6765

Ammoniaklaboratorium O_p.

Laboratoriumsbericht Nr. 1621
vom 10.Dezember 1937.
21. Okt. 1940.

Dr. H a g e n :

Über die Ermittlung physikalischer Daten für Polymerbenzinanlagen.

OFS 40
EA-1281
(2) Sho/GR/1281 (7)

Inhaltsverzeichnis

zum Bericht

Über die Ermittlung physikalischer Daten für Polymerbenzinanlagen.

	Seite
Vorbemerkungen	1
I. Fischergasol	2 - 17
1) Dampfdruck	2 - 3
2) Verdampfungsintervall	3
3) Kritische Daten	3 - 6
a) Krit. Temperatur	
b) Krit. Druck	
c) Krit. Volumen	
4) Dichte	6 - 9
a) Flüssiges Gasol	
b) Gasförmiges Gasol	
5) Viskosität	9 - 11
a) Flüssiges Gasol	
b) Gasförmiges Gasol	
6) Spez. Wärme	11 - 14
a) Flüssiges Gasol	
b) Gasförmiges Gasol	
7) Verdampfungswärme	14 - 15
8) Einfluß des Druckes auf den Wärmeinhalt des Gasoldampfes	15 - 17

s.n.Seite

Inhaltsverzeichnis (Forts.)

	Seite
II. Rohpolymerisat	18 - 23
1) Dampfdruck	18
2) Der U.O.P.-Charakterisierungsfaktor des Rohpolymerisates	18 - 20
3) Kritische Daten	20
a) Krit. Temperatur b) Krit. Druck c) Krit. Dichte	
4) Dichte	20 - 21
a) Flüssiges Polymerisat b) Gasförmiges Polymerisat	
5) Viskosität des Polymerisatdampfes	22
6) Spez. Wärme	22
a) Flüssiges Polymerisat b) Gasförmiges Polymerisat	
7) Verdampfungswärme	22
8) Einfluß des Druckes auf den Wärmeinhalt des Polymerisatdampfes	23
III. Bestimmung der Löslichkeit von Fischergasol im Rohpolymerisat bei höheren Drucken und Temperaturen	24 - 27
IV. Benzingehalt des Gasoldampfes bei höheren Drucken und Temperaturen	28 - 29
V. Der Druckabfall im Kontakt	29 - 33
VI. Die Wärmetönung der Reaktion	34
VII. Nachtrag	30 - 40

6768

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

10.Dezember 1937
Dr. Hgn/Si.

Über die Ermittlung physikalischer Daten für Polymerbenzinanlagen.

Vorbemerkungen:

Für die Planung einer Anlage zur katalytischen Gewinnung von Polymerbenzin aus Fischergasol war die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des Gasols und des anfallenden Polymerisates erforderlich. Die Daten des Gasols konnten größtenteils aus den Konstanten seiner Bestandteile nach gebräuchlichen Formeln berechnet werden. Im Falle des Polymerisates war dies nicht möglich, da einerseits die Zusammensetzung des Polymerisates nicht näher bekannt ist und andererseits die Daten der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe nur lückenhaft bestimmt sind. Deshalb wurden hier halbempirische Beziehungen angewandt, die in den letzten Jahren hauptsächlich von der Universal Oil Products Co. für Erdölfraktionen der verschiedensten Herkunft ausgearbeitet wurden und die darüber hinaus zugleich für Kohlenwasserstoffgemische überhaupt weitestgehende Gültigkeit haben, worauf später noch eingegangen wird.

Endlich waren noch einige spezielle physikalisch-technische Fragen auf experimentellem Wege zu beantworten.

-Bl.2-

6769

I. Fischergasol.

Fischergasol, das verflüssigte Abgas der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch, ist ein Gemisch niederer paraffinischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe. Die für die experimentellen Bestimmungen benutzten Gasolproben setzten sich wie folgt zusammen:

		Vol-(=Mol-)%	Gew.-%
Paraffine	Propan	8	8
	Butan	32	34
Olefine	Propylen	10	8
	Butylen	48	48

Der Rest verteilt sich auf Kohlensäure und C_5-Kohlenwasserstoffe.

Obige Zahlen sind auch den Berechnungen zugrunde gelegt. Im Hinblick auf die schwankende Zusammensetung ist jedes Mal der Weg der Berechnung ausführlich dargelegt worden, so daß an Hand der aufgeführten Formeln und Literaturstellen für stark abweichende Gasolproben erforderlichenfalls eine Neuberechnung erfolgen kann.

1.) Dampfdruck.

Der Dampfdruck wurde experimentell in einem elektrisch geheizten (evakuierten) Autoklaven bestimmt. Die erhaltene Temperatur-Druck-Kurve (Skizze 1) zeigt nur bis ca. 125°C annähernd den Verlauf einer normalen Dampfdruckkurve, dann beginnt ein der Temperatur linear proportionaler Anstieg. Ein Knick in der Dampfdruckkurve deutet auf das Verschwinden einer der beiden Phasen des Systems Flüssigkeit-Dampf. Er tritt also unter allen Umständen bei der krit. Temperatur auf. ~~Wenn der Füllungsgrad des Autoklavens erheblich von der krit. Dichte abweicht, erscheint der Knick schon unterhalb der kritischen Punktes.~~ Diese liegt für das

-Bl. 3 -

Gasol (vgl. I $_3$) bei 136°, also ca. 10° oberhalb des Knickes in Skizze I. Im Knickpunkt muß der gesamte Autoklav mit Flüssigkeit erfüllt gewesen sein, da die Gerade ab 125° steiler ansteigt als die Dampfdruckkurve. Der Dampfraum war mit Absicht von vornherein relativ klein gewählt worden, um die Zusammensetzung der Flüssigphase beim Anheizen möglichst wenig zu ändern.

2.) Verdampfungsintervall.

Das Gasol verdampft als Flüssigkeitsgemisch innerhalb eines Temperaturintervalles. Den Siedebeginn für einen beliebigen Druck entnimmt man der Dampfdruckkurve Skizze 1. Da der Dampf hauptsächlich aus den leichter flüchtigen C_3-Kohlenwasserstoffen besteht, reichern sich im Laufe des Abdampfens die C_4-Kohlenwasserstoffe in der flüssigen Phase an, und zum Siedeschluß mag diese ausschließlich aus Butan und Butylen bestehen. Von den C_4 - Kohlenwasserstoffen hat wieder das n-Butan den kleinsten Dampfdruck, sodaß dessen Verdampfungstemperatur als Siedeendtemperatur des Gasols gelten darf.

In Skizze 2 ist nochmals die Dampfdruckkurve des Gasols aufgetragen worden und darüber die des n-Butans[1]. Das gestrichelte Feld, was beide Kurven einschließen, entspricht dem Siedeintervall des Gasols.

3.) Kritische Daten.

a) Krit. Temperatur.

Die krit. Temperatur eines Flüssigkeitsgemisches läßt sich nach den experimentellen Untersuchungen von G.C. Schmidt[2] nach der Mischungsregel aus den krit. Temperaturen der Komponenten berechnen. Für das Gasol ergibt sich demnach:

$$t_{Krit.} = \frac{8 \cdot 95{,}6 + 34 \cdot 153{,}2 + 8 \cdot 11{,}4 + 48 \cdot 150{,}7}{98} = 136{,}6^{\circ}C$$

1) R.L. Copson u. R.K. Frolich, Ind. Engg. Chem. 21(1929), S.1116
2) G.C. Schmidt, Lieb. Ann. 266 (1891), S. 266

Eine andere Möglichkeit der Berechnung gibt eine Gleichung von K.M. Watson[3] an die Hand. Sie stellt eine schärfere Fassung des alten Guldberg'schen Ausdruckes

$$\frac{T\ \text{Krit.}}{T\ \text{Sdp.}} = \text{konst.}$$

dar und lautet

$$\frac{T_e}{T_c} = 0{,}283\ \left(\frac{M}{d_s}\right)^{0{,}18}$$

T_c = abs. krit. Temperatur

T_e = diejenige abs. Temperatur, wo der gesättigte Dampf der Substanz eine Konzentration von 1 Mol in 22,4 Ltr. besitzt.

M = Molgewicht

d_s = Dichte der Flüssigkeit beim Normal-Sdp.

T_e ergibt sich aus dem abs. Siedepunkte T_s nach Addition eines gewissen Betrages Δ, welcher aus einer beigefügten Hilfskurve (S. 361 ff) entnommen wird. Für Flüssigkeitsgemische setzt man statt T_s den mittleren, molaren Siedepunkt. Er beträgt für das Gasol (berechnet aus den Vol- = Mol-% und den Siedepunkten der Bestandteile nach der Mischungsregel) - 10°C = 263° Kelvin. Dem entspricht ein T_e von 260° K. Das mittlere Molgewicht des Gasols ist 55,3; d_s (vgl. II - 4a) = 0,615. Setzt man diese Zahlen in die Watson'sche Gleichung ein, so erhält man

$$\frac{260}{T_c} = 0{,}283\ \left(\frac{55{,}3}{0{,}615}\right)^{0{,}18}$$

$$T_c = \frac{260}{0{,}636} = 409^\circ \text{ Kelvin} = 136^\circ \text{ C.}$$

---

3) K.M. Watson, Ind. Engg. Chem. 23 (1931), S. 360

Schließlich wurde die krit. Temperatur auch direkt experimentell bestimmt. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurde ein evakuiertes, starkwandiges Bombenrohr von 10 cm Länge und 1 cm l.W. zur Hälfte mit flüssigem Gasol gefüllt, sorgfältig zugeschmolzen und im Paraffinbad unter entsprechenden Schutzvorkehrungen bis über die krit. Temperatur hinaus erhitzt. Bei 130°C ging der bis dahin konkav nach unten gewölbte Meniskus in einen dünnen, horizontalen Strich über und wölbte sich dann bei weiterer Temperatursteigerung wie der einer nicht benetzenden Flüssigkeit nach oben heraus. Bei 135°C war er kaum noch zu erkennen und bei 138°C vollständig verschwunden. Die experimentell ermittelte krit. Temperatur stimmt also mit der berechneten überein.

b) Krit. Druck.

Messungen an Mischungen reiner Kohlenwasserstoffe haben gezeigt, daß der krit. Druck einer Mischung viel höher liegt, als nach einer Mittelungsmethode aus den krit. Daten der Bestandteile zu errechnen ist und daß er oft den höchsten krit. Druck eines darin enthaltenen Bestandteiles übertrifft.[1)]

Man entnimmt ihn am besten der Dampfdruckkurve. In Skizze 1 ist dieselbe über den beobachteten Knick hinaus gestrichelt worden. Der Druck hätte im Falle der ungestörten Fortführung bei 136°C etwa 50 at erreicht.

c) Krit. Volumen.

Das krit. Volumen π_c läßt sich angenähert aus der van der Waals'schen Konstanten b berechnen:

$$\pi_c = 3\,b \quad ; \quad b = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot P_c}$$

Man errechnet 0,20 g/ccm, ein Wert, der im Vergleich mit den krit. Dichten niederer Paraffine etwas zu niedrig ist.

-Bl.6-

1) Vgl. G. Egloff und E.F. Nelson, Brennst.Chem. 18, Nr. 12 (1937), S. 233

Eine exaktere Formel wird von J.J. Saslowsky[1] angegeben:

$$d_k = d_t / 1 + 2{,}73 \sqrt{\frac{T}{T_o}}$$

d_k = krit. Dichte

d_t = Dichte bei der Temp. t°C

T_o = 1,05 T_k (= abs. krit. Temp.)

T = beobachtete Temp., gezählt nach unten von T_o ; also $T_o - (t + 273)$

Zur Berechnung von d_k braucht man also nur einen Dichtewert bei einer beliebigen Temperatur. Die Gasoldichte läßt sich als additiver Wert aus den Dichten der Bestandteile berechnen (vgl. II_4) und beträgt z.B. bei 20°C 0,575 g/ccm.

$$d_k = 0{,}575 / 1 + 2{,}73 \sqrt{\frac{137}{430}}$$

$$= 0{,}226 \text{ g/ccm.}$$

4.) Dichte.

a) Flüssiges Gasol.

Das Gasol ist bei Raumtemperatur oder darüber nur unter erhöhtem Druck flüssig zu halten. Der Einfluß des Druckes auf die Dichte ist bei Temperaturen, welche genügend weit unterhalb der kritischen liegen, aber derart gering, daß er praktisch vernachlässigt werden kann. So beträgt z.B. der Kompressibilitätskoeffizient ß des Amylens bei 13,1°C im Druckbereich 9-37 at

$$= \frac{1}{V_1} \cdot \frac{V_1 - V_2}{p_2 - p_1} = 172 \cdot 10^{-6}$$

1) J.J. Saslowsky, Z. phys. Chem. 109 (1924), S. 111

d.h. das Volumen einer Flüssigkeit mit dem Kompressibilitätskoeffizienten des Amylens beträgt bei 30 Atm. 99,5% des Volumens bei Normaldruck bezw.

$$d_{30} = 1{,}005 \cdot d_1$$

Dies bedeutet bei einer Dichte von 0,6 g/ccm, wie sie das Gasol besitzt, eine Unsicherheit um 2-3 Einheiten in der 3. Dezimalen hinter dem Komma.

Experimentelle Untersuchungen von B.H. Sage, H.S. Backus und T. Vermeulen[1] haben ergeben, daß das spez. Volumen von Mischungen aus flüssigem Propan, Butan und Pentan praktisch vollständig additiv ist; z.B. wich das experimentell bestimmte Volumen eines Propan-Pentan-Gemisches bei 20,0°C nur um 0,02% vom spez. Volumen des idealen Lösungszustandes ab. Man kann also die Dichte des Gasols direkt aus den Dichten der Bestandteile nach der Mischungsregel ermitteln. Die Dichten der C_4-Kohlenwasserstoffe, α-, β-, γ-Butylen, n- und Iso-Butan wurden von C.C. Coffin und O. Maass[2], diejenige der C_3-Kohlenwasserstoffe von O. Maass und C.H. Wright[3] gemessen. Die Messungen erstrecken sich bis zu + 20°C. Zur Errechnung der Gasoldichte wurden für die Dichte des Butylens und des Butans Mittelwerte aus den Dichten der Isomeren eingesetzt. Die Rechnung ergibt für das Gasol:

0,575 g/ccm bei + 20°C

Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich leicht die Dichte bei allen anderen Temperaturen bis zur kritischen nach der oben (II_3) wiedergegebenen Formel von J.J. Saslowsky

$$d_t = d_k \left(1 + 2{,}73 \sqrt{\frac{T}{T_0}} \right)$$

berechnen. Die hiernach von -10°C bis zur krit. Temperatur er-

1) B.H. Sage, H.S. Backus und T. Vermeulen, Ind. Engg. Chem. 28 (1936), S. 489

2) C.C. Coffin u. O. Maass, J. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), S.1427

3) O. Maass u. C.H. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 43 (1921), S.1098

-Bl.8-

haltenen Dichten sind in der Skizze 3 niedergelegt. In der Nähe der krit. Temperatur führt die Formel zu gröberen Abweichungen, da hier die nicht berücksichtigte Kompressibilität der Flüssigkeit sehr groß wird.

b) Gasförmiges Gasol.

Dem mittleren Molgew. 55,3 entsprechend beträgt das Litergewicht bei 0^{o}C und 760 mm

$$\frac{55,3}{22,4} = 2,46 \text{ g/Ltr. } (0^{o}, 760 \text{ mm})$$

Für andere Drucke und Temperaturen läßt sich überschläglich es aus der Zustandsgleichung für ideale Gase berechnen. Bei höheren Drucken führt diese allerdings zu beträchtlichen Irrtümern. Nach G.G. Brown, M. Souders, Jr. und R.L. Smith[1] sind die Abweichungen vom idealen Gaszustand, ausgedrückt durch den Faktor z

$$z = \frac{PV}{RT}$$

und aufgetragen gegen den reduzierten Druck bei der gleichen reduzierten Temperatur für alle Kohlenwasserstoffe nahezu identisch. Bei Kohlenwasserstoff - Gemischen beobachtete W.B. Kay[2] besonders in der krit. Region merkliche Abweichungen von dieser Regel. Durch Einführung einer von ihm näher definierten "pseudokritischen Temperatur" und eines "pseudokritischen Druckes", welche anstelle der wahren kritischen Daten zur Berechnung der reduzierten Zustände einer Mischung dienen, erzielte Kay eine ausgezeichnete Übereinstimmung seiner experimentell gefundenen Kompressibilitätskoeffizienten z mit denen reiner Kohlenwasserstoffe. Die pseudokritischen Daten einer Mischung können einem von Kay aufgestellten Nomogramm entnommen werden. Für das Gasol findet man 39 at und 132^{o}C. Hierm t wurden die reduzierten Zustände berechnet und aus einem Diagramm von Brown, Souders und Smith die für 30 at und verschiedene Tem- ----------

1) G.G. Brown, M. Souders, Jr. u.R.L. Smith, Ind.Engg. Chem. 24 (1932), S. 513

2) W.B. Kay, Ind. Engg. Chem. 28 (1936), S. 1014

peraturen gültigen Korrekturfaktoren z für die Abweichungen vom idealen Gaszustand entnommen.

°C:	132	172	213	253	334
Z :	0,65	0,77	0,84	0,88	0,94

Aus der Gleichung

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

konnte nun die Dichte des gasförmigen Gasols bei der betr. Temperatur und 30 at berechnet werden. Die erhaltenen Zahlen sind in Skizze 4 niedergelegt.

5.) Viskosität.

a) Flüssiges Gasol.

Messungen der Viskosität flüssiger niederer Kohlenwasserstoffe (C_4 und kleiner) sind bisher nicht veröffentlicht worden. Der niederste Kohlenwasserstoff, der untersucht worden ist, ist das Pentan, von dem in Landolt-Börnsteins Tabellen Viskositätsangaben von 0 bis + 30°C zu finden sind. Da vom Hexan und Heptan fast die ganze Viskositätskurve von 0 bis + 100°C bekannt ist, war es möglich, zunächst die Viskositätskurve des Pentans schätzungsweise zu vervollständigen und schließlich diejenige des Butans auf graphischem Wege zu extrapolieren (vgl. Skizze 5). Da das Fischergasol zu 80% aus C_4-Kohlenwasserstoffen besteht, wird sich seine Viskositätskurve der Butankurve dicht anschließen; doch dürfte sie eine Kleinigkeit darunter liegen.

b) Gasförmiges Gasol.

Die Viskositätskonstante eines Gasgemisches läßt sich nach F. Herning und L. Zipperer[1] aus den Viskositätskonstanten der Komponenten mittels folgender Formel berechnen:

1) F. Herning u. L. Zipperer, Gas- u. Wasserfach 1936, S. 72

-Bl.10-

$$\eta_m = \frac{n_1 \sqrt{m_1 \cdot T_{k_1}} \cdot \eta_1 + n_2 \sqrt{m_2 \cdot T_{k_2}} \cdot \eta_2 + \ldots\ldots}{n_1 \sqrt{m_1 \cdot T_{k_1}} + n_2 \sqrt{m_2 \cdot T_{k_2}} + \ldots\ldots}$$

$n_1, n_2 \ldots$ = Raumanteile der beteiligten Gase

$m_1, m_2 \ldots$ = Molgewichte der Gase

$T_{k_1}, T_{k_2} \ldots$ = krit. Temperaturen

$\eta_{m_1}, \eta_{m_2} \ldots$ = dynamische Zähigkeit der Bestandteile bei der Temperatur t

η_m = dynamische Zähigkeit der Mischung bei der Temperatur t

Die dynamische Zähigkeit steigt mit wachsender Temperatur. Der Einfluß des Druckes darf - abgesehen von sehr hohen Drucken - vernachlässigt werden (in der kinetischen Gastheorie wird bekanntlich abgeleitet, daß der Druck theoretisch vollständig ohne Einfluß auf die Viskosität ist). Die Viskositätskonstanten der Gasolbestandteile betragen nach den Tabellen von Landolt-Börnstein im Temperaturbereich 20-250°C, ausgedrückt im absoluten Maßsystem:

$$\eta \cdot 10^7 \left[cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}\right]$$

°C	Propan	Propylen	n - Butan	i-Butan	α- Butylen	β-Butylen
20	806	835	739	744	761	-
60	922	959	839	845	863	858
00	1029	1021	947	947	971	-
20	1082	1122	998	995	1020	-
50	1132	[1200]	[1073]	-	-	1076
00	1251	[1330]	[1198]	-	-	1192
50	1363	[1460]	[1223]	-	-	1301

Die eingeklammerten Werte sind aus dem Temperaturgang extrapoliert worden.

-Bl.11-

Aus vorstehenden Zahlen wurden die Viskositätskonstanten des Gasols nach der Formel von Herning u. Zipperer für 20, 100, 200, 250°C berechnet:

°C	dynam. Zähigkeit in Poise
20	$763 \cdot 10^{-7}$ $cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}$
100	$975 \cdot 10^{-7}$ "
200	$1205 \cdot 10^{-7}$ "
250	$1292 \cdot 10^{-7}$ "

In Skizze 6 sind die Konstanten graphisch wiedergegeben.

6. Spez. Wärme.

a) Flüssiges Gasol.

Die spez. Wärme des flüssigen Propan-Pentan-Gemisches erwies sich nach den Untersuchungen von B.H. Sage, H.S. Backus und T. Vermeulen (a.a.O.) bei nicht zu hohen Temperaturen als eine rein additive Eigenschaft. Die spez. Wärme des Gasols könnte demnach aus den spez. Wärmen der Komponenten berechnet werden, wenn hierfür genügend Unterlagen in der Literatur vorhanden wären. Die Messungen von Coffin und Maass (a.a.O.) und Maass und Wright (a.a.O.) wurden bei tieferen Temperaturen ausgeführt. Oberhalb Zimmertemperatur wurden nur die spez. Wärmen von flüssigem Butan und Propan von B.H. Sage und W.N. Lacey[1] bestimmt. Man entnimmt ihren Kurven für

°C	Propan	Butan	
20	0,63	0,58	cal/g
50	0,71	0,62	"
100	-	0,76	"

Die Werte für Butan mögen etwa der spez. Wärme des Gasols entsprechen.

-Bl.12-

1) B.H. Sage u. W.N. Lacey, Ind. Engg. Chem. 27 (1935) S. 1484

Indessen ist es auch möglich, die spez. Wärme rein rechnerisch aus anderen physikalischen Eigenschaften (Siedetemp., Dichte) zu ermitteln. K.M. Watson und E.F. Nelson[1] geben hierzu folgende Formel (gültig für K.W.-Gemische):

$$c_p = [0{,}6811 - 0{,}308 \cdot s + t\,(0{,}000\,815 - 0{,}000\,306 \cdot s)][0{,}055\,K + 0{,}35]$$

c_p = spez. Wärme in Btu./lb/^oF = cal/g/^oC bei t^oF

s = spez. Gew. bei 60/60^oF

t = Temperatur in ^oF

K ("UOP - Charakterisierungsfaktor")

$$= \frac{\sqrt[3]{T_B}}{s}$$

T_B = mittlerer molarer Siedepunkt (vgl. I_{3a}) in ^{o}Rankin (^oF + 459,6)

K beträgt für das Gasol 13,3 ; s = 0,615

Die Rechnung ergibt für verschiedene Temperaturen (vgl. auch Skizze 7):

Temp. ^oC:	20	50	100	130
spez. Wärme:	0,588	0,625	0,687	0,724

~~In der Nähe des krit. Punktes werden die Berechnungen fehlerhaft, da hier der Druck Bedeutung erlangt.~~

b) Gasförmiges Gasol.

Hier fehlen für die Olefine jegliche experimentelle Werte, dagegen sind die spez. Wärmen der gasförmigen Paraffine bekannt. Für Propan und Butan ist eine kurvenmäßige Darstellung bei B.H. Sage und W.N. Lacey (a.a.O.) zu finden. Danach beträgt die spez. Wärme bei 20^oC für Propan 0,38, für Butan ebenfalls; bei 100^o für Butan 0,44 cal/g (Propan nicht mehr abzulesen).

---

1) K.M. Watson u. E.F. Nelson, Ind.Engg. Chem. 25 (1933), S. 883

MAT 2A3

W.K. Lewis u. W.H. Mc Adams[1] geben eine Gleichung für die Abhängigkeit der spez. Wärme gasförmiger Paraffine von der Temperatur:

$$M_{cp} = 4{,}4 + 4{,}4\ n + (0{,}012 + 0{,}006\ n)\ t$$

M = Molgewicht
c_p = spez. Wärme bei konst. Druck und t°C
n = Kohlenstoffzahl im Molekül
t = Temperatur in °C

Zur Berechnung der spez. Wärme des Gasols in der Dampfphase wurde in diese Gleichung für M das mittlere Molgew. (55,3), für n als mittlere Kohlenstoffzahl 3,8 eingesetzt. Die erhaltenen Zahlen sind in Skizze 6 graphisch wiedergegeben. Die spez. Wärme bei konst. Volumen interessiert für den Bau der Anlage nicht.

Damit sind nur die Paraffine berücksichtigt worden. Es darf aber angenommen werden, daß sich die Olefine gleicher Kohlenstoffzahl von den entsprechenden Paraffinen auch hinsichtlich der spez. Wärme nur wenig unterscheiden; ~~übrigens sollen sie noch ermittelt werden.~~

Die bisherigen Werte gelten für Normaldruck. Mit steigendem Druck nimmt die spez. Wärme der Gase zu, um später wieder abzufallen, und oberhalb reduzierter Temperaturen von 5,0 kann nach B.F. Dodge[2] der Druckeinfluß praktisch vernachlässigt werden. In einem a.a.O. zu findenden Diagramm ist das Verhältnis der spez. Wärme bei höherem Druck gegenüber Normaldruck (c_p/c_{pl}) für verschiedene red. Temperaturen in Abhängigkeit vom red. Druck dargestellt. Man entnimmt ihm, daß die spez. Wärme c_p eines Kohlenwasserstoff-Gemisches mit den krit. Daten des Fischergasols bei 200° und 30 at - Temperatur und Druck der geplanten Anlage - ca. 1,4 mal so groß ist wie bei Normaldruck.

1) W.K. Lewis u. W.H. Mc. Adams, Chem.Met.Eng. 36(1929), S.336
2) B.F. Dodge, Ind. Engg. Chem. 24 (1932), S. 1353-63

-Bl.14-

Handelt es sich um die Berechnung des Gesamtwärmeinhaltes des Gasols unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen, so wird man besser den in I8)angegebenen Weg einschlagen, bei welchem die etwas unsichere Korrektur der spez. Wärme für höhere Drucke in Fortfall kommt.

7.) Verdampfungswärme.

Die latente Verdampfungswärme eines Gemisches bei konstantem Druck ist gleich der Differenz des totalen Wärmeinhaltes des Dampfes und der Aufheizungswärme für Flüssigkeit und Dampf bis zum Siedeschluß. Die experimentelle Bestimmung dieses Wärmebetrages ist versuchstechnisch außerprdentlich schwierig. Man begnügt sich deshalb in der Regel mit Berechnungen.

Die bekannteste Formel zur Berechnung der Verdampfungswärme ist die Clausius-Clapeyronsche Gleichung. Sie ist aber nur für niedere Drucke anwendbar.

Die bequemer zu handhabende Formel von Kistiakowsky[1]

$$Q = 0{,}004571 \cdot T_s \cdot \lg \frac{82{,}07}{T_s}$$

Q = mol. Verdampfungswärme in Kcal bei 1 ata

T_s = abs. Siedetemperatur bei 1 ata

ist nach K.M. Watson und E.F. Nelson (a.a.O.) auch ohne weiteres für Mischungen gültig, wenn statt T_s der mittlere molare Siedepunkt bei 1 ata eingesetzt wird. T_s beträgt für das Gasol (vgl. I_3) - 10°C. Daraus folgt als Verdampfungswärme bei Atmosphärendruck und -10°C 94,3 cal/g.

Die Verdampfungswärme eines Gemisches ist, gegenseitige Nichtbeeinflussung der Komponenten vorausgesetzt, zweifellos eine

1) Kistiakowsky, Ztschr. phys. Chem. 107 (1923), S. 66

additive Größe. Berechnet man die Verdampfungswärme des Gasols aus den Verdampfungswärmen der Komponenten beim Siedepunkt nach Maßgabe ihres prozentualen Gewichtsanteiles, so erhält man 96 cal/g, also praktisch das gleiche.

In der Polymerbenzinanlage wird die Verdampfung unter 30 at stattfinden und die mittlere Verdampfungstemperatur dementsprechend ca. 125°C betragen. Bei dieser Temperatur bezw. diesem Druck ist die Verdampfungswärme nun wesentlich niedriger, denn bekanntlich wird sie im krit. Punkt gleich Null.

Die Druck- bezw. Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme kann durch folgende Gleichung[1] ausgedrückt werden:

$$L = r \cdot L_B \cdot \frac{T}{T_B}$$

L = latente Verdampfungswärme bei T° Kelvin
L_B = " " beim Normal-Sdp. (°Kelvin)

Der Faktor r wird einem Diagramm entnommen, in welchem eine Kurvenschaar für verschiedene reduzierte Temperaturen (T/T_c) gegen T_B/T_c als Abszisse aufgetragen ist.

Die nach diesem kombinierten graphisch-rechnerischen Verfahren für verschiedene Drucke bezw. Temperaturen bis zum kritischen Punkte erhaltenen latenten Verdampfungszahlen sind aus Skizze 8 ersichtlich.

.) Einfluß des Druckes auf den Wärmeinhalt des Gasoldampfes.

Wünscht man beispielsweise den Wärmeinhalt des Gasols bei 200° und 30 Atm. zu berechnen, so wird man sich vorstellen, daß das Gasol auf den mittleren Siedepunkt bei 30 Atm. angeheizt, dort verdampft und der Dampf auf 200° erwärmt wird. Für die spez. Wärmen wird man dabei Mittelwerte zwischen Anfangs- und Endtemperatur benutzen. Während man damit dem Temperatureinfluß verhältnismäßig ge-

1) K.M.Watson u. E.F.Nelson, a.a.O. S. 885

recht wird, ist der Einfluß des Druckes vor allem auf die spez. Wärme des Dampfes nur sehr schwierig einzukalkulieren. Man tut deshalb nach K.M. Watson und E.F. Nelson besser, den Wärmeinhalt zunächst für Normaldruck zu berechnen und darauf eine aus dem Joule-Thomson-Effekt hergeleitete Korrektur anzubringen. Bekanntlich kühlt sich ein komprimiertes Gas bei der adiabatischen Entspannung ab, woraus folgt, daß bei gleichbleibender Temperatur der Wärmeinhalt mit steigendem Druck abnimmt. Der abzuziehende Betrag ΔW, multipliziert mit M/T (vgl. unten), ist für alle Kohlenwasserstoffdämpfe praktisch gleich groß und kann einem von K.M. Watson u. E.F. Nelson (a.a.O. S. 88 ff) entwickelten Diagramm entnommen werden. In diesem ist der Ausdruck

$$\frac{\Delta W \cdot M}{T}$$

ΔW = Differenz des Wärmeinhaltes bei dem betr. Druck gegenüber Normaldruck in Btu. /lb

M = Molgewicht

T = absol. Temperatur in ^{o}Rankin (= 492 + ^{o}F)

als Funktion des reduzierten Druckes und der reduzierten Temperatur dargestellt. Die Abzüge sind verhältnismäßig klein. Aus dem abgegriffenen Betrag $\frac{\Delta W \cdot M}{T}$ wurde ΔW berechnet und auf cal/g umgerechnet. Es ergeben sich folgende Werte (vgl. auch Skizze 9)

^{o}C	10 Atm	20 Atm	30 Atm
150	4,6 cal/g	8,8 cal/g	15,3 cal/g
200	3,3 "	5,5 "	9,4 "
250	1,9 "	3,8 "	6,2 "

Nachstehend ist ein Berechnungsbeispiel für die Anwendung dieser Werte wiedergegeben.

-Bl.17-

diesen Werte wiedergegeben.

Es sei der Wärmeinhalt des Gasoldampfes bei 200° und 30 at zu berechnen. Die Ausgangstemperatur sei + 20°C.

1.) Abkühlung des Gasols auf den Normalsiedepunkt (-10°C)	: $\frac{-(0{,}59 + 0{,}54)}{2}$ 30 =	- 17,0 cal/g
2.) Verdampfung des Gasols beim Normalsiedepunkt	:	+ 94,3 "
3.) Erhitzung des Dampfes auf 200°C	: $\frac{+(0{,}37 + 0{,}51)}{2}$ .210 =	+ 92,4 "
4.) Korrektur für 30 at	:	- 9,4 "
Totalwärmeinhalt bei 200° und 30 Atm.:		+160,3 cal/g

Um 1 g flüssiges Gasol von 20°C bei 30 Atm.Druck in Dampf von 200°C überzuführen, sind also 160,3 cal erforderlich.

II. Rohpolymerisat.

Das Rohpolymerisat setzt sich seinem mittleren Molgewicht (114) und seinem Verhalten bei der fraktionierten Destillation entsprechend hauptsächlich aus C_8 und C_9 - Kohlenwasserstoffen zusammen. Es kann, je nach den Abscheidungsbedingungen, auch bei Normalverhältnissen noch eine beträchtliche Menge Gasolbestandteile gelöst enthalten. Nach der Destillation wird es nahezu gasfrei erhalten und hat dann eine Dichte von ca. 0,74, während sie vorher ca. 0,725 (20°C) betrug. Auf dieses „gasfreie" Rohpolymerisat beziehen sich sämtliche nachstehende Angaben.

1. Dampfdruck.

In Skizze 10 ist die beobachtete Drucksteigerung beim Anheizen einer Polymerisatprobe im Autoklaven auf 250°C wiedergegeben. Die drei "gekreuzt" eingetragenen Anfangswerte sind "Dampfdrucke nach Reid" der Benzinfraktion, die 90% des Rohpolymerisates ausmacht. Auch vom Rohpolymerisat wurden unterhalb 1 ata einige Dampfdrucke gemessen. Hierzu diente ein Tensieudiometer. Die Apparatur ließ nur Bestimmungen bis zu ca. 20°C zu. Folgende Werte wurden gemessen:

Temp. °C	m/m Hg
- 5	48
± 0	58
+ 5	68
10	80
15	96
20	112

2.) Der U.O.P.-Charakterisierungsfaktor des Rohpolymerisates.

Schon eingangs war erwähnt worden, daß zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften des Polymerisates einige in USA für

-Bl.19-

Erdöle gebräuchliche halbempirische Beziehungen herangezogen wurden. Eine zusammenfassende Darstellung darüber findet man bei K.M. Watson und E.F. Nelson (a.a.O.) und in einer in der "Brennstoffchemie" 18, Nr. 12 erschienenen Arbeit über "Neuzeitliches Druckwärmespalten" von O. Egloff und E.F. Nelson. Hiernach wird die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften einer Erdölfraktion von ihrer Zusammensetzung durch einen "Charakterisierungsfaktor" ausgedrückt, welcher definiert ist als der Quotient aus der Kubikwurzel aus dem mittleren molaren Siedepunkt in Graden Rankin (= 459,6 + °F) und dem spez. Gewicht bei 60/60°F. Der Faktor schwankt zwischen 12,5 für reine paraffinische Fraktionen und 10,0 für stark gekrackte, aromatenreiche Öle.

In den erwähnten Aufsätzen werden nun eine Reihe empirischer Gleichungen und Diagramme wiedergegeben, mit deren Hilfe man aus dem Charakterisierungsfaktor Molgewicht, krit. Daten, spez. Wärme, Verdampfungswärme usw. für Erdölfraktionen der verschiedensten Art und der verschiedensten Siedegrenzen ermitteln kann. Diese Beziehungen sind auch auf reine Kohlenwasserstoffe anwendbar, und aller Wahrscheinlichkeit nach besitzen sie auch für das Polymerbenzin weitestgehende Gültigkeit. Die einzig erforderlichen experimentellen Daten sind eine Engler-Siedekurve und das spez. Gewicht. Aus dem 50% Englerpunkt ermittelt man den mittleren molaren Siedepunkt, welcher eine Kleinigkeit darunter liegt. Die anzubringende Korrektur wird von der Steilheit der Engler-Kurve zwischen 10 und 90%-Punkt (°F) bestimmt.

Der korrigierte 50%-Englerpunkt beträgt für das gasfreie Rohpolymerisat 120°C (260°F) und der Charakterisierungsfaktor

$$k = \frac{T^{1/3}}{s} = \frac{720^{1/3}}{0,74} = 12,1$$

Der U.O.P.-Faktor kann auch nach der Abb. 5 des Aufsatzes von Egloff und Nelson (künftig mit E. und N. bezeichnet !) aus Molgewicht und Dichte (°APJ) graphisch ermittelt werden. Man findet

-Bl.20-

für das Gasöl (Molgew. = 114; ^{0}APJ = 60) k = 12,0.

3.) Kritische Daten.

a) Krit. Temperatur.

Sie wurde aus der Abb. 5 (E. u. N.) entnommen, wo die gegenseitige Abhängigkeit von Mol-Gewicht, krit. Temperatur, Charakterisierungsfaktor, mittlerem Siedepunkt und APJ-Dichte dargestellt ist. "Die nach Abb. 5 ermittelten kritischen Temperaturen sind mit kleinen Fehlern auf reine Kohlenwasserstoffe und enge Erdölfraktionen oder, wenn eine besondere Methode zur Bestimmung vom mittleren Siedepunkt benutzt wird, auf Mischungen mit weiten Siedegrenzen anwendbar."

Krit. Temperatur des Rohpolymerisates = 332^{o}C.

b) Krit. Druck.

Graphisch ermittelt aus Abb. 9 (E. u. N.), wo die krit. Drucke von Kohlenwasserstoffen in lb/Zoll^2 als Funktion der krit. Temperatur und des (mittleren) Siedepunktes dargestellt sind nach Multiplikation mit einem Korrekturfaktor, welcher sich aus der Steilheit der Engler-Siedekurve ergibt: 45 kg/cm^2 .

c) Krit. Dichte.

Berechnet nach der Formel von J.J. Saslowsky (vgl. I- 3c) aus der Dichte bei 20^{o}C = 0,738 und der krit. Temperatur:

$$d_K = 0{,}738 / 1 + 2{,}7 \sqrt{\frac{312}{605}} = 0{,}25 \text{ g/ccm.}$$

4.) Dichte.

a) Flüssiges Polymerisat.

In Abb. 10 (E. u. N.) ist der für flüssige Erdölkohlenwasser-

-Bl.21-

stoffe gültige Quotient

$$\frac{\text{Dichte bei gegebener Temperatur u. krit. Druck}}{\text{Dichte bei } 60^{\circ}\text{F und gew. Druck}}$$

in seiner Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Man kann hieraus also die thermische Ausdehnung beim krit. Druck entnehmen. Dies ist praktisch von der Ausdehnung unter Normaldruck nicht unterschieden, denn der Druckeinfluß auf die Dichte ist, wie schon beim Gasol, nur ganz minimal; Das Verhältnis Dichte bei gegebenem Druck zu Dichte bei Normaldruck bewegt sich nach Abb. 11 (E.u.N.) für Temperaturen bis 250°C und Drucken unterhalb 30 at oberhalb 0,992.

Die aus Abb. 10 (E. u. N.) ermittelten Dichten des Polymerisates sind in Skizze 11 niedergelegt.

b) Gasförmiges Polymerisat.

Die Dichte des gasförmigen Polymerisates ist von geringerem Interesse, da bei dem in der Anlage herrschenden höheren Druck der Dampf immer nur im Gleichgewicht mit flüssigem Polymerisat existenzfähig ist. Das fiktive (!) Litergewicht bei 0°C und 760 mm beträgt $\frac{114}{22,4}$ = 5,1 g/Ltr., bei anderen Temperaturen und Drucken demnach:

$$\text{Litergew. } (T^{\circ}/\text{Pat}) = 114/V$$

$$V = z\,\frac{R \cdot T}{P}$$

Der Kompressibilitätsfaktor z ist seinerseits wieder eine Funktion von Druck und Temperatur. Er wird auf die unter I - 4b) mitgeteilte Weise ermittelt. Für 200°C und 30 at beträgt er 0,81 und das Litergewicht demnach

$$114 \,/\, \frac{0,81 \cdot 0,0821 \cdot 473}{30} = 108,7 \text{ g}$$

5.) Viskosität des Polymerisatdampfes.

Ermittelt nach Abb. 16 (E. u. N.):

Temp.:	100	150	200°C
Kinemat.Viskosität:	0,275	0,170	0,113 Centistokes

6.) Spez. Wärme.

a) Flüssiges Polymerisat.

Ermittelt aus Abb. 12 (E. u. N.), in welcher die spez. Wärme von Erdölbestandteilen vom U.O.P.-Faktor K = 11,8 (Midcontinent Öle) in Abhängigkeit von der Temperatur und der API-Dichte dargestellt ist. Für Gemische mit anderem K wird der abgegriffene Wert mit einem Korrektur-Faktor (Hilfsdiagramm) multipliziert.

In Skizze 12 sind die sich für das Polymerisat ergebenden spez. Wärmen aufgezeichnet.

b) Gasförmiges Polymerisat.

Die spez. Wärme des Polymerisatdampfes wurde der Abb. 13 (E. u. N.) entnommen, die im übrigen gleich der Abb. 12 angelegt ist. Graphische Darstellung siehe Skizze 12.

7.) Verdampfungswärme.

Die Verdampfungswärme des Polymerisates ist auf dieselbe Weise wie unter I - 7) beschrieben zunächst für Normaldruck nach der Formel von Kistinkowsky berechnet worden (71,6 cal/g) und darauf, wie ebenfalls schon beschrieben, die Temperatur- bezw. Druckabhängigkeit nach dem Ausdruck von K.M. Watson und E.F.Nelson. Die erhaltenen Werte findet man in Skizze 13.

-Bl.23-

8.) Einfluß des Druckes auf den Wärmeinhalt des Polymerisatdampfes.

Der Druckeinfluß auf den Wärmeinhalt wäre wieder dem unter I -8) näher erläuterten Diagramm von K.M. Watson und E. Nelson zu entnehmen. Leider sind aber die für den Polymerisatdampf gültigen Kurven der reduzierten Temperaturen bis 250°C im Druckgebiet oberhalb 10 at nicht weiter geführt, so daß ihr Verlauf für höhere Drucke höchstens sehr unsicher zu schätzen wäre. Für 10 at beträgt die Korrektur:

Temp.:	150	200	250°C
ΔW :	6	4	3 cal/g

Für 20 at kann man gerade die Korrekturwerte bei 200° und 250°C noch schätzen:

200°C : 9 cal/g
250°C : 6 "

Für 30 at ist jede Schätzung unmöglich.

6791

III. Bestimmung der Löslichkeit von Fischergasol in Rohpolymerisat bei höheren Drucken und Temperaturen.

Das Polymerisat besitzt schon bei Normalbedingungen ein beträchtliches Lösungsvermögen für C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe. Der Gehalt an diesen kann angenähert durch eine Destillationsprobe ermittelt werden. Es wurde stets zweimal bis ca. 150°C abdestilliert. Eine genauere Bestimmung des Gasgehaltes ist nur durch eine Stockanalyse möglich. Zunächst wurde einmal das Lösungsvermögen bei Raumtemperatur und Normaldruck bestimmt. Gasfreies Rohpolymerisat wurde im Autoklaven bei Raumtemperatur mit flüssigem Gasol im Überschuß einige Zeit geschüttelt, der Autoklav auf Normaldruck entspannt und eine Probe des Inhaltes einer Stockanalyse unterworfen. Dabei wurden aus 5,0 ccm Flüssigkeit 4,14 ccm flüssige höhere Kohlenwasserstoffe (> C_5) und 119,5 ccm gasförmige C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe erhalten. Das Gemisch bestand danach zu 15,9 Gew.-% aus Gasol. Das abgetrennte Gas entsprach in der Zusammensetzung dem Fischergas. Das Polymerisat hat also kein ausgesprochenes selektives Lösevermögen für irgendwelche Bestandteile, etwa die Olefine.

Der Gasgehalt bei Normalverhältnissen interessierte im Zusammenhang mit Bestimmungen des Lösevermögens bei 100-250°C und 10-30 at. Gesamtdruck. Die getroffene Versuchsanordnung geht aus Skizze 14 hervor.

Aus Bombe B wurden 300-400 g Gasol in den Autoklaven A_1 abgefüllt und dieser bei verschlossenen Ventilen auf 200-250°C angeheizt (Drucksteigerung auf ca. 200 at). Das gasfreie Polymerisat befand sich im Autoklaven A_2 und wurde nach Aufheizung auf die jeweilige Versuchstemperatur mit Gasoldampf aus A_1 durch das Steigrohr St_1 hindurch beladen, bis das Manometer M_2 den gewünschten Versuchsdruck anzeigte. Nach eingetretener Sättigung (mehrmaliges Aufdrücken bis zur Konstanz) wurden 200 ccm Flüssigkeit durch das Steigrohr St_2 am Analysenventil V auf Normaldruck entspannt. Das gelöste Gas wurde nun zum Teil wieder frei und konnte in der Gasuhr G gemessen werden, während sich das Polymerisat, das im Kühler K auf Normaltemperatur gekühlt wurde (bei höherem

-Bl.2-

Gasgehalt hätte hierzu schon allein die Entspannungskälte genügt) im Abscheider Ab_1 sammelte.

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse war zu berücksichtigen, daß einerseits ein großer Teil Gasol - und praktisch sogar meist der weitaus größere ! - im Kondensat gelöst bleibt, da ja von gasfreiem Polymerisat ausgegangen wurde und daß andererseits der Gasstrom mit Polymerisatdampf gesättigt ist.

Beiden Umständen wurde Rechnung getragen. Das flüssige Kondensat wurde z weimal bis ca. 150°C abdestilliert und der Destillationsverlust dem Gasol zugeschlagen; man hätte meinen sollen, daß der Gasgehalt immer der Sättigungsgrenze für Raumtemperatur entsprach, solange bei der Entspannung außerdem noch Gas frei wurde; praktisch wurde jedoch der Sättigungsgehalt teils überschritten, zumeist aber unterschritten, so daß seine jedesmalige Bestimmung unerlässlich war. Zur Berechnung des nicht kondensierten Polymerisatdampfes wurde angenommen, daß der Gasstrom gemäß des Partialdruckes des gasfreien Polymerisates mit diesem beladen war. Der Dampfdruck des Polymerisates beträgt bei 20°C - vgl. II 1) - 112 mm QS., entsprechend einem Partialdruck von 0,15 at. Die an der Gasuhr G abgelesene reduzierte Gasmenge bestand also zu 15% aus Polymerisatdampf.

Drückt man den Gasolgehalt in Gew.-% der Lösung (Polymerisat + Gasol) aus, so gestaltet sich die Berechnung folgendermaßen:

Bei der Entspannung seien erhalten:

1.) G ltr. "Gas", reduziert auf 0° , 760 mm, Trockenheit:
G_r ltr.

2.) K g Kondensat

Die G_r ltr. Gas bestehen aus:

$0{,}15\ G_r$ ltr. = $0{,}76\ G_r$ g Polymerisatdampf
$0{,}85\ G_r$ " = $2{,}09\ G_r$ " Gasoldampf

Destillationsverlust der K g Kondensat: v g

-Bl.26-

6793

Demnach:

Gasol: $(v + 2{,}09\ G_r)$ g

Polymerisat: $(K - v + 0{,}76\ G_r)$ g

$$\text{Gew.-\% Gasol} = \frac{(v + 2{,}09\ G_r)\ 100}{K + 2{,}85\ G_r} \%$$

Nachstehend sind die bei 30 und 15 atü Gesamtdruck gefundenen Löslichkeiten tabellarisch und in Skizze 16 graphisch wiedergegeben. Der Partialdruck des Gasols fällt auf der Linie gleichbleibenden Gesamtdruckes mit steigender Temperatur, um im Schnittpunkt mit der Abszisse gleich Null zu werden. Dieser Endpunkt jeder Isobare ist mit dem entsprechenden Temperaturpunkt der Dampfdruckkurve des reinen Polymerisates identisch und bezeichnet den Punkt der völligen Gasfreiheit.

1. Gesamtdruck = 30 atü

Nr.	°C	Beim Entspannen erhaltene g Flüssigkeit	Destillationsverlust in g	Destillationsverlust in %	Beim Entspannen erhaltene red. ltr. Gas	Gew.-% Gasol der Lösung
1	150	148,3	26,8	18,0	27,0	36,8
2	165	142,3	24,3	17,1	18,3	32,1
3	200	151,7	25,0	16,5	8,9	24,5
4	210	152,7	25,3	16,5	6,0	22,2
5	234	159,0	25,6	16,1	1,8	18,0
6	247	147,7	16,0	10,8	2,0	13,2
7	270	146,8	9,1	6,2	1,8	8,4

2. Gesamtdruck = 15 atü

Nr.	°C	Beim Entspannen erhaltene g Flüssigkeit	Destillationsverlust in g	Destillationsverlust in %	Beim Entspannen erhaltene red. ltr. Gas	Gew.-% Gasol der Lösung
1	127	147,3	21,3	14,5	5,1	19,7
2	153	149,7	14,3	9,6	4,6	14,7
3	178	154,0	13,5	8,8	2,6	11,7
4	201	149,0	8,6	5,8	1,2	7,1
5	218	165,0	4,0	2,4	0,9	3,5

IV. Benzingehalt des Gasoldampfes bei höheren Drucken und Temperaturen.

Problem: Mit Gasol gesättigtes Rohpolymerisat, das sich in einem auf 180°C angeheizten und unter 30 at Gesamtdruck stehenden Behälter befindet, soll durch eine Flüssigkeitsleitung in einen ebenfalls auf 180°C geheizten, aber unter 15 at stehenden Behälter geleitet werden; zwischen beiden Behältern befindet sich also ein Reduzierventil. Bei der Entspannung von 30 auf 15 at wird ein großer Teil des gelösten Gasols frei. Der in Freiheit gesetzte Gasoldampf wird ständig abgezogen. Zugleich wird aber Polymerisat-Dampf mit abgeführt. Dessen Menge war experimentell zu bestimmen.

In der benutzten Apparatur (Skizze 15) wurde diese Situation möglichst genau kopiert. Betreffend B und A_1 vgl. III. Die auf 180°C angeheizten Autoklaven A_2 und A_3 entsprechen den beiden Druckbehältern, das sie verbindende Rohrsystem - Steigrohr in A_2, in A_3 unmittelbar unter dem Autoklavendeckel endend, der Flüssigkeitsleitung. R_2, R_3 stellen das Reduzierventil dar. In A_2 wurde das Polymerisat mit Fischergasol bei 30 at gesättigt.

Die eigentliche Bestimmung wurde nun folgendermaßen ausgeführt:

Das mit Gasol gesättigte Polymerisat wurde aus A_2 nach A_3 hinein auf 15 at. entspannt. Sobald der Druck von 15 at erreicht war, wurde der Dampf (die Flüssigkeit sammelte sich am Boden) bei V auf Normaldruck entspannt und das Ventil R_3 soweit gedrosselt, daß der Druck von 15 at in A_3 gerade erhalten blieb. Der auf Normaldruck entspannte Dampf gelangte durch den Kühler K in das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Gefäß Ab und wurde hier restlos kondensiert. Das Gefäß war nach außen durch einen Gummistopfen vollständig abgeschlossen.

Die erhaltene feste Masse wurde bei -80° aufgetaut und eine Probe in der Stockschen Apparatur fraktioniert. Dabei wurden aus 9 ccm Kondensat 1 ccm bei Zimmertemperatur nicht vergasbarer Koh-

Kohlenwasserstoffe (C_5) erhalten. Das Entspannungsprodukt bestand also zu 11 Vol.-% oder ca. 13 Gew.-% aus Rohpolymerisat. Die Benzingehalte sollen noch bei anderen Drucken und Temperaturen bestimmt werden.

V. Der Druckabfall im Kontakt.

Die Kontaktöfen der geplanten Anlage werden in vier übereinander liegende Kammern unterteilt werden. Jede Kammer faßt eine Kontaktschicht von 1,50 m Höhe. Es war zu prüfen, ob die Druckfestigkeit der Kohle für diese Schichthöhe ausreichend ist und wie groß der beim Durchleiten des Gasols innerhalb der Kontaktschicht auftretende Druckabfall ist.

Zunächst wurde in einer Spindelpresse versucht, die Maximalbelastung in kg/cm^2 festzustellen, bei welcher die Eponit-Kohle gerade zerbricht. Die Belastungsgrenze liegt etwa bei 0,5 kg/cm^2, doch kann von einem scharfen Grenzpunkt nicht gesprochen werden; immerhin muß zwischen dem Abbröckeln vorspringender Spitzen und Kanten und dem Aufbrechen der Kohle längs der gewachsenen Schichtung unterschieden werden. Von der Materialprüfungsabteilung Lu wurden die Belastungsversuche unter kontinuierlicher Aufzeichnung der Preßstempelbewegung wiederholt: es wurde eine stetige Senkung mit zunehmender Belastung beobachtet. Da der fertige Kontakt nur ein Schüttgewicht von höchstens 0,5 kg/Ltr. haben wird, drückt eine Schicht von 1,50 m mit 0,075 kg/cm^2 auf die Unterlage. Durch aufgesaugtes Benzin kann sich die Belastung noch auf 0,12 kg/cm^2 erhöhen. Schließlich wäre noch der dynamische Druck des strömenden Gasols einzubeziehen, der aber gegenüber den anderen Faktoren vernachlässigt werden darf. Selbst wenn man alle diese Momente berücksichtigt, liegt der Eigendruck des Kontaktes noch beträchtlich unterhalb jener oben angegebenen Grenzbelastung. In Übereinstimmung hiermit wurde in der Versuchsanlage nach Angabe von Herrn Dr.Münch keinerlei Zerreibung des Kontaktes beobachtet.

Eine solche Kontaktschicht bietet dem Gasdurchgang merklichen Widerstand. In der geplanten Anlage wird Fischergasol bei 200°C

-Bl.30-

und 30 at mit einer Strömungsgeschwindigkeit von anfänglich 4 cm/sec bis später 2 cm/sec (infolge Wegnahme der Olefine) durch den Kontakt geschickt werden. Der hierbei auftretende Druckverlust sollte experimentell bestimmt werden.

Aus Gründen apparativer Schwierigkeiten konnten die Messungen leider nicht bei 200°C durchgeführt werden, sondern mußten auf Raumtemperatur beschränkt werden. Das hatte zur Folge, daß anstelle des Fischergasols, welches hierbei flüssig ist, ein anderes Versuchsgas verwendet werden mußte. Als solches diente Stickstoff. Die Versuche wurden bei 10,20 und 30 atü und Strömungsgeschwindigkeiten bis ca. 10 cm/sec für Eponit-Kontakt (Korngröße 3-5 mm) ausgeführt. Zur Prüfung der Abhängigkeit des Druckabfalles von der Art des verwendeten Gases wurden Vergleichsmessungen mit anderen Gasen bei 6 atü angeschlossen.

Die Apparatur zur Messung des Druckabfalles ist in Skizze 17 wiedergegeben. Das auf den Versuchsdruck reduzierte Gas wurde von oben in das Hochdruckrohr H von 5,3 cm l.W. eingeleitet. In seinem unteren Teil war eine Siebplatte eingelegt, auf die die 1,50 m hohe Kontaktschicht geschüttet wurde. Das unten austretende Gas wurde durch den Autoklaven A geführt, wo evtl. mitgerissener Kohlestaub zurückgehalten wurde und passierte nach Entspannung auf Normaldruck bei E eine Gasuhr. Nach Ermittlung des minütlichen Gasdurchganges ergab sich die Strömungsgeschwindigkeit im frei gedachten Rohrquerschnitt zu

$$v = \frac{L \cdot 1000}{q \cdot p \cdot 60} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

L = Liter pro Min. bei Normaldruck (1 ata)
q = innerer Rohrquerschnitt in cm^2
p = Druck in ata.

Der Druckunterschied ober- und unterhalb der Kontaktschickt konnte an den beiden als Differentialmanometer dienenden, durch ein U-Rohr verbundenen und mit Quecksilber gefüllten Schaugläsern S_1 und S_2 direkt abgelesen werden.

Auch in der leeren Apparatur wurde bei Gasdurchgang ein beträchtlicher Druckabfall beobachtet. Deshalb wurden alle Messungen ohne Kontaktfüllung wiederholt. Die Differenz beider Meßreihen entsprach offenbar dem Druckverlust im Kontakt.

-Bl.31-

Der bei 10, 20 und 30 atü und Strömungsgeschwindigkeiten bis ca. 10 cm/sec beobachtete Druckabfall ist in Skizze 18 wiedergegeben. Die Kurven wurden durch graphische Subtraktion der Widerstandskurven mit und ohne Kontaktfüllung erhalten.

Nun interessierte aber der Druckabfall bei 200° und für Fischergasol, und es fragt sich, ob das Problem unter Benutzung der für Normaltemperatur und Stickstoff ermittelten Druckverluste rechnerisch zu lösen war.

Die Gasdynamik unterscheidet die laminare und die turbulente Gasströmung. Im vorliegenden Fall kommt nur die turbulente in Betracht. Hierbei wächst der Druckabfall proportional dem Quadrate der Strömungsgeschwindigkeit und linear proportional der Gasdichte bezw. dem Druck. Man überzeugt sich leicht, daß beide Forderungen von den experimentellen Werten der Skizze 18 erfüllt sind.

Dieses Gesetz gilt zunächst nur für eine bestimmte Gasart, und um vom Stickstoff auf das Gasol schließen zu können, wäre es erforderlich, die Abhängigkeit des Druckabfalles von allgemeineren Konstanten eines Gases formelmäßig auszudrücken. Im Bericht Nr. 301 des Techn. Prüfstandes Op. 200, welcher eine rechnerische Auswertung des Laborberichtes AL Nr. 1168 über "Widerstand von Kieselgel gegen strömende Case" bringt, wird folgende allgemeine Formel angeführt:

$$\Delta p = \alpha \cdot \frac{h}{f} \cdot \frac{c^2}{2g} \cdot \gamma g \cdot C_1$$

Δp = Druckverlust
h = Schütthöhe
c = mittlere Strömungsgeschwindigkeit
g = Erdbeschleunigung
f = mittlere Korngröße des Schüttstoffes
C_1 = Konstante, vom Volumen der Zwischenräume abhängig
γg = Raumgewicht des Gases
α = "Widerstandsbeiwert"

-Bl.32-

Der Druckverlust Δp_N für Stickstoff bei Normaltemperatur (Raumgewicht = γ_N) verhielte sich danach zum Druckverlust Δp_G des Gases bei 200° (Raumgewicht = γ_G) unter der Voraussetzung gleichen Druckes (30 Atm.), gleicher Strömungsgeschwindigkeit und gleicher Kontakt-Aufschüttung wie

$$\frac{\Delta p_N}{\Delta p_G} = \frac{\alpha_N \cdot \gamma_N}{\alpha_G \cdot \gamma_G}$$

γ_N und γ_G sind leicht zu berechnen. Anders verhält es sich aber mit den Widerstandsbeiwerten α_N und α_G. Der Widerstandsbeiwert ist eine nicht näher bekannte Funktion der "Reynold'schen Kennziffer", welche ihrerseits - gleiche sonstige Bedingungen vorausgesetzt - von der kinematischen Zähigkeit des Gases abhängig ist.

Zweierlei bestimmt also von Seiten des durchgeleiteten Gases die Größe des Druckabfalles: die Viskosität und die Dichte. Man erkennt das aus Vergleichsmessungen, welche mit Propan, Äthylen und Stickstoff bei 6 atü (mit Rücksicht auf Propan !) und Normaltemperatur durchgeführt wurden. Die gemessenen Zahlen sind in Skizze 19 dargestellt; da es sich lediglich um Vergleichsmessungen handelt, ist der Eigenwiderstand der Apparatur nicht gesondert bestimmt worden.

Die Litergewichte der drei Gase verhalten sich wie

$$N_2 : C_2H_4 : C_3H_8 = 1{,}00 : 1{,}00 : 1{,}57 .$$

Die Δp - Werte stehen nicht im selben Verhältnis, z.B. für c = 6,5

$$N_2 : C_2H_4 : C_3H_8 = 237 : 215 : 300 = 1{,}0 : 0{,}9 : 1{,}3$$

Dies wird verständlich, wenn man sich die Viskositäten der drei Gase betrachtet:

Gas:	Stickstoff	Äthylen	Propan
$\eta \cdot 10^7 (20^\circ C)$:	1840	989	806 $cm^{-1}.g.sec^{-1}$
Verhältnis:	1,00 :	0,54 :	0,44

Die im Vergleich zum Stidkstoff ca. halb so großen dynam. Viskositäten von Äthylen und Propan bewirken eine Verminderung des aus der Dichte allein zu erwartenden Druckabfalles.

Versucht man nunmehr, aus den Messungen für Stickstoff bei Raumtemperatur und 30 Atm. auf die Größe des Druckabfalles für Fischergasol bei 30 Atm. und 200° zu schließen, so hat man Dichte und Viskosität für beide Fälle zu vergleichen.

Man findet:

Stickstoff (20°C, 30 atü)

Litergewicht: 37,9 g (nach Messungen von Amagat)
dynam.Viskosität: $1840 \cdot 10^{-7}$ cm^{-1} . g . sec^{-1}

Fischergasol (200°C, 30 atü)

Litergewicht: 53,0 g (vgl. Skizze 4)
dynam.Viskosität: $1205 \cdot 10^{-7}$ cm^{-1} . g . sec^{-1} (vgl.Skizze 6)

Im Hinblick auf die Dichte kann der Druckabfall für Gasol bei 200°C und 30 Atm. höchstens 1,4 mal so groß sein wie der für Stickstoff bei 20°C und 30 at. Wegen der geringeren Viskosität des Gasols wird er noch etwas darunter liegen.

VI. Die Wärmetönung der Reaktion.

Die Polymerisation der Olefine zu höhermolekularen Produkten ist eine exotherme Reaktion.

Die auftretende Wärmetönung ist gleich der Differenz der Verbrennungswärmen der Ausgangs- und Endstoffe. Die Verbrennungswärmen der in Betracht kommenden niederen Olefine sind mehrfach bestimmt worden:

Propylen: 11 ~~440~~ 710 cal/g

Butylen: 11 ~~642~~ 555 cal/g (Mittelwert von n- und Isobutylen)

Andererseits wurde die Verbrennungswärme des gasfreien Rohpolymerisates gefunden zu

11 ~~216~~ 257 cal/g (bestimmt im Analyt. Labor. Oft.)

Das Gewichtsverhältnis Propylen : Butylen im Fischergasol beträgt 1 : 4,7.

Danach errechnet man für die Reaktion

Olefine ----> flüssiges Polymerisat

$$\frac{11 \cdot \overset{710}{\cancel{440}} + 4{,}7 \cdot 11 \cdot \overset{555}{\cancel{652}}}{5{,}7} - 11 \cdot \overset{257}{\cancel{216}} = \overset{325}{\cancel{452}} \text{ cal/g}$$

Bleibt das Polymerisat bei der Reaktion gasförmig, so ist dessen Verdampfungswärme bei 200° bezw. 30 at abzuziehen (vgl. Skizze 13)

$$\overset{325}{\cancel{452}} - 57 = \overset{268}{\cancel{395}} \text{ cal/g.}$$

Da bei der Umsetzung der Olefine unter Druck ein Teil gasförmig, ein anderer flüssig anfällt, wird die tatsächliche Reaktionswärme zwischen beiden Werten liegen.

W. Hagen
Ke.

N a c h t r a g.

Seit der Abfassung des vorliegenden Berichtes (Herbst 1937) ist auf dem Gebiet der physikalischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen so viel neues und ergänzendes Material veröffentlicht worden, daß die Darstellung heute stellenweise überholt wirkt. Da von einer Umarbeitung des Berichtes abgesehen wurde, sei im Rahmen dieses Nachtrags wenigstens kurz auf diese neuere Literatur hingewiesen. Man findet sie, zusammen mit der im Bericht genannten, in der Zusammenstellung[1] am Schluß dieses Nachtrages.

Dank dieser neueren Literatur wäre es heute möglich, die physikalischen Daten des F i s c h e r g a s o l s noch genauer zu berechnen, als dies im Bericht geschehen konnte. Insbesondere führte die mangelhafte Kenntnis der Druckabhängigkeit von Dichte, spez. Wärme, Viskosität usw. bei niederen Kohlenwasserstoffen zu mancher Unsicherheit im Ergebnis. Durch die Untersuchungen von Sage und Mitarbeiter (Nr.31, 32, 34, 36, 37, 39, 42 der Literaturzusammenstellung) ist diese Lücke heute wenigstens für die paraffinischen Kohlenwasserstoffe geschlossen. Man findet dort experimentell bestimmte Werte für die thermodynamischen Daten von gasförmigen und flüssigem Propan, n-und Isobutan für ein weites Temperaturbereich und für Drucke bis zu 200 Atmosphären. Bei den Olefinen fehlen solche Bestimmungen allerdings auch heute noch. Da ihre Eigenschaften aber nicht sehr von denen der Paraffinkohlenwasserstoffe verschieden sind, können für viele Berechnungen auch die letzteren allein verwendet werden. Übrigens lassen sich die thermodynamischen Daten der Olefine auf Grund des „Theorems der übereinstimmenden Zustände" auch genauestens aus denen der Paraffine errechnen.

D i e E r m i t t l u n g p h y s i k a l i s c h e r D a t e n v o n K o h l e n w a s s e r s t o f f e n n a c h d e m T h e o r e m d e r ü b e r e i n s t i m m e n d e n Z u s t ä n d e ist in der amerikanischen Literatur allgemein üblich geworden. Man findet hier für den Gebrauch in der Praxis (Berechnung von Spalt-,Destillations-,Polymerisationsanlagen) angefertigte Tabellen und Diagramme z.B. für die Gasdichte (4, 17, 20) die spez. Wärme (10, 11) oder die Viskosität (6, 25), mit deren Hilfe man für jeden Kohlenwasserstoff und jedes Kohlenwasserstoff-Gemisch, dessen kritische Daten bekannt sind oder sich aus anderen physikalischen Eigenschaften be-

1) Für diese Zusammenstellung wurde eine Literaturkartei der Kohlenwasserstoffversuche Op.198 (Dr.Fr.Winkler - Dr.Häuber) mit herangezogen.

rechnen lassen, die gesuchte Eigenschaft bei allen in Betracht kommenden Drucken und Temperaturen direkt ablesen oder durch eine einfache Rechnung ermitteln kann.

Auf diese Diagramme sei nicht nur für die Berechnung der Daten des Fischergasols, sondern auch des Rohpolymerisats, insbesondere der spez. Wärme (10) und der Viskosität (6, 25), aufmerksam gemacht.

Eine für Polymerbenzinanlagen wichtige Eigenschaft von Kohlenwasserstoffen ist noch ihre Wärmeleitfähigkeit, worüber im Bericht nichts enthalten ist. Ergänzend sei hier bemerkt, daß Angaben über die Wärmeleitfähigkeit von Kohlenwasserstoffen außer in Landolt- Börnsteins Tabellen vor allem in "The Science of Petroleum," Bd.II, S. 1261, zu finden sind.

Betreffs der Wärmetönung der Reaktion (Teil VI.,S.34) ist noch zu bemerken, daß zu ihrer Berechnung ursprünglich ältere Werte für die Verbrennungswärme von Propylen und Butylen aus dem "Landolt-Börnstein" herangezogen wurden. Nach neueren amerikanischen Messungen (27, 29, 30, 51) sind diese Werte zu hoch. Die notwendigen Korrekturen wurden bereits im Bericht an Ort und Stelle vorgenommen.

Literatur zur Ermittlung physikalischer Daten von

Literatur zur Ermittlung physikalischer Daten von in Spalt- Destillations-u. Polymerisationsanlagen verarbeiteten Kohlenwasserstoffen (Auswahl). 6804

Nr.	Verfasser	Literaturstelle	Titel
1	Beattie, Key, Kaminsky	J. Amer. Chem. Soc. 59, 1589-90, (1937)	Die Kompressibilität u. eine Zustandsgleichung für Propan im Gaszustand
2	Beattie, Simard, Gouq-Jen Su.	J. Amer. Chem. Soc. 61, 24-26, (1939)	Dampfdruck u. kritische Konstanten von n-Buton
3	Beattie, Simard, Gouq-Jen Su	J. Amer. Chem. Soc. 61, 26-27, (1939)	Die Kompressibilität von u. eine Zustandsgleichung für gasförmiges n-Butan
4	Brown, Souders Jr. u. R.L. Smith	Ind. Eng. Chem. 24, 513-15, (1932)	Grundlegende Beziehungen für Hochdruckanlagen zur Umwandlung von Paraffin-K W-Stoffen.
5	Coffin, Maas	J. Amer. Chem. Soc. 50, 1427-37. (1928)	Darstellung u. physikal. Eigenschaften von α-, β-, μ-Butylen.
6	Comings, Egly	Ind. Eng. Chem. 32, 714, (1940)	Viskositäten von Gasen u. Dämpfen bei hohen Drücken.
7.	Cope, Lewis, Weber	Ind. Eng. Chem. 23, 887-92 (1931)	Verallgemeinerte thermodynamische Eigenschaften von dampfförm. höheren K W-Stoffen.
8.	Copson, Frolich	Ind. Eng. Chem. 21, 1116, (1929)	Dampfdrucktafel für niedrig molekulare aliphat. K W-Stoffe.
9.	Dodge	Ind. Eng. Chem. 24, 1353-63, (1932)	Physikal.-chemische Faktoren f. d. Entwurf von Hochdruck-Anlagen.
10.	Edmister	Ind. Eng. Chem. 30, 352-58, (1938)	Thermodynamische Eigenschaften v. KW-Stoffen
11.	Egloff, Nelson	Brennst. Chem. 18, 233-46, (1937)	Neuzeitliches Druck-wärmespalten.
12.	Gaucher	Ind. Eng. Chem. 27, 57-64, (1935)	Spez. Wärme von flüssigen Einzel-K W-stoffen u. von Erdölfraktionen.
13.	Harteck, Edse	Z. phys. Chem. A. 182, 220-24 (1938)	Dampfdruckmessung von Propan.
14.	Herning, Zipperer	Gas-u. Wasserfach 1936, 69-73	Beitrag zur Berechnung der Zähigkeit techn. Gasgemische aus den Zähigkeitswerten der Einzelbestandteile.

Nr.	Verfasser	Literaturstelle	Titel
			6805

Nr.	Verfasser	Literaturstelle	Titel 6805
15	von Justi	Z. VDI, Bd. 80 Nr. 4 vom 25.1.1936, 103-104	Zustandsgrößen von Propan.
16	Katz, Saltzmann	Ind. Eng. Chem. 31, 94-4, (1939)	Oberflächenspannung von KW-Stoffen.
17	Kay	Ind. Eng. Chem. 28, 1074 (1936)	Dichte von gas- u. dampfförm. KW-Stoffen unter hohen Drucken u. Temperaturen.
18	Kistiakowsky	Z. phys. Chem. 107, 65-73, (1923)	Über Verdampfungswärme u. einige Gleichungen welche die Eigenschaften der unassoziierten Flüssigkeiten bestimmen
19	Lamb, Roper	J. Amer. Chem. Soc. 62, 806-14 (1940)	Dampfdrucke gewisser ungesättigter KW-Stoffe
20	Lewis	Ind. Eng. Chem. 28, 257-62 (1936)	Anwendung physik. Daten auf Hochdruckprozesse.
21	Lewis, Adams	Chem. Met. Eng. 36, 336, (1929)	Berechnung der specif. Wärme von gasförm. KW-Stoffen.
22	Maas, Wright	J. Amer. Chem. Soc. 43, 1098-111, (1921)	Einige physikal. Eigenschaften von KW-Stoffen mit 2 u. 3 C-Atomen.
23	Maxwell	Ind. Eng. Chem. 24. 502-05 (1932)	Dampfdrucke u. latente Verdampfungswärmen von KW-Stoffen.
24	Nelson	Oil Gas J 35, Nr. 34, S. 52, (1937)	Physikalische Eigenschaften d. Olefine (Tabelle)
25	Nelson	Oil Gas J 38, Nr. 6 S. 63 u. 65, (1939)	Diagramm für Gasbenzin u. Polymerbenzin-Anlagen.
26	Nelson	Oil Gas J. 38, Nr. 9 S. 50 (1939)	Die Viskositöl der in Destillatanlagen verarbeiteten Gase.
27	Parks	Chem Reviews 18, 325-34, (1936)	Beziehung zw. den freien Energien der Paraffin-KW-stoffe u. der Olefine.
28	Powell, Giauque	J. Am. Chem. Soc. 61, 2366-70, (1939)	Propylen. Wärmekapazität, Dampfdruck, Schmelz- u. Verdampfungswärme, u.s.w.
29	Rossini, Knowlton	J. Res. nat. Bur. Standards 19, 249-62, Sept. 1937	Calorimetr. Bestimmung der Verbrennungswärmen von Aethylen u. Propylen
30	Rossini, Knowlton	J. Res. nat. Bur. Standards 19, 339-45, Sept. 1937	Verbrennungs- u. Bildungswärme der normalen Olefin-(Alken-?) -KW-Stoffe im Gaszustand.

Nr.	Verfasser	Literaturstelle	Titel 6806

6806

Nr.	Verfasser	Literaturstelle	Titel
31	Sage, Backus Vermeulen	Ind. Eng. Chem. 28, 489, (1936)	Spezif. Wärmen einiger Mischungen aus Propan, n-Butan u. n-Pentan.
32	Sage, Evans, Lacey	Ind. Eng. Chem. 31, 763, (1939)	Latente Verdampfungswärme von Propan u. n-Pentan.
33	Sage, Hicks, Lacey	Refiner natur. Gasoline Mfr. 17, 350-58 (1938)	Versuch der Aufstellung von Gleichgewichtskonstanten f. leichte KW.
34	Sage, Kennedy, Lacey	Ind. Eng. Chem. 28, 601 (1936)	Der Joule-Thomson-Koeffizient von Propan.
35	Sage, Lacey	Ind. Eng. Chem. 27, 1484-88, (1935)	Spez. Wärme von n-Butan u. Propan.
36	Sage, Lacey	Ind. Eng. Chem. 30, 673, (1938)	Thermodynamische Eigenschaften des Isobutans.
37	Sage, Lacey	Ind. Eng. Chem 30, 829-34, (1938)	Viskozität von flüssigem u. gasförmigem Propan.
38	Sage, Lacey	Oil Gas J. 38, Nr. 27 S. 189, (1939)	Partialvolumen von leichten Paraffin-KW-Stoffen in der Gasphase
39	Sage, Schaafsma, Lacey	Ind. Eng. Chem. 26, 1218-24, (1934)	P-V-T-Beziehungen u. thermische Eigenschaften von Propan.
40	Sage, Webster Lacey	Ind. Eng. Chem. 29, 1188-94, (1937)	Thermodynamische Eigenschaften von n-Butan.
41	Sage, Webster Lacey	Ind. Eng. Chem. 29, 1309-14, (1937)	Wärmekapazität von gasförm. Propan, n-Butan, Isobutan, u. n-Pentan bei konst. Druck.
42	Sage, Yale, Lacey	Ind. Eng. Chem. 31, 223-6, (1939)	Einfluß des Druckes auf die Viskosität von n-u. Isobutan.
43	Saslowsky	Z. phys. Chem. 109, 111-35, (1924)	Die Dichte der Flüssigkeit u. deren Temperatur.
44	Scheeline, Billiland	Ind. Eng. Chem. 31, 1050-57, (1939)	Phasengleichgewichte im System Propan-Isobutylen
45	Schmidt	Lieb. Ann. 266, 266-292, (1891)	Über die krit. Temperaturen von Flüssigkeitsgemischen.
46	Smith, Watson	Ind. Eng. Chem. 29, 1408-14, (1937)	Siedepunkte u. kritische Eigenschaften von KW-Stoffgemischen.

6807

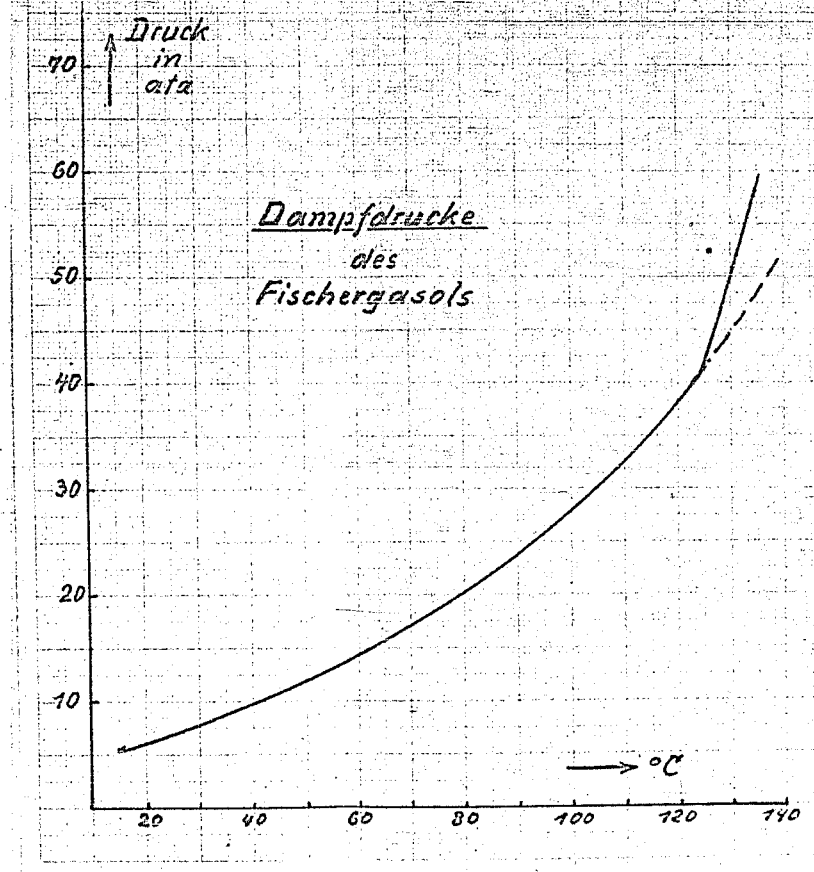
Nr.	Verfasser	Literaturstelle	Titel

Nr.	Verfasser	Literaturstelle	Titel 6807
47	Souleless, Selheimer, Brown	Ind. Eng. Chem. 24, 514-19, (1932)	Phasengleichgewichte bei fluss. u. dampfförm. Gemischen von Paraffin-KW.
48	Watson	Ind. Eng. Chem. 23, 360-64, (1931)	Errechnung (Prediction) von Krit. Temperatur u. Verdamptungswärme.
49	Watson, Nelson	Ind. Eng. Chem. 25, 880-87, (1933)	Neue Wege zur Berechnung der kritischen u. thermischen Eigenschaften von Petroleumfraktionen.
50	Watson, Nelson Murphy	Oil Gas J. 35 Nr. 26 S. 85 (1936)	Therm. Ausdehnung von Petroleumfraktionen
51		Nat. Petrol News 29, Nr. 50 S. 383, (1937)	Genaue, neubestimmte Verbrennungswärmen der Normal-Olefine.

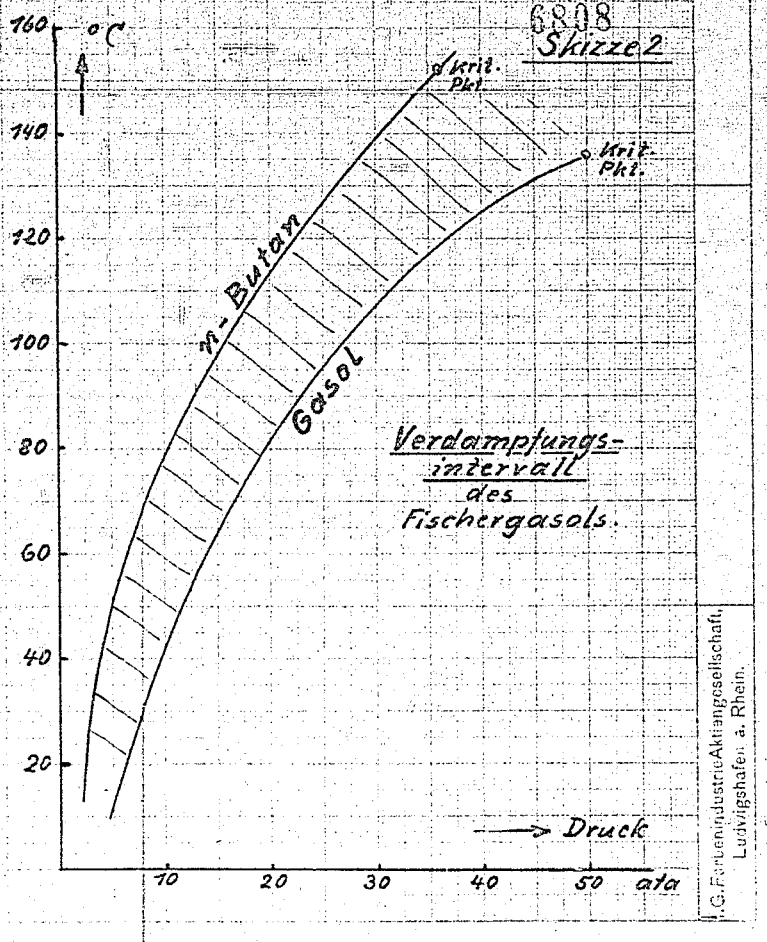
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

6808

Skizze 1



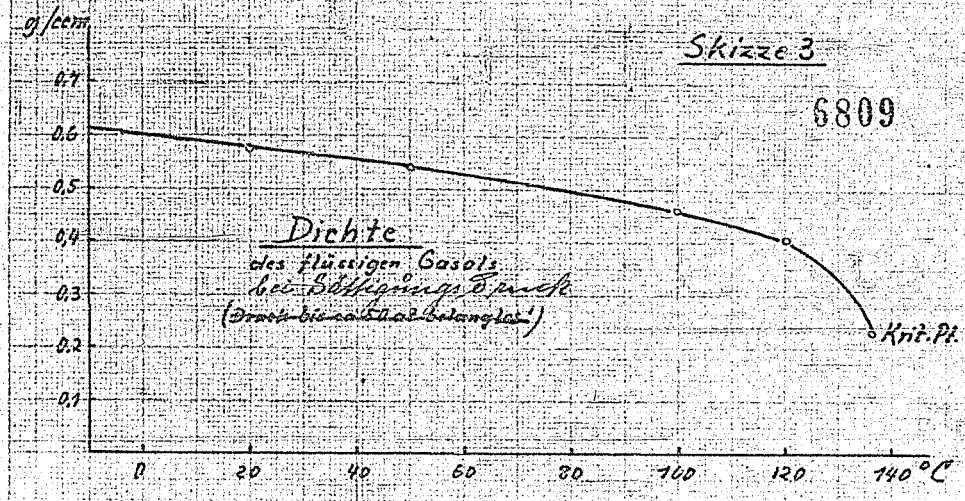
Skizze 2



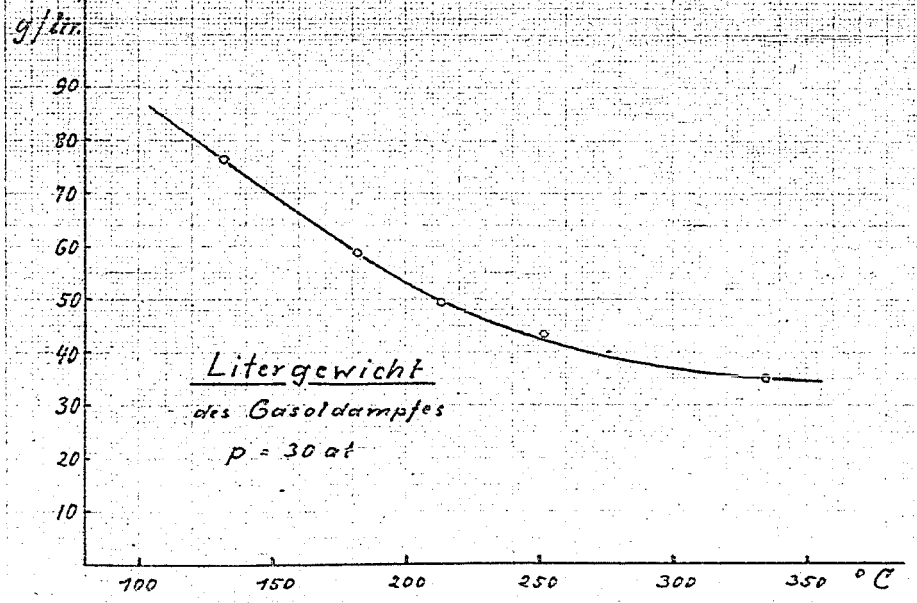
J.C. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

6809

Skizze 3

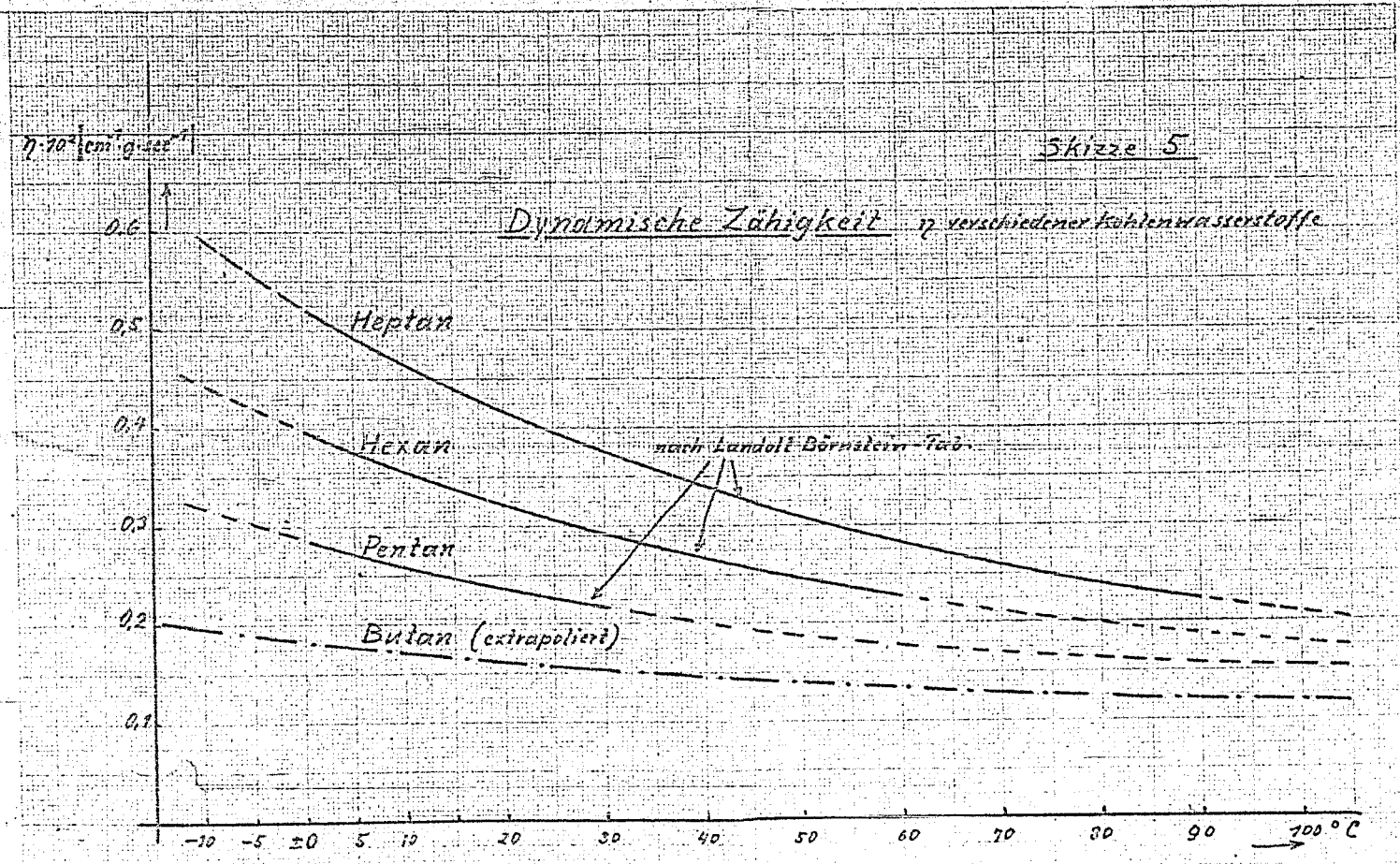


Skizze 4



Skizze 5

Dynamische Zähigkeit η verschiedener Kohlenwasserstoffe



6811

Skizze 6

Dynamische Zähigkeit
des Gasoldampfes
$\lambda = 1,010$
(Druck konstant)

$\eta \cdot 10^7$ in $kg^{-1} \cdot g \cdot sec^2$

7300
7200
7100
7000
6900
6800
6700
6600

20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 °C

Skizze 4

cal/g

0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1

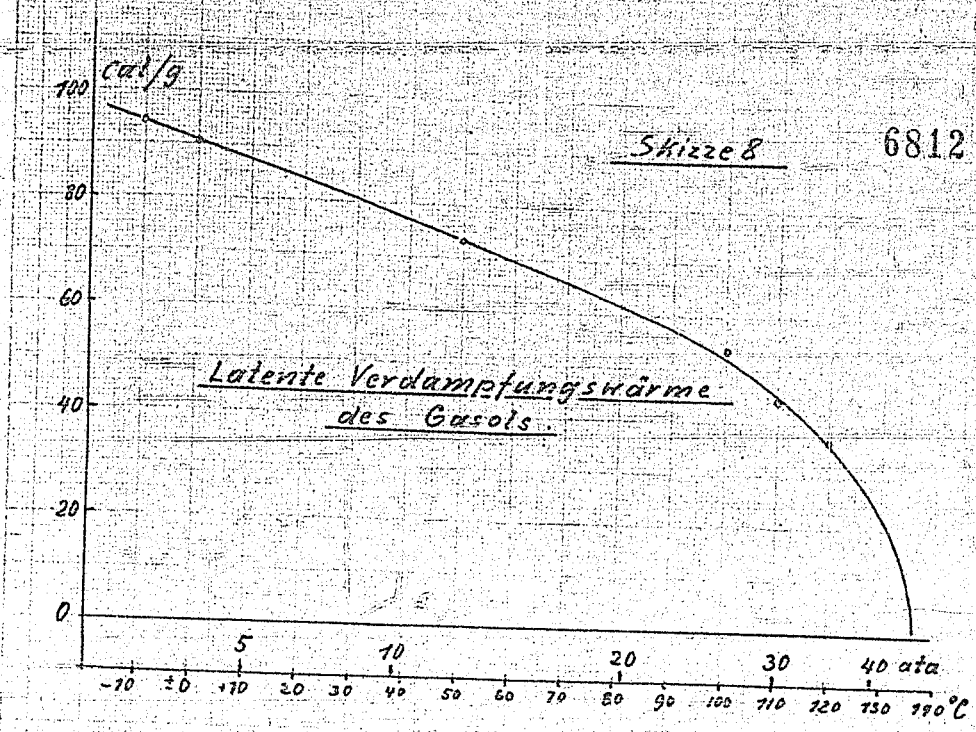
flüssig (Dampfdruckkurve)

gasförmig (1 ata)

Spez. Wärme
des Gasols

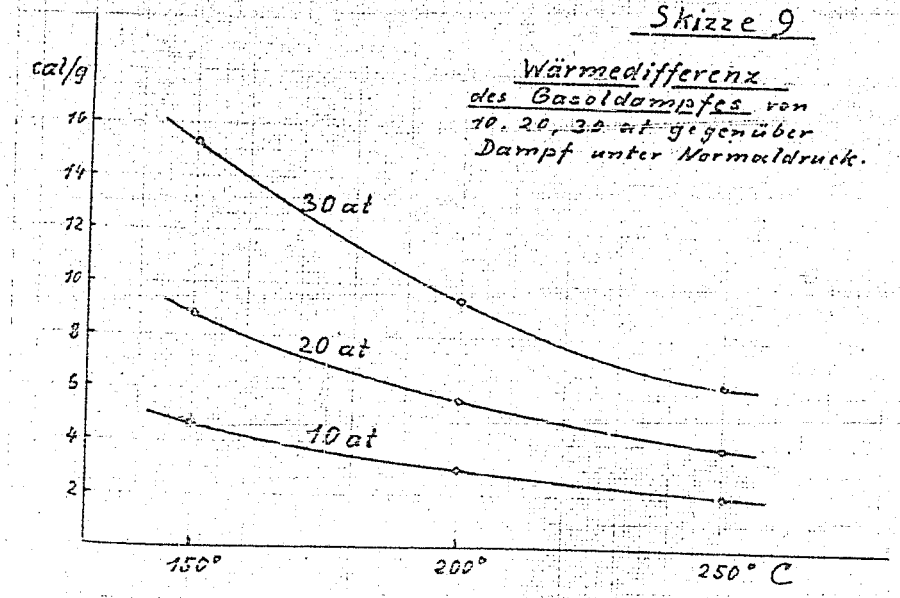
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 °C

Skizze 8 6812



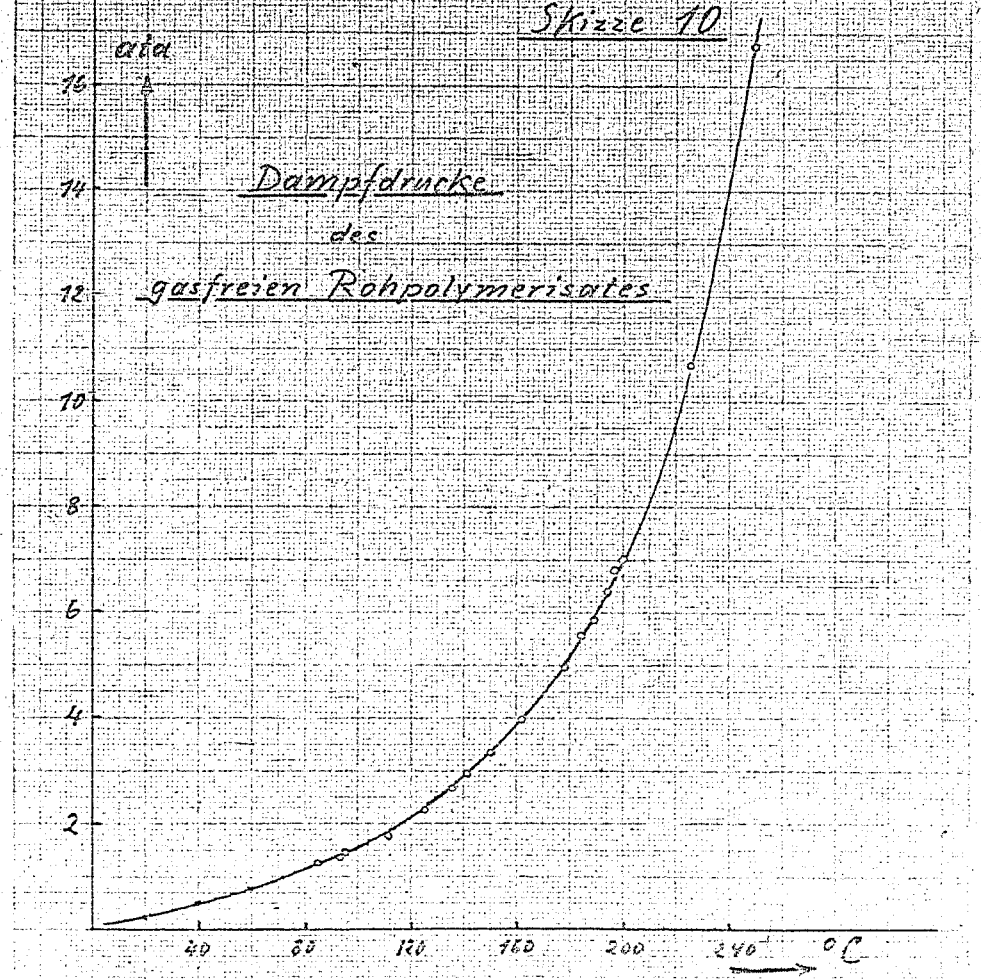
Skizze 9

Wärmedifferenz
des Gasoldampfes von
10, 20, 30 at gegenüber
Dampf unter Normaldruck.



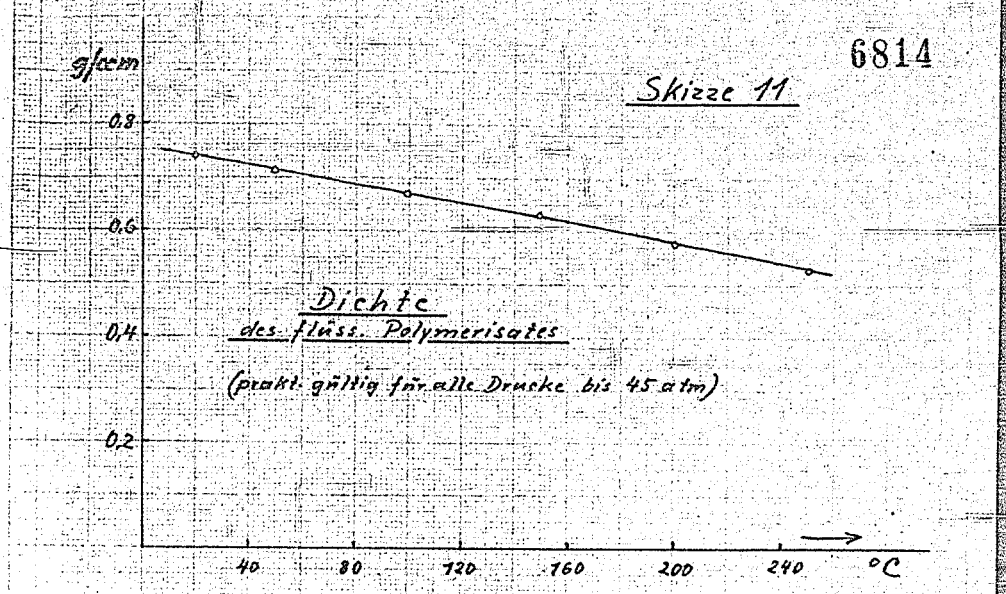
6813

Skizze 10



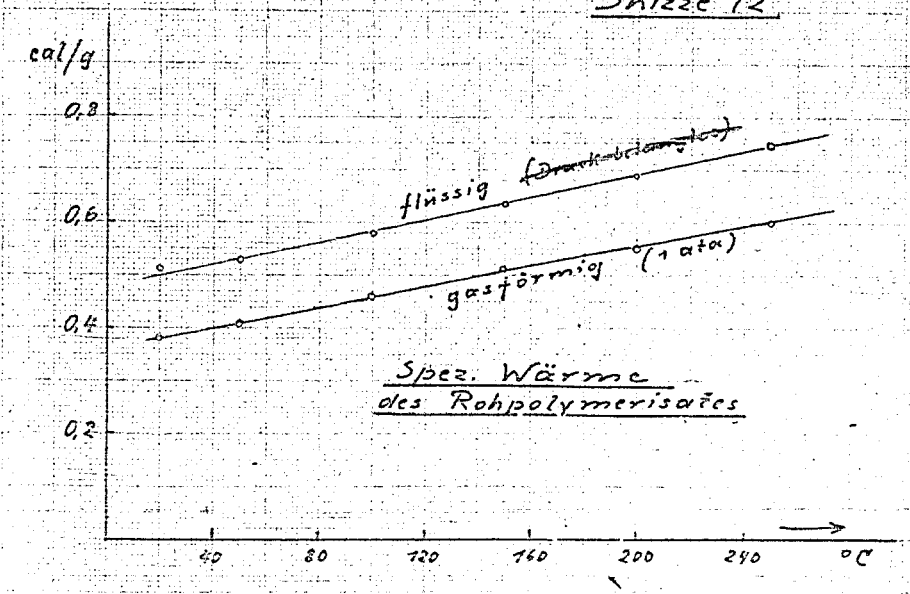
6814

Skizze 11



Dichte
des flüss. Polymerisates
(prakt. gültig für alle Drucke bis 45 atm)

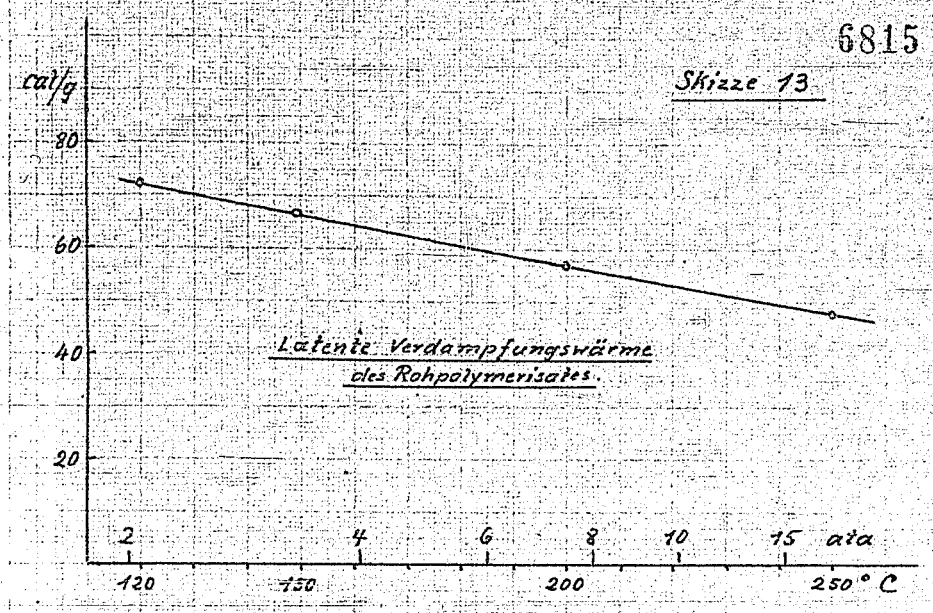
Skizze 12



Spez. Wärme
des Rohpolymerisates

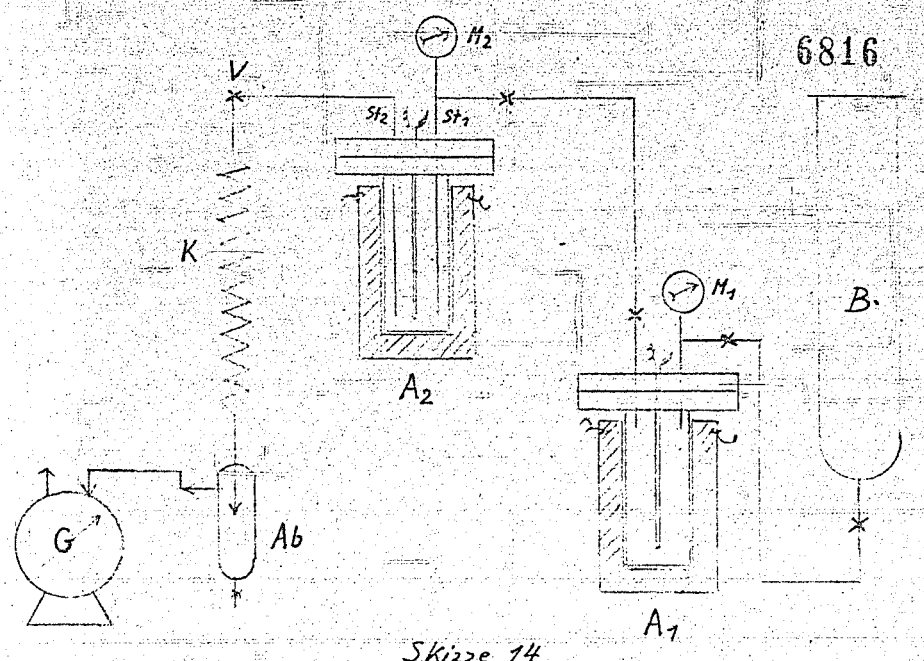
6815

Skizze 13

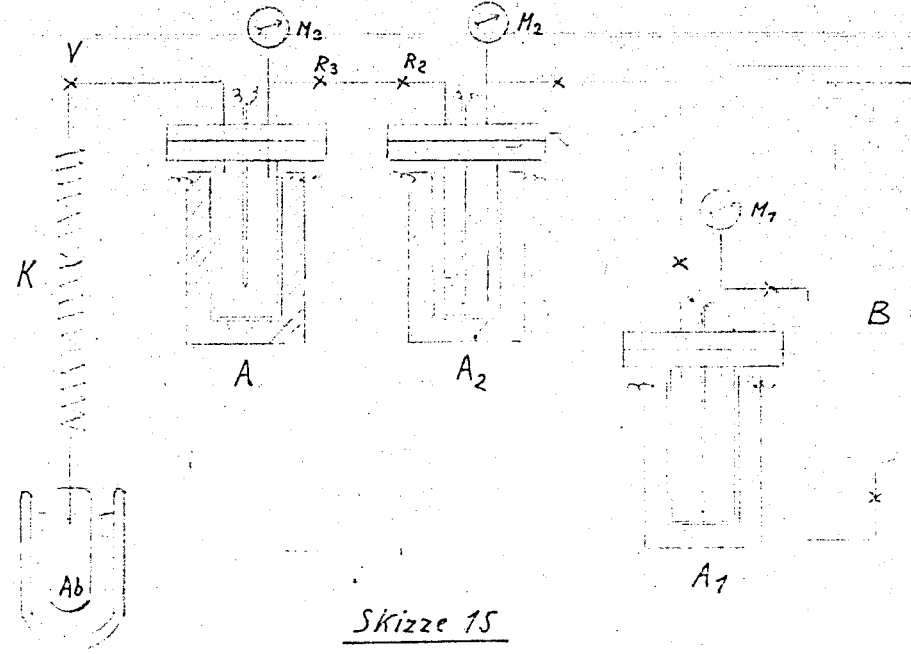


Latente Verdampfungswärme des Rohpolymerisates.

6816



Skizze 14



Skizze 15

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

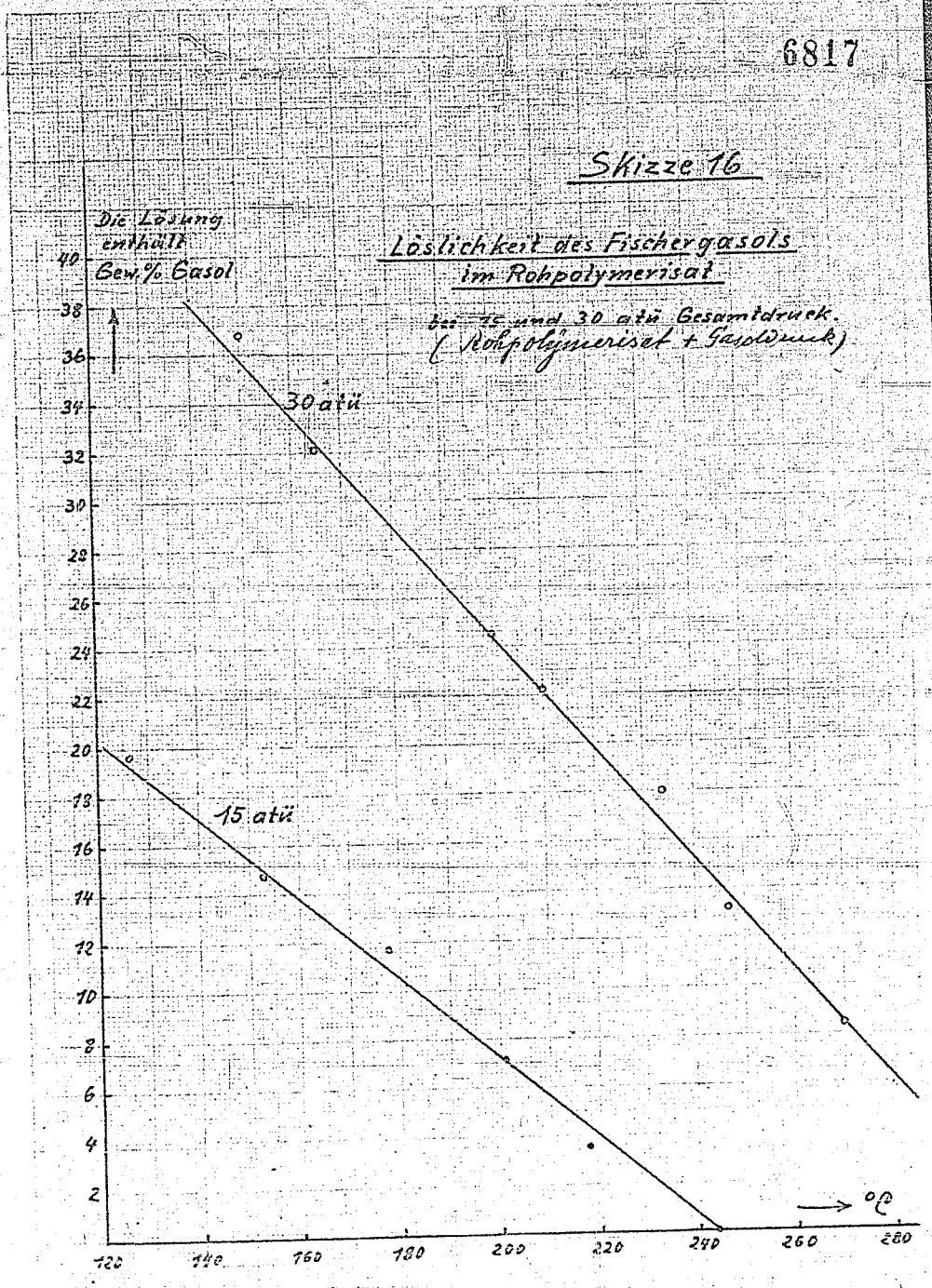
DIN Format A 4 (210×297)

6817

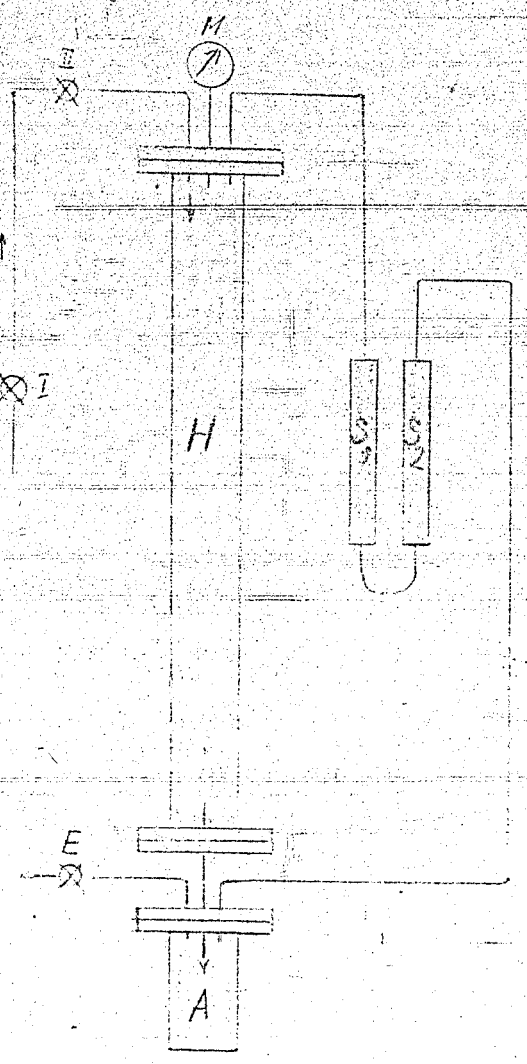
Skizze 16

Löslichkeit des Fischergasols im Rohpolymerisat

t = °C und 30 atü Gesamtdruck.
(Rohpolymerisat + Gasol-Druck)



6818

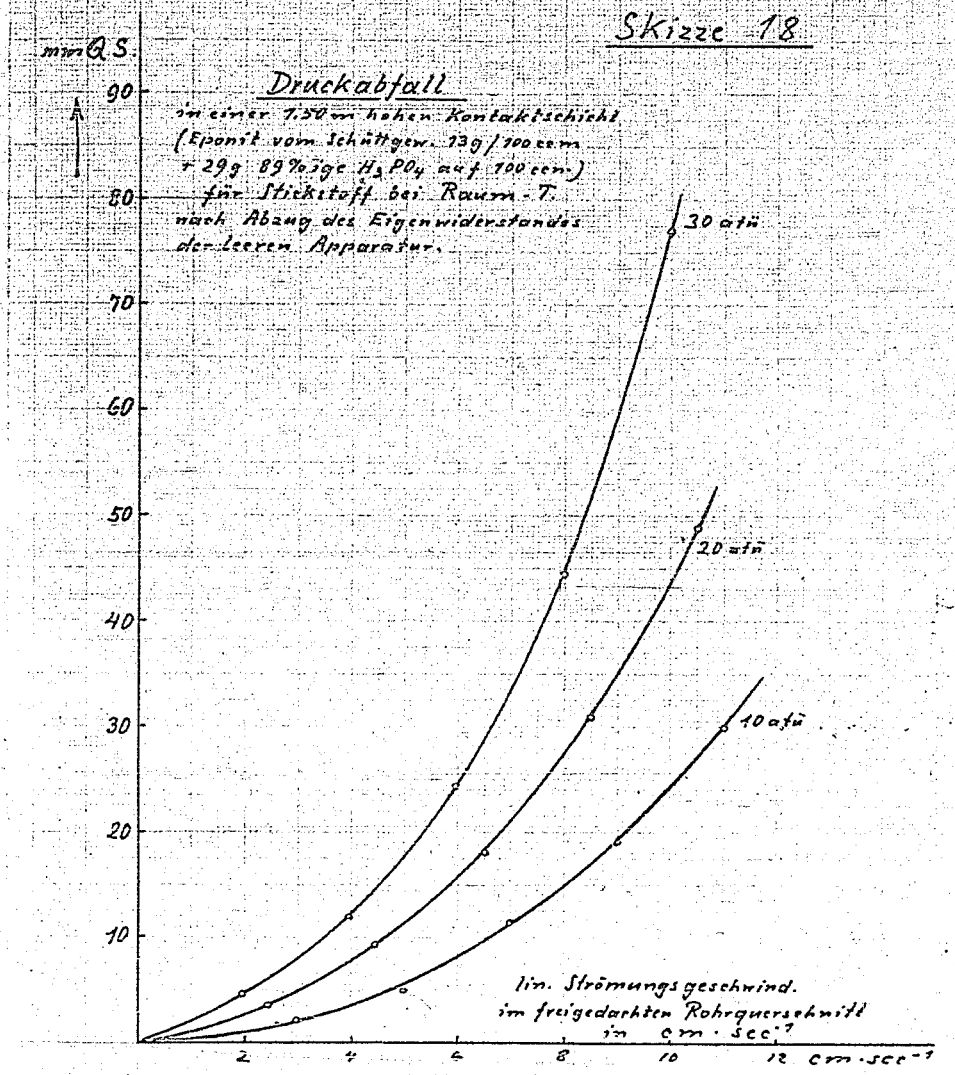


Seite 17.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.		

DIN-Format A 4 (210 x 297)

Skizze 18



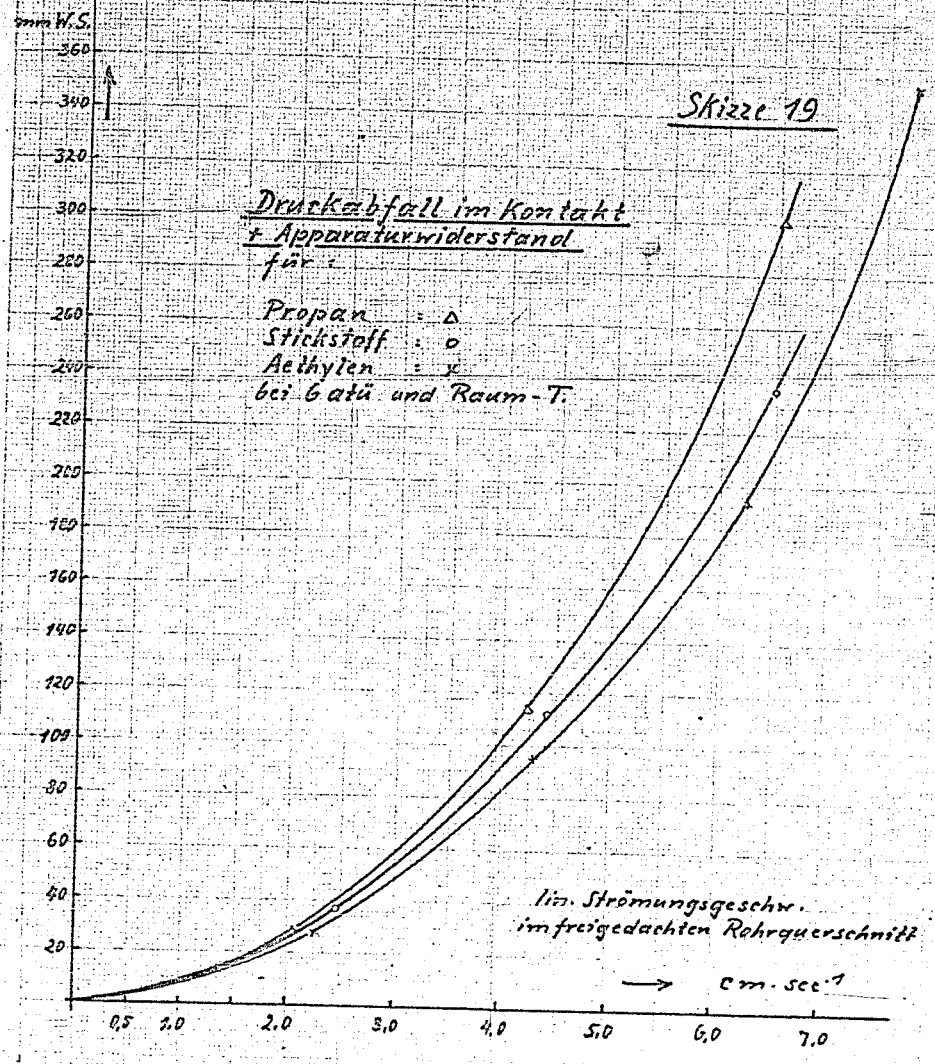
Druckabfall

in einer 1.50 m hohen Kontaktschicht
(Eponit vom Schüttgew. 739/100 ccm
+ 29 g 89%ige H_3PO_4 auf 100 ccm.)
für Stickstoff bei Raum-T.
nach Abzug des Eigenwiderstandes
der leeren Apparatur.

lin. Strömungsgeschwind.
im freigedachten Rohrquerschnitt
in cm · sec⁻¹

6820

Skizze 19



Druckabfall im Kontakt + Apparaturwiderstand für:

Propan : △
Stickstoff : o
Aethylen : x
bei 6 atü und Raum-T.

lin. Strömungsgeschw. im freigedachten Rohrquerschnitt

6821

6821

Ammoniaklaboratorium Op.

Laboratoriumsbericht Nr. 1622
vom 3. Febr. 1940

Dr. Appel, Dr. Berger, Dr. Böhm,
Dr. Keil, Dr. Schiller:

Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl.

S 40
IA-1282
Shell 1282

3. Feb. 1940

6822

Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl.

(Zweite Mitteilung)

von
H.Appel, G.Berger, H.Böhm, W.Keil u.G.Schiller
(Aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I.G.Farbenindustrie A.G. Ludwigshafen a.Rhein).

Vor kurzem konnten in einer vorläufigen Mitteilung[1] Keil, Appel u. Berger den Nachweis erbringen, daß ein synthetisches Fett aus Fettsäuren nur ungerader Kohlenstoffatomzahl im Tierversuch sich wie ein natürliches[2], d.h.also ein Fett mit Fettsäuren nur gerader Kohlenstoffatomzahl verhält. Inzwischen wurde nochmals eine größere Menge eines solchen "ungeraden" Fettes hergestellt und einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Herstellung geschah wie früher auf dem üblichen Wege:

Cocosfettsäuren - Alkohole - Bromide - Nitrile - Fettsäuren - Glyceride. Ein Teil der erhaltenen Fettsäuren wurde fraktioniert und so die Verteilung der einzelnen Fettsäuren bestimmt. Das erhaltene - im folgenden der Kürze halber "ungerades" Cocosfett genannte - Glycerid aus unverzweigtkettigen gesättigten Fettsäuren nur ungerader Kohlenstoffatomzahl unterscheidet sich vom natürlichem Cocosfett einmal durch die um je eine CH_2-Gruppe verlängerten Fettsäuren, zum andern durch den Mangel an ungesättigten Fettsäuren, da diese bei der Hydrierung in gesättigte überführt werden. Um nun bei unseren Tierversuchen auch diesen Unterschied noch auszumerzen, wurde als weiteres Vergleichsfett aus Cocosfettsäuren ein - im folgenden der Kürze halber "resynthetisiertes" Cocosfett genanntes - Glycerid hergestellt, das nur aus geradkettigen gesättigten Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl besteht. Etwaige Unterschiede zwischen diesen beiden Fetten können also nur auf dem verschiedenen Aufbau der Fettsäuren beruhen.

---

1) Keil, Appel u.Berger, Ztschr. physiol. Chemie ~~diese Z.~~ 257, I, 1939.

2) Inzwischen wurde von Jantzen und Witgert (Fette u.Seifen, 46, 563 (1939)) der Beweis erbracht, daß auch in natürlichen Fetten kleinste Mengen Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl vorkommen.

OMGUS-ALSOS-MAT2A

Darstellung des "ungeraden" Cocosfettes.

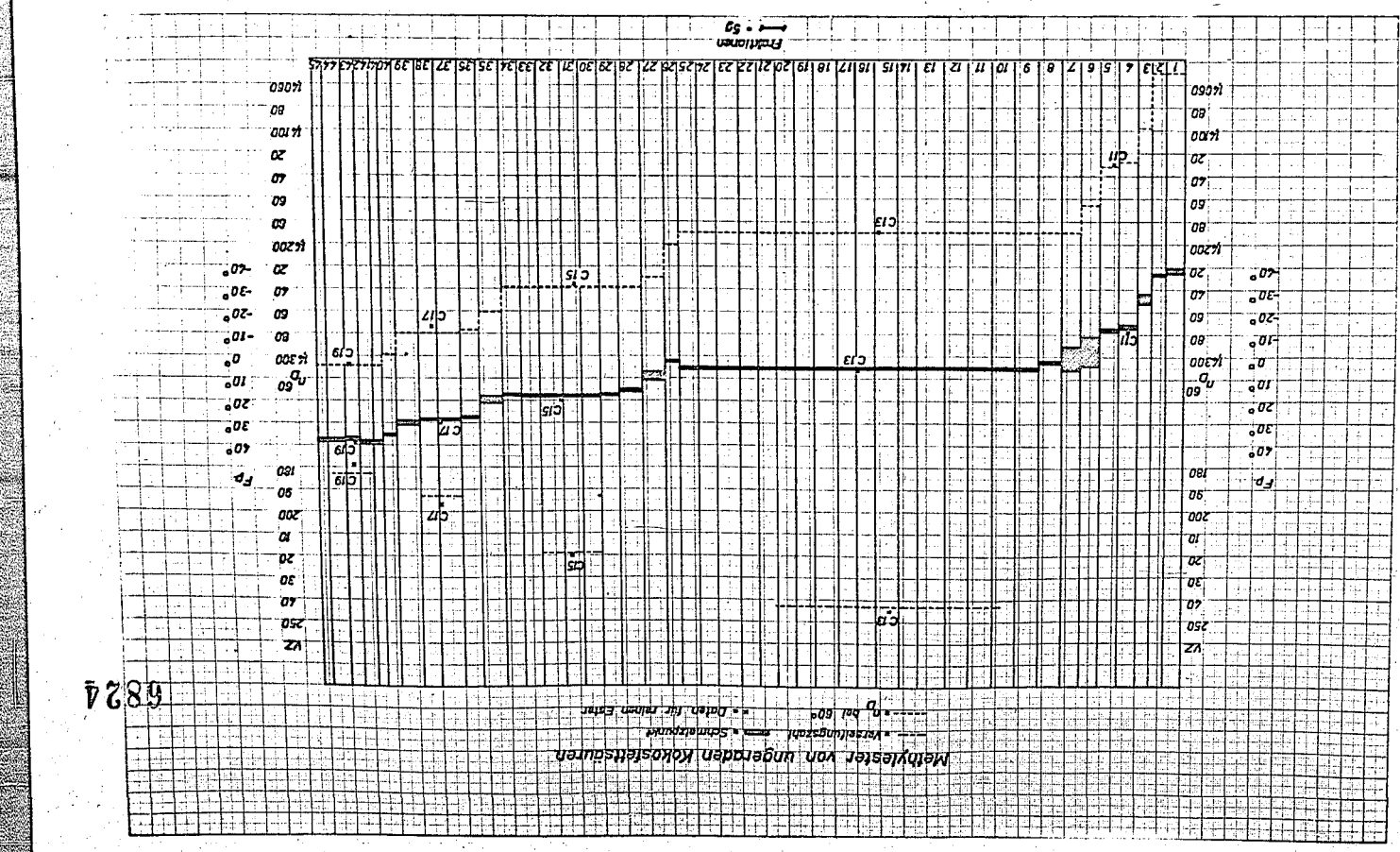
In 10 kg Cocosfettalkohole (durch Hydrierung von Cocosfett gewonnen) wurde bei 60-80°C gasförmiger Bromwasserstoff (aus Br_2 und H_2 über Pt-Asbest bei Rotglut) eingeleitet, bis die abziehenden Gase große Mengen Bromwasserstoff enthielten. Es wurden so etwa 4 kg Brom verbraucht bei einer Versuchsdauer von 5 Stunden und einer Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs von 200 Ltr/Std. Das Bromid (13,3 kg) wurde neutral gewaschen. Der Bromgehalt betrug 27,6 %.

Zur Überführung in das Nitril wurde das Bromid in 20 kg Alkohol gelöst und bei 70° unter kräftigem Rühren stündlich 200 g Natriumcyanid zugegeben. Insgesamt wurden 6 kg Cyanid verbraucht. Es wurde im ganzen 75 Stunden lang gerührt. Eine ausgewaschene Probe des Nitrils zeigte 5,3 % N und 0,96 % Br. In die Masse ließen wir 15 kg 35 %ige Natronlauge bei 80° in mehreren Portionen zufließen und verseiften so das Nitril. Die Verseifung ist nach 48 Stunden beendigt. Da eine Probe des Produktes noch 9 % Unverseifbares enthielt, wurde die gelöste Seife mehrmals mit Benzin extrahiert. Durch Ansäuern wurden die Rohfettsäuren erhalten (8,5 kg) und zur Reinigung im Vakuum überdestilliert. (8 kg dest.Säure). Die Überführung der destillierten Säuren in die Glyceride geschah durch Erhitzen mit Glycerin in Gegenwart von Zink als Katalysator unter Abdestillieren des gebildeten Wassers. Das so erhaltene Fett wurde in der für Speisefette üblichen Weise raffiniert.

Das fertige "ungerade" Cocosfett bildet eine rein weiße Fettmasse ohne Geschmack und Geruch. Es ist bei gewöhnlicher Betrachtung von natürlichem gereinigtem Cocosfett nicht zu unterscheiden. Auch der Geruch beim Braten von Fleisch oder Kartoffeln in diesem Fett ist der gleiche wie bei Cocosfett. Das hergestellte Präparat hatte eine Säurezahl von 0,28, eine Verseifungs-Zahl von 228 und enthielt ca.0,7 % Unverseifbares (wohl Cocosfettalkohole). Der Steigschmelzpunkt lag bei 37,2°C.

Um die Kettenlänge der Fettsäuren zu ermitteln, wurde eine Probe der Fettsäuren mit Methylalkohol verestert. Die Methylester wurden in einer gut wirksamen Laboratoriumskolonne destilliert. Die Kolonne besaß die Abmessungen der von Longenecker[1] beschriebenen Apparatur;

1) Longenecker, Journ.Soc.chem.Ind. 56, 199 T (1937).


Methylester von ungeraden Kokosfettsäuren
Fettsäuren
Vz
250
40
30
20
10
200
90
180
Fp
40°
30°
20°
10°
0°
-10°
-20°
-30°
-40°
nD 60
1,4300
1,4200
1,4100
1,4060
C9
C11
C13
C15
C17
C19
C7
C5
C3

6824