohl die synthetischen Treibstoffe, welche entweder durch die Druckhydrierung von Braun- oder Steinkohle nach dem Berginverfahren der I. G. Farbenindustrie oder nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff hergestellt werden, vollwertigen Ersatz für die Erdölerzeugnisse bieten, bleibt das Problem für die Länder mit geringen Kohlevorkommen bestehen. Da die Motortreibstoffe, welche sich vom Acetylen ableiten, wie Acetaldehyd, Äthylalkohol und Butanol, ihren Kohlenstoffgehalt ebenfalls aus der Kohle erhalten, bietet die Anwendung derselben keine speziellen Vorteile.

Der durch Gärung entstandene Äthylalkohol kann nur mit wenigen Ausnahmen auf Kosten der Nahrungsmittelproduktion als Treibstoff verwendet werden. Sumpfgas ist in beschränktem Maße zugänglich. Das Generatorgas aus Holz oder Holzkohlengeneratoren zeigt wohl, was den Rohstoff anbelangt, geringe Schwierigkeiten; sein relativ geringer Energieinhalt und die Umständlichkeit seiner Herstellung lassen es noch nicht als ideal erscheinen.

Es ist kein Zufall, daß in neuerer Zeit immer und immer wieder die Frage auftauchte, ob das Ammoniak als Ersatztreibstoff für Benzin- oder Dieselmotoren Verwendung finden könnte, denn einige seiner Eigenschaften sind, was sich auf die Anwendung in dieser Richtung bezieht, gewiß sehr in die Augen springend:

Die Ammoniaksynthese kann ohne Zuhilfenahme von Kohle erfolgen. Wasserstoff erhält man durch Elektrolyse von Wasser, Stickstoff wird durch Luftzerlegung gewonnen, während die Synthese selbst im Hochdruckkontaktfen vor sich geht. Als Rohstoffe für die Herstellung von Ammoniak werden also nur Luft, Wasser und elektrische Energie benötigt.

Das Ammoniakgas ist leicht zu verflüssigen; es ist daher möglich, große Mengen davon auf kleinstem Raume zu lagern.

Undichtigkeiten werden sofort am Geruche des ausströmenden Ammoniaks erkannt.

Es besteht praktisch keine Explosionsgefahr von Ammoniak-Luftmischungen, da die Explosionsgrenzen derselben sehr eng (15,5—27 Vol%) sind und die Brisanz entflammbarer Mischungen sehr gering ist.

Bei der Verbrennung mit Luft entstehen keine festen oder harzigen Rückstände, daher ist eine Verschmutzung des Motors beziehungsweise des verwendeten Schmieröls ausgeschlossen.

Neben diesen guten Eigenschaften zeigen sich, wenn man Ammoniak als Ersatztreibstoff anwenden will, auch gewisse Schwierigkeiten:

Ammoniak-Luftmischungen sind außerordentlich schwer zur Entzündung zu bringen, die Zündgrenzen derselben sind relativ eng (15,5—27% Ammoniak in Luft).

Das Ammoniak ist giftig (2,5—4,5 mg/l sind lebensgefährlich); da es jedoch leicht am Geruche erkannt wird, sind Vergiftungserscheinungen selten.

Die Verbrennung von Ammoniak mit Luft vollzieht sich nicht nur nach der Gleichung:



sondern es ist zu erwarten, daß sich Stickoxyde bilden, entsprechend der Reaktion, welche bei der Salpetersäurearstellung erwünscht ist. Nitrose Gase aber geben Anlaß zu Korrosionen und sind zudem äußerst giftig (0,5 mg/l sind lebensgefährlich).

Der Preis von Ammoniak ist hoch und sein Heizwert gering.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zur Lösung dieser Probleme in theoretischer und praktischer Hinsicht zu geben.

## 2. Besprechung der Literatur

Die erste Angabe über die Verwendung von Ammoniak zur Kraftgewinnung findet sich im D. R. P. 503537 vom Jahre 1927 (*E. Fuchs* (1)). In diesem wird eine mit Ammoniak betriebene Kraft-

anlage geschildert, die zur Hauptsache aus einem Vergaser, einem Wärmeregulator und einer Absorptionseinrichtung besteht. Es wird dann in einer Kolbenmaschine das Vakuum bei der Absorption von Ammoniak ausgenützt.

Das erste Verfahren, nach welchem Ammoniak in Explosionsmotoren verbrannt wird, stammt von *B. F. Halvorsen* (2) N. P. 55384 (1934). Er verwendet als Treibstoff für Verbrennungsmotoren Ammoniak, das mit Hilfe eines durch die Abgase erhitzten Kontaktes wenigstens zu 20 % in Stickstoff und Wasserstoff gespalten wurde. Er schlägt vor, zum Anlassen des Motors Benzin zu verwenden, und weist ferner darauf hin, daß bei Dieselmotoren das Ammoniak unter eigenem Druck in die Zylinder gespritzt werden kann, wenn man die Auspuffgase zum Erhitzen der Druckbehälter benützt.

*E. Bientinesi* und *A. Caproni* (3) geben als Kontaksubstanz zur Spaltung des Ammoniaks  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an. Auch sie gebrauchen die Abgase des Motors zur Verdampfung und Spaltung des Ammoniaks.

*P. Montagne* (4) zeigt, daß die mit Ammoniak erzielbare Arbeitsleistung unter gleichen motorischen Bedingungen, unter derjenigen von Benzin (n-Heptan), Toluol und Kohlenmonoxyd, aber über derjenigen von Wassergas und Wasserstoff liegt. Er weist auf die Vorteile dieses neuen Brennstoffs hin, so z. B. auf die rückstandslose Verbrennung und die Nichtentflammbarkeit unter gewöhnlichen Bedingungen; zudem vermutet er, daß das Kompressionsverhältnis des Motors voraussichtlich erhöht werden könne.

In neuerer Zeit sind es hauptsächlich französische Forscher, die Ammoniak zur Verwendung als Treibstoff für Explosionsmotoren vorschlagen. So patentieren *Delpech* (5) sowie *Carvallo* und *Geffroy* (6) einen Motortreibstoff, bestehend aus etwa gleichen Teilen Acetylen und Ammoniak, den sie durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Calciumcarbid erhalten.

Einen großen Fortschritt im Gebrauch des Ammoniaks als Treibstoff bedeutet die Erfindung von *Claude* (7), der eine Lösung von Acetylen in flüssigem Ammoniak benützt.

Gegenüber einer Lösung von Acetylen in Aceton oder Alkohol wird beim Verdampfen einer Acetylen-Ammoniak-Lösung nur ein an Acetylen armes Gemisch, das keine Explosionsgefahr in sich birgt, erhalten.

*W. Berger* (8) beschreibt ein derartiges Gemisch, bestehend aus 22% Acetylen und 78% Ammoniak. Beim Verdampfen bei Raumtemperatur erhält er daraus ein Gas, das 33% Acetylen enthält und ca. 6000 Cal Heizwert besitzt. Er schildert ferner die Motorabgase als vollkommen kohlenmonoxydfrei.

*M. Gobert* (9) berichtet über praktische Fahrversuche mit dem beschriebenen Treibstoff und stellt im Vergleich mit Benzin befriedigende Ergebnisse fest. Im Abgas findet er weder Kohlenmonoxyd noch Blausäuregas und nur 0,1—0,01% Stickoxyde, welche nicht korrodierend wirkten. (Vgl. auch die Angaben von *Dupont* (10), *Bercy* (11), *Agren* (12).)

*M. Fréjacques* (13) gibt neben der Schilderung von Fahrversuchen die Dampfdruckkurven des Systems Acetylen-Ammoniak von  $-35^{\circ}$  bis  $+40^{\circ}$  bekannt. Es wird gezeigt, daß Gemische von weniger als 30 g Acetylen in 100 g Lösung nicht mehr explodieren können.

Ein interessanter Weg wird von *M. Martraire* (14) eingeschlagen. Er benützt als Treibstoff für Automobile flüssiges Ammoniak und flüssigen Dimethyläther, welche beide in getrennten Druckflaschen auf dem Fahrzeug untergebracht werden. Nach der Mischung der beiden Komponenten leitet man dieselben über einen Tonerdekontakt bei  $380^{\circ}$ ; dadurch entsteht ein Brennstoffgemisch, das mit 9000 Cal einen ausgezeichneten Treibstoff darstellen soll.

*Ferrari* und *Torresi* (15) patentieren einen Motortreibstoff, bestehend aus 90—98% Äthyl- oder Methylalkohol mit 2—10% einer bei normalem Druck gesättigten Lösung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffes wie z. B. Acetylen oder von Ammoniak in höheren Alkoholen, Aldehyden (z. B. Furfurol), Ketonen und Acetalen. Aus dem Patent ist allerdings nicht zu ersehen, welche Funktion dem Ammoniak in diesem Gemisch zugeordnet ist, kommt es doch wie ersichtlich in sehr geringer Menge darin vor, sodaß sein Einfluß kaum stark ins Gewicht fallen wird.

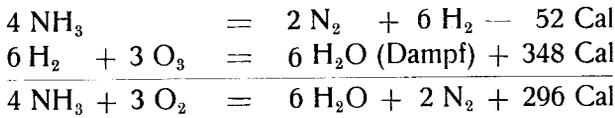
### 3. Energiebilanz

#### a) Heizwert.

Für die Beurteilung eines Brennstoffs ist sein unterer Heizwert das beste Charakteristikum; es ist dies die nutzbare Wärmemenge, die beim Verbrennen erhalten wird, wobei die Verbrennungsgase mit einer Temperatur von über 100° entweichen. Wenn die Reaktionen, welche während des Verbrennens stattfinden, sowie deren Wärmetönungen bekannt sind, läßt sich der untere Heizwert rechnerisch leicht ermitteln.

Beim Verbrennen des Ammoniaks finden zur Hauptsache die beiden folgenden Vorgänge statt:

1. Das Ammoniak spaltet sich in Stickstoff und Wasserstoff.
2. Der erhaltene Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser.



Daraus folgt der untere Heizwert von

- 1 kg Ammoniak = 4350 Cal
- 1 l Ammoniak = 3360 „
- 1 m<sup>3</sup> Ammoniakgas = 3350 „ (bei Normalbedingungen)

Zum Vergleich sind in der nachstehenden Tabelle 1 die Heizwerte einer Reihe von bekannten Treibstoffen zusammengestellt.

Tabelle 1. *Untere Heizwerte bekannter Treibstoffe.*

Treibstoff	unterer Heizwert	
	Cal/kg	Cal/m <sup>3</sup>
Kohlenmonoxyd, CO	2420	3030
Ammoniak, NH <sub>3</sub>	4350	3350
Methylalkohol, CH <sub>3</sub> OH	4690	6700
Äthylalkohol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6440	13250
Äther, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	8190	27000
Benzol, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9610	33400
Octan, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	10560	54300
Hexan, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	10720	41200
Acetylen, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11499	13350
Methan, CH <sub>4</sub>	11970	8560
Wasserstoff, H <sub>2</sub>	28560	2570

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß Ammoniak ein energiearmer Brennstoff ist. Der untere Heizwert ist etwas höher als derjenige von Kohlenmonoxyd, liegt aber unter dem des Methylalkohols.

Vergleicht man Ammoniak und Benzin (Hexan), so zeigt sich, daß der untere Heizwert von Ammoniak pro kg etwa 0,4mal so groß ist wie der von Benzin, daraus folgt: Zur Erreichung der gleichen Leistung ist ungefähr die 2,5fache Gewichtsmenge Ammoniak wie Benzin erforderlich. Der untere Heizwert sagt aber nichts über das Verhalten von Ammoniak im Motor aus.

*b) Gemischheizwert und Ladedichte.*

Für die Beurteilung von Treibstoffen in bezug auf das motorische Verhalten in Zündermotoren ist vor allem der Gemischheizwert ausschlaggebend. Dies ist der untere Heizwert pro  $m^3$  des Brennstoff-Luft-Gemisches unter den Bedingungen, wie sie am Schlusse des Ansaugtaktes im Motor gegeben sind. Da diese Bedingungen Variable des Motors und des Brennstoffs darstellen, verwendet man zum Vergleich der verschiedenen Brennstoffe den Begriff der Ladedichte. Die Ladedichte entspricht dem Energieinhalt des vergasteten Brennstoffs mit der stöchiometrischen Luftmenge in  $kcal/m^3$  bei 0 Grad und 760 mm Hg im trockenen Zustand.

Die Ladedichte eines Brennstoffs berechnet sich daher folgendermaßen:

$$\text{Ladedichte (kcal/m}_n^3) = \frac{\text{Heizwert (kcal/m}_n^3)}{\text{theoretischer Luftbedarf (m}^3/\text{m}^3) + 1}$$

In der nachstehenden Tabelle 2 finden sich die untern Heizwerte, der theoretische Luftbedarf und die entsprechenden Ladedichten einiger gasförmiger und flüssiger Motortreibstoffe zusammengestellt.

Die Aufstellung zeigt deutlich, daß Treibstoffe verschiedensten Heizwertes zum Teil verblüffend ähnliche Ladedichte haben. So ist zum Beispiel der untere Heizwert von Holzgas in  $kcal/m^3$  ca. 3% desjenigen von Benzin, die Ladedichte ist aber ca. 70% derjenigen des Benzins.

Tabelle 2. Heizwert, theoretischer Luftbedarf und Ladedichte von Treibstoffen.

Treibstoff	Unterer Heizwert		Theoretischer Luftbedarf		Ladedichte
	pro kg	pro m <sup>3</sup>	in m <sup>3</sup> pro kg Treibstoff	in m <sup>3</sup> pro m <sup>3</sup> Treibstoff	
Holzgas *)	—	1404	—	1,283	615
Kohlenmonoxyd	2420	3030	2,46	2,38	895
Wasserstoff	28560	2570	34,1	2,38	760
Methan	11970	8560	17,2	9,53	815
Hexan	10720	41200	15,2	45,2	885
Octan	10650	54300	15,05	59,5	890
Methylalkohol	4690	6700	6,45	7,14	775
Äthylalkohol	6440	13250	8,97	14,3	840
Benzol	9610	33400	13,25	35,7	900
Ammoniak	4350	3350	—	3,58	730

\*) Es handelt sich um ein Holzgas der Zusammensetzung CO<sub>2</sub> 11,2 %, C<sub>n</sub>H<sub>n</sub> 0,8 %, CO 21,4 %, H<sub>2</sub> 18,5 %, CH<sub>4</sub> 1,7 %, N<sub>2</sub> 46,2 %.

Dieser Vergleich beweist die Verwendbarkeit des Begriffs der Ladedichte zur Orientierung des Verhaltens von Brennstoffen im Motor, da tatsächlich Holzgas in Benzinmotoren mit einem entsprechenden Leistungsabfall gebraucht wird.

Die Ladedichte des Ammoniaks ist 81 %, wenn diejenige des Benzins zu 100 % angenommen wird. Obwohl diese Zahlen nicht absolut auf die Motorleistung mit dem betreffenden Treibstoff schließen lassen, lassen sie doch erkennen, daß Ammoniak in bezug auf seinen Energieinhalt verwendet werden kann.

Um die Reduktionsfaktoren zu bestimmen, die von der Ladedichte der Treibstoffe zum tatsächlichen Gemischheizwert führen, sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

1. Die Temperatur der angesaugten Zylinderladung am Schlusse des Ansaugtakts.
2. Die Druckverluste durch die Widerstände der Saugleitung (Ver-gaser), sowie durch den niedrigeren Barometerstand.
3. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft.

Alle drei Komponenten verändern den Füllungsgrad, das heißt die auf die Normalbedingungen reduzierte angesaugte Menge (Hubvolumen) des Luft-Brennstoff-Gemisches.

Man sieht daher jetzt schon die Möglichkeiten der Leistungssteigerung beim Betrieb eines Explosionsmotors mit Ammoniak.

1. Das Luft-Brennstoff-Gemisch soll möglichst kühl in die Zylinder einströmen. Dies kann erreicht werden durch Kühlung des Gases oder durch Zugabe von nebelartigem Wasser zum Brennstoffgemisch. Es findet dann ein Verdampfungsvorgang des Wassers statt, der viel Wärme absorbiert. Der gleiche Effekt wird auch durch Zugabe eines normalen Vergaserbrennstoffs erzielt.
2. Das Brennstoff-Luft-Gemisch kann statt in den Zylinder gesogen in diesen mit Hilfe eines Kompressors hineingepreßt werden.

#### 4. Die Verbrennungsgeschwindigkeit

##### *a) Der Einfluß der Verbrennungsgeschwindigkeit.*

Der Gemischheizwert ist nicht allein ausschlaggebend für die bei der Verwendung eines bestimmten Treibstoffes zu erwartende Motorleistung. Er gibt nur eine obere Grenze an, die bei ungünstigen Bedingungen weit unterschritten werden kann. Wenn die Verpuffungsgeschwindigkeit zu klein ist, brennt die Zylinderladung zum Teil nicht innerhalb der für die günstigste motorische Ausnutzung erforderlichen kurzen Zeit ab. Die Leistung sinkt, Motor und Auspuff werden übermäßig erhitzt. Bei ungenügender Verpuffungsgeschwindigkeit „schießen“ die Motoren, das heißt das während des Ansaughubes einströmende Treibstoff-Luft-Gemisch entzündet sich mit einem Knall an den noch vorhandenen Resten des übermäßig heißen, vielleicht noch brennenden Gases des vorhergehenden Kreisprozesses. Selbst wenn keine Betriebsunterbrechungen auftreten, werden die Motoren doch sehr stark beansprucht. Beim „Schießen“ kann eine Flamme aus der Luftbeimischvorrichtung herausgeschlagen und Vergaserbrände verursachen. Ist die Verpuffungsgeschwindigkeit zu groß, so steigen die Verbrennungshöchstdrücke an, sodaß eventuell Motorschädigungen auftreten können. Die Klopfgefahr vergrößert sich ebenfalls, da diese bis zu einem gewissen Grade der Verbrennungsgeschwindigkeit parallel verläuft.

*b) Die Messung der Verbrennungsgeschwindigkeit.*

Es ist schwierig, experimentell Zahlenmaterial über die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gas-Luft-Gemischen in Explosionsmotoren zu erhalten, da es fast unmöglich ist, wohl definierte Versuchsbedingungen einzuhalten. Nicht nur Druck und Temperatur des Gasgemisches, sondern auch die Wärmeableitung, das eventuell chemisch katalysierende Verhalten der Wände und der Zustand (turbulente, laminare Strömungen) des brennenden Gases machen ihren Einfluß auf die Verbrennungsgeschwindigkeit geltend.

Bekannte Methoden zur Messung der Verbrennungsgeschwindigkeit sind:

1. Filmen des Fortschreitens der Flammenfront in beidseitig geschlossenen Röhren (also unter Berücksichtigung des Druckanstiegs).
2. Filmen des Fortschreitens der Flammenfront in einseitig geschlossenen Röhren (*Mallard* und *Le Châtelier* (16)).  
Nachteil dieser ersten beiden Methoden ist, daß sich die Resultate von Versuchen in verschiedenen weiten Röhren nicht mehr vergleichen lassen (Wandinflüsse).
3. Filmen des Fortschreitens der kugeligen Flammenfront eines im Zentrum gezündeten Gasgemisches, das in einer Seifenblase eingeschlossen war (*Stevens* (17)).  
Wohl ist hier der Druck konstant, der Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches ist aber ungenügend definiert.
4. Messen der Ausströmungsgeschwindigkeit des Gasgemisches bei stillstehender Flammenfront, wie sie zum Beispiel bei einem Bunsenbrenner vorkommt. Es wird die Gleichung:

Rohrquerschnitt · Strömungsgeschwindigkeit =

Oberfläche der Flammenfront · Verbrennungsgeschwindigkeit ausgenützt. (Da diese Methode in den nachstehenden Versuchen angewandt wurde, sei auf die dazugehörige Theorie hingewiesen. Arbeiten von *Gouy* (18), *Michelson* (19), *Mache* (20), *Jost* (21).)

*c) Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Luft-Gemischen.*

Ammoniak-Luft-Mischungen verbrennen sehr langsam. Die

Zündgrenzen von Ammoniak-Luft-Mischungen sind relativ eng (15,5—27% Ammoniak). Es ist daher schwierig, solche Gasgemische überhaupt zur Entzündung zu bringen, da die Wärmeableitung der Wände und eventuelle Ungleichheiten der Gemischzusammensetzung das Fortschreiten der Flamme vorzeitig abbrechen können.

## 5. Die Klopfestigkeit

Sie wurde seit den grundlegenden Arbeiten von *Ricardo* (22) als wichtiges Kriterium der Güte von Treibstoffen für Explosionsmotoren erkannt. Die Leistung eines Motors kann nämlich erhöht werden durch:

1. Erhöhung der mittleren Drehzahl.
2. Erhöhung des Füllungsgrades.
3. Steigerung des Verdichtungsverhältnisses.

Die gesteigerte Drehzahl findet ihre Grenze bei der Widerstandsfähigkeit des Materials. Der Füllungsgrad kann durch eine Kühlung des Sauggases etwas verbessert oder er kann durch Aufladung beträchtlich erhöht werden; dies erfordert dann allerdings ein Gebläse, dessen Energieaufwand vom Motor bestritten werden muß. Die Leistungssteigerung durch die Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses eines Motors beruht einesteils darauf, daß der Verdichtungsdruck und die Temperatur beim Einsetzen der Verbrennung höher und nach dem zweiten Hauptsatz der Arbeitsgewinn größer ist, andernteils wird durch die Verkleinerung des toten Raums im Zylinder die Verdünnung der frischen Ladung mit den Abgasen vermindert, sodaß auf diese Weise das Arbeitsverfahren verbessert wird.

Der Steigerung der Kompression ist eine Grenze gesetzt durch Klopferscheinungen, welche sich beim Überschreiten eines bestimmten Verdichtungsverhältnisses bemerkbar machen. Die motorische Verbrennung nimmt dann einen unruhigen, geräuschvollen und schließlich zerstörenden Charakter an. Im wesentlichen handelt es sich darum, daß am Ende der Verdichtung oder während des Ablaufs der Verbrennung für einen Teil des Gemisches Temperaturen und Drucke erreicht werden, bei denen eine spontane

Entflammung der noch unverbrannten Teile der Ladung stattfindet.

Die Klopferscheinungen sind daher sehr komplexen Ursprungs. Die Form des Verbrennungsraumes, die Führung der Gasströme (Turbulenz oder Gleichstrom), die Lage der Zündkerze und die Wandtemperaturen spielen eine Rolle. Einen wesentlichen Einfluß hat aber auch der verwendete Kraftstoff.

Über die Klopfestigkeit eines Treibstoffes orientiert seine Oktanzahl, die auf empirischem Weg gefunden wird. Sie ist derjenige Gehalt an 2,2,4-Trimethylpentan (in Volumprozenten) einer n-Heptan-Isocctanmischung, die das gleiche Klopfverhalten wie der untersuchte Kraftstoff zeigt, festgestellt unter Standardbedingungen in einem genormten Prüfmotor (z. B. CFR-Motor, I. G.-Prüfmotor).

Die Klopfestigkeit eines Kraftstoffes kann durch geringe Zusätze stark beeinflußt werden, so fördern Ozon, Peroxyde und Nitrite das Klopfen, während Amine, Eisencarbonyl und vor allem das praktisch sehr wichtige Bleitetraäthyl (23) die Octanzahl eines Brennstoffes stark, oft über 100 erhöhen.

In der Literatur finden sich bis jetzt keine Angaben über die Klopfestigkeit von Ammoniak, wohl aber ist die Wirkung kleiner Mengen von Ammoniak auf die üblichen Kraftstoffe bekannt. *Calingaert* (24) gibt in seinen Untersuchungen über die relativ klopfefeindliche Wirkung verschiedener Stoffe (ausgedrückt durch die reziproke Anzahl von Molen, die denselben Antiklopfeffekt zeigen wie ein Mol Anilin) den Wert für Ammoniak mit  $-0,09$  an, d. h. Ammoniak wirkt sogar noch schwach klopfördernd. Ob dieses Resultat auch für das Verhalten von Ammoniak als Kraftstoff, also in großer Menge, Bedeutung hat, kann nicht vorausgesagt werden, da ein gewisser reziproker Zusammenhang zwischen der Verbrennungsgeschwindigkeit, welche bei Ammoniak sehr klein ist, und der Klopfestigkeit besteht.

## B. Praktischer Teil

### 6. Spaltung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff

Die Tatsache, daß Ammoniak zersetzbar ist, ist seit langem bekannt; so wurden schon zur Ermittlung der Zusammensetzung des Gases von *H. Davy* (25) Spaltungsversuche am glühenden Eisendraht angestellt. *Davy* glaubte allerdings neben Stickstoff und Wasserstoff auch geringe Mengen von Sauerstoff im Spaltgas nachgewiesen zu haben. Diese Befunde wurden dann von *A. B. Berthollet* (26) richtig gestellt.

*L. J. Thénard* (27) gibt die Reihenfolge der Metalle mit sinkender Wirksamkeit als Kontakt zur Ammoniakzersetzung wie folgt an:



Neues Interesse gewannen diese Forschungen, als um die Jahrhundertwende (1903/04) *F. Haber* mit *Van Ordt* (36) das Ammoniakgleichgewicht bei gewöhnlichem Druck und 1906/07 *Nernst* und *Jost* (37), ebenso *Haber* und *Le Rossignol* (38) das Gleichgewicht bei stark erhöhtem Druck untersuchten.

Daß die zur Synthese verwendeten technischen Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-Katalysatoren auch zur Spaltung am besten taugen, da ja allgemein eine Kontaktmasse nur die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung vergrößert, bewies *C. H. Kunsman* (28) mit seinen Untersuchungen.

Durch die Ammoniaksynthese und die daraus resultierende starke Verbilligung und Verbreitung des Ammoniaks zeigten sich auch für die Spaltung desselben neue Anwendungsgebiete, so wurde von *J. F. T. Berliner* und *G. W. Burke* (29) Ammoniak zur Wasserstoffgewinnung vorgeschlagen, da der Gestehungspreis des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches infolge der vorteilhaften Versandmöglichkeiten in Form von flüssigem Ammoniak niedriger als der von komprimiertem Wasserstoff ist. (Vgl. auch *M. H. Merris* (30) und *F. Muhlert* (31).

Weil die Spaltung des Ammoniaks in seine Komponenten bei dessen Verwendung als Motortreibstoff, ungewollt oder beabsichtigt zur Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit und der Erweiterung der Zündgrenzen, vorkommen kann, ist in den folgenden orientierenden Versuchen beabsichtigt, die Wirkungen einiger Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten zu untersuchen.

*a) Beschreibung und Handhabung der Apparatur zur Prüfung verschiedener Katalysatoren der Ammoniakabspaltung.*

Um die Wirkung einiger Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen und variierbarer Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniakgases über den Kontakt zu prüfen, war es nötig, eine Apparatur zu bauen, die folgende Bedingungen erfüllte:

1. Ein beliebig variierbarer Strom von Ammoniakgas muß erzeugt werden.
2. Der Katalysator soll auf einfache Weise auswechselbar sein.
3. Der Katalysator muß auf beliebige Temperaturen erwärmt werden können.
4. Das Krackgas muß rasch und genau auf seinen Gehalt an Ammoniak und  $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)$  geprüft werden können.

Entsprechend diesen Bedingungen besteht die Apparatur, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, aus drei Hauptaggregaten, nämlich:

a) einer Ammoniakbombe mit Rossignol-Ventil 1, einer Kontrollwaschflasche 2 und einem Strömungsmesser 3, zur Erzeugung eines konstanten meßbaren Gasstromes.

b) einem den Katalysator enthaltenden Reaktionsrohr von 13 mm Innendurchmesser aus schwerschmelzbarem Glas (für einige Versuche aus Eisen), welches durch einen elektrischen Widerstandsofen erwärmt wird. Dem Nickel-Konstantan-Thermoelement mit angeschlossenem Millivoltmeter zur Messung der Temperatur des verwendeten Kontaktes; dem Dreiweghahn 5, der einerseits die Aufgabe hat, in den Fällen, wo der Kontakt direkt im Reaktionsrohr getrocknet und reduziert wird, das Reaktionswasser zu entfernen, andererseits die Krackgase zur Analysenvorrichtung zu leiten.

c) der Analysenvorrichtung, welche sich zusammensetzt aus einer von Hahn A zu Hahn B in 100 Teilen eingeteilten Bürette 7 mit aufgesetztem Vorratsgefäß für verdünnte Schwefelsäure C, einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Becher 8 und der bei 6 abzweigenden Absorptionseinrichtung für Ammoniakgas, bestehend aus der Sicherheitswaschflasche 9 und einem Säure enthaltenden Becher 10.

Versuchsanordnung:

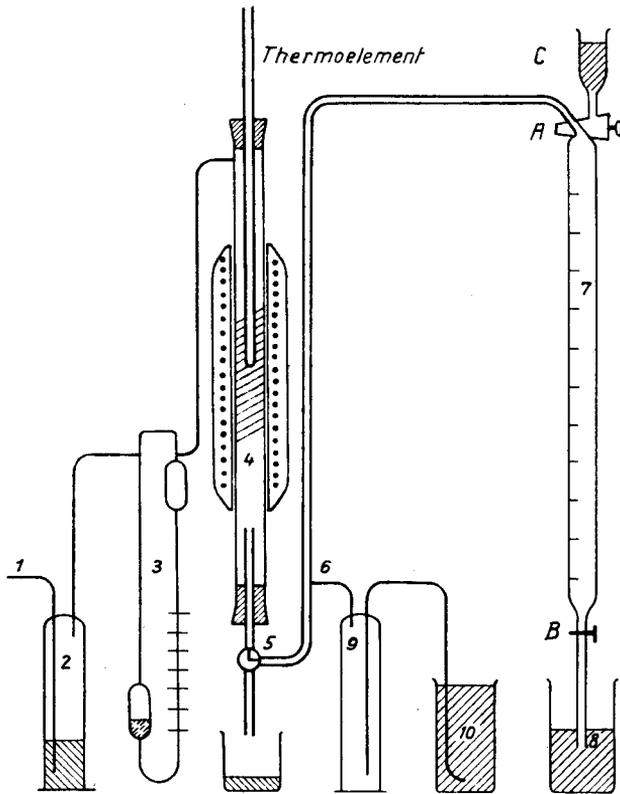


Fig. 1. Apparatur zur Prüfung verschiedener Katalysatoren der Ammoniakspaltung.

Die Durchführung der Versuche gestaltet sich nun folgendermaßen:

Durch Einregulieren des Rossignol-Ventils der Bombe wird ein konstanter Ammoniakstrom der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit erzeugt. Das Ammoniakgas wird über den zu untersuchenden Kontakt geleitet, dessen Temperatur mit Hilfe eines dem elektrischen Ofen vorgeschalteten Widerstandes auf eine bestimmte Höhe eingestellt worden war. Das im Reaktionsrohr zum Teil in seine Komponenten dissoziierte Ammoniak wird durch die Bürette geleitet, um anschließend im Becher 8 von Ammoniak befreit in den Raum auszutreten. Nach einer bestimmten Zeit, je nach der angewandten Strömungsgeschwindigkeit, ist die Luft in der Bürette vollständig durch die Krackgase verdrängt. In diesem Moment werden die beiden abschließenden Hähne A und B der Bürette geschlossen und vom Gefäß C her verdünnte Schwefelsäure einströmen gelassen. Der dem Ammoniak entsprechende Anteil des Gasgemisches wird nun mit großer Geschwindigkeit durch die verdünnte Schwefelsäure ersetzt, sodaß er direkt in Volumprozenten an der Bürette abgelesen werden kann. Zur Vermeidung von Fehlern wurde stets darauf geachtet, daß nach Beendigung der Absorption des Ammoniaks im Vorratsgefäß C höchstens eine Wassersäule von 2 cm stehen blieb, die einem Überdruck von vernachlässigbarer Größe entspricht.

Während der Analyse der Krackgase findet der gestaute Gasstrom seinen Ausweg durch die bei 6 abzweigende Absorptionseinrichtung, die einen etwas größeren Widerstand bietet als der normale Weg durch die Bürette (hohe Flüssigkeitssäule der verdünnten Schwefelsäure im Becherglas 10).

#### *b) Katalytische Spaltung von Ammoniak.*

In den folgenden Versuchsreihen wurde die Wirkung einiger Katalysatoren auf die Ammoniakspaltung bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des Ammoniaks und variabler Temperatur der Kontaktsubstanz geprüft.

##### *1. Katalytische Wirkung von Platin.*

Zur Prüfung gelangte 1 g 10prozentiger käuflicher Platinasbest mit einem Kontaktvolumen von ca. 7 cm<sup>3</sup>.

Tabelle 3.

Strömungsgeschw. des Ammoniaks cc/min	Temperatur im Reaktionsrohr t°	Ammoniak im Krackgas Vol. %
75	450	99,8
75	500	99,4
75	550	98,0
75	600	95,0
75	650	90,6
75	700	75,0
150	500	99,4
150	550	98,3
150	600	95,4
150	650	92,4
150	700	84,0

2. *Katalytische Wirkung von Eisen.*

Der verwendete Kontakt bestand aus 3,75 g entfetteter Stahlwatte (Volumen ca. 7 cm<sup>3</sup>), welche erst oberflächlich oxydiert, dann in der Apparatur mittels Wasserstoff reduziert worden war.

Tabelle 4.

Strömungsgeschw. des Ammoniaks cc/min	Temperatur im Reaktionsrohr t°	Ammoniak im Krackgas Vol. %
75	350	99,8
75	400	99,0
75	450	96,2
75	500	86,8
75	550	67,0
75	600	16,7
75	710	0,2
150	450	99,0
150	500	95,4
150	550	86,6
150	600	66,0
150	650	17,2
150	675	8,0
150	700	0,2

3. *Katalytische Wirkung eines Eisenkontaktes.*

Dieser wurde dargestellt durch Neutralisieren einer Eisenchloridlösung. Der entstehende Eisenhydroxydniederschlag wurde durch wiederholtes Dekantieren mit destilliertem Wasser gereinigt, dann abgenutscht und bei 120° getrocknet. Man erhielt einen harten Eisenhydroxydkuchen, dessen Bruchstücke direkt im Reaktionsrohr mit Wasserstoff reduziert wurden.

Zur Prüfung gelangten 6,4 g Eisen, welche ein Volumen von ca. 8 cm<sup>3</sup> einnahmen.

Tabelle 5.

Strömungsgeschw. des Ammoniaks cc/min	Temperatur im Reaktionsrohr t°	Ammoniak im Krackgas Vol. %
75	300	99,0
75	350	97,6
75	400	94,8
75	450	86,0
75	500	29,2
75	550	2,4
75	600	0,6

4. Katalytische Wirkung von leeren Röhren.

Zur Prüfung gelangten:

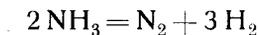
- Ein Supremaxrohr von 13 mm Innendurchmesser.
- Ein Stahlrohr mit spiegelblanker Innenfläche von 13 mm Innendurchmesser.
- Ein rohes Stahlrohr von 11,5 mm Innendurchmesser.

Sämtliche Rohre wurden in einer Zone von 150 mm Länge erhitzt.

Tabelle 6.

Strömungsgeschw. des Ammoniaks cc/min	Temperatur im Reaktionsrohr t°	Ammoniak im Krackgas (Vol. %) bei Verwendung von Katalysator		
		a	b	c
75	350	—	—	99,0
75	400	—	—	96,6
75	450	—	96,0	90,0
75	500	—	89,4	78,0
75	550	—	77,2	57,2
75	600	—	54,0	28,6
75	650	98,0	23,4	5,6
75	700	92,6	4,6	1,5
75	750	89,7	0,8	0,5
75	800	84,2	—	—
75	850	49,0	—	—
75	900	31,8	—	—

Zur Erleichterung des Vergleichs der erhaltenen Ergebnisse sind sämtliche Resultate in der nachstehenden Fig. 2 graphisch dargestellt. Ferner ist die theoretische Kurve des Gleichgewichtes



darin eingezeichnet, sodaß auch festgestellt werden kann, wie weit



2. Bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks unter Verwendung desselben Katalysators sind die Zersetzungskurven einander parallel (Kurven C und E, Kurven F und G).
3. Mit Hilfe des Eisenkatalysators wird die Zersetzungstemperatur des Ammoniaks stark erniedrigt, beim Vergleich der Kurven A und H um 300—400°.
4. Trotzdem befindet man sich immer noch ca. 300° über dem Gleichgewicht der Reaktion:  $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  (vgl. Kurve A mit gestrichelter Kurve des Gleichgewichts).
5. Leere Rohre bewirken ein kleineres Gefälle der Zersetzungskurve (Kurven B, D, H).

## 7. Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak- ( $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ )-Luft-Gemischen

Im theoretischen Teil wurde die Verbrennungsgeschwindigkeit als wichtiger Faktor zur Beurteilung eines Treibstoffs in bezug auf dessen Verhalten im Motor erwähnt. Im Abschnitt über die Spaltung von Ammoniak zeigte es sich, daß Ammoniak mit Leichtigkeit bei ca. 500° gespalten werden kann, wenn ein geeigneter Katalysator dazu verwendet wird.

Ammoniak-Luft-Gemische verbrennen, wie bekannt, nur mit geringer Geschwindigkeit. Wasserstoff-Luft-Gemische und damit voraussichtlich auch ( $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ )-Luft-Gemische zeigen beim Verbrennen eine hohe Brisanz (Knallgas). Es ist daher interessant, Mischungen von Ammoniak mit gekracktem Ammoniak herzustellen und von diesen die Verbrennungsgeschwindigkeit zu bestimmen.

Die Unterschiede der Verbrennungsgeschwindigkeiten werden je nach der Zusammensetzung der Mischung voraussichtlich sehr groß sein, sodaß bei Anwendung bestimmter Mischungsverhältnisse der beiden Komponenten mit Luft die gleichen Verbrennungsgeschwindigkeiten erhalten werden können wie bei den üblichen Treibstoffen.

Im Abschnitt 4 wurde gezeigt, daß die Messung der Verbrennungsgeschwindigkeit, je nach der angewandten Bestimmungsmethode, ganz verschiedene Werte ergeben kann. Für die Ver-

suche wurde beabsichtigt, die sogenannte normale Verbrennungsgeschwindigkeit zu bestimmen, da bei der Ermittlung derselben die von äußern Einflüssen unabhängigsten Werte erhalten werden.

Im folgenden sollen daher die Grundlagen dieser Bestimmungsmethode kurz besprochen werden.

a) *Theorie der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit.*

Die normale Verbrennungsgeschwindigkeit kann dadurch gemessen werden, daß man durch Gegenströmen des Frischgasgemisches gegen das Fortschreiten der Flammenfront die Brennfläche stationär macht. Diese Verhältnisse sind beim Bunsenbrenner gegeben, wo der Mantel des Innenkonus der Flamme der Brennfläche entspricht. Im Außenkegel verbrennt das noch nicht umgesetzte Gas mit der Außenluft, welche durch turbulente Strömung sich mit dem Restgas gemischt hat. Die Überlegungen von *Gouy* (18), *Michelson* (19) und *Mache* (20) verbinden nun die Verhältnisse von Form des Innenkonus, Verbrennungsgeschwindigkeit und Strömungsgeschwindigkeit des unverbrannten Gases wie folgt (siehe Fig. 3).

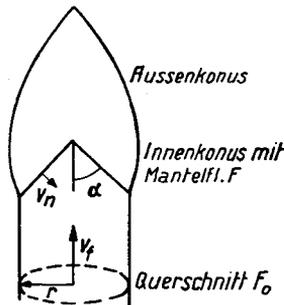


Fig. 3.

Einströmendes Gas	=	Verbrennendes Gas
Rohrquerschnitt · Strömungsgeschwindigkeit	=	Mantelfläche · Verbrennungsgeschwindigkeit
$F_0 \cdot v_f$	=	$F \cdot v_n$
$\pi r^2 \cdot v_f$	=	$\pi r^2 \cdot v_n / \sin \alpha$
$v_f$	=	$v_n / \sin \alpha$
$v_n$	=	$v_f \cdot \sin \alpha$

Diese Gleichung gilt allerdings nur, wenn der Innenkonus der Flamme wirklich ein Kegel ist. Dies ist streng genommen nie der Fall, da folgende Tatsachen zu berücksichtigen sind:

1. Die Strömung verteilt sich nicht gleichmäßig auf den Rohrquerschnitt.
2. Die Strömung setzt sich nach Verlassen des Rohres nicht in der ursprünglichen Weise fort.
3. Die Wärmeableitung des Brennerrandes macht sich störend bemerkbar.

Es gibt nun verschiedene Methoden, die normale Verbrennungsgeschwindigkeit zu messen:

1. Es kann der Innenkonus der Flamme photographiert werden. Die erhaltene Flammensilhouette dient dann zur Bestimmung der Mantelfläche.
2. Es kann der Winkel der Tangente an den Innenkonus der Flamme im Punkt  $\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot r = 0,7r$  gegen die Rohrachse bestimmt werden, da in diesem Punkte die effektive Strömungsgeschwindigkeit der berechneten entspricht.

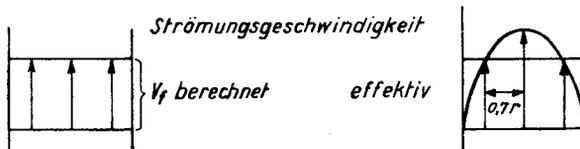


Fig. 4.

3. Es kann die Höhe des Konus gemessen und dann der Winkel  $\alpha$  berechnet werden. Diese Methode ist in jenen Fällen angebracht, wo sich die Abweichungen des Innenkonus von der Kegelform teilweise kompensieren.

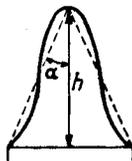


Fig. 5.

Die letztangeführte Art der Messung wurde in den Versuchen angewandt, da sie sich als genügend genau erwies.

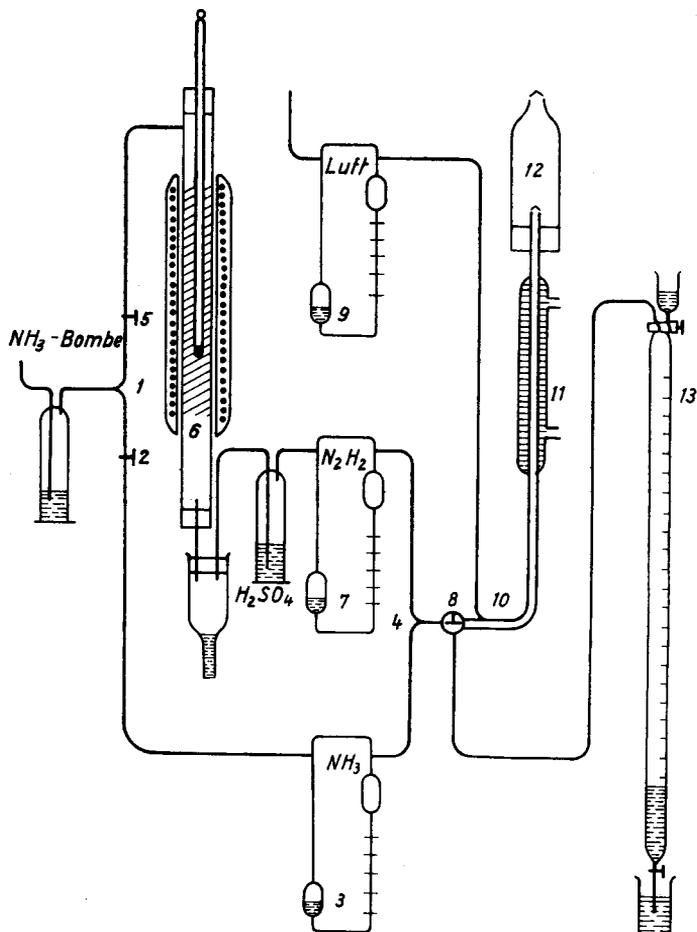


Fig. 6. Apparatur zur Messung der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit von  $\text{NH}_3$  -  $\text{N}_2$  -  $\text{H}_2$  - Luft - Gemischen.

b) Beschreibung und Handhabung der Apparatur zur Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit von  $\text{NH}_3$  - ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ) - Luft - Gemischen.

Aus der kurzen Beschreibung der theoretischen Grundlagen der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit (S. 24) ist ersichtlich,

daß dieselbe mit einem einfachen Bunsenbrenner bestimmt werden kann, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Brenngasgemisches in der Brennermündung, der Mündungsdurchmesser und die Höhe des Innenkonus der Flamme bekannt sind. Beim Bau der Apparatur zur Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Krackgas-Luft-Gemischen waren daher folgende Aufgaben gestellt:

1. Erzeugung meßbarer Ströme von Ammoniak, gekracktem Ammoniak und Luft.
2. Homogene Mischung der Gasströme.
3. Verbrennung des Gasgemisches in einem einfachen Brenner von geeignetem Durchmesser.
4. Messung des Innenkonus der Flamme.

Fig. 6 zeigt die verwendete Versuchsanordnung. Es ist daraus zu ersehen, daß das Ammoniakgas aus der Druckflasche nach dem Durchströmen einer Kontrollwaschflasche bei 1 in zwei Ströme gespalten wird, die sich durch die Hähne 2 und 5 regulieren lassen, während ein Teil des Ammoniaks im Strömungsmesser 3 gemessen wird, durchläuft der andere Zweigstrom die Krackvorrichtung 6, welche das Ammoniak mit Hilfe eines Eisenkatalysators (siehe Versuch 9) praktisch vollständig in Stickstoff und Wasserstoff spaltet. Zur Entfernung der letzten Spuren von Ammoniak aus dem Krackgas dient die Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, welche den Krackapparat mit dem Strömungsmesser 7 verbindet, wo das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch kontrolliert wird. An der Stelle 4 vereinigen sich beide Gasströme. Bei 8 befindet sich ein Dreiweghahn, der gestattet, das resultierende  $\text{NH}_3$ - $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)$ -Gemisch in der Bürette 13 auf die Zusammensetzung zu prüfen, oder es direkt nach Stelle 10 gelangen zu lassen, wo es sich mit der Druckluft, die im Strömungsmesser 9 gemessen wird, vereinigt. Von 10 aus passiert das Gasgemisch ein ca. 50 cm langes Messingrohr von bekanntem Durchmesser, in dem sich eine ruhige laminare Strömung entwickeln kann. Zur Konstanthaltung der Temperatur und damit auch der Durchflußgeschwindigkeit des Gases ist es mit einem Wassermantel umgeben. Am oberen Ende des unter  $45^\circ$  abgedrehten, innen scharfen Rande des Rohres wird

die Gasmischung entzündet. Da die entstehende Flamme im Flammenspaltrohr 12 ohne Sekundärluft brennt, ist nur der Innenkonus sichtbar, dessen Höhe gemessen wird. Zur Höhenmessung sind auf zwei gegenüberliegenden Seiten des Flammenspaltrohres Millimeterskalen angebracht, die Ablesungen ermöglichen, ohne Parallaxenfehler zu machen.

Die Durchführung eines Versuches gestaltete sich folgendermaßen:

Durch Regulieren der Hähne 2 und 5 und Kontrollieren der entsprechenden Strömungsmesser 3 und 7 wurde ein Ammoniak- $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)$ -Strom erzeugt, der in Bürette 13 auf die Zusammensetzung geprüft wurde. Für dieses Gasgemisch berechnete man den Luftbedarf pro Minute beim Verbrennen zu Wasser und Stickstoff und bezeichnete denselben mit 100% Luft. Nach dieser kurzen Vorbereitung konnte der eigentliche Versuch beginnen.

Den eingestellten Ammoniak-Krackgas-Strom, dem ein bestimmter Luftstrom beigemischt wurde, leitete man in das Brennerrohr. Das aus dem Brennerrohr austretende, homogene Gasgemisch wurde anschließend im Flammenspaltrohr 12 entzündet.

Es konnten nun folgende Fälle eintreten:

1. Es bildet sich ein auf dem scharfen Brennerrande aufsitzender Flammenkegel.
2. Die entstehende Flamme wird, wegen geringer Verbrennungsgeschwindigkeit gegen das aus dem Brennerrohr ausströmende Frischgas, weggeblasen.
3. Die Flamme wird, wegen zu großer Verbrennungsgeschwindigkeit gegen das ausströmende Frischgas, in den Brenner hineingezogen.

Im Fall 1 konnte sofort die Höhe des Flammenkegels bestimmt werden. Bildete sich aber kein stabil auf dem Brenner aufsitzender Flammenkegel (Fall 2 oder 3), so mußte durch Ersetzen des Brenners durch ein Rohr von größerem oder kleinerem Durchmesser die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases aus der Mündung der Verbrennungsgeschwindigkeit angepaßt werden, sodaß dann ebenfalls die Höhe des Innenkonus' der Flamme gemessen werden konnte.

Wenn die Strömungsgeschwindigkeit von Ammoniak, ( $N_2 + 3H_2$ ) und Luft, sowie der Durchmesser des verwendeten Brenners und die Höhe des Innenkonus' der Flamme bekannt sind, kann die Verbrennungsgeschwindigkeit des Gasgemisches bestimmt werden.

Zum Verständnis wird im folgenden die Art der Berechnung an einem Beispiel erläutert: Die darin vorkommenden Daten haben einen Versuch zur Grundlage, in welchem die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Gemisches von 55 % Ammoniak und 45 % ( $N_2 + 3H_2$ ) mit einer gewissen Luftmenge (90 %) bestimmt wurden.

A b l e s u n g e n .

1. An den Strömungsmessern:

Durchflußmenge von Ammoniak	=	200 cc/min
„ „ $N_2 + 3H_2$	=	164 „
„ „ Luft	=	900 „
Gesamtdurchflußmenge	=	<u>1264 cc/min</u>

2. Am Flammenspaltrohr:

Höhe des Innenkonus'	=	8 mm
----------------------	---	------

3. Am Brenner:

Durchmesser des Brenners	=	10 mm
--------------------------	---	-------

B e r e c h n u n g .

Um die aus der kurzen Theorie der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit (S. 24) resultierende Gleichung:

$$V_n = V_f \cdot \sin \alpha$$

$V_n$  = Normale Verbrennungsgeschwindigkeit (cm/sec).

$V_f$  = Strömungsgeschwindigkeit im Brenner (cm/sec).

$\alpha$  = Halber Öffnungswinkel des Innenkonus' der Flamme.

verwenden zu können, muß  $V_f$  und  $\sin \alpha$  erst berechnet werden.

Für  $V_f$  gilt:

$$V_f = \frac{\text{Gesamtströmung durch den Brenner (cm}^3\text{/min)}}{\frac{60}{\left(\frac{\text{Durchmesser des Brenners (cm)}}{2}\right)^2 \cdot \pi}}$$

Im Beispiel somit:

$$V_f = \frac{21,1 \text{ cm}^3\text{/sec}}{0,385 \text{ cm}^2} = \underline{\underline{26,8 \text{ cm/sec}}}$$

$\sin \alpha$  wird mit dem Umweg über  $\operatorname{tg} \alpha$  bestimmt:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1/2 \text{ Brennerdurchmesser (mm)}}{\text{Konushöhe (mm)}}$$

Im Beispiel:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{5 \text{ mm}}{8 \text{ mm}} = 0,625$$

$$\alpha = 32^\circ 0' \text{ daraus } \sin \text{ von } 32^\circ 0' = 0,530 = \sin \alpha$$

Setzt man die Werte für  $V_n$  und  $\sin \alpha$  in die Hauptgleichung ein, so ergibt sich:

$$0,530 \cdot 26,8 \text{ cm/sec} = \underline{14,2 \text{ cm/sec}} = V_n$$

Im folgenden sind Versuche, welche auf die beschriebene Art durchgeführt und prinzipiell auf gleiche Weise berechnet wurden, angeführt. Sie sollen die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von  $\text{NH}_3$ -( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ )-Luftgemischen von der Brenngas-zusammensetzung erhellen.

*c) Versuche über die Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Krackgas-Gemischen bei variabler Luftzufuhr.*

*1. 55 % Ammoniak + 45 % ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ).*

Strömungsgeschwindigkeit:

$$\begin{array}{r} \text{Ammoniak } 200 \text{ cm}^3/\text{min} \text{ benötigen } 714 \text{ cm}^3/\text{min} \text{ Luft} \\ (\text{N}_2 + 3\text{H}_2) \text{ 164 } \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{292 } \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ \hline \text{Gemisch } \underline{364 \text{ cm}^3/\text{min}} \text{ benötigt } \underline{1006 \text{ cm}^3/\text{min}} = 100 \% \\ \underline{1370 \text{ cm}^3/\text{min}} = \text{ Gesamtströmung} \end{array}$$

Brennerrohrdurchmesser = 10 mm.

Tabelle 7.

Gesamtluft cm <sup>3</sup> /min	%	Gesamtströmung		V <sub>f</sub> cm/sec	Höhe cm	sin α	V <sub>n</sub> cm
		Luft cm <sup>3</sup> /min	cm <sup>3</sup> /sec				
1006	100	1370	22,8	34,4	0,9	0,485	17,0
1300	130	1664	27,7	35,3	1,3	0,358	12,8
1200	120	1564	26,1	33,2	1,2	0,386	12,8
1100	110	1464	24,4	31,0	0,9	0,485	15,0
900	90	1264	21,1	26,8	0,8	0,530	14,2
800	80	1164	19,4	24,7	1,28	0,364	9,0

V<sub>f</sub> = Strömungsgeschwindigkeit.

V<sub>n</sub> = Normale Verbrennungsgeschwindigkeit.

Das Variieren der Luftmenge in weiteren Grenzen gelang nicht, da die Flamme rasch unruhig wurde und dann auslöschte.

2. 50% Ammoniak + 50% ( $N_2 + 3H_2$ ).

Strömungsgeschwindigkeit:

Ammoniak	300 cm <sup>3</sup> /min	benötigen	1070 cm <sup>3</sup> /min	Luft	
( $N_2 + 3H_2$ )	300	„	535	„	„
Gemisch	600 cm <sup>3</sup> /min	benötigt	1605 cm <sup>3</sup> /min	= 100 %	
	2205 cm <sup>3</sup> /min = Gesamtströmung				

Brennerrohrdurchmesser = 10 mm.

Tabelle 8.

Gesamtluft cm <sup>3</sup> /min	% Luft	Gesamtströmung		$V_f$ cm/sec	Höhe cm	sin $\alpha$	$V_n$ cm
1605	100	2205	36,8	46,8	1,0	0,447	20,9
1100	68,5	1700	28,3	36,0	2,0	0,242	8,7
1200	75	1800	30,0	38,2	1,5	0,316	12,1
1300	81	1900	31,7	40,3	1,2	0,386	15,5
1400	87	2000	33,3	42,4	1,1	0,415	17,6
1500	94	2100	35,0	44,5	0,9	0,485	21,6
1600	99,9	2200	36,7	46,6	1,0	0,446	20,8
1700	106	2300	38,3	48,7	1,12	0,408	19,8
1800	113	2400	40,0	50,9	1,3	0,358	18,2
1450	90,5	2050	34,1	43,4	0,86	0,502	21,7
1550	97	2150	35,8	45,6	0,95	0,464	21,2

3. 45% Ammoniak + 55% ( $N_2 + 3H_2$ ).

Strömungsgeschwindigkeit:

Ammoniak	250 cm <sup>3</sup> /min	benötigen	892 cm <sup>3</sup> /min	Luft	
( $N_2 + 3H_2$ )	306	„	548	„	„
Gemisch	556 cm <sup>3</sup> /min	benötigt	1140 cm <sup>3</sup> /min	= 100 %	
	1996 cm <sup>3</sup> /min = Gesamtströmung				

Brennerrohrdurchmesser = 10 mm.

Tabelle 9.

Gesamtluft cm <sup>3</sup> /min	% Luft	Gesamtströmung		$V_f$ cm/sec	Höhe cm	sin $\alpha$	$V_n$ cm/sec
1440	100	1996	33,2	42,3	0,58	0,648	27,4
1000	69	1554	25,9	33,0	1,4	0,336	11,1
1100	76	1654	27,6	35,1	1,0	0,447	15,7
1200	83	1754	29,2	37,1	0,63	0,618	22,9
1300	90	1854	30,9	39,3	0,56	0,665	26,1
1400	97	1954	32,6	41,5	0,55	0,672	26,9
1500	104	2054	34,2	43,5	0,65	0,609	26,5
1600	111	2154	35,9	45,6	0,8	0,530	24,2
1700	118	2254	37,6	47,8	0,9	0,485	23,2
1800	125	2354	39,2	49,9	1,0	0,447	22,2

4. 40% Ammoniak + 60% ( $N_2 + 3H_2$ ).

Strömungsgeschwindigkeit:

Ammoniak	300 cm <sup>3</sup> /min	benötigen	1070 cm <sup>3</sup> /min	Luft
( $N_2 + 3H_2$ )	450	„	800	„
Gemisch	750 cm <sup>3</sup> /min	benötigt	1870 cm <sup>3</sup> /min	= 100 %
	2620 cm <sup>3</sup> /min = Gesamtströmung			

Brennerrohrdurchmesser = 7 mm.

Tabelle 10.

Gesamtluft cm <sup>3</sup> /min	% Luft	Gesamtströmung		V <sub>f</sub> cm/sec	Höhe cm	sin α	V <sub>n</sub> cm
		cm <sup>3</sup> /min	cm <sup>3</sup> /sec				
1300	70	2050	34,2	88,8	2	0,172	15,3
1400	75	2150	35,8	93,0	1,58	0,216	20,1
1500	80	2250	37,5	98,3	1,38	0,246	24,2
1700	91	2450	40,8	106,9	1,15	0,290	30,7
1800	96	2550	42,5	110,5	1,2	0,280	30,9

5. 35% Ammoniak + 65% ( $N_2 + 3H_2$ ).

Strömungsgeschwindigkeit:

Ammoniak	200 cm <sup>3</sup> /min	benötigen	714 cm <sup>3</sup> /min	Luft
( $N_2 + 3H_2$ )	371	„	660	„
Gemisch	571 cm <sup>3</sup> /min	benötigt	1374 cm <sup>3</sup> /min	= 100 %
	1945 cm <sup>3</sup> /min = Gesamtströmung			

Brennerrohrdurchmesser = 7 mm.

Tabelle 11.

Gesamtluft cm <sup>3</sup> /min	% Luft	Gesamtströmung		V <sub>f</sub> cm/sec	Höhe cm	sin α	V <sub>n</sub> cm
		cm <sup>3</sup> /min	cm <sup>3</sup> /sec				
1374	100	1945	32,4	84,0	0,72	0,436	36,7
900	65,5	1471	24,5	63,0	1,4	0,245	15,6
1000	73	1571	26,2	68,0	1,05	0,317	21,6
1100	80	1671	27,8	72,2	0,85	0,382	27,8
1200	87,0	1771	29,5	76,5	0,65	0,475	36,4
1300	94,5	1871	31,2	81,0	0,65	0,475	38,5
1400	102	1971	32,8	85,0	0,75	0,420	35,7
1500	108	2071	34,5	89,6	0,85	0,382	34,3
1600	116	2171	36,2	94,0	1,0	0,330	31,0

6. 30 % Ammoniak + 70 % ( $N_2 + 3H_2$ ).

Strömungsgeschwindigkeit:

Ammoniak	200 cm <sup>3</sup> /min	benötigen	715 cm <sup>3</sup> /min	Luft	
( $N_2 + 3H_2$ )	466	„	„	830	„
Gemisch	466 cm <sup>3</sup> /min	benötigt	1545 cm <sup>3</sup> /min	= 100 %	
2211 cm <sup>3</sup> /min = Gesamtströmung					

Brennerrohrdurchmesser = 5 mm.

Tabelle 12.

Gesamtluft cm <sup>3</sup> /min	°/o Luft	Gesamtströmung		V <sub>f</sub> cm/sec	Höhe cm	sin α	V <sub>n</sub> cm
		cm <sup>3</sup> /min	cm <sup>3</sup> /sec				
1545	100	2211	37,1	190	1,05	0,232	44,0
1500	96	2166	36,6	184	0,98	0,254	46,0
1400	89	2066	34,4	175	0,95	0,256	44,5
1600	102	2266	37,8	193	1,15	0,212	41,0
1700	109	2366	39,4	201	1,3	0,189	38,0
1800	115	2466	41,1	210	1,5	0,167	34,6
1300	83	1966	32,8	168	1,0	0,244	41,0

7. 25 % Ammoniak + 75 % ( $N_2 + 3H_2$ ).

Strömungsgeschwindigkeit:

Ammoniak	150 cm <sup>3</sup> /min	benötigen	535 cm <sup>3</sup> /min	Luft	
( $N_2 + 3H_2$ )	450	„	„	800	„
Gemisch	600 cm <sup>3</sup> /min	benötigt	1335 cm <sup>3</sup> /min	= 100 %	
1935 cm <sup>3</sup> /min = Gesamtströmung					

Brennerrohrdurchmesser = 5 mm.

Tabelle 13.

Gesamtluft cm <sup>3</sup> /min	°/o Luft	Gesamtströmung		V <sub>f</sub> cm/sec	Höhe cm	sin α	V <sub>n</sub> cm
		cm <sup>3</sup> /min	cm <sup>3</sup> /sec				
800	60	1400	23,3	119	1,6	0,155	18,5
900	67,5	1500	25,0	128	1,4	0,177	22,7
1000	75	1600	26,7	136	1,0	0,244	33,2
1100	82,5	1700	28,3	145	0,78	0,305	44,3
1200	90	1800	30,0	153	0,68	0,346	53,0
1300	97	1900	31,7	162	0,70	0,333	54,0
1400	105	2000	33,3	170	0,84	0,283	48,1
1500	112	2100	35,0	179	1,05	0,232	41,5
1600	120	2200	36,7	188	1,2	0,204	38,4
1700	127	2300	38,4	196	1,3	0,189	37,0

8. 20 % Ammoniak + 80 % ( $N_2 + 3H_2$ ).

Strömungsgeschwindigkeit:

Ammoniak 100  $cm^3/min$  benötigen 357  $cm^3/min$  Luft  
 ( $N_2 + 3H_2$ ) 400 „ „ 713 „ „ Luft

Gemisch 500  $cm^3/min$  benötigt 1070  $cm^3/min$  = 100 %  
1570  $cm^3/min$  = Gesamtströmung

Brennerrohrdurchmesser = 5 mm.

Tabelle 14.

Gesamtluft $cm^3/min$	% Luft	Gesamtströmung		$V_f$ $cm/sec$	Höhe $cm$	$\sin \alpha$	$V_n$ $cm$
		$cm^3/min$	$cm^3/sec$				
1070	100	1570	26,2	134	0,42	0,512	68,5
600	56	1100	18,3	93,4	1,1	0,221	26,0
700	65	1200	20,0	104	0,6	0,385	39,2
800	75	1300	21,7	111	0,4	0,530	59,0
900	84	1400	23,3	119	0,36	0,571	68,0
1000	94	1500	25,0	128	0,38	0,549	70,4
1100	103	1600	26,7	136	0,45	0,487	67,2
1200	112	1700	28,4	145	0,55	0,415	60,2
1300	122	1800	30,0	153	0,70	0,336	51,5
1400	131	1900	31,7	162	0,8	0,298	48,2
1500	140	2000	33,3	170	1,0	0,244	41,5

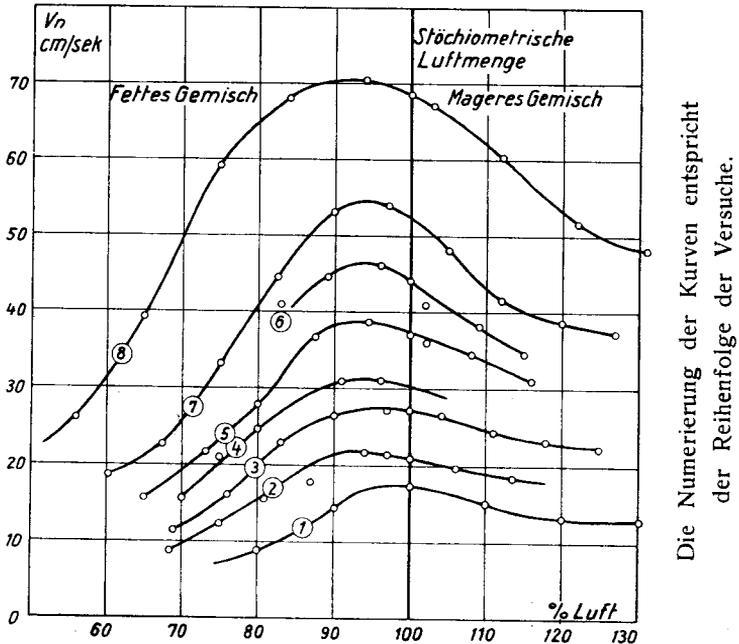


Fig. 7. Die normale Verbrennungsgeschwindigkeit von  $NH_3 - (N_2 + 3H_2)$ -Luft - Gemischen.

Die Numerierung der Kurven entspricht der Reihenfolge der Versuche.

*d) Versuchsergebnisse.*

Bei der Betrachtung der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse ist folgendes festzustellen:

1. Bei passender Wahl des Gemisches von Krackgas und Ammoniak kann jede beliebige Verbrennungsgeschwindigkeit zwischen einigen cm/sec und ca. 1,5 m/sec erzielt werden.
2. Die maximale Verbrennungsgeschwindigkeit ist durchwegs auf der Seite des fetten (luftarmen) Gemisches.
3. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Krackgasgemischen in Abhängigkeit von der Luftzufuhr ist nur in einem kleinen Bereiche annähernd konstant (von 90—100 % Luft).

*e) Schlußfolgerung.*

Wie früher gezeigt wurde, soll die Verbrennung im Zylinder eines Explosionsmotors abgeschlossen sein, wenn der Kolben seinen Tiefstand erreicht hat, sie soll aber nicht zu rasch vor sich gehen, da dann die Verbrennungshöchstdrücke so ansteigen, daß sich die Klopfgefahr vergrößert und eventuell Motorschädigungen auftreten können. Ein Explosionsmotor hat also bei einer bestimmten Tourenzahl die beste Wirkung, sie hängt ab von der Verbrennungsgeschwindigkeit des verwendeten Treibstoffs.

Im Ammoniak besitzt man nun einen Kraftstoff, der, je nachdem er vor der Verbrennung gespalten ist, eine größere oder kleinere Verbrennungsgeschwindigkeit aufweist (siehe Fig. 8, Verbrennungsgeschwindigkeitsmaxima von Ammoniak-Krackgas-Luft-Mischungen). Die Verbrennungsgeschwindigkeit kann hier der Tourenzahl des Motors z. B. mittels einer dosierten Erwärmung des spaltenden Katalysators oder eines variierbaren, den Kontakt umgehenden Zweigstromes von Ammoniak angepaßt werden.

Die voraussichtlichen Folgen einer Anwendung von Ammoniak in diesem Sinne wäre ein elastisches Verhalten und ein großer Drehzahlbereich des Motors.

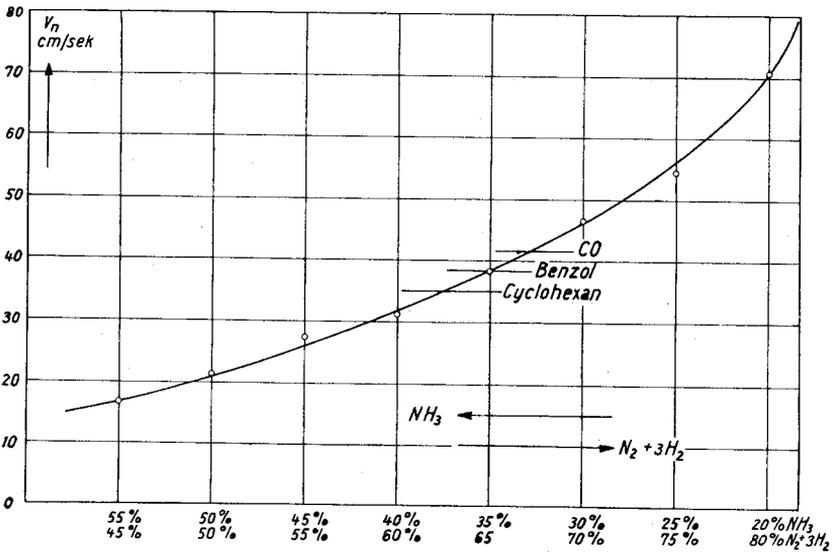


Fig. 8. Verbrennungsgeschwindigkeitsmaxima von  $\text{NH}_3$  -  $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)$  - Luft-Mischungen.

## 8. Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Brennstoff-Luft-Gemischen

Wie man im letzten Abschnitt sieht, ist eine Mischung von Ammoniak mit gespaltenem Ammoniak, in Bezug auf ihre Verbrennungsgeschwindigkeit geeignet als Motortreibstoff Verwendung zu finden. In der Praxis wird sich aber folgende Schwierigkeit zeigen: Um gekracktes Ammoniak zu erhalten, ist es nötig, dasselbe über einen heißen Kontakt zu leiten. Die erforderliche Temperatur erhält der Katalysator am wirtschaftlichsten durch die heißen Abgase des Motors. Ist aber der Motor noch nicht im Betrieb, so fehlen diese zur Erwärmung des Katalysators nötigen Abgase. Beim Anlassen des Motors müssen also spezielle Vorkehrungen getroffen werden. Es bieten sich nun folgende Möglichkeiten:

1. Der Kontakt kann durch eine elektrische Widerstandsheizung auf die nötige Temperatur gebracht werden.
2. Das Anlassen des Motors ist mit Hilfe eines üblichen Treibstoffs vorzunehmen.

3. Es kann dem Ammoniak ein gebräuchlicher Treibstoff, der die Funktion des gekrackten Ammoniaks, also die Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak übernimmt, laufend beigemischt werden.

Während die ersten zwei Möglichkeiten wenig neue Probleme ergeben, ist die letztangeführte Lösung von besonderem Interesse. Man kann sich nämlich vorstellen, daß die Beimischung des Treibstoffes zum Ammoniak schon im Brennstoffvorratsgefäß erfolgt, daß also das gebrauchsfertige Ammoniak-Kraftstoff-Gemisch einer Druckflasche entnommen werden kann. Als Treibstoffe für eine derartige Verwendung kommen dann nur solche in Betracht, welche sich in flüssigem Ammoniak leicht lösen, also hauptsächlich Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton.

In den folgenden Versuchen wurden die Verbrennungsgeschwindigkeiten dieser drei Kraftstoffe im Gemisch mit Ammoniak und Luft bestimmt.

#### *a) Apparatur und Versuchsdurchführung.*

Die Messung der Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Brennstoff-Luftgemischen erfolgt analog der Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Krackgas-Luftgemischen (S. 26). An die Apparatur ist daher, als einzige Änderung gegenüber der früher beschriebenen, die Bedingung gestellt, statt eines Stromes von Krackgas einen konstanten meßbaren Strom von vergastem flüssigem Brennstoff (Alkohol, Aceton) zu erzeugen.

Wie aus Fig. 9 zu ersehen ist, wird das Problem folgendermaßen gelöst:

Der flüssige Brennstoff wird in einen Tropftrichter gebracht, dessen Hahn zur mühelosen Feineinstellung mit einem verlängerten Hebelarm versehen ist. Die ausgezogene Spitze des Tropftrichters mündet in einen Tropfenzähler 3. Der vorläufig noch flüssige Brennstoff gelangt dann mit der vom Strömungsmesser 1 kommenden Luft und dem bei 4 dazuströmenden Ammoniak in das Reagensglas 6, das in einem Ölbad gleichmäßig erwärmt wird. Durch die Erwärmung verdampft der Brennstoff. Das aus ver-

dampfem Brennstoff, Ammoniakgas und Luft bestehende Mischgas durchströmt anschließend das Brennerrohr 7, wo es durch einen Wasserdampfmantel auf konstante Temperatur (90°) ge-

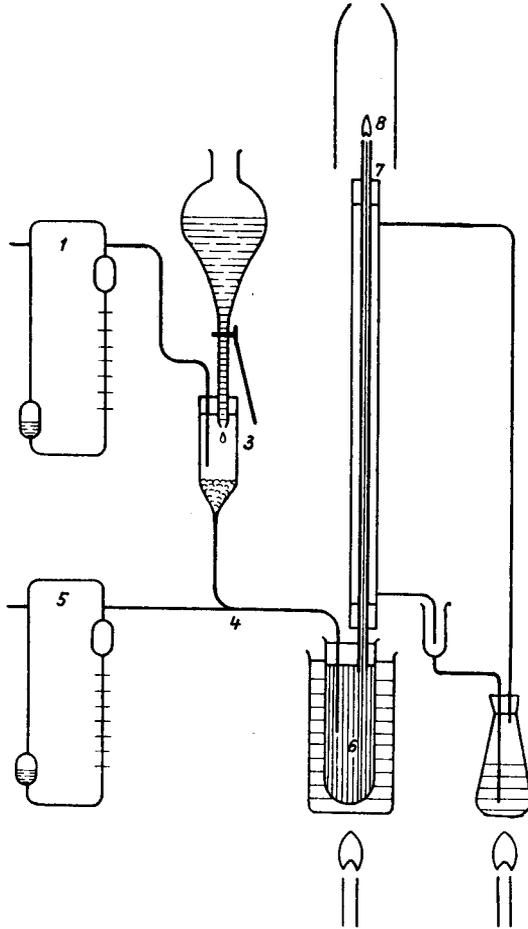


Fig. 9. Apparatur zur Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Brennstoff-Luft-Gemischen.

bracht wird. Bei 8 wird das Gemisch entzündet und die Höhe des Innenkonus der Flamme gemessen.

Das Vorgehen beim Versuch entspricht ganz dem früher beschriebenen mit der Abänderung, daß statt eines bestimmten

Krackgasstromes eine bestimmte Anzahl Brennstofftropfen bekannten Gewichts pro Minute mit Hilfe des Tropftrichters eingestellt werden.

Bei der Berechnung der Verbrennungsgeschwindigkeit, welche sich, wie aus der Theorie (S. 24) hervorgeht, auf die Strömungsgeschwindigkeit  $V_f$  im Brennerrohr und die Höhe des Innenkonus der Flamme stützt, muß berücksichtigt werden, daß die Gasgeschwindigkeiten, welche durch die Strömungsmesser bei normaler Temperatur gemessen werden, sich durch die anschließende Erwärmung im Brennerrohr erhöhen.

Als Beispiel für die Berechnung sei der nachstehende Versuch 19 näher erklärt:

Hier ist beabsichtigt, die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Gemischs von 10% Ammoniak und 90% Aceton mit einer variablen Luftmenge zu bestimmen.

Durch Feinregulieren des Hahns am Tropftrichter und gleichzeitiges Kontrollieren des Tropfenzählers wird eine Acetonmenge von 30 Tropfen à 0,00539 g pro Minute eingestellt, dies ergibt einen Strom von 0,162 g/min = 90%. Dem Acetonstrom wird dann eine Ammoniakmenge von 10% 0,018 g/min beigelegt. (Der Strömungsmesser für Ammoniak ist in g  $\text{NH}_3$ /min geeicht.) Das eingestellte Gemisch von 90% Aceton und 10 Gew.% Ammoniak wird nun mit einer bestimmten Luft- bzw. Sauerstoffmenge pro Minute kontinuierlich verbrannt, dabei bezeichnet man die Luftmenge, welche das Brenngasgemisch gerade zu Wasser und Kohlensäure verbrennt, mit 100%.

Im Beispiel setzt sich der theoretische Sauerstoffbedarf zusammen aus dem Sauerstoffbedarf von:

$$\begin{array}{rcl}
 0,162 \text{ g Aceton} & = & 0,358 \text{ g O}_2/\text{min} \text{ und demjenigen von} \\
 0,018 \text{ g NH}_3 & = & \underline{0,025 \text{ g O}_2/\text{min}} \quad \text{also zusammen} \\
 & & \underline{0,383 \text{ g Sauerstoff/min} = 100 \%}
 \end{array}$$

Wird also das Brenngas mit 0,2 g Sauerstoff/min (der Strömungsmesser für Luft war in g Sauerstoff/min geeicht) verbrannt, entspricht dies einer Verbrennung mit 52% Luft. Nun gilt es aus den Ablesungen an den Strömungsmessern und aus dem bekannten Acetonstrom die Durchlaufmenge des Mischgases im Brennerrohr

(bei 90° und einem durchschnittlichen Barometerstand von 720 mm) in cm<sup>3</sup>/sec zu bestimmen.

Im Beispiel setzt sie sich zusammen aus:

$$\begin{aligned}
 0,162 \text{ g Aceton/min} &= 1,47 \text{ cm}^3 \text{ Acetongas von } 90^\circ \text{ bei } 720 \text{ mm/sec} \\
 0,018 \text{ g NH}_3 \text{ /min} &= 0,56 \text{ „ Ammoniakgas „ „ „} \\
 0,2 \text{ g O}_2 \text{ /min} &= 15,6 \text{ „ Luft „ „ „} \\
 &= \underline{17,6 \text{ cm}^3 \text{ Mischgas/sec}}
 \end{aligned}$$

Diese Gesamtdurchlaufmenge pro sec dividiert durch den Brennerquerschnitt (0,196 cm<sup>2</sup>) ergibt die Strömungsgeschwindigkeit V<sub>f</sub>.

Aus der Strömungsgeschwindigkeit V<sub>f</sub> und der Höhe des Innenkonus der Flamme berechnet sich dann die normale Verbrennungsgeschwindigkeit V<sub>n</sub> auf die früher erwähnte Art.

Im folgenden finden sich die auf die eben beschriebene Weise gemachten Versuche aufgeführt. Neben den Grundbedingungen und Resultaten sind auch die wichtigsten Stufen der Berechnung angegeben.

*b) Verbrennungsgeschwindigkeiten von Aceton-Ammoniak-Gemischen bei variabler Luftzufuhr.*

*1. 100 % Aceton.*

Aceton: 100 % = 0,162 g = 1,47  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$  brauchen 0,358 g O<sub>2</sub>/min  
 Brennerrohrdurchmesser = 5 mm.

Tabelle 15.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/cec
0,15	42	11,7	13,2	67,3	26	0,096	6,5
0,2	56	15,6	17,1	87,2	16	0,155	13,5
0,25	70	19,5	21,0	107	10	0,243	26,0
0,3	84	23,4	24,9	127	8,2	0,292	37,1
0,35	98	27,3	28,8	147	7,0	0,336	49,4
0,4	112	31,2	32,7	167	7,2	0,328	54,8

*2. 90 % Aceton + 10 % Ammoniak.*

Aceton: 90 % = 0,162 g = 1,47  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$  brauchen 0,358 g O<sub>2</sub>/min  
 Ammoniak: 10 % = 0,018 g = 0,56 „ „ 0,025 g „  
100 % Gemisch erfordern 0,383 g O<sub>2</sub>/min

Brennerrohrdurchmesser = 5 mm.

Tabelle 16.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,2	52,5	15,6	17,6	89,8	23	0,108	9,7
0,25	65	19,5	21,5	110	15	0,165	18,1
0,3	78,5	23,4	25,4	130	11	0,222	28,9
0,35	91,5	27,3	28,3	150	9	0,268	40,2
0,4	104,5	31,2	33,2	170	9	0,268	45,5

3. 80 % Aceton + 20 % Ammoniak.

Aceton:	0,162 g = 1,47 $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$	brauchen	0,358 g O <sub>2</sub> /min
Ammoniak:	0,040 g = 1,25 " "	" "	0,057 g "
<u>100 % Gemisch</u>	<u>= 2,72 " "</u>	<u>erfordern</u>	<u>0,415 g O<sub>2</sub>/min</u>

Brennerrohrdurchmesser = 7 mm.

Tabelle 17.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,25	60,5	19,5	22,3	58	16	0,214	12,4
0,3	72,3	23,4	26,1	67	11,5	0,291	19,5
0,35	84,5	27,3	30,0	78	9	0,363	28,3
0,4	96,5	31,2	33,9	88,2	8,2	0,392	34,6
0,45	108,3	35,1	37,8	98,3	8,5	0,380	37,4

4. 70 % Aceton + 30 % Ammoniak.

Aceton:	0,162 g = 1,47 $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$	erfordern	0,358 g O <sub>2</sub> /min
Ammoniak:	0,069 g = 2,15 " "	" "	0,098 g "
<u>100 % Gemisch</u>	<u>= 2,72 " "</u>	<u>erfordern</u>	<u>0,456 g O<sub>2</sub>/min</u>

Brennerrohrdurchmesser = 7 mm.

Tabelle 18.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,3	65,8	23,4	27,0	70	16,8	0,204	14,3
0,35	76,7	27,3	30,9	80	13,5	0,251	20,1
0,4	87,7	31,2	34,8	91	11,5	0,291	26,5
0,45	98,6	35,1	38,7	101	11,0	0,303	30,6

5. 60 % Aceton + 40 % Ammoniak.

Aceton:	0,104 g = 0,94 $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$	brauchen	0,230 g O <sub>2</sub> /min
Ammoniak:	0,069 g = 2,31 " "	" "	0,099 g "
<u>100 % Gemisch</u>	<u>= 2,72 " "</u>	<u>erfordern</u>	<u>0,329 g O<sub>2</sub>/min</u>

Brennerrohrdurchmesser = 10 mm.

Tabelle 19.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,2	59	15,6	18,7	24	11,6	0,396	9,5
0,25	73,8	19,5	22,6	29	8,5	0,508	14,8
0,3	88,5	23,4	26,5	34	6,2	0,627	21,3
0,35	103,3	27,3	30,4	39	5,6	0,668	26,0

6. 50 % Aceton + 50 % Ammoniak.

Aceton: 0,104 g = 0,94  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$  erfordern 0,230 g O<sub>2</sub>/min

Ammoniak: 0,104 g = 3,22 " " " 0,147 g "

100 % Gemisch erfordern 0,329 g O<sub>2</sub>/min

Brennerrohrdurchmesser = 10 mm.

Tabelle 20.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,2	53	15,6	19,8	25,2	15	0,316	8,0
0,25	66,4	19,5	23,7	30,2	11,5	0,399	12,0
0,3	79,5	23,4	27,6	35,2	9,5	0,466	16,4
0,35	92,8	27,3	31,5	40,2	8,5	0,507	21,0
0,4	106	31,2	35,4	45,2	8,5	0,507	22,0

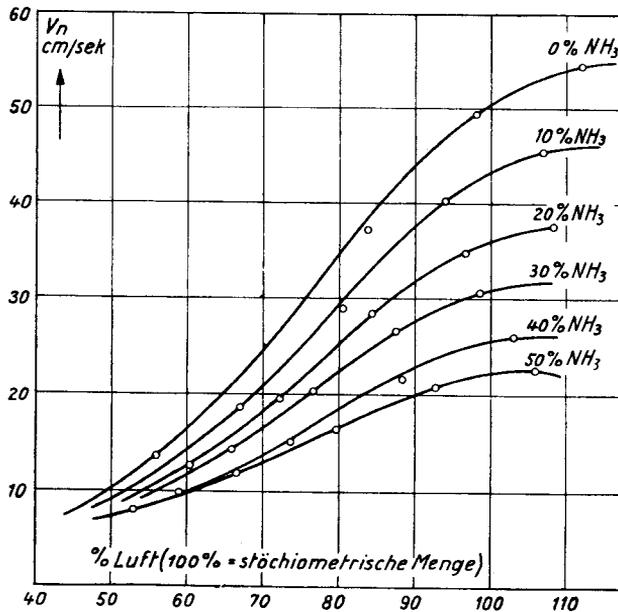


Fig. 10. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Aceton-Ammoniak-Gemischen bei variabler Luftzufuhr.

c) *Verbrennungsgeschwindigkeiten von Äthylalkohol-Ammoniak-Gemischen bei variabler Luftzufuhr.*

1. 100 % Äthylalkohol.

Äthylalkohol: 0,173 g = 1,97  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$  erfordern 0,362 g O<sub>2</sub>/sec

Brennerrohrdurchmesser = 5 mm.

Tabelle 21.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,1	27,6	7,8	9,8	50,1	17	0,145	7,2
0,15	41,5	11,7	13,7	69,8	14	0,176	12,6
0,2	55,3	15,6	17,6	89,7	7,5	0,316	27,4
0,25	69,1	19,5	21,5	109,6	4,8	0,462	50,6
0,3	83,0	23,4	25,4	129,5	5,0	0,446	57,8

2. 90 % Äthylalkohol + 10 % Ammoniak.

Äthylalkohol: 0,173 g = 1,97  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$  erfordern 0,362 g O<sub>2</sub>/min

Ammoniak: 0,019 g = 0,59 „ „ 0,027 g „

100 % Gemisch erfordern 0,389 g O<sub>2</sub>/min

Brennerrohrdurchmesser = 5 mm.

Tabelle 22.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,2	51,5	15,6	18,2	92,9	11	0,230	21,4
0,25	64,4	19,5	22,1	112,9	7	0,336	37,9
0,3	77,1	23,4	26,0	132,8	6,5	0,360	47,8
0,35	90,0	27,3	29,9	152,7	7,5	0,316	48,2

3. 80 % Äthylalkohol + 20 % Ammoniak.

Äthylalkohol: 0,157 g = 1,79  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$  erfordern 0,327 g O<sub>2</sub>/min

Ammoniak: 0,039 g = 1,20 „ „ 0,055 g „

100 % Gemisch erfordern 0,382 g O<sub>2</sub>/min

Brennerrohrdurchmesser = 7 mm.

Tabelle 23.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,15	39,3	11,7	14,7	38,2	14	0,242	9,25
0,2	52,4	15,6	18,6	48,3	6,0	0,384	18,6
0,25	65,5	19,5	22,5	58,4	4,8	0,590	34,4
0,3	78,6	23,4	26,4	68,6	5,2	0,558	38,2
0,35	91,7	27,3	30,3	78,7	7,0	0,446	35,1

4. 70 % Äthylalkohol + 30 % Ammoniak.

Äthylalkohol:	0,157 g = 1,79 $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^{\circ}/\text{sec}}$	erfordern	0,327 g O <sub>2</sub> /min
Ammoniak:	0,067 g = 2,07 " "	" "	0,095 g " "
<u>100 % Gemisch</u>		<u>erfordern</u>	<u>0,422 g O<sub>2</sub>/min</u>

Brennerrohrdurchmesser = 7 mm.

Tabelle 24.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,2	47,5	15,6	19,5	50,6	12	0,279	14,1
0,25	58,4	19,5	23,4	60,7	10	0,330	20,2
0,3	71,2	23,4	27,3	70,8	8	0,401	28,4
0,35	83,0	27,3	31,2	80,9	7,8	0,409	33,0

5. 60 % Äthylalkohol + 40 % Ammoniak.

Äthylalkohol:	0,0877 g = 0,992 $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^{\circ}/\text{sec}}$	erfordern	0,1825 g O <sub>2</sub> /min
Ammoniak:	0,0585 g = 1,808 " "	" "	0,0825 g " "
<u>100 % Gemisch</u>		<u>erfordern</u>	<u>0,2650 g O<sub>2</sub>/min</u>

Brennerrohrdurchmesser = 10 mm.

Tabelle 25.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,1	37,8	7,8	10,6	13,5	10	0,446	6,0
0,15	56,6	11,7	14,5	14,5	5	0,706	13,0
0,2	75,5	15,6	18,4	23,4	1,5	0,960	22,4
0,25	94,4	19,5	22,3	28,4	3,0	0,834	223,6

6. 50 % Äthylalkohol + 50 % Ammoniak.

Äthylalkohol:	0,0877 g = 0,992 $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^{\circ}/\text{sec}}$	erfordern	0,1825 g O <sub>2</sub> /min
Ammoniak:	0,0877 g = 2,703 " "	" "	0,1240 g " "
<u>100 % Gemisch</u>		<u>erfordern</u>	<u>0,3065 g O<sub>2</sub>/min</u>

Brennerrohrdurchmesser = 10 mm.

Tabelle 26.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,2	64,9	15,6	19,3	24,6	6,0	0,640	15,7
0,25	81,8	19,4	23,2	29,5	5,2	0,691	20,4
0,3	97,3	23,4	27,1	34,5	6,5	0,544	18,8

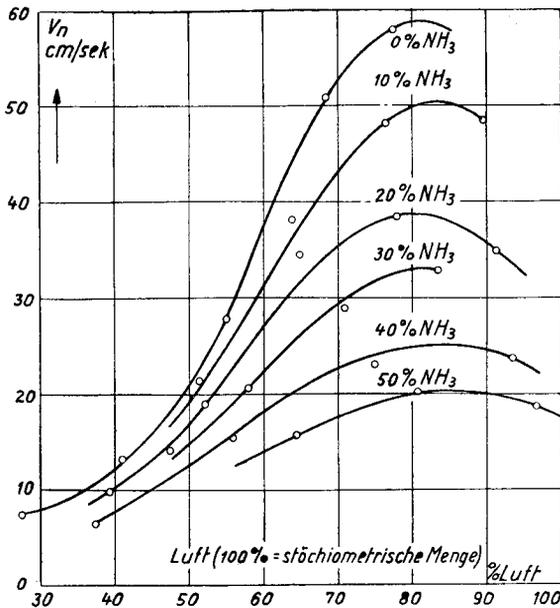


Fig. 11. Verbrennungsgeschwindigkeit von Äthylalkohol-Ammoniak-Gemischen bei variabler Luftzufuhr.

*d) Verbrennungsgeschwindigkeiten von Methylalkohol-Ammoniak-Gemischen bei variabler Luftzufuhr.*

*1. 100 % Methylalkohol.*

Methylalkohol: 0,130 g = 2,14  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$  erfordern 0,195 g  $\text{O}_2/\text{min}$

Brennerrohrdurchmesser = 5 mm.

Tabelle 27.

g $\text{O}_2$ /min	Luft %	$\text{cm}^3$ Luft 90°/sec	$\text{cm}^3$ Ge- samtgas	$V_f$ cm/sec	h mm	sin $\alpha$	$V_n$ cm/sec
0,05	25,6	3,9	6,0	30,5	8	0,299	9,1
0,075	38,5	5,9	8,0	40,5	6	0,384	15,6
0,100	51,3	7,8	9,9	50,5	4	0,530	26,8
0,125	64,2	9,8	11,9	60,5	3	0,641	38,8
0,150	77	11,7	13,8	70,5	2,2	0,750	52,8
0,175	89,8	13,7	15,8	80,5	2,2	0,750	60,4
0,200	102,5	15,6	17,7	90,5	3,5	0,637	57,8
0,225	115,2	17,6	19,7	100,5	5	0,447	45,0

2. 90 % Methylalkohol + 10 % Ammoniak.

Methylalkohol:	0,1035 g = 1,70 $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$	erfordern	0,155 g $\text{O}_2/\text{min}$
Ammoniak:	0,0115 g = 0,35 "	"	0,016 g "
<u>100 % Gemisch</u>		<u>erfordern</u>	<u>0,171 g <math>\text{O}_2/\text{min}</math></u>

Brennerrohrdurchmesser = 5 mm.

Tabelle 28.

g $\text{O}_2$ /min	Luft %	$\text{cm}^3$ Luft 90°/sec	$\text{cm}^3$ Ge- samtgas	$V_f$ cm/sec	h mm	sin $\alpha$	$V_n$ cm/sec
0,05	29,2	3,9	5,9	30	8	0,299	9,0
0,075	43,9	5,9	7,9	40	6,8	0,345	13,8
0,100	58,5	7,8	9,8	50	4,8	0,462	23,1
0,125	73,1	9,8	11,8	60	3,2	0,615	36,9
0,150	87,7	11,7	13,7	70	2,6	0,692	48,4
0,175	102,3	13,7	15,7	80	3,5	0,590	47,2
0,200	117,0	15,6	17,6	90	5	0,446	40,1

3. 80 % Methylalkohol + 20 % Ammoniak.

Methylalkohol:	0,103 g = 1,69 $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$	erfordern	0,155 g $\text{O}_2/\text{min}$
Ammoniak	0,026 g = 0,80 "	"	0,037 g "
<u>100 % Gemisch</u>		<u>erfordern</u>	<u>0,192 g <math>\text{O}_2/\text{min}</math></u>

Brennerrohrdurchmesser = 7 mm.

Tabelle 29.

g $\text{O}_2$ /min	Luft %	$\text{cm}^3$ Luft 90°/sec	$\text{cm}^3$ Ge- samtgas	$V_f$ cm/sec	h mm	sin $\alpha$	$V_n$ cm/sec
0,05	26	3,9	5,8	15,1	6,5	0,473	7,1
0,075	39	5,9	7,7	20,1	6	0,504	10,1
0,100	52	7,8	9,7	25,2	4,8	0,509	12,8
0,125	65	9,8	11,6	30,3	3,2	0,736	22,3
0,150	78	11,7	13,6	35,4	1,6	0,910	32,2
0,175	91	13,7	15,6	40,4	0,8	0,978	39,6
0,200	104	15,6	17,5	45,5	2	0,872	39,7
0,225	117	17,6	19,5	50,6	4	0,658	32,3

4. 70 % Methylalkohol + 30 % Ammoniak.

Methylalkohol:	0,098 g = 1,61 $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$	erfordern	0,147 g $\text{O}_2/\text{min}$
Ammoniak:	0,042 g = 1,30 "	"	0,059 g "
<u>100 % Gemisch</u>		<u>erfordern</u>	<u>0,206 g <math>\text{O}_2/\text{min}</math></u>

Brennerrohrdurchmesser = 7 mm.

Tabelle 30.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,05	24,2	3,9	6,0	15,6	7	0,447	6,0
0,075	36,4	5,9	8,0	20,8	7	0,447	9,3
0,100	48	7,8	9,9	25,8	6,5	0,473	12,2
0,125	60	9,8	11,9	31,0	5	0,574	17,8
0,150	72	11,7	13,8	35,9	3,5	0,707	25,4
0,175	84	13,7	15,8	41,2	3	0,761	31,4
0,200	96	15,6	17,7	46,1	3,2	0,736	34,0
0,225	108	17,6	19,7	51,2	4,5	0,614	31,4

5. 60 % Methylalkohol + 40 % Ammoniak.

Methylalkohol: 0,109 g = 1,79  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$  erfordern 0,164 g O<sub>2</sub>/min

Ammoniak: 0,073 g = 2,26 " " " 0,103 g "

100 % Gemisch erfordern 0,267 g O<sub>2</sub>/min

Brennerrohrdurchmesser = 7 mm.

Tabelle 31.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,125	46,8	9,8	12,5	32,4	9	0,362	11,7
0,150	56,2	11,7	14,45	37,5	8,8	0,369	13,8
0,175	65,5	13,7	16,4	42,6	8,5	0,381	16,2
0,200	75	15,6	18,35	47,6	7,5	0,424	20,2
0,225	84	17,6	20,3	52,7	6,5	0,473	24,9
0,250	93,5	19,5	22,25	57,8	7,0	0,447	25,8

6. 50 % Methylalkohol + 50 % Ammoniak.

Methylalkohol: 0,082 g = 1,34  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas}}{90^\circ/\text{sec}}$  erfordern 0,123 g O<sub>2</sub>/min

Ammoniak: 0,082 g = 2,53 " " " 0,106 g "

100 % Gemisch erfordern 0,229 g O<sub>2</sub>/min

Brennerrohrdurchmesser = 10 mm.

Tabelle 32.

g O <sub>2</sub> /min	Luft %	cm <sup>3</sup> Luft 90°/sec	cm <sup>3</sup> Ge- samtgas	V <sub>f</sub> cm/sec	h mm	sin α	V <sub>n</sub> cm/sec
0,100	43,7	7,8	11,75	15,0	6	0,640	9,6
0,125	54,7	9,8	13,7	17,5	5	0,706	12,4
0,150	65,5	11,7	15,65	19,9	4,5	0,743	14,8
0,175	76,5	13,7	17,6	22,4	3,8	0,798	17,8
0,200	87,4	15,6	19,55	24,9	2,8	0,873	21,7
0,225	98,4	17,6	21,5	27,4	3,8	0,798	21,9
0,250	109,0	19,5	23,45	29,9	4,6	0,735	22,0

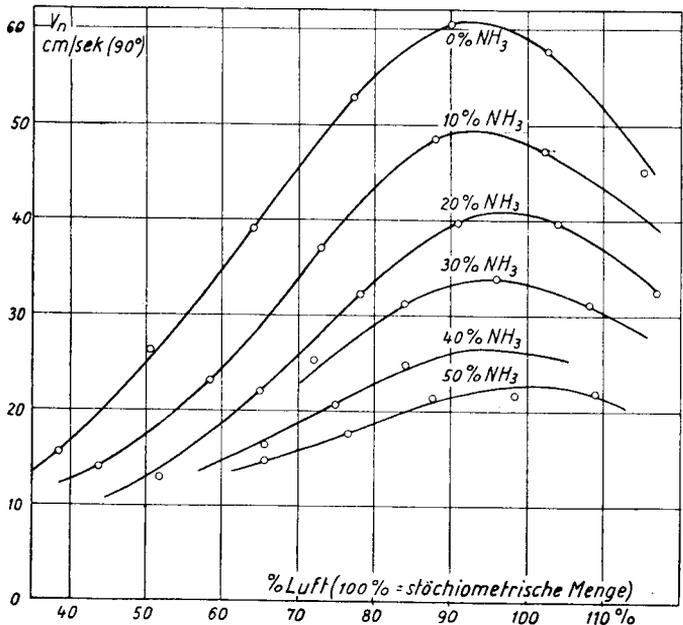


Fig. 12. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Methylalkohol-Ammoniak-Gemischen bei variabler Luftzufuhr.

*c) Besprechung der Versuche.*

Um festzustellen, ob bekannte Treibstoffe mit Ammoniak zusammen gut brennbare Mischungen mit Luft ergeben, wurden die Verbrennungsgeschwindigkeiten von Aceton-, Methylalkohol- und Äthylalkohol-Ammoniak-Gemischen bei variabler Luftzufuhr bestimmt.

Die drei untersuchten Systeme zeigten ein außerordentlich ähnliches Verhalten, so waren z. B. alle Gemische mit 50 und weniger Prozent Ammoniak gut brennbar, während die Verbrennungsgeschwindigkeit von ammoniakreicheren Brennstoffen wegen schlechtem und flackerndem Brennen nicht mehr gemessen werden konnte.

Die maximal erreichten Verbrennungsgeschwindigkeiten liegen zwischen 55—61 cm/sec. Diese Geschwindigkeiten wurden aber bei einer Temperatur der Ausgangsgase von 90° gemessen; umgerechnet auf eine Temperatur von 15° ergeben sich Verbren-

nungsgeschwindigkeiten von 34,5—38,4 cm/sec, also etwa solchen der Größenordnung von Benzin. Zur Umrechnung verwendete man die Näherungsformel von *Passauer* (34), die auch für ammoniakhaltige Brennstoffe gilt, wie in einem folgenden Abschnitt dieser Arbeit gezeigt wird.

Wenn man die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Luftzufuhr betrachtet, bemerkt man, daß die Maxima der einzelnen Kurven immer ca. bei 100 % Luft erhalten werden, der Sauerstoffmenge also, die der vollständigen Verbrennung des Gemisches zu Kohlensäure und Wasser entspricht.

## 9. Beeinflussung der Verbrennungsgeschwindigkeit durch Zusätze zum Brenngas-Luft-Gemisch

Wenn man Ammoniak als Treibstoff verwenden will, so muß man auf irgend eine Weise seine Verbrennungsgeschwindigkeit erhöhen. Bis jetzt wurde die Wirkung von gekracktem Ammoniak und einigen gebräuchlichen Treibstoffen als Verbrennungsbeschleuniger untersucht. Es wurde gefunden, daß diese Stoffe nur bei beträchtlicher Zugabe zum Ammoniak dessen Verbrennungsgeschwindigkeit erhöhen. Wünschenswert wäre es aber, Substanzen zu finden, die, in kleiner Menge dem Ammoniak beigemischt, den gleichen Effekt zeigen würden.

Aus dem Abschnitt über die Spaltung von Ammoniak geht hervor, daß Ammoniak mit Hilfe eines Eisenkatalysators bei ca. 500° mit Leichtigkeit in seine Elemente zerfällt. Es wurde also ein Kontakt in fester Form verwendet. Die Vermutung liegt nahe, daß ein gasförmiger Katalysator, dem Ammoniak beigemischt, dasselbe beim Erhitzen ebenfalls spalten müßte. Es wäre dann möglich, Ammoniak mit einem gasförmigen Katalysator und Luft in den Zylinder eines Motors zu leiten. Der Zündfunke würde bereits einen geringen Teil des Ammoniaks mittels der Kontaksubstanz zerlegen und die Verbrennungswärme des entzündeten Wasserstoffs müßte dann genügen, den restlichen Teil des Ammoniaks zu kracken.

Da Eisen und voraussichtlich auch die Metalle der Eisen-  
gruppe die beste katalytische Wirkung zur Spaltung von Ammo-

niak zeigen, wurde nach leicht verdampfenden Verbindungen dieser Metalle gesucht. Eisenpentacarbonyl und Nickeltetracarbonyl hatten als einzige derartige Verbindungen die gewünschten Eigenschaften. Zufälligerweise handelt es sich bei diesen Carbonylen um Substanzen, die als Antiklopfmittel bekannt sind. Gegenklopfmittel haben aber im allgemeinen die Eigenschaft, die Verbrennungsgeschwindigkeiten der Treibstoffe herabzusetzen (*E. Hartmann* (36), *Jost* (21), S. 120).

Die folgenden Versuche sollten nun zeigen, ob sich Eisencarbonyl und Nickelcarbonyl mit Ammoniak entsprechend verhalten, oder ob sie als Katalysatoren zur Spaltung des Ammoniaks beitragen.

Um sicher eine Verbrennungsgeschwindigkeit von meßbarer Größe zu erhalten, wurde ein Gemisch von 70 % Äthylalkohol und 30 % Ammoniak mit Luft verbrannt. Im Äthylalkohol wurde nun beim ersten Versuch 1 Gew. % Eisencarbonyl, beim zweiten Versuch 1 Gew. % Nickelcarbonyl gelöst. Die Verbrennungsgeschwindigkeiten wurden entsprechend den früheren Versuchen ebenfalls bei 90° gemessen, sodaß die erhaltenen Resultate ohne weiteres vergleichbar sind.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche eingetragen. Zum Vergleich dazu finden sich noch die Zahlenwerte der Verbrennungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Versuche, welche ohne Zusatz von gasförmigen Kontaktsubstanzen früher durchgeführt wurden.

Tabelle 33. *Die Verbrennungsgeschwindigkeiten eines Gemisches von 70 % Äthylalkohol + 30 % Ammoniak mit einem Zusatz von 1 % Nickel- oder Eisencarbonyl bei variabler Luftzufuhr (720 mm Hg und 90°).*

Gew. % Luft (100 % = stöch. Sauerstoffmenge	V <sub>n</sub> des Gemisches bei Zusatz von 1 % Fe(CO) <sub>5</sub>	V <sub>n</sub> des Gemisches bei Zusatz von 1 % Ni(CO) <sub>4</sub>	V <sub>n</sub> ohne Zusatz
69,5	21,2	24,1	29,0
74,5	24,2	27,3	31,5
79,4	25,4	29,6	32,5
84,4	26,8	30,1	32,5
89,3	26,5	30,1	31,0
94,2	25,6	29,9	29,6
99,2	23,7	29,3	—
104,0	21,0	—	—

Wie man sieht, hat der Zusatz von Eisencarbonyl und Nickelcarbonyl die Verbrennungsgeschwindigkeit des Ammoniak-Brennstoff-Gemisches mit Luft nicht erhöht, sondern im Gegenteil ein wenig erniedrigt. Dabei wirkte Eisencarbonyl deutlich stärker als Nickelcarbonyl. Es scheint also, daß die Wirkung dieser Verbindungen als Antiklopfmittel vor der katalytischen Wirkung zur Spaltung von Ammoniak den Vorrang hat.

Wenn Antiklopfmittel die Verbrennungsgeschwindigkeit herabsetzen, müssen Klopfpeitschen dieselbe erhöhen. Es ist bekannt, daß organische Nitrite klopfhöhernde Wirkung haben.

Daher wurde im folgenden der Einfluß von Amylnitrit auf die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Methylalkohol - Ammoniak-Luft-Gemisches untersucht.

Tabelle 34. Die Verbrennungsgeschwindigkeiten eines Gemisches von 70 % Methylalkohol + 30 % Ammoniak mit einem Zusatz von 1 % Amylnitrit bei variabler Luftzufuhr (720 mm Hg und 90°).

Gew.-% Luft (100 % = stöch. Sauerstoffmenge)	V <sub>n</sub> des Gemisches bei Zusatz von 1 % C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO	V <sub>n</sub> ohne Zusatz
49,2	20,4	12,3
57,3	26,3	17,9
65,5	31,6	20,0
73,7	38,8	25,2
81,9	43,8	29,5
90,1	40,9	33,5

Die Versuchsreihe zeigt deutlich, daß ein Klopförderer (z. B. Amylnitrit) in kleiner Menge einem Brennstoff-Ammoniak-Gemisch zugesetzt, dessen Verbrennungsgeschwindigkeit erheblich erhöht.

## 10. Die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Temperatur des zur Verbrennung gelangenden Gases

Die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Temperatur wird in der älteren Literatur als sehr gering bezeichnet. Zum Beispiel fanden *Ubbelohde* und *Hoffsäss* (Gas und Wasserfach 56, 1225, 1253 (1913)), daß in Kohlenmonoxyd-Luft-Gemischen eine Temperatursteigerung von 100° eine Erhöhung der Brenngeschwindigkeit um 5—6 cm/sec zur Folge hatte. Neuere

Angaben zeigen aber, daß die Verbrennungsgeschwindigkeiten von Brennstoff-Luft-Gemischen mit der Temperatur progressiv zunehmen. So steigt die Verbrennungsgeschwindigkeit nach *Passauer* (Gas und Wasserfach 73, 395 (1930)) allgemein etwa mit dem Quadrat der absoluten Temperatur an.

Da Ammoniak einen prinzipiell anders gearteten Brennstoff als die normal verwendeten darstellt, läßt sich für die Verbrennungsgeschwindigkeit desselben mit Luft nichts voraussagen. Der Versuch sollte hier Auskunft geben.

Die Versuchsanordnung entsprach derjenigen, welche bei den vorhergehenden Versuchen gebraucht wurde, nur wurde hier statt des Dampfmantels um das Brennerrohr ein elektrischer Widerstandsofen in Form eines geraden Rohres angebracht. Dieser gestattete die Temperatur des Brenngases zu variieren. Die Temperatur selbst wurde direkt im Gasstrom gemessen. Um Verbrennungsgeschwindigkeiten meßbarer Größe zu erhalten, wurde ein Brennstoffgemisch von 70 Gew. % Methylalkohol und 30 Gew. % Ammoniak mit 90 % Luft (100 % Luft entspricht der stöchiometrischen Sauerstoffmenge zur vollständigen Verbrennung) verbrannt. Dieses etwas fette (sauerstoffarme) Gasmisch wurde verwendet, da sich bei den vorhergehenden Versuchen bei konstanter Temperatur gezeigt hatte, daß ein geringer Brennstoffüberschuß jeweils das Maximum der Verbrennungsgeschwindigkeit ergab.

Tabelle 35. *Die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Brennstoffgemisches von 70 % Methylalkohol + 30 % Ammoniak mit Luft (90 % der stöchiometrischen Menge) bei variabler Vorwärmtemperatur.*

Vorwärmtemperatur $t^{\circ}$	Gesamtgas/sec bei $t^{\circ}$ $\text{cm}^3/\text{sec}$	h mm	Verbrennungsgeschwindigkeit cm/sec
285	35,0	2,5	76,3
240	31,5	3,0	62,2
221	30,1	3,2	57,6
200	28,5	3,5	52,2
167	26,0	4,0	44,5
145	24,3	4,2	40,2
120	22,4	4,4	36,2
105	21,2	4,6	33,4

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Fig. 13 graphisch dargestellt, dazu ist zum Vergleich die Kurve der nach der Nähe-

rungsformel von *Passauer* (34) berechneten Werte aufgetragen. Als Basis diente dabei die Verbrennungsgeschwindigkeit des Brennstoff-Luft-Gemisches bei  $105^{\circ}$  ( $378^{\circ}$  abs.).

Wie man sieht, sind die gefundene und die berechnete Kurve angenähert parallel, d. h. die Näherungsformel von *Passauer* gilt auch für ammoniakhaltige Brennstoffe. Man kann daher Verbrennungsgeschwindigkeiten von ammoniakhaltigen Treibstoffen, die bei einer bestimmten Temperatur gemessen wurden, auf Verbrennungsgeschwindigkeiten bei irgendwelchen andern Temperaturen umrechnen.

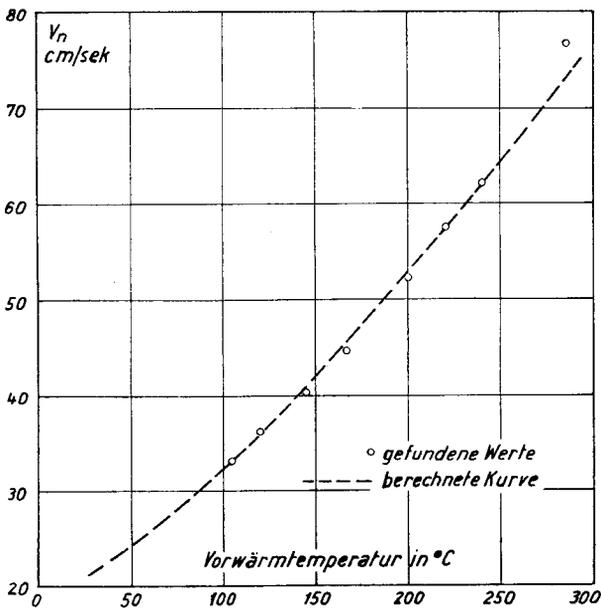


Fig. 13. Die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit eines Brennstoffgemisches von 70 % Methylalkohol und 30 %  $\text{NH}_3$  mit Luft von der Vorwärmtemperatur des Brenngases (720 mm).

## 11. Verwendung von Ammoniak im Gemisch mit andern Treibstoffen in bestimmter Form

Bis jetzt hat sich gezeigt, daß wenn Ammoniak in Motoren verbrannt werden soll, immer ein anderer gut entzündbarer Brenn-

stoff mitverwendet werden muß. In der Praxis würden nun das zweite Brennstoffvorratsgefäß oder bei Verwendung von gekracktem Ammoniak die Spaltungsvorrichtung, sowie der Brennstoffmischapparat komplizierend wirken. Es wäre anzustreben, beide Treibstoffe im gleichen Behälter unterzubringen. Unter der Voraussetzung, daß sich die Brennstoffe gegenseitig lösen würden, wäre ein Mischapparat nicht nötig.

Es ergeben sich dann zwei Möglichkeiten:

1. Es werden Lösungen von brennbaren Gasen in flüssigem Ammoniak verwendet.
2. Es werden Lösungen von flüssigem oder gasförmigem Ammoniak in brennbaren Flüssigkeiten verwendet.

*a) Lösungen von Gasen in flüssigem Ammoniak.*

In der Literatur sind bis jetzt außerordentlich wenige Angaben über die Löslichkeit von Gasen in flüssigem Ammoniak vorhanden. Es ist daher nötig, eine kleine Apparatur aufzubauen, die gestattet, die Absorptionsfähigkeit von flüssigem Ammoniak für Gase zu messen.

Die Apparatur besteht zur Hauptsache aus einer kleinen Waschflasche, die in einem Dewargefäß auf ca.  $-70^{\circ}$  gekühlt wird. Das Ammoniak wird in diese Waschflasche eingeleitet, wo es sich sofort verflüssigt. Anschließend wird das Gas, von dem man die Löslichkeit bestimmen will, durch das kondensierte Ammoniak bis zur Sättigung desselben durchgeleitet. Es besteht die Möglichkeit, durch eine Kapillare, die in die Lösung taucht, kleine Proben derselben zu entnehmen, um sie anschließend verdampfen zu lassen. Das entstehende Gas hat dann die gleiche Zusammensetzung wie die gesättigte Lösung. Zur Analyse wird das Gasgemisch durch verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt gepreßt, die das Ammoniakgas absorbiert, während das im flüssigen Ammoniak gelöst gewesene Gas sich als Gasblase über der Schwefelsäure ansammelt. Der Gehalt an Ammoniak wird durch Zurücktitrieren der verdünnten Schwefelsäure mit Natronlauge ermittelt. Das Restgas kann direkt als Gasvolumen bestimmt werden.

### Versuchsergebnisse.

Untersuchtes Gas	Löslichkeit in flüssigem Ammoniak bis $-70^{\circ}$
Athylen	wenig löslich
Acetylen	sehr gut löslich
Methan	sehr wenig löslich
Kohlenmonoxyd	sehr wenig löslich
Wasserstoff	sehr wenig löslich

Wie man aus den erhaltenen Resultaten sieht, ist Acetylen das einzige untersuchte Gas, welches sich in erheblichem Maße in flüssigem Ammoniak löst. Für eine praktische Verwendung als Treibstoff von Explosionsmotoren scheint also nur eine Mischung von Acetylen mit Ammoniak geeignet zu sein.

Auf weitere Untersuchungen in dieser Richtung wurde verzichtet, da die physikalischen Eigenschaften von Acetylen-Ammoniak-Gemischen bekannt sind und schon Erfahrungen mit deren Anwendung als Kraftstoff gesammelt wurden (*Claude (7), Berger (8), Gobert (9), Fréjacques (13)*).

#### *b) Lösungen von flüssigem oder gasförmigem Ammoniak in flüssigen Treibstoffen.*

Es ist schon seit langem bekannt, daß niedere Alkohole, Äther, Aldehyde und Ketone mit flüssigem Ammoniak mischbar sind<sup>1)</sup>. Die Verhältnisse der Löslichkeit von gasförmigem Ammoniak in derartigen Brennstoffen sind aber nur wenig geklärt. Wohl finden sich in der Literatur einige Daten der Löslichkeit von Ammoniak in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol sowie in einigen andern Lösungsmitteln, über die Absorption von Mischungen dieser Flüssigkeiten ist aber nichts bekannt. Für die Verwendung von Ammoniak als Motortreibstoff wäre aber gerade die Kenntnis der Absorptionfähigkeiten von Zwei- und Dreistoffgemischen von Interesse. Man kann sich vorstellen, daß Ammoniakgas unter Umständen bei normalem Atmosphärendruck in andern flüssigen Treibstoffen aufbewahrt werden kann, ganz entsprechend der Art und Weise, wie dies schon lange mit Ammoniak in wäßriger Lösung geschieht. Es bieten sich dann folgende Vorteile:

---

<sup>1)</sup> *Bronn*, „Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel“.

1. Das Ammoniak kann mit dem flüssigen Brennstoff im gleichen Gefäß aufbewahrt werden.
2. Das Mitführen einer Druckflasche auf dem Motorfahrzeug wird vermieden.
3. Es ist von vornherein eine homogene Mischung Ammoniak-Brennstoff vorhanden und somit keine spezielle Mischvorrichtung für den Brennstoff nötig.

In den folgenden Versuchen sollten die Löslichkeitsverhältnisse von Ammoniak in flüssigen Treibstoffen bei Atmosphärendruck untersucht werden. Es interessieren hierbei besonders die Absorptionen von Zwei- oder Dreistoffgemischen, da sich der Löslichkeitskoeffizient eines Gemisches nicht ohne weiteres vorausbestimmen läßt, auch wenn man die Absorptionsfähigkeit aller Komponenten kennt. Es ist denkbar, daß sich Abnormitäten der Löslichkeit zeigen, die sich praktisch verwerten lassen.

*c) Löslichkeitsbestimmung von Ammoniak in Flüssigkeiten.*

Für die Löslichkeitsbestimmung wurde eine Apparatur nach Fig. 14 verwendet.

Sie besteht zur Hauptsache aus einem graduierten Rohr 4, das zur Aufnahme des Lösungsmittels resp. Brennstoffgemisches dient. Dieses ist zur Konstanthaltung der Temperatur mit einem Wassermantel umgeben. Der untere Hahn 3 gestattet sowohl Ammoniak durch die Flüssigkeit im Rohr 4 perlen zu lassen, bis sie damit gesättigt ist, als auch die gesättigte Lösung in das Becherglas 2 zu entleeren, das mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt beschickt ist. Der obere Dreiweghahn 6 dient dazu, zu Beginn des Versuches das Lösungsmittel in die Bürette 4 einzuführen und während des Versuches überschüssiges Ammoniak abzuleiten. Der Dreiweghahn 7 führt einerseits zum Manometer 8, andererseits zum Abzug. Es besteht ferner die Möglichkeit, statt des Abzugs Vakuum anzusetzen, um damit vor dem Versuch die Bürette zu evakuieren, sodaß diese bequem mit dem zu untersuchenden Treibstoff, resp. Treibstoffgemisch gefüllt werden kann.

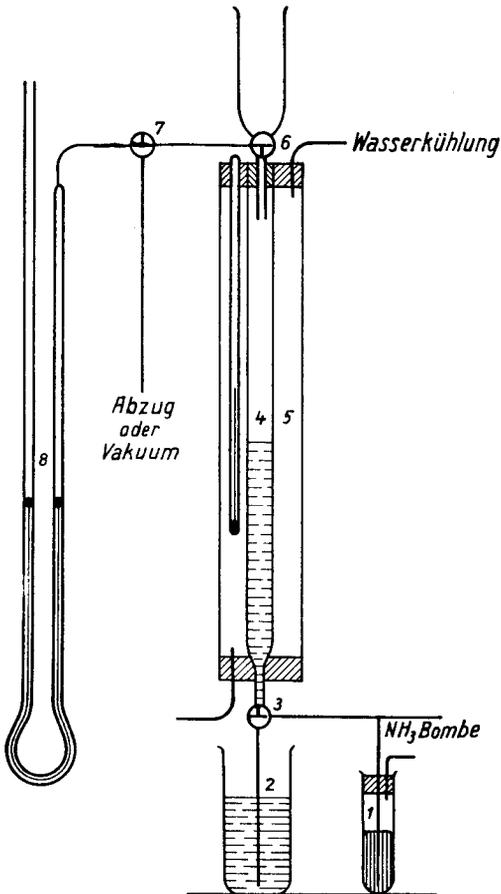


Fig. 14. Apparatur zur Löslichkeitsbestimmung von Ammoniak in Flüssigkeiten bei Atmosphärendruck.

### Prüfung der Apparatur.

Um die Meßgenauigkeit der Apparatur zu prüfen, wird der Absorptionskoeffizient  $q$  für die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser bestimmt. Dieser wird schon von verschiedenen Forschern erwähnt und ist infolgedessen zu einem Vergleich geeignet. Das Vorgehen, das auch für alle späteren Bestimmungen analog bleibt, ist folgendes:

Die Bürette 4 wird evakuiert und mit reinem, destilliertem Wasser gefüllt. Anschließend wird sie entleert und gut austropfen gelassen. Nun wägt man 10 g Wasser in einem nassen Gefäß ab und gibt dasselbe in die zum zweiten Male evakuierte Bürette. Nach zirka 10 Minuten wird der Flüssigkeitsstand abgelesen. Jetzt wird die Ammoniakbombe geöffnet; dabei entsteht ein Überdruck in der Zuführungsleitung, der sich aber unter Überwindung der Quecksilbersäule im Sicherheitsgefäß 1 entspannen kann. Nach dem Öffnen des Hahns 3 perlt Ammoniak von unten durch die Wassersäule. Dieses wird anfangs begierig absorbiert. Zur Feststellung, ob die Sättigung schon vollständig ist, dient nun das Manometer, das bei geschlossener Abzugleitung direkt mit der Bürette verbunden wird. Nach wenigen Minuten ist ersichtlich, ob die Flüssigkeit noch ungesättigt oder schon übersättigt ist, je nachdem das Manometer Unter- oder Überdruck anzeigt. Große Sorgfalt muß auf die genaue Konstanthaltung der Temperatur im Wassermantel 5 um die Bürette 4 verwendet werden, da die Temperatur die Absorptionsfähigkeit von Flüssigkeiten für Gase stark beeinflusst.

Sobald sich die Temperatur ( $14^{\circ}$ ) eingestellt hat und der Druckunterschied gegenüber dem Atmosphärendruck gering ist, wird die Höhe der Flüssigkeitssäule abgelesen und der betreffende Druck (Atmosphärendruck  $\pm$  Druckunterschied im Manometer) festgestellt. Hierauf läßt man die ammoniakalische Lösung in das Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure einfließen. Der Gehalt an Schwefelsäure im Becherglas entspricht einem etwas geringeren als für die Neutralisation des Ammoniaks in der Lösung voraussichtlich notwendig ist. Da ein kleiner Überschuß an Ammoniak in der verdünnten neutralisierten Schwefelsäure-Lösung gut absorbiert wird, besteht keine Gefahr, daß Verluste an Ammoniak eintreten. Nach beendigtem Ablaufen aus der Bürette wird der Inhalt des Becherglases mit Schwefelsäure und Methylorange als Indikator fertig titriert.

*d) Auswertung der Versuchsergebnisse.*

Gemäß obigem Beispiel wurden  $10 \text{ cm}^3$  Wasser bei 726 mm Gesamtdruck und einer Temperatur von  $14^{\circ} \text{ C}$  mit Ammoniak ge-

sättigt, dabei entstand eine Volumzunahme von 8,65 cm<sup>3</sup>. Zur Neutralisation des Ammoniaks wurden 50,15 cm<sup>3</sup> 6,885-n Schwefelsäure verbraucht. Dies entspricht 5,87 g Ammoniak oder 58,7 g Ammoniak in 100 g Wasser bei 14<sup>0</sup> und 726 mm Hg. Zur Umrechnung dieses Löslichkeitskoeffizienten auf 760 mm Gesamtdruck kann bei diesen geringen Druckunterschieden ohne große Fehler das Gesetz von *Henry* angewandt werden. Es besagt, daß die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit proportional dem Partialdruck dieses Gases über der Flüssigkeit sei.

Im obigen Versuch kann der Partialdruck des Ammoniaks nicht direkt bestimmt werden; da aber der gemessene Gesamtdruck der Gase über der Lösung aus dem Partialdruck des Ammoniaks und dem Dampfdruck der Flüssigkeit (Wasser), in der wir das Ammoniak lösen, besteht, läßt er sich leicht berechnen:

Gesamtdruck der Gase über der Lösung beim Versuch	726 mm
Dampfdruck des Wassers bei 14 <sup>0</sup>	14 mm
Partialdruck des Ammoniaks über der Lösung	712 mm
Gesamtdruck der Gase, auf den umgerechnet wird	760 mm
Dampfdruck des Wassers bei 14 <sup>0</sup>	14 mm
Partialdruck des Ammoniaks bei 760 mm Gesamtdruck	746 mm

Es folgt dann die Gleichung:

$$\frac{\text{Partialdruck des Ammoniakgases beim Gesamtdruck von } p \text{ mm}}{\text{Partialdruck des Ammoniakgases beim Gesamtdruck von 760 mm}} = \frac{\text{gelöste Menge des Ammoniaks (g) beim Gesamtdruck von } p \text{ mm}}{\text{gelöste Menge des Ammoniaks beim Gesamtdruck von 760 mm}}$$

Für das Beispiel:

$$\frac{712}{746} = \frac{58,7}{q}$$

$$q = \underline{\underline{61,5}}$$

Löslichkeitskoeffizient  $q = g$  Gas, die bei  $t^0$  (14<sup>0</sup>) von 100 g Lösungsmittel aufgenommen werden, wenn der Gesamtdruck 760 mm Hg beträgt.

In den folgenden Versuchsreihen zeigt sich, daß bei den meisten Lösungsmitteln das Verhältnis der Gesamtdrucke dem der

Partialdrucke sehr ähnlich ist, sodaß sich die oben erwähnte Gleichung noch vereinfacht zu:

$$\frac{p \text{ mm}}{760 \text{ mm}} = \frac{\text{gelöste Menge des Ammoniaks bei } p \text{ mm}}{\text{gelöste Menge des Ammoniaks bei } 760 \text{ mm}}$$

Für das Beispiel:

$$\begin{aligned} \frac{726}{760} &= \frac{58,7}{q} \\ \underline{q} &= \underline{61,4} \end{aligned}$$

Es ist ersichtlich, daß auch im vorliegenden Beispiel der Fehler außerordentlich klein ist. Das erhaltene Resultat stimmt mit den Literaturangaben überein und zeigt damit, daß die verwendete Apparatur den Anforderungen, die man an sie stellte, gerecht wird.

Nur bei Methylalkohol, der eine große Absorptionsfähigkeit für Ammoniak, sowie eine große Dampftension besitzt, macht sich der Fehler, der durch die Verwendung der vereinfachten Gleichung entsteht, etwas bemerkbar. Hier wurde die genauere Gleichung benützt. Dasselbe gilt natürlich auch für binäre Gemische, die Methylalkohol enthalten.

Neben der Bestimmung des Löslichkeitskoeffizienten wurde jeweils auch das spezifische Gewicht des Ammoniaks in gelöstem Zustand aus der Volumvergrößerung der absorbierenden Flüssigkeit und ihrem Ammoniakgehalt ermittelt. Diese Angaben haben aber nur mehr orientierenden Charakter, da die Apparatur nicht speziell für genaue Volummessungen erstellt wurde.

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die Löslichkeit von Ammoniak in verschiedenen Flüssigkeitsgemischen. In Kolonne 1 findet sich die prozentuale Zusammensetzung der verwendeten Flüssigkeitsgemische; weiterhin wird gefunden: die Volumenzunahme von 100 g Lösungsmittel bei der Sättigung mit Ammoniak ( $\Delta$ Vol.) beim Gesamtdruck (Partialdruck des Ammoniaks + Partialdruck des Lösungsmittels) von  $p$  mm über dem Lösungsmittel; das spez. Gewicht des gelösten Ammoniaks in der Lösung und die Löslichkeitskoeffizienten  $q$  der untersuchten Gemische für Ammoniak. ( $q = g$  Gas, die bei  $14^0$  von 100 g Lösungsmittel aufgenommen werden, wenn der Gesamtdruck über der Lösung 760 mm Hg beträgt.)

1. *Methyl-Äthylalkohol-Gemische.*

Tabelle 36.

CH <sub>3</sub> OH %	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH %	$\Delta$ Vol. cm <sup>3</sup>	g NH <sub>3</sub> /100 g Lösungsmittel	p mm	Spez. Gew. des NH <sub>3</sub>	q
0	100	24	15,3	733	0,64	15,9
10	90	26	16,48	733	0,63	17,1
20	80	29	17,62	733	0,61	18,3
30	70	31,5	18,70	733	0,59	19,5
40	60	33,5	19,97	733	0,60	20,8
50	50	32,0	21,18	733	0,66	22,0
60	40	35,8	22,00	733	0,62	23,0
70	30	37,5	23,60	733	0,63	24,7
80	20	38,5	25,10	733	0,65	26,2
90	10	41,0	26,20	733	0,64	27,4
100	0	42,5	27,60	727	0,65	29,0

2. *Wasser-Äthylalkohol-Gemische.*

Tabelle 37.

H <sub>2</sub> O %	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH %	$\Delta$ Vol. cm <sup>3</sup>	g NH <sub>3</sub> /100 g Lösungsmittel	p mm	Spez. Gew. des NH <sub>3</sub>	q
100	0	86,5	58,7	726	0,68	61,5
90	10	79,0	53,9	726	0,68	56,3
80	20	76	50,0	726	0,66	52,3
70	30	68	45,4	729	0,67	47,3
60	40	62	40,9	729	0,66	42,7
50	50	58	36,8	729	0,63	38,4
40	60	52	32,2	729	0,62	33,6
30	70	46,5	29,0	724	0,63	30,6
20	80	37	23,7	724	0,64	24,9
10	90	32,5	19,6	724	0,60	20,6
0	100	24,5	15,3	733	0,62	15,9

3. *Wasser-Methylalkohol-Gemische.*

Tabelle 38.

H <sub>2</sub> O %	CH <sub>3</sub> OH %	$\Delta$ Vol. cm <sup>3</sup>	g NH <sub>3</sub> /100 g Lösungsmittel	p mm	Spez. Gew. des NH <sub>3</sub>	q
100	0	86,5	58,7	726	0,68	61,5
80	20	76	52,2	720	0,69	55,2
60	40	68,5	46,3	719	0,68	49,0
40	60	59	39,4	719	0,67	41,9
20	80	53,2	33,7	719	0,67	35,9
0	100	42,5	27,6	727	0,65	29,0

4. *Aceton-Methylalkohol-Gemische.*

Tabelle 39.

(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO %	CH <sub>3</sub> OH %	$\Delta$ Vol. cm <sup>3</sup>	g NH <sub>3</sub> /100 g Lösungsmittel	p mm	Spez. Gew. des NH <sub>3</sub>	q
100	0	5,5	3,4	718	0,62	3,7
50	50	23,5	15,7	718	0,67	16,6
0	100	42,5	27,6	727	0,65	29,0

5. Aceton-Äthylalkohol-Gemische.

Tabelle 40.

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ %	Vol. $\text{cm}^3$	g $\text{NH}_3/100$ g Lösungsmittel	p mm	Spez. Gew. des $\text{NH}_3$	q
100	0	5,5	3,40	718	0,62	3,7
80	20	10	6,25	721	0,63	6,6
60	40	14	9,1	721	0,65	9,6
40	60	17,5	11,67	721	0,67	12,3
20	80	22	13,60	721	0,62	14,3
0	100	24,5	15,30	733	0,62	15,9

6. Aceton-Wasser-Gemische.

Tabelle 41.

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ %	$\text{H}_2\text{O}$ %	Vol. $\text{cm}^3$	g $\text{NH}_3/100$ g Lösungsmittel	p mm	Spez. Gew. des $\text{NH}_3$	q
100	0	5,5	3,4	718	0,62	3,7
50	50	44,0	30,4	721	0,69	32,2
0	100	86,5	58,7	726	0,68	61,5

7. Hexan-(50% Äthyl- + 50% Methylalkohol)-Gemische.

Tabelle 42.

n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ %	Vol. $\text{cm}^3$	g $\text{NH}_3/100$ g Lösungsmittel	p mm	Spez. Gew. des $\text{NH}_3$	q
100	0	—	0,15	720	—	0,15
75	25	7	4,48	732	0,64	4,7
50	50	13	8,69	720	0,67	9,2
25	75	20	13,57	718	0,68	14,4
0	100	32	21,18	733	0,66	22,0

Tabelle 43. Absorptionsfähigkeit von Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol für Ammoniak bei  $14^0$  und 760 mm Hg.

Absorbierende Flüssigkeit	$\Delta$ Vol. $\text{cm}^3$	g $\text{NH}_3/100$ g Lösungsmittel	p mm	Spez. Gew. des $\text{NH}_3$	q
HOH	86,5	58,7	726	0,68	16,5
$\text{CH}_3\text{OH}$	42,5	27,6	727	0,65	29,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24,5	15,3	733	0,62	15,9
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	22	13,1	716	0,6	13,9
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	15	8,95	716	0,6	9,5

e) Diskussion der Versuchsergebnisse.

Beim Vergleich der Löslichkeiten des Ammoniaks in Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butyl-Alkohol läßt sich feststellen, daß mit der Abnahme des Kohlenstoffgehaltes der verschiedenen Lösungsmittel eine progressive Steigerung der Absorptionsfähigkeit für Ammoniak auftritt.

Das spezifische Gewicht des Ammoniaks in Lösung beträgt durchschnittlich 0,65.

Aus dem nachstehenden Diagramm (Fig. 5) ist ersichtlich, daß sich die Absorptionsfähigkeit der untersuchten binären Flüssigkeitsgemische für Ammoniak entsprechend den Absorptionsfähigkeiten der im Gemisch enthaltenen Flüssigkeitsanteile verhält.

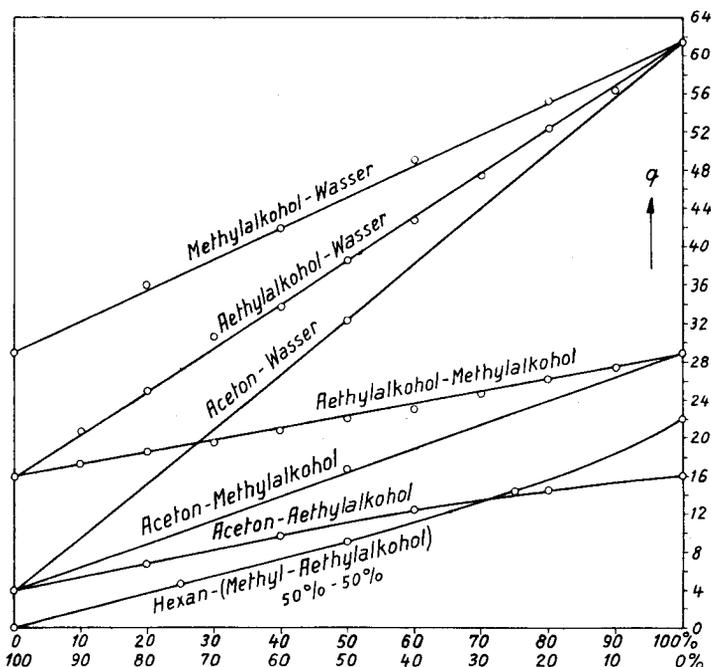


Fig. 15. Die Löslichkeit von Ammoniak in Zwei- und Dreistoff-Gemischen bei 14° und 760 mm Hg.

Die Lösungen Aceton-Äthylalkohol-Ammoniak und Hexan-(Methyl-Äthylalkohol)-Ammoniak zeigen geringe Abweichungen dieser Regel, indem erstere etwas mehr, letztere etwas weniger Ammoniak aufnehmen kann als die aus den Anteilen und Absorptionsfähigkeiten der einzelnen Komponenten berechnete Menge.

Die Lösung des Ammoniaks im Hexan-(Methyl-Äthylalkohol)-Gemisch zeigt zudem noch eine Besonderheit, die derartige Ge-

mische mit Kohlenwasserstoffen (Benzin) für motorische Zwecke ausschließt. Absorbiert man nämlich Ammoniak im Hexan-Alkohol-Gemisch, so sinkt die gegenseitige Löslichkeit der flüssigen Komponenten derart, daß sie sich entmischen.

Zusammengefaßt folgt aus den ausgeführten Versuchen:

1. Methylalkohol hat die größte Absorptionsfähigkeit der untersuchten flüssigen Treibstoffe ( $q = 29$ ).
2. Es ist möglich, Methylalkohol-Ammoniak-Lösungen als Treibstoffe bei normalem Atmosphärendruck, ähnlich der wäßrigen Ammoniaklösung, zu verwenden.
3. Mischungen Ammoniak absorbierender Flüssigkeiten verhalten sich in bezug auf ihre Absorptionsfähigkeit wie die Summe der einzelnen Komponenten.
4. Gemische von Kohlenwasserstoffen mit Alkoholen entmischen sich, wenn sie mit Ammoniak gesättigt werden.
5. Das spez. Gewicht von Ammoniak in Lösung entspricht ca. dem spez. Gewicht von flüssigem Ammoniak (0,65).

## 12. Stickoxydgehalt der Verbrennungsgase ammoniakhaltiger Treibstoffe

Der Stickoxydgehalt der Abgase beim Verbrennen von Ammoniak mit Luft ist für die Verwendung von Ammoniak im Motor von grundlegender Bedeutung. Ein großer Stickoxydgehalt würde durch seine Giftigkeit, sowie durch die korrodierende Wirkung der mit Wasser entstehenden Salpetersäure, eine Anwendung des Ammoniaks als Treibstoff in Frage stellen. Aber auch aus rein energetischen Gründen muß die Bildung von Stickoxyd möglichst vermieden werden, da bei der Verbrennung von Ammoniak mit Sauerstoff zu NO und H<sub>2</sub>O nur etwa  $\frac{2}{3}$  der Kalorien erhalten werden, wie bei der Verbrennung zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

Bei der Ammoniakoxydation sind zur Hauptsache folgende Reaktionen zu berücksichtigen:

1.  $4 \text{ NH}_3 + 3 \text{ O}_2 = 2 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 302,0 \text{ Cal.}$
2.  $4 \text{ NH}_3 + 5 \text{ O}_2 = 4 \text{ NO} + 6 \text{ H}_2\text{O} + 215,5 \text{ „}$
3.  $4 \text{ NH}_3 + 6 \text{ NO} = 5 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 431,6 \text{ „}$

Die erste Gleichung entspricht der Ammoniakoxydation bei höherer Temperatur. Man kann sie daher als Hauptreaktion bei der gewöhnlichen Verbrennung erwarten.

Die Gleichung 2 entspricht der gemäßigten, katalytischen Oxydation, wie sie bei der Salpetersäuredarstellung aus Ammoniak erwünscht ist.

Die Reaktion 3 tritt hauptsächlich bei niedriger Temperatur ein, wie aus den Versuchen von *Andrussow* hervorgeht<sup>2)</sup>.

Ebenfalls wichtig ist das Gleichgewicht:



*Nernst* hat die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion berechnet und die erreichbare Höchstkonzentration an NO wie folgt gefunden:

bei 1227°	0,10 Vol. %	NO		
„ 1727°	0,61	„	„	
„ 2227°	1,79	„	„	
„ 2727°	3,57	„	„	
„ 3227°	5,8	„	„	
„ 3727°	8,0	„	„	

Die Reaktionen 2 und 4 deuten beide die Möglichkeit der Bildung einer gewissen Stickoxydmenge an. Die Größe derselben, sowie die Frage, welche der Reaktionen den Vorrang bei der nicht-katalytischen Verbrennung ammoniakhaltiger Treibstoffe besitzt, sollen die Versuche zeigen, bzw. beantworten.

#### a) Die korrodierende Wirkung der Stickoxyde.

Trockenes Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd greifen die üblichen Werkstoffe nicht an. Lösen sich aber die Stickoxyde in Wasser, so entstehen salpetrige Säure und Salpetersäure, die stark korrodierend wirken. Dieser Lösungsvorgang tritt im Innern von Explosionsmotoren ein, sobald der Taupunkt unterschritten wird, z. B. beim Abstellen des Motors.

Die Verhältnisse sind insofern günstig und zwar aus folgenden Gründen:

<sup>2)</sup> *Andrussow*, Z. angew. Ch. 39, 321 (1926).

1. Das Stickstoffmonoxyd löst sich sehr schwer in Wasser (bei 15° enthält NO-gesättigtes Wasser  $\frac{1}{20}$  an NO als die über ihm ruhende Atmosphäre, bei 100° ca. noch  $\frac{1}{40}$ ).
2. Das primär gebildete NO wandelt sich sehr langsam in das leicht wasserlösliche NO<sub>2</sub> um.  
Die Reaktion  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ <sup>3)</sup> hat einen negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. bei höherer Temperatur reagiert das Stickstoffmonoxyd langsamer mit dem Sauerstoff als bei tiefer Temperatur. Zudem ist das Gleichgewicht druckabhängig: Bei kleiner Konzentration ist das Monoxyd vorherrschend.

*b) Bestimmung des Stickoxydgehaltes.*

Es ist beabsichtigt, den Stickoxydgehalt der Verbrennungsgase von Ammoniak-(N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>)-Luft-Mischungen und Ammoniak-Methylalkohol-Luft-Mischungen zu bestimmen. Die Versuchsanordnungen haben daher die Bedingungen zu erfüllen:

1. Die gewünschten Mischungen herzustellen und zu verbrennen.
2. Die entstehenden Verbrennungsgase auf Stickoxyd zu prüfen.

Der ersten Forderung wird genüge getan durch die Versuchsanordnungen (Fig. 6) oder (Fig. 9), je nachdem der Stickoxydgehalt der Abgase beim Verbrennen von Ammoniak-(N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>)-oder von Ammoniak-Methylalkohol-Gemischen bestimmt werden soll. Beide Versuchsanordnungen werden ergänzt durch eine Zuführung von Sekundärluft zur Flamme, welche zum ruhigeren Brennen der Gemische beiträgt.

An diese Apparaturen wird nun eine die zweite Bedingung erfüllende Versuchsanordnung angeschlossen, welche zur quantitativen Bestimmung der geringen Stickoxydmengen in den Verbrennungsgasen, nach der Methode *Guyer-Weber*<sup>4)</sup>, dient. Diese Zusatzapparatur soll hier mit Hilfe von Fig. 16 kurz beschrieben werden:

Das zu untersuchende Gas, welches man dem Kamin 2 bei

<sup>3)</sup> *Bodenstein*, Z. El. Ch. 24, 183 (1918); Ph. Ch. 100, 68 (1922). — *Briner*, J. Chim. Phys. 23, 788 (1926); J. Chim. Phys. 23, 848 (1926).

<sup>4)</sup> *Guyer-Weber*, Brennstoff Ch. 14, 405 (1933). — *Weber*, Diss. E. T. H. Zürich 1933.

a entnimmt, wird durch eine Waschflasche 3 mit saurer Kaliumpermanganatlösung geschickt. Durch das Permanganat wird das Stickstoffmonoxyd zu Stickstoffdioxyd oxydiert. Aus der Permanganatwaschflasche wird das Gas in eine zweite Waschflasche 4, die mit Griefreagens beschickt ist, geleitet. Hier wird das Stickstoffdioxyd unter Bildung eines roten Azofarbstoffes absorbiert.

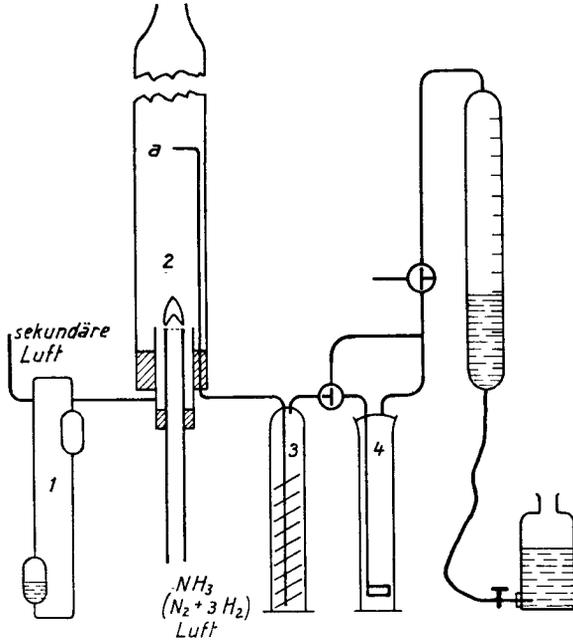


Fig. 16. Apparatur zur Bestimmung des Stickoxydgehaltes von Verbrennungsgasen.

Die Intensität der entstandenen Färbung der Lösung ist der Menge des absorbierten Stickstoffdioxyd proportional. Sie wird bestimmt durch Vergleich im Kolorimeter mit einer Lösung, die aus der gleichen Menge des Reagens und einer bestimmten Menge einer bekannten Lösung von Natriumnitrit hergestellt wurde. Das im Gas enthaltene Stickoxyd kommt nicht quantitativ zur Bestimmung. Die Größe des erfaßten Teiles ist bei konstanten Bedingungen von der ursprünglich im Gas vorhandenen Menge abhängig. Der wahre Stickoxydgehalt wird mittels einer empirisch aufge-

stellten Umrechnungstabelle ermittelt. Um diese benützen zu können, müssen die gleichen Bedingungen wie bei ihrer Aufstellung eingehalten werden. Diese wurden aus der Arbeit *Webers*, aus der auch die verwendete Tabelle stammt, wie folgt entnommen: Für die Aufnahme der Permanganatlösung dient eine Spiralwaschflasche von 4 cm Außendurchmesser mit  $7\frac{1}{2}$  Windungen, von denen die oberste gerade mit Flüssigkeit bedeckt ist, wenn die Gase durchströmen. Die Permanganatlösung ist 5%ig und enthält gleichzeitig 3 % Schwefelsäure. Das Grießreagens befindet sich in einer Frittenwaschflasche von *Schott* und Gen. No. G 1. Sie enthält bei jedem Versuch 75 cm<sup>3</sup> des Reagens, das nach folgender Vorschrift zubereitet ist: 1 g Naphthylamin wird in 400 cm<sup>3</sup> 50%iger Essigsäure heiß gelöst. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit nitritfreiem destilliertem Wasser auf ein Liter verdünnt. Eine Lösung von 4 g Sulfanilsäure im Liter wird auf genau gleiche Weise hergestellt. Diese beiden Lösungen werden getrennt, in gut schließenden Flaschen im Dunkeln aufbewahrt. Unmittelbar vor dem Gebrauch werden gleiche Volumina der beiden Lösungen vermischt und mit destilliertem Wasser auf das Fünffache verdünnt.

Die Versuche werden nun in folgender Weise durchgeführt: Durch Hahn b wird unter Umgehung der Frittenwaschflasche Verbrennungsgas durch die Apparatur gesaugt, dadurch erhält der Raum über dem Permanganat den entsprechenden Gehalt an Stickstoffdioxyd, wie die Verbrennungsgase an Stickoxyd. Anschließend erfolgen die Bestimmungen: Ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Gases wird durch die mit den Reagenzien beschickten Waschflaschen geleitet. Die gebildete Farbstofflösung wird in einen Meßkolben gegossen, mit wenig Wasser nachgespült und auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, statt auf 100 cm<sup>3</sup> wie bei der ursprünglichen Methode. Die stärkere Verdünnung rechtfertigt sich, da der Farbstoff in größerer Konzentration zum Ausflocken neigt und dann nicht mehr quantitativ bestimmt werden kann.

In einen zweiten Meßkolben werden 75 cm<sup>3</sup> des frischen Reagens mit einer bestimmten Menge einer bekannten Nitritlösung versetzt und ebenfalls auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Die Nitritlösung enthält 30 mg Natriumnitrit pro Liter, d. h. 1 cm<sup>3</sup> der Lösung

entspricht 0,01 cm<sup>3</sup> gasförmigem Stickoxyd. Die Menge der Nitritlösung wird jeweils so gewählt, daß in der Vergleichslösung ungefähr dieselbe Farbenintensität wie in der Absorptionslösung entsteht. Da die Farbstoffbildung nicht momentan vor sich geht, sondern eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, werden die beiden Farbstofflösungen etwa eine Stunde stehen gelassen, wonach die Farbtönungen konstant sind. Hierauf werden die beiden Lösungen im Kolorimeter miteinander verglichen und der scheinbare Gehalt der Gase an Stickoxyd nach folgender Formel berechnet:

$$\frac{F \cdot a \cdot \frac{h_2}{h_1} \cdot 760 (273 + t)}{V \cdot p \cdot 273} \cdot 1000 \quad \text{wobei bedeuten:}$$

F = Faktor der Nitritlösung in cm<sup>3</sup> gasförmigem Stickoxyd ausgedrückt.

a = Zugesezte Menge der Nitritlösung in cm<sup>3</sup>.

h<sub>1</sub> = Höhe der Schicht der Absorptionslösung im Kolorimeter.

h<sub>2</sub> = Höhe der Schicht der Vergleichslösung im Kolorimeter.

V = Durchgeleitetes Gasvolumen in Liter.

p = Atmosphärendruck in mm Hg.

Durch Multiplikation mit 1000, wie in der Formel angegeben, ergibt sich der Gehalt der Gase in pM. (pro Million). Aus dem so erhaltenen Wert wird der wahre Stickoxydgehalt der Gase mit der Umrechnungstabelle ermittelt<sup>5)</sup>.

Theoretisch entsprechen 1 Teil salpetriger Säure 2 Teilen NO oder NO<sub>2</sub>, da bei der Auflösung der Stickoxyde in Wasser salpetrige und Salpetersäure in gleichen Mengen entstehen.

Die Versuche ergaben nachstehende Resultate:

c) *Stickoxydgehalt der Abgase beim Verbrennen von Ammoniak- (N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>)-Gemischen mit einer variablen Luftmenge.*

1. 50 % Ammoniak + 50 % (N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>).

Tabelle 44.

Analysiertes		Brennerdurchmesser	10 mm
Abgasvolumen	200 cm <sup>3</sup>	Sekundärluft	
Abgastemperatur	290° abs.	(100 % = stöch. Menge)	18,7 %
Abgasdruck	721 (705) mm	Nitritverbrauch der Vergleichslsg.	entspricht 0,08 cm <sup>3</sup> NO

<sup>5)</sup> Schlüpfer, Ver. G. u. W. 7, 147 (1937).

Primärluft	$h_2$	$h_1$	scheinbarer NO-Gehalt der Abgase in pM	wahre NO-Konz. in den Abgasen in pM
%	mm	mm		
56	1	92	5	15
74,6	49	100	225	450
93,4	45	72	286	572
112	35	108	149	298
131	16	98	75	150
149	4	100	18	50

2. 40 % Ammoniak + 60 % ( $N_2 + 3 H_2$ ).

Tabelle 45.

Analysiertes Abgasvolumen	200 cm <sup>3</sup>	Brennerdurchmesser	10 mm	
Abgastemperatur	289° abs.	Sekundärluft (100 % = stöch. Menge)	18,7 %	
Abgasdruck 721	(705) mm	Nitritverbrauch der Vergleichslsg. entspricht	0,08 cm <sup>3</sup> NO	
Primärluft	$h_2$	$h_1$	scheinbarer NO-Gehalt der Abgase in pM	wahre NO-Konz. in den Abgasen in pM
%	mm	mm		
44,5	3	109	10	23
62,2	20	113	78,1	159
80	83	109	336	672
98	75	101	327	654
115,5	39	86	200	400
133	29	89	144	288

3. 30 % Ammoniak + 70 % ( $N_2 + 3 H_2$ ).

Tabelle 46.

Analysiertes Abgasvolumen	200 cm <sup>3</sup>	Brennerdurchmesser	7,5 mm	
Abgastemperatur	289° abs.	Sekundärluft (100 % = stöch. Menge)	18,7 %	
Abgasdruck 719	(704) mm	Nitritverbrauch der Vergleichslsg. entspricht	0,08 cm <sup>3</sup> NO	
Primärluft	$h_2$	$h_1$	scheinbarer NO-Gehalt der Abgase in pM	wahre NO-Konz. in den Abgasen in pM
%	mm	mm		
43	5	109	20	41
60	42	94	197	394
77,5	55	71	342	684
95	76	96	349	698
112	64	103	280	560
129	41	93	195	390
147	36	97	164	328
164	35	100	154	308

4. 20 % Ammoniak + 80 % ( $N_2 + 3H_2$ ).

Tabelle 47.

Analysiertes Abgasvolumen	200 cm <sup>3</sup>	Brennerdurchmesser	5,7 mm	
Abgastemperatur	289° abs.	Sekundärluft (100 % = stöch. Menge)	18,7 %	
Abgasdruck 721	(705) mm	Nitritverbrauch der Vergleichslsg. entspricht	0,08 cm <sup>3</sup> NO	
Primärluft	h <sub>2</sub>	h <sub>1</sub>	scheinbarer NO-Gehalt der Abgase in pM	wahre NO-Konz. in den Abgasen in pM
%	mm	mm		
37,4	3	102	13	30
56	27	67	184	368
74,8	83	87	435	870
93,5	81	80	463	926
112	70	69	463	926
131	56	89	287	574
149,1	58	101	254	508
168	47	103	208	416

5. 10 % Ammoniak + 90 % ( $N_2 + 3H_2$ ).

Tabelle 48.

Analysiertes Abgasvolumen	200 cm <sup>3</sup>	Brennerdurchmesser	7,5 mm	
Abgastemperatur	290° abs.	Sekundärluft (100 % = stöch. Menge)	18,7 %	
Abgasdruck 714	(698) mm	Nitritverbrauch der Vergleichslsg. entspricht	0,08 cm <sup>3</sup> NO	
Primärluft	h <sub>2</sub>	h <sub>1</sub>	scheinbarer NO-Gehalt der Abgase in pM	wahre NO-Konz. in den Abgasen in pM
%	mm	mm		
30	3	99	14	30
45	37	94	112	224
60	90	89	458	916
75	95	80	550	1100
90	70	50	647	1294
105	93	75	575	1150
120	83	75	512	1024
135	61	60	470	940
150	77	80	445	890

6. 5 % Ammoniak + 95 % ( $N_2 + 3H_2$ ).

Tabelle 49.

Analysiertes Abgasvolumen	200 cm <sup>3</sup>	Brennerdurchmesser	5 mm
Abgastemperatur	290° abs.	Sekundärluft (100 % = stöch. Menge)	18,7 %
Abgasdruck 715	(699) mm	Nitritverbrauch der Vergleichslsg. entspricht	0,04 cm <sup>3</sup> NO

Primärluft	$h_2$	$h_1$	scheinbarer NO-Gehalt der Abgase in pM	wahre NO-Konz. in den Abgasen in pM
%	mm	mm		
35,6	62	83	172,5	345
50	50	51	226	452
64	64	35	370	740
92	92	55	386	772
114	92	63	338	676
135	75	60	289	578

7. 1 % Ammoniak + 99 % ( $N_2 + 3H_2$ ).

Tabelle 50.

Analysiertes Abgasvolumen	200 cm <sup>3</sup>	Brennerdurchmesser	5 mm
Abgastemperatur	288° abs.	Sekundärluft (100 % = stöch. Menge)	18,7 %
Abgasdruck 715	(700) mm	Nitritverbrauch der Vergleichslsg. entspricht	0,02 cm <sup>3</sup> NO

Primärluft	$h_2$	$h_1$	scheinbarer NO-Gehalt der Abgase in pM	wahre NO-Konz. in den Abgasen in pM
%	mm	mm		
31	68	87	89,5	179
38,6	72	78	92,4	185
54	94	74	127	254
69,5	89	60	148	296
85	88	57	154	308
100	96	65	148	296
124	96	73	134	268
139	96	77	125	250
155	96	87	110	220

8. Reines ( $N_2 + 3H_2$ ).

Tabelle 51.

Analysiertes Abgasvolumen	400 cm <sup>3</sup>	Brennerdurchmesser	5 mm
Abgastemperatur	288° abs.	Sekundärluft (100 % = stöch. Menge)	18,7 %
Abgasdruck 716	(701) mm	Nitritverbrauch der Vergleichslsg. entspricht	0,005 cm <sup>3</sup> NO

Primärluft	$h_2$	$h_1$	scheinbarer NO-Gehalt der Abgase in pM	wahre NO-Konz. in den Abgasen in pM
%	mm	mm		
31,5	68	91	10,7	25
47,3	95	95	14,3	32
63	96	61	23,7	50
79	97	60	23,1	49
95	98	80	17,5	37
110	97	91	15,3	33
126	67	94	10,2	23
142	68	102	9,5	21
158	54	92	8,4	17

d) Der Stickoxydgehalt der Verbrennungsgase von Ammoniak-Methylalkohol-Mischungen mit der stöchiometrischen Luftmenge.

Tabelle 52.

Mischung		Stickoxyd im Verbrennungsgas pM
Ammoniak Gew. %	Methylalkohol Gew. %	
0	100	56
5	95	304
10	90	576
15	85	752
20	80	840
25	75	820
30	70	518
40	60	164
50	50	127
60	40	97

Anschließend an die tabellarische Aufführung der Versuche finden sich im folgenden die entsprechenden graphischen Darstellungen (Fig. 17—19), die ein anschauliches Bild der Versuchsergebnisse vermitteln.

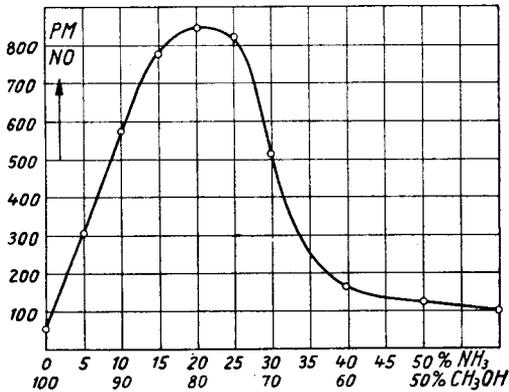


Fig. 17. Graphische Darstellung der Stickoxydmenge, welche beim Verbrennen von Ammoniak-Methylalkoholmischungen mit der stöchiometrischen Luftmenge entsteht.

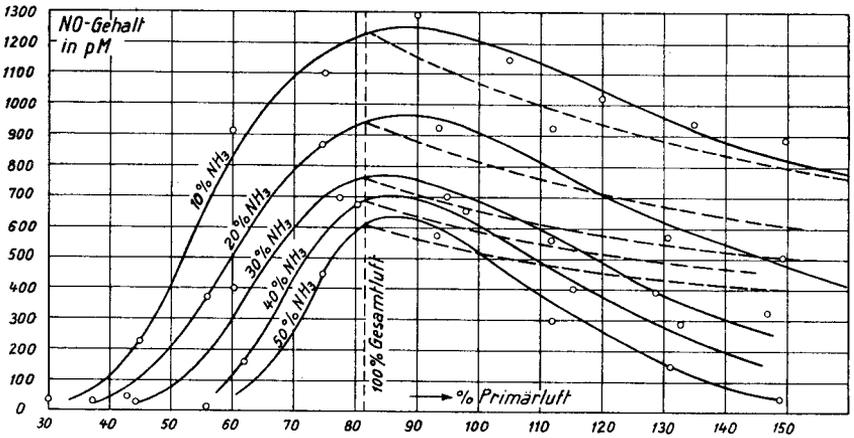


Fig. 18. Stickoxydgehalt der Verbrennungsgase von Ammoniak-( $N_2 + 3H_2$ )-Luft-Gemischen.

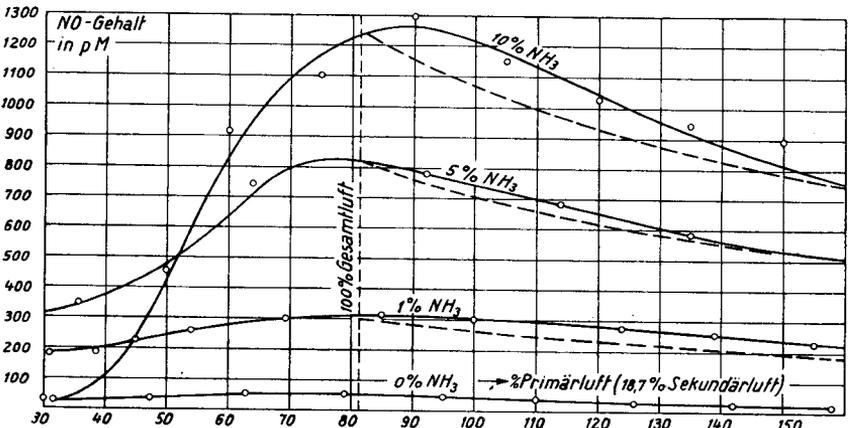


Fig. 19. Stickoxydgehalt der Verbrennungsgase von Ammoniak-( $N_2 + 3H_2$ )-Luft-Gemischen.

e) Besprechung der Versuche.

I. Stickoxydgehalt der Verbrennungsgase von Ammoniak-( $N_2 + 3H_2$ )-Luft-Mischungen.

Wenn man im Diagramm (Fig. 18 u. 19) die Abhängigkeit des Stickoxydgehaltes von der Luftzufuhr betrachtet, zeigt sich folgendes:

1. Die Kurven der Stickoxydgehalte steigen bei zunehmender Luftzufuhr zuerst steil an, erreichen ein Maximum und fallen dann flach ab. Sie gleichen den entsprechenden Kurven der Verbrennungsgeschwindigkeit und verlaufen damit auch der Temperaturzunahme und -abnahme parallel.

Zur Veranschaulichung, daß es sich bei der Abnahme der Stickoxydproduktion nach dem Maximum nicht einfach um die Verdünnung einer konstanten Stickoxydmenge durch die überschüssige Luft handelt, sind im Diagramm die jeweiligen Verdünnungskurven vom Stickoxydgehalt bei 100 % Luft eingezeichnet. Man sieht dann deutlich, daß die Stickoxydkurven anfänglich höher als die entsprechenden Verdünnungskurven liegen, dann aber stärker absinken.

2. Die Maxima der Stickoxydgehalte werden bei allen Ammoniak- ( $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ )-Luft-Gemischen mit einem geringen Luftüberschuß über die theoretische Luftmenge erhalten, wobei der höchste erreichte Wert 1,3<sup>0</sup>/<sub>00</sub> NO beträgt.

Wenn man die Abhängigkeit des Stickoxydgehaltes der Abgase von der Ammoniakmenge im Brenngas untersucht, so zeigt sich:

1. Mit abnehmendem Ammoniak- und zunehmendem ( $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ )-Gehalt des Brenngases erreicht die produzierte NO-Menge (Maximalwert) zunächst den Wert von ca. 700 pM, um dann allmählich dem Wert von 1280 zuzustreben. Bei einem Gehalt von 10 % Ammoniak im Brenngas wird der höchste Stickoxydgehalt erhalten, sodaß bei weiterer Verringerung des Ammoniakgehaltes die Stickoxydproduktion wieder rapid abfällt.
2. Die entstehende Stickoxydmenge sinkt nie ganz auf den Wert Null, da das Gemisch mit 100 % ( $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ ) sehr gut brennbar ist und durch rein thermische Einwirkung des Stickstoffes auf den Sauerstoff ca. 50 pM Stickoxyd produziert.

II. Die Untersuchungen über den Stickoxydgehalt der Verbrennungsgase von Ammoniak-Methylalkohol-Luft-Gemischen zeigen in qualitativer Hinsicht die gleichen Resultate wie die Versuche mit Ammoniak-

(N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>)-Luft-Gemischen. Die absoluten Werte der Stickoxydkonzentrationen in den Abgasen sind aber kleiner, entsprechend der geringeren Verbrennungsgeschwindigkeit (Temperatur) der Methylalkohol-Ammoniak-Gemische.

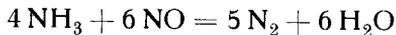
f) *Schlußfolgerungen.*

I. Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen läßt sich über die Möglichkeiten der Stickoxydbildung folgendes aussagen:

1. Der NO-Gehalt hat seinen Ursprung hauptsächlich in der Reaktion:



2. Bei niedriger Temperatur setzt sich allerdings das gebildete Stickoxyd nach der Gleichung:



um, sodaß bei zunehmendem Ammoniakgehalt im Brenngas trotzdem eine abnehmende Stickoxydmenge entsteht.

3. Eine gewisse Stickoxydmenge wird auch thermisch gebildet, da auch bei 0 % Ammoniak im Brenngas ein wenig NO entsteht (30 pM).

II. Da die höchste festgestellte Stickoxydkonzentration in den Verbrennungsgasen ammoniakhaltiger Brennstoffe 1,3 ‰ beträgt, ist mit irgendwelchen Schädigungen des Motors nicht zu rechnen, wie aus den Angaben von *M. Gobert* (9) hervorgeht, der in den Abgasen seines mit Ammoniak-Acetylen-Gemisch betriebenen Motors bis 1 ‰ Stickoxyd fand und dabei keine Korrosion des Motors feststellen konnte.

III. Die Versuche zeigen, daß der Stickoxydgehalt der Abgase bei steigender Ammoniakmenge im Brenngas abnimmt. Stickoxyd wirkt aber stark klopfördernd; d. h. geringer Ammoniakgehalt in Treibstoffen wird voraussichtlich die Klopferscheinungen begünstigen, erhöhter Ammoniakgehalt wird sie vermindern. Das Ergebnis stimmt also mit der Angabe von *Calingaert* (24) überein, der in seinen Arbeiten über Antiklopfmittel Ammoniak als schwach klopfördernd beschreibt.

### 13. Zusammenfassung

1. Die Betriebsmöglichkeiten von Explosionsmotoren mit Ammoniak als Treibstoff wurden theoretisch geprüft. Es wurde gefunden, daß auf Grund der errechneten Ladedichte bei einem Benzinmotor der Leistungsabfall ca. 20 % beträgt.
2. Da die Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak-Luft-Gemischen gering ist, wurde versucht, sie durch Zusatz von leicht brennbaren Substanzen wie z. B. von gekracktem Ammoniak oder gebräuchlichen Treibstoffen zu erhöhen. Es wurde gefunden, daß beim Verbrennen von Ammoniak und gekracktem Ammoniak mit Luft, je nach dem Mischungsverhältnis der Komponenten, Verbrennungsgeschwindigkeiten zwischen einigen cm/sec und 1,5 m/sec erhalten werden und daß Ammoniak-Treibstoff-Luft-Gemische mit Gehalten bis zu 50 % Ammoniak gut brennbar sind.
3. Es wurden Versuche über die katalytische Spaltung von Ammoniak durchgeführt; dieses dissoziiert bei Verwendung eines Eisenkatalysators praktisch vollständig bei 600<sup>o</sup>, wobei der Kontakt dauernd wirksam bleibt.
4. Es wurden Versuche über die Beeinflussung der Verbrennungsgeschwindigkeit ammoniakhaltiger Treibstoffe durch geringe Zusätze, sowie durch Vorwärmen der Gase durchgeführt und dabei gefunden, daß Eisen- und Nickelcarbonyl die Verbrennungsgeschwindigkeit ammoniakhaltiger Treibstoffe herabsetzen. Sie wirken nicht als Katalysatoren der Ammoniakspaltung. Klopfpeitschen erhöhen die Verbrennungsgeschwindigkeit. Der Einfluß der Vorwärmtemperatur der Gase auf die Verbrennungsgeschwindigkeit ist groß. Die erhaltenen Resultate zeigen mit denen der Näherungsformel von *Passauer* (34) gute Übereinstimmung.
5. Es wurde die Löslichkeit von gasförmigem Ammoniak in flüssigen Brennstoffen bestimmt. Es ergab sich, daß die Absorptionsfähigkeit der untersuchten Flüssigkeitsgemische mit zu vernachlässigendem Fehler durch die Summe der Absorptionsfähigkeiten der einzelnen Komponenten bestimmt wird.

Mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Alkohole nimmt ihre Absorptionsfähigkeit für Ammoniak ab.

Ein Methylalkohol-Ammoniak-Gemisch eignet sich als Treibstoff bei Atmosphärendruck.

6. Zur Prüfung der Korrosionsgefahr wurde der Stickoxydgehalt der Abgase beim Verbrennen ammoniakhaltiger Treibstoffe bestimmt und gefunden, daß sich die Stickoxyde hauptsächlich aus dem Ammoniak bilden. Der entscheidende Faktor für die entstehende Stickoxydmenge ist aber die Temperatur der Verbrennung und nicht der Ammoniakgehalt des Brennstoffs. Die maximal sich bildenden Stickoxydmengen sind noch zu gering, um auf den Motor korrodierend wirken zu können.

## 14. Literatur und Patentverzeichnis

1. *E. Fuchs*, D. R. P. 503 537 v. 15. 5. 27. C. 1930 2 2023.
2. *B. F. Halvorsen*, N. P. 55384 v. 28. 3. 34. C. 1936 1 260.
3. *E. Bientinesi und A. Caproni*, F. P. 773667 v. 24. 5. 34. C. 35 1 3499.
4. *P. Montagne*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 212 1626—25 30. 5. 38.
5. *R. E. Delpech*, F. P. 866895 v. 26. 8. 40. C. 1942 1 2959.
6. *E. Carvallo und R. Geffroy*, F. P. 867374 v. 20. 10. 41. C. 1942 1 2487.
7. *G. Claude*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 212 585—88 7. 4. 41.
8. *W. Berger*, Génie civil 117 (61) 191—194 v. 10.—17. 5. 41.
9. *M. Gobert*, Carburants nat. 2 314—19 6./7. 41.
10. *C. Dupont*, Bull. Soc. chim. France Mém. (5) 8 629—43 9./10. 41.
11. *A. Bercy*, Nature (Paris) 1941 294—96 15. 9. 41. C. 1942 2 241.
12. *O. Agreen*, Autogene Metallbearb. 35 85—87 v. 15. 3. 42.
13. *M. Fréjacques*, Chim. et Ind. 46 579—89 v. 11. 41.
14. *M. Martraire*, Génie civil 118 (61) v. 15. 5.—12. 7. 41.
15. *D. Ferrari und M. Torresi*, It. P. 388817 v. 14. 6. 41. C. 1943 1 358.
16. *Mallard und Le Chatelier*, Ann. Mines (4) 8 274—618 (1883).
17. *F. W. Stevens*, Nat. Advisory Comm. Aeronautique Rep. 305, 372 (1929/30).
18. *Gouy*, Ann. Chim. Phys. 18 27 (1879).
19. *Michelson*, Wiedemanns Ann. 37 1 (1889).
20. *Mache*, Physik der Verbrennungserscheinungen, Leipzig (1918).
21. *Jost*, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Leipzig (1939).
22. *Ricardo*, Schnelllaufende Verbrennungsmaschinen, Berlin (1926).
23. *T. Midgley*, S. A. E. J. 7 489 (1920).
24. *G. Calingaert*, The Science of Petroleum 4 3024 ff.
25. *H. Davy*, Phil. Trans. 1 36 (1808).
26. *A. B. Berthollet*, N. Bl. Sci. Soc. philomatiques 1 150 (1807).
27. *L. J. Thénard*, Ann. Chim. 85 61 (1813).
28. *C. H. Kunsman*, Science 65 527 (1927).
29. *J. F. T. Berliner u. G. W. Burke*, Trans. Am. Inst. chem. Eng. 25 42 (1931).
30. *M. H. Merris*, Chem. Markets 29 148—52 (1931).
31. *F. Muhlert*, Chaleur et Industries 13 545—46 (1932).
32. *Téclu*, J. prakt. chem. 44 246 (1891).
33. *A. Smitherls und H. Ingle*, Trans. chem. Soc. 61 216 (1892).
34. *Passauer*, Gas und Wasserfach 73 395 (1930).
35. *Ubbelohde und Hoffsäss*, Gas und Wasserfach 56 1225, 1253 (1913).
36. *F. Haber und Van Ordt*, Z. f. anorg. Chem. 43 111, 44, 341, 47 42 (1905).
37. *Nernst und Jost*, Z. f. anorg. Chem. 57 418 (1908).
38. *F. Haber und Le Rossignol*, B. 40 2144 (1907).

## Lebenslauf

Ich wurde am 26. September 1916 in Herisau geboren als Sohn von Emil Tanner, Stickereifabrikant.

In Herisau besuchte ich die Primar- und Sekundarschule und trat anschließend in die Oberrealschule in Trogen ein.

Im Jahre 1935 erwarb ich das Maturitätszeugnis und begann im gleichen Jahre mit meinen Studien an der vierten Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

Im Frühjahr 1941 erhielt ich das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Gleich danach begann ich meine Doktorarbeit im Technisch-Chemischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer, bei dem ich im Wintersemester 1942/1943 als Laboratoriumsassistent tätig war.