

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
Techn. Prüfstand Op 200
Bericht Nr. 384
=0=

701

B e r i c h t

über

"Messung der Polymerisationswärme von Gasol".

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Zusammenfassung.	1
Einleitung.	1
Versuchsanlage.	2
Versuche.	3
Auswertung:	4
a) Mengenberechnung	4
b) Wärmeverluste durch die Isolierung	5
c) Wärmeaufnahme des Gases	6
d) Wärmebilanz des Ofens und Polymerisationswärme	7
Schlußbetrachtung.	7

B e r i c h t

über

"Messung der Polymerisationswärme von Gasol".

Zusammenfassung

Es wurde eine Anlage im Bau Op 334 beschrieben, in der Fischer-Hasol auf katalytischem Wege zu Benzin polymerisiert wird. Die hierbei freiwerdende Reaktionswärme wurde auf Grund von Messungen aus der Mengen- und Wärmebilanz der Anlage errechnet. Es ergab sich eine Polymerisationswärme für Gasol von

$$P = 186 \text{ kcal/kg Polymerisat.}$$

Dieses Ergebnis stimmt sehr gut überein mit dem früher in Zeuna bei der Isobutyl-Polymerisation gemessenen Wert $P = 173 \text{ kcal/kg}$.

Einleitung:

Bei der Benzin-Synthese nach dem Verfahren von Fischer-Tropsch wird als Nebenprodukt in großen Mengen Gasol gewonnen. Dieses ist ein Gemisch von C_3 und C_4 -Paraffin- und Olefin-Kohlenwasserstoffen. Es ist das Bestreben, diese niederen Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation zu höheren Kohlenwasserstoffen, nämlich Benzin, zu vereinigen.

Ein Weg zu diesem Ziel ist das katalytische Verfahren unter hohem Druck. Hierbei wird Gasol durch ein mit Katalysatormasse gefülltes Rohr geschickt, wobei sich ein Teil des Gasols zu Benzin umsetzt. Die dabei freiwerdende Wärme wird teils vom durchströmenden Stoff selbst aufgenommen, was zu einer Temperaturerhöhung führt, teils wird die Wärme durch die Rohrwand an die Umgebung abgeführt. Beide Teile müssen gemessen werden, womit aus der Wärmebilanz der Anlage die unbekannte Reaktionswärme errechnet werden kann.

Versuchsanlage:

Die Versuchsanlage ist im Bau Op 334 aufgestellt. Sie ist schematisch im Bild 1 gezeichnet. Das Gasol befindet sich unter seinem Dampfdruck flüssig im Behälter G. In die Anlage wird es entweder durch die Kolbenpumpe P oder durch Druck vom Stickstoffnetz befördert. (Während unserer Messungen wurde mit N_2 von 30 at auf das Gasol im Behälter G gepresst). Die geförderte Gasolmenge kann am geeichten Standrohr S abgelesen werden. Im Vorwärmer V wird das Gasol erwärmt, verdampft und überhitzt bis zu etwa $150^\circ C$, der Anbringtemperatur der Reaktion. Mittels des Drosselventils D_D wird der Dampfdruck p_D und damit die Gasol-Erwärmung reguliert. Das Gasol tritt dampfförmig unter dem Druck p_E und der Temperatur t_E in das Reaktionsrohr R ein. In der Rohrisolierung J sind an vier Stellen je 6 Thermoelemente zur Messung der Wärmeverluste eingebaut (siehe auch Bild 2). Das Gasol-Polymerisat-Gemisch verläßt das Reaktionsrohr mit der Temperatur t_A und unter dem Druck p_A . (p_A ist praktisch gleich p_E). Die Temperaturmessung von t_E , t_A sowie der 24 Isoliermeßstellen erfolgte mittels geeichter Thermoelemente. Nach einer Drosselung im Ventil D_A von 30 at auf fast atmosphärischen Druck wurde das Benzin in den Kühlern K_1 und K_2 flüssig ausgeschieden und in den Gefäßen A_1 und A_2 gemessen. Die Abgasmenge konnte in der Gasuhr U, (die nachgeeicht wurde), beim Druck p_u abgelesen werden, wobei die Gastemperatur gleich der Lufttemperatur t_L ist. Im Brenner B wird das nicht umgesetzte Abgas verbrannt.

Das Reaktionsrohr R ist im Bild 2 nochmals gezeichnet. Es besteht aus einem Hochdruckrohr von 45/70 mm ϕ und 5500 mm Länge. Vom unteren Rohrende 225 mm entfernt ist das Tangsieb, über dem noch 60 mm hoch Holzkohle aufgeschüttet ist. Bis zu dieser Stelle (also 285 mm vom unteren Rohrende) reicht das von unten durch ein T-Stück hereingeführte Thermoelement t_A . Die Kontaktlänge beträgt 4595 mm, was einem Kontaktvolumen von 7,3 Liter entspricht. Der Kon-

takt ist als V_{11} -Kontakt bezeichnet und besteht aus mit Phosphorsäure aktivierter Buchenholzkohle. Direkt über dem Kontakt (620 mm vom oberen Rohrende) ist das Thermoelement t_E von oben durch ein T-Stück herangeführt, mit wiederum 60 mm hoher Holzkohlenhülle als Strahlungsschutz. Das Rohr trägt an den Stellen I bis IV je drei Thermoelemente gleichmäßig auf den Umfang verteilt. Dann folgt eine Diatomitstein-Schicht, auf der, ganz entsprechend den Rohrthermoelementen, wiederum je 3 Thermoelemente aufgebracht sind. Eine äußere Diatomitschicht dient zur gleichmäßigen Verteilung des Wärmeflusses in der inneren Schicht. Mit dieser Anordnung war es möglich, die Wärmeverluste sehr genau zu ermitteln. Von den Steinen der inneren Schicht wurde noch ein weiteres Rohr von 70 mm ϕ und 1,6 m Länge isoliert. Von dieser Probe wurde die Wärmeleitzahl bei verschiedenen Temperaturen genau gemessen mittels der hierfür im Techn.Prüfstand befindlichen Versuchseinrichtung.

Versuche:

Die Messungen wurden am 10.3.39 von 8 bis 11 Uhr vorgenommen, nachdem der Ofen die Nacht hindurch mit gleichbleibender Belastung gefahren worden war. Die Temperatur- und Mengenablesungen erfolgten halbstündlich. In der Tabelle 1 sind die Mengenmessungen zusammengestellt. Die Gasolmenge wurde durch direkte Ablesung vom Standglas S ermittelt, was allerdings nicht allzu genaue Werte ermöglichte. Der Durchsatz ergibt sich als Mittelwert zu 21,8 ltr/h. Eine genaue Mengenmessung lieferten dagegen die Gasuhr-Ablesungen (U) mit im Mittel $4,014 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 1,034 at abs und 6,120 und die Ablesungen an den Abscheidern A_1 und A_2 mit 7,04 ltr/h.

Die Tabelle 2 gibt die Temperaturmessungen wieder. Es sind die Galvanometer-Ausschläge in mV eingeschrieben (Instrument 472Ω , 18 mV, Leitungen alle gleich $25,515 \Omega$), die aus dem Kurvenblatt 1 in $^\circ\text{C}$ umgerechnet werden können.

Um etwa 9 und 10¹/₂ Uhr wurden jeweils vom Gasolbehälter und vom Abgas an den Stellen r und s (siehe Bild 1) Gasproben genommen, deren Analysen in Tabelle 3 nach den Angaben vom Inst.Laboratorium Oppau wiedergegeben sind. In Tabelle 4 sind die Analysenangaben von Dr.Schütze über das während der Versuchszeit anfallende Benzin mitgeteilt. Aus letzteren ergibt sich die in gleicher Tabelle angegebene volumenmäßige Aufteilung des Benzins, die unter verschiedenen Annahmen errechnet wurde, sowie das spezifische Gewicht des Benzins. Auswertung (siehe Mittelwerte der Tabelle 1 und 2).

a) Mengenerrechnung.

Die am Gasolbehälter ermittelte Gasolmenge, die der Anlage zugeführt wird, ist 21,8 ltr/h. Mit dem spezifischen Gewicht γ_G von 0,59 kg/ltr bei 6,1°C (nach Skizze 3 vom Bericht Dr.Hagen vom 10.12.38) beträgt das stündlich zugeführte Gasolgewicht G_I :

$$G_I = 12,87 \text{ kg/h.}$$

An Benzin wurde in der Anlage 7,04 ltr/h erzeugt. Aus dem errechneten spezifischen Gewicht $\gamma_B = 0,686 \text{ g/ccm}$ bei 20°C erhält man nach einer durch diesen Punkt gelegten Parallelen zu der von Dr.Hagen experimentell ermittelten Kurve (siehe dessen Bericht vom 10.12.38, Skizze 11) das spezifische Gewicht unseres Gasols bei 6,1°C zu $\gamma_{\text{Bflüssig}} = 0,696 \text{ g/ccm}$. Damit wird das stündlich abgeführte Benzingewicht G_B :

$$G_B = 4,90 \text{ kg/h.}$$

Die Abgasmenge betrug 4,014 m³/h. Das spezifische Gewicht des Abgases im Zustand vor der Gasuhr ist mit dem Molekulargewicht $M_A = 50,24$, der Temperatur $T_A = 279,3^\circ \text{K}$ und dem Druck $P_A = 1,034 \text{ at abs}$ zu $\gamma_A = 2,198 \text{ kg/m}^3$ zu berechnen. Damit wird das stündlich abgeführte Abgasgewicht G_A :

$$G_A = 8,815 \text{ kg/h.}$$

Die Mengenbilanz der Anlage muß lauten:

$$G_I = G_A + G_B$$

Obige Werte eingesetzt, ergibt sich:

$$12,88 = 13,715$$

Der Unterschied von 6 % rührt wohl von der Ungenauigkeit der Gasolstandsablesung her. Auch das spezifische Gewicht des hier untersuchten Gasols dürfte von dem durch Dr. Hagen untersuchten Gasol abweichen. Den weiteren Auswertungen ist der Durchsatz

$$G = G_A + G_B = 13,715 \text{ kg/h}$$

zu Grunde gelegt.

b) Wärmeverluste durch die Isolierung.

Die wärmeabgebende Isolierfläche wurde in vier Abschnitten I bis IV unterteilt (siehe Bild 2). Die Wärmeverluste sind dann auf Grund der bekannten Zylinderformel zu berechnen als

$$Q_v = \sum_{I}^{IV} K \cdot \lambda \cdot (t_1 - t_2),$$

wobei ist

$$K = \frac{2 \cdot \pi \cdot l}{\ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)} = \text{Konstante, für die sich mit}$$

$$d_2 = 0,176 \text{ m und } d_1 = 0,07 \text{ m ergibt für den}$$

Abschnitt I	K = 8,405
II	= 8,370
III	= 8,370
IV	= 5,633

t_1 = mittlere Temperatur der inneren Elemente ($^{\circ}\text{C}$)

t_2 = " " " " äußeren " ($^{\circ}\text{C}$)

λ = Wärmeleitzahl der Isolierung ($\text{kcal/mh}^{\circ}\text{C}$) bei der mittleren Temperatur $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$ ($^{\circ}\text{C}$) (Siehe Kurvenblatt).

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 2 angegeben. Als Summe der vier Abschnitte ergibt sich ein Gesamt-Isolierverlust von

$$Q_v = 301 \text{ kcal/h.}$$

c) Wärmeaufnahme des Gases.

Die Temperaturverteilung im Kontaktrohr ist in Kurvenblatt 2 aufgezeichnet. Die Temperatur^{en} der äußeren Rohrwand sind praktisch gleich den Temperatur^{en} der äußeren Kontaktschicht. Die Temperaturen von 2, 3 und 4, von 6 und 7, von 8, 9 und 10, von 11, 12 und 14 liegen genau auf einer Kurve. Analog hierzu ist der Temperaturverlauf in der Rohrachse, der durch t_E und t_A festgelegt ist. Durch Extrapolation bis zum Kontaktanfang und -ende erhält man die

Eintrittstemperatur	in der Rohrachse	159°C,
"	an " Rohrwand	139°C,
Austrittstemperatur	in " Rohrachse	229°C,
"	an " Rohrwand	224°C.

Die mittlere Temperatur über den Querschnitt sei angenommen als

$$t_m = t_{\text{Wand}} + \frac{3}{4} (t_{\text{Achse}} - t_{\text{Wand}}).$$

Damit ist die mittlere Eintrittstemperatur des Gases $t_{E m} = 154^\circ\text{C}$,
 " " Austrittstemperatur " " $t_{A m} = 222^\circ\text{C}$.

Die Gaserwärmung ist dann

$$t_{A m} - t_{E m} = 74^\circ\text{C}.$$

Die vom Gas aufgenommene Wärme errechnet sich zu

$$Q_G = G \cdot op \cdot (t_{A m} - t_{E m}).$$

Die spezifische Wärme kann zu $op = 0,6 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ geschätzt werden. Es kann jedoch eine Schwankung in den Grenzen von $op = 0,5$ bis $0,7$ als möglich angesehen werden (siehe Bericht Dr. Kling: "Der Einfluß des Druckes auf die spezifische Wärme von Kohlenwasserstoffen", Nr. 358, v. 18.8.38, Techn. Prüfstand Op, Bild 15 und 16). Es wäre auf Grund der vorliegenden Analysen wohl möglich die spezifische Wärme von Eintritts- und Austrittsgas nach der Mischungsregel zu berechnen und dementsprechend die Wärmebilanz durchzuführen. Die Einzelwerte op_i der i-Komponenten sind jedoch auch nur ungenau, teilweise nur schätzungsweise bekannt, so daß der errechnete resultierende op -Wert in seiner

Genauigkeit täuschen würde. Mit $G = 13,715 \text{ kg/h}$, $op = 0,6 \text{ kcal/g}^\circ\text{C}$ und $t_{Am} - t_{Em} = 74^\circ\text{C}$ erhält man die vom Gas aufgenommene Wärme Q_G zu

$$Q_G = 610 \text{ kcal/h.}$$

d) Wärmebilanz des Ofens und Polymerisationswärme.

Aus der Wärmeaufnahme des Gases Q_G und den Wärmeverlusten durch die Isolierung Q_V ist die stündlich durch die Reaktion entwickelte Wärmemenge Q_R zu berechnen als:

$$Q_R = Q_G + Q_V$$

$$Q_R = 610 + 301$$

$$Q_R = 911 \text{ kcal/h.}$$

Die stündlich in der Anlage anfallende Polymerisatmenge (reines Polymerisat + gelöste C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe!) war $G_B = 4,9 \text{ kg/h}$. Hierauf bezogen ergibt sich die Polymerisationswärme P zu:

$$P = 186 \text{ kcal/kg.}$$

Schlußbetrachtung.

Der errechnete Wert $P = 186 \text{ kcal/kg}$ könnte infolge der Unsicherheit der spezifischen Wärme op (0,5 bis 0,7) von etwa 165 bis 206 schwanken. Die Ungenauigkeiten aller Temperatur- und Mengemessungen dürften im ungünstigsten Fall einen Fehler unter 10 % ausmachen. Bezieht man die Reaktionswärme auf das reine Polymerisat ohne gelöstes Gasol, so würde dies nur eine etwa 15 %-ige Vergrößerung der Polymerisatwärme ergeben. Alle diese Fehlermöglichkeiten führen zu keinem Anleich des vorliegenden gemessenen niederen Wertes zu den bisher allgemein angenommenen hohen Werten von 300 bis 360 kcal/kg.

In der Aktennotiz vom 9.12.38 der Abt. Hochdruck-Versuche L. 558 wurden die verschiedenen Angaben der Kellogg Co., der Universal Oil Products Co. so-

wie der Abt. Hochdruck-Vers. Lu kritisch bearbeitet, wobei eine Polymerisationswärme von 300 ± 25 kcal/kg für Fischergasol als wahrscheinlich angegeben wurde. Diese Werte wurden als die Differenz der Heizwerte der Reaktionsteilnehmer vor und nach der Reaktion bestimmt. Eine kalorimetrische Heizwertbestimmung dürfte auch bei sorgfältiger Ausführung immer noch mit 1 % Fehler behaftet sein. Bei einem absoluten Heizwert von ca. 11 000 kcal/kg bei allen hier in Frage kommenden Kohlenwasserstoffen und bei jeweils zwei Messungen ist der Fehler der Differenz der Heizwerte von gleicher Größenordnung wie die Reaktionswärme selbst.

Eine frühere Messung der Reaktionswärme bei der Polymerisation von Butylen an zwei Versuchsanlagen in Leuna (siehe Bericht Dr. Kling: "Die Reaktionswärme bei der Polymerisation von Olefinen", Nr. 364, v. 5.12.38, Techn. Prüfstand Op) ergab eine Polymerisationswärme von 173 kcal/kg. Im Gasol ist neben Butylen das ganz nahe verwandte Propylen in gleicher Menge vertreten, womit unser nur etwas höherer Wert 186 kcal/kg als richtig angesehen werden kann.

Die gemessene Polymerisationswärme könnte noch eine Korrektur erfahren, wenn irgend ein Anteil der Gase im Reaktionsrohr kondensiert oder sich durch Verdampfung bildet. Die Reaktionswärme wäre dann um die Kondensationswärme zu verkleinern oder um die Verdampfungswärme zu vergrößern.

Am Ofeneintritt sind die Teildrücke der einzelnen Stoffkomponenten auf Grund der Gasanalyse direkt zu errechnen. Sie sind entweder niedriger als die zugehörigen Sättigungsdrücke bei 140°C , der niedrigsten Temperatur an der Ofenwand, oder aber ohne Einfluß, da die kritische Temperatur des Stoffes schon überschritten ist. Alle Gaskomponenten treten also im gasförmigen Zustand in den Ofen ein.

Für den Ofenaustritt wurden die einzelnen Stoffanteile aus den Analysen vom Benzin (Tabelle 4) sowie vom Abgas (Tabelle 3) errechnet (s. Tab. 5). Auch hier sind alle Teildrücke entweder unter den Sättigungsdrücken oder wirkungs-

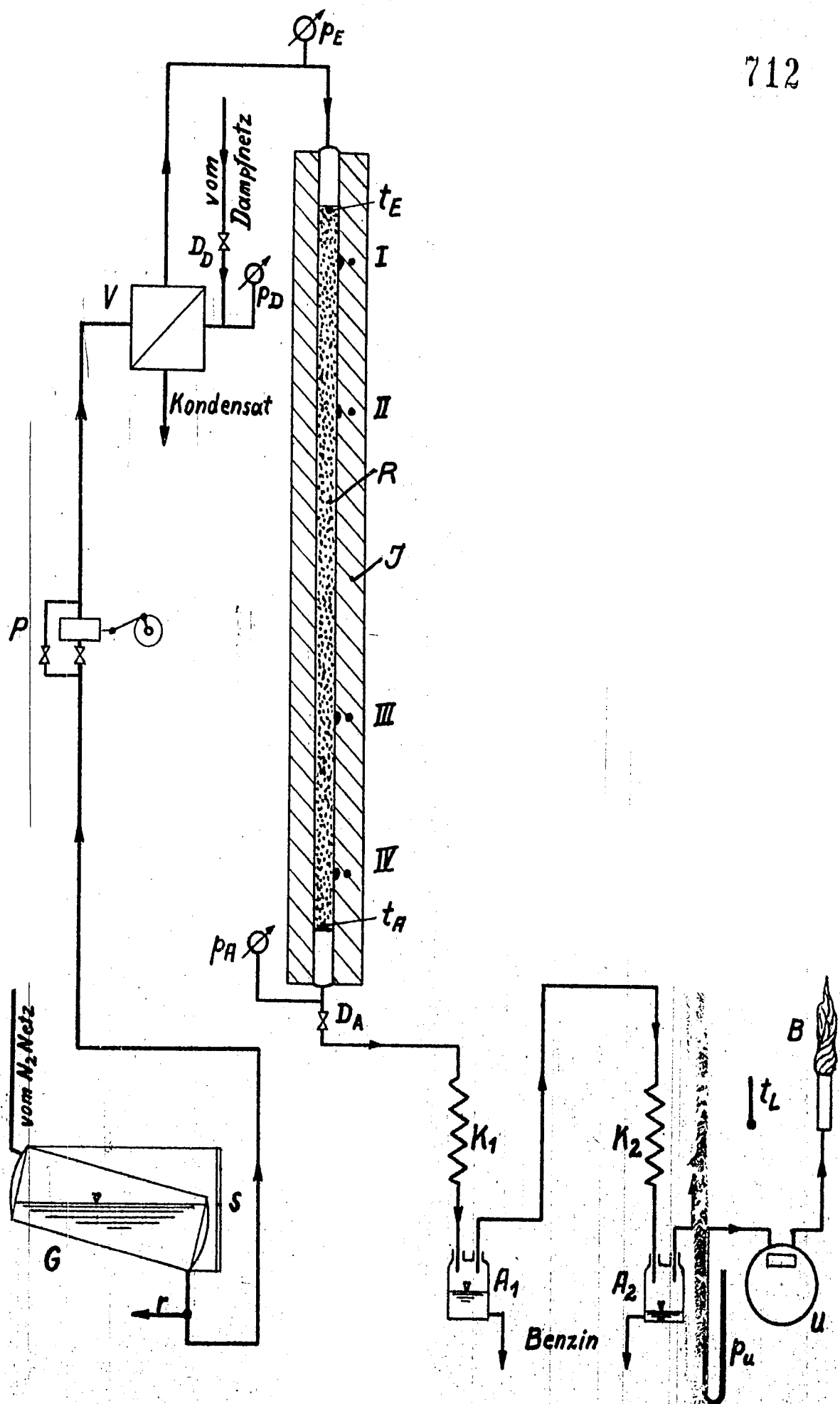
los, da die kritische Temperatur des Stoffes überschritten ist, so daß wiederum alle Stoffe gasförmig aus dem Reaktionsrohr austreten.

Alle Rechnungen erfolgten nach dem Gesetz für ideale Gase, trotzdem bei mehreren der beteiligten Stoffe infolge der Nähe des kritischen Zustandes beträchtliche Abweichungen zu erwarten sind. Eine Teilkondensation wird jedoch kaum eintreten, da die Teildrücke am Ofeneintritt ungünstigenfalls nur $\frac{2}{5}$, am Ofenaustritt nur $\frac{1}{10}$ der Sättigungsdrücke sind.

Zum Schluß sei noch der Umsatz bei der Polymerisation von Gasol angegeben. Um eine Vorstellung zu haben, welche Stoffanteile an der Reaktion teilnehmen, wurden dieselben für den Ofeneintritt, das Abgas, das Benzin und den Ofenaustritt einzeln gewichtsmäßig in Tabelle 5 angegeben. (Die Unstimmigkeiten dieser Zusammenstellung sind bei der großen Zahl von Rechenoperationen und bei der Unsicherheit der Analysen nicht zu vermeiden, sie gehen jedoch nicht in den eigentlichen Rechnungsgang der Polymerisationswärme ein). Danach ist neben C_3H_6 und C_4H_8 auch C_5H_{10} stark an der Reaktion beteiligt. Es sei daher der Umsatz definiert als Verhältnis aus der Differenz der C_3 - bis C_5 -Olefine zwischen Ofenaustritt und -eintritt zu den C_3 -bis C_5 -Olefinen am Ofeneintritt. Es sind nach Tabelle 5 im Abgas 2,967 kg/h, im Benzin 0,334 kg/h und damit am Ofenaustritt 3,301 kg/h C_3 - bis C_5 -Olefine. Das Gasol führte 7,006 kg/h C_3 - bis C_5 -Olefine zum Ofen, womit sich der Umsatz zu 53,5 ergibt.

Anlagen: 5 Tabellen.
2 Kurvenblätter
2 Skizzen.

CS. Kling



Schnitt I+I



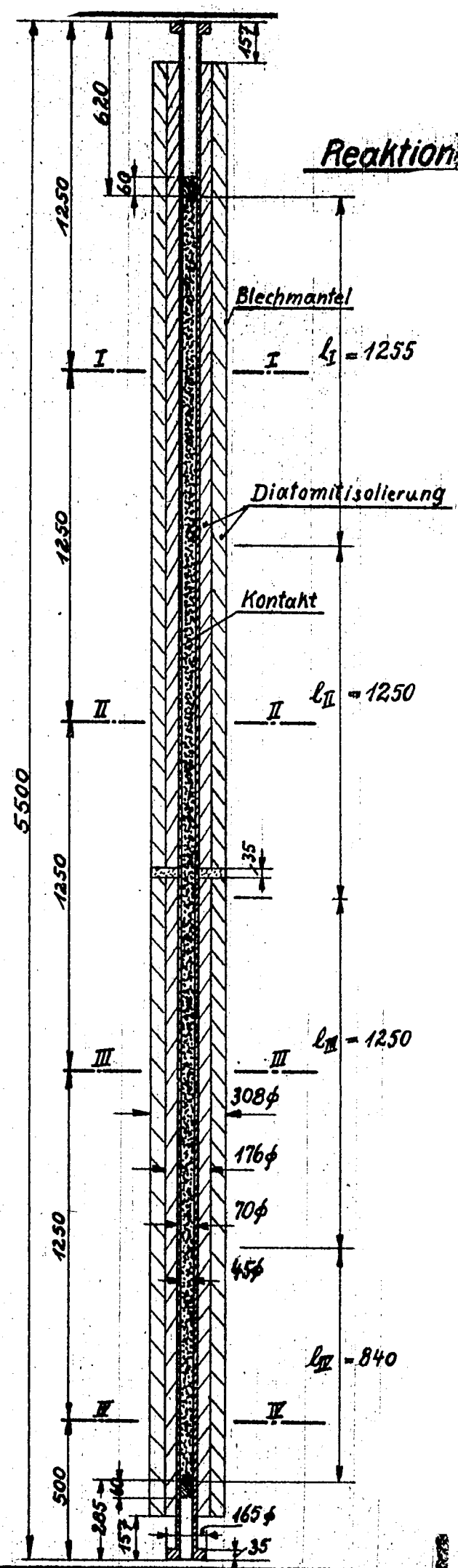
II+II



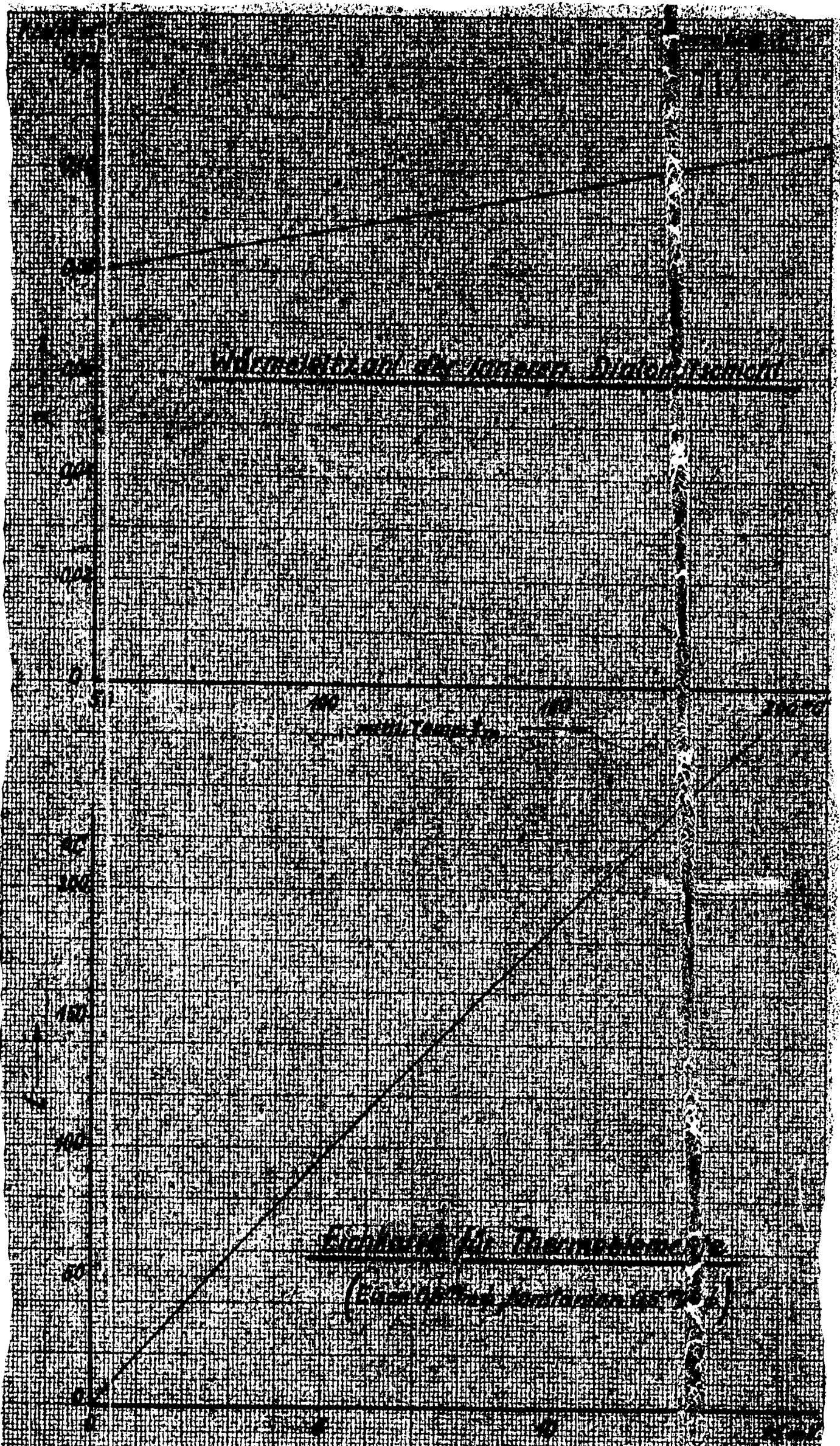
III+III



IV+IV

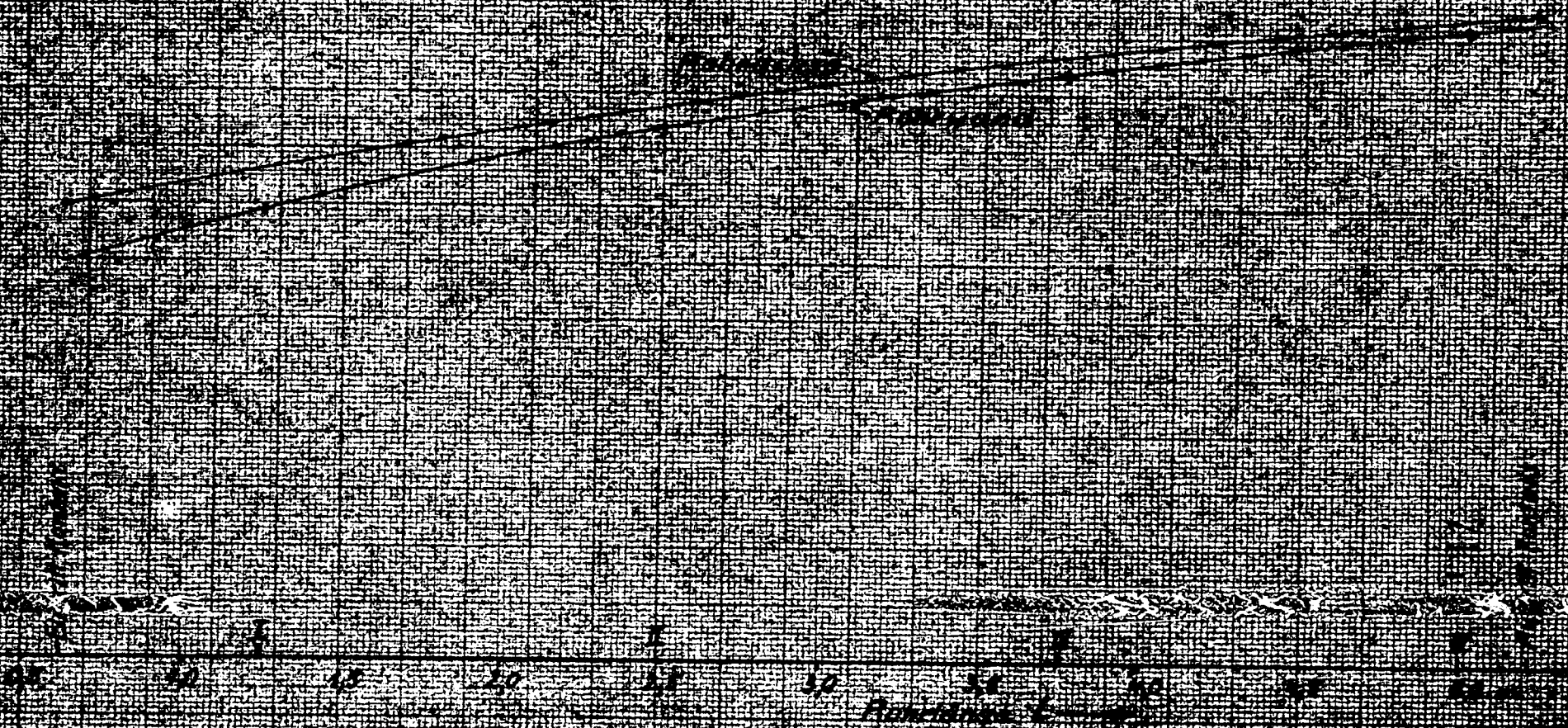


TPrS 411



2. Bericht № 384 v. 22. I. 39

Tamponella *laevis* *Norfolk*



Versuch am 10.3.39 : Mengenmessungen.

T a b e l l e 1:

Zeit: von bis	Gasolmenge ltr/h	Abgasmenge m ³ /h	Druck vor der Gasuhr at abs	Lufttemperatur °C	Polymerisatmenge ltr/h
8 ⁰⁰ - 8 ³⁰	21	4,431	-	3,0	7,38
8 ³⁰ - 9 ⁰⁰		4,431	1,032	5,5	7,82
9 ⁰⁰ - 9 ³⁰	24	3,816	1,036	6,0	6,82
9 ³⁰ - 10 ⁰⁰	24	3,731	1,036	7,5	7,06
10 ⁰⁰ - 10 ³⁰	26	3,731	1,032	7,0	6,70
10 ³⁰ - 11 ⁰⁰	14	3,943	-	7,5	6,46
Mittelwert von 8 ⁰⁰ - 11 ⁰⁰	21,8	4,014	1,034	6,1	7,04

Versuch vom 10.3.39.

Tabelle 2:

Temperaturmessungen.

Thermoelement Nr.	2	3	4	15	16	17	6	7	19	20	8	9	10	21
Zeit:	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV
8 ²⁵ - 8 ³⁵	8,50	8,45	8,45	3,62	3,90	3,81	10,20	10,19	4,58	4,60	11,30	11,35	11,30	5,00
8 ⁵⁵ - 9 ⁰⁸	8,47	8,44	8,42	3,61	3,83	3,81	10,18	10,14	4,50	4,51	11,28	11,30	11,30	5,01
9 ²⁵ - 9 ⁴⁰	8,42	8,41	8,40	3,60	3,82	3,80	10,10	10,12	4,50	4,53	11,27	11,32	11,26	5,00
9 ⁵⁵ - 10 ¹⁰	8,44	8,41	8,39	3,60	3,85	3,80	10,12	10,13	4,48	4,50	11,28	11,30	11,26	5,01
10 ²⁵ - 10 ⁴²	8,41	8,41	8,40	3,62	3,84	3,81	10,13	10,11	4,56	4,55	11,26	11,30	11,25	5,04
10 ⁵⁵ - 11 ⁰⁹	8,41	8,41	8,40	3,64	3,94	3,82	10,16	10,10	4,58	4,58	11,24	11,30	11,25	5,04

Mittelwert

von 8²⁵ - 11⁰⁹

8,424 mV	3,758 mV	10,14 mV	4,539 mV	11,285 mV	$t_{I,4}$
$t_{I,1} = 157,5^{\circ}\text{C}$	$t_{I,2} = 72,5^{\circ}\text{C}$	$t_{II,1} = 187,8^{\circ}\text{C}$	$t_{II,2} = 85,0^{\circ}\text{C}$	$t_{III,1} = 207,1^{\circ}\text{C}$	$t_{III,4}$
$t_{I,m} = 115,0^{\circ}\text{C}$		$t_{II,m} = 136,4^{\circ}\text{C}$		$t_{III,m} = 149,2^{\circ}\text{C}$	
$\lambda_I = 0,0905 \text{ kcal/mh}^{\circ}\text{C}$		$\lambda_{II} = 0,0939 \text{ kcal/mh}^{\circ}\text{C}$		$\lambda_{III} = 0,0959 \text{ kcal/mh}^{\circ}\text{C}$	
$t_{I,1} - t_{I,2} = 85,0^{\circ}\text{C}$		$t_{II,1} - t_{II,2} = 102,8^{\circ}\text{C}$		$t_{III,1} - t_{III,2} = 115,1^{\circ}\text{C}$	
$Q_{VI} = 64,7 \text{ kcal/h.}$		$Q_{VII} = 80,8 \text{ kcal/h.}$		$Q_{VIII} = 93,0 \text{ kcal/h.}$	

(Elemente Nr. 5 und 18 waren defekt). Eichkurve der Thermoelemente siehe

Zum Bericht Nr. 384 v. 22.5.39.

10 mV	21 mV	22 mV	23 mV	11 mV	12 mV	14 mV	24 mV	25 mV	26 mV	t_E mV	t_A mV	p_E at	p_A abs
11,30	5,00	4,60	4,80	12,25	12,20	12,21	6,00	5,80	6,00	8,60	12,60	31,0	31,0
11,30	5,01	4,60	4,77	12,21	12,20	12,21	5,93	5,78	6,00	8,54	12,59	31,2	31,1
11,26	5,00	4,59	4,76	12,20	12,20	12,20	5,96	5,79	6,00	8,50	12,57	31,2	31,0
11,26	5,01	4,60	4,72	12,20	12,20	12,21	5,92	5,79	5,99	8,50	12,57	31,3	31,0
11,25	5,04	4,60	4,76	12,20	12,20	12,21	5,93	5,78	6,00	8,47	12,58	31,1	31,0
11,25	5,04	4,62	4,78	12,20	12,20	12,20	5,95	5,80	6,00	8,46	12,59	-	-

V	$t_{I,4} = 4,793$ mV	$12,208$ mV	$5,912$ mV	$8,51$	$12,583$	$31,16$	$31,05$ at abs
$7,1^\circ\text{C}$	$t_{III,2} = 91,2^\circ\text{C}$	$t_{IV,1} = 223,3^\circ\text{C}$	$t_{IV,2} = 112,2^\circ\text{C}$	$t_E = 152,2^\circ\text{C}$	$t_A = 229^\circ\text{C}$		
$\sim 149,2^\circ\text{C}$		$t_{IV, m} =$	$167,8^\circ\text{C}$				
$0,0959$ kcal/mh $^\circ\text{C}$		$\Lambda_{IV} = 0,0989$					
$t_{III,2} = 115,9^\circ\text{C}$		$t_{IV,1} = t_{IV,2} = 111,1^\circ\text{C}$					
$93,0$ kcal/h		$Q_{VII} = 62,0$	kcal/h.				

ante siehe Kurvenblatt i.

$$Q_V = Q_{V,I} + Q_{V,II} + Q_{V,III} + Q_{V,IV} = 300,5 \text{ kcal/h.}$$

Tabelle 3:

Gasanalysen (Mischung der Proben von 9⁰⁰ und 10³⁰)

Stoff:	Gasol Vol%	Abgas Vol%
CO ₂	1,05	1,80
O ₂	0,10	0,05
N ₂	0,75	2,10
C ₂ H ₄	0,40	2,00
C ₃ H ₆	22,15	16,30
C ₄ H ₈	21,30	14,50
C ₅ H ₁₀	8,20	2,30
höhere KW	0,00	0,15
Ungesättigte KW		
CH ₄	0,10	0,30
C ₂ H ₆	0,65	2,55
C ₃ H ₈	26,20	38,70
C ₄ H ₁₀	14,20	16,50
C ₅ H ₁₂	4,90	2,60
höhere KW	0,00	0,15
Gesättigte KW		

Molekulargewicht des Abgases: 50,24

Ungesättigte KW im Gasol: 52 %

" " " Abgas: 35 %

Zwischen den Tabellen 3 bis 5 bestehen infolge der verschiedenen Analysenproben und -methoden Unstimmigkeiten, die jedoch keinen Einfluß auf die Berechnung der Polymerisationswärme haben.

T a b e l l e 4:

719

A) Analysenangaben von Dr. Schütze.

1.) 100 g Einlage von dem während der Versuchszeit angefallenen Benzine ergaben:

78,4 g	bis 200°C siedend
7,27 g	über 200°C "
zus. 85,67 g	Benzin ohne gelöste Anteile mit D ₂₀ = 0,719 g/cm ³
13,94 g	gelöste C ₃ - u. C ₄ -KW, die 5,4 ltr Gas mit einem Olefingehalt 40,4% ergeben.
0,39 g	Rest (Fehler).

2.) 100 ccm von den 85,67 g Benzin ohne gelöste Anteile ergeben:

3 ccm	C ₅ -KW	(1:1 Amylen und Pentan)
17 "	C ₆ -KW	(1:1 Hexylen " Hexan)
40 "	C ₇ -KW	reine Olefine
17 "	C ₈ -KW	" "
9 "	C ₉ -KW	" "
6 "	C ₁₀ -KW	" "
4 "	C ₁₁ -KW	" "
3 "	C ₁₂ -KW	" "
1 "	C ₁₃ -KW	" "

B) Spezifisches Gewicht des Polymerisats mit gelösten Anteilen: 85,67 g Benzin weichen zu 40,4% als Olefine angesehen, die C₃- und C₄-KW abgeben sich wie 1:1 verhalten. Nach Landolt-Börnstein sind folgende spezifische Gewichte bei 20°C eingesetzt für: C₃H₆ = 0,516; C₄H₈ = 0,510; C₅H₁₀ = 0,509; C₆H₁₂ = 0,56 g/ccm. Hiermit erhält man das spezifische Gewicht des Polymerisates (Benzin mit gelösten C₃- und C₄-KW) zu

$$\rho_B = 0,6862 \text{ g/ccm bei } 20^\circ\text{C}$$

C) Aus A) und B) errechnen sich folgende Volumenanteile des Polymerisates:

Gesättigte KW	C ₃ H ₈	5,52 %
	C ₄ H ₁₀	5,52 %
	C ₅ H ₁₂	1,23 %
	C ₆ H ₁₄	6,97 %
	C ₇ H ₁₆	3,54 %
Ungesättigte KW	C ₃ H ₆	3,54 %
	C ₄ H ₈	1,23 %
	C ₅ H ₁₀	6,97 %
	C ₆ H ₁₂	32,79 %
	C ₇ H ₁₄	13,92 %
	C ₈ H ₁₆	7,37 %
	C ₉ H ₁₈	4,92 %
	C ₁₀ H ₂₀	3,28 %
	C ₁₁ H ₂₂	2,46 %
	C ₁₂ H ₂₄	0,82 %
	C ₁₃ H ₂₆	-0,08 %
	Fehler	

720

Tabelle 5:

Anteile der Einzelgase für

Stoff:	Ofeneintritt kg/h	Abgas kg/h	Benzin kg/h	Ofenaustritt kg/h	Vol%
CO ₂	0,120	0,142	-	0,142	1,39
O ₂	0,008	0,003	-	0,003	0,04
N ₂	0,055	0,105	-	0,105	1,62
CH ₄	0,004	0,009	-	0,009	0,23
C ₂ H ₆	0,051	0,137	-	0,137	1,97
C ₃ H ₈	2,998	3,053	0,198	3,251	31,80
C ₄ H ₁₀	2,140	1,717	0,218	1,935	14,34
C ₅ H ₁₂	0,916	0,336	0,054	0,390	2,33
C ₆ H ₁₄	-	0,027	0,324	0,351	1,76
C ₂ H ₄	0,029	0,100	-	0,100	1,54
C ₃ H ₆	2,416	1,223	0,129	1,352	13,84
C ₄ H ₈	3,100	1,456	0,148	1,604	12,30
C ₅ H ₁₀	1,490	0,288	0,057	0,345	2,12
C ₆ H ₁₂	-	0,027	0,334	0,361	1,85
C ₇ H ₁₄	-	-	1,641	1,641	7,21
C ₈ H ₁₆	-	-	0,710	0,710	2,72
C ₉ H ₁₈	-	-	0,386	0,386	1,31
C ₁₀ H ₂₀	-	-	0,262	0,262	0,80
C ₁₁ H ₂₂	-	-	0,176	0,176	0,49
C ₁₂ H ₂₄	-	-	0,132	0,132	0,34
C ₁₃ H ₂₆	-	-	0,049	0,049	0,11
Σ	13,327	8,623	4,818	13,441	