

Gasuntersuchungen.

1. Trennung der Kohlenwasserstoffe
2. Bestimmung von Dichte und Litergewicht
3. Bestimmung des Heizwertes
4. Bestimmung der über 20°C siedenden Bestandteile
5. Bestimmung des Gasgehaltes.
6. Bestimmung des CO_2 -Gehaltes
7. Bestimmung des spez. Gewichtes des Flüssiggases
8. Bestimmung des Dampfdruckes
9. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes

Trennung der Kohlenwasserstoffe.

Die Trennung und Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffe des Gasols erfolgt ausser der verhältnismässig ungenauen Bestimmung in Orsatapparat (siehe Gasuntersuchungsmethoden) nach folgenden 4 Methoden

Tiefemperatursiedeanalyse,
B-V-Feinfraktionierkolonne,
Van Dijksche Methode und
Description nach Peters.

1. Die Temperatursiedeanalyse.

Prinzip: Eine gemessene Menge des zu untersuchenden gasförmigen Gasols wird bei -80° in einem Kölbchen kondensiert und hierauf langsam mittels einer elektrischen Heizung rektifiziert. Ein Dephlegmator sorgt für eine genaue Trennung, sodass die einzelnen Temperaturursprünge der Kohlenwasserstoffe durch Auftragen auf ein Koordinatensystem genau verfolgt und durch entsprechendes Umschalten der Auffangvorlagen die C_2 , C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffe isoliert erhalten werden.

Apparatur: Wie aus beigefügter Skizze ersichtlich, besteht die Apparatur aus dem 8 cm fassenden Destillatkölbchen, der Rektifizierkolonne, einem Glasspiralrohr von etwa 10 cm Höhe, und den als Auffangvorrichtung dienenden Woulffschen Flaschen. Das Destillierkölbchen ist von einem Heizkölbchen umgeben, das sich in einem Luftbad befindet. Unmittelbar am Austritt der dephegmatisierten Dämpfe befindet sich eine Temperaturmesstelle, in die ein Eisenkonstantan- oder Kupferkonstantan-Thermoelement taucht.

Ausführung der Untersuchung: Das zu untersuchende Gas wird aus der Probeflasche in eine Gasvorratsflasche entspannt, die zur Adsorption der hinderlichen Kohlensäure mit 33 %iger KOH gefüllt ist. Hierauf evakuiert man die Apparatur unter gleichzeitiger Kühlung des Kölbchens auf ca. -80° und leitet nach erfolgter Absorption der CO_2 das Gasol zur Kondensation in das Destillierkölbchen. Man wendet meist 1,5 - 2,0 Liter Gasol zur Untersuchung an. Nach beendigter Kondensation beginnt man mit der Aufheizung, wobei die Heizstromstärke dem Destillationsverlauf entsprechend geregelt wird. (anfangs 4 Watt bis max. 20 Watt). Die Siedekurve ergibt sich aus den aufgefangenen ccn

Sperrflüssigkeit und der Siedetemperatur. Während der Destillation einer Gaskomponente bleibt die Temperatur konstant. Der Übergang einer neuen Komponente bewirkt ein plötzliches Ansteigen der Temperatur bis zu den betreffenden Siedepunkt der Komponente. Die getrennt aufgefangenen C_2 , C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffe können durch Bestimmung der Dichte mittels der magnetischen Gaswaage oder Bestimmung der C-Zahl in Orsatapparat überprüft werden. Der Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen muss im Orsatapparat durch Absorption mittels rauchender Schwefelsäure bestimmt werden.

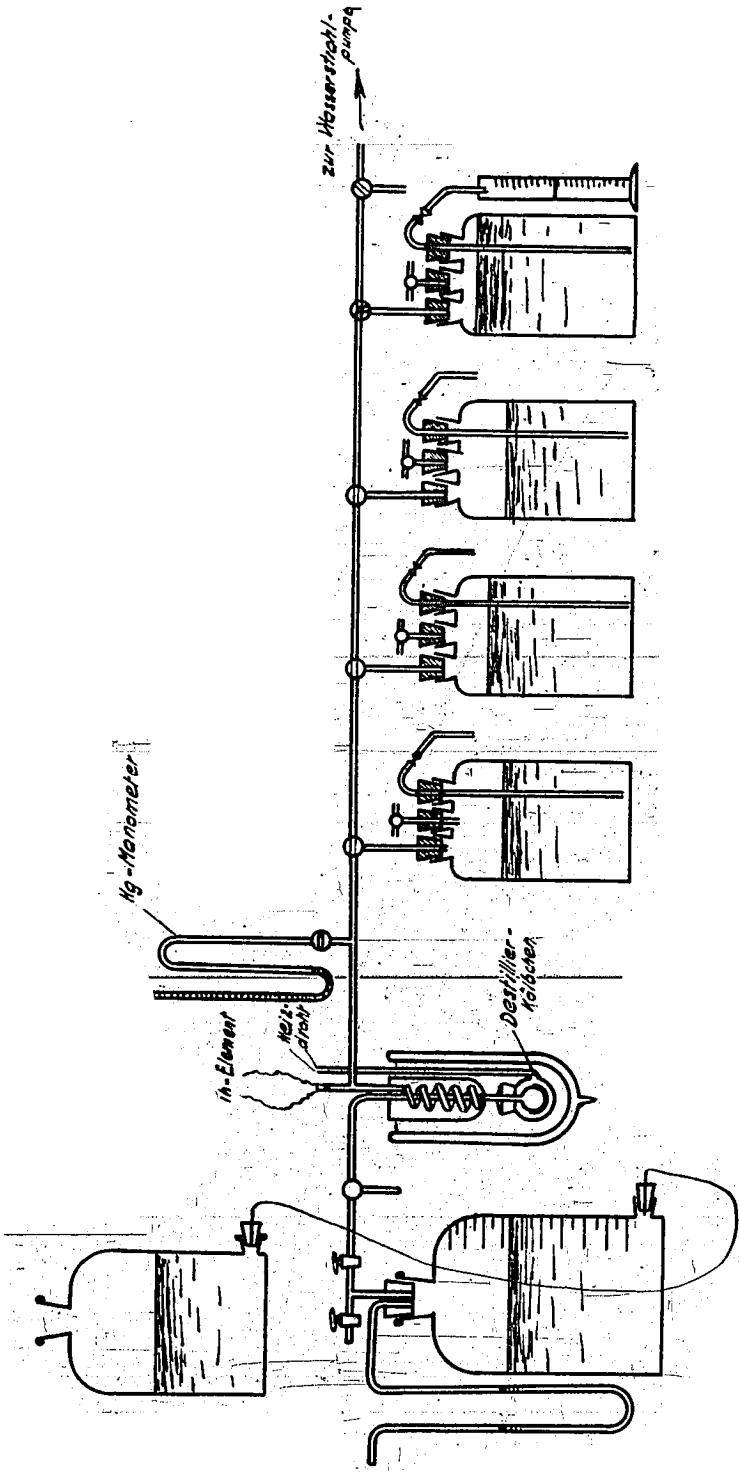
Als Kältebad wird ein Dewardgefäß verwendet, das mit einer Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure gefüllt ist ($-72^\circ C$). Bei der Angabe des Resultates muss der Kohlendioxydgehalt des Ausgangsgasols berücksichtigt werden.

Beispiel: Gasolprobe (verg. Kurve)

CO ₂ -Gehalt:	11,4%
Angewandt:	1800 ccm Gasol (CO ₂ -frei)
C ₃ -K-W:	460 ccm = 25,6 Vol.%
C ₄ -K-W:	1280 ccm = 71,1 "
C ₂ + Inerte:	20 ccm = 1,1 "
C-Rest:	40 ccm = 2,2 "

bezogen auf Ausgangsgasol mit CO₂:

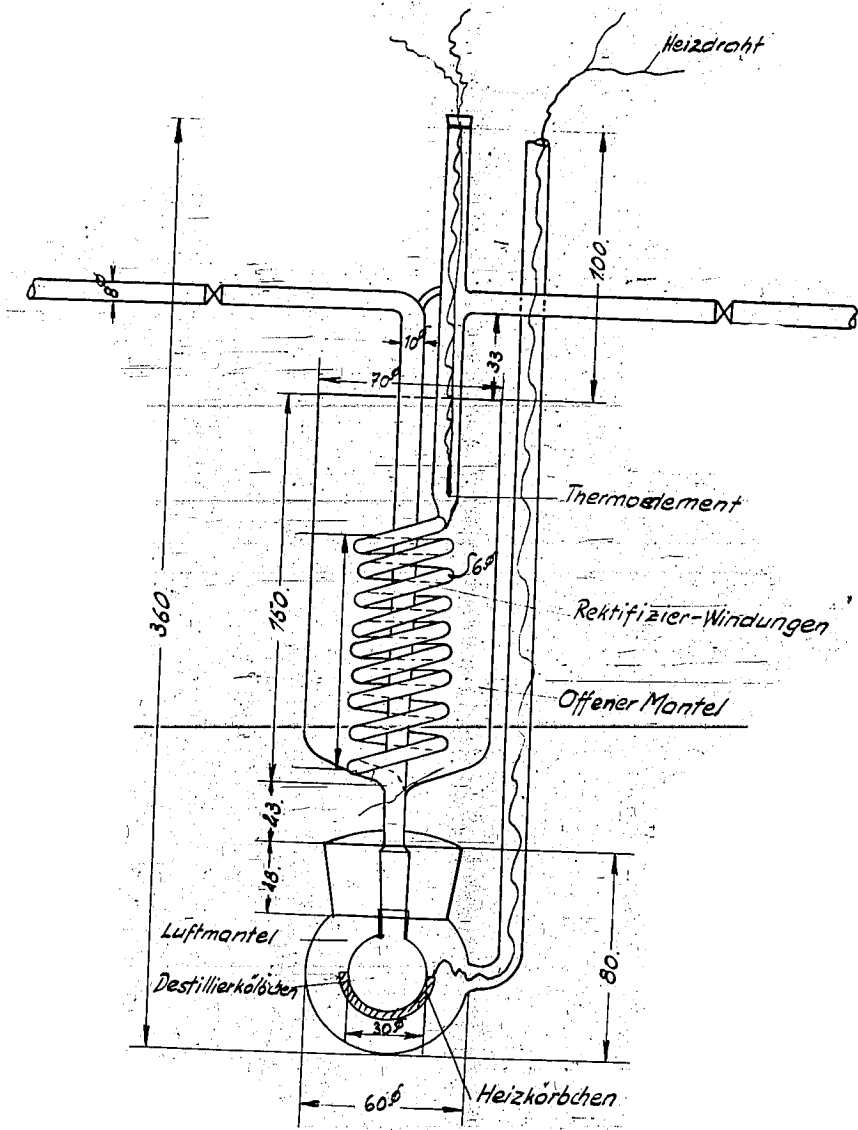
CO ₂	=	11,4 Vol.%
C ₂ + Inerte	=	1,0 "
C ₃ -K.W.	=	22,7 "
C ₄ -K.W.	=	63,0 "
C-Rest	=	1,9 "



Versuchsordnung der Tieftemperatur siedeanalyse.

Betr. Lab. Nr. 170.

Kölbchen zur
Tieftemperatur-Siedeanalyse.



2. Qualitative Trennung der Gasolkohlenwasserstoffe durch Destillation in der Feinfraktionierkollenne des B.V.

Eine weitere Trennung der Gasolkohlenwasserstoffe ist die Destillation in der Feinfraktionierkollenne des B.V., einer abgeänderten und vereinfachten Form der Destillationskollenne nach Podbielniak.

Prinzip: Eine gemessene Menge des gasförmigen Gasols wird mittels flüssiger Luft in einem kleinen Glasdestillationskollbchen kondensiert und hierauf in einer hohen Kollenne unter Zwischenschaltung eines mit flüssiger Luftdauernd gekühlten Dephlegmators genau wie eine Tieftemperatursiedeanalyse destilliert. Die Inerte und die Fraktionen der C_1 und C_2 -Kohlenwasserstoffe gehen zwischen -150 und $-50^\circ C$, die Fraktion der C_3 -K.W. zwischen -50 - $-20^\circ C$ und die der C_4 -K.W. zwischen -20 bis $+2,5^\circ C$ über.

Apparatur: Die Versuchsanordnung ist aus beigegeführter Skizze ersichtlich. Die genaue Einhaltung der Siedegrenzen wird durch 2 Thermoelemente überwacht, welche die Destillations- und Dephlegmator-Temperatur messen.

Durchführung der Trennung: Nach Anschluss der Probeflasche an das Destillationskollbchen evakuiert man die gesamte Apparatur mittels einer Vakuumpumpe und kondensiert unmittelbar das Gasol aus der auf den Kopf stehenden Probeflasche in den mit flüssiger Luft gefüllten Destillationskollbchen. Innerhalb weniger Minuten ist das Kollbchen mit $15-20\%$ Flüssiggas gefüllt. Die Zuleitung zum Destillationskollbchen wird nun abgesperrt.

Die Versuchsflasche abgenommen und durch Zurückwägen die angewandte Gasolmenge ermittelt. Nun ersetzt man das mit flüssiger Luft gefüllte Dewardgefäß durch ein zweites Dewardgefäß, das mit einer Heizspirale versehen ist, heizt langsam in der gleichen Weise wie bei der Tieftemperatursiedeanalyse an und regelt den Destillationsverlauf entsprechend die Heizstromstärke ein. Die Auffangvorlage der ersten Fraktion wird erst bei ausgleichendem Druck geöffnet.

Nach beendeter Rektifizierung kühlt man das Destillationskollbchen zur Kondensation der über $+2,5^\circ$ siedenden Bestandteile mittels Alkohol und fester Kohlensäure und wägt schnell den Rückstand. Hierauf erwärmt man langsam unter kräftigem Umschütteln auf $+20^\circ C$ und bestimmt abermals den Rückstand.

Die in den Vorlagen aufgefangenen Fraktionen werden nach Bestimmung des Volumens und der Dichte im Orsatapparat analysiert und die einzelnen Fraktionsvolumen auf Gewichtsprocente umgerechnet.

Berechnung:

1. Gewichtsprocente der gasförmigen Fraktionen:

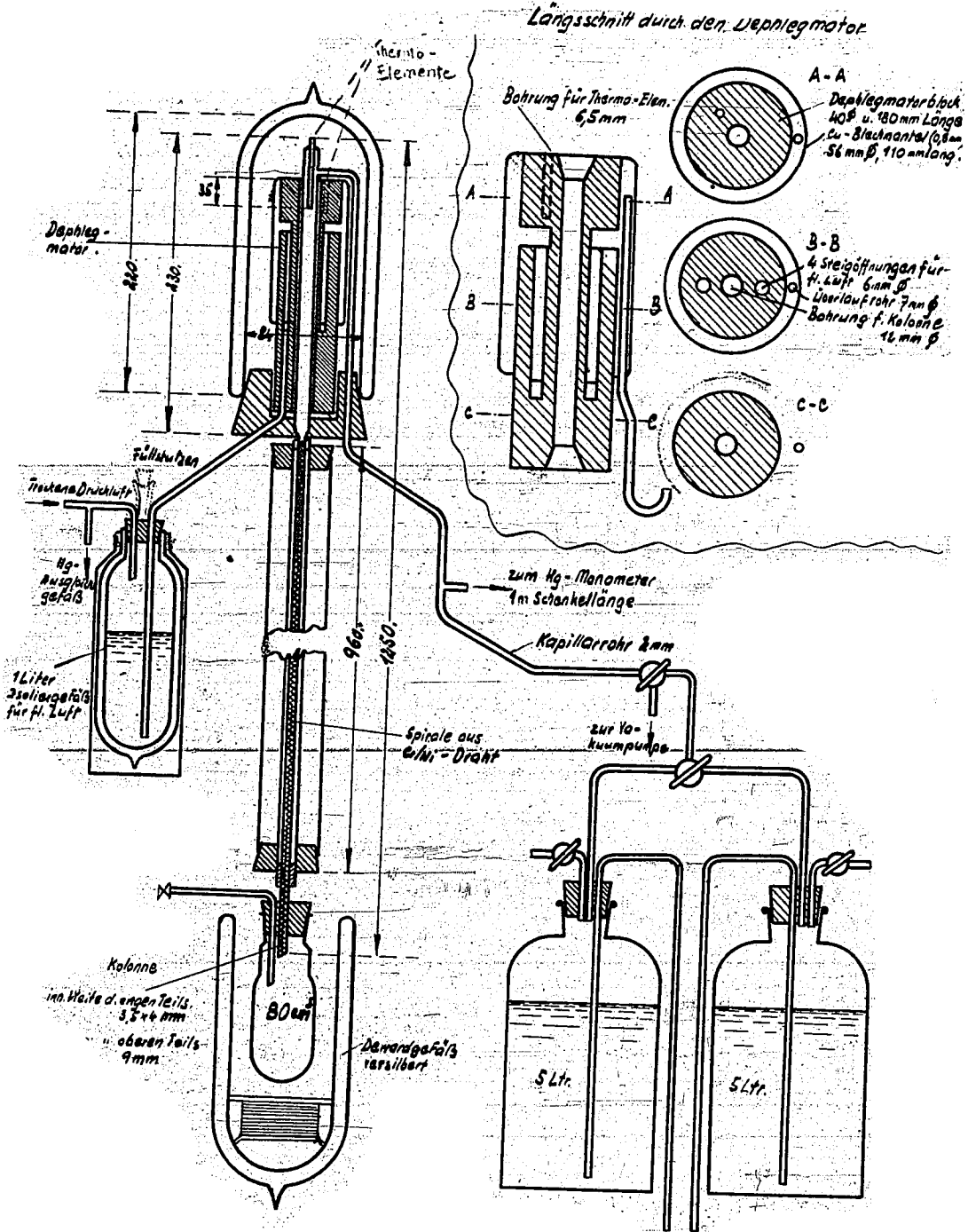
$$\text{Gew.}\% = \frac{\text{red. Volumen} \times \text{Vol.}\% \times \text{Ltr.-Gewicht.}}{\text{Einwaage in g}}$$

2. Gewichtsprocente Rückstand + 2,5° -20°C und Rückstand über 20°C:

$$\text{Gew.}\% = \frac{\text{Rückstand in g} \times 100}{\text{Einwaage in g}}$$

Destillationsapparat des B.V. für Treibgase.

Beh. Lab. Nr. 156.



3. Van Dijk'sche Methode.

Bei der Bestimmung der einzelnen Gasolkomponenten nach der van Dijk'schen Methode wird ein gemessenes Gasvolumen mit einem gasfreien, flüssigen Kohlenwasserstoff (meist Toluol) bei konstanter Temperatur (20°C) und bei normalem Druck in einem besonderen Waschgefäß gewaschen. Die mit Gasol beladene Lösung wird in einer Rohrspirale rektifiziert, die von aussen durch die Dämpfe einer Flüssigkeit beheizt wird, welche einen Siedepunkt besitzt, der nur wenige Grade unter der Siedetemperatur der Waschflüssigkeit liegt.

Auf diese Weise tritt eine Dephlegmierung der absorbierten Gase ein. Durch Wahl der richtigen Dephlegmierungstemperatur wird erreicht, dass der am stärksten absorbierbare Gasbestandteil entsprechend seiner Partialtension aus dem Gasol herausgewaschen wird.

Die Volumennenge der herausgewaschenen Gasbestandteile werden in der gleichen Weise wie bei der Tieftemperatursiedeanalyse in Woulff'schen Flaschen aufgefangen und gewaschen.

Zur Durchführung einer solchen Analyse benötigt man etwa 3-4 Stunden, also die doppelte Zeit einer Tieftemperatursiedeanalyse.

Zur Auswertung der gefundenen Werte empfiehlt es sich, die erhaltenen Daten auf ein Koordinatensystem aufzutragen.

4. Description nach Peters.

Zur Trennung der Kohlenwasserstoffe durch Desorption nach Peters kondensiert man zunächst, nach Entfernung von CO_2 und Acetylen, das zu untersuchende Treibgas, saugt bei -185° Sauerstoff, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen und Stickstoff ab und adsorbiert das überbleibende Kohlenwasserstoffgemisch an Aktivkohle. Hierauf desorbiert man qualitativ in verschiedenen Temperaturgebieten, pumpt die Gasfraktion mittels einer Hg-Pumpe ab und bestimmt den Anteil einzelner Kohlenwasserstoffe in dem fraktionierten Gas durch Bestimmung der Dichte mit einer magnetischen Gaswaage nach Stock.

Diese Methode beruht auf die Erscheinung, dass jedes an Aktivkohle adsorbierte Gas nur in einem ganz bestimmten Temperaturgebiet desorbiert.

Es ist also bei genauer Einhaltung der Desorptionstemperaturen möglich, eine quantitative Trennung der Kohlenwasserstoffe durchzuführen.

Die Durchführung einer Bestimmung erfordert etwa 3 Stunden.

Siehe Brennstoff-Chemie, Bd. 18, S. 41 - 48 (37).

Bestimmung der Gasdichte des Gasols.

Die Bestimmung der Dichte des Gasols erfolgt nach Dumas oder mit der magnetischen Gaswaage nach Stock. (s.d. unter Gasuntersuchungsmethoden).

Die Anwendung des Bunsen-Schilling'schen Apparates ist für Gase mit einer Dichte über 1,3 nicht geeignet.

Vielfach begnügt man sich jedoch mit der Errechnung der Dichte aus der C-Zahl der Analyse (Seite 41-42).

Bestimmung des Heizwertes

Der Heizwert von Gasöl wird experimentell mit dem Gaskalorimeter nach Junkers bestimmt. Seltener berechnet man den Heizwert des Gasöls aus der Analyse unter Zugrundelegung der Kohlenwasserstofftrennung in der Feinfraktionierkolonne des BV. (s.d.).

Eine Verwendung des Kaleriskops nach Strache-Löffler liefert keine übereinstimmenden, meist zu tief liegenden Werte, ist also zur Heizwertbestimmung von Gasöl ungeeignet.

Bestimmung der über 20° siedenden Bestandteile in Gasol.

Zur Bestimmung der über 20° siedenden Bestandteile in Gasol lässt man eine bekannte Menge Gasol aus einer Glasvorlage abdestillieren und bestimmt den über 20° siedenden Rückstand.

Ausführung: Man schliesst eine völlig trocken gewogene Gasolvorlage, wie aus der Skizze ersichtlich, an die Gasolprobenflasche, die mit dem Ventil nach unten hängt, und an eine Trocken gasuhr an. Die Vorlage wird in ein Alkohol-CO₂-Kältebad von -50° C gestellt und bei dieser Temperatur zu 3/4 mit Gasol gefüllt. Nach erfolgter Probenahme und Notierung des Gasuhrstandes ersetzt man das Kältebad durch ein 0° kaltes Wasserbad und destilliert das Gasol vorsichtig ab. Wird bei 0° kein Gasol mehr frei, so hängt man die Vorlage in ein 20° warmes Wasserbad und wägt, nachdem auch bei 20° c kein Gasol mehr überdestilliert, das abgetrocknete, mit den gleichen Gummi stopfen versehene Gasolgefäss mit dem Rückstand.

Berechnung: Die über 20° siedende Anteile in Prozent ergeben sich aus dem Rückstand mal 100, dividiert durch die angewandte Gasolmenge in Litern mal Litergewicht des betreffenden Treibgases gemäss folgender Gleichung:

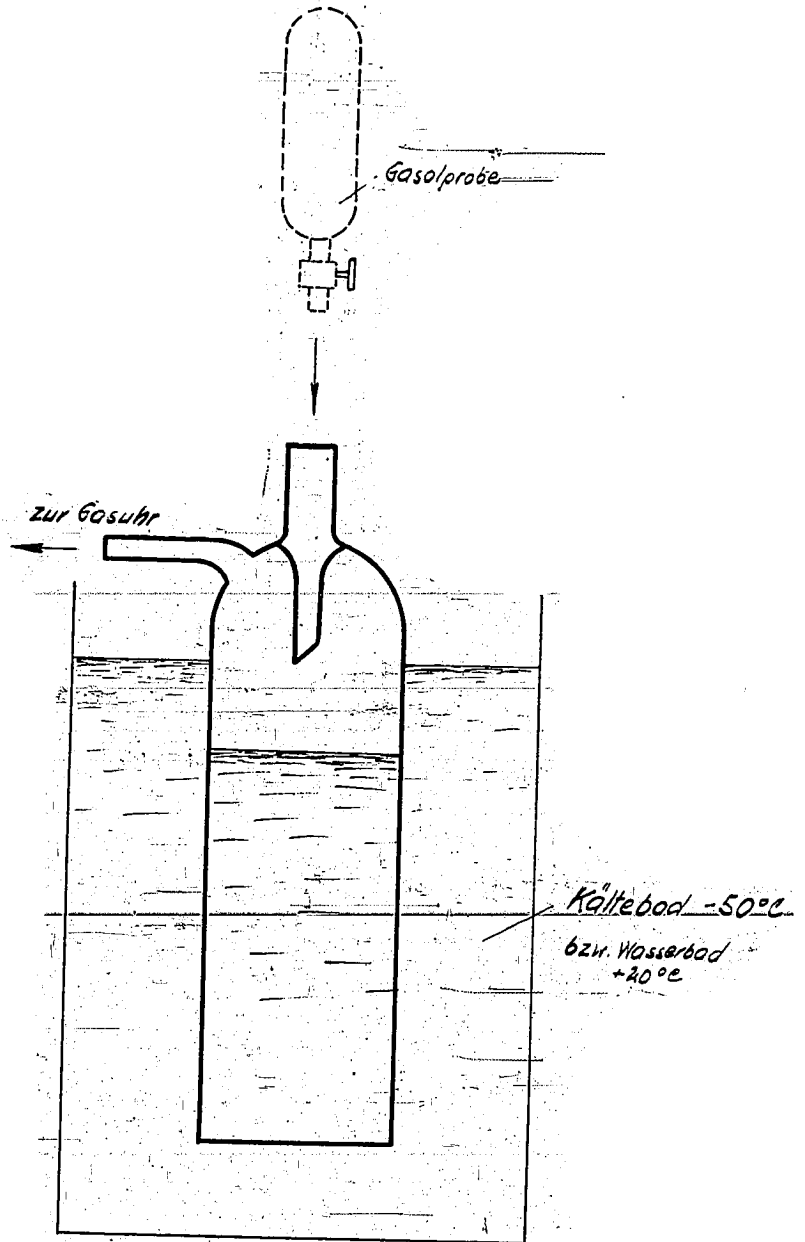
$$\frac{\text{g Rückstand} \times 100}{\text{Dichte} \times 1,293 \times \text{Liter Gasol}} = \% \text{ über } 20^\circ \text{ siedende Anteile.}$$

Als Dichte setzt man meist den Erfahrungswert von 1,755 ein.

Beispiel:

Vorlage leer:	44,4157 g
Uhrstand vorher:	3369,6
Uhrstand nachher:	3420,1
Angewandte Menge:	50,5 Itr. Gasol
Vorlage und Rückstand	44,5375 g
Rückstand:	0,1218 g über 20° siedende Anteile

$$\frac{0,1218 \times 100}{1,755 \times 1,293 \times 50,5} = 0,12\% \text{ über } 20^\circ \text{ siedende Anteile.}$$



Bestimmung der über 20°C siedenden Bestandteile.

Ber. Lab. Nr. 150.

Bestimmung des Gasolgehaltes im Endgas.

Die Bestimmung des Gasolgehaltes in Gasen erfolgt nach 2 Methoden.

1. Carbotoxmethode:

Siehe unter Benzinbestimmung in Gasen (Gasuntersuchungsmethoden)

2. Bestimmung des Gasolgehaltes durch die Ermittlung des Olefin-
gehaltes.

Der Olefingehalt wird nach der Bromid-Bromat-Methode ermittelt und unter Zugrundelegung eines Erfahrungswertes von 40% Olefine auf den Gasolgehalt umgerechnet.

(Siehe Gasoluntersuchungsmethoden.)

Bestimmung des CO₂-Gehaltes.

Bei der Bestimmung des CO₂-Gehaltes im Gasol muss, wie bei allen Gasoluntersuchungen, eine Durchschnittprobe angewandt werden, die der Zusammensetzung der Flüssigkeitsphase entspricht. Die Probenahme muss also folgendermassen erfolgen:

Die Stahlprobe flasche wird mit dem Ventil nach unten in ein Stativ gespannt und nach dem Abblasen einer kleinen Menge Gasol lässt man die Gasolprobe durch geringes Öffnen des Ventils in ein Gasometer eintreten.

Aus dieser Gasometerprobe wird eine Gassammelprobe entnommen und in bekannter Weise im Orsatapparat der Kohlendioxydgehalt ermittelt.

Bestimmung des spez. Gewichtes. x)

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes in flüssigem Zustande wird das zu untersuchende Gasöl bis 7 atü in eine Spezialbombe gedrückt (bei bekannter Temperatur, z.B. 15°C), deren Ausmasse aus vorstehender Skizze ersichtlich sind und deren Gewicht leer und mit Wasser von bekannter Temperatur (z.B. 15°C) vorher ermittelt wurde.

Durch Division des Gasölgewichtes durch das Gewicht des Wassers ergibt sich in bekannter Weise das spez. Gewicht.

Bestimmung des Dampfdruckes. x)

Die Bestimmung des Dampfdruckes von Gasölen erfolgt in einer Spezialdampfdruckbombe, deren Masse aus vorstehender Skizze ersichtlich sind, sinngemäss wie die Bestimmung des Dampfdruckes von Treibstoffen in der Dampfdruckbombe nach Reid (siehe d). Die Temperatur, bei welcher die Bestimmung durchgeführt wird, richtet sich, den Angaben des BV entsprechend, nach der Jahreszeit und ist im allgemeinen - 15°, +20° oder 40°C.

Die Angabe des Dampfdruckes erfolgt in kg/cm^2 Atmosphärenüberdruck.

x) Vergl. National Petroleum News vom 6.4.1932 Seite 35 II.

Qualitative Feuchtigkeitsprüfung.

Ein feinverteilter Baumwollknoten wird mit Kobaltbromid getränkt. Dieser Baumwollknoten kommt in eine Glasröhre, die teilweise von einer Metallhülse umgeben ist. Die Glasröhre wird am Eintritt in einem $1 \frac{1}{8}$ -Fitting befestigt, am anderen Ende erhält sie ein kapillares Mundstück, das als Austritt dient. Dieses so vorbereitete Rohr setzt man etwa 30 Minuten dem zu untersuchenden Gasstrom aus. Ist die endgültige Färbung blau, so ist das Gasol trocken, ist die Färbung lavendel oder blassrot, so ist das Gasol als feucht zu bezeichnen.

Bestimmung des Wassergehaltes im Gasol mit Magnesiumperchlorat.

Durch zwei mit vollständig trockenem Magnesiumperchlorat gefüllte U-Röhrchen wird Stickstoff geleitet und allsdann das Gewicht des Röhrchens auf der quantitativen Waage festgestellt. Nunmehr leitet man direkt aus einer kleinen Stahlflasche, deren Gewicht und Inhalt bekannt sind, in langsamem Ströme das Gasol durch die U-Röhrchen. Die leere Stahlflasche wird zurückgewogen. Zur Entspannung des Gasols aus dem U-Röhrchen leitet man Stickstoff über und bestimmt anschliessend die Gewichtszunahme der U-Röhrchen. Die Gewichtszunahme mal 100 dividiert durch die angewandte Gasolmenge ergibt den Prozentgehalt Wasser, der im Treibgas vorhanden ist. Auf diese Weise lässt sich noch ein Wassergehalt im Gasol von 0,02% ermitteln.