

A N G E W A N D T E C H E M I E

Ausgabe B • 19. Jahrgang • Nr. 8 • Seite 207 - 238 • August 1947

TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHER TEIL

CHEMISCHE TECHNIK · VERFAHRENSTECHNIK · APPARATEBAU

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemische Technik“

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Zur Reaktionskinetik des Voltolprozesses

Von Dr.-Ing. H. UMSTÄTTER, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Unter Voltolprozeß versteht man ein im technischen Maßstab ausgeführtes Verfahren zur Polymerisation von Schmierölkohlenwasserstoffen und Fetten unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen im Vakuum. Die Erscheinung als solche wurde schon von Berthelot beobachtet. Sie wurde technisch erstmalig von de Hemptinne in den grundlegenden Electron-Patenten ausgewertet¹). Der physikalische Vorgang wurde von W. Nernst als Stoßionisation gedeutet. Danach wird durch Elektronenstoß Wasserstoff abgespalten, wodurch die entstehenden Olradikale sich zu größeren Molekülen verbinden (Kondensation). So plausibel diese Erklärung auch sein mag und im wesentlichen den Kern der Sache auch trifft, so bleibt doch noch eine Reihe technisch wichtiger Einzelfragen offen, die im folgenden behandelt wird.

Die Problematik des Voltolprozesses

Der Voltolprozeß beruht im wesentlichen auf Kondensationsreaktionen, die schwach endotherm sind. Es spielen sich jedoch, namentlich bei ungesättigten Verbindungen, vorwiegend Polymerisationsreaktionen ab, die in ihrem Gesamtverlauf exotherm sind. Nach Rummel²) wird bei Paraffinöl 98% der elektrischen Energie als Wärme frei, und die Jodzahl nimmt von 2,54 auf 23,15 zu; bei Tallöl und Holzöl werden 113 bis 115,3% der elektrischen Energie frei, während die Jodzahl von 171,8 auf 156,2 abnimmt.

Exotherme Reaktionen ergeben die günstigsten Ausbeuten bei tiefer Temperatur. Da beim Voltolprozeß Wasserstoff frei wird, müßte das Verfahren durch Druckverminderung begünstigt werden; es wird in der Tat bei etwa 80°C und 0,1 at abs. durchgeführt. Es zeigte sich, daß beim Voltolprozeß unter ganz bestimmten Bedingungen des Druckes, der Temperatur und der elektrischen Spannung Schaumbildung einsetzt. Hierbei verläuft der Prozeß unter guter Energieausbeute³).

Zwischen der zugeführten elektrischen Energie und der Polymerisation besteht Proportionalität in engen Grenzen. Die je Amperestunde und Liter erzielte Viskositätsverhöhung (im logarithmischen Maßstab) ist konstant:

$$d \lg \eta / dW = \text{konst.}$$

ebenso wie die Viskositätsänderung nach dem Molekulargewicht M :

$$d \lg \eta / dM = \text{konst.}$$

Darin bedeuten η die Viskosität und W die Amperestunden. Die erforderlichen Stromstärken sind aber um ganze Größenordnungen geringer als bei der Elektrolyse, so daß die Faradayschen Gesetze beim Voltolprozeß nicht gelten. Dagegen macht sich der Einfluß der Frequenz wie folgt bemerkbar³):

- Bei 50 bis 10000 Hz ist $d \lg \eta / dW = 0,2$
„ 320000 Hz „ „ $d \lg \eta / dW = 0,04$
„ Tesla-Strömen „ „ $d \lg \eta / dW = 0,00$

Merkwürdig ist ferner, daß die Ausbeute bei einer Stromdichte von 0,003 bis 0,039 A/dm² konstant ist, während sie über 0,39 A/dm² merklich abfällt.

Wird der Voltolprozeß in der Dampfphase durchgeführt, indem man den Dampf unter Vakuum durch eine Siemens-Röhre leitet, dann steigt die Energieausbeute auf das 30fache an.

¹) A. de Hemptinne, D.R.P. 234543 [1909], 236294 [1909], 251591 [1911]; Siemens & Halske D.R.P. 463643 [1924], 466813 [1923]; I.G. Farbenindustrie A.G. D.R.P. 516316 [1927].

²) Th. Rummel, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konz. Werkstoff-Sonderh., 1940, S. 278.

³) Eichwald u. Vogel, diese Ztschr. A. 35, 505 [1922] u. 36, 611 [1923].

Angesichts dieser Tatsachen erheben sich folgende Fragen:

1. Wozu bedarf es beim Voltolprozeß überhaupt eines elektrischen Stromes?
2. Warum kann die freiwerdende Energie nicht ausgenutzt werden?
3. Unter welchen Bedingungen könnte man Kettenreaktionen ausslösen?
4. Ist eine sogenannte „Elektrokatalyse“ möglich?

Um diese Probleme zu studieren, ist es nötig, die Ursachen der Energieverluste zu untersuchen. Sofern sie auf dielektrischen Verschiebungsverlusten beruhen, können die Verhältnisse durch die Arbeiten von Güntherschulze, Horst Müller u. a. als weitgehend geklärt angesehen werden⁴).

Es hat sich ferner herausgestellt, daß die Zufuhr eines Fremdgases die Energieausbeute nicht verbessert. Dagegen zeigen die Blasen auch ohne Fremdgaszufuhr eine gewisse Beständigkeit. Diese führt daher, daß der im Inneren der Blase wirksame Innendruck dem von außen wirksamen Außendruck plus Oberflächendruck das Gleichgewicht hält.

Stabilitätsbedingungen bei dem Schaumverfahren

Die Gleichgewichtsbedingungen sind gegeben durch

$$P_a + P_o = P_i,$$

worin P_a Außendruck, P_o Oberflächendruck und P_i Innendruck bedeuten.

Der Druck der gekrümmten Oberfläche ist $2 \Omega / r$, worin Ω [Dyn/cm] die Oberflächenspannung und r [cm] den Krümmungsradius der Oberfläche bedeuten. Der Innendruck ist gegeben nach der Thomson-Gibbsschen Gleichung

$$P_i = P_\infty \cdot e^{-\frac{2 \Omega M}{r \rho RT}}$$

Hierin bedeuten:

- P_∞ den Sättigungsdruck in Dyn/cm²,
 M das Molekulargewicht,
 R die Gaskonstante in Erg/Grad, Mol,
 T die absolute Temperatur in °K,
 ρ die Dichte in g/cm³.

Liegt die ganze Blase im elektrischen Feld, so ist zu berücksichtigen, daß die Oberflächenspannung durch die elektrische Aufladung herabgesetzt wird nach Auerbach⁵), so daß der resultierende Oberflächendruck gegeben ist durch

$$\frac{2 \Omega}{r} = \frac{V^2}{8 \pi r^2}$$

⁴) Güntherschulze, Z. Elektrochem., 33, 360 [1927].

⁵) R. Auerbach, Kolloid-Z., 43, 127 [1927].

torin V die Spannung in elektrostatischen Einheiten (300 V = 1 elektrostatische Einheit) bedeutet. Daraus folgt dann die Gleichgewichtsbedingung:

$$P_a = P_\infty e^{-\left(\frac{2\Omega}{r} - \frac{V^2}{8\pi r^2}\right)} - \left(\frac{2\Omega}{r} - \frac{V^2}{8\pi r^2}\right)$$

Diese an sich etwas unübersichtliche Gleichung gewinnt sofort an Anschaulichkeit, wenn man einige plausible Werte einsetzt, diese ausrechnet und graphisch darstellt. Setzt man z. B. für $M = 500$, $\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$, $P_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr} = 6,67 \cdot 10^3 \text{ Dyn/cm}^2$ bei $20^\circ \text{C} = 293^\circ \text{K}$, $\Omega = 35 \text{ Dyn/cm}$, $R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ Erg/Grad Mol}$, so erhält man für verschiedene Blasenradien r und Spannungen V die Gleichgewichtskurven nach Bild 1. Tabelle 1 läßt erkennen, daß die Drücke, die erforderlich sind, um den geladenen Oberflächen das Gleichgewicht zu halten, sehr hohe Werte annehmen können. Bekanntlich hat sich die *Thomsonsche Gleichung* bis zu sehr kleinen Werten von r bewährt. Aus Bild 1 geht hervor, daß

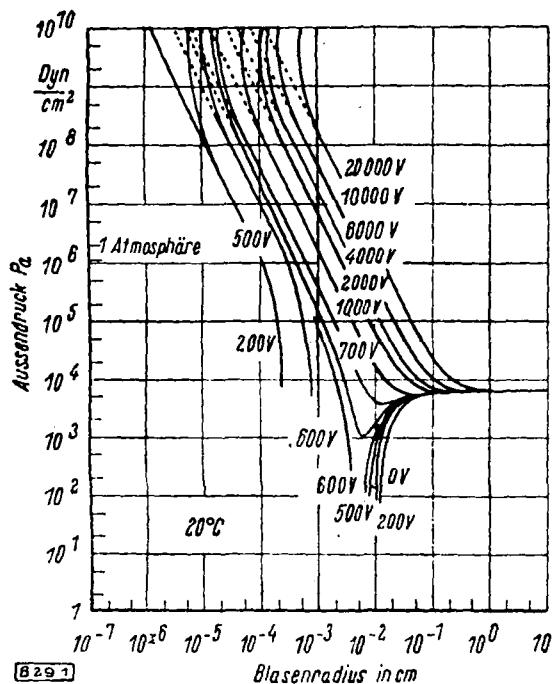


Bild 1

Außendruck als Funktion des Blasenradius bei verschiedenen Spannungen
Gestrichelte Kurven: Kurvenverlauf bei 100fach verkleinertem Molekulargewicht

es für jede Spannung eine ganz bestimmte Blasengröße r gibt, bei der der Außendruck ein Minimum ist. Bei einer Spannung unter 600 V haben diese Gleichgewichtsdrücke sogar negative Werte. Bei solchen Spannungen kann also die Blase nur unter Sog (negativem Druck) bestehen. Damit also Schaum besteht, sind ein bestimmter Druck und eine bestimmte Spannung erforderlich. Man erkennt ferner, daß das Druckminimum um so schärfer ausgeprägt ist, je niedriger die Spannung ist. Wenn man daher einheitliche Blasen haben will, sind möglichst niedrige Spannungen anzuwenden. Verwendet man hohe Spannungen, dann werden die Blasen nicht nur größer, sondern auch uneinheitlicher. Man kann

also durch Wahl einer möglichst niedrigen Spannung und eines geringen Außendruckes Blasen von größerer Gleichmäßigkeit erhalten als bei einem höheren Außendruck und höherer Spannung. Diese Feststellung ist wichtig für spätere Betrachtungen.

Man kann diese Kurven auch in der Weise umzeichnen, daß als Abszissenwerte Spannungen und als Indizes der Kurven die Blasenradien (Rauminhalte) eingetragen werden, Bild 2. Man erhält auf diese Weise Isochoren, die insofern interessant sind, als sie zeigen, daß man durch fortgesetzte Steigerung der Spannung schließlich bei jeder Blase einmal an eine Grenze kommt, bei der die Blase nur noch bei sehr hohem Außendruck beständig ist. Ist dieser Druck zu klein, dann platzt die Blase, und es entsteht kein Schaum. Diese Feststellung gibt uns eine Erklärung dafür, warum bei den sehr hoch gespannten *Testa*-Strömen kein Schaum entsteht. Es ist somit zwecklos, die Spannung beim Voltolprozeß stark zu erhöhen. Wenn sich kein Schaum bildet, fehlt die große Reaktionsoberfläche, und die Umsetzung verlangsamt sich. Trägt man den Außendruck als Funktion des Blasenradius für die

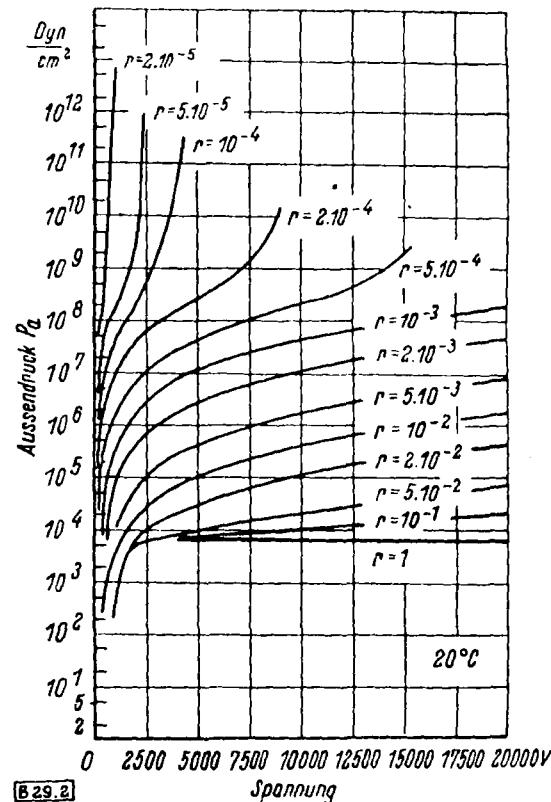


Bild 2

Außendruck als Funktion der Spannung bei verschiedenen Blasenradien

Spannung 700 V bei verschiedenen Temperaturen, z. B. für 20° , 100° und 200°C auf, so erkennt man unschwer, daß die Minima bei tiefen Temperaturen stärker ausgeprägt sind als bei hohen, Bild 3. Kalte Blasen sind daher einheitlicher als warme.

Schließlich kann man auch die Spannung konstant halten und das Gleichgewicht für verschiedene Temperaturen untersuchen.

Tabelle 1
Schaumgleichgewichtskurven zum Voltolprozeß

Blasenradius in cm	Außendruck P_a [Dyn/cm²] bei verschiedenen Spannungen							
	200 V	500 V	600 V	700 V	1000 V	2000 V	4000 V	6000 V
$1 \cdot 10^{-8}$	$+ 1 \cdot 03 \cdot 10^4$	$+ 4 \cdot 79 \cdot 10^{14}$	$+ 2 \cdot 87 \cdot 10^{19}$	$+ 4 \cdot 67 \cdot 10^{24}$	$+ 1 \cdot 73 \cdot 10^{17}$	$+ 1 \cdot 73 \cdot 10^{11}$	$+ 4 \cdot 00 \cdot 10^{31}$	$+ 2 \cdot 86 \cdot 10^{19}$
2	$+ 4 \cdot 08 \cdot 10^7$	$+ 3 \cdot 07 \cdot 10^9$	$+ 4 \cdot 49 \cdot 10^7$	$+ 1 \cdot 62 \cdot 10^8$	$+ 4 \cdot 81 \cdot 10^{12}$	$+ 6 \cdot 57 \cdot 10^9$	$+ 5 \cdot 87 \cdot 10^{10}$	$+ 6 \cdot 30 \cdot 10^5$
5	$+ 5 \cdot 68 \cdot 10^6$	$+ 4 \cdot 29 \cdot 10^7$	$+ 6 \cdot 25 \cdot 10^7$	$+ 8 \cdot 50 \cdot 10^7$	$+ 1 \cdot 75 \cdot 10^8$	$+ 1 \cdot 77 \cdot 10^8$	$+ 5 \cdot 87 \cdot 10^{10}$	$+ 4 \cdot 55 \cdot 10^8$
$1 \cdot 10^{-4}$	$+ 1 \cdot 07 \cdot 10^6$	$+ 1 \cdot 03 \cdot 10^7$	$+ 1 \cdot 52 \cdot 10^7$	$+ 2 \cdot 08 \cdot 10^7$	$+ 4 \cdot 35 \cdot 10^7$	$+ 1 \cdot 07 \cdot 10^7$	$+ 4 \cdot 40 \cdot 10^7$	$+ 1 \cdot 76 \cdot 10^8$
2	$+ 9 \cdot 97 \cdot 10^4$	$+ 2 \cdot 43 \cdot 10^6$	$+ 3 \cdot 63 \cdot 10^6$	$+ 5 \cdot 03 \cdot 10^6$	$+ 7 \cdot 31 \cdot 10^6$	$+ 1 \cdot 63 \cdot 10^6$	$+ 6 \cdot 95 \cdot 10^6$	$+ 2 \cdot 83 \cdot 10^7$
5	$+ 6 \cdot 25 \cdot 10^4$	$+ 3 \cdot 09 \cdot 10^4$	$+ 5 \cdot 03 \cdot 10^4$	$+ 7 \cdot 31 \cdot 10^4$	$+ 1 \cdot 63 \cdot 10^4$	$+ 1 \cdot 63 \cdot 10^4$	$+ 7 \cdot 08 \cdot 10^6$	$+ 6 \cdot 37 \cdot 10^7$
$1 \cdot 10^{-3}$	$- 4 \cdot 56 \cdot 10^4$	$+ 4 \cdot 72 \cdot 10^4$	$+ 6 \cdot 58 \cdot 10^4$	$+ 1 \cdot 52 \cdot 10^5$	$+ 3 \cdot 78 \cdot 10^5$	$+ 1 \cdot 71 \cdot 10^6$	$+ 7 \cdot 08 \cdot 10^6$	$+ 1 \cdot 59 \cdot 10^7$
2	$- 2 \cdot 39 \cdot 10^4$	$- 0 \cdot 63 \cdot 10^4$	$- 1 \cdot 14 \cdot 10^4$	$+ 2 \cdot 55 \cdot 10^4$	$+ 8 \cdot 21 \cdot 10^4$	$+ 4 \cdot 15 \cdot 10^5$	$+ 1 \cdot 74 \cdot 10^6$	$+ 3 \cdot 95 \cdot 10^8$
5	$- 0 \cdot 66 \cdot 10^4$	$- 2 \cdot 90 \cdot 10^3$	$- 1 \cdot 17 \cdot 10^3$	$+ 1 \cdot 31 \cdot 10^3$	$+ 1 \cdot 03 \cdot 10^4$	$+ 6 \cdot 35 \cdot 10^4$	$+ 2 \cdot 76 \cdot 10^5$	$+ 6 \cdot 30 \cdot 10^5$
$1 \cdot 10^{-2}$	$- 0 \cdot 16 \cdot 10^3$	$- 0 \cdot 78 \cdot 10^3$	$+ 1 \cdot 25 \cdot 10^3$	$+ 1 \cdot 82 \cdot 10^3$	$+ 4 \cdot 08 \cdot 10^3$	$+ 1 \cdot 74 \cdot 10^4$	$+ 7 \cdot 04 \cdot 10^4$	$+ 1 \cdot 59 \cdot 10^5$
2	$+ 3 \cdot 21 \cdot 10^3$	$+ 3 \cdot 45 \cdot 10^3$	$+ 3 \cdot 55 \cdot 10^3$	$+ 3 \cdot 69 \cdot 10^3$	$+ 4 \cdot 27 \cdot 10^3$	$+ 7 \cdot 59 \cdot 10^3$	$+ 2 \cdot 08 \cdot 10^4$	$+ 4 \cdot 30 \cdot 10^4$
5	$+ 5 \cdot 27 \cdot 10^3$	$+ 5 \cdot 31 \cdot 10^3$	$+ 5 \cdot 32 \cdot 10^3$	$+ 5 \cdot 34 \cdot 10^3$	$+ 5 \cdot 45 \cdot 10^3$	$+ 5 \cdot 98 \cdot 10^3$	$+ 7 \cdot 89 \cdot 10^3$	$+ 1 \cdot 16 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-1}$	$+ 6 \cdot 15 \cdot 10^3$	$+ 5 \cdot 98 \cdot 10^4$	$+ 6 \cdot 65 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 65 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 01 \cdot 10^4$	$+ 6 \cdot 15 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 68 \cdot 10^3$	$+ 7 \cdot 56 \cdot 10^3$
2	$+ 6 \cdot 36 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 63 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 66 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 62 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 33 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 36 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 50 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 71 \cdot 10^3$
5	$+ 6 \cdot 54 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 53 \cdot 10^4$	$+ 6 \cdot 66 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 44 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 53 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 54 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 56 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 58 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^0$	$+ 6 \cdot 62 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 60 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 66 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 66 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 60 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 60 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 61 \cdot 10^3$	$+ 6 \cdot 62 \cdot 10^3$

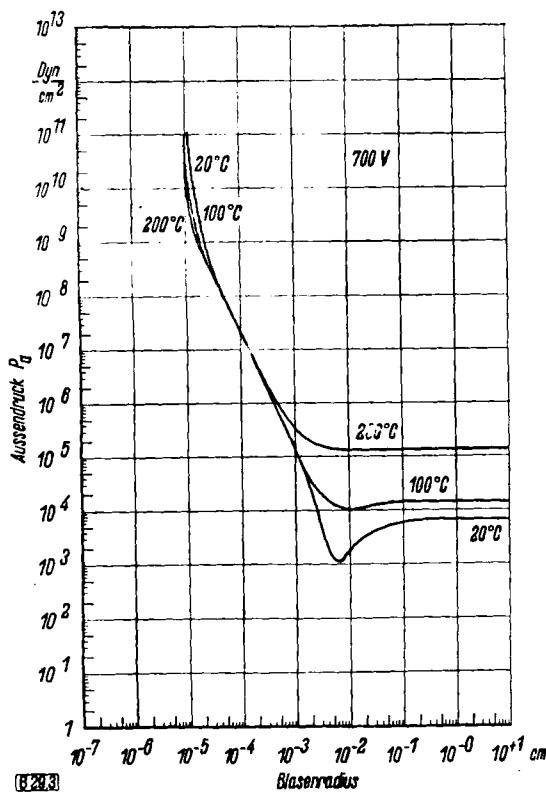


Bild 3

Außendruck als Funktion des Blasenradius bei verschiedenen Temperaturen

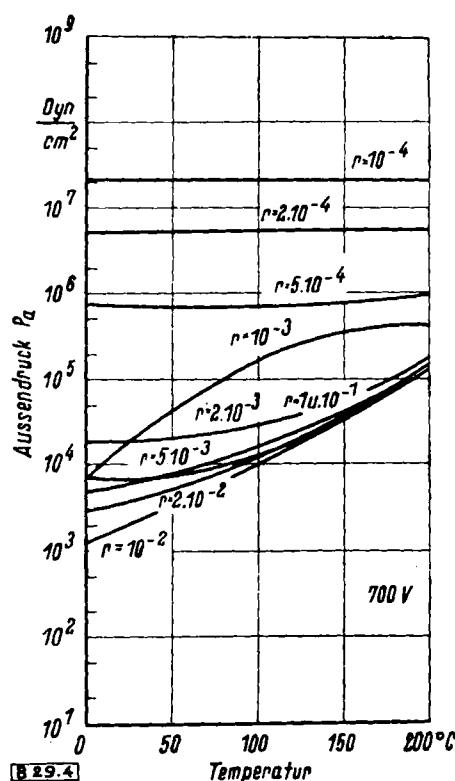


Bild 4

Außendruck als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Blasenradien

In Bild 4 sind als Abszissenwerte Temperaturen aufgetragen. Man erkennt, daß bei einer bestimmten Blasengröße die Kurven über einen ziemlich weiten Bereich einen temperaturunabhängigen Außendruck für das Gleichgewicht ergeben⁶⁾.

Die Kurven weisen Minima auf; das bedeutet, daß $d \ln P / dT = 0$ ist. Da die Größe $RT^2 \cdot d \ln P / dT$ den Sinn und die Dimension einer Enthalpie hat, so folgt, daß in diesem Zustand die Verdampfungsenthalpie null ist. Die Flüssigkeit verdampft also wie ein permanentes Gas oder ein Dampf jenseits der kritischen Temperatur. Bei dieser Blasengröße ist es mit sehr geringem Energieaufwand möglich, die Blase zu komprimieren oder zu expandieren. Es wird daher wie bei der kritischen Temperatur weder Wärme frei noch Wärme gebunden. Die Blase entzieht in diesem Zustand dem elektrischen Felde die geringste Energie. Eine Temperaturerhöhung würde durch Wärmeleitung viel Energie streuen. Es gibt also einen ganz bestimmten Temperaturbereich, der weit unter der kritischen Temperatur liegt, in dem sich die Öldämpfe wie permanente Gase in einem pulsierenden Kompressor verhalten.

Gelingt es, die Temperatur so zu wählen, daß dies bei einem Blasenradius auftritt, bei dem auch

$$d \ln P / dr = 0$$

ist, Bild 1, dann ist die Blase auch ohne merkliche Druckänderung innerhalb enger Grenzen räumlich veränderbar. Es ist also auch die mechanische Kompressionsarbeit (Druck über Volumen) praktisch gleich null. Erst bei größeren Raumänderungen wachsen die Drücke auch hier steil an. Es müßte also der Druck schon sehr stark schwanken, daß sich die Blase merklich verformt. Dadurch hat man technisch eine einfache Möglichkeit, die Blasen in ihrer Größe konstant zu halten, indem man einfach den Außendruck durch Druckregler konstant hält.

Der Einfluß des Molekulargewichtes äußert sich auf den Verlauf der Kurven insofern, als er nur den Exponenten der e -Funktion beeinflußt und daher erst bei sehr kleinen Radien zur Geltung kommt. Man müßte schon das Molekulargewicht um einige Zehnerpotenzen verändern, damit sich der Verlauf der Kurven im unteren Abschnitt verändert. In Bild 1 ist durch die gestrichelten Kurven angedeutet, wie die Kurven verlaufen würden, wenn man das Molekulargewicht auf das Hundertfache verkleinern würde. Dar-

⁶⁾ Selbstverständlich wurde auch der Tatsache Rechnung getragen, daß bei einer Erwärmung auch die Oberflächenspannung sinkt, und der Sättigungsdruck steigt.

aus erkennt man, daß im Verlauf der Reaktion, wobei sich das Molekulargewicht durch Polymerisation verändert, die Stabilitätsbedingungen praktisch nicht beeinflußt werden (wenigstens nicht wegen des vergrößerten Molekulargewichtes, wohl aber durch die veränderte Oberflächenspannung und den verringerten Dampfdruck, der aber leicht durch Temperaturerhöhung ausgeglichen werden kann).

Der Voltolprozeß ist somit ziemlich unabhängig vom Verlauf der Umsetzung. Damit steht nicht im Widerspruch, daß der zeitliche Viskositätsanstieg beschleunigt ist. Das liegt lediglich daran, daß die Viskosität nicht linear, sondern exponentiell mit dem Polymerisationsgrad ansteigt.

Man kann daher über die Versuchsbedingungen weitgehend unabhängig verfügen. Das Vakuum und die Spannung bedingen die stabile Blasengröße, die durch die Temperatur nur wenig, durch das Molekulargewicht praktisch überhaupt nicht beeinflußt wird.

Es bleibt dann nur noch die Frequenz des Wechselstroms zu berechnen.

Die Eigenfrequenz der Blasen

Die günstigste Wechselstromfrequenz ist bestimmt durch die Eigenfrequenz der Blasen; diese läßt sich wie folgt berechnen:

Die Pulsationen pflanzen sich fort mit der Geschwindigkeit

$$c = \lambda \nu;$$

darin bedeuten c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge und ν die Frequenz.

Ferner gilt

$$c^2 = 2 \Omega / r \varrho,$$

worin $2 \Omega / r$ den Blasendruck und ϱ die Dichte der Flüssigkeit bedeuten; dann folgt unter der Annahme, daß $\lambda = 2r$ ist, die Frequenz

$$\nu^2 = \Omega / 2r^3 \varrho.$$

Daraus erhält man für verschiedene Radien mit $\Omega = 36$ Dyn/cm² und $\varrho = 0,9$ g/cm³ die Werte nach Tabelle 2. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Tabelle 2 die Eigenfrequenz der unaufgeladenen Blase angibt, durch Aufladung wird die Oberflächenspannung und damit die Frequenz erniedrigt. Da das Minimum der Kurven für den Blasenradius nach Bild 1 je nach der aufgewendeten Spannung (700 bis 4000 V) zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-2}$ cm liegt, so ergibt sich die günstigste Frequenz nach Tabelle 2 zu 400 bis

12600 Hz; dies entspricht damit ungefähr dem Bereich, der sich auch experimentell als der günstigste erwiesen hat.

Damit ist zunächst alles festgelegt, was an mechanischen und elektrischen Daten erforderlich ist, um zu einer optimalen Energieausbeute zu gelangen. Es sind dies eine Spannung von 700 bis 4000 V, ein Druck von 0,001 bis 0,005 atm, und eine Frequenz von 500 bis 10000 Hz. Da die Temperatur kein scharfes Minimum zeigt, kann sie in weiteren Grenzen variiert werden. Praktisch wird man soweit gehen, als die Viskosität durch Erwärmung noch

merklich erniedrigt wird, um möglichst geringe innere Reibungsverluste und hinreichende Diffusion zu erreichen.

Die rein elektrotechnische Aufgabe besteht darin, eine Stabilisierungsschicht mit möglichst geringen dielektrischen Verlusten in diesem Frequenzbereich zu finden. Dann kann man durch Abstimmung der ganzen Apparatur auf die Erregerfrequenz eine große Blindleistung durchsetzen. Diese ist ein Maximum im Resonanzfalle. Dies wird erreicht, wenn die elektrischen Daten (Kapazität und Selbstinduktion) der Anlage so dimensioniert sind, daß ihre Eigenfrequenz mit der Erregerfrequenz übereinstimmt. Die geeigneten Daten können nach der Gleichung

$$\lambda = 2 \pi \sqrt{L \cdot C} = c/v$$

der Tabelle 3 entnommen werden; hierbei bedeuten λ die Wellenlänge, L die Selbstinduktion, C die Kapazität, c die Lichtgeschwindigkeit und v die Frequenz. Man wird dabei bestrebt sein, möglichst die ganze Kapazität des Schwingungskreises in das Entladungsgefäß selbst einzubauen. Um mit möglichst geringen Elektrodenflächen auszukommen, wird man die Dicke der Stabilisierungsschicht (Dielektrikum) so gering wie möglich halten. Seit es gelungen ist, Elokal-Schichten von 30μ Dicke und einer Durchschlagsfestigkeit von 950 V zu erzeugen²⁾, die zwischen 600 und 800 V noch betriebssicher arbeiten, steht dem Bau solcher Geräte keine prinzipielle Schwierigkeit mehr im Wege.

Tabelle 3
Frequenz in Hz für gegebene Werte der Selbstinduktion und Kapazität

Selbstinduktion L in cm	Kapazität in cm					
	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Frequenz in Hz						
$1 \cdot 10^{-6}$	4780	3390	2140	1505	1065	674
$2 \cdot 10^{-6}$	3380	2380	1505	1065	755	477
$5 \cdot 10^{-6}$	2140	1505	956	674	477	302
$1 \cdot 10^{-5}$	1505	1065	674	477	338	214
$2 \cdot 10^{-5}$	1065	755	477	338	238	151
$5 \cdot 10^{-5}$	674	477	302	214	151	96

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß man den niedrigen Druck nur erreicht, wenn auch der hydrostatische Druck des Öles nicht größer ist als $1/1000$ at (rd. 11 mm Ölsäule). Es gilt dann, eine solche Ölschicht mit möglichst viel Dampf zu füllen. Das wird erreicht, wenn die Blasendichte groß ist. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen der elektrostatischen Abstoßungskraft und der Anziehungskraft der gleichphasig schwingenden hydrodynamischen „Fernkräfte“²⁾. Die elektrostatische Abstoßung ist der Ladungsdichte, die hydrodynamische Anziehung der Amplitude proportional. Daraus folgt, daß die Blasen sich um so näher kommen können, je schwächer sie aufgeladen sind, und mit je höherer Amplitude sie schwingen. Es ist also günstiger, die niedrige Spannung und die Resonanzlage zu wählen als die höhere Spannung bei starker Verstimmung.

Versuchsanlage

Eine Versuchsanlage für Laboratoriumsversuche, mit der man etwa 100 cm^3 Öl behandeln kann, besteht im wesentlichen aus einem Vakuumdestillierapparat nach Haussmann, also einer Vakuumabdampföschale aus Porzellan mit flachem Boden und einem aufgeschliffenen Glasdeckel. Im Innern des Gefäßes ist die Innenelektrode in Form einer Aluminiumplatte von 10 cm Dmr. mit abgerundeten Kanten angebracht. Diese ist an einem Messingrohr befestigt, welches seitlich noch unter der Glaskugel eine Bohrung besitzt, durch die die Luft abgesaugt werden kann.

Das Absaugrohr außerhalb der Glaskugel ist über einen Vakuum-Gummischlauch an eine Vakuumpumpe angeschlossen.

Die Elektrode muß geerdet werden, damit die Entladungen nicht über das ionisierte Gas und die Erdung kurzgeschlossen werden. Die äußere Elektrode besteht aus feinstem Aluminiumpulver, welches in die Poren der unglasierten äußeren Porzellanfläche des Bodens eingerieben wird. Sie steht isoliert auf einer Eisenplatte auf drei Stützisolatoren aus Porzellan. Sie kann auch durch warme Luft oder ein kleines Flämmchen erwärmt werden. Man arbeitet meist bei einem Vakuum von 5 bis 10 Torr bei

²⁾ C. A. Bjerknes: Hydrodynamische Fernkräfte, Ostwalds Klassiker 195.

Temperaturen von 50 bis 100°C und 6000 V Spannung bei 500 Hz, die im vorliegenden Falle einem abgestimmten Transistor entnommen werden. Dieser wird aus einem rotierenden Umformer gespeist.

Auslösung schwach exothermer Kettenreaktionen

Über dieses Problem ist im Zusammenhang mit der Polymerisation von G. V. Schulz⁴⁾ gearbeitet worden. Die Schwierigkeit beruht in der Hauptsache darauf, daß die freiwerdende Energie in der Regel so gering ist, daß die Ketten leicht abreissen und es sehr leicht zum Stillstand der Reaktion kommt. Es muß also unter allen Umständen vermieden werden, daß von der freiwerdenden Energie nennenswerte Beträge durch Sekundärreaktionen oder physikalische Vorgänge verloren gehen. Man muß sich stets vor Augen halten, daß die freiwerdende Energie so klein ist, daß auch schon die thermischen und mechanischen Vorgänge als Verlustquelle eine Rolle spielen. In erster Linie werden es aber die endothermen chemischen Energieverbraucher sein, die wir ins Auge fassen müssen. Einer der wichtigsten endothermen Vorgänge ist die Ionisation des Fremdgases. Da das angeregte Fremdgas (Stickstoff oder Wasserstoff) bestenfalls in den Grundzustand zurückkehrt, sich aber nicht in eine an Energie ärmere Form umwandelt, so kann das Fremdgas im Gegensatz zum Kohlenwasserstoff nur Energie zerstreuen, kaum aber Energie spenden. Es kommt also darauf an, die Voltolisation nach Möglichkeit so zu leiten, daß diese Fremdgase nicht angeregt werden. Die folgende Betrachtung lehrt, daß dies wohl möglich erscheint.

Evakuiert man eine Gasentladungsrohre so weit, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer ist als die größten Abmessungen der Gefäße, dann können die Ladungsträger nicht mehr mit ihresgleichen, sondern nur noch mit den Elektroden oder Gefäßwänden zusammenstoßen. Es wird dann nur soviel Elektrizität transportiert, als sich Ladungsträger a priori im Gasraum befinden. Die Ladungsträger strömen dann ungehindert durch den Entladungsraum, ohne ihre Energie zu zerstreuen. Würde man das zu behandelnde Öl in ein solches Entladungsgefäß bringen, dann würden die Fremdgasmoleküle nur noch die Oberfläche, nicht aber die Fremdgasmoleküle treffen. Auf diese Weise wäre es dann möglich, die unerwünschte Sekundärreaktion zu unterdrücken und die erwünschte Anregung der Öl moleküle zu fördern. Es gilt also zunächst, Gefäßdimensionen zu finden, bei denen die mittlere freie Weglänge bei technisch erreichbarem Vakuum kleiner ist als die mittlere freie Weglänge des Fremdgases. Bei den technisch verwendeten Großapparaturen würde man auf relativ hohe Vakua kommen, die technisch nur sehr schwer zu beherrschen sind.

Es ist aber nicht erforderlich, daß das Entladungsgefäß mit den makroskopischen Abmessungen der Voltoliseure übereinstimmt. Es ist ohne weiteres denkbar, daß man bei dem Schaumverfahren die einzelne Blase als ein solches Entladungsgefäß betrachten darf, die kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Moleküle des Fremdgases. Da die Stoßionisation vorwiegend im Gasraum stattfindet, so wird man danach streben, die Blasen aber doch noch so groß zu wählen, daß darin die Öl moleküle auch noch miteinander kollidieren können. Es gibt also eine ganz bestimmte Blasengröße, in der praktisch keine leichten Gase mehr ionisierbar sind, sondern nur noch die schweren Öl moleküle.

Das setzt allerdings voraus, daß einerseits die Unterschiede zwischen den mittleren freien Weglängen der Fremdgase und der Öl moleküle groß sind, oder die Blasen von möglichst gleichartiger Größe sind. Unter welchen Bedingungen man solche Blasen einheitlicher Größe im Gleichgewicht erhalten kann, wurde an den Stabilitätsbedingungen gezeigt. Die mittlere freie Weglänge von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und verschiedenen Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Drücken kann man aus Bild 5 entnehmen. Daraus geht hervor, daß die Unterschiede namentlich bei den hochmolekularen Ölen beträchtlich sind, und es sehr wohl gelingen könnte, Blasen zu erhalten, deren Durchmesser dazwischen liegt. Es soll die Bedingung erfüllt sein:

$$\text{mittl. freie Weglänge Öl} < \text{Blasen-Dmr.} < \text{mittl. freie Weglänge Fremdgas.}$$

In einem solchen Gasraum werden dann vorwiegend Öl moleküle angeregt, während die Ionisation der Fremdgasmoleküle unterdrückt

⁴⁾ G. V. Schulz u. Blasche, Z. Elektrochem. 47, 749 [1941].

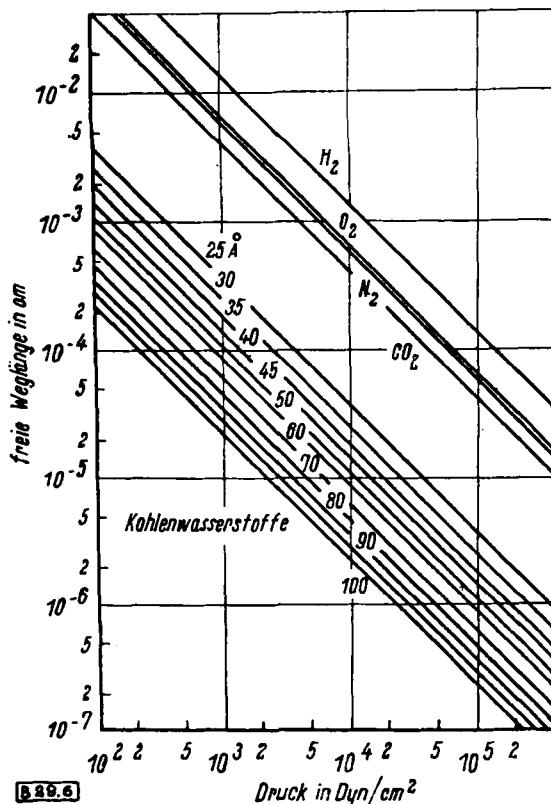


Bild 5

Mittlere freie Weglänge verschiedener Gase und Flüssigkeiten als Funktion des Druckes

wird. Die Möglichkeit, daß der Öl molek el auf diese Weise Energie entzogen und zur Anregung der Fremdgasmolek el verwendet wird, ist daher sehr gering. Die bei der Polymerisation freiwerdende Energie steht daher größtenteils zur Verfügung, so daß diese wieder zur Anregung neuer Öl molek eln anfällt usf. Wenn die mechanischen, thermischen und elektrischen Verluste dabei hinreichend gering sind, so ist es wohl denkbar, daß auch durch elektrische Anregung Reaktionen ausgelöst werden können, die an sich freiwillig verlaufen müßten (Elektrokatalyse).

Zusammenfassung

Der Voltolprozeß ist als Polymerisationsreaktion exotherm, so daß im Prinzip die Möglichkeit der Entstehung von Kettenreaktionen besteht, die zu hohen Energieausbeuten führen kann. Die optimale Energieausbeute wird erzielt, wenn es gelingt, die Anregungsenergie ausschließlich zur Aktivierung der Öl molek eln zu verwenden, und es sich vermeiden läßt, daß Entladungen durch das Fremdgas gehen. Das ist möglich, wenn es gelingt, Blasengrößen aufrecht zu erhalten, deren Durchmesser größer ist als die mittlere freie Weglänge der Öl molek eln, aber kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Fremdgasmolek eln.

Die Stabilitätsbedingungen solcher Blasen können aus der *Thomson-Gibbsschen* Gleichung und der Erniedrigung der Oberflächenspannung durch elektrische Aufladung nach *Auerbach* berechnet werden.

Es wird ferner gezeigt, warum es zur Ausbildung einer stabilen Schaumzone kommt.

Eingeg. 4. Juni 1947 [B 29]

Rohstoffe für Acetylen und Äthylen

Von Dr. K. FRANZ STEINBERGER, Farbwerke Höchst

Acetylen und Äthylen haben in den letzten Jahrzehnten als Rohstoffe für eine Anzahl wichtiger Produkte große Bedeutung gewonnen. Zu ihrer Herstellung dient heute noch vorzugsweise Carbid als Ausgangsstoff, beim Äthylen über die Hydrierung des Acetylen. Daneben werden große Mengen aus verschiedenen zwangsläufig anfallenden Gasen gewonnen. Äthylen gewinnt man durch Linde-Trennung aus Koksofengas, durch Crackung aus Äthan; am wichtigsten ist aber die Gewinnung von Acetylen und Äthylen im elektrischen Lichtbogen geworden, wobei Erdgase, Kokereigase und sog. Hy-Gase, diese teils aus dem IG-Hydrierungsverfahren, teils aus dem Fischer-Tropsch-Verfahren stammend, hierfür eingesetzt werden. Im folgenden werden diese Verfahren vorwiegend für die verfahrenstechnisch interessierten Leser kurz beschrieben.

Geschichtliche Entwicklung der Acetylenproduktion

Das aus Carbid gewonnene Acetylen diente zunächst Beleuchtungszwecken und wurde seit 1906 auch in die Schweißtechnik eingeführt, für die es eine Umwälzung bedeutete.

Der bekannte deutsche Forscher *Erdmann* wies 1898 auf Grund einer mit *Köhner* durchgeführten experimentellen Arbeit erstmals darauf hin, daß Acetaldehyd verhältnismäßig leicht im großen aus Acetylen herstellbar ist und daß dies zur Grundlage für die Fabrikation von Aethylalkohol werden kann. Aber erst ab 1910 erschienen Patente über die Verarbeitung von Acetylen zu Acetaldehyd, Essigsäure, Aethylacetat und anderen Derivaten. Nach Ausbruch des ersten Weltkrieges trat ein großer Bedarf an Aceton auf für die Herstellung von Pulver, in Deutschland auch für die in Leverkusen durchgeführte Herstellung von synthetischem Kautschuk über Pinakon und Dimethylbutadien. Daher wurden beschleunigt große Fabriken zur Herstellung von Acetaldehyd, Essigsäure und Aceton aus Acetylen in Höchst und Burghausen, kurz darauf auch in Knapack errichtet, fast gleichzeitig auch in Shawinigan Falls in Canada. Diese Betriebe nahmen nach dem Krieg zusätzlich die Fabrikation von Lackrohstoffen, Lösungsmitteln, Weichmachern, Kunstharzen, Kunststoffen und in Deutschland von Buna-Kautschuk auf.

Die Ausgangsstoffe für Carbid: Kalk, Kohle und billiger elektrischer Strom — für 1 kg Carbid 3,7 bis 4 kWh — waren auch in Deutschland ausreichend verfügbar.

Das wichtigste Unkostenelement bei der Carbidgewinnung ist der elektrische Strom. Nachdem das Problem der technischen Herstellung von Carbid gelöst war, entstand um 1900 eine Anzahl von Carbidfabriken in solchen Gegenden, wo billiger elektrischer Strom verfügbar war, vorzugsweise in Verbindung mit einer Wasserkraft. Um solche auszunutzen, wurden sogar verschiedentlich in Gebirgsgegenden verhältnismäßig ungünstige Transportmöglichkeiten für Koks und Kalk in Kauf genommen. Dies ist verständlich; denn nach dem Preisniveau um 1930 und bei im übrigen normalen Unkosten lagen bei einem Preis der kWh von 1 Pfennig die Stromkosten ungefähr in der Größenordnung von 40% des Gestehungspreises von Carbid. Stieg der Strompreis auf 2 Pfennig, so entfielen bereits 50% und bei 3 Pfennigen 60% des Gestehungspreises auf Stromkosten.

Carbidfabriken wurden in Amerika, Österreich, der Schweiz, Norwegen, später auch in Deutschland und anderen Ländern errichtet. Zunächst trat bald eine Überproduktion an Carbid ein, da der Verbrauch für Beleuchtungs- und Schweißzwecke noch nicht den Erwartungen entsprach. Als dann die erwähnte Verarbeitung von Acetylen für chemische Zwecke einsetzte, waren nicht allein die vorhandenen Kapazitäten für Carbid voll ausgenutzt, sondern sie konnten bald noch erheblich gesteigert werden. In Deutschland wurde rechtzeitig erkannt, daß hier eine Möglichkeit vorlag, aus einheimischen Rohstoffen devisenbringende Veredlungsprodukte von großem Wert für den Export herzustellen. Die Carbidanlagen wurden in Deutschland so weit ausgebaut,