

A64

Bericht Nr. 531

Wärmetechnische Untersuchungen an einer Hochdruckanlage zur katalytischen Polymerisation von olefinhaltigen Flüssiggasen

I. Beschreibung der Anlage und erste Versuchsergebnisse

9100



Bericht des Technischen Prüfstandes Oppau

Nr. 531

Wärmetechnische Untersuchungen an einer Hochdruckanlage zur

katalytischen Polymerisation von olefinhaltigen Flüssiggasen

I. Beschreibung der Anlage und erste Versuchsergebnisse

Übersicht: Es werden der Aufbau und die Einrichtungen einer Anlage beschrieben, in der das wärmetechnische Verhalten bei katalytischen Reaktionen unter Drücken bis zu 200 at und bei Temperaturen bis zu 250°C sehr genau beobachtet werden kann.

Für die Polymerisation olefinhaltiger Flüssiggase werden vorläufige Versuchsergebnisse angegeben. Aus einer genauen Wärmebilanz der Anlage ergab sich bei unserer technischen Polymerisation von n-Butylen eine Bildungswärme von 240 kcal/kg Polymerisat, bei Propylen von 375 kcal/kg. Berücksichtigt man dagegen noch den Polymerisationsgrad, so ergibt sich für beide Stoffe übereinstimmend eine Reaktionswärme von etwa 160 kcal pro Bindung. - Weiterhin wird das Temperaturfeld im Kontaktraum aufgezeichnet und die Möglichkeiten der Wärmeabfuhr an Hand von Wärmeübergangsmessungen behandelt. - Eine theoretische Betrachtung befasst sich mit dem Aggregatzustand der Produktmischung aus Flüssiggas und Benzin bei überkritischen Drücken. Der Zustand kann nur rein gasförmig oder rein flüssig sein. Eine Mischphase kann nicht auftreten, womit auch die Möglichkeit einer Benzinabscheidung entfällt.

Abgeschlossen am: 15. März 1943 Gr.

Bearbeiter: Dr. Ing. Gg. Kling

Die vorliegende Ausfertigung enthält

23 Textblätter

10 Bildblätter

2 Tafeln

Verteiler

Nr.	am	Empfänger	Nr.	am	Empfänger
1	24.3.43	Fa. ...	13	24.3.43	Dr. ...
2					
3					
4					
5					
6					
7	25.3.43	Fa. ...			
8					
9					
10					
11					
12					

Wärmetechnische Untersuchungen an einer Hochdruckanlage zur
katalytischen Polymerisation von olefinhaltigen Flüssigkeiten

1. Beschreibung der Anlage und erste Versuchsergebnisse

Inhaltsübersicht:

	Seite
1.) Einleitung	
2.) Zweck der Versuche	
3.) Beschreibung der Polymerisationsanlage	
4.) Versuche und Auswertungen	
a) Allgemeines über die Versuchsführung	10
b) Messungen und ihre Auswertung	11
5.) Ergebnisse	15
a) Bestimmung der Reaktionswärmen	15
b) Temperaturfeld im Kontaktraum	18
c) Flüssigkeitsabscheidung	21

Wärmetechnische Untersuchungen an einer Hochdruckanlage zur
katalytischen Polymerisation von olefinhaltigen Flüssiggasen

I. Beschreibung der Anlage und erste Versuchsergebnisse

Die Versuche waren von Herrn Dr.Schütze angeregt worden, dem auch die chemische Seite der Versuchsführung unterstand.

1.) Einleitung

Grosse Mengen an gasförmigen C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffen fallen laufend bei der Bensinsynthese nach Fischer-Tropsch, bei der Hochdruck-Hydrirung, bei der Krackung von Erdöldestillaten und in den Erdgasen an. Diese unter mässigem Druck als Flüssiggase bekannten Stoffe können bis zu 55% Olefine enthalten. Durch eine Polymerisation lassen sich diese Olefine (bezw. die vorher zu Olefinen dehydrierten Paraffine), d.h. also gasförmige, niedermolekulare Kohlenwasserstoffe leicht zu flüssigen höhermolekularen Kohlenwasserstoffen vereinen. Dabei kann die Verarbeitung der aus Olefinen und Paraffinen bestehenden Flüssiggase direkt erfolgen, ohne diese vorher voneinander trennen zu müssen, da die Paraffine den Prozess unberührt durchlaufen. Diesbezügliche Polymerisationsversuche werden seit einiger Zeit vom Ammoniaklaboratorium Oppau durchgeführt.

Das dabei benutzte Verfahren arbeitet bei Temperaturen von 150 bis 250°C und Drücken bis zu 200 at. Die Reaktion ist exotherm. Als Kontakt wird Phosphorsäurekontakt mit Holzkohle als Kontaktträger benutzt.

2.) Zweck der Versuche

Bei den Versuchen, die Herr Dr.Schütze an verschiedenen laboratoriumsässigen und technischen Anlagen durchführte, stellte sich die Notwendigkeit heraus, einige wärmetechnische Fragen genauer zu untersuchen.

Inbesondere waren die bei der Reaktion auftretenden Wärmetönungen, die Vorgänge der Wärmeübertragung und die Kondensationerscheinungen hinter den Öfen eingehender zu untersuchen. Da ihr Einfluss auf die Planung und Bemessung der Apparaturen und der Kosten, vor allem bei Hochdruckanlagen von sehr grossem Einfluss ist, mussten diesbezügliche Versuche an einer für wärmetechnische Untersuchungen geeigneten speziellen Apparatur durchgeführt werden.

Die Reaktionswärme lässt sich zwar grundsätzlich aus den Heizwerten der Reaktionsteilnehmer vor und nach der Reaktion nach dem Heßschen Satz berechnen. Kalorimetrische Heizwertbestimmungen können jedoch zu bestenfalls 0,5 bis 1% genau durchgeführt werden. Die errechnete Bildungswärme als Differenz zweier Heizwerte (11 000 kcal/kg) bei einfacher Polymerisation würde demnach mit Fehlern behaftet sein, die ihrer Gröszenordnung (einige 100 kcal/kg) selbst entsprechen. In Anlehnung an frühere Arbeiten (Berichte Dr. Kling Nr. 364 und 384, Techn. Prüfstand Oppau) ~~siehe~~ daher die Bildungswärme aus der exakten Wärmebilanz einer Polymerisationsanlage ermittelt werden. Die Messung an solch einer Anlage hat zudem den Vorteil, direkt die Bildungswärme des beim technischen Vorgang anfallenden Polymerisates zu bestimmen, bei dem neben der einfachen gleichzeitig noch in verschiedenstem Umfang auch zwei- und mehrfache Polymerisation auftritt. Da die im Schrifttum (vor allem aus amerikanischen Quellen) bisher angegebenen Werte zwischen 100 und 600 kcal/kg schwankten, andererseits die Zahl bzw. die Abmessungen der Hochdrucköfen (vor allem bei grösseren Kontaktraumdurchmessern!) weitgehendst von der Grösse der Bildungswärme bestimmt wird, ist gerade deren genaue Kenntnis von besonderem Wert.

Von Interesse ist weiterhin die Verteilung der Temperatur im Kontaktraum und gegen die Rohrwand, um darin die Möglichkeiten einer günstigen Wärmeabfuhr zu überprüfen und das Temperaturfeld bei grossen Ofendurchmessern voraussehen zu können.

Schliesslich war auch noch die Frage zu klären, in welchem Aggregatzustande sich das Gemisch aus nicht reagierenden, umgesetzten und nicht umgesetzten Anteilen innerhalb des Ofens im Betriebszustand befindet. Vor allem ist die Kenntnis von technischem Wert, ob die Abscheidung flüssiger Polymerisatanteile bei 200 at und unter gegebenen Temperaturen möglich ist, da hierdurch der Einbau und die Grösse von Hochdruckabscheidegefässen bestimmt wird.

3.) Beschreibung der Polymerisationsanlage

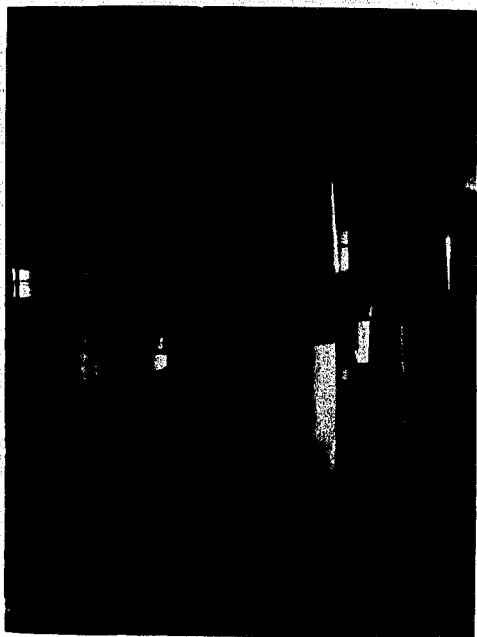
Für die vorgesehenen Versuche, insbesondere für die genaue Erfassung aller Wärmemengen, konnte keine der vorhandenen Technikumsanlagen benutzt werden, sodass eine neue Hochdruckanlage, den gestellten Anforderungen entsprechend, zu erstellen war. Dies war insofern zu verantworten, als bei der Planung darauf geachtet wurde, die Anlage später auch für andere ähnliche Aufgaben einsetzen zu können. Als Aufstellungsort wurde die rechte obere Halle in Op. 471 gewählt.

Die Anlage sollte für die Verarbeitung von maximal 15 l/h Flüssiggas mit ~ 30 bis 40% Olefinen erstellt werden, womit bei etwa 90% Umsatz ein Polymerisatanteil bis zu 5 l/h zu erwarten war. Der Kontaktraum wurde zu 7 ltr Inhalt gewählt. Der Betriebsdruck sollte 200 at, die höchste Temperatur 250°C sein.

Die Beschreibung erfolge anhand des Schaltschemas des Blattes 1. Fotografische Aufnahmen von vorn sowie von hinten zeigen die Bilder auf folgenden Se.



Ansicht von vorn



Ansicht von hinten

Das Flüssiggas wird aus den Transportflaschen in die beiden Vorratsbehälter von je 100 ltr Fassungsvermögen eingefüllt, die mit einem geeichten Standglas versehen sind. Beide Behälter können einen Innendruck bis zu 12 at. aushalten. Durch die N_2 -Flasche a ist es möglich, den Druck in den Behältern stets um einige at. höher zu halten als dem jeweiligen Sättigungsdruck des Flüssiggases entspricht, wodurch Verdampfung beim Saughub der Pumpe oder durch Drosselung in den Pumpenleitungen sicher vermieden wird. Die Wichte der Flüssiggase kann mittels eines Aräometers in einem Hochdruckschauglas c unter Druck abgelesen werden. Zum Auspressen des Flüssiggases aus dem Schauglas dient die N_2 -Flasche b. Die Hochdruckpumpe ist eine alte

Bosch-Einspritzpumpe mit Nockenwellenantrieb von 17,5 mm Hub bei einem Kolbendurchmesser von 16,0 mm; ihre Drehzahl ist 240 U/min, die maximale Fördermenge beträgt etwa 16 l/h unter Druck.

Das auf 200 at komprimierte Flüssiggas wird in einem mit Triglykoldampf beheizten dreiteiligen Vorwärmer verdampft und aufgeheizt und dann über einen elektrisch geheizten und durch einen Trafo regulierbaren Überhitzer mit der gewünschten Eintrittstemperatur t_1 von oben in den Ofen geführt.

Das umgesetzte Gas kann einmal an der tiefsten Stelle des Ofens (rechts), das andere Mal über ein Steigrohr (links) unten abgeführt werden und in den Drosselventilen d auf den Druck der Umgebung entspannt werden. Nach Durchlaufen eines Kühlers sammelt sich das Polymerisat in den beiden Abscheidern an, während das Restgas über die Gasuhr zur Fackel geführt wird. Die Temperatur des Kühlers wird durch Regelung der Kühlwassertemperatur in einem Wasservorwärmer so geregelt, dass das anfallende Polymerisat gerade Raumtemperatur hat.

Die Kuhlluft für den Kontaktofen wird in einer Blende e gemessen, in einem mit Glykol beheizten Luftvorwärmer erwärmt und in dem elektrischen Luftvorheizer mittels eines Regeltrafos auf die gewünschte Kuhlmanteltemperatur gebracht.

Der Glykoldampf wird in einem Kessel von ca 60 ltr Inhalt erzeugt. Die Heizung erfolgt aus Sicherheitsgründen elektrisch; sie ist durch Zu- bzw. Abschalten der sieben Heizstäbe von je 3,0 Watt regulierbar. Die Siedetemperatur des Glykols ist etwa 280°C bei 1 atü. Das Kondensat läuft selbständig zurück; die Entlüftung erfolgt an den kleinen Sammelbehältern f. Triglykol muss nach etwa 20 bis 30 Betriebstagen neu ersetzt werden, da es sich stark zersetzt. Es wurde als Heizmittel anstelle von Hochdruckdampf verwendet, der in Op.471 nicht zur Verfügung steht.

Der Aufbau des eigentlichen Kontaktofens ist in Blatt 2-gezeichnet. Der Ofen besteht aus einem Hochdruckrohr von 65/102 mm $\varnothing$ und 2400 mm Länge, das oben und unten mit einem Deckel (Blindflansch) versehen

ist. Der Kontakt ruht zwischen zwei Sieben, die durch Porzellanrohre in Abstand von den Deckeln gehalten werden. Die Porzellanrohre sollen zugleich den Wärmeaustausch an den Rohrenden unterbinden.

Der obere Deckel hat drei Bohrungen längs eines Durchmessers, durch die drei Thermolemente geführt sind. Diese bestehen aus einer äusseren druckfesten Eisenhülle, in der innen ein isolierter Konstantandraht liegt; die Dichtung ist die übliche Konusdichtung. Das mittlere Element ist auf etwa 200 mm von oben in den Kontakt eingeführt, während die beiden äusseren Elemente (auf $1/2$ bzw. $3/4$ Radius aus der Mitte entfernt) von oben etwa 10 mm über dem Kontakt liegen sollen. Bei den Vorversuchen zeigte es sich jedoch, dass der neu eingefüllte Kontakt nach dem ersten Betrieb etwa 100 mm von oben in sich zusammenschrumpfte. Es wurde daher über der vorgesehenen Kontakthöhe von 1980 mm noch 120 mm Holzkohle aufgeschüttet, sodass nach kurzer Betriebszeit die Elemente etwa 20 mm tief in der Kohleschüttung lagen. Die Elemente waren daher frei von Strahlungsfehlern und zeigten auch keine Übertemperatur etwa durch Anliegen an einem stark umsetzenden Kontaktkorn.

Der untere Deckel hat ebenfalls drei Thermolementendurchführungen. Das mittlere Element ragt 1245 mm vom Kontaktende her in den Kontakt hinein. Die auf $1/2$ bzw. $3/4$ Radius liegenden Elemente sind 10 mm über das Sieb geführt, welches letzteres mit einer 20 mm hohen Kohleschicht bedeckt ist. Auch hier sind also die beiden Elemente, die möglichst genau die Ein- bzw. Austrittstemperatur im Ofen anzeigen sollen, ausserhalb des Kontaktes und frei von Strahlung eingebaut. Es sei hier erwähnt, dass die Thermolemente früher in den Rohrzu- bzw. Ableitungen des Ofens eingebaut waren. Dabei wurde festgestellt, dass die Ein- bzw. Austrittstemperaturen 20 bis 40°C je nach Durchsatz falsch zeigten, was natürlich sehr grosse Fehler in der Wärmebilanz ergaben. Von den beiden Ableitungen am unteren Deckel liegt die eine (rechts) an der tiefsten Stelle des inneren Ofenraumes, die andere (links) trägt dagegen noch ein 180 mm hohes Steigrohr, das zum Schutz gegen etwa herabfallende Tropfen mit einem Kegeldach versehen ist.

Das Hochdruckrohr ist in gleicher Länge, in der innen die Kontaktfüllung liegt, mit einem Niederdruckmantelrohr umgeben. Der Zwischenraum ist mit Glaskugeln ausgefüllt, um einerseits die Strahlung zu verkleinern, andererseits den konvektiven Wärmeübergang zu verbessern. Auf der Oberfläche des Hochdruckrohres sind fünf Thermoelemente angebracht, deren Befestigung am Hochdruckrohr von aussen her durch fünf Stützen durchs Mantelrohr hindurch erfolgte. Die Drähte sind in den Dichtungen zwischen Deckel und Flansch der Stützen hindurchgeführt. Die Luftzu- und -abführung an den Enden des Mantelrohres erfolgt radial in 4 Rohren, die durch eine Ringleitung miteinander verbunden sind. Zur Temperaturmessung ist in der Anschlussleitung ein Thermometer in einem T-Stück eingebaut, womit eine genaue Messung der Mitteltemperatur möglich ist.

Das Kühlmantelrohr ist mit einer Lage von Diatomitsteinen isoliert und weiterhin sämtliche Hohlräume und die Enden des Hochdruckrohres mit einer Stopfisolierung aus Schlackenwolle verpackt. Um das Ganze liegt ein in vier Teilstücken ausgeführter Hohlzylinder von 1,5 mm Blechstärke mit etwa 20 mm Zwischenraum, in den Dampf von 1 at aus dem Niederdrucknetz geleitet wird. Dieser Dampfmantel stellt demnach einen Raum stets gleicher Umgebungstemperatur dar. Bei den ersten Vorversuchen zeigte es sich nämlich, dass die Wärmeverluste an die Umgebung über die Hälfte der gesamten Wärmebilanz ausmachen können und dass dieser Anteil durch veränderte Raumtemperatur oder Luftzug stark schwankte. Der Dampfmantel vermeidet diese Nachteile und verringert zugleich das Temperaturgefälle nach aussen um etwa die Hälfte. Allein durch diese Anordnung war es möglich, eine genaue Messung der seitlichen Wärmeverluste durchzuführen.

Da die spezifische Wärme von Kohlenwasserstoffmischungen bei 200 at völlig unbekannt ist, sollte diese Grösse gleichzeitig während der Polymerisationsversuche bestimmt werden. Hierzu wird ein Teilstrom des Produktes aus dem linken Ablassventil am Ofenaustritt entnommen und zu einem Strömungskalorimeter geführt. Dieses gestattet in einfacher Weise die spezifische Wärme aus der durchströmenden Menge und der durch eine elektrische Heizung bewirkten Temperaturerhöhung zu bestimmen. Infolge verschiedener Schwierigkeiten meist praktischer Art konnten diese Kalorimetermessungen bei vorliegenden Vorversuchen allerdings noch nicht einwandfrei durchgeführt werden.

4.) Versuche und Auswertungen

a) Allgemeines über die Versuchsführung

Für einen Versuch wurde die Anlage gewöhnlich um 4⁰⁰ Uhr angestellt. Der Elektrokessel gab nach ca. 1 Stunde Dampf ab, der Ofen mit seiner Isolierung war ca. um 6^h auf der gewünschten Anspringtemperatur. Dann wurde die Flüssiggaspumpe eingeschaltet und die beginnende Reaktion durch Regulierung der Flüssiggaseintrittstemperatur und der Luftkühlung in den jeweils gewünschten Bereich gelenkt. Im Laufe des Vormittages stellte sich dann sowohl chemisch wie wärmetechnisch bis zum Mittag der Beharrungszustand ein, erkenntlich an gleichbleibendem Umsatz und gleichbleibenden Temperaturen aller Messtellen. Nach einem mehrstündigen gleichmässigen Verlauf der Ablesungen wurden nachmittags die für die Auswertung massgebenden Mengenmessungen, die thermoelektrischen Temperaturmessungen mittels Kompensator durchgeführt und die Gas- und Benzinalysen entnommen. In Blatt 3 ist der Temperaturverlauf einiger wichtiger Messtellen aufgetragen, wie dies auch während der Versuche selbst erfolgte. Der schleichende Gang der Temperaturen ist durch die grosse Wärmekapazität der Isolier- und Eisenmassen des Ofens bedingt und zeigt, dass ausserordentliche Sorgfalt auf höchste Temperaturkonstanz der einströmenden Luft und der Flüssiggase zu verwenden ist.

Für die Einstellung der Reaktionstemperaturen waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

- 1) Die Temperatur des eintretenden Flüssiggases muss natürlich über der Anspringtemperatur des Kontaktes liegen.
- 2) Sie soll auch über der kritischen Temperatur des Flüssiggases liegen, um keine Nachverdampfung im Ofen zu erhalten.
- 3) Sie soll hoch genug sein, um einen genügenden Umsatz und damit messbare Wärmemengen zu erhalten.
- 4) Sie soll so niedrig gehalten werden, dass die höchsten Kontakttemperaturen, auch bei stärkster Mantelkühlung, nicht über 240 bis 260° steigen, da sonst der Kontakt leidet bzw. das Polymerisat zu hoch polymerisiert.
- 5) Die Ofenaustrittstemperatur soll so hoch sein, dass alle Produktanteile gasförmig bleiben und keine Kondensationswärme die Auswertung erschwert.

- 6) Sofern die spezifische Wärme c_p der Ofengase gemessen werden kann, können Ein- und Austrittstemperaturen verschieden sein, letztere wegen 5) möglichst hoch.
- 7) Sofern c_p nicht genau messbar ist, sollen Ein- und Austrittstemperatur möglichst gleich sein, um die ungenau berechenbare molare Wärmeabfuhr der Ofengase klein zu halten.
- 8) Die Kühltluftführung erfolgt bei 6) zweckmässig von oben nach unten und mit etwa gleicher Eintrittstemperatur wie das Flüssiggas, bei 7) dagegen ist die Einstellung nur möglich bei der Luftführung von unten nach oben.

Wenngleich die Erfüllung dieser Punkte stets erstrebt wurde, ist doch ihre Durchführung meist durch Betriebsstörungen, begrenzten Flüssiggasvorrat und die langsame Einspielung der Beharrung oft nicht möglich gewesen.

b) Messungen und ihre Auswertung

Die Auswertung der Versuche soll anhand der in Tafel 1 angegebenen Zusammenstellung erklärt werden, wobei neben dem Rechnungsgang und den Zeichenerklärungen jeder Position auch Mitteilungen über Messgenauigkeiten, vernachlässigte, geschätzte oder korrigierte Grössen gegeben werden. Die Zeichen sind auch in Blatt 1 an den jeweiligen Messstellen angeschrieben.

Zu Pos. 3: Die Zeit bedeutet das Ende der letzten Temperaturablesung. Die Werte der Tabelle sind nach bereits zwei bis dreistündiger Beharrung aus den Versuchsaufschreibungen entnommen.

Zu 4: Der am Ofenausgang gemessene Druck ist für den ganzen Kontaktraum als gleich anzusehen, da der Druckabfall im Ofen sehr gering ist.

Zu 5: Es wurde die Zeit gestoppt, in der sich der Flüssiggasspiegel um zwei Teilstriche, d.h. 1 ltr, senkte. Infolge der ungenauen Teilung (2 Teilstriche = 19 mm) ist diese Messung wenig zuverlässig.

Zu 6: Das Arkometer hatte auf 30 mm Länge den Wichtebereich von 0,5 bis 0,7 kg/l, was mit Pos. 5 zu weiterer Ungenauigkeit führt. Auch war die Ablesung nicht sehr bequem, was zu Ablesefehlern führte.

Zu 7: Der Einsatz ergibt sich zu: $G_{f1} = V_{f1} \cdot \rho_{f1}$ (s. 5 und 6)

Zu 8: Die Abgasmenge V konnte sehr genau an einer neuen geeichten Elster Gasuhr ermittelt werden, es wurde die Litermenge für 6 Minuten gestoppt.

Zu 9:

$$\gamma_A = \frac{13,55 \cdot (b + p_A) \cdot M}{848 \cdot (273,16 + t_A)}$$

b = Barometerstand

[mm QS]

p_A = Druck vor Gasuhr

[mm QS]

t_A = Temperatur des Abgases

[°C]

Das Molekulargewicht M errechnet sich als $\sum r_i \cdot M_i$ der i-Komponenten der Stockanalyse (s. Tafel 2).

Zu 10:

$$G_A = V_A \cdot \gamma_A$$

Zu 11: Das nach dem Kühler abgeschiedene Rohpolymerisat wird in einem Messzylinder nach einer bestimmten Minutenzahl (6 bis 20 min je nach Anfall) genau gemessen.

Zu 12: Die Wichtemessung kann genau mit einem Aräometer erfolgen. Die Temperatur des Rohpolymerisates wird mittels der Kühlwassertemperatur auf Raumtemperatur gehalten, damit aus den entnommenen Proben, die in verschlossenen Gasflaschen aufbewahrt werden, kein Gas entweichen kann.

Zu 13:

$$G_p = V_p \cdot \gamma_p$$

Zu 14: siehe Pos. 8 bis 10

Zu 15: siehe Pos. 11 bis 13

Zu 16:

$$G = G_A + G_p + G_{kg} + G_{kp}$$

Zu 17: Undichtheiten an den Flüssiggasvorheizern und am oberen Ofendeckel ergeben den nicht messbaren

$$\text{Verlust} = \frac{G_{fl}}{G_{fl}} \cdot G \quad \text{in} \quad [\text{Gew.}\%]$$

Am unteren Ofendeckel konnten bei mehreren Prüfungen keine undichten Stellen festgestellt werden. Auch in den Abgasniederdruckleitungen kommen Verluste nicht mehr in Frage, sodass G sehr genau aus den vier Mengemessungen nach dem Ofen festliegt.

Zu 18 und 19: Das Rohpolymerisat wird stabilisiert und bei 13°C der gasförmige und der flüssige Anteil bestimmt. Aus dem Gewichtsverhältnis des stabilisierten Benzins der Probe zum Einsatz der Probe (100 g) errechnet sich:

$$G_{pst} = \left(\frac{\text{stabilisierter Anteil}}{\text{Einsatz}} \right) \cdot G_p$$

Zu 20, 21 und 22: Aus der Stockanalyse werden die Gewichtsprozent G_5 der C_5 -Paraffine und der höheren Paraffine sowie der C_5 -Olefine 5 und der höheren Olefine errechnet, womit sich ergibt z.B. für das Abgas:

$$G_{AC_5} = \frac{G_{C_5}}{100} \cdot G_A, \text{ entsprechend für } G_{kg C_5} \text{ und } G_{fl C_5}$$

Zu 23: Als Polymerisat wird die Summe aus stabilisiertem Polymerisat und aus den gasförmigen Anteilen mit 5 und mehr Kohlenstoffatomen bezeichnet, abzüglich des Anteiles, der schon im Flüssiggas enthalten war:

$$G_{C_5} = G_{Pst} + G_{K Pst} + G_{AC_5} + G_{kg C_5} + G_{fl C_5}$$

Zu 24: Die Luftmenge ist sehr genau aus den Druck- und Temperaturablesungen an der geeichten Messblende in bekannter Weise zu errechnen.

Zu 25 und 26: Die Thermometer für Luft ein- und austritt sind in $1/5^\circ C$ geteilt, sodass sehr genaue Ablesungen möglich sind. Die Messfehler durch Ableitung oder Strahlung dürften bei beiden Thermometern infolge des genau gleichartigen Einbaues dieselben sein, sodass die für Pos. 29 massgebende Differenz sehr genau ist.

Zu 27:

$$t_m = \frac{t_E + t_A}{2}$$

Zu 28: φ_L wird für t_m den "Justi"-Tabellen entnommen.

Zu 29:

$$Q_L = G_L \cdot \varphi_L \cdot (t_A - t_E)$$

Zu 30: Die Mantelluft nimmt die radial vom Hochdruckrohr abgegebene Reaktionswärme auf. Andererseits gibt sie selbst Wärme durch die äussere Isolierschicht an den Dampfmantel ab. Diese Wärmeabgabe ist abhängig vom Temperaturgefälle

$$\frac{t_E + t_A}{2} \quad t_{\text{Dampf}}$$

Es wurde daher stets nach einem Polymerisationsversuch am folgenden Tag nochmals der Ofen erwärmt (ohne Flüssiggas durchzupumpen!) und die Lufttemperaturen sowie der Dampfdruck so eingestellt, dass im Beharrungszustande dasselbe Temperaturgefälle erreicht wurde. In gleicher Weise, wie unter Pos. 24 bis 29 wurden damit die Mantelverluste Q_L ermittelt. Die Thermometer bleiben vom Polymerisationsversuch her noch eingebaut, sodass sich eventuelle Einbaufehler ausgleichen.

Zu 31 und 32: Die Ein- und Austrittstemperaturen werden sehr genau durch eine Kompensationsmessung der geeichten Thermoelemente ermittelt. Aus den Messstellen im halben und im $3/4$ Radius des Kontaktrohres sowie aus der bekannten Wandtemperatur läßt sich der Temperaturverlauf einzeichnen, wie es z.B. in Blatt 4 dargestellt ist. Durch Ausplanimetrieren der Fläche werden die mittleren Ein- und Austrittstemperaturen t_1 und t_2 ermittelt.

Zu 33, 34 und 35: Die direkten kalorimetrischen Messungen der spezifischen Wärme von Eintritts- bzw. Austrittsprodukt sind zwar bei einigen der vorliegenden Versuche durchgeführt worden, doch ist die Messgenauigkeit noch nicht genügend verfeinert gewesen, um zuverlässige Werte zu erhalten. Es wurde daher vorerst allgemein der Wert $\gamma_n = 0,8 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ eingesetzt, vorbehaltlich einer späteren Korrektur.

Zu 36:
$$Q_{KV} = G \cdot \gamma_n \cdot (t_2 - t_1)$$

Zu 37: Die Energiebilanz der Anlage setzt sich wie folgt zusammen: Bei einer exothermen Reaktion wird im allgemeinen die frei werdende Bildungswärme (Q) teils zu einer Aufheizung des Produktes (Q_{KV}) führen, teils aber auch an die Kühltluft seitlich abgegeben werden (Q_L). Zusätzlich der Wärmeverluste (Q_f) gilt damit:

$$Q = Q_{KV} + Q_L + Q_f$$

Dabei ist zu beachten, dass zu starke Kühlung fühlbare Wärme aus dem Produkt entnehmen kann (negatives Vorzeichen von Q_{KV}), zu hohe Mantellufttemperatur sogar das Produkt zusätzlich aufheizen wird. Die Produkterwärmung als Maß für die Reaktion zu betrachten, ist demnach völlig falsch. Die Verluste von Deckel und Boden bleiben bei der Anlage unberücksichtigt, einmal, da ihr Betrag unter 10 kcal/h liegt, andermal da sie zumeist aus der fühlbaren Wärme des Produktes vor oder nach den Temperaturmessstellen entstammen.

Zu 38: Die Polymerisationswärme wird definiert zu

$$P = \frac{Q}{G_{O_5}}$$

im Gegensatz zu der bisher allgemein üblichen Beziehung auf das Bohpolymerisat, wo der bei wechselnder Kühlwassertemperatur stark verschiedene Anteil gelöster Gase zu beträchtlichen Differenzen führte.

Zu 39, 40 und 41: Die Bestimmung der Olefine erfolgte durch die Bromanalyse. Der Umsatz errechnet sich dann aus der folgenden Formel:

$$U = \frac{10000 \cdot G_{r1} - G_A}{(100 - G_A) \cdot 0_{r1}}$$

Zu 42: Es wird die Zeitdauer in Stunden angegeben, während der der Kontakt (mit Unterbrechungen) gearbeitet hat.

5.) Ergebnisse

Die bisherigen Versuche, die in der Tafel 1 zusammengestellt sind, waren eigentlich als Vorversuche zur Erprobung der Anlage und zur Schulung des Personals gedacht. Wenn auch eine Wiederholung vorgesehen ist, so sollen doch die ersten Ergebnisse hier mitgeteilt werden, da sie bereits eine weitgehende Klärung der gestellten Aufgaben darstellen.

Untersucht wurden bisher die folgenden drei Gasarten, deren genaue Zusammensetzungen nach der Stockanalyse vom gasanalytischen Labor in Tafel 2 mitgeteilt sind:

- α) Gasol (mit etwa 33% Butylen und 5% Propylen)
- β) n-Butylen-Butan (mit etwa 30% Butylen)
- γ) Propylen-Propan (mit etwa 25% Propylen)

a) Bestimmung der Reaktionswärmen

Über Gasol liegen die beiden Messungen vom 4. und 11.8.1942 vor, von denen jeweils zwei Ablesungen im Beharrungszustande ausgewertet sind. Der Durchsatz betrug etwa 8,5 kg/h Flüssiggas, woraus etwa 3,4 kg/h reines Polymerisat gebildet wurden. Die Temperaturhaltung war bei beiden Versuchen fast die gleiche mit etwa 200°C Eintrittstemperatur in den Ofen, ~ 270°C höchste Kontakttemperaturen und ~ 195°C Austrittstemperatur aus dem Ofen. Die gesamte Reaktionswärme, zusätzlich eines Teiles der im Gas enthaltenen Wärme werden an die Mantelluft abgegeben, die hier im Gleichstrom geführt wurde. Die Wärmebilanz ergibt Werte für die Polymerisationswärme des Gasol von P = 200 bis 228 kcal/kg. Der Mittelwert beträgt für

Gasol: P = 214 kcal/kg.

Die Versuche mit n-Butylen wurden am 8. und 13.1.1943 mit einem Durchsatz von etwa 8,1 kg/h gefahren, wobei 2,3 bis 2,8 kg/h reines Polymerisat anfielen. Die Kontakttemperaturen lagen beim ersten Versuch zwischen 165 bis ~ 220°C, beim zweiten Versuch zwischen 179 bis ~ 230°C. Bei beiden Versuchen wurde ein Teil (1/6) der Reaktionswärme vom Gas aufgenommen, der Hauptanteil wieder seitlich an die Kühltluft und an den Dampfmantel (je etwa zur Hälfte) abgegeben. Als Polymerisationswärme wurden Werte ermittelt, die

Auf Grund des vorstehend genannten Materials fand am 3.3.1941 eine Besprechung im Ammoniaklabor Oppau unter Beteiligung der Herren Prof. Dr. W. K. Dr. Wietzel, Dr. Megelmann, Dr. Schütze, Dr. Haubach und Dr. Kling statt. Dabei stand die Grösse der Polymerisationswärme zur Debatte.

Untersuchungen von Herrn Dr. Schütze ergaben, dass das Polymerisat der drei Flüssiggase wesentliche Unterschiede in den Anteilen von einfacher oder mehrfacher Polymerisation aufweist. Die Ergebnisse aus Durchschnittsproben zeigten etwa folgende Zusammensetzung in Gew.-%:

Flüssiggas:	Butylen	Propylen	Gasol
1 mal polymerisiert	65%	10%	58%
2 mal polymerisiert	25%	55%	34%
3 mal polymerisiert	10%	20%	4% evtl. auch
4 mal polymerisiert		15%	4% 8% drei mal
Bildungswärme kcal/kg	240	375	214

Herr Dr. Schütze wies darauf hin, dass die Höhe der Polymerisationswärme wahrscheinlich vom Polymerisationsgrad abhängen müsste.

An Hand dieser Zusammenstellung und der folgenden Rechnung gab Herr Dr. Wietzel überraschend die Erklärung, dass die bei jeder Polymerisationsstufe frei werdende Reaktionsenergie sowohl für Butylen wie für Propylen den selben Betrag x haben muss. Für Butylen errechnet sich damit:

$$0,65 \cdot 1x + 0,25 \cdot 2x + 0,1 \cdot 3x = 240$$

$$x = 167 \text{ kcal/kg}$$

und für Propylen

$$0,1 \cdot 1x + 0,55 \cdot 2x + 0,2 \cdot 3x + 0,15 \cdot 4x = 375$$

$$x = 156 \text{ kcal/kg.}$$

Daraus wäre zu folgern, dass bei allen Polymerisationen, die in gleicher Art sich verbinden, eine Wärmetönung von etwa 160 kcal für jede Poly

merisationsstufe frei wird. Wie Herr Dr. Wietzel vorschlug, müsste die vermutete Gesetzmässigkeit noch an anderen Stoffen, z.B. Äthylen oder Isobutylen, geprüft und die Polymerisationswärme noch genauer bestimmt werden, zumal deren Kenntnis für eine weitaus grössere Zahl chemischer Prozesse von Bedeutung ist.

Es hat demnach den Anschein, als ob die bisherigen weit auseinandergehenden Angaben der Polymerisationswärme sich in idealer Weise klären lassen:

- 1.) durch genau Definierung des Bezugswertes als reines Polymerisat ohne Gasanteile.
- 2.) durch exaktere Angabe der spezifischen Wärme und
- 3.) durch Berücksichtigung des Polymerisationsgrades

Da nun bereits die Anlage vorhanden und auch das Personal auf die Messungen eingeschult ist, wurde allseits angeregt, die Arbeiten weiterzuführen.

b) Temperaturfeld im Kontaktraum

Eine direkte Temperaturmessung im Kontaktraum war nur mit den beiden Elementen r - 0 vom oberen und unteren Deckel aus möglich. Die Anbringung weiterer Elemente hätte die Strömung im Kontakt zu sehr beeinflusst, die ja bekanntlich die Wege langs gerader Linien, d.h. also an der Rohrwand und an den Elementenbülben entlang, bevorzugt, womit der Grundsatz jeder Messung, das zu messende Feld durch das Messorgan möglichst wenig zu stören, weitgehend verletzt wäre. Dagegen ermöglicht die Kenntnis des Temperaturverlaufes längs der Rohrwand indirekt auf die Kontakttemperaturen rückzuschliessen. Nimmt man hierzu die Ein- und Austrittstemperaturen von Produkt und Luft, so lässt sich ziemlich zuverlässig das gesamte Temperaturfeld aufzeichnen. Dabei müssen die nach unten konkaven oder konvexen Krümmungen der Kurven, ihre Wendepunkte, Maxima oder horizontalen Verläufe, sowie ihre gegenseitige absolute Lage nach der Vorstellung der Gesetze der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges, der Wärmebilanz und der Reaktionskinetik zueinander im ganz bestimmten wechselseitigen Zusammenhang stehen.

Es sollen zwei Versuche herausgegriffen werden und zwar die Polymerisation von Gasol vom 11.8.42, die in Blatt 4 dargestellt ist, und die Polymerisation von n-Butylen vom 8.1.43, die in Blatt 5 dargestellt ist. Die Kontaktzeit war in beiden Fällen fast gleich, dagegen war im ersten Falle die Anfangskonzentration der Olefine um 17% höher als im zweiten Fall, auch der Durchsatz war im ersten Falle um 23% höher als im zweiten Falle. Ein wesentlicher Unterschied besteht noch darin, dass im ersten Fall im Gegenstrom, im zweiten im Gleichstrom gefahren wurde.

Die Polymerisation von Gasol (Blatt 4) ergibt einen steilen Temperaturanstieg, der nach $1/2$ m Rohrlänge sein Maximum erreicht. Die Reaktion muss hier im wesentlichen beendet sein. Infolge der kurzen Wärmeaustauschfläche teilt sich die frei werdende Wärme überwiegend dem Gas selbst mit, was zu der Temperaturspitze von etwa 270°C führt. Erst mit dem weiteren Strömen entlang der Rohrfläche tritt der Wärmeaustausch in Erscheinung, was zum allmählichen Angleich von Produkt- und Wandtemperatur führt. Nachteilig bei dieser Fahrweise (bei der Ein- und Austrittstemperatur gleich sein sollten!) ist die zusätzliche Aufheizung am Beginn der Reaktionszone bzw. anschliessend die schlechte Kühlung durch die vorgewärmte Luft. Die Temperaturmessung am Eintritt des Flüssiggases in den Kontakt ermöglicht die Aufzeichnung des radialen Temperaturfeldes in der Nebensfigur, aus dem die mittlere Eintrittstemperatur durch Planimetrieren ermittelt wird.

Günstiger ist das Bild beim n-Butylen (Blatt 5), wo der Temperaturanstieg wesentlich flacher verläuft. Neben der geringeren Anfangskonzentration ist dies vor allem auf die bessere Kühlung bei Gleichstrom zurückzuführen. Das Temperaturmaximum von $\sim 220^{\circ}\text{C}$ wird erst nach ca 1 m Kontaktlänge erreicht.

Eine kurze Betrachtung sei hier noch hinsichtlich des Wärmeüberganges angestellt. Die Wärmeübergangszahlen im Hochdruckrohr und im Kühlmantel lassen sich aus den Versuchen mit Reaktion nicht ermitteln. Sie sollen später noch auf andere Art für die vorliegende Anlage genau bestimmt

werden. Vorerst sei ihre Grösse einmal grob geschätzt. Auf der Luftseite ist bei der meist üblichen Luftmenge von 100 kg/h und mit 10 mm Glaskugeln eine Reynold'sche Zahl von etwa 140 000 gegeben. Nach ähnlichen Versuchen des Verfassers ist hierfür eine Wärmeübergangszahl von etwa 3 000 kcal/m²h°C anzunehmen. Das Hochdruckrohr aus N 8 - Material hat eine Wärmeleitzahl von ~30 kcal/mh°C bei 180°C. Auf der Produkseite sei mit einem Durchsatz von 8,5 kg/h Gasol gerechnet. Die dynamische Zähigkeit bei 200°C und 220°C sei im Mittel zu $\eta = 3 \cdot 10^{-6}$ kgsec/m² geschätzt, die Korngrösse des Kontaktes zu 7 mm eingesetzt, womit ein Re = 12 000 errechnet wird. Nach ähnlichen Versuchen des Verfassers an Hydrierkontakt aus Kohle kann α zu 500 kcal/m²h°C geschätzt werden. Der gesamte Wärmedurchgang wird damit

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{3000} + \frac{0,065 / 2 \cdot \ln(102/65)}{30} + \frac{1}{500 \cdot (102/65)}$$

$$\frac{1}{K} = 0,000333 + 0,000489 + 0,001271 = 0,002093$$

$$K = 480 \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \text{h}^\circ \text{C}}, \text{ bezogen auf die Rohrfinnenfläche.}$$

Die Rechnung zeigt, dass der massgebende Wärmeübergang im Kontaktraum liegt, während Rohrwandung und Kühlmantel eine genügend gute Übertragung gewährleisten. Dementsprechend liegen auch Luft- und Wandtemperaturen nicht sehr weit auseinander, während im Kontakt die hohen Übertemperaturen auftreten.

Wie man aus dem Bild des ganzen Temperaturfeldes (S. 19) und aus dem von Blatt 6 perspektivisch aufgedruckt, wobei der Gasolverschub von 11,8 42, 17⁵⁵ mit Gegenstromkühlung als Grundlage diente. Der Tiefenmassstab ist dabei verdoppelt, die Achsen um 30° gegen die Horizontale geneigt; der senkrechte Massstab gibt die Temperaturnone an. Das höckerartige Temperaturfeld weist im Maximum steile spitze Parabeln auf. Die vorliegenden Arbeitsbedingungen für die chemische Reaktion sind demnach sehr ungünstig, da sie teilweise bei hohen Höckertemperaturen, teilweise bei den niedrigen Wandtemperaturen verlaufen muss. Das Bild zeigt auch, dass nur ein kleiner Teil des Kontaktes zur Umsetzung dient, der grösste Teil dagegen als Wärmeaustauscher arbeitet.

Ein günstigeres Bild wäre zu erwarten, wenn der Durchsatz vergrößert wird, da damit der Wärmeübergang stark ansteigt und infolge der kürzeren Verweilzeit die Reaktionszone mehr längs des Kontaktraumes gestreckt wird.

Bei Vergrößerung des Ofendurchmessers ist allerdings kaum noch zu erwarten, eine seitliche Wärmeabfuhr durchführen zu können, ohne hohe Spitzentemperaturen im Kontaktkern zu bekommen. Als wirksamstes Mittel dagegen ist wohl allein die Verringerung der Anfangskonzentration anzuwenden; soweit bis das Gas selbst die gesamte Wärme als molare Wärme abzuführen vermag. Dabei ist aber die Verwendung besonderer Zwischenkühler zur Abgabe dieser Wärme zwischen den Öfen notwendig. Es ist beabsichtigt, diese Überlegungen durch einige wenige Versuche auch zahlenmässig soweit zu unterbauen, dass eine allgemeine Anwendung für die gegebene Reaktion möglich wird.

c) Flüssigkeitsabscheidung

Über den Aggregatzustand des Produktes am Ofenaustritt bei 200 at und der jeweiligen Austrittstemperatur herrscht noch Unklarheit. Die Anwendung des Dalton'schen Gesetzes ist zwar ein Hilfsmittel, um sich eine ungefähre Vorstellung zu verschaffen. Die Abweichungen vom Gasgesetz sind jedoch im vorliegenden Falle derart gross, dass eine zahlenmässige Auswertung nach Dalton sehr fragwürdig bleiben muss.

Einige Überlegungen mögen nun dazu dienen, die Vorstellung über diese Vorgänge zu erleichtern. Einfach ist der Fall eines einzelnen Stoffes, wie er in Blatt 7 z.B. anhand von n-Okten dargestellt sei. Es ist die Dampfspannungskurve bis zum kritischen Punkt gezeichnet und das Gebiet flüssigen und gasförmigen Zustandes schraffiert. Eine Druckerhöhung längs einer der gestrichelten Linien würde bei der unterkritischen Temperatur t_1 im Punkt 1 zur Verflüssigung des ganzen Stoffes führen, während bei der überkritischen Temperatur t_2 der Stoff im Bereich technischer Drücke immer gasförmig bleibt. Für ein Gemisch von n-Butan - n-Heptan liegen Messungen von W.B. Kay vor, die teilweise im rechten Bild von Blatt 7 dargestellt sind. Hier sei ein Ge

Misch von 70% Butan und 30% Heptan betrachtet, wie es auch ungefähr in einer ähnlichen Zusammensetzung bei der Polymerisation von Gasol zu trifft. Die kritische Temperatur der Mischung ist durch den einfachen Kreis angedeutet, der kritische Druck durch den zweifachen Kreis. Eine Verflüssigung aus diesem Gemisch kann also auf keinen Fall durchgeführt werden, wenn die Temperatur über seinen kritischen Punkt liegt, auch dann nicht, wenn der kritische Punkt des reinen Heptans noch unterschritten ist. Betrachtet man nun eine Drucksteigerung bei der Temperatur t_3 , so werden erst mit Erreichen des Punktes A die ersten Heptantropfen ausfallen können, trotzdem hier schon längst der Partialdruck des reinen Heptans überschritten ist. Beim Punkt B ist das ganze Gemisch restlos verflüssigt. Zwischen beiden Punkten A und B liegen die verschiedenen Zustände einer Teilverflüssigung.

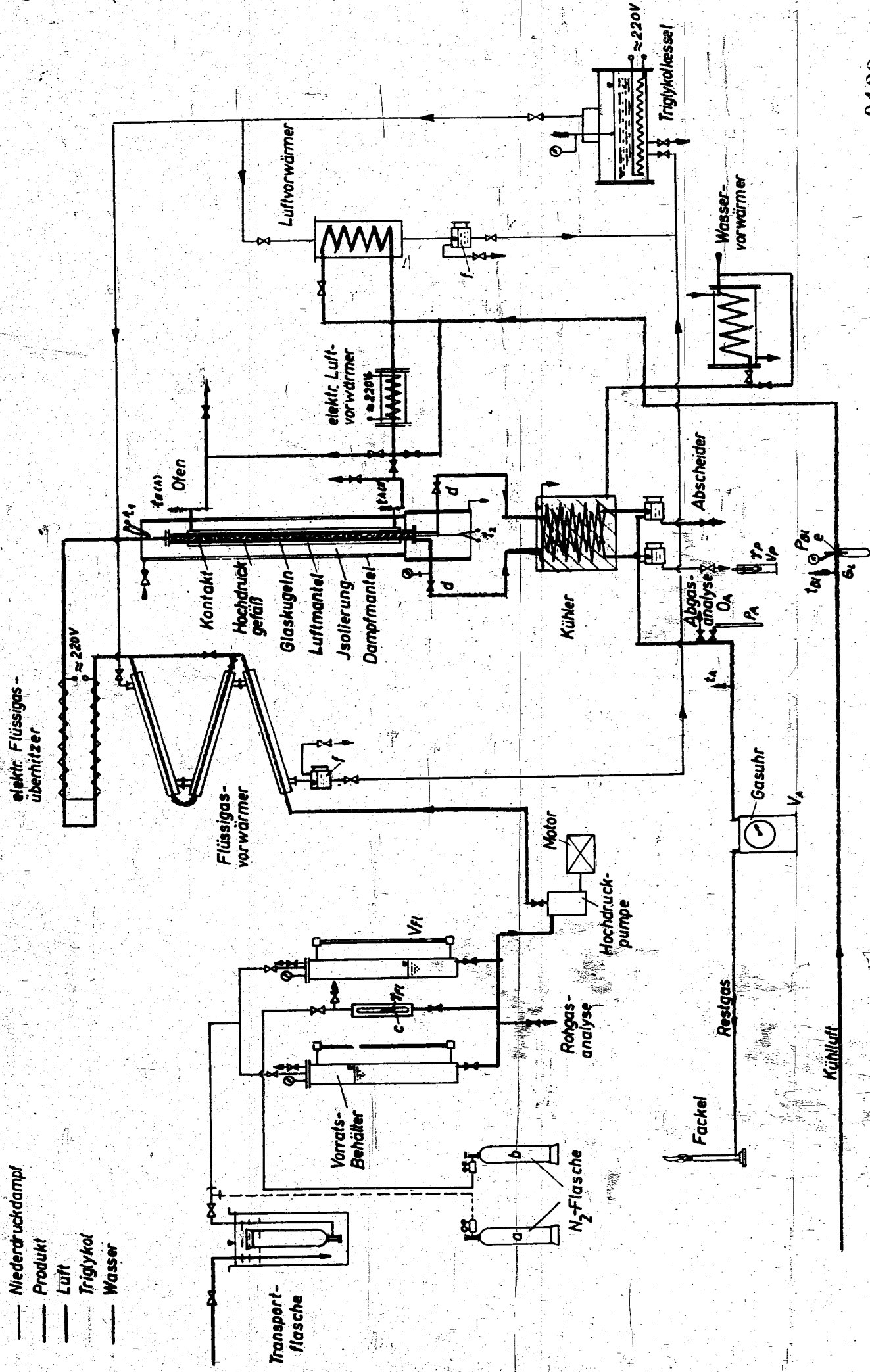
Unser Betriebszustand von $p = 200$ at bei der Polymerisation liegt also stets weit über der Linie der kritischen Drücke. Es sind daher nur zwei Möglichkeiten des Aggregatzustandes in einem geschlossenen Gefäß möglich, entweder der reine gasförmige Zustand ($t > t_{\text{kritische}}$) oder der reine flüssige Zustand ($t < t_{\text{kritisch}}$). Natürlich sind bei einem Vielstoffgemisch von Flüssiggasen und verschiedenen Polymerisaten die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter. Jedoch lässt sich auch hier das Bild eines Zweistoffgemisches verwenden unter der Vorstellung, dass die begrenzenden Dampfdrucklinien der reinen Stoffe sich zu Kurvenbändern verbreitern, da ja meist ausgesprochen hohe Anteile nur niedrigsiedender und nur hochsiedender Stoffe vorhanden sind.

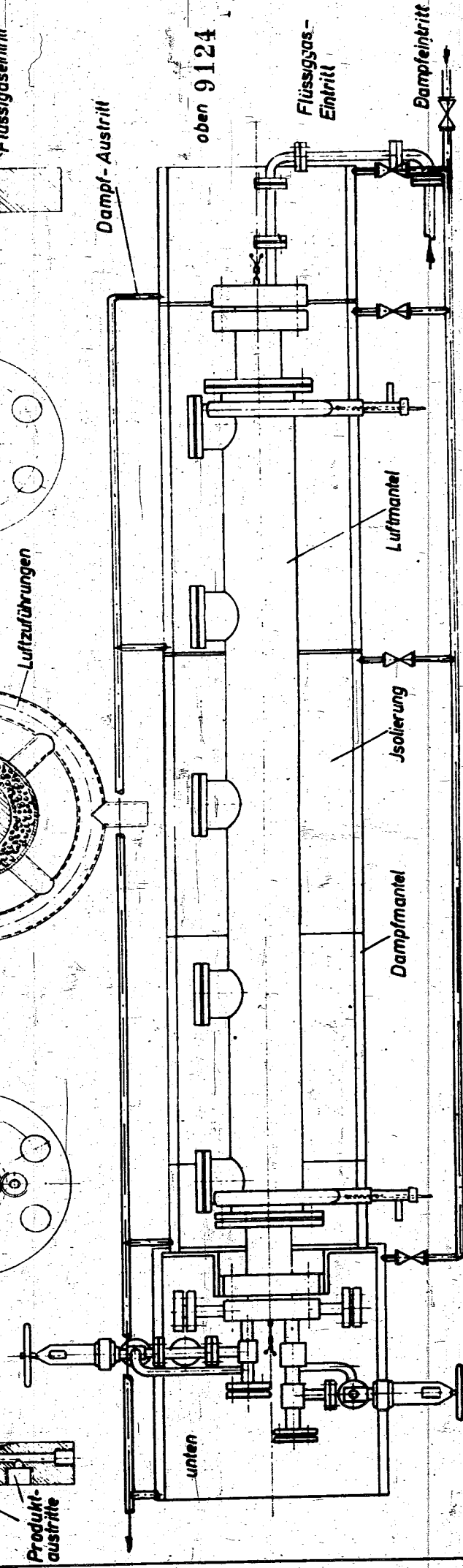
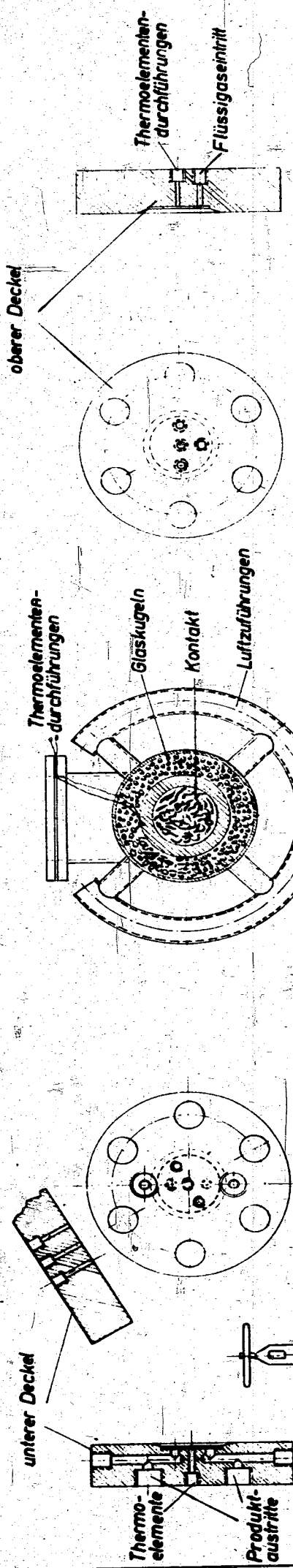
Über den Rahmen eines anschaulichen Bildes hinaus lässt sich das eben Gesagte leider nicht verwenden. Praktisch fehlt die Kenntnis der kritischen Temperatur, ohne die der Aggregatzustand im Ofen nicht vorausgesagt werden kann. Zur Zeit ist zwar vom Verfasser ein Messverfahren in Entwicklung, das neben der Aufnahme der Dampfdruckkurven auch eine visuelle Beobachtung des Aggregatzustandes des Versuchsstoffes gestattet. Jedoch liegen damit noch keine Beobachtungsergebnisse vor.

Die Frage nach der Zweckmäßigkeit von Abscheidern ist dagegen ziemlich klar. Nach den in Bild 7 dargelegten Tatsachen sind sie für ein Zweistoffgemisch über der Linie der kritischen Drucke jedenfalls zwecklos. Bei 200 at ist der Stoff entweder ganz flüssig oder gasförmig. Der Einbau von Hochdruckabscheidern wäre hier sinnlos. Eine Abscheidung von Flüssigkeit unter Anreicherung einer Komponente ist nur bei unterkritischen Drücken und unterkritischen Temperaturen möglich.

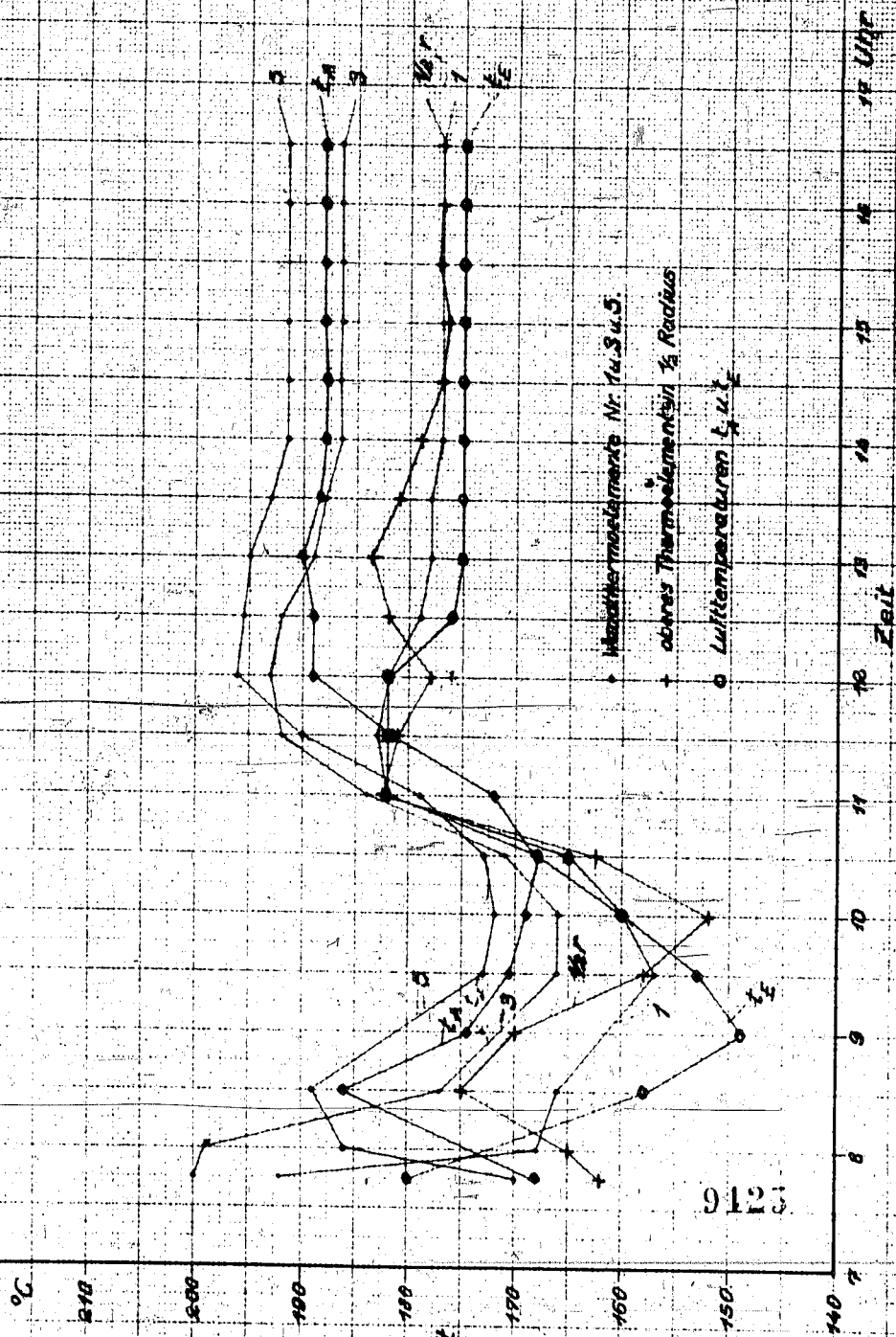
- Niedrucktampf
- Produkt
- Luft
- Triglykol
- Wasser

Schaltbild der Anlage

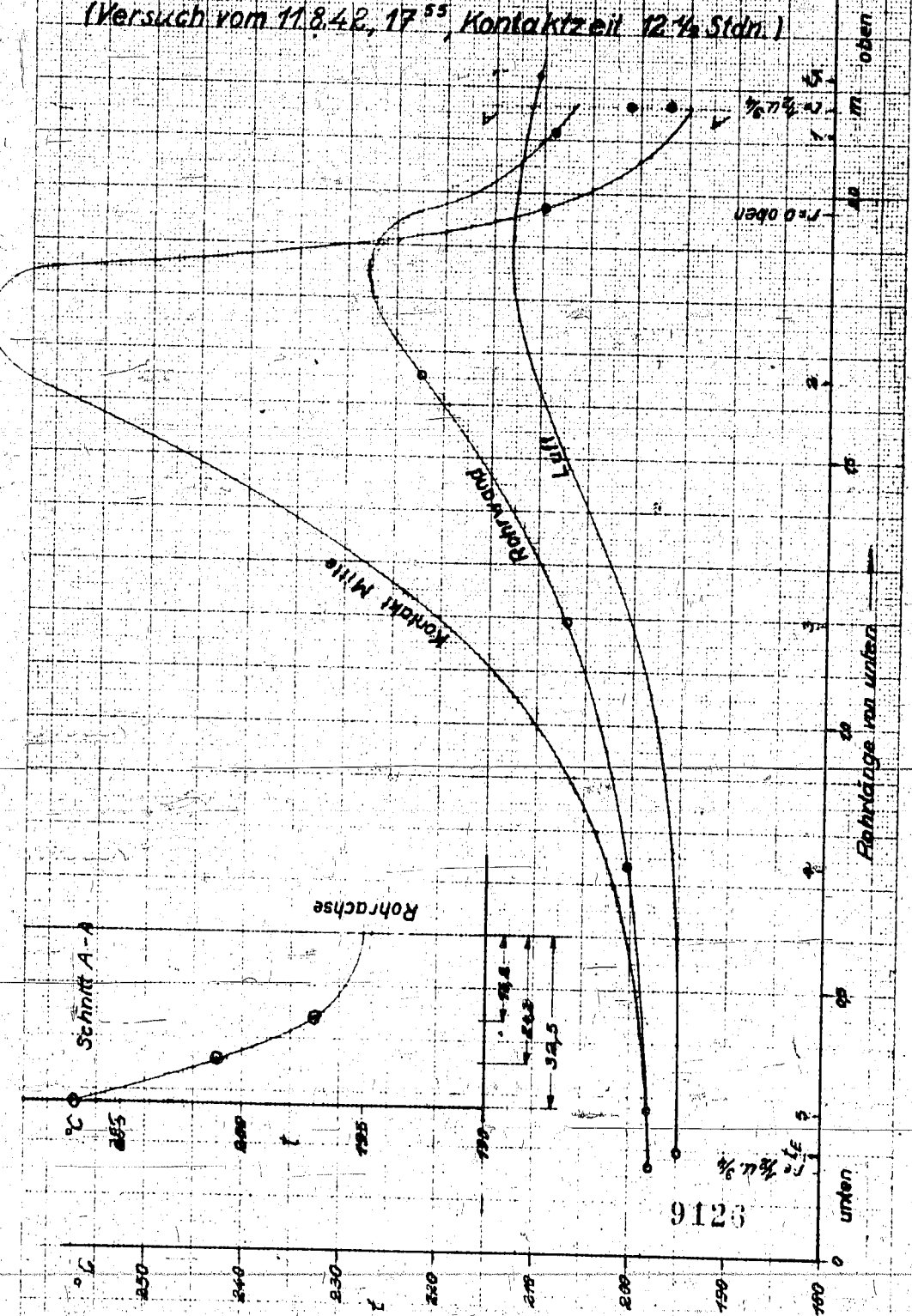




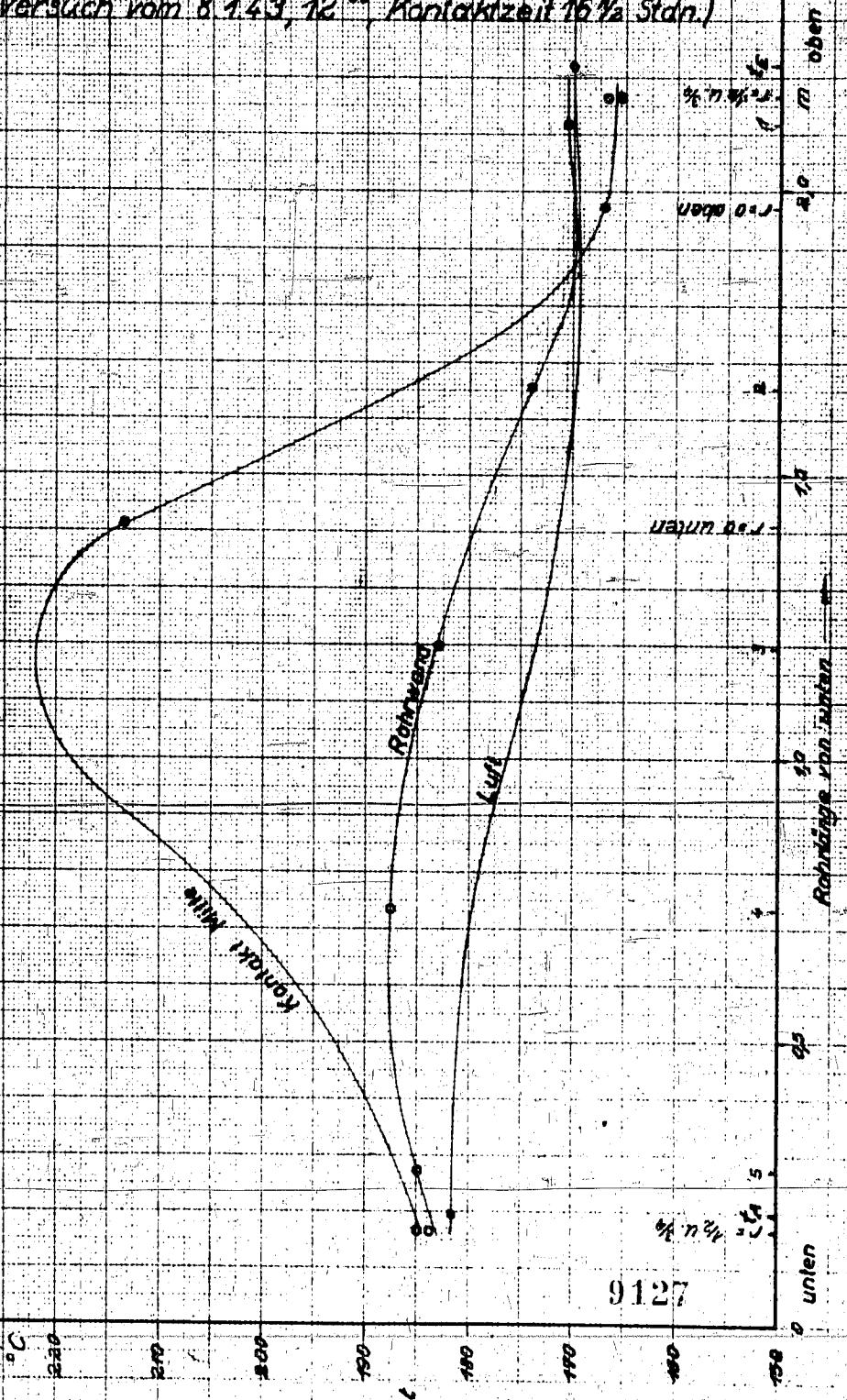
Temperaturverlauf an einigen Meßstellen während des Versuches vom 15.14.3 mit Propylen



Temperaturbild für die Polymerisation von Gasol (Versuch vom 11.8.42, 17⁵⁵, Kontaktzeit 12 1/2 Stdn.)

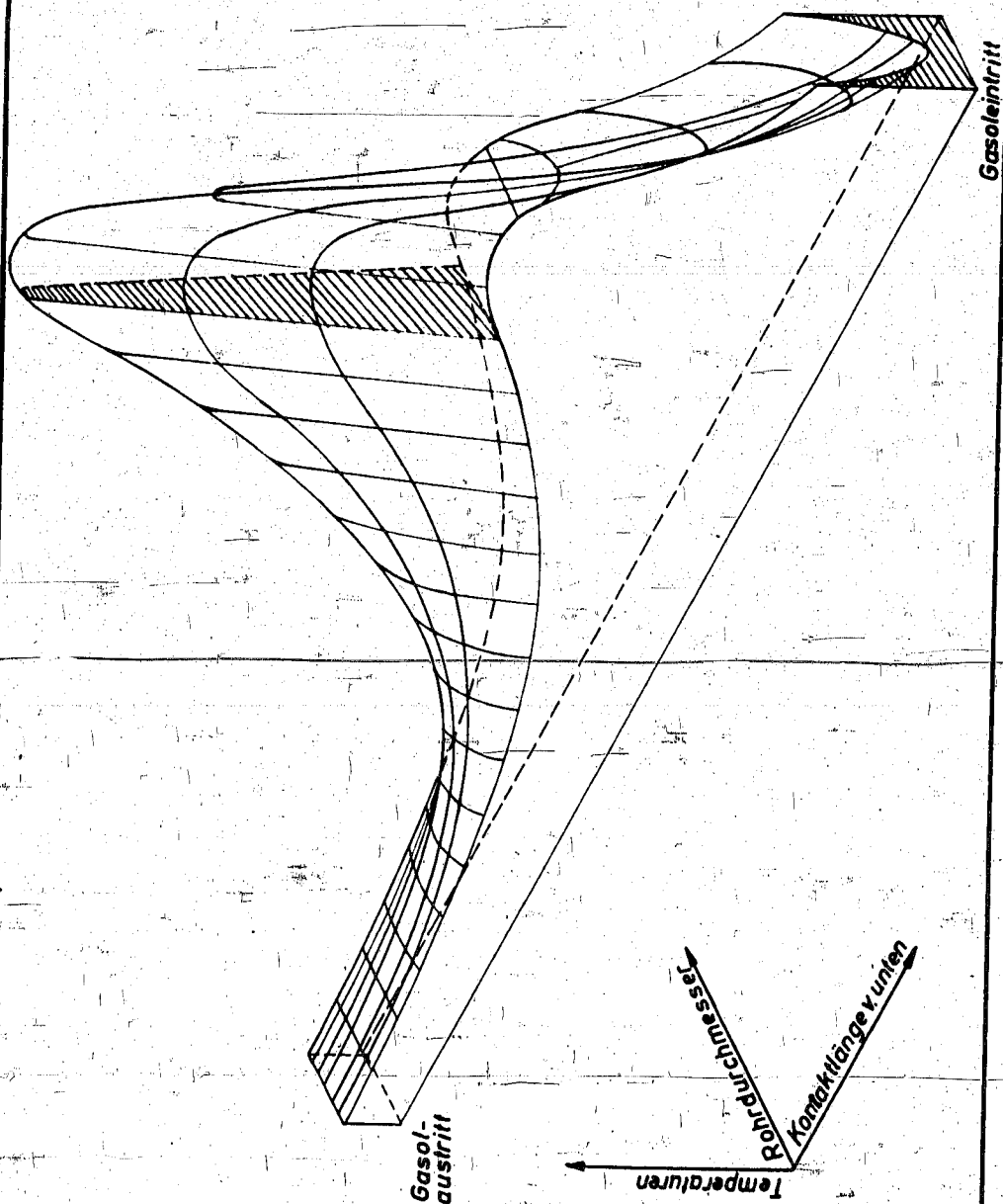


Temperaturbild für die Polymerisation von *n*-Butylen
(Versuch vom 8.1.43, 12⁰⁰, Kontaktzeit 16 1/2 Stdn.)



Temperaturfeld im Kontakt.

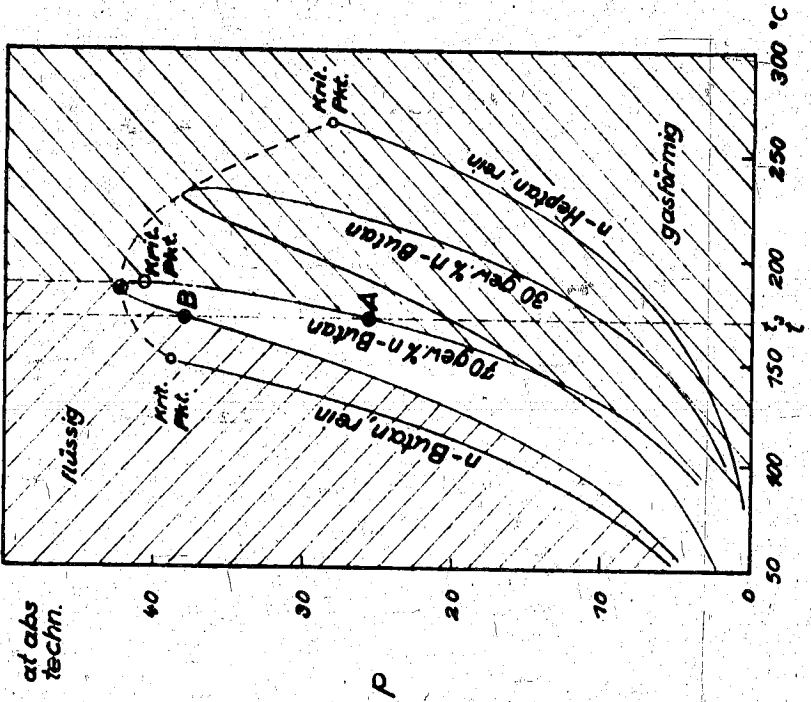
Polymerisation von Gasol, Versuch vom 11.8.42, 17³⁵.



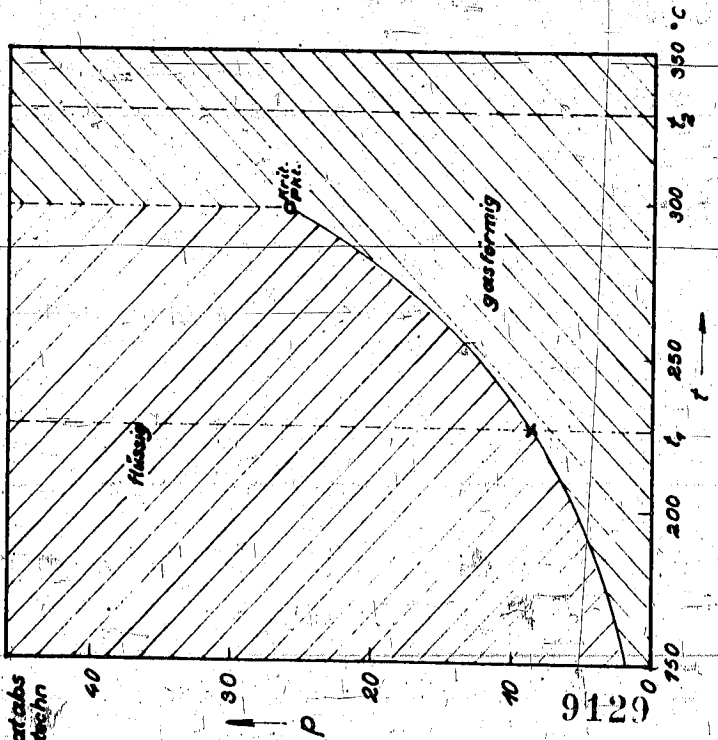
9128

Aggregatzustandsbild von einem einzelnen Stoff u. einer Stoff-
mischung mit 2 Komponenten.

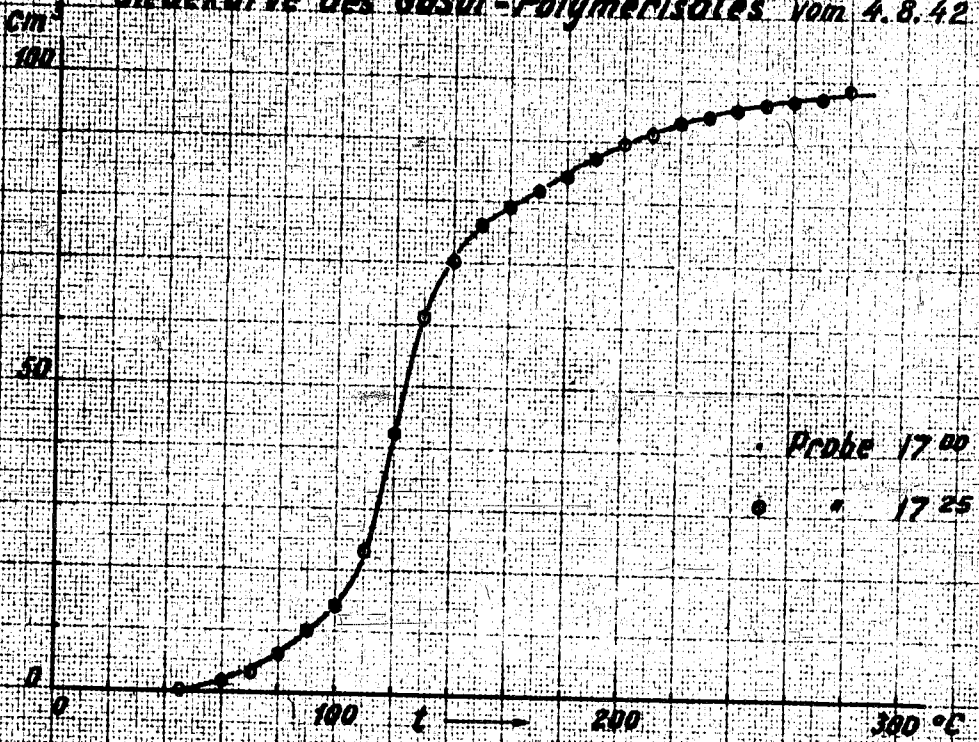
n-Butan — n-Heptan



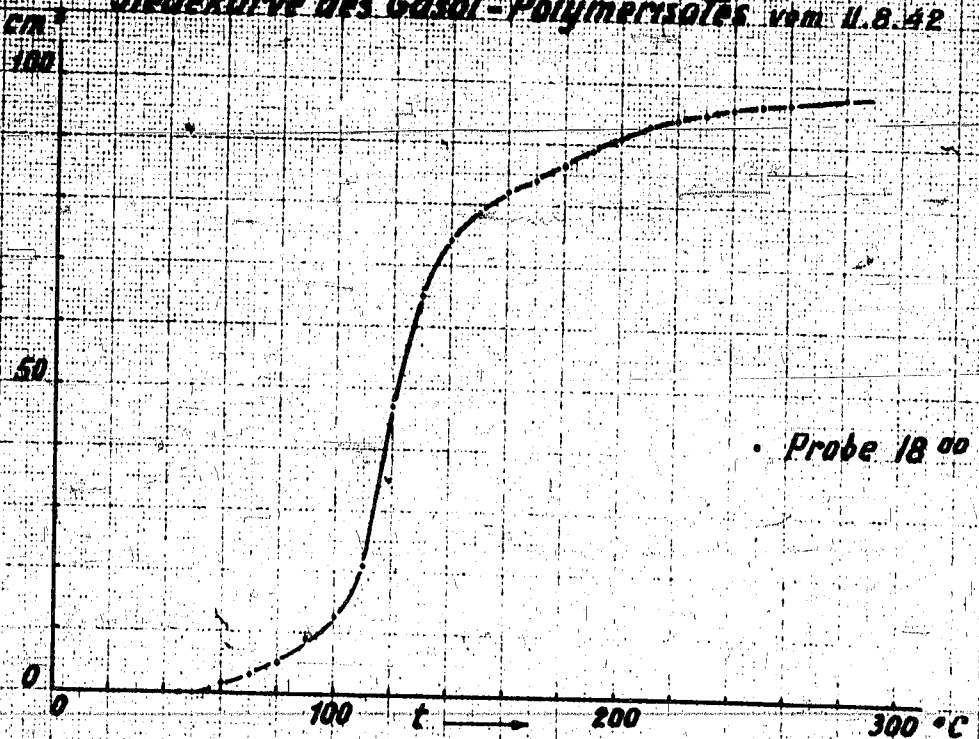
n-Oktan



Siedekurve des Gasol-Polymerisates vom 4.8.42

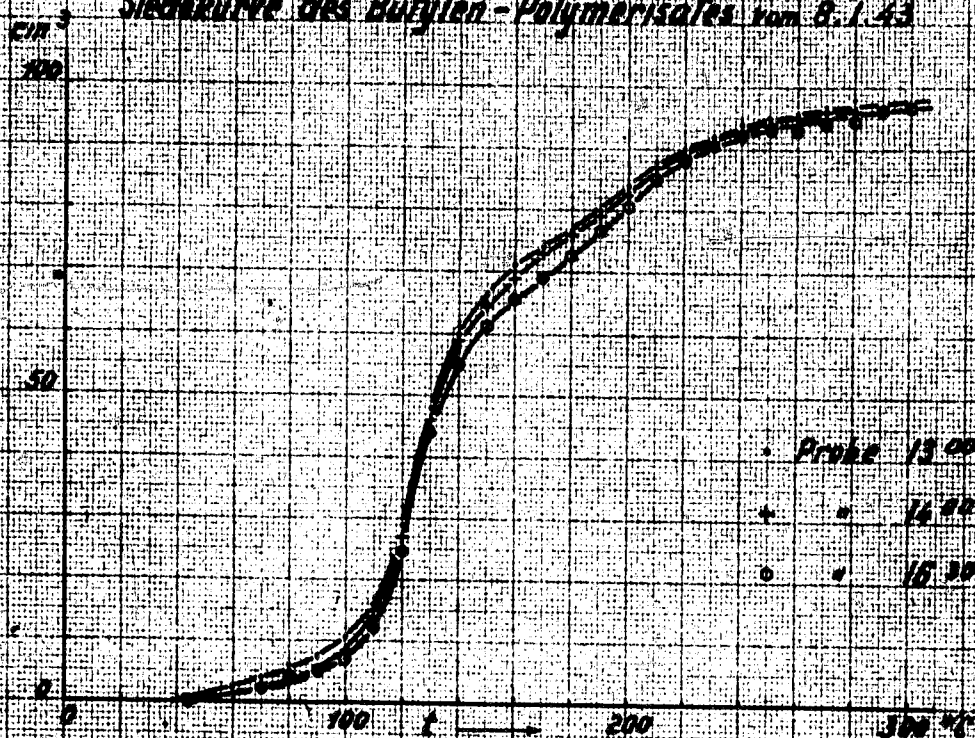


Siedekurve des Gasol-Polymerisates vom 11.8.42

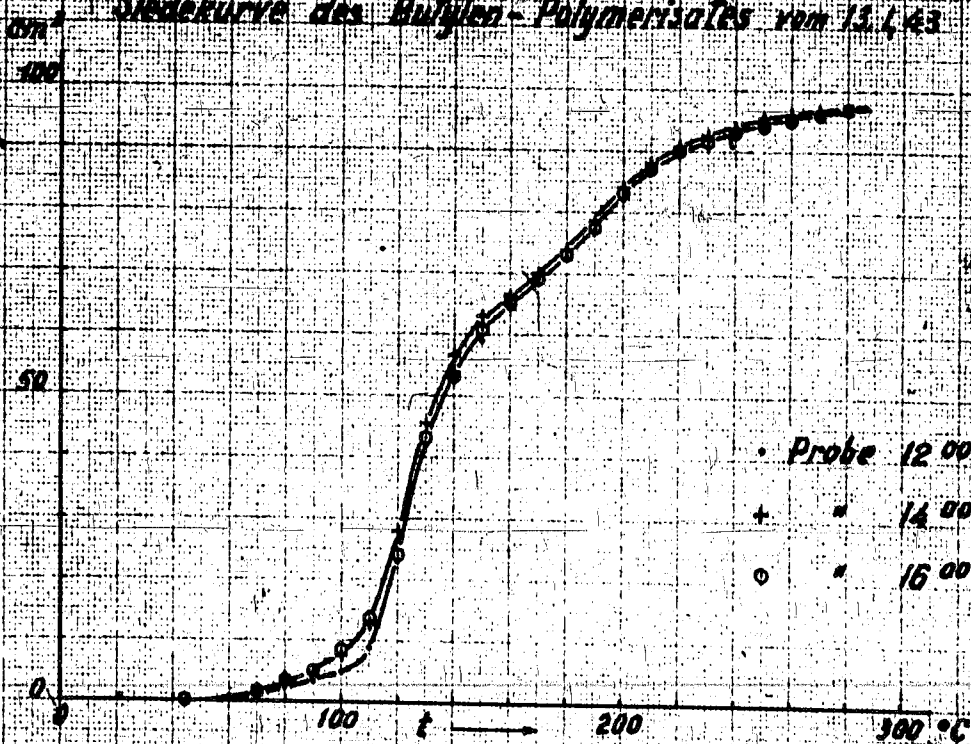


9130

Siedekurve des Butylen-Polymerisates vom 8.1.43

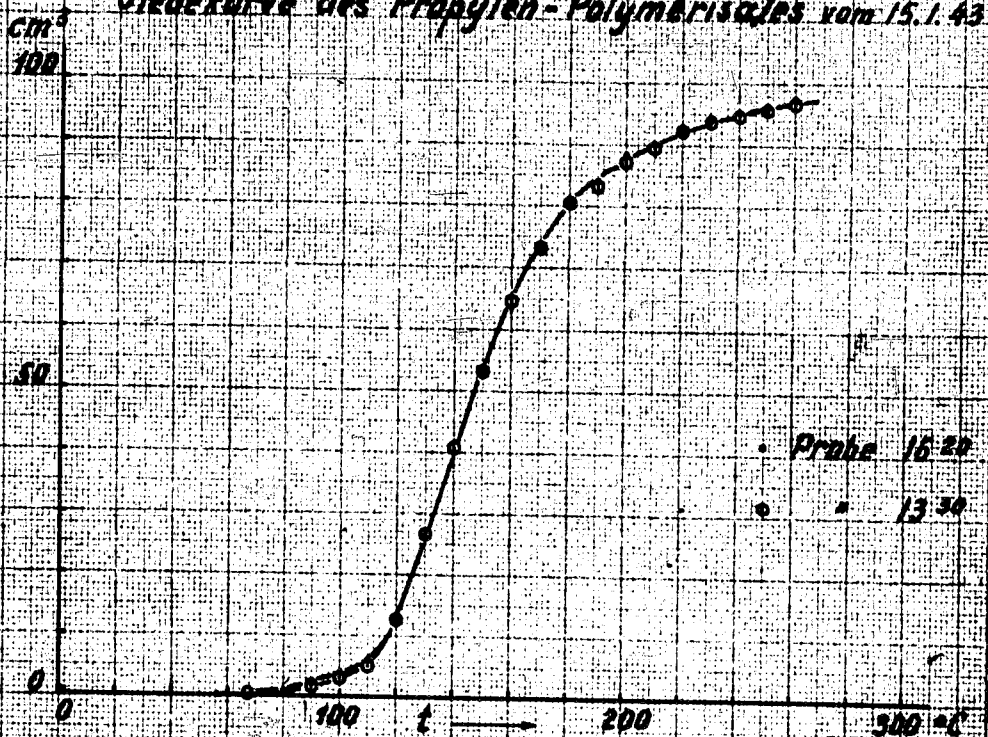


Siedekurve des Butylen-Polymerisates vom 13.1.43

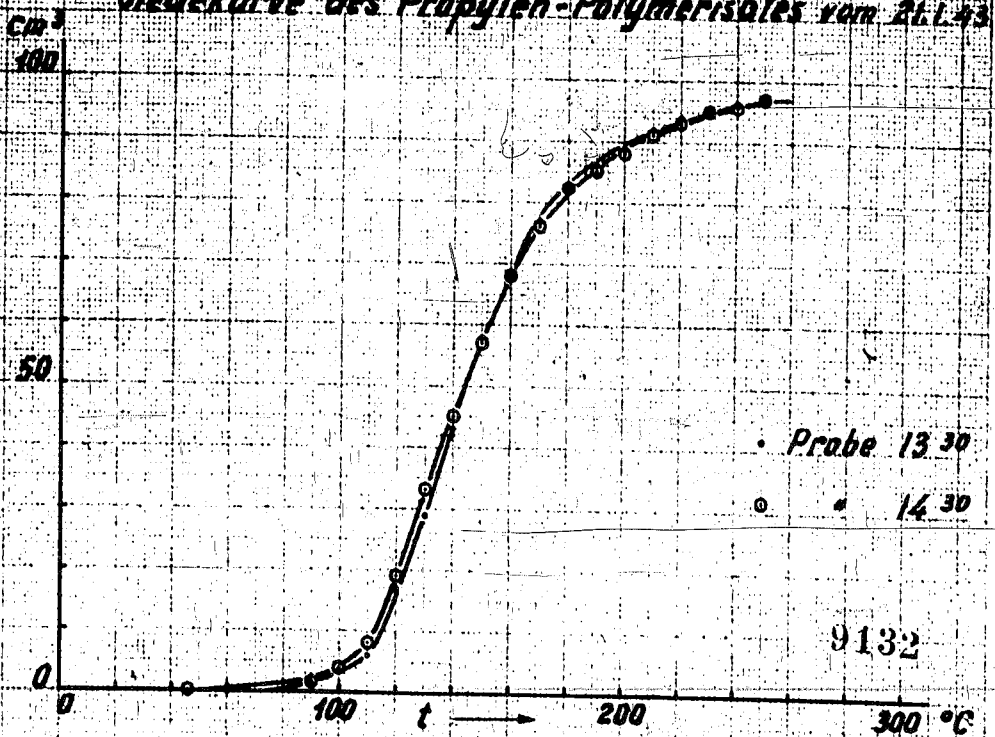


9131

Siedekurve des Propylen-Polymerisates vom 15.1.43



Siedekurve des Propylen-Polymerisates vom 21.1.43



9132

Pos.	Bezeichnungen	Abkürzungen	Einheiten	Versuchsdaten			
1	Stoff	-	-	Gasol			
2	Datum	-	-	4.8.1942	11.8		
3	Zeit	-	Uhr	17 ⁰⁰	17 ⁴⁰	16 ²⁵	17 ⁵⁰
4	Druck	-	atm	200	200	200	200
5	Flüssiggasmenge	V_{fl}	l/h	15,24	15,30	15,45	15,19
6	Flüssiggasdichte	ρ_{fl}	kg/l	0,58	0,58	0,58	0,58
7	Flüssiggasgewicht (Einsatz)	G_{fl}	kg/h	8,84	8,87	8,96	8,81
8	Abgasmenge	V_A	m ³ /h	2,08	2,13	2,34	2,34
9	Abgasdichte	ρ_A	kg/m ³	2,202	2,203	2,163	2,163
10	Abgasgewicht	G_A	kg/h	4,582	4,700	5,060	5,060
11	Nonpolymerisatmenge	V_P	l/h	5,60	5,52	5,63	5,71
12	Nonpolymerisatdichte bei t°C	ρ_P	kg/l	0,760	0,700	0,764	0,763
13	Nonpolymerisatgewicht	G_P	kg/h	3,920	3,865	3,292	3,340
14	Kalorimeterabgas	G_{KC}	kg/h	-	-	-	-
15	Kalorimeterpolymerisat bei t°C	G_{KP}	kg/h	-	-	-	-
16	Durchsatz $G_{fl} + G_A + G_{KC} + G_{KP}$	G	kg/h	3,502	3,565	3,352	3,352
17	Ofenverluste $(G_{fl} - G)/G_{fl}$	-	gew. %	3,8	3,4	3,2	3,2
18	stabilisiertes Nonpolymerisat	V_{Pst}	kg/h	3,370	3,370	3,370	3,370
19	stabilisiertes Kalorimeterpolymerisat	G_{KPs}	kg/h	-	-	-	-
20	C_2H_4 Gehr. -K's in Abgas	G_{AC_2}	kg/h	2,175	0,226	0,360	0,360
21	C_2H_4 Gehr. -K's in Kalorimeterabgas	G_{KCC_2}	kg/h	-	-	-	-
22	C_2H_4 Gehr. -K's in Flüssiggas	G_{flC_2}	kg/h	0,172	0,052	0,000	0,000
23	Polymerisationsrate C_2H_4 Gehr.	G_{C_2}	kg/h	3,390	3,460	3,360	3,367
24	Luftstrom	V_L	kg/h	100,7	77,5	12,2	9,2
25	Lufttemperatur	t_L	°C	203,9	204,4	193,7	193,0
26	Luftaustrittstemperatur	t_A	°C	211,3	212,0	210,0	210,5
27	Luftmitteltemperatur	t_m	°C	200,6	201,2	202,5	202,7
28	spezifische Wärme	c_p	$\frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C}$	0,245	0,245	0,245	0,245
29	Luftwärmemenge	Q_L	kcal/h	528,0	516,0	363,9	375,9
30	Mantelverluste bei t_m	Q_M	kcal/h	324,0	324,0	304,0	302,0
31	Ofeneintrittstemperatur	t_1	°C	205,0	204,8	198,5	198,5
32	Ofenaustrittstemperatur	t_2	°C	193,6	193,4	197,8	197,8
33	spez. Wärme am Ofeneintritt	c_{p1}	$\frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C}$	-	-	-	-
34	spez. Wärme am Ofenaustritt	c_{p2}	$\frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C}$	-	-	-	-
35	mittlere spez. Wärme	c_{pm}	$\frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C}$	0,6	0,8	0,8	0,8
36	Erwärmung der K's in Ofen	Q_{KW}	kcal/h	-77,5	-78,0	-4,7	-4,7
37	gesamte Wärmemenge $Q_L + Q_M + Q_{KW}$	Q	kcal/h	774,5	762,0	663,2	675,2
38	Polymerisationswärme $\sqrt{C_2}$	P	kcal/kg	228,3	220,2	200,8	203,0
39	Clefine in Flüssiggas	C_{fl}	Vol-%	43,0	-	39,0	39,2
40	Clefine in Abgas	O_A	Vol-%	10,4	-	8,0	8,0
41	Ansatz	U	-	84,0	-	86,4	86,5
42	Betriebszeit vom Kontakt	-	Std.	8;2*	9*	11*	12;2*

* vor Versuchsbeginn neu eingefüllt

Versuche											
Gasol			n-Butylen				Propylen				
8.1942		11.11	8.1.1943		13.1.1943		15.1.1943		21.1.1943		
17 ⁴⁰	15 ²⁵	17 ⁵⁰	12 ⁰⁰	14 ⁰⁰	14 ⁰⁰	16 ⁰⁰	14 ³⁰	16 ⁰⁰	15 ³⁰	14 ⁰⁰	
200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
15,50	15,45	15,15	15,52	15,48	15,42	15,38	12,63	11,68 ₅	16,59	16,14	
0,58	0,58	0,58	0,61	0,61	0,60	0,60	0,53	0,53	0,53	0,53	
8,87	8,36	8,41	8,12	8,09	8,05	8,03	6,70	6,19	8,79	8,55	
2,13	2,34	2,34	0,34	0,96	1,28 ₄	1,65	1,63 ₅	1,62	2,29	2,16	
2,20 ₃	2,16 ₃	2,16 ₄	2,368	2,370	2,35 ₄	2,359	1,378	1,382	1,380	1,366	
4,700	5,000	5,000	1,990	2,27 ₅	3,025	3,893	3,070	3,050	4,300	4,000	
5,52	4,48	4,71	4,50	5,40	2,70	3,04	1,35 ₈	1,44 ₂	1,55	1,97	
0,700	0,704	0,704	0,6635	0,6635	0,708	0,706	0,740	0,737	0,735	0,731	
3,865	3,292	3,340	2,933	3,530	3,911	2,145	1,004	1,063	1,140	1,210	
-	-	-	1,070	1,095	1,416	0,902 ₅	1,005	1,200	1,293	1,229	
-	-	-	0,746	0,515	0,4775	0,628	0,475	0,449	0,515	0,498	
8,565	8,352	-	7,702	7,702	7,229	7,569	5,554	5,302	7,246	7,191	
3,4	-	-	-	4,4	10,2	5,7	17,1	6,5	17,4	15,2	
3,370	3,340	3,340	3,340	3,341	3,340	1,806	0,985	1,038	1,110	1,190	
-	-	-	3,340	3,341	0,499	0,500 ₅	0,461	0,475	0,500	0,475	
0,220	0,300	0,300	0,007	0,008	0,022	0,029 ₃	0,060 ₃	0,060 ₅	0,035 ₂	0,030	
-	-	-	0,020	0,020	0,046	0,029 ₃	0,014	0,016 ₇	0,018	0,017 ₁	
0,050	0,000	0,000	0,000	0,000	-	-	0,010 ₈	0,010	0,014	0,013	
3,460	3,300	3,327	2,317	2,312 ₃	2,327 ₃	2,365 ₁	1,510 ₈	1,500 ₂	1,699 ₃	1,345 ₃	
7,5	12,2	9,2	102,3	102,4	7,2	7,5	100,5	101,3	11,2	102,5	
170,4	170,3	170,0	170,0	170,0	170,0	170,0	175,0	175,0	170,0	170,2	
212,0	210,0	210,5	181,5	182,4	192,0	192,4	187,7	180,0	179,4	179,6	
201,2	202,5	202,7	175,7	176,2	185,8	186,2	181,4	181,5	170,5	169,9	
0,245	0,245	0,245	0,245 ₉	0,245 ₉	0,244 ₃	0,244 ₄	0,244 ₂	0,244 ₂	0,243 ₇	0,243 ₈	
516,0	363,9	375,9	287,0	310,0	237,2	238,2	312,0	322,0	441,0	485,0	
324,0	304,0	302,0	212,3	212,3	259,0	259,0	223,0	223,0	205,0	205,0	
204,8	198,5	198,5	160,0 ₅	168,3	179,4 ₅	178,3	176,6	176,7 ₅	170,5	171,2 ₅	
193,4	197,8	197,8	184,3	185,2 ₅	197,1 ₅	197,2	190,0 ₅	190,1	172,7 ₅	171,2 ₅	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8 ₃	0,8	
-78,0	-4,7	-4,7	99,1	105,3	102,4	114,5	59,9	62,0	13,0	0,0	
762,0	663,2	675,2	598,4	627,6	598,6	611,7	594,9	607,0	659,0	690,0	
280,2	200,8	203,0	248,0	223,2	257,0	258,4	394,0	384,0	388,0	354,5	
-	39,0	39,2	35,0	35,0	33,6	33,6	28,2	29,0	29,0	29,0	
-	8,0	9,0	4,4	5,0	4,6	3,6	2,8	2,6	4,4	4,4	
-	86,4	86,5	91,1	90,0	90,5	92,4	92,6	93,3	88,6	88,6	
9*	11*	12*2	16*2	18*2	28	30	40*2	42	48	48*2	

Stoff		Gasol	Gasol	Gasol	n-Butylen	n-Butylen	Propylen	Kalori- meter	Abg.
Datum Zeit		4.8.42 1645	4.8.42 1720	11.8.42 1820	8.1.43	13.1.43	15.1.43	15.1.43	13.1
Kol- gewicht	Bezeich- nung	r Vol-%							
44,01	CO ₂	0,05	2,4	2,0	-	-	-	-	-
32,00	O ₂	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-
28,01	CO	-	-	-	-	-	Spuren	-	-
28,016	N ₂	0,3	0,3	0,4	-	-	0,2	-	-
28,05	C ₂ H ₄	0,25	0,2	-	-	-	Spuren	0,1	0,
42,08	C ₃ H ₆	5,15	5,9	5,1	0,2	0,9	24,4	0,1	0,
56,10	C ₄ H ₈	36,80	35,5	31,8	30,1	31,1	2,4	2,9	3,
70,10	C ₅ H ₁₀	0,75	0,3	-	1,2	-	Spuren	0,1	-
84	nöhere anges.	-	-	-	-	-	-	-	-
16,04	H ₂	1,00	0,2	-	-	-	Spuren	0,1	0,
30,07	C ₂ H ₂	0,75	0,7	-	-	0,2	0,1	-	0,
44,09	C ₃ H ₈	8,55	9,9	18,0	0,4	2,1	67,1	0,1	2,
50,12	C ₄ H ₁₀	45,45	44,1	42,6	65,4	65,7	5,7	20,3	53,
72,14	C ₅ H ₁₂	0,75	0,4	-	2,7	-	0,1	0,5	0,
86	nöhere gesättigt	-	-	-	-	-	-	-	-

Pylen	Kalori- meter	Abgas	Kalori- meter	Abgas	Abgas	Abgas	Abgas	Kalori- meter	Abgas
1.43	15.1.43	15.1.43	15.1.43	15.1.43	4.8.42 16 ⁴⁵	4.8.42 17 ²⁰	11.8.42 18 ¹⁰	8.1.43	8.1.43

r Vol-%

-	-	-	-	-	3,78	4,99	3,0	-	-
-	-	-	0,1	Spuren	0,10	0,10	0,1	0,1	-
uren	-	-	Spuren	-	0,04	-	-	Spuren	0,1
0,2	-	-	0,4	0,3	0,30	0,30	0,3	0,5	0,3
uren	0,1	0,1	Spuren	Spuren	0,26	0,23	-	0,1	0,2
4,4	0,1	0,1	1,8	1,5	1,14	0,77	1,0	0,1	0,1
2,4	2,9	3,1	0,2	0,1	7,66	8,45	6,6	3,2	2,9
uren	0,1	-	0,1	-	0,52	0,46	0,7	0,1	Spuren
-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-
uren	0,1	0,1	0,1	Spuren	0,10	-	-	0,1	0,3
0,1	0,1	0,6	Spuren	Spuren	1,76	1,23	-	1,4	1,9
7,1	3,1	2,4	90,7	89,2	18,53	18,60	31,9	4,4	5,1
5,7	24,3	93,0	5,9	7,8	63,12	61,60	51,8	83,6	83,8
0,1	1,5	0,6	0,3	0,3	2,69	3,07	4,6	1,4	0,3
-	-	-	0,3	0,8	-	-	-	-	-