

Bericht *Messung der Polymerisa-  
tionswärme von Gasol.*

Technischer Prüfstand Op.

Nr. 384.

Verfasser *In.-Ing. Kling.*

Tag *22. Mai* 1939.

*I-105*

Gesehen von der Direktion

Zur Kenntnis an:

Empfänger	Ein- gang	Weiter	Unterschrift
29214			

## 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 Leuna bei der Isobutylen-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 unbekanntere 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 Anspringttemperatur 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 Thermolemente 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 Isoliermaßstellen erfolgte mittels geeichter Thermolemente. 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  $\phi$  und 5500 mm Länge. Vom unteren Rohrende 225 mm entfernt ist das Turgsieb, 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 Thermolement  $t_A$ . 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 hereingeführt, mit wiederum 60 mm hoher Holzkohlenabdeckung 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  $\phi$  und 1,6 m Länge isoliert. Von dieser Probe wurde die Wärmeleitfähigkeit 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 Mengenableesungen erfolgten halbstündlich. In der Tabelle 1 sind die Mengenableesungen zusammengestellt. Die Gasmenge 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 Mengenableesung lieferten dagegen die Gasuhr-Ablesungen (U) mit im Mittel 4,014 m<sup>3</sup>/h bei 1,034 at abs und 6,1°C und die Ablesungen an den Abscheidern A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> mit 7,04 ltr/h.

Die Tabelle 2 gibt die Temperaturmessungen wieder. Es sind die Galvanometer-Ausschläge in mV eingeschrieben (Instrument 472  $\Omega$ , 18 mV, Leitungen alle gleich 25,5  $\Omega$ ), die aus dem Kurvenblatt 1 in °C umgerechnet werden können.

Um etwa 9 und 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 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 Amt. 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 volumennäßige 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  $\gamma_G$  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  $G_I$ :

$$G_I = 12,67 \text{ kg/h.}$$

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  $\gamma_{B\text{flüssig}} = 0,696 \text{ g/ccm}$ . Damit wird das stündlich abgeführte Benzingewicht  $G_B$ :

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

Die Abgasmenge betrug 4,014 m<sup>3</sup>/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 Abschnitte  $l_I$  bis  $l_{IV}$  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

$$K = \frac{2 \cdot \pi \cdot l}{\ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)} \quad \text{-- Konstante, für die sich mit } d_2 = 0,176 \text{ m und } d_1 = 0,07 \text{ m ergibt für den}$$

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 " ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\lambda$  = Wärmeleitzahl der Isolierung (kcal/mh $^{\circ}\text{C}$ ) bei der mittleren Temperatur  $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) (Siehe Kurvenblatt 3).

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) Wärmefaufnahme des Gases.

Die Temperaturverteilung im Kontaktrohr ist in Kurvenblatt 2 aufzeichnet. Die Temperatur<sup>an</sup> der äußeren Rohrwand sind praktisch gleich den Temperaturen 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 Kontaktfanfang und- ende erhält man die

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

Die mittlere Temperatur über den Querschnitt sei angenommen als

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

Damit ist die mittlere Eintrittstemperatur des Gases  $t_{E m} = 154^\circ C$ ,

" " Austrittstemperatur " "  $t_{A m} = 228^\circ C$ .

Die Gaserwärmung ist dann

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

Die vom Gas aufgenommene Wärme errechnet sich zu

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

Die spezifische Wärme kann zu  $c_p = 0,6$  kcal/kg°C geschätzt werden. Es kann jedoch eine Schwankung in den Grenzen von  $c_p = 0,5$  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  $c_p$  der i-Komponenten sind jedoch auch nur ungenau, teilweise nur schätzungsweise bekannt, so daß der errechnete resultierende  $c_p$ -Wert in seiner

Genauigkeit täuschen würde. Mit  $G = 13,715 \text{ kg/h}$ ,  $c_p = 0,6 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$  und  $t_{A\ m} - t_{E\ m} = 74^\circ\text{C}$  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:

$$Q_R = Q_G + Q_V$$

$$Q_R = 610 + 303$$

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

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 Wärmere  $c_p$  (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 Anstieg 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 Lu 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  $300 \pm 25$  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 unsere nun 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  $140^{\circ}\text{C}$ , 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.

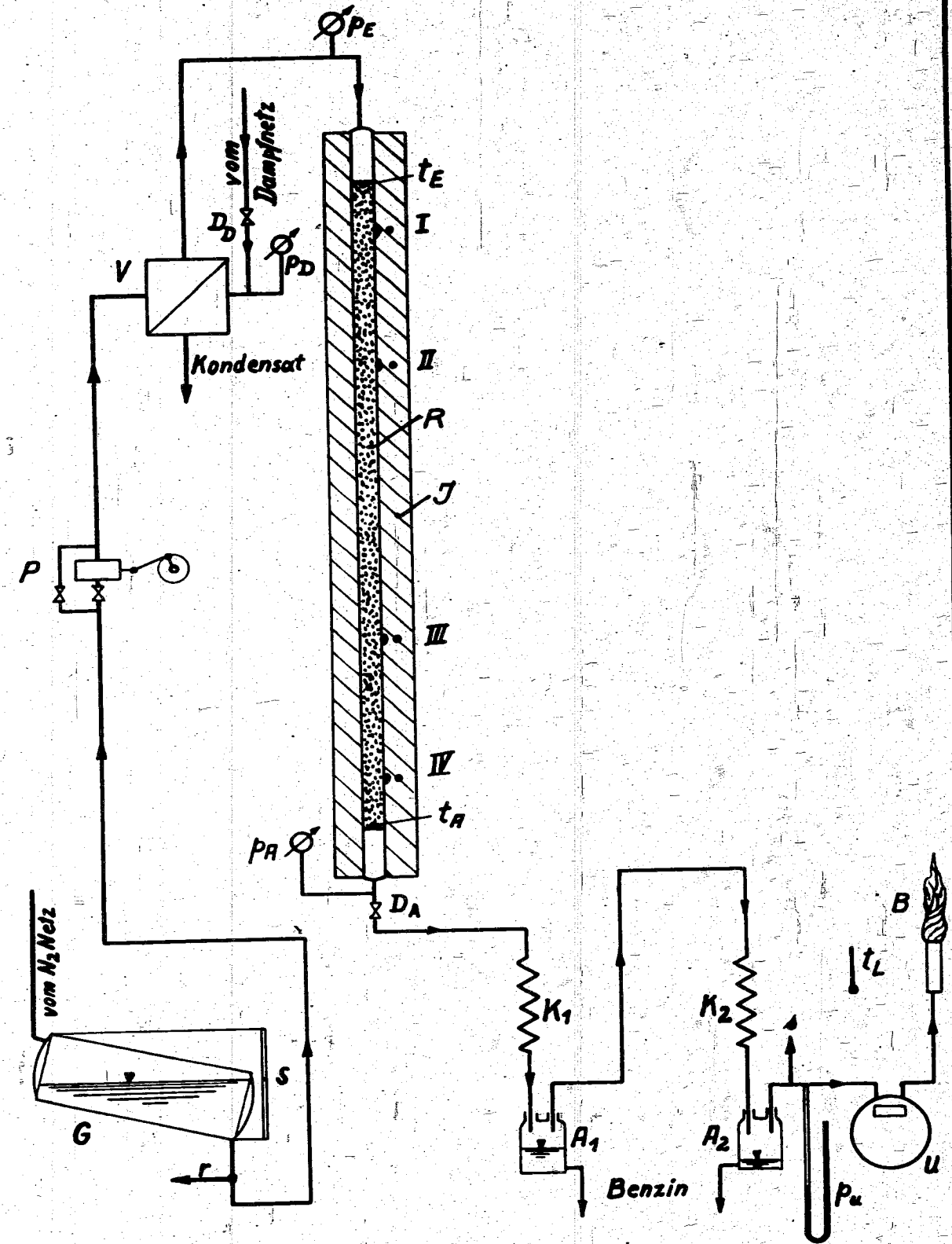
Alle Rechnungen erfolgten nach dem Gesetz für ideale Gase, trotzdem bei mehreren der beteiligten Stoffe infolge der Nähe des kritischen Zustandes beträchtliche Abweichungen zu erwarten sind. Eine Teilkondensation wird jedoch kaum eintreten, da die Teildrücke am Ofeneintritt ungünstigenfalls nur  $\frac{1}{5}$ , am Ofenausstritt 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 Binsin und den Ofenausstritt 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 Ofenausstritt und eintritt zu den  $C_3$ - bis  $C_5$ -Olefinen am Ofeneintritt. Es sind nach Tabelle 5 im Abgas 2,967 kg/h, im Binsin 0,334 kg/h und damit am Ofenausstritt 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 % ergibt.

Anlagen: 5 Tabellen.  
2 Kurvenblätter  
2 Skizzen.

*C. Kling*

Bild 1.



29224

TP-S 415

Reaktionsrohr

Schnitt I+I



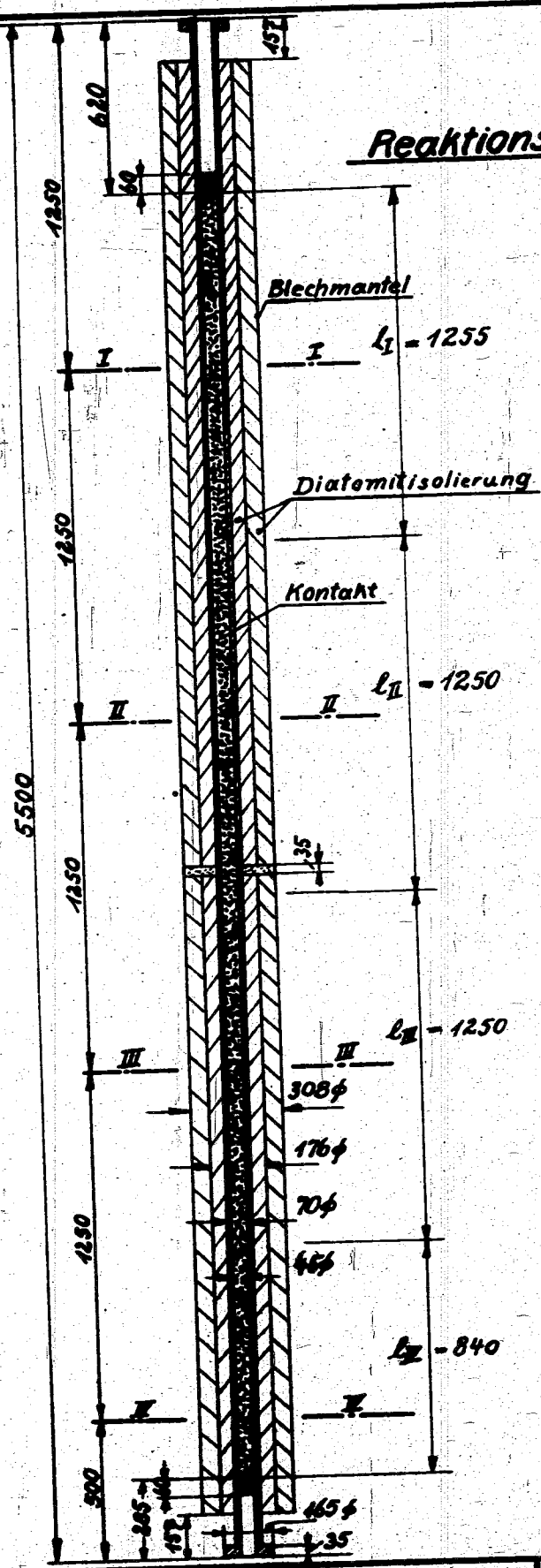
II+II



III+III



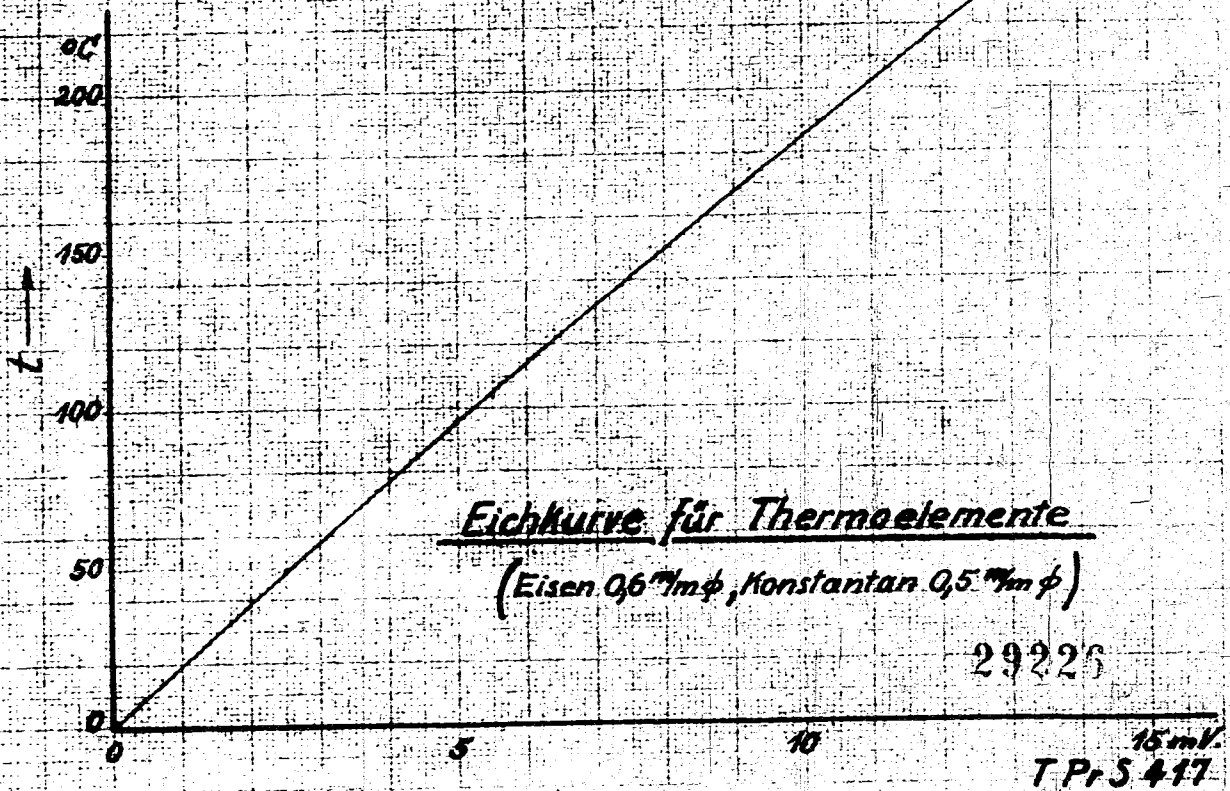
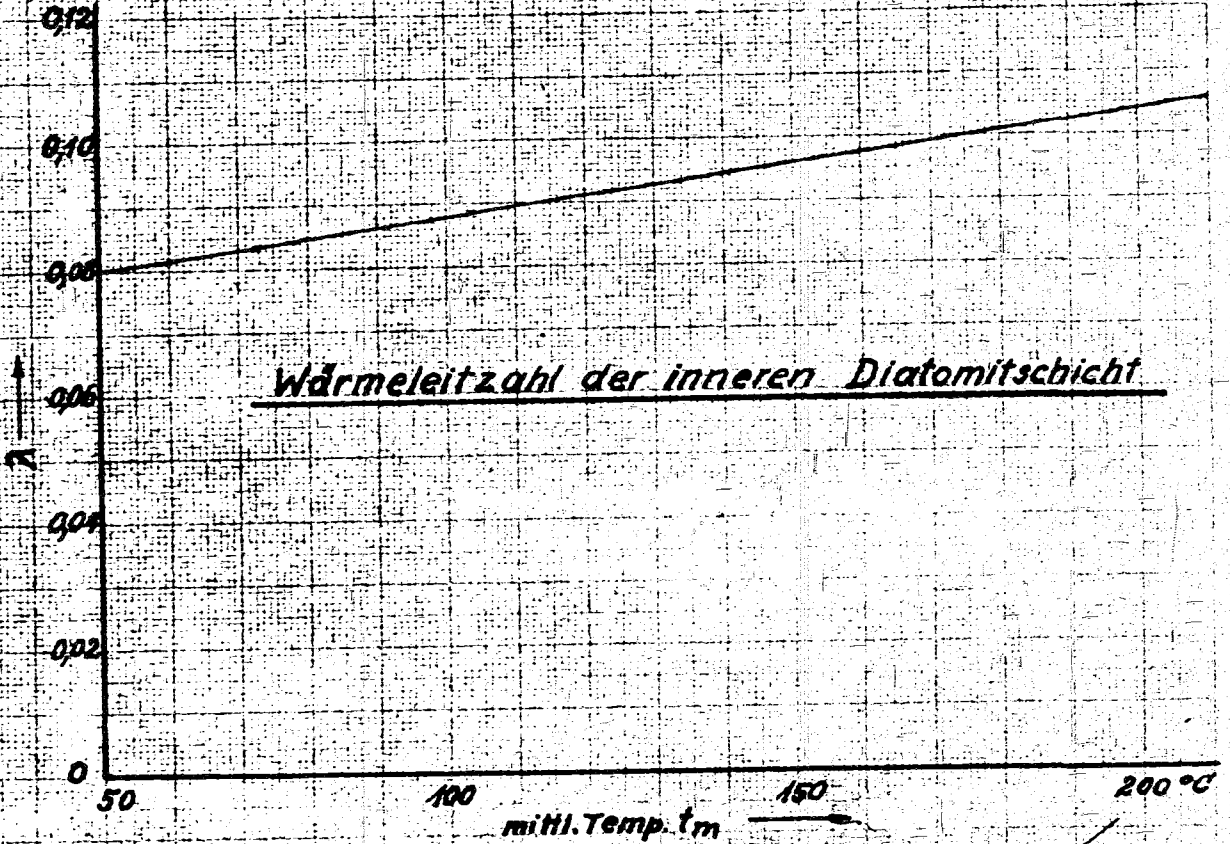
IV+IV



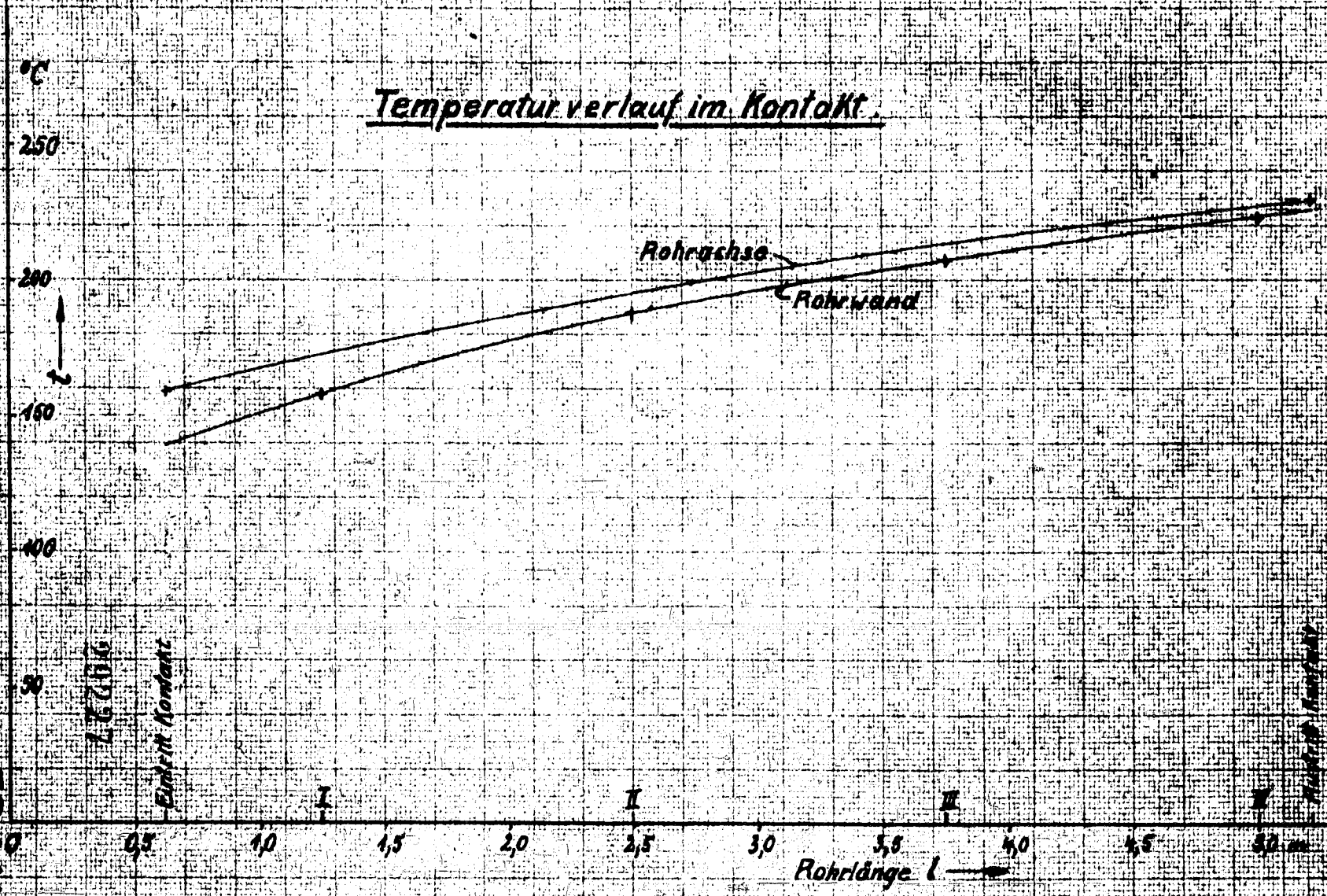
29225

TPrS 416

$\text{Kcal}/\text{hm}^\circ\text{C}$



Temperaturverlauf im Kontakt.



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Laboratorium Rhein

2. Bericht Nr. 384 v. 22. I. 39

TP 5410

Versuch am 10.3.39 : Mengmessungen.

Tabelle 1:

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

Versuch vom 10.3.59.

Tabelle 2:

Temperaturmessungen.

Thermoelement Nr.	2	3	4	15	16	17	6	7	19	20	8	9	10	21	22	23	11	12	14
Zeit:	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV
8 <sup>25</sup> - 8 <sup>35</sup>	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	4,60	4,80	12,25	12,20	12,20
8 <sup>55</sup> - 9 <sup>08</sup>	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	4,60	4,77	12,21	12,20	12,20
9 <sup>25</sup> - 9 <sup>40</sup>	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	4,59	4,76	12,20	12,20	12,20
9 <sup>55</sup> - 10 <sup>10</sup>	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	4,60	4,72	12,20	12,20	12,20
10 <sup>25</sup> - 10 <sup>42</sup>	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	4,60	4,76	12,20	12,20	12,20
10 <sup>55</sup> - 11 <sup>09</sup>	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	4,62	4,78	12,20	12,20	12,20

Mittelwert  
von 8<sup>25</sup>-11<sup>09</sup>

8,424 mV	3,758 mV	10,14 mV	4,539 mV	11,285 mV	t <sub>I</sub> 4,793 mV	12,208 mV
t <sub>I1</sub> = 157,5°C	t <sub>I2</sub> = 78,5°C	t <sub>II1</sub> = 187,8°C	t <sub>II2</sub> = 85,0°C	t <sub>III1</sub> = 207,1°C	t <sub>III2</sub> = 91,2°C	t <sub>IV1</sub> = 223,3°C
t <sub>I m</sub> = 115,0°C	t <sub>II m</sub> = 136,4°C	t <sub>III m</sub> = 149,2°C	t <sub>IV m</sub> =			
λ <sub>I</sub> = 0,0905 koal/mh°C	λ <sub>II</sub> = 0,0939 koal/mh°C	λ <sub>III</sub> = 0,0959 koal/mh°C	λ <sub>IV</sub> = 0,0989			
t <sub>I1</sub> - t <sub>I2</sub> = 85,0°C	t <sub>II1</sub> - t <sub>II2</sub> = 102,8°C	t <sub>III1</sub> - t <sub>III2</sub> = 115,9°C	t <sub>IV1</sub> - t <sub>IV2</sub> = 111,			
Q <sub>VI</sub> = 64,7 koal/h.	Q <sub>VII</sub> = 80,8 koal/h.	Q <sub>VIII</sub> = 93,0 koal/h.	Q <sub>IV</sub> = 62,0			

(Elemente Nr. 5 und 18 waren defekt). Eichkurve der Thermoelemente siehe Kurvenblatt 1.



belle 2:

turmessungen.

	8	9	10	21	22	23	11	12	14
	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV
0	11,30	11,35	11,30	5,00	4,60	4,80	12,25	12,20	12,20
1	11,28	11,30	11,30	5,01	4,60	4,77	12,21	12,20	12,20
3	11,27	11,32	11,26	5,00	4,59	4,76	12,20	12,20	12,20
0	11,28	11,30	11,26	5,01	4,60	4,72	12,20	12,20	12,20
5	11,26	11,30	11,25	5,04	4,60	4,76	12,20	12,20	12,20
8	11,24	11,30	11,25	5,04	4,62	4,78	12,20	12,20	12,20

Zum Bericht Nr. 384 v. 22.5.39.

24	25	26	t <sub>E</sub>	t <sub>A</sub>	P <sub>E</sub>	P <sub>A</sub>
mV	mV	mV	mV	mV	at	at
					abs	abs
6,00	5,80	6,00	8,60	12,60	31,0	31,0
5,93	5,78	6,00	8,54	12,59	31,2	31,1
5,96	5,79	6,00	8,50	12,57	31,2	31,0
5,82	5,79	5,99	8,50	12,57	31,3	31,0
5,93	5,78	6,00	8,47	12,58	31,1	31,0
5,95	5,80	6,00	8,46	12,59	-	-

V	11,285 mV	t <sub>I</sub> = 4,793 mV	12,208 mV
0°C	t <sub>III<sub>1</sub></sub> = 207,1°C	t <sub>III<sub>2</sub></sub> = 91,2°C	t <sub>IV<sub>1</sub></sub> = 223,3°C
mh°C	t <sub>III m</sub> = 149,2°C	t <sub>IV m</sub> =	
	λ <sub>III</sub> = 0,0959 kcal/mh°C	λ <sub>IV</sub> = 0,0989	
	t <sub>III<sub>1</sub></sub> - t <sub>III<sub>2</sub></sub> = 115,9°C	t <sub>IV<sub>1</sub></sub> - t <sub>IV<sub>2</sub></sub> = 111,	
	Q <sub>VIII</sub> = 93,0 kcal/h	Q <sub>VII</sub> = 62,0	

5,912 mV	8,51	12,583	31,16	31,05	at abs
t <sub>IV<sub>2</sub></sub> = 112,2°C	t <sub>E</sub> = 159,3 mV	t <sub>A</sub> = 229°C			
67,8°C					

der Thermolemente siehe Kurvenblatt 1.

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

29229

Tabelle 3:

Gasanalysen (Mischung der Proben von 9<sup>00</sup> und 10<sup>30</sup>)

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

Molekulargewicht des Abgases: 50,24

Ungesättigte KW in 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.

Tabelle 4:

A) Analysenangaben von Dr. Schütze.

- 1.) 100 g Einlage von dem während der Versuchszeit angefallenen Benzine ergeben:
- |              |   |
|--------------|---|
| 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/ccm  |
| 13,94 g      | gelöste C <sub>3</sub> - u. C <sub>4</sub> -Kv. 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 <sub>5</sub> -Kv	(1:1 Amylen und Pentan)
17 "	C <sub>5</sub> -Kv	(1:1 Hexylen " Hexan)
40 "	C <sub>6</sub> -Kv	reine Olefine
17 "	C <sub>7</sub> -Kv	" "
9 "	C <sub>8</sub> -Kv	" "
6 "	C <sub>9</sub> -Kv	" "
4 "	C <sub>10</sub> -Kv	" "
3 "	C <sub>11</sub> -Kv	" "
1 "	C <sub>12</sub> -Kv	" "
	C <sub>13</sub> -Kv	" "

B) Spezifisches Gewicht des Polymerisats mit gelösten Anteilen: 13,49 + 0,39 g Benzin seien zu 40,4 % als Olefine angesehen, die C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kv mögen sich wie 1:1 verhalten. Nach Landolt-Börnstein sind folgende spezifische Gewichte bei 20°C eingesetzt für: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 0,516; C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> = 0,510; C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> = 0,595; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0,56 g/ccm. Hiermit erhält man das spezifische Gewicht des Polymerisates (Benzin mit gelösten C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kv) 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 to Kv	{	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5,52 %
		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5,52 %
		C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1,23 %
		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	6,91 %
		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	
Ungesättigte Kv	{	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	3,54 %
		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	3,54 %
		C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,23 %
		C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	6,91 %
		C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	32,79 %
		C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	13,92 %
		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	7,37 %
		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	4,92 %
		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	3,28 %
		C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	2,46 %
C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	0,82 %		
	Fehler	-0,08 %	

Tabelle 5:

Anteile der Einzelgase für

Stoff:	Ofeneintritt. kg/h	Abgas kg/h	Benzin kg/h	Ofenaustritt	
				kg/h	Vol%
CO <sub>2</sub>	0,120	0,142	-	0,142	1,39
O <sub>2</sub>	0,008	0,003	-	0,003	0,04
N <sub>2</sub>	0,055	0,105	-	0,105	1,62
CH <sub>4</sub>	0,004	0,009	-	0,009	0,23
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,051	0,137	-	0,137	1,97
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,998	3,053	0,198	3,251	31,80
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,140	1,717	0,218	1,935	14,34
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,916	0,336	0,054	10,390	2,33
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-	0,027	0,324	0,351	1,76
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,029	0,100	-	0,100	1,54
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2,416	1,223	0,129	1,352	13,84
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3,100	1,456	0,148	1,604	12,30
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1,490	0,288	0,057	0,345	2,12
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-	0,027	0,334	0,361	1,85
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	-	-	1,641	1,641	7,21
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	-	-	0,710	0,710	2,72
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	-	-	0,386	0,386	1,31
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	-	-	0,262	0,262	0,80
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	-	-	0,176	0,176	0,49
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	-	-	0,132	0,532	0,34
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	-	-	0,049	0,049	0,11
Σ	13,327	8,623	4,818	13,441	

Paraffine

Olefine