

204

Treibgasanalyse.

Ein Vorschlag zur beschleunigten Durchführung von Betriebsuntersuchungen.

Von Dr.-Ing. Th. Hammerich, Benzol-Verband, Bochum.

Die analytische Untersuchung von Treibgas soll möglichst zuverlässig und erschöpfend darüber Aufschluß geben, ob es allen Anforderungen des Fahrzeugbetriebes entspricht. Man unterscheidet zweckmäßig zwischen physikalischen und chemischen Analysendaten.

Zu den physikalischen Eigenschaften gehören:

a) Unterer Kiloheizwert,
das Maß für die Ergiebigkeit des Kraftstoffes.

b) Gasdichte ($D_{\text{Luft}} = 1$).

Zur Vermeidung von Leistungs- und Verbrauchsschwankungen soll die Dichte möglichst konstant gehalten werden.

c) Flaschendruck.

Dieser muß hinreichen, um - auch bei relativ niedriger Außentemperatur - das Treibgas aus der Flasche bis zum Regler zu fördern und die Widerstände in Rohrleitungen, Vorwärmern, Absperr- und Reglerventilen zu überwinden. Nach oben wird der Flaschendruck durch die behördlichen Sicherheitsvorschriften begrenzt.

Die chemische Untersuchung erstreckt sich auf:

a) Reinheitsgrad.

Darunter ist die Prüfung auf Fremdstoffe zu verstehen wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane, freien Schwefel, Ammoniak, Wasser, Öl und Harze. Die erwähnten Verunreinigungen können in den Flaschen und auf dem Wege zum Verbrennungsraum korrosive Zerstörungen hervorrufen und/oder - wenn sie sich ablagern - zur Verminderung der Kraftstoffzufuhr (Düsenverengung!) Anlaß geben. Öl und

Harze können Reglerorgane bzw. Einlaßventile verkleben oder im Verbrennungsraum unerwünschte Rückstände bilden.

b) Zusammensetzung des Treibgases.

Die durch quantitative Zerlegung ermittelte Zusammensetzung von Treibgas ermöglicht, den Heizwert mit hinreichender Genauigkeit zu errechnen und gibt dem Fachmann auf Grund der vorliegenden praktischen Erfahrungen darüber Auskunft, ob das untersuchte Treibgas Startschwierigkeiten, Vereisungs- und Überfettungserscheinungen hervorrufen kann.

Die Prüfung auf Reinheit, die Bestimmung der Dichte und des (unerwünschten) Kohlensäuregehaltes nehmen nur geringe Zeit in Anspruch. Wesentlich schwieriger und langwieriger gestaltet sich die Trennung der Treibgasbestandteile, d.h. die quantitative Isolierung der C_3 , C_4 - und (falls anwesend) höheren Kohlenwasserstoffe. Für Betriebsuntersuchungen haben die Methoden der fraktionierten Destillation nach Podbielniak¹⁾ und der fraktionierten Desorption nach Peters und Lohmar²⁾ eine besondere Bedeutung erlangt. Es ist jedoch nicht zu leugnen, daß diese Verfahren hinsichtlich Zeitbedarf, Wartung und Kostenaufwand Nachteile besitzen, die besonders bei laufenden Betriebskontrollen fühlbar in Erscheinung treten.

Der vorliegende Bericht befürwortet ein wesentlich einfacheres Verfahren, das sich an die kürzlich³⁾ veröffentlichte Bestimmung der Flüssiggasanteile von Benzinen anschließt.

Arbeitsvorschrift:

Die Dephlegmierkolonne (Abbildung)⁴⁾ wird mit zwei ausgewogenen Makrofallen (1/10 cm³-Einteilung) verbunden, welche in einem Bad von

1) Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. 3, 177 (1931); 5, 119, 172 (1933)

2) Beihefte zu den Zeitschriften des VDCH; Nr. 25

3) Hammerich: Die Beurteilung von Leichtkraftstoffen hinsichtlich ihrer Neigung zur Dampfblasenbildung „Oel und Kohle“ 15, 569 (1939).
Beihefte zu den Zeitschriften des VDCH; Nr. 33

4) Das Gerät kann von den Physikalischen Werkstätten A.G., Zweigbüro Bochum bezogen werden.

Alkohol und Kohlensäure (ca. -70°C) - Thermoflaschen mit aufgeschlitztem Mantel - hängen. Der Dephlegmator wird durch Einwerfen von Kohlensäure¹⁾ auf -47°C temperiert. Der Dreiweghahn ist zunächst geschlossen.

Das zu untersuchende Treibgas wird in eine evakuierte ausgewogene kleine Probeflasche²⁾ mittels einer spiralförmigen Kupferrohrverbindung abgefüllt, wobei diese mit Spiritus und Kohlensäure auf etwa -70°C temperiert wird. Man läßt aus der Probeflasche das Treibgas - und zwar eine Probe von etwa 4 bis 6 g - durch ein mit Überwurfmutter angeschlossenes enges Kupferrohr (lichte Weite 2 - 3 mm) in den Rundkolben b einfließen, der durch flüssige Luft gekühlt wird; der Rundkolben wurde vorher mit Siedesteinchen beschickt. Die Einwaage ergibt sich aus der Abnahme des Bruttogewichtes der Probeflasche.

Der Kolben wird - bei geschlossenem Hahn - aus der flüssigen Luft herausgehoben und sofort an die Dephlegmierkolonne angeschlossen. Man schaltet dann den Dreiweghahn auf die eine der beiden Kältefallen um und läßt allmählich die Temperatur des Dephlegmators ansteigen. Nach einigen Minuten erhitzt man mittels Mikrobrenners und Asbestdrahtnetzes gelinde den Rundkolben, dessen Inhalt ständig bei Siedetemperatur gehalten wird. Ist bei einer Temperatur des Dephlegmators von -35°C ein Ansteigen des Kondensats (C_2 -Kohlenwasserstoffe) nicht mehr zu beobachten, schaltet man den Dreiweghahn auf die andere Kältefalle um und läßt die Temperatur des Dephlegmators stufenweise auf -8°C - hier geht eine isobutanreiche Fraktion über - auf -3°C - jetzt reichern sich, wenn anwesend, die Butylene an - und endlich auf $+5^{\circ}\text{C}$ ansteigen; so werden die C_4 -Kohlenwasserstoffe isoliert

¹⁾ Es empfiehlt sich, das Spiritusbad allmählich herunterzukühlen und dabei ständig von unten einen Luftstrom durchzuschicken; so wird ein sofortiger Temperaturengleich bewirkt und ein „Überkochen“ mit Sicherheit vermieden.

²⁾ Länge ca. 315 mm, Außendurchmesser ca. 24 mm, Fassungsvermögen ca. 100 cm³, Tara ca. 390 g.
Bezugsquelle: Ernst Haage. Mülheim-Ruhr.

Jetzt wird der Dreiweghahn wieder geschlossen und nach Abnehmen der beiden Kältefallen eine ausgewogene Mikrofalle ($1/100 \text{ cm}^3$ -Einteilung) angeschaltet. Nach Öffnen des Dreiweghahnes schickt man einen leichten, mit Schwefelsäure getrockneten Luftstrom (etwa zwei Blasen pro Sekunde) durch das seitliche Rohr des Rundkolbens. So werden innerhalb weniger Minuten die über $+5^\circ\text{C}$ siedenden restlichen Kohlenwasserstoffe in die vorgelegte Kältefalle abgeführt.

Die sämtlichen Wägungen werden mit hinreichender Genauigkeit auf einer Präzisionswaage (Wägefehler $\pm 10 \text{ mg}$) ausgeführt. Im Hinblick auf die Verdampfungsgeschwindigkeit der C_3 -Kohlenwasserstoffe dürfen diese beim Auswägen nur kurze Zeit Zimmertemperatur ausgesetzt werden. Das Ablesen der erhaltenen Volumina ermöglicht aber, die Gewichte bereits in größter Annäherung auf die Waageschale zu legen; man muß das Temperieren, Abwischen und Auswägen der Propanfallen zwei- bis dreimal wiederholen, um das richtige Gewicht zuverlässig sicherzustellen.

Auswertung:

Die Auswaage der über 5°C siedenden Kohlenwasserstoffe - meist nur 100 bis 200 mg - ist um einen Erfahrungswert von 70 mg zu vermindern und die Butanausbeute entsprechend zu erhöhen, da in dem Totraum der Kolonne bei $+5^\circ\text{C}$ wenig Butan zurückgehalten wird.

Das Gewicht der C_3 -, C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe wird, auf die Treibgaseinwaage bezogen, in Gewichtsprozent umgerechnet. Die Kohlen-säure, die in bekannter Weise gasanalytisch bestimmt wird, ist in die Bilanz mit einzusetzen. Der gegen 100 % noch fehlende Betrag entfällt auf C_1 -, C_2 -Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd; Stickstoff und Sauerstoff sind erfahrungsgemäß im Treibgas kaum anzutreffen.

Analysenergebnisse:

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des oben beschriebenen Arbeitsverfahrens wurde durch Untersuchung zahlreicher Modellmischungen belegt. Für diese wurden folgende Komponenten verwendet:

- 1) Leuna-Propan, Dichte (Luft = 1) 1,540, praktisch frei von C₄-Kohlenwasserstoffen;
- 2) Leuna-Isobutan, Dichte 2,019, in dem 6,8 Gew. % C₃-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen wurden;
- 3) Leuna-Normal-Butan, Dichte 2,034, praktisch propan- und pentanfrei
- 4) Isopentan, von Schering als „Pentan aus Petroleum“, bezeichnet, 90 % zwischen 28 und 30° (ASTM) übergehend, butanfrei.

Die Mischungskomponenten wurden, verschieden dosiert, in die oben erwähnten kleinen Probeflaschen abgefüllt.

In den nachfolgenden Zahlentafeln sind die Ergebnisse zusammengestellt; bei der angegebenen Zusammensetzung der Modellmischungen ist der Propangehalt des Isobutans bereits durch entsprechende Umrechnung berücksichtigt.

<u>Modell-Treibgas I</u>							
Propan	Isobutan			Normalbutan			
44,3 Gew. %	19,0 Gew. %			36,7 Gew. %			
Einwaage g	4,77	4,07	3,87	4,35	3,01	5,00	3,54
C ₃ -Kohlenwasserstoffe Gew.%	43,2	43,2	43,4	43,4	43,5	43,4	43,5
C ₄ " Gew.%	56,8	56,8	56,6	56,6	56,5	56,6	56,5
Dichte - C ₃	1,56	1,53	1,55	1,55	1,56	1,56	-
Dichte - C ₄	2,03	2,05	2,03	2,03	2,02	2,04	-

<u>Modell-Treibgas II</u>							
Propan	Isobutan			Normalbutan			
71,0 Gew. %	10,0 Gew. %			19,0 Gew. %			
Einwaage g	4,50	4,57	4,25	4,65	4,52	4,85	-
C ₃ -Kohlenwasserstoffe Gew.%	70,2	70,2	70,1	70,1	70,1	70,1	-
C ₄ " Gew.%	29,8	29,8	29,9	29,9	29,9 ^{*)}	29,9 ^{*)}	-
Dichte - C ₃	1,54	1,54	1,53	1,53	1,54	1,54	-
Dichte - C ₄	2,03	2,02	2,03	2,02	2,04	2,04	-

^{*)} In Gegenwart von Isopentan, das jedoch nicht quantitativ bestimmt wurde.

Modell-Treibgas III

	Propan 20,0 Gew. %	Isobutan 21,0 Gew. %	Normalbutan 59,0 Gew. %				
Einwaage g		5,00	4,83	4,25	4,32	3,77	4,05
C ₃ -Kohlenwasserstoffe Gew. %		19,4	19,3	20,0	19,9	20,2	20,2
C ₄ " Gew. %		80,6	80,7	80,0	80,1	79,8 ^{*)}	79,8 ^{*)}
Dichte - C ₃		1,55	1,53	1,54	1,54	1,54	1,54
Dichte - C ₄		2,03	2,04	2,04	2,02	2,03	2,03

^{*)} In Gegenwart von Isopentan, das jedoch nicht quantitativ bestimmt wurde.

Modell-Treibgas IV

	Propan 37,6 Gew. %	Isobutan 25,7 Gew. %	Normalbutan 31,3 Gew. %	Isopentan 5,4 Gew. %	
Einwaage g		5,34	5,26	5,24	4,96
C ₃ -Kohlenwasserstoffe Gew. %		38,9	38,8	38,5	38,7
C ₄ " Gew. %		55,7	55,7	56,0	55,9
C ₅ " Gew. %		5,4	5,5	5,5	5,4

Modell-Treibgas V

	Propan 43,2 Gew. %	Isobutan 27,9 Gew. %	Normalbutan 26,1 Gew. %	Isopentan 2,8 Gew. %	
Einwaage g		5,04	5,88	4,90	4,88
C ₃ -Kohlenwasserstoffe Gew. %		44,0	44,0	44,3	44,2
C ₄ " Gew. %		53,2	53,3	53,3	53,3
C ₅ " Gew. %		2,8	2,7	2,4	2,5

Bei Auswertung der Analysendaten ergibt sich überzeugend, daß die zahlreichen Bestimmungen bei den einzelnen Treibgasen nur geringfügig streuen, also hervorragend reproduzierbar sind. Die Abweichungen gegenüber der Einwaage liegen im allgemeinen nicht über (absolut) 1 Gew. %, einer Fehlergrenze, die für den Gehalt an C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen den praktischen Bedürfnissen völlig entspricht. Berücksichtigt man den technischen Reinheitsgrad der verwendeten

Case und die Schwierigkeiten einer genauen Dosierung bei der Einwaage, so gelangt man zu einer noch günstigeren Beurteilung der erzielten Ergebnisse.

Die nachfolgenden Zahlentafeln beziehen sich auf die Analyse von Treibgasen des Handels, die teils bei der Kohlehydrierung, teils bei der Fischersynthese angefallen sind.

Treibgas Nr. VI (Hydrierung)

Einwaage g		4,80	4,82	4,70	5,10
C ₃ -Kohlenwasserstoffe	Gew. %	36,0	35,9	36,0	35,7
C ₄ -	" Gew. %	63,7	63,9	64,0	63,9
CO ₂	Gew. %	0	0	0	0
Restgas	Gew. %	0,3	0,2	0	0,4
Dichte - C ₃		1,54	1,53	1,53	1,54
Olefine C ₃	Vol. %	1,2	0,8	2,8	3,0
Dichte - C ₄		2,03	2,03	-	-
Olefine C ₄	Vol. %	4,7	3,9	-	-

Treibgas Nr. VII (Hydrierung)

Einwaage g		4,66	5,28	4,29
C ₃ -Kohlenwasserstoffe	Gew. %	36,7	37,5	36,6
C ₄ -	" Gew. %	61,2	60,8	61,4
C ₅ -	" Gew. %	1,7	1,3	1,8
CO ₂	Gew. %	0	0	0
Restgas	Gew. %	0,4	0,4	0,2
Dichte - C ₃		1,53	-	-
Dichte - C ₄		2,03	-	-

Treibgas Nr. VIII (Fischersynthese)

Einwaage g		5,12	4,32	4,61	4,67
C ₃ -Kohlenwasserstoffe	Gew. %	49,8	49,5	49,9	49,7
C ₄ -	" Gew. %	50,2	50,5	50,1	50,3
CO ₂	Gew. %	0	0	0	0
Restgas	Gew. %	0	0	0	0
Dichte - C ₃		1,55	1,55	1,55	1,54
Olefine C ₃	Vol. %	3,2	-	-	1,7
Dichte - C ₄		2,03	2,03	2,02	2,03
Olefine C ₄	Vol. %	20,5	21,3	17,9	24,0

Treibgas Nr. IX (Fischersynthese)

Einwaage g		5,25	5,67	5,09
C ₃ -Kohlenwasserstoffe Gew. %		32,4	32,2	32,4
C ₄ - " Gew. %		62,8	62,7	62,8
C ₅ - " Gew. %		1,7	1,2	1,2
CO ₂ Gew. %		1,3	1,3	1,3
Restgas Gew. %		1,8	2,6	2,3
Dichte - C ₃		1,52	1,47	1,47
Olefine C ₃ Vol. %		39,0	39,2	38,5
Dichte - C ₄		2,01	-	2,02
Olefine C ₄ Vol. %		51,5	-	50,3

Treibgas Nr. X (Fischersynthese)

Einwaage g		5,36	5,90	4,27	5,55
C ₃ -Kohlenwasserstoffe Gew. %		34,1	34,1	34,0	33,5
C ₄ - " Gew. %		63,1	63,2	63,5	63,4
C ₅ - " Gew. %		0,4	0,4	0,5	0,4
CO ₂ Gew. %		1,0	1,0	1,0	1,0
Restgas Gew. %		1,4	1,3	1,0	1,7
Dichte - C ₃		-	-	1,535	-
Olefine C ₃ Vol. %		-	-	42,5	-
Dichte - C ₄		-	-	1,998	-
Olefine C ₄ Vol. %		-	-	47,1	-

Treibgas Nr. XI (Fischersynthese)

Einwaage g		5,07	5,14	6,04	4,81
C ₃ -Kohlenwasserstoffe Gew. %		38,7	38,9	38,9	39,1
C ₄ - " Gew. %		54,8	54,9	54,6	54,9
C ₅ - " Gew. %		2,8	2,8	2,8	2,7
CO ₂ Gew. %		1,0	1,0	1,0	1,0
Restgas Gew. %		2,7	2,4	2,7	2,3
Dichte-C ₃		1,47	1,47	1,47	1,49
Olefine C ₃ Vol. %		39,1	39,2	-	-
Dichte - C ₄		2,00	2,01	2,01	2,00
Olefine C ₄ Vol. %		50,3	50,2	-	-

Die Durchführung der oben beschriebenen Treibgasanalyse nimmt etwa drei Stunden in Anspruch. Es bereitet keine Schwierigkeiten, mehrere Dephlegmierkolonnen gleichzeitig zu beaufsichtigen, also drei bis vier Parallelanalysen auszuführen - ein besonderer Vorteil für Erzeuger und Vertrieb, um eine möglichst umfassende Überwachung bei sparsamstem personellen Einsatz zu sichern. Solche Voraussetzungen einer gesteigerten Leistung bei den zuständigen Prüfungsstellen können dazu beitragen, irgendwelche bei der Treibgasverwendung auftretende Schwierigkeiten auf ihre wirklichen Ursachen - d.h. ob motor- oder treibstoffabhängig - zurückzuführen und sind somit geeignet, dem Konstrukteur Anregungen zur Weiterentwicklung und Vervollkommnung der Treibgasapparaturen zu vermitteln, die dem Erzeuger wie dem Verbraucher zugute kommt.

Bochum, den 1. November 1939

plummit