

31287

Über die Anreicherung  
von Olefinen in Benzinen  
der Fischer-Tropsch-Syn-  
these.

1. Mitteilung.

RHEINPREUSSEN

G. Campen

Über die Anreicherung von Olefinen in Benzinen der  
Fischer-Tropsch-Synthese.

1. Mitteilung

Hauptlaboratorium Treibstoffwerk, Forschungslabor II.

Meerbeck im Mai 1941

*G. Campen*  
*G. Campen*

# I n h a l t s v e r z e i c h n i s .

<b>A.</b>	<b><u>Problemstellung.</u></b>	Seite	1
	Zweck der Arbeit. Olefingehalte der Synthesebenzine.		
<b>B.</b>	<b><u>Literaturübersicht .</u></b>	"	3
	Kritische Prüfung der vorgeschlagenen Wege in der Literatur.		
<b>C.</b>	<b><u>Darstellung der Versuchsbenzine.</u></b>	"	4
	Fraktionierung der Synthesebenzine. Physikalische Daten der Benzine und Fraktionen. Anreicherung der Olefine. Beschreibung der Apparatur.		
<b>D.</b>	<b><u>Graphische Darstellung von Dreistoffgemischen.</u></b>	"	6
	Theoretisches über Dreiecksdiagramme, Konoden, Binodalkurve, homogene und inhomogene Gebiete.		
<b>E.</b>	<b><u>Darstellung der Dreiecksdiagramme.</u></b>	"	8
	Aufsuchen der Konoden. Konstruktion der Binodalkurve. Analyse ternärer Gemische. Löslichkeit von SO <sub>2</sub> in Paraffinen.		
<b>F.</b>	<b><u>Besprechung und Auswertung der Dreiecksdiagramme.</u></b>	"	10
	Temperaturabhängigkeit. Einfluss der Molekülgröße der Benzine. Berechnung der Raffinate und Extrakte.		
<b>G.</b>	<b><u>Azotropie zwischen SO<sub>2</sub>, Paraffin und Olefin.</u></b>	"	14
<b>H.</b>	<b><u>Aufarbeitung der Extrakt und Raffinatbenzine.</u></b>	"	14
	Entfernung von SO <sub>2</sub> -Resten. Farbverbesserung. S-Gehalte.		
<b>J.</b>	<b><u>Angaben über die Weiterführung der Arbeiten.</u></b>	"	15
<b>K.</b>	<b><u>Literaturzusammenstellung.</u></b>	"	16

### A. Problemstellung.

Die chemische Weiterverarbeitung der nach Fischer-Tropsch gewonnenen synthetischen Benzine zu wertvolleren Produkten gewinnt immer mehr an Bedeutung. Eine nicht geringe Zahl dahingehender Prozesse ist bereits bekannt und wird auch technisch ausgewertet. Bei weitem grösser ist die Zahl der Arbeiten, die zur Zeit noch Gegenstand der Forschung sind. Durch ihre Reaktionsfähigkeit erfreuen sich die in den Benzinen enthaltenen Olefine des ganz besonderen Interesse der Chemie. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Amine, Oxyde, Glykole, Halogenderivate und viele andere Stoffe lassen sich durch verhältnismässig einfache Verfahren aus ihnen darstellen. Die eben angeführten Produkte sind aber die Ausgangsstoffe einer Unzahl der wichtigsten chemischen Produkte der Neuzeit. Bei den Synthesebenzinen sind die einzelnen Kohlenwasserstoffe in ziemlich gleicher Menge vertreten. Dies gilt mindestens für Kohlenwasserstoffe von 3-17 C-Atomen. Die Olefine dagegen sind nicht in gleichen Mengen anwesend. Es ist vielmehr so, dass bei der normalen Synthese der Olefingehalt mit wachsender C-Zahl der Benzine erheblich abnimmt. Die Tabellen 1 + 2 zeigen die Verteilung der einzelnen Benzinfraktionen und den Gehalt an Olefinen. Gerade die höheren Fraktionen weisen nur einen geringen Olefingehalt auf. Diese Olefine aber ergeben bei den verschiedenen Umsetzungen Produkte, die bei dem heutigen Stande der Chemie entweder völlig unbekannt sind oder höchstens in wissenschaftlichen Laboratorien in kleinen Mengen unter den schwierigsten Bedingungen hergestellt wurden. Sobald es aber gelingt, diese Stoffe in grösserem Massstab herzustellen, können sie wertvolle Industrieprodukte darstellen. Es wurde nun schon vorgeschlagen, die Synthesebedingungen so zu ändern, dass olefinreichere Fraktionen anfallen. Diese Arbeitsweise hat jedoch eine Reihe schwerwiegender Nachteile, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Für eine wirtschaftliche Ausnutzung der Olefine ist es also notwendig, diese von den Paraffinen unter Schonung beider Anteile abzutrennen, oder doch wenigstens anzureichern.

Fraktion	% Olefin	destilliert aus:
C <sub>3</sub> Propan	25	Gasol
C <sub>4</sub> Butan	45	Gasol
C <sub>5</sub> Pentan	46	Leichtbenzin
C <sub>6</sub> Hexan	38	Leichtbenzin
C <sub>7</sub> Heptan	32	Leichtbenzin
C <sub>8</sub> Octan	27	Leichtbenzin, Schwerbenzin
C <sub>9</sub> Nonan	24	Schwerbenzin
C <sub>10</sub> Decan	19	Schwerbenzin
C <sub>11</sub> Undecan	16	Schwerbenzin, Leichtkogasin
C <sub>12</sub> Dodecan	12	Schwerbenzin, Leichtkogasin
C <sub>13</sub> Tridecan	10	Leichtkogasin
C <sub>14</sub> Tetradeccan	8	Leichtkogasin
C <sub>15</sub> Pentadecan	7	Leichtkogasin, Schwerekogasin
C <sub>16</sub> Hexadecan	5	Schwerekogasin
C <sub>17</sub> Heptadecan	4	Schwerekogasin

Tab. 1

Fraktion	Schwerbenzin	Leichtkogasin	Gesamt
C <sub>9</sub>	24%	-	12,0%
C <sub>10</sub>	28%	-	14,0%
C <sub>11</sub>	19%	13%	16,0%
C <sub>12</sub>	22%	9%	15,5%
C <sub>13</sub>	7%	23%	15,0%
C <sub>14</sub>	-	38%	19,0%
C <sub>15</sub>	-	16%	8,0%
C <sub>16</sub>	-	1%	0,5%

Tab. 2

## B. Literaturübersicht.

Das Studium der Literatur über das Problem der Olefinabtrennung zeigt eine beachtliche Menge von Vorschlägen. Schon F. Fischer und seine Mitarbeiter interessierten sich stark für dieses Problem, da sie eine möglichst quantitative Trennung für die Konstitutionsermittlung ihrer Benzine brauchten. Sie gelangten aber bis heute zu keiner befriedigenden Lösung. Überhaupt kann schon jetzt gesagt werden, dass eine quantitative Trennung bisher nicht gelungen ist. Bei allen Arbeiten handelt es sich immer nur um eine Anreicherung der Olefine. Die vorgeschlagenen Methoden lassen sich in der Hauptsache in vier Gruppen einteilen:

- 1) Abtrennung durch Behandlung mit Cu-, Ag-, Hg-, Salzen.
- 2) Abtrennung durch Destillation unter Bildung von azeotropen Gemischen.
- 3) Abtrennung durch selektive organische Lösungsmittel.
- 4) Abtrennung durch selektive Löslichkeit in verflüssigten Gasen, wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und andere.

Zu 1. Olefine haben die Eigenschaft mit Salzen des einwertigen Kupfer, Silber oder Quecksilber salzartige Additionsverbindungen zu bilden, die sich abfiltrieren lassen. Bei nachheriger Erwärmung lassen sich die Olefine wieder abspalten. Die in der Literatur genannten Beispiele beziehen sich nur auf Olefine mit höchstens 5 C-Atomen. Bei den höheren Gliedern scheint die Anlagerung nur schwer zu gehen. Gerade die höheren Glieder aber sind die wertvolleren Olefine. Die vorgeschlagenen Salze sind in ihrer Anschaffung teuer. Bei dem Prozess werden sie weitgehend oxydiert, was eine nachfolgende Reduktion notwendig macht. Dazu kommt noch, dass man Salzlösungen von Kupfer, Silber oder Quecksilber nicht in <sup>eisernen</sup> Apparaturen verwenden kann, da die Metalle elektropositiver sind als das Eisen und sich unter Auflösung von Eisen niederschlagen. Es wäre also eine Apparatur aus Glas oder keramischem Material notwendig. Im Anhang ist die Literatur über die Verwendung der Salze angegeben.

Zu.2. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass die niederen Kohlenwasserstoffe mit verflüssigtem  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  oder anderen azeotrop siedende Gemische bilden. Es wurde ferner beobachtet,

dass die azeotropen Gemische der Olefine und Paraffine verschiedene Siedepunkte aufweisen. Leider aber bilden sich die Azeotropen nur mit Kohlenwasserstoffen bis herauf zum  $C_5$ . Für die höheren Fraktionen fällt also diese Möglichkeit der Trennung aus. (Literaturübersicht im Anhang.)

Zu 3. Gegen die praktische Anwendung von organischen Lösungsmitteln als selektiv wirkende Substanzen sprechen eine Reihe von Überlegungen.

- a) Ein Teil der vorgeschlagenen Stoffe ist sehr teuer und schwer zugänglich.
- b) Die Selektivität ist selbst nach den Angaben der Patente nur gering, sodass eine vielfache Behandlung notwendig ist, was eine recht umfangreiche Apparatur zur Folge hat.
- c. Die Abtrennung des Lösungsmittels von den Benzinen ist nur durch Destillation möglich. Der Wärmeaufwand ist bedeutend, besonders dann, wenn durch Bildung von Azeotropen die Trennung schwierig wird.

Eigene Versuche mit Aceton zeigten die folgenden Werte:

Eingesetztes Benzin	38%	Olefine
Raffinat	35%	"
Extrakt	40%	"

(Literaturübersicht im Anhang.)

Zu 4. Die Vorschläge flüssiges  $SO_2$  oder  $NH_3$  als selektives Lösungsmittel zu benutzen versprechen am meisten Aussicht auf Erfolg. Besonders das  $SO_2$  hat sich für ähnliche Aufgaben beim Edleanverfahren bestens bewährt. Dort handelt es sich hauptsächlich um die Abtrennung der Aromaten und Naphtane von den Paraffinen in natürlich vorkommenden Erdölen. Das Auswaschen der Olefine spielt beim Edleanverfahren nur eine untergeordnete Rolle. (Literaturübersicht im Anhang.)

### C. Darstellung der Versuchsbenzine.

Um für die Untersuchungen möglichst eindeutige Verhältnisse zu schaffen, wurden die im Betrieb anfallenden Fraktionen (Schwerbenzin, Leichtkogasine etc.) durch weitere fraktionierte Destillation in möglichst einheitliche Kohlenwasserstoffe zerlegt. Destilliert wurde an Füllkörperkolonnen (Raschigringe) von etwa 150 cm Länge und  $2\frac{1}{2}$  cm Durchmesser. Die höheren Fraktionen wurden bei 15 mm destilliert (Vakuum). Das richtige "Schneiden" der Fraktionen wurde einmal durch Vergleich

Fraktion	Destilliert aus:	Siedegrenzen	Druck mm Hg	Olefin %	Molekulargewicht gefunden theoret.	Dichte 20° gefunden	Paraffin <sup>1)</sup>		Olefin <sup>1)</sup>		
							Dichte	Siedepunkt	Dichte	Siedepunkt	
C <sub>6</sub> Hexan Hexen	Leichtbenzin	67° - 69°	760	38,0	88,8	86 84	0,6522	0,6594	68,8	0,682	65-67
C <sub>7</sub> Heptan Hepten	Leichtbenzin	90° - 100°	760	31,8	100,0	100 98	0,6872	0,6838	98,4	0,7034	97,6
C <sub>8</sub> Octan Octen	Leichtbenzin	120° - 130°	760	26,8	113,9	114 112	0,7054	0,7028	125,6	0,7200	125
C <sub>9</sub> Nonan Nonen	Schwerbenzin	145° - 155°	760	23,9	127,8	128 126	0,7240	0,7190	150,71	0,7308	146
C <sub>10</sub> Decan Decen	Schwerbenzin	59° - 70°	15	18,7	140,2	142 140	0,7448	0,7300	98-101 17 mm	0,744	61,5 15mm
C <sub>11</sub> Undecan Undecen	Schwerbenzin	72° - 87°	15	15,7	154,5	156 154	0,7450	0,7404	79 16 mm	0,7630	84 18 mm
C <sub>14</sub> Tetradecan Tetradecen	Leichtkogasin	125° - 134°	15	8,3	199	198 196	0,7698	0,7636	129,5	0,773	124-127 15 mm

Tab. 3

1) Werte nach Egloff.



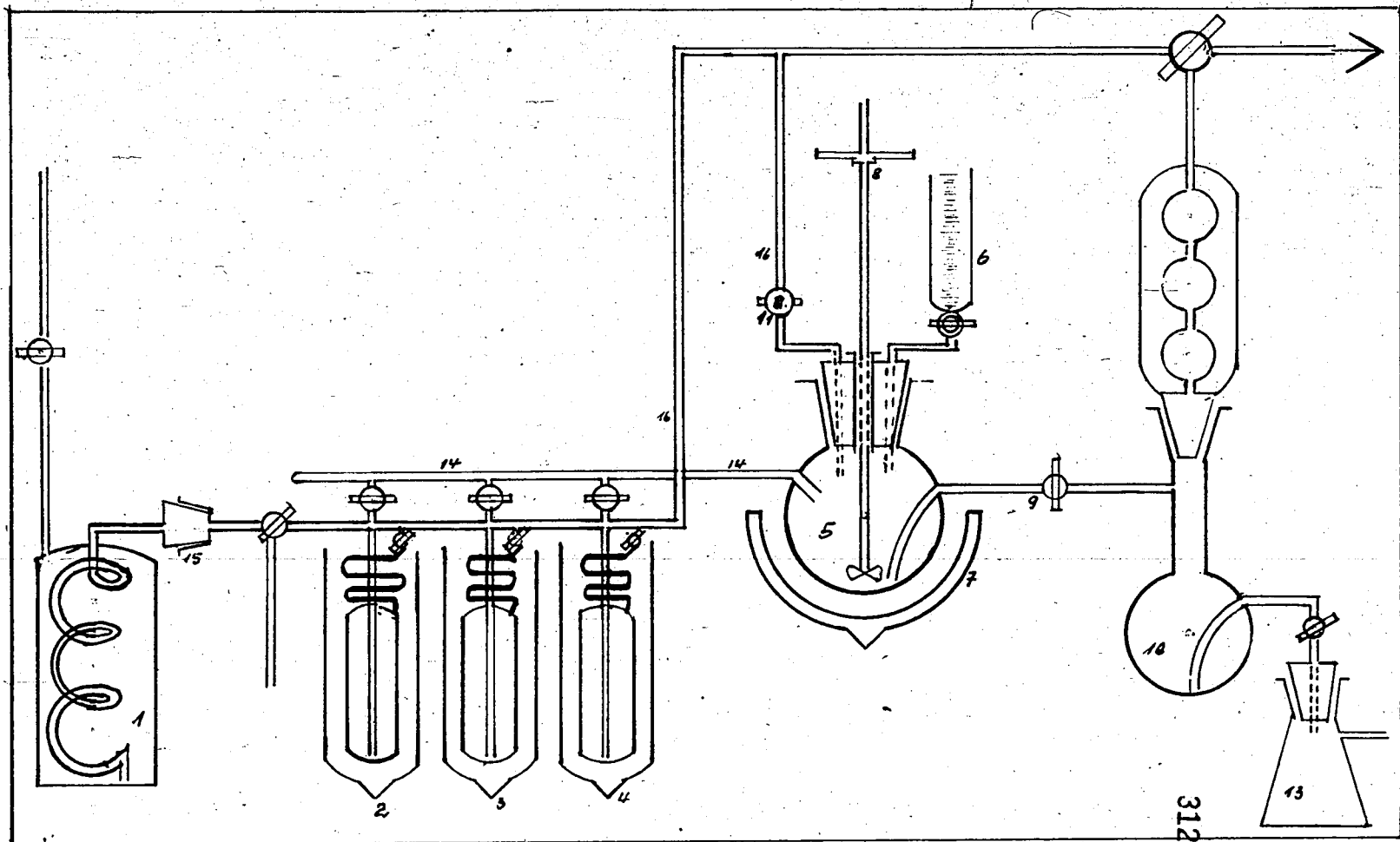


Abb. 1

31295

der von Egloff <sup>1)</sup> angegebenen Siedepunkte kontrolliert, besonders aber durch sorgfältige Bestimmung der Molekulargewichte. In der Tabelle 3 sind die physikalischen Daten der so gewonnenen Fraktionen angegeben. Die Werte von Egloff sind zum Vergleich mit angeführt.

Zur Aufstellung der später näher beschriebenen Dreiecksdiagramme für jeden einzelnen Kohlenwasserstoff genügt es nicht, von einem Olefin-Paraffingemisch mit bestimmtem Olefingehalt auszugehen. Es ist vielmehr notwendig, Gemische von verschiedenen Olefingehalten herzustellen. Besonders Gemische mit höheren Olefingehalten, als es dem ursprünglichen Syntheseprodukt entspricht, sind notwendig. Die Darstellung solcher Gemische geschah durch Behandeln mit verflüssigtem  $\text{SO}_2$ . Die hierfür erforderliche Apparatur ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Vorlage 1 wird aus einer Stahlbombe mit flüssigem  $\text{SO}_2$  gefüllt. Die gefüllte Vorlage schliesst man mittels Schiffsverbindung 15 an die Apparatur an und drückt das  $\text{SO}_2$  in die Vorlagen 2, 3 und 4. Diese Vorlagen stehen in Dewargefässen, die mit einer Kältesole (Alkohol-Kohlensäure) beschickt sind. Das Waschen der Benzine mit  $\text{SO}_2$  geschieht im Kolben 5, der in einem Kältebad 7 steht. Als Kältebad dient ein kelchförmiges Dewargefäss. Der Kolben wird mit Benzin vom Vorratsgefäss 6 her beschickt. Das  $\text{SO}_2$  wird von den Vorlagen über Leitung 14 in den Kolben gepumpt. Durch Rührer 8 werden Benzin und  $\text{SO}_2$  vermischt. Das abgehende  $\text{SO}_2$  gelangt über Leitung 16 in die Vorlagen zurück, wo es wieder kondensiert wird. Nach einer Rührzeit von etwa 10 Minuten lässt man absitzen, wobei sich zwei Schichten ausbilden; eine untere olefinreiche und eine obere olefinarme Schicht. Durch Schliessen von Hahn 11 drückt sich die untere Schicht über Leitung 9 in den Destillierkolben 10. Hier wird das  $\text{SO}_2$  abgedampft, das in den Vorlagen wieder kondensiert wird. Nachdem alles  $\text{SO}_2$  verdampft ist, saugt man das Benzin zur Vorlage 13. Die obere Schicht kann nochmals mit neuem  $\text{SO}_2$  extrahiert werden. Zum Schluss behandelt man die obere Schicht wie die untere. Das Extraktbenzin wird mit Wasser und verdünnter Lauge von  $\text{SO}_2$  befreit und anschliessend destilliert. Nach dieser Methode wurden die Olefine in den einzelnen Fraktionen angereichert. Die erreichten Werte werden in Tabelle 4 angegeben. Dort finden sich auch die Werte für einige

1) Egloff, Physical constants of Hydrocarbons Vol. I.

## Raffinatbenzine.

Fraktion	% Olefin im	
	Raffinat	Extrakt
C <sub>6</sub>	24,2	79,0
C <sub>7</sub>	-	65,8
C <sub>8</sub>	-	67,0
C <sub>9</sub>	-	60,5
C <sub>10</sub>	-	44,0
C <sub>11</sub>	-	32,0
C <sub>12</sub>	-	16,5

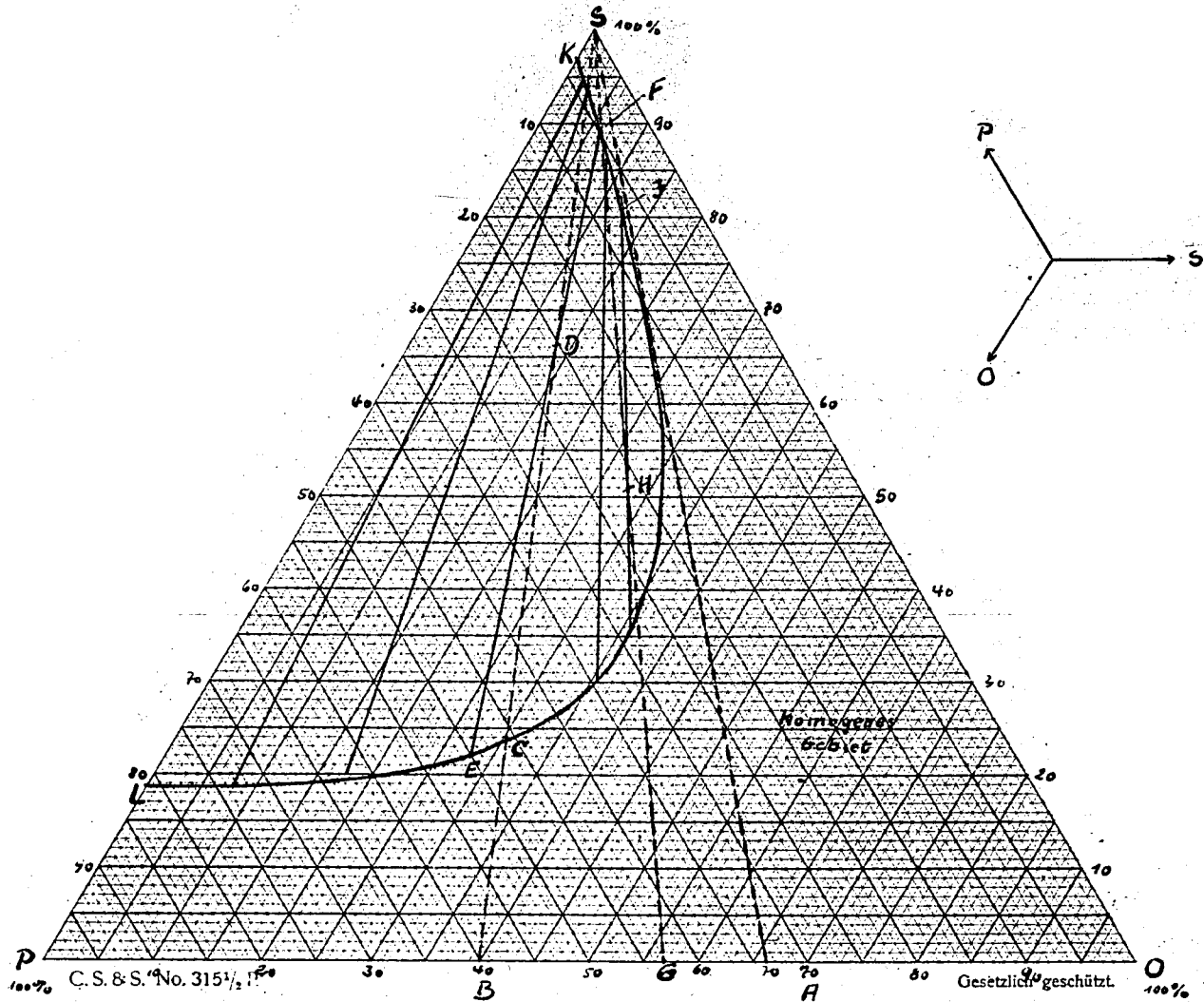
Tab. 4

Durch Vermischen der Ausgangsbenzine mit diesen angereicherten konnten eine Reihe von Mischungen mit den verschiedensten Olefingehalten dargestellt werden.

#### D. Graphische Darstellung von Dreistoffgemischen.<sup>1)</sup>

Löst man einen Stoff O im Lösungsmittel P und fügt ein zweites Lösungsmittel S hinzu, so verteilt sich O auf P und S. Unter der Voraussetzung, dass P und S nicht miteinander mischbar sind, erhält man für die Verteilung von O in P und S eine einfache mathematische Beziehung, die dem Nernst'schen Verteilungsgesetz gehorcht. Ist aber die gegenseitige Mischbarkeit von P und S nicht zu vernachlässigen, erhält man bei weitem kompliziertere Verhältnisse, die sich nur anhand von Dreiecksdiagrammen übersehen lassen. Bei unseren Untersuchungen über die Extraktion der Olefine aus Paraffinen mittels flüssigem Schwefeldioxyd haben wir es mit derartigen Systemen zu tun. P (Paraffin) ist das Lösungsmittel in dem C (Olefin) gelöst ist S (Schwefeldioxyd) ist das zweite Lösungsmittel für C. Die Löslichkeit von P in S oder S in P ist nicht zu vernachlässigen. Mit Hilfe der Dreiecksdiagramme lassen sich die komplizierten Verhältnisse leicht übersichtlich gestalten und auch, wie wir später ersehen werden, mathematisch erfassen.

1) Eucken, Der Chemicingenieur Bd. III. 3.



Diagr. 1

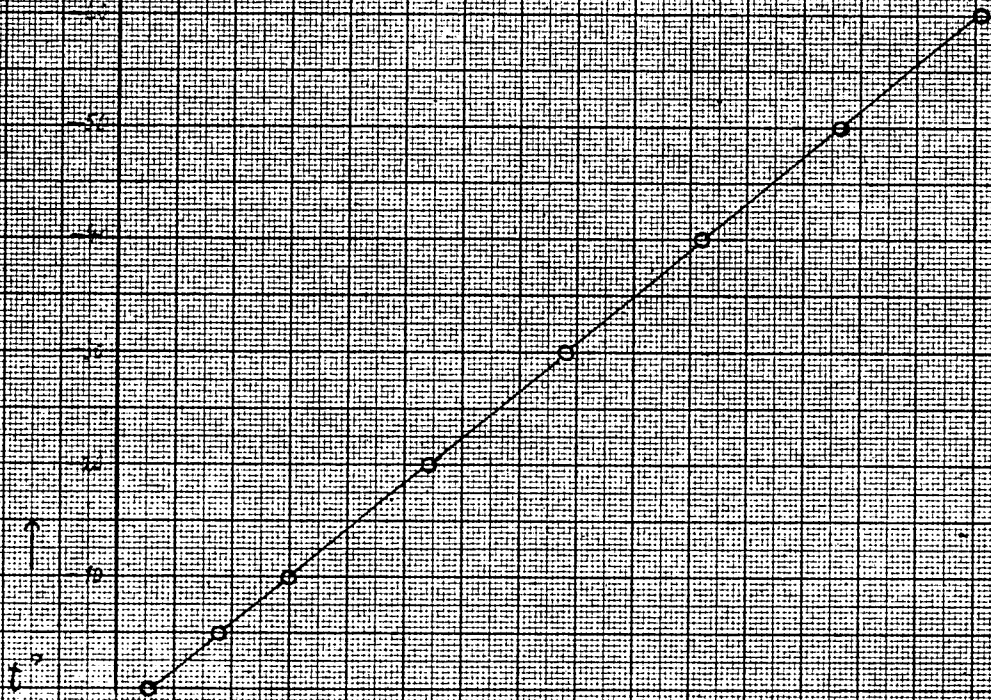
31298

4.4.41.  
Ca

Das Diagramm<sup>1)</sup> zeigt eine solche Darstellung für die Gemische Hexan - Hexen -  $\text{SO}_2$  bei  $-30^\circ$ . Anhand dieses Beispiels soll die Methodik erläutert werden.

Im Dreieck FOS bedeuten die Punkte P-Paraffin, O-Olefin, S-Schwefeldioxyd. Die drei Punkte entsprechen den reinen Stoffen. Auf der Dreiecksseite PO liegen die reinen Gemische Paraffin-Olefin, auf der Seite OS die reinen Gemische Olefin-Schwefeldioxyd, auf der Seite SP die reinen Gemische Olefin-Paraffin. Eine Mischung von beispielsweise 70% Hexen und 30% Hexan liegt auf der Seite PO bei A. Fügt man zu dieser Mischung nach und nach flüssiges  $\text{SO}_2$ , erhält man ternäre Gemische entlang der Strecke AS. Alle möglichen Gemische mit dem Verhältnis O:P=70:30 liegen auf dieser Strecke; sie sind alle homogen. Geht man aber z.B. von einer Mischung mit dem Verhältnis O:P=40:60 aus (Punkt B) und bewegt sich durch Zugabe von  $\text{SO}_2$  auf der Strecke BS, erhält man bei Zugabe von 24%  $\text{SO}_2$  plötzlich 2 Schichten (Punkt C). Bei diesem Punkt ist das heterogene Gebiet erreicht. Gibt man weiter  $\text{SO}_2$  zu bis ein Gehalt der Mischung von beispielsweise 68%  $\text{SO}_2$  (Punkt D) erreicht ist, teilt sich auch dieses Gemisch in zwei Schichten. Untersucht man die Zusammensetzung der beiden Schichten, so findet man, dass die Analysen den Punkten E und F entsprechen. Die Strecke EF nennt man die Konode zum Punkt D. Durch Herstellung verschiedener Gemische und anschließender Analyse der beiden Schichten lassen sich eine Reihe derartiger Konoden konstruieren. Die Verbindungslinie der Konodenendpunkte ist die Binodalkurve, die das homogene Gebiet vom heterogenen abtrennt. Die Punkte K und L auf der Seite PS geben die Löslichkeit von Paraffin in  $\text{SO}_2$  einerseits und die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in Paraffin andererseits an und stellen die Endpunkte der Binodalkurve dar. Verdampft man aus der unteren Schicht die dem Punkt F entspricht das  $\text{SO}_2$ , so bewegt man sich entlang der verlängerten Strecke SF und erhält ein Olefin-Paraffin-Gemisch, das dem Punkte G entspricht. Man hat also ein Benzin erhalten, das bereits 57% Olefin enthält, anstatt 40 des Ausgangsbenzins. Setzt man dem Benzin, das dem Punkt G entspricht, wieder  $\text{SO}_2$  zu bis zum Punkt H, oder, was auf das gleiche herauskommt, dampft man von der unteren Schicht F, soviel  $\text{SO}_2$  ab, dass man ebenfalls den Punkt H erreicht, so erhält man nach der Schichtentrennung eine ~~obere~~<sup>untere</sup> Schicht J.

Specif. Gewicht von K. A. G.



0°	1.455
5°	1.462
10°	1.470
20°	1.480
30°	1.490
40°	1.500
50°	1.510
60°	1.520
100°	1.570

— Temperatur

Spezif. Gewicht K. A. G.

Specif. Gewicht →

Diagramm

100

in der das Benzin noch mehr Olefin enthält. Führt man nach dieser Methode fort, so erhält man endlich eine untere Schicht die annähernd dem Berührungspunkt der Tangente von S an die Binodalkurve entspricht. Die Tangente zeigt das theoretisch erreichbare Maximum der Olefinkonzentration an. In unserem Falle 66,5%.

### B. Darstellung der Dreiecksdiagramme.

In einem graduierten Zylinder von etwa 100 cm<sup>3</sup> Inhalt, der unten mit einem Ablasshahn versehen ist, füllt man das gewünschte Gemisch von flüssigem SO<sub>2</sub> und Benzin. Das SO<sub>2</sub> wird am zweckmäßigsten eingemessen. Die Dichten des flüssigen SO<sub>2</sub> lassen sich aus Diagramm 2 ablesen. Das Benzin wird am besten eingewogen. Der Zylinder hängt in einem Kältebad, dessen Temperatur durch Zufügen von Trockeneis konstant gehalten wird. Die Durchmischung erfolgt durch einen kleinen Rührer. Nach etwa 10 minütigem Rühren zieht man den Rührer heraus und lässt absitzen; alles unter Konstanthaltung der Temperatur. Die untere Schicht lässt man rasch in ein gewogenes Gläschen ab, das in einem möglichst kalten Bad steht. Das Gläschen wird verschlossen und gut gekühlt gewogen, damit das SO<sub>2</sub> nicht den Stopfen herandrückt. Das Wägen muss auf einer Schnellwaage vorgenommen werden. Die Luft im Waagenkasten muss gut getrocknet sein, damit sich die Luftfeuchtigkeit nicht auf dem kalten Glas niederschlägt und die Gewichte verfälscht. Die obere Schicht wird nach der gleichen Methode gewogen. Die unteren Schichten sind meist sehr klein und für eine Analyse nicht ausreichend. Dazu kommt noch, dass sie sehr viel SO<sub>2</sub> enthalten (über 80%) und daher sich nur schwer behandeln lassen. Die oberen Schichten enthalten dagegen bedeutend weniger SO<sub>2</sub> und sind für eine Analyse geeigneter. Man bestimmt in ihnen den Gehalt an SO<sub>2</sub>, Olefin und Paraffin. Die Analysenwerte der unteren Schichten erhält man durch Subtraktion der oberen Schicht von dem Gesamteinsatz der Charge.

Zur Bestimmung des SO<sub>2</sub>-Gehaltes einer oberen Schicht taucht man die Kapillare einer gewogenen Ampulle in die Flüssigkeit und kühlt die Ampulle mit einem Stückchen Trockeneis. Dadurch wird die Flüssigkeit in die Ampulle hineingesaugt. Die Kapillare wird rasch zugeschmolzen und die Ampulle mög-

lichtst schnell gewogen. Die Ampullen lagert man in der Zwischenzeit auf einem Stückchen Trockeneis, da sie sonst durch den  $SO_2$  - Druck gesprengt werden. Die Ampulle gibt man in eine Glasstöpselflasche, die mit Eiswasser und etwas Perhydrol beschickt ist, und zerschlägt sie bei geschlossener Flasche. Die Oxydation ist nach etwa 5 minütigem Schütteln beendet; der Inhalt der Flasche wird in einen Erlenmeyer übergespült und das überschüssige Perhydrol verkocht. Die Schwefelsäure wird mit Na OH titriert. Die jodometrische Bestimmung des  $SO_2$  ist nicht möglich, da die Olefine im Benzin auch mit Jod reagieren. Die restliche obere Schicht wird mit Wasser zur Entfernung des  $SO_2$  gewaschen, eventuell unter Zusatz von etwas NaOH. Das Benzin wird über Silicagel getrocknet und in ihm der Olefingehalt durch Ermittlung der Jodzahl bestimmt.

Die Berechnung der Zusammensetzung von oberer und unterer Schicht soll an folgendem Beispiel gezeigt werden:

1) Füllung: 10 cm<sup>3</sup>  $SO_2$  bei -30° —  $SO_2$  = 15,09 g 33,4%  
 30,1 g Hexan-Hexen mit Hexan = 18,95 g 42,0%  
 37% Hexen Hexen = 11,15 g 24,6%

2) obere Schicht: gewogen 37,25 g  
 $SO_2$  Bestimmung: Einwaage 0,2300 g  
 Verbrauch 15,5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  NaOH  
 %  $SO_2$  21,6  
 g  $SO_2$  8,04  $SO_2$  = 8,04 g 21,6%  
 Olefinbestimmung im  $SO_2$ -freien Benzin  
 J - Z gefunden 82,7  
 J - Z theoretisch 30,2  
 % Hexen 36,5  
 % Hexen in der Originalprobe 28,6 Hexen 10,65 g 28,6%  
 Als Rest Hexan 18,56 g 49,8%

3) untere Schicht: Die Werte der unteren Schicht berechnen sich durch Subtraktion der oberen Schicht vom Gesamteinsatz.

Hat man nach der eben beschriebenen Methode eine genügende Anzahl Gemische analysiert, so lassen sich die Konoden zeichnen und durch Verbindung der Konodenendpunkte die Binodal Kurve in das Diagramm eintragen. Erhält man bei einer Mischung nicht zwei Schichten, so zeigt dies an, dass der Punkt im homogenen Gebiet liegt.



Die Endpunkte der Binodalkurve liest man aus Diagramm 3 ab, in dem die Löslichkeiten von  $\text{SO}_2$  in Paraffinen und umgekehrt bei verschiedenen Temperaturen eingetragen sind.

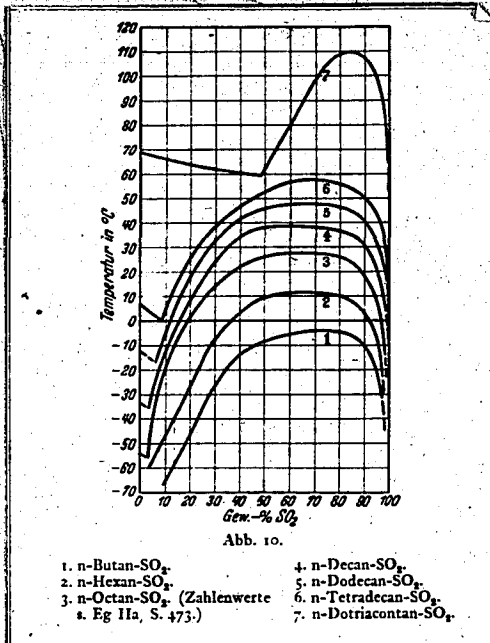
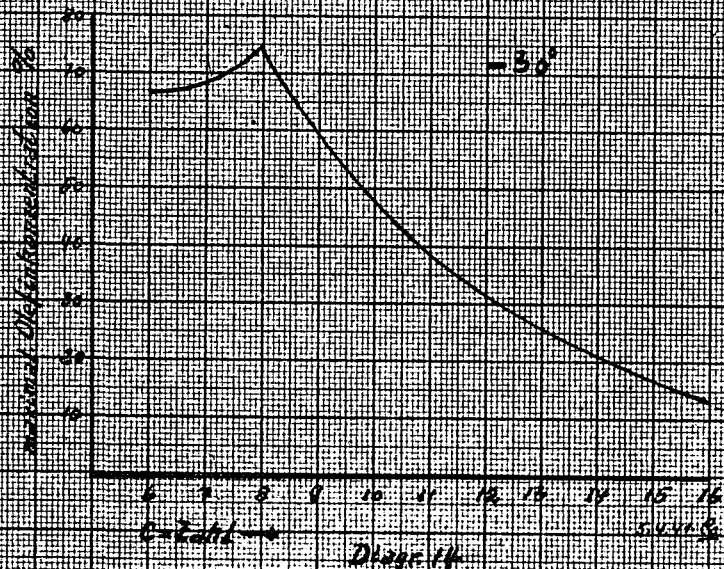


Diagram 3

In den Diagrammen 4-13 sind die Kurven für verschiedene Benzine bei verschiedenen Temperaturen abgebildet.

#### F. Besprechung und Auswertung der Dreiecksdiagramme.

Beim System Hexan-Hexen- $\text{SO}_2$  sind zwei Diagramme ermittelt worden, für  $-60^\circ$  und für  $-30^\circ$ . Man sieht, dass bei steigender Temperatur das heterogene System zusammenschrumpft. Die Selektivität des  $\text{SO}_2$  für die beiden Partner Olefin und Paraffin nimmt ab. Damit sinkt aber auch die Anreicherungs-möglichkeit für das Olefin. Bei  $-60^\circ$  kann man theoretisch einen Hexangehalt von 85% im Benzin des Extrakts erreichen. Bei  $-30^\circ$  fällt der Wert auf 66,5% ab. Bei der  $\text{C}_9$  - Fraktion sind drei Kurven ermittelt worden: für  $-50^\circ$ ,  $-30^\circ$ ,  $-20^\circ$ . Die theoretisch möglichen Olefingehalte liest man aus den Diagrammen zu 69%, 59%, 57% ab. Es ist ersichtlich, dass hier die letzte Temperaturerhöhung um  $10^\circ$  kaum noch einen Einfluss hat. Es scheint so, als ob die höheren Benzine geger



Es ist z.B. bekannt, dass man an Eisenkontakten Benzine mit wesentlich höherem Olefingehalt erhalten kann.

Die Kurve im Diagramm 14 zeigt, dass beim Octan-Octen ein Maximum in der theoretischen Ausbeute liegt. Vom Octan an fallen die Ausbeuten deutlich ab. Allerdings ist der Abfall nicht linear. Die Sprünge zwischen den einzelnen Benzinfractionen werden bei höherer C-Zahl merklich geringer.

Für die Extraktion der Benzine mit flüssigem  $\text{SO}_2$  ist es wichtig zu wissen, ob man günstiger mit grossen oder kleinen Mengen  $\text{SO}_2$ , bezogen auf das Benzin arbeitet. Gleichzeitig interessieren neben dem Olefingehalt der Extraktbenzine die anfallenden Mengen. Diese Fragen lassen sich anhand der Dreiecksdiagramme durch einfache Rechnung lösen. Es wurde schon erörtert, dass das Gemisch der drei Komponenten D (siehe Diagramm 1) sich in zwei Schichten trennt. Die Mengen dieser Schichten verhalten sich wie die Strecken DF : DE

$$\text{also: } \frac{\text{g obere Schicht}}{\text{g untere Schicht}} = \frac{\text{DF}}{\text{DE}}$$

Zur praktischen Berechnung geht man so vor, dass man durch den Punkt, der die Zusammensetzung der jeweiligen Mischung angibt, die Konode zieht. Bei einem Diagramm, in dem bereits einige durch Messung ermittelte Konoden bekannt sind, kann man dies, ohne einen grossen Fehler zu machen, mit dem Lineal durchführen. Die Schnittpunkte der Konode mit der Binodal-kurve ergeben die Zusammensetzung der beiden Schichten in %. Mit Hilfe der obigen mathematischen Beziehung erhält man auch die absoluten Gewichte, sofern der Einsatz gewichtsmässig bekannt ist.

Bezeichnet man die Menge der oberen Schicht mit x, die der unteren mit y, dann ist

$$\frac{x}{\text{Einsatz-x}} = \frac{\text{DF}}{\text{DE}}$$

$$x (\text{DE} + \text{DF}) = \text{DF} (\text{Einsatz})$$

$$x = \frac{\text{DF} (\text{Einsatz})}{\text{DE} + \text{DF}}$$

$$x = \frac{\text{Länge DF} (\text{w}^2 \text{ Einsatz})}{\text{Länge Konode}} \quad (\text{obere Schicht,})$$

$$y = \frac{\text{Länge DE} (\text{w}^2 \text{ Einsatz})}{\text{Länge Konode}} \quad (\text{untere Schicht})$$

Für den Fall der G 6-Praktiken soll als Beispiel die Verteilung der einzelnen Produkte auf die obere und untere Schicht errechnet werden.

Einsatz:	100 kg Benzol	= 38% Olefin	und	100 kg SO <sub>2</sub>
	62 "	Paraffin	38 kg Olefin	" 100 " "
	31%	"	19%	" 50% "

---

Dieses Gemisch teilt sich in:

116 kg obere Schicht	58 kg Paraffin	33 kg Olefin	25 kg SO <sub>2</sub>
	50%	"	28,5% "
			21,5% "
84 kg untere Schicht	4,2 kg "	5,0 kg "	74,8 "
	5%	"	6% "
			89% "

Aus dieser Aufstellung ist ersichtlich, dass die obere Schicht (Raffinatschicht) verhältnismäßig wenig SO<sub>2</sub> enthält. Die untere Schicht (Extraktchicht) dagegen enthält einen ausserordentlich hohen Prozentsatz an SO<sub>2</sub>. Dieses Verhältnis findet man ganz ähnlich bei den anderen Benzinfractionen wieder. Unter Fortlassung des SO<sub>2</sub> - Gehaltes teilt sich das Benzol in einen Raffinat und einen Extraktanteil wie folgt auf:

Einsatz:	100 kg Benzol	=	62 kg Paraffin	38 kg Olefin
Raffinat	91 kg Benzol	=	58 kg Paraffin	33 kg Olefin
Extrakt	9 " "	=	4 " "	5 " "

Man erhält also etwa 10% Extraktbenzol mit einem Olefingehalt von 55,5%. Dieser Prozentsatz hat sich gegenüber dem eingesetzten Benzol wesentlich erhöht. Das Raffinatbenzol enthält noch 36,2% Olefin. Es hat sich also dem eingesetzten Benzol gegenüber in seiner Zusammensetzung nur unwesentlich geändert. Nach dieser Rechnung lassen sich die Raffinate noch mehrmals mit SO<sub>2</sub> extrahieren. Eine weitere Rechnung zeigt, dass die bei den weiteren Behandlungen anfallenden Extrakte ähnlich zusammengesetzt sind wie der erste Extrakt. Die Olefingehalte werden allerdings allmählich abnehmen.

Das Beispiel soll nur zeigen, dass man mit Hilfe der Dreiecksdiagramme und der auf Seite 12 angegebenen Formeln in der Lage ist, eine Extraktionsfolge durch Zeichnung und Rechnung genau zu verfolgen.

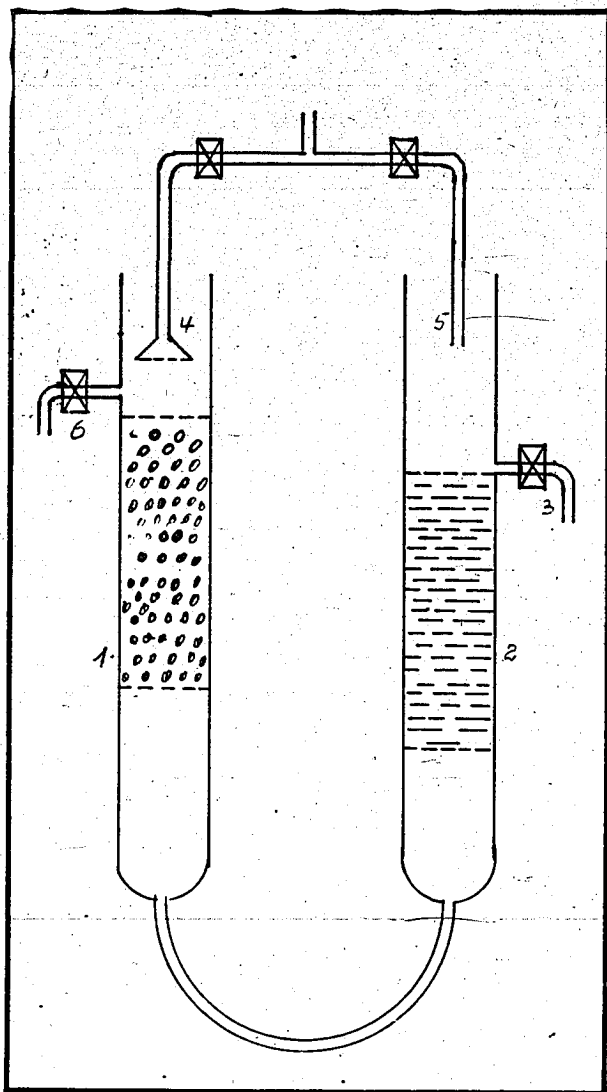


Abb. 2

### G. Azeotropie zwischen $\text{SO}_2$ , Paraffin und Olefin.

Bei der Literaturbesprechung am Anfang dieses Berichtes wurde gezeigt, dass die niederen Kohlenwasserstoffe azeotrop siedende Gemische mit  $\text{SO}_2$  bilden. Da sowohl die Raffinate, als auch die Extrakte durch Destillation vom  $\text{SO}_2$  befreit werden müssen, ist die Kenntnis von Wichtigkeit, inwieweit die höheren Glieder zur Bildung von Azeotropen mit  $\text{SO}_2$  befähigt sind.

Zu diesem Zweck wurden die einzelnen Benzinfraktionen mit flüssigen  $\text{SO}_2$  gemischt, und das  $\text{SO}_2$  abdestilliert. Das  $\text{SO}_2$ -freie Benzin zeigte die gleiche Zusammensetzung bezogen auf Olefin und Paraffin, wie das Ausgangsbenzin. Eine Differenzierung der beiden Kohlenwasserstoffe durch Azeotropie ist nicht eingetreten. Es wurde wohl festgestellt, dass Benzinanteile von dem  $\text{SO}_2$  mitgeführt wurden. Die Mengen sind bei den leichteren Fraktionen natürlich grösser, wie bei den höheren. Hierbei muss bei einer grösseren Anlage durch Einbau eines Benzinscheiders an geeigneter Stelle Rücksicht genommen werden.

### H. Aufarbeitung der Extrakt- und Raffinatbenzine.

Bei der Verdampfung des  $\text{SO}_2$  aus den Raffinaten und Extrakten werden immer geringe Mengen  $\text{SO}_2$  zurückbleiben. Die Entfernung dieser Anteile ist aber unbedingt notwendig, wenn die Benzine, besonders die Raffinate, wieder dem allgemeinen Betrieb zugeführt werden sollen.

In einer kleinen Versuchsanlage (Abb. 2) wurden solche Raffinate eingesetzt und mit Wasser behandelt. Es zeigte sich, dass die  $\text{SO}_2$ -Reste völlig entfernt werden können. Eine Laugenwäsche wird nicht notwendig sein. Der Turm 1 ist mit Raschigringen gefüllt und dient zur Aufnahme des zu waschenden Benzins. Der untere Teil enthält keine Raschigringe und wirkt als Abscheider. Das Waschwasser steigt im Turm 2 hoch und läuft bei 3 ab. Die Berieselung erfolgt über die Brause 4. Ist das Benzin fertig gewaschen, so schliesst man Hahn 3 und setzt bei 4 Wasser zu, wodurch das gewaschene Benzin bei 6 abläuft.

Die Benzine färben sich bei der Behandlung mit  $\text{SO}_2$  braun. Der Hauptanteil der braunen Färbung geht in die Extrakte. Aber auch die Raffinate nehmen bei längerem Stehen mit  $\text{SO}_2$  eine dunkelbraune Färbung an. Hierfür genügen schon die geringen  $\text{SO}_2$

Mengen, die nach der Destillation noch vorhanden sind. Es ist daher dringend notwendig, die  $\text{SO}_2$ -Reste so schnell wie möglich durch Waschen zu entfernen. Bei der Wasserwäsche bleibt die einmal eingetretene Färbung jedoch bestehen. Die Schwefelgehalte der gewaschenen Benzine liegen selbst nach dreiwöchentlichem Stehen mit  $\text{SO}_2$ -Resten nur zwischen 0,02 - 0,1%. Durch Behandlung mit Aktivkohle lässt sich die braune Färbung entfernen. Für Extraktbenzine liegen noch keine genauen Angaben vor, da die geringe anfallende Menge die Untersuchungen sehr erschwert. Es ist aber anzunehmen, dass die Verhältnisse hier ähnlich liegen.

#### J. Angaben über die Weiterführung der Arbeiten.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, die wertvollen Olefine in Fischerbenzinen anzureichern. Die Versuche wurden mit so enggeschnittenen Fraktionen durchgeführt, dass es sich praktisch immer nur um Olefine und Paraffine mit gleicher Anzahl C-Atome handeln kann. Es wäre aber von grosser Wichtigkeit festzustellen, wie sich ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen verhält. Besonders interessiert die Frage, ob die einzelnen Olefine nunmehr auch noch nach den aufgestellten Diagrammen sich anreichern, oder ob hier eine Verschiebung zu Gunsten der niederen oder höheren Olefine eintritt. Um diese Frage zu entscheiden, müsste das anfallende Extraktbenzin einer fraktionierten Destillation unterworfen werden, was bei den geringen Mengen unmöglich ist.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die Effekte bei den höheren Olefinen empfindlich abnehmen. In der Literatur sind eine Reihe von Arbeiten bekannt geworden, nach denen der Extraktion Hilfsmittel, wie Äther, Ketone und Alkohole, zugesetzt werden, um die Selektivität zu erhöhen. Das Arbeiten mit fremden Hilfslösungsmitteln ist aber aus verschiedenen Gründen wenig angenehm. Es wäre aber immerhin denkbar, dass auch Benzinfraktionen als Hilfslösungsmittel fungieren können. Praktisch würde das darauf hinauslaufen, dass man ein höheres Benzin nicht mit reinem  $\text{SO}_2$  behandelt, sondern mit  $\text{SO}_2$ , das bereits Benzin gelöst enthält. Auch diese Frage lässt sich nur bei der Behandlung grösserer Mengen entscheiden.

Aus all diesen Gründen heraus wurde zusammen mit der Maschinenfabrik **Fraunlich, Düsseldorf** eine Versuchsanlage konstruiert, die es gestattet Chargen von etwa 100 l Benzin durchzusetzen. Bei diesen Mengen lassen sich alle Fragen klären, deren Kenntnis für einen eventuellen Grossbetrieb wichtig ist. Die Anlage wird etwa Ende September 1941 in Betrieb kommen können.

### K. Literaturzusammenstellung.

#### 1) Abtrennung durch Behandlung mit Cu.- Ag.- Hg.- Salzen.

<b>Tropsch-Koch</b>		Untersuchungen über komplexe Verbindungen von Olefinen mit Quecksilbersalzen. Br. Ch. (1929) S. 337.	
<b>E.R. Gilliland</b>		Reaktionen von Olefinen mit festen Cuprohalogeniden. J. Am. Chem. Soc. 61, 1960-62(1939).	
<b>DRP</b>	540 896	I.G. Farben	Cuprosalze
<b>AF</b>	2 077 041	Socony-Vacuum Oil Co.	AgNO <sub>3</sub> , AgF
<b>AP</b>	2 209 452	Standard Oil Development	Cupfersalze
<b>Can.P</b>	357 368	anonym	Cupfersalze
<b>EP</b>	291 186	Synthetik Ammonia and Nitrates	AgNO <sub>3</sub>
<b>EP</b>	303 323	I.G. Farben	Ag, Hg, Cu-Salze
<b>EP</b>	359 234		
<b>EP</b>	705 214	N. v. de Bataafsche	Cupfersalze
<b>EP</b>	424 843	Imperial Chemical Industries	Cupfersalze
<b>EP</b>	797 490		
<b>EP</b>	428 106	Distillers Co.	Cupfersalze
<b>EP</b>	838 189	I.G. Farben	Cupfersalze

#### 2) Abtrennung durch Destillation unter Bildung von azeotropen Gemischen.

<b>Matuszak, Frey</b>		Trennung der Butene von den Butanen. Destillation der azeotropen Gemische mit Schwefeldioxyd. Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. 29, 111 (1937).	
<b>AP</b>	2 186 524	Destillation mit SO <sub>2</sub> , Äthylendioxyd, Methylformiat.	
<b>AP</b>	2 207 608	Destillation mit SO <sub>2</sub> .	
<b>EP</b>	844 000	Destillation mit SO <sub>2</sub> .	
<b>EP</b>	852 229	Destillation mit NH <sub>3</sub> .	



3) Abtrennung durch selektive organische Lösungsmittel.

C 1930 II 2519

AP 1 875 311 Standard Oil Co.

AP 1 948 777 Carbida and Carbon Corp.

AP 2 026 265 Mid. Continent. Petrol. Corp.

AP 2 069 172 Standard Oil Co.

AP 2 190 251 Standard Oil Co.

EP 492 503 I.G. Farben

EP 495 304 Usines de Melle

FP 832 742 siehe EP 492 503

FP 833 655 Usines de Melle

Holl.P. 41 337 NV de Bataafsche

Anilin

Alkohole, Glykole, Glycerin

Nitrobenzol, Chloräther,

Äthylenchlorid, Nitrobenzol, Anilin.

Alkohole, Äther, Ketone

Alkohole, Ester, Äther,

chlorierte Alkohole,

Aldehyde, Amine, organ.

Basen.

Nitroolefine.

halogenierte Kohlen-

wasserstoffe.

Oxyäthyläther.

Wasser (!)

Furfural, Benzonnitril,

Nitrobenzol, Dichlor-

äthyläther.

4) Abtrennung durch selektive Löslichkeit in verflüssigten

Gasen  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  und andere.

E. Saagebarth.  $SO_2$  als Benzoln Lösungsmittel Mat. Petr. News.

(1936) 45, 76.

L. Hübner.

Die Verwendung von  $SO_2$  zur Raffination von Mineralölen. Zschr. Kfomp. Flüss. Gase 35, 19(1940)

AP 1 893 733 Shell Development CO.

AP 2 069 173 Standard Oil Co.

FP 724 476 I.G. Farben

flüss. Ammoniak.

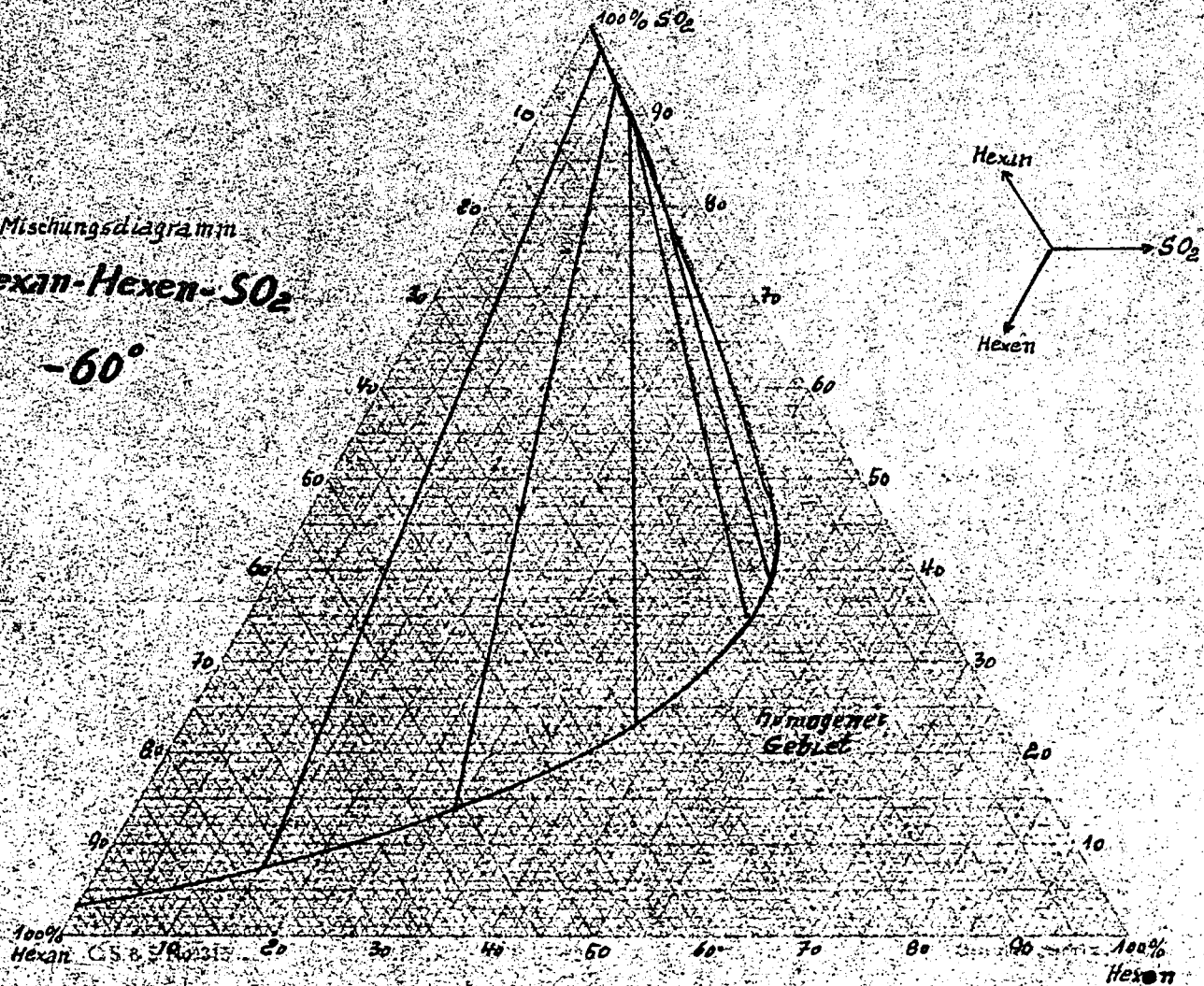
flüss.  $SO_2$

$SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $CH_2Cl$ .

$C_2H_5$  . Cl.

Mischungsdiagramm  
Hexan-Hexen-SO<sub>2</sub>

-60°



Diagr 4

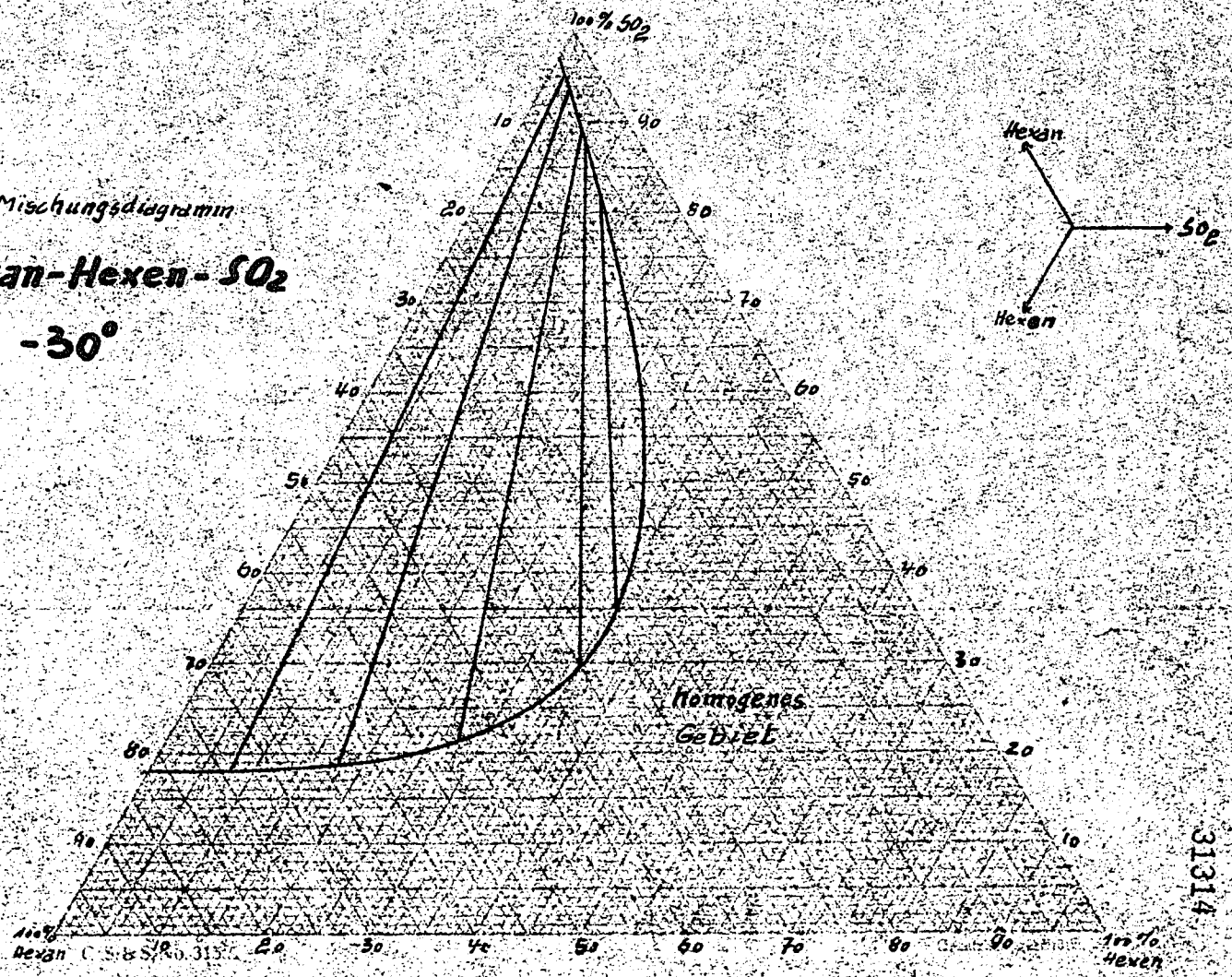
31313

6.1.41  
Ca

Mischungsdiagramm

Hexan-Hexen-SO<sub>2</sub>

-30°



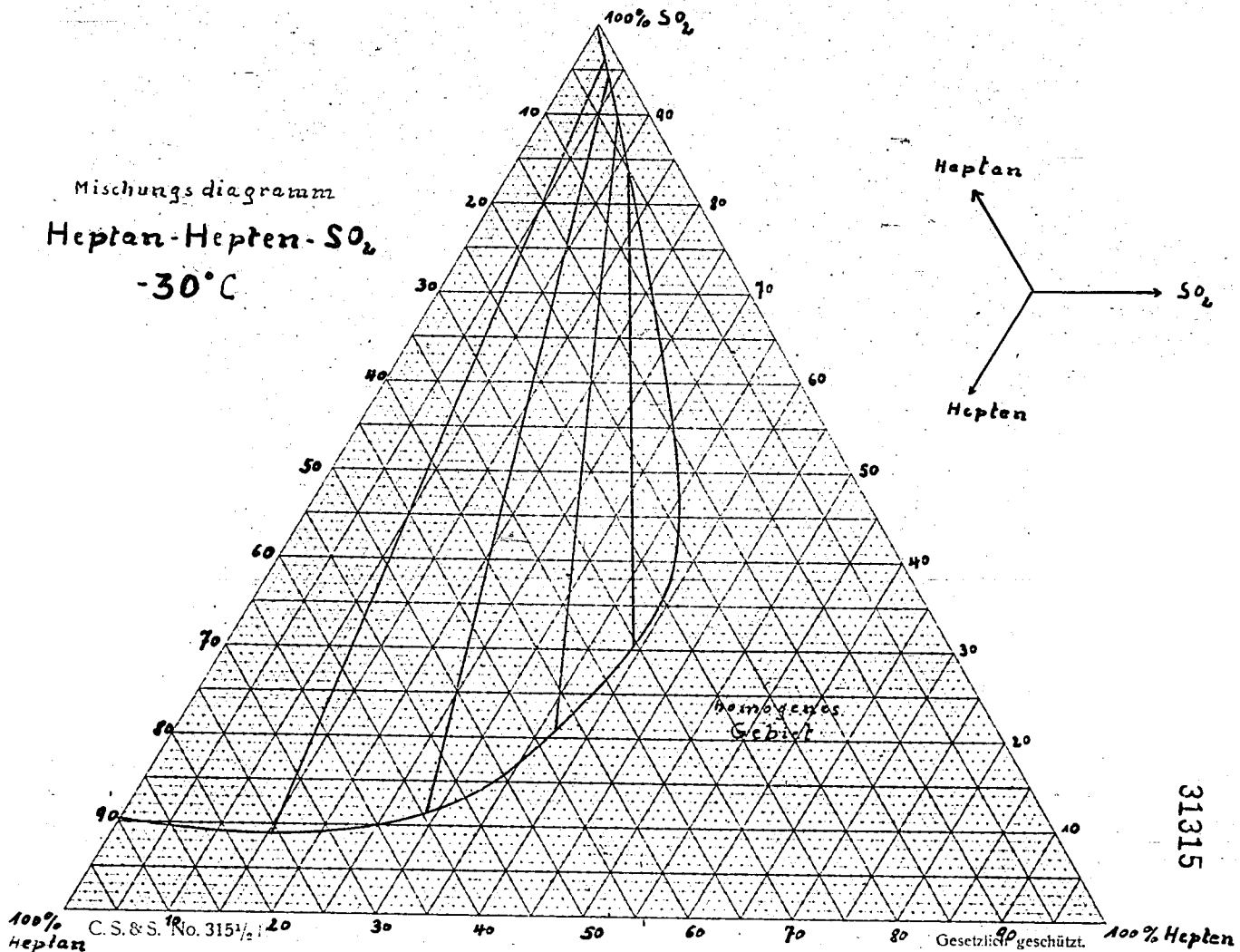
100% Hexan C. S. & S. No. 31314

31314

Diagr. 5

6.5.44

Mischungsdiagramm  
 Heptan-Hepten-SO<sub>2</sub>  
 -30°C



31315

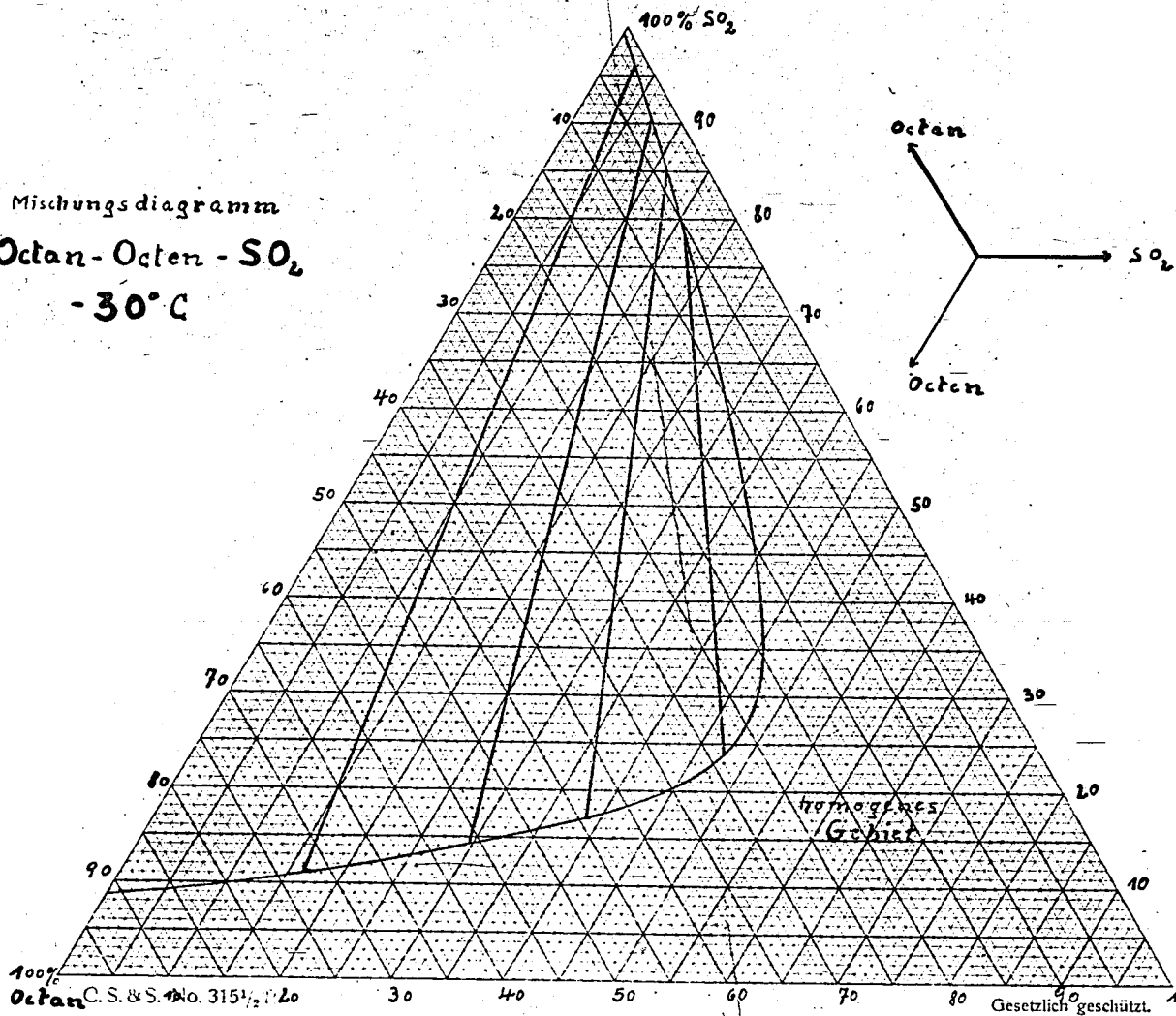
C.S. & S. No. 315 1/2  
 Gesetzlich geschützt. 100% Heptan

Diagr. 6

24. II. 41.

*Pa*

Mischungsdiagramm  
 Octan - Octen - SO<sub>2</sub>  
 - 30°C

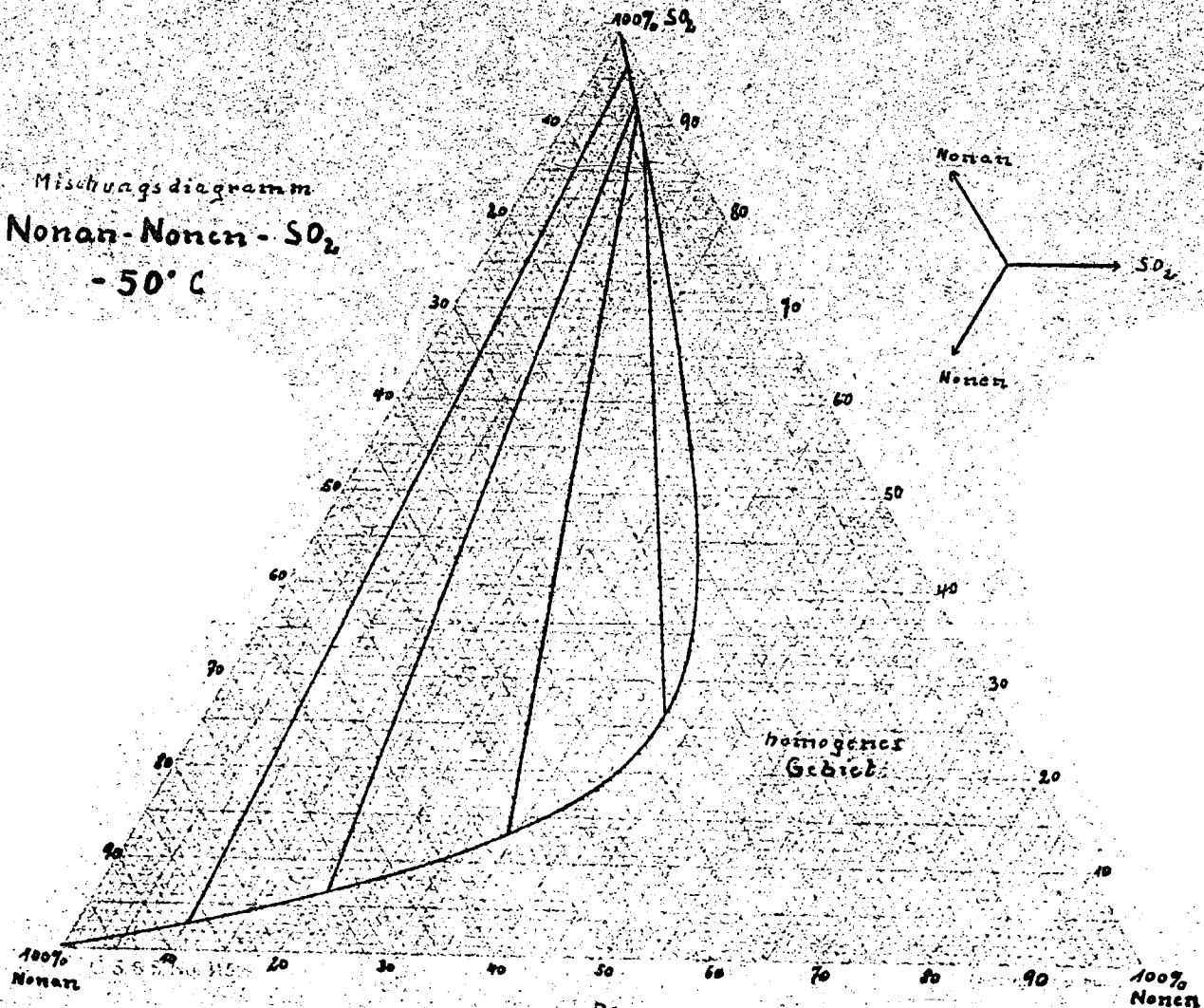


Diagr. 7

31316

24.41  
 10

Mischungsdiagramm  
 Nonan-Nonen -  $SO_2$   
 - 50°C

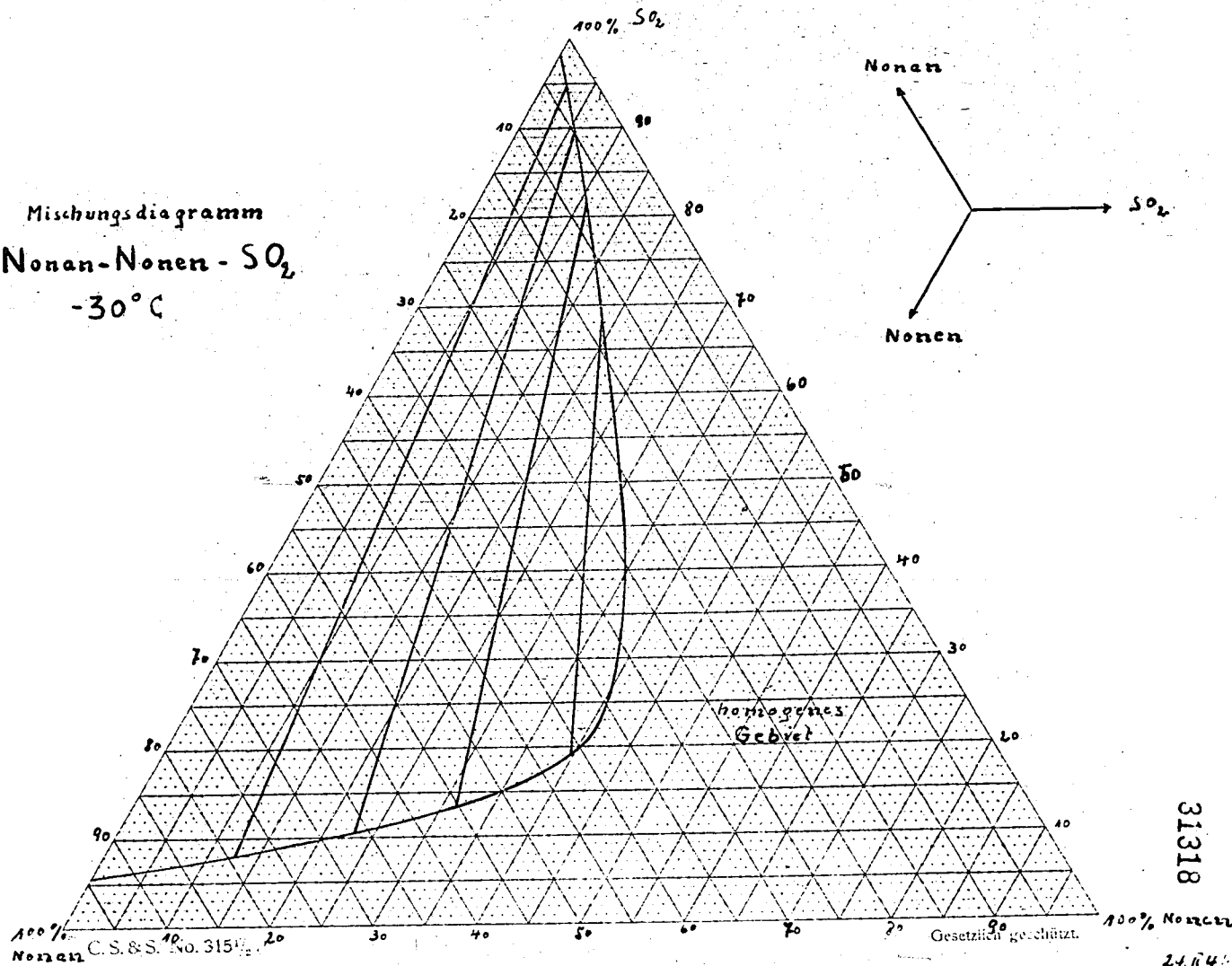


Diagr. 8

31317

24.11.41  
 C<sub>2</sub>

Mischungsdiagramm  
 Nonan-Nonen - SO<sub>2</sub>  
 -30°C

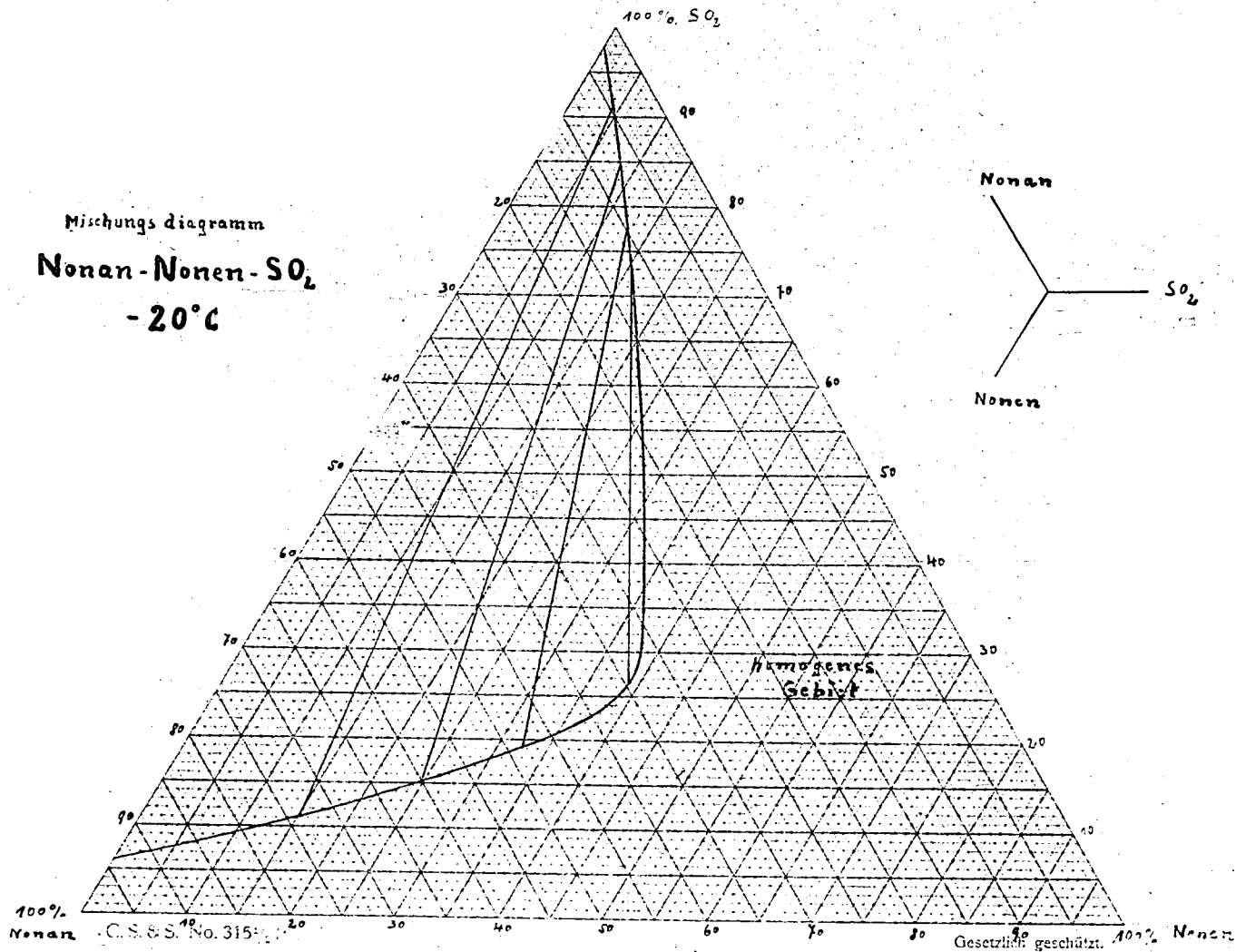


Diagr. 9

31318

24.11.41  
 C.S.

Mischungs diagramm  
**Nonan - Nonen - SO<sub>2</sub>**  
 - 20°C



31319

Diagr. 10

24. 11. 41  
 C.G.

C. S. & S. No. 315

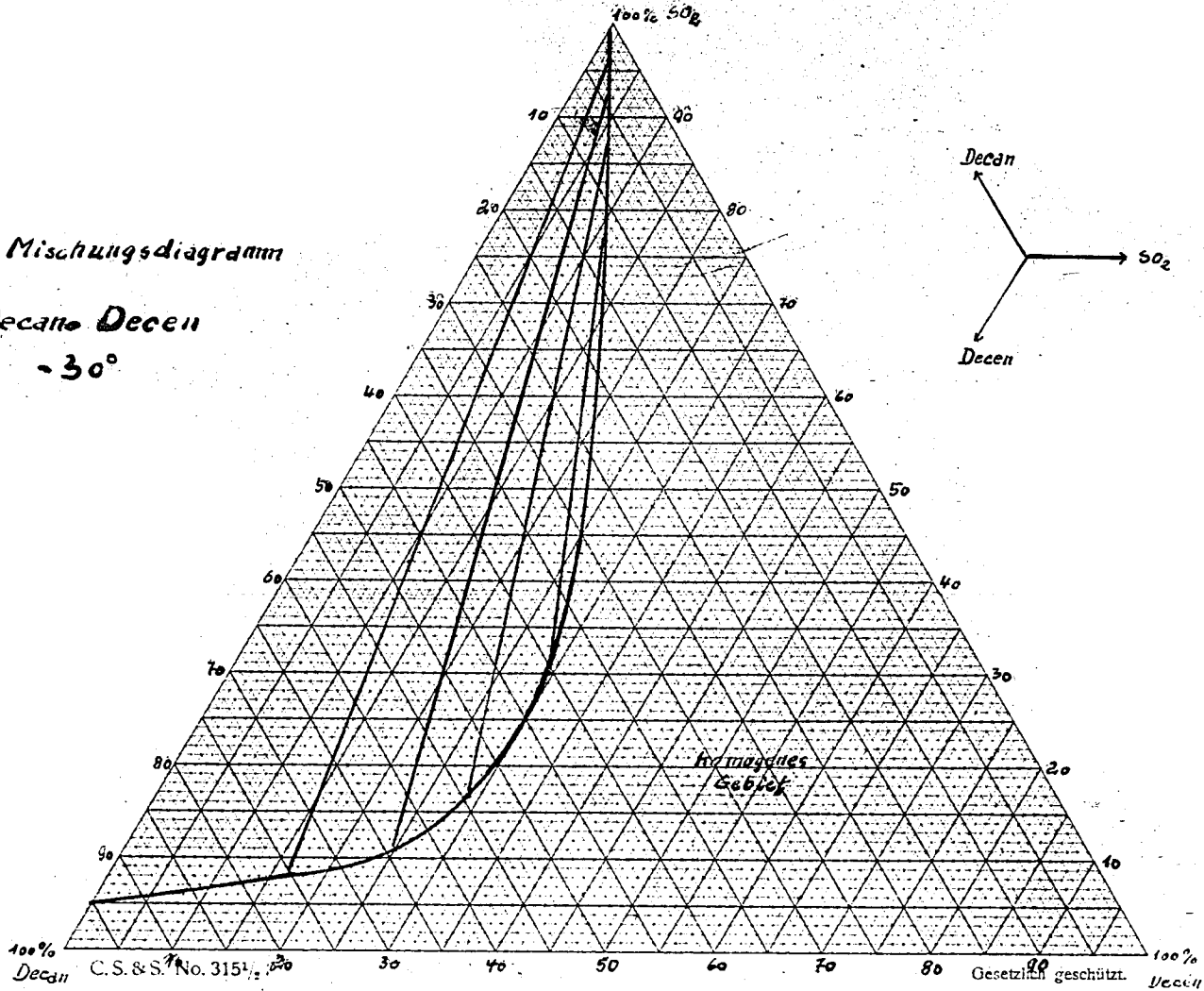
Gesetzlich geschützt. 100% Nonen



Mischungsdiagramm

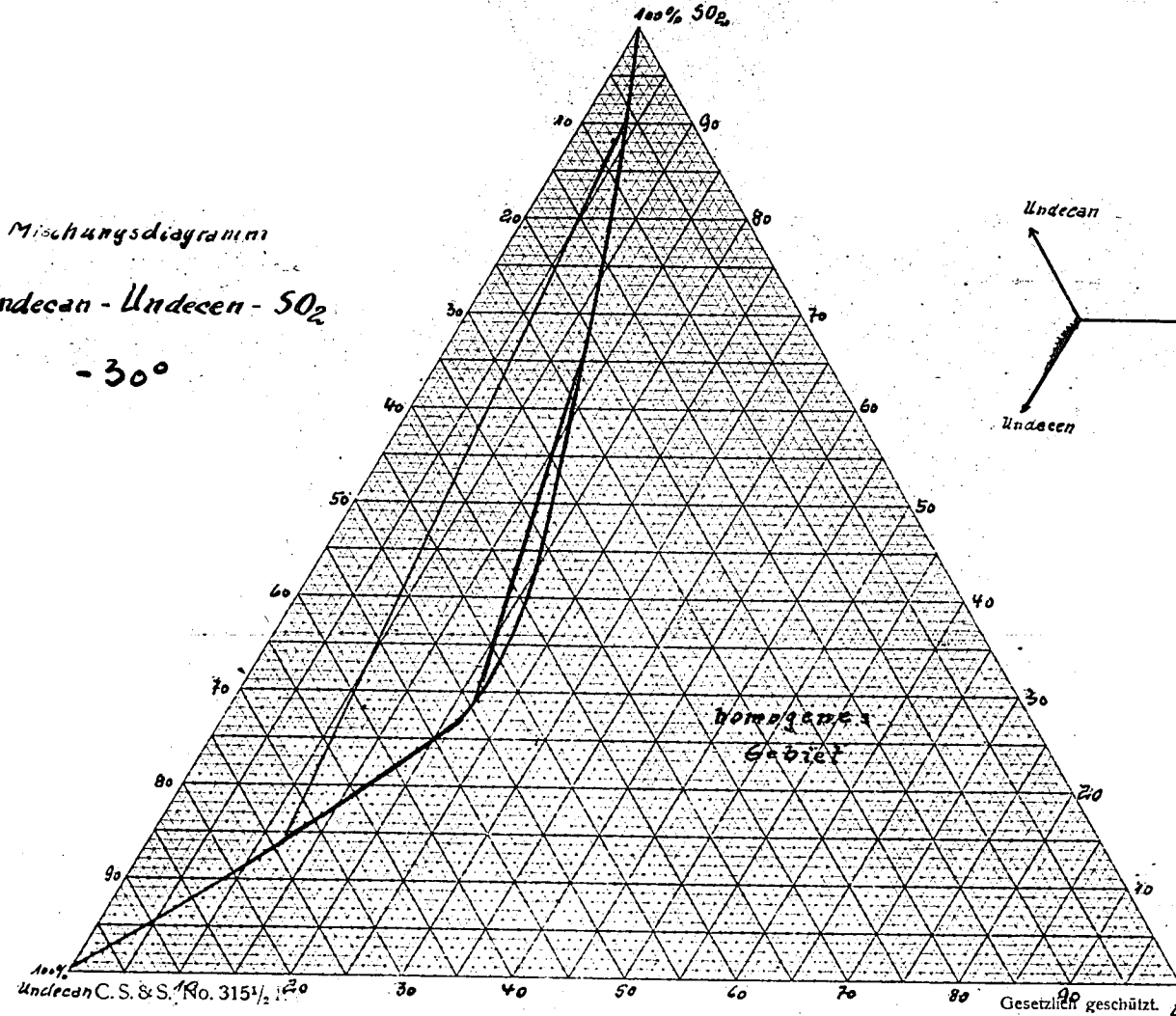
Decan Decen

-30°



31320

8.3.41. Ca



Mischungsdiagramm  
 Undecan - Undecen - 5O<sub>2</sub>  
 - 30°

homogenes  
 Gebiet

100% Undecan C. S. & S. No. 315 1/2

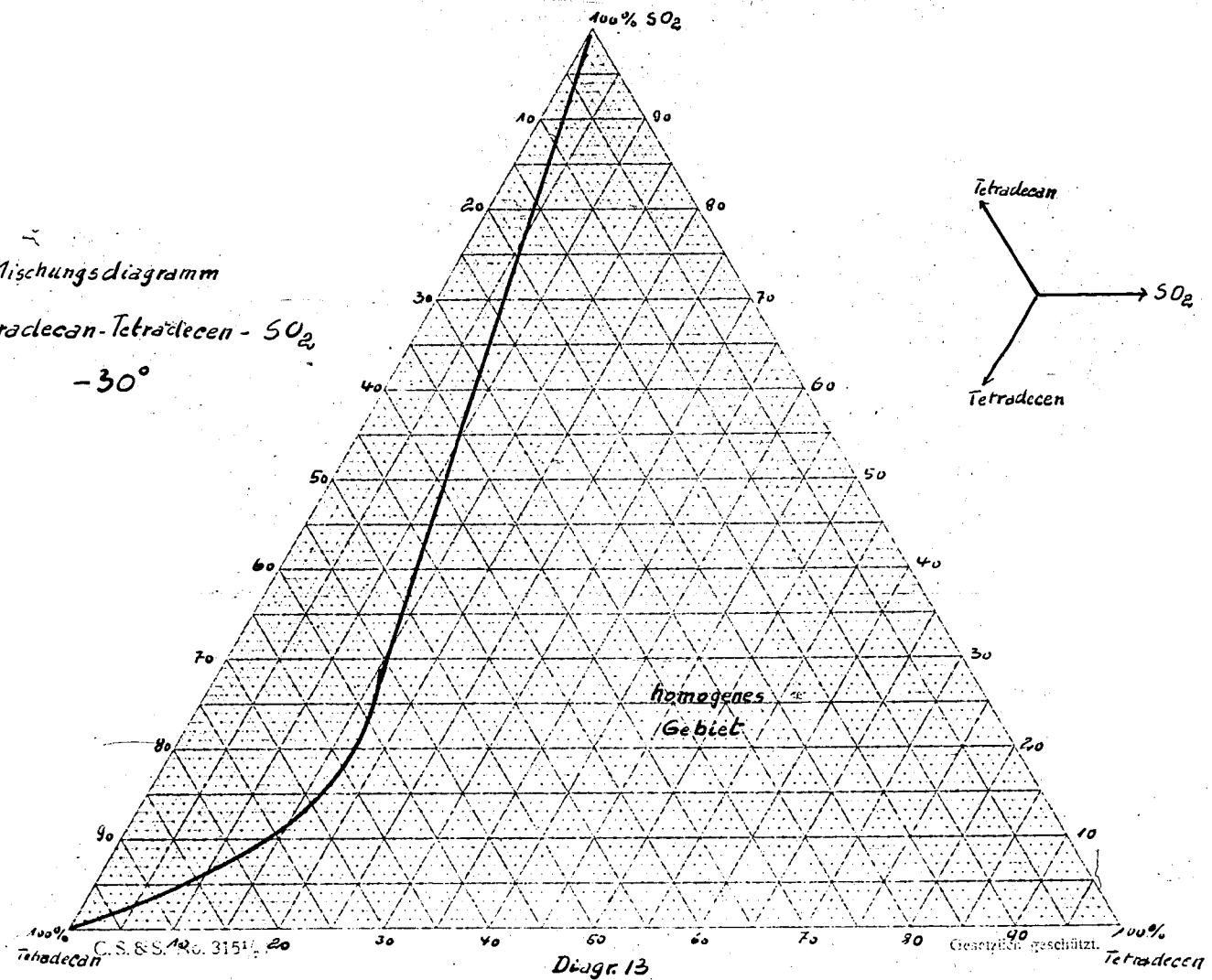
100% Undecen  
 Gesetzlich geschützt.

Diagr. 12

31321

14.3.41  
 C<sub>2</sub>

Mischungsdiagramm  
 Tetradecean-Tetraädeceen -  $SO_2$   
 -30°



Diagr. 13

31322

5.4.41