

Richtlinien für Probenahme und Untersuchungsmethoden.

1.) Probenahme:

Zur Entnahme von Treibgasproben aus der laufenden Produktion, aus Sammelbehältern, Kesselwagen oder Abfüllstationen dienen

- a) die handelsüblichen Stahlflaschen für Treibgas mit einem Rauminhalt von 108 Ltr. und einem Füllgewicht von 43 - 46 kg.
- b) Stahlflaschen mit einem Rauminhalt von 5 Ltr. und einem Füllgewicht von 2 kg (Probedruck 45 atü.).

Wenn es sich nicht um die Entnahme von Treibgasmenigen für Fahrversuche handelt, werden die handlicheren 2 kg-Flaschen (Gewicht 10- 12 kg) zur Probenahme benutzt. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit und Betriebssicherheit empfiehlt es sich, die großen 43 kg-Stahlflaschen den Laboratoriumsräumen fernzuhalten und für die verschiedenen Untersuchungen des Treibgases im Laboratorium kleine aus V2A-Stahlrohr angefertigte Versuchsflaschen von 500-600 ccm Rauminhalt und 210-260 gr. Füllgewicht zu beschaffen. Diese Versuchsflaschen ^{x)}, die von der Firma Andreas Hofer, Hochdruck-Apparatebau, Mülheim/Ruhr, mit oder ohne Nadelventil (RM 36,- bzw. RM 18,-) geliefert werden, bieten den Vorteil, für die verschiedenen Untersuchungen jede gewünschte Menge Treibgas durch Differenzwägung der Versuchsflaschen (Gewicht leer 1000/1100 gr.) auf einer geeigneten Waage mit einer Genauigkeit von Zehntel-Grammen zu entnehmen. Die Füllung der weitgehend evakuierten Versuchsflasche geschieht in der Weise, daß die auf dem Kopf stehende 2 kg-Probeflasche mit der an einer Waage hängenden Versuchsflasche durch ein in der Mitte zu einer Spirale gebogenes Kupferrohr erst dann fest verbunden wird, wenn durch kurzes Öffnen des Ventiles der Probeflasche das Kupferrohr mit Gas gefüllt ist. Die Spirale taucht während der Füllung in ein Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure. In gleicher Weise wird die Versuchsflasche mit Treibgas aus den großen Stahlflaschen beschickt. Grundsätzlich wird, von Sonderfällen abgesehen, die Probe stets aus der flüssigen Phase entnommen. Soll Flüssiggas aus der Versuchsflasche in irgend eine Apparatur gasförmig überführt werden, so werden Ventil und oberer Flaschenhals der auf dem Kopf stehenden Versuchsflasche mit der Heißluft eines Föhns bestrichen.

- X) **Bezeichnung und Abmessung der Versuchsflasche:**
Druckbehälter aus Stahl ca. 620 ccm Inhalt, 30 atü Betriebsdruck,
20 °C Betriebstemperatur, lichte Weite 40 mm, Länge 500 mm, Be-
hälter mit 45 atü Gasdruck abgepresst.

2.) Untersuchungsmethoden:

a) Heizwert.

Der Heizwert von B.V.-Treibgas wird entweder mit dem Kalorimeter von Junkers (Literatur: Bunte, zum Gaskurses 1921 S. 126, Lunge -Berl. Band 3, S. 314, Muspratt, Erg.-Bd. I 2, S. 771) oder rechnerisch aus den bei der Siedeanalyse des Gases gefundenen Werten ermittelt. Die in der B.V. Apparatur durchgeführte Destillation von Treibgasen liefert durchaus zuverlässige Werte, so daß die Berechnung des Heizwertes aus der Analyse den Anforderungen genügt. Einheitlich ist der untere Heizwert für 1 kg Gas anzugeben.

b) Gesamtdichte.

Für die Bestimmung der Gesamtdichte, bezogen auf Luft = 1, hat sich die Methode der Wägung des Gases in einem mit einem Hahn gasdicht verschlossenen Glasballon von ca. 500 ccm Inhalt bewährt. Der Ballon wird mit einer Vakuumpumpe evakuiert und gewogen. Unter Zwischenschaltung von Chlorcalciumröhrchen wird nach mehrmaligem Spülen der U-Röhrchen und der Zuführungsleitung der Ballon aus der Versuchsflasche so lange langsam mit Gas gefüllt, bis es aus einem unter Quecksilber stehenden Röhrchen austritt. Der so gefüllte Ballon wird an die Waage gehängt und, nachdem zwecks Temperatur- und Druckausgleich der Hahn mehrmals kurz geöffnet wurde, bis zur Gewichtkonstanz gewogen. In gleicher Weise wird der Ballon mit Luft gefüllt und gewogen. Die Gesamtdichte wird als Quotient der durch Differenzwägung ermittelten Gewichte von Gas und Luft errechnet.

c) Flaschendruck.

Der Flaschendruck wird mit zwei auf einem Holzgestell montierten Manometern gemessen, deren Messbereiche 0 - 20 kg/cm² und 0-3 kg/cm² betragen. Mittels eines Hahnes kann das Manometer mit dem kleineren Messbereich je nach Bedarf zu oder abgeschaltet werden. Durch ein geeignetes Reduzierstück können sowohl die 45 kg- bzw. 2 kg-Flaschen als auch die Versuchsflasche bequem und dicht angeschlossen werden.

Die Abmessungen der Versuchsflasche gestatten ein Eintauchen derselben in ein regulierbares Kälte- oder Wärmebad, so daß die Drücke des Gases bei Temperaturen unter und über 0°C gemessen werden können.

d.) Destillation.

Die Siedelage des B.V.-Treibgases soll in der EV.-Apparatur, die eine abgeänderte und vereinfachte Form der Destillationskolonne nach Podbielniak darstellt, ermittelt werden. Einrichtung und Handhabung der B.V.-Apparatur sind der beigelegten Zeichnung zu entnehmen.

Das Flüssiggas wird in einer hohen Kolonne unter Zwischenschaltung eines mit flüssiger Luft dauernd gekühlten Dephlegmators genau wie eine Flüssigkeit destilliert, wobei Inerte und die Fraktion der C_1 - und C_2 -K.W. zwischen -150°C bis -50°C , die der C_3 -K.W. zwischen -50°C bis -20°C und die der C_4 -K.W. zwischen -20°C bis $+2,5^{\circ}\text{C}$ abgenommen werden. Die genaue Einhaltung der Siedegrenzen wird durch 2 Thermolemente überwacht, mittelst derer die Destillations- und die Dephlegmator-temperatur gemessen werden. Die Apparatur und die Arbeitsweise wurden etwas vereinfacht:

Die aus der Destillationskolonne oben austretende Leitung wurde durch eine solche aus Kapillarrohr von 5 mm \varnothing und 2mm lichter Weite ersetzt und unter Zwischenschaltung eines Quecksilbermanometers und eines Dreiwegehahnes direkt mit den beiden Vorlagen verbunden. Die Destillation wird nun in der Weise durchgeführt, daß die Apparatur nach Anschluß der Versuchsflasche an das Destillationskölbchen über das freie Ende des Dreiwegehahnes mit der Vakuumpumpe evakuiert wird. Ist die Apparatur dicht, so wird unmittelbar Treibgas aus der auf dem Kopf stehenden Versuchsflasche in das mit flüssiger Luft gekühlte Destillationskölbchen kondensiert. Innerhalb weniger Minuten ist das Destillationskölbchen mit 15 - 20 gr. Flüssiggas gefüllt. Die Zuleitung zum Destillationskölbchen wird nun abgesperrt, die Versuchsflasche abgenommen und zurückgewogen. Nach Entfernung des Dewarbechers mit flüssiger Luft wird das Destillationskölbchen mittels der in einem Dewarbecher befindlichen Heizspirale langsam angeheizt. Die Vorlage für die Destillationsgase der ersten Fraktion wird erst dann angeschlossen, wenn der in der Apparatur herrschende Unterdruck ausgeglichen ist. Am Schluß der Destillation wird das Destillationskölbchen in einem Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure gekühlt, um die in der Kolonne noch zurückgebliebenen über 0° siedenden Kohlenwasserstoffe zu kondensieren.

Nach erfolgter schneller Wägung des Rückstandes werden die von 0 - 20° siedenden Kohlenwasserstoffe durch Eintauchen des Destillationskühlbchens in Wasser von etwa 10° C unter kräftigem Schütteln verdampft, wobei die Temperatur des Wasserbades langsam auf 20° C gebracht wird. Bleibt bei der Temperatur von 20° C immer noch ein flüssiger Rückstand, so werden diese über 20° siedenden Anteile durch nochmalige Wägung des Kühlbchens ermittelt.

Die in den Vorlagen aufgefangenen Fraktionen, deren Volumen durch Wägung des verdrängten Sperrwassers bestimmt wird, werden im Orsat analysiert. Nach Umrechnung der Fraktionsvolumina auf 0° C und 760 mm werden die Inerten, Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe wie folgt berechnet:

$$1.) x \text{ Gew. } \% = \frac{V (0,760), a, L}{b}$$

b

Es bedeuten :

V = die auf 0° C und 760 mm reduzierten Fraktionsvolumina in Litern

a = die im Orsat ermittelten Vol.% Inerte, H₂ und K.W.

b = Einwaage Flüssiggas in gr.

L = Lit.rgewichte der entsprechenden Gasbestandteile bei 0° C/760 mm

x = die gefundenen Gew.% der Gasbestandteile.

$$2.) \text{ Rückstand } 0^\circ - 20^\circ \text{ C: } = r_1 \text{ gr.}$$

$$\text{ " über } 20^\circ \text{ C: } = r_2 \text{ gr.}$$

$$\text{Gew.}\% = \frac{r_1 (r_2)}{b} \cdot 100$$

b.

In erfahrungsgemäß die leichten Kohlenwasserstoffe einen großen Teil der schweren Kohlenwasserstoffe mitreißen, kann eine einwandfreie Bestimmung des Gehaltes an über 20° siedenden Kohlenwasserstoffen nur durch die fraktionierte Destillation des Treibgases in der B.V.-Apparatur durchgeführt werden.

e) Begleitstoffe

Der Gehalt an Kohlensäure wird im Orsat-Apparat durch Absorption in Kalilauge bestimmt

Prüfung auf Schwefelwasserstoff mit Bleipapier oder Fällungsmethode mit ammoniakalischer Zinkacetatlösung (Literatur Keller, Laboratoriumsbuch der Kokereiindustrie, S. 53.)

Prüfung auf Meraptane: Doktor-Test (Holde, 1933, S. 217/8).

Für die Bestimmung des Gesamtschwefels hat sich der Apparat nach Roelen und Feist bewährt, der auf der Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffstrom und der Oxydation der Verbrennungsgase zu Schwefelsäure in zwei mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd beschickten Waschflaschen beruht. Waschflasche 1 enthält 50 ccm 5 %ige KOH + 250 ccm destilliertes Wasser + 5 ccm 30 %iges H_2O_2 ; Waschflasche 2 25 ccm 5 %ige KOH + 150 ccm destilliertes Wasser + 3 ccm 30 %iges H_2O_2 . Die Schwefelsäure wird in bekannter Weise mit Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt und auf Schwefel umgerechnet.

f) Harze, Öl und elementarer Schwefel.

Die oben genannten Stoffe werden durch Wägung des Rückstandes, der bei der Verdunstung von 250 g Treibgas zurückbleibt, ermittelt.

Die Verdunstung wird wie folgt durchgeführt:

An die Versuchsflasche wird ein Röhrchen angeschlossen, das zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Diese Spitze ist so zu bemessen, daß 250 g Treibgas eine Austrittszeit von nicht unter 45 Minuten benötigen. Aus diesem Röhrchen wird das flüssige Treibgas in ein auf dem Wasserbad befindliches Stehkülbchen von 50 ccm geleitet. Das flüssige Gas verdampft. Öl, etwa vorhandenes Harz oder elementarer Schwefel bleiben zurück und werden durch Wägung ermittelt. Im einzelnen sei hierzu folgendes bemerkt:

Die Gaszuleitung besteht aus einem besonders gefertigten Glasrohr von etwa 300 - 350 mm Länge und 6 mm ϕ . Das eine Ende des Glasrohres ist auf eine Länge von 35 mm auf 12 mm erweitert, an seinem Querschnitt plangeschliffen und mittels einer Überwurfmutter mit der auf dem Kopf stehenden Versuchsflasche gasdicht verbunden. In der Erweiterung des Glasrohres befindet sich ein an einer kleinen Drahtspirale befestigter Wattebausch, der etwaige feste Verunreinigungen aus der Flasche zurückbehält und eine Verstopfung der feinen Stahldüse verhindert. In dem aus dem Külbchen entweichenden Gasstrom ist ein Wattefilter eingebaut, welches etwa mitgerissene Mengen Öl und elementaren Schwefel in Form von Nebeln und feinsten

Stäubchen zurückhält und diese quantitativ zu erfassen gestattet. Dieser Fall tritt ein, wenn bei nicht richtiger Dimensionierung der Düse die Verdampfung zu schnell erfolgt. Nach Entleerung der Versuchsflasche wird die Gassuleitung innerhalb des Kölbchens und das Wattefilter der Gasableitung mit reinem Kahlbaum-Benzol gespült, welches im Kölbchen langsam auf dem Wasserbad verdampft wird. Sodann wird das Kölbchen 30 Minuten im Trockenschrank bei 105° C getrocknet und nach dem Erkalten zurückgewogen. Der Abdampfrückstand kann bestehen

- 1.) bei Treibgasen aus der Fischersynthese aus Öl oder Öl + Harzen,
- 2.) bei Treibgasen aus der Stein- oder Braunkohlenhydrierung aus Öl + elementarem Schwefel,
- 3.) bei Ruhrgasol aus Öl + Harzen.

Zu 1) und 3). Die Behandlung des Abdampfrückstandes erfolgt bei Anwesenheit von Öl + Harzen nach folgender Methode:

Der ölige Rückstand wird mit etwa 30 ccm Normalbenzin versetzt. Diese Lösung wird mit einem Adsorptionsträger wie Fuller- oder Terranaerde geschüttelt, wobei sich die Erde durch adsorbierte Harze dunkel färbt. Nach dem Absitzen wird die durch das Öl gelblich gefärbte Normalbenzinslösung abdekantiert und mit frischer Erde behandelt. Die Erdmengen werden vereinigt, mit frischem Normalbenzin wiederholt geschüttelt und dekantiert, bis das Überstehende Benzin farblos bleibt, d.h. bis alles Öl aus der Erde ausgewaschen ist. Die gesammelten Erdmengen werden in einem Glasfildertiegel 11 G/4 mit einer Mischung von Benzol-Alkohol (50:50) gewaschen, wobei die adsorbierten Harze in Lösung gehen und die Erde entfärbt wird. Die mehr oder weniger je nach dem Harzgehalt braungelb gefärbte Lösung der Harze wird in einer gewogenen Schale aufgefangen und auf siedendem Wasserbad verdampft. Nach dem Trocknen des Rückstandes wird die Schale zurückgewogen.

Zu 2). Für die Bestimmung des elementaren Schwefels aus dem Abdampfückstand hat sich folgende Analysenvorschrift bewährt: Der in dem Stehkölbchen von 50 ccm befindliche und Öl und Schwefel enthaltende Abdampfückstand wird mit einer Spatelspitze voll MgO, Merck, chem.rein pro analysi überdeckt und mit 3 ccm reiner, rauchender Salpetersäure pro analysi (spez. Gewicht 1,50 - 1,53) versetzt. Das Kölbchen wird mit einer passenden Glasbirne ver-

geschlossen und zunächst 10 - 15 Minuten in der Kälte sich selbst überlassen. Erst dann wird das Kölbchen auf einem Sandbad zunächst mit kleiner, dann größer einzustellenden Flamme so lange erhitzt, bis dem Aufschlußgut keine nitrosen Gase mehr sichtbar entweichen. Das Kölbchen, zur vorübergehenden Erkaltung kurz abgesetzt, wird nach Zugabe von 1 - 2 ccm konz. HCl und nach Verschließen mit der Glasbirne auf dem Sandbad weitererhitzt. Treten keine nitrosen Gase mehr auf und läuft die kondensierende Salzsäure an den Wandungen sauber, ohne haften zu bleiben, ab, so wird die Glasbirne abgenommen und die HCl fast ganz verdampft. Der im Kölbchen verbliebene und in der Hitze dickflüssige Rückstand erstarrt beim Erkalten zu kristallinem Salz, welches mit dest. Wasser aufgelöst wird. Die Lösung wird aus dem Kölbchen quantitativ in ein Becherglas filtriert und zum Sieden erhitzt. Fällung des Schwefels erfolgt in üblicher Weise mit heisser BaCl₂-Lösung als BaSO₄.

Berechnung:

Einwaage Treibgas:	a gr
Auswaage Abdampfrückstand:	b mgr
Abdampfrückstand/100 gr Gas =	$\frac{100 \cdot b}{a}$ mgr.

elementarer Schwefel:

Auswaage:	c mgr BaSO ₄
elem.S :	= $\frac{c \cdot 13,73}{a}$ mgr/100 gr Gas.