

Oberhausen-Holten, den 13. Februar 1939.  
RE Abt. FVA Lehm/Op.

000205

Herrn Direktor H a g e m a n n .

Betr.: Olefinbestimmung mit Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure.

Zu dem Bericht des Herrn Dr. V e l d e vom 30.12.38 über die Bestimmung der Olefine nach der Kattwinkelmethode wurden einige ergänzende Versuche durchgeführt. Es sollte untersucht werden, ob die Falschwerte, die beim Verdünnen hocholefinischer Ole mit „Normalbenzin“ Merck oder Kahlbaum auftreten, durch die Anwendung olefinfreier synthetischer Kohlenwasserstoffe gleicher oder anderer Bedelage vermieden werden können.

Zu den Untersuchungen wurde IG-Cetan (99%ig nach der Jodzahl), ein olefinisches Dieselöl aus der Drucksynthese und ein normales nCH-Dieseltreibstoff verwendet. Die Ergebnisse sind in der anliegenden Tafel 654 zusammengestellt.

Um den Einfluss des Verhältnisses Testöl zu Säuregemisch ~~mitzuzixt~~ noch eingehender zu untersuchen, wurden jeweils zwei Versuchsreihen angesetzt:

In der Reihe A) wurde das Verhältnis Testöl zu Säuregemisch stets 1:4 beibehalten, das zugesetzte Verdünnungsmittel also ausser Ansatz gelassen; in der Reihe B) wurde das Verhältnis der gesamten Kohlenwasserstoffe (Testöl + Verdünnungsmittel) zur Säure stets 1 : 4 gehalten in bereinstimmung mit dem von Herrn Dr. Velde als günstig bezeichneten und im Forschungslabor schon lange Zeit angewandten Verhältnis.

Ergebnis der Versuche:

1.) Die Werte des nCH-Dieseltreibstoffs sollen ausser Betracht bleiben, da bei dem geringen absoluten Gehalt an Olefinen kleine Ablesefehler die Ergebnisse allzusehr beeinflussen können.

2.) In Versuchsreihe A) ergibt nCH-Fällungsbenzin in fast allen Fällen Werte, die denen der direkten Bestimmung sehr nahe kommen. Verdünnung mit nCH-Cetan ergibt zu niedrige Werte, doch wird dieser Fehler bei gleichzeitiger Verwendung von Fällungsbenzin und Cetan praktisch aufgehoben.

- 3.) In Reihe B) ergeben sich in fast allen Fällen Falschwerte.
- 4.) Die Anwendung von Kahlbaum - Normalbenzin ist wegen der erzielten Falschwerte nicht angebracht.
- 5.) Als Schlussfolgerung ergibt sich hieraus, dass, wenn irgend möglich, von der Anwendung eines Verdünnungsmittels abzusehen ist. In den weitaus meisten Fällen gelingt es auch, die Trennung der beiden Schichten in der Stube vorzunehmen und dann zur Erzielung der vergleichbaren Volumina abzukühlen.

Ist jedoch eine Verdünnung unumgänglich nötig, dann ist zur Erzielung möglichst genauer Werte erforderlich, das Verhältnis Testöl : Sturegemisch auf 1 : 4 zu halten und den Zusatz an Verdünnungsmitteln möglichst zu beschränken.

Adr.: A,

F,

V,

Tr.

060207

Olefinbestimmung nach der Methode von Kaltwinkel.

(mit  $H_2SO_4 - P_2O_5$ , 300 g  $P_2O_5$  auf 1 l konz.  $H_2SO_4$ ).

Testöl Vol. % Olefine, auf Testöl berechnet	J.S. Cetan		Olefinreiches Dieselöl 200 - 320°		RCH- Dieseltreibstoff 200 - 320°	
	A	B	A	B	A	B
1. Testöl unvermischt	100	100	48,0	48,0	10,0	10,0
2. Testöl + RCH-Fällungsbenzin 1:1	104	105	49,2	57,5	8,0	11,3
3. Testöl + RCH-Cetan 1:1	83,5	90	43	47,5	7,3	10,0
4. Testöl + Kahlbaum-Normalbenzin 1:1	112	116,5	52	58	9,2	10,6
5. Testöl + RCH-Cetan + RCH-Fällungsbenzin 1:1:1	99,8	99	47	59	5,8	9,2
6. Testöl + RCH-Cetan + Kahlbaum- Normalbenzin 1:1:1	104	109	49	67	6,7	10,0

Verwendete Öle:

1. J.S.-Cetan: Jodzahl 100, also mit einem Olefingehalt von 99 %
2. Olefinreiches Dieselöl: aus Kreislaufversuchen der DVA, Fraktion 200 - 320°.
3. RCH-Dieseltreibstoff: normales Produkt, Fraktion 200 - 320°.
4. RCH-Fällungsbenzin: Hydrierbenzin Fraktion 65 - 95°, olefinfrei, Jodzahl 0
5. RCH-Cetan: Hydrieröl 300 - 320°, " " " " 0,3
6. Kahlbaum-Normalbenzin: Jodzahl 0.

Verfahren: A. Verhältnis des Testöles zur Säure stets = 1:4; Verdünnungsmittel also unberücksichtigt gelassen.

B. Verhältnis der gesamten Kohlenwasserstoffe zur Säure = 1:4.

Es kommen also

bei 1) auf 1 Tl. Testöl 4 Tle. Säure  
 2-4) " 1 " 8  
 5-6) " 1 " 12

13.2.39

den 30. Dez. 1938.

298

Herrn Mr. Dr. H a g e m a n n  
Herrn Dr. B a h r  
Herrn Dr. G o s t h a l l .

Betr.: Glutinbestimmung mit Phosphorperoxyd-  
Schwefelsäure.

In letzter Zeit wurden die erwerbsmäßig an verschiedenen Stellen Inständigkeiten bei der Glutinbestimmung mit Phosphorperoxyd-Schwefelsäure beobachtet, die besonders bei der Untersuchung der Kreislaufprodukte der Druckversuchsanlage aus Wassergas mit veränderten Kontakten auftraten. Die Untersuchungen wurden dabei in allen Fällen nach 2 Methoden durchgeführt:

1. durch direkte Adsorption der Lezine in Schwefelsäure, wobei Benzol und Schwefelsäure im Verhältnis 1:3 vermischt wurde und

2. durch Adsorption in Schwefelsäure nach Verdünnung der Benzine mit Formol-Benzin im Verhältnis 1:1. Die Formal-Benzin-Mischung wird dann im Verhältnis 1:4 mit Schwefelsäure versetzt.

Es wurde nun gefunden, dass die 1-fache Lezine der höher siedenden Fraktionen (Dieselbereich) bei Verdünnung mit Formal-Benzin wesentlich besser liegen als bei direkter Adsorption mit Schwefelsäure. Zur Aufklärung dieser auffälligen Erscheinung wurden die nachfolgenden Untersuchungen vorgenommen, da die Glutinbestimmung mit Schwefelsäure vorläufig noch für den Betrieb unentbehrlich ist, weil alle übrigen Methoden (Jodzahl usw.) zu lange Zeit in Anspruch nehmen.

Von Herrn Dr. Bahr wurden mir für die Untersuchungen Produkte von Ofen II der Druckversuchsanlage zur Verfügung gestellt. Außerdem wurde noch 1.0.-sten benutzt und eine C<sub>7</sub>-Fraktion mit etwa 28% Lezinen (nach Jodzahl), die im Hauptlabor in einer Feinfraktionier-Kolonne

Durchschrift

Rohbenzin-Aktiengesellschaft  
Essen

209

destilliert worden war. Zur Verdünnung dienten Normal-Benzin von Berck und Fahlbau, nusselöses Naphthalin und Normal-Heptan.

Das Erker Produkt von Ref. II wurde in 3 Fraktionen geteilt:

- Benzinfraktion bis 20°
- Dieselölfraktion von 200 - 320°
- Rückstand 320°

Die analytischen Daten der untersuchten Fraktionen sind in Anlage 1 zusammengestellt. Das N.-Naphthalin hatte eine Molzahl von 112,3, die unter der Voraussetzung, dass es ein reines  $C_{16}H_{10}$  vorliegt, eine Sulfingehalt von 78,3% enthält. Das Heptan hatte eine Molzahl von 229, entsprechend einem Sulfingehalt von 88,5%, wenn man die Molzahl  $C_7H_{16}$  annimmt. Die Verdünnungsmittel wurden nicht näher auf ihre analytischen Daten untersucht und nur die Sulfingehalte bei verschiedenen Verdünnungen mit Schwefelsäure bestimmt. Über die Erker Probe wird weiter unten berichtet.

Die Durchführung der Bestimmung selbst geschah einheitlich in der bisher bei uns üblichen Weise:

Die verdünnte Probe (Mischung von Benzol oder Benzolmischung und Schwefelsäure) in eine graduierte, etwa 40 cm hohe, röhrenförmige Vorrichtung, wurde die Verdünnung unter Berücksichtigung von Temperaturänderung durch Einsetzen in kaltes Wasser vorgenommen. Nach Abkühlen der Mischung, von etwa 5 - 10 Minuten in der Regel, wurde nochmals 5 Minuten geschüttelt und dann durch Zentrifugieren mit Benzol und Schwefelsäure getrennt. Bei den höhermolekularen Proben war durch Vertiefen allein eine vollständige Trennung nicht erreichbar, infolgedessen blieben die Glasröhren stehen, bis keine weitere Veränderung der Grenzfläche eintrat. Die Zeit bis zum reaktionsfähigen Zustand im Benzenfall betrug etwa 50 Minuten.

1. Untersuchung der Benzolfraktion.

Die Ergebnisse der Untersuchung einer Benzolfraktion und des Heptans sind in Anlage 2 zusammengefasst. Die bisher angewendeten Mischungsverhältnisse sind hier unterstrichen. Es scheint so, als ob die Benzolfraktion durch das an einigen Stellen dieser Beschriftung Verhältnis Benzol: Säure = 1 : 3 durchschnitten und in Gehalten etwas niedrigere

*Radibenzin-Aktiengesellschaft  
Wiesbaden-Köllen*

1006210

erte lieferte, während schon ein Verhältnis 1 : 4 etwa die gleichen Zahlen ergibt, wie die Untersuchung des durch Normal-Benzin verdünnten Benzins. Eine weitere Erhöhung der Schwefelkonzentration über 1 : 5 hinaus ergibt vor allem aber bei Verdünnung mit Normal-Benzin wesentlich höhere Sulfingehalte als vorhanden sein können. Im Grossen und Ganzen ist die Differenz bei den beiden bisher angewandten Methoden überhaupt nicht sehr gross und verschwindet fast vollständig bei Anwendung eines Benzin - Säure - Verhältnisses 1 : 4.

Bei früheren Untersuchungen der Brückprodukte der H - Synthese mit bis zu 50 % ungesättigten ergab die Sulfidbestimmung mit einem Säure-Verhältnis 1 : 3 stets Übereinstimmung mit der Feiszahl.

2. Untersuchung der Dieselsfraktion.

Die Unterschiede zwischen beiden Methoden wurden im Dieselsbereich wesentlich grösser, wie aus den Daten in Anlage 3 hervorgeht. Die bisher angewandten Mischungsverhältnisse sind wieder unterstrichen. Die Verdünnungsmethode liefert wesentlich höhere Werte, wobei die Differenzen absolut gerechnet etwa 20 - 25 betragen und auf den Sulfidgehalt bezogen etwa 50 % sind. Erhöht man das Verhältnis von Dieselsfraktion und Normal-Benzin von 1:1 auf 1:2, so steigt deutlich der Sulfidgehalt an, ein Zeichen dafür, dass das Normal-Benzin in Mischung mit der Dieselsfraktion entweder selbst von der Schwefelsäure angegriffen wird, oder irgendwie katalytisch die katalytisch die Absorption der gesättigten Kohlenwasserstoffe im Dieselsöl beeinflusst. Bei der Bestimmung ist berücksichtigt worden, dass das Normal-Benzin bei höherem Überschuss an Schwefelsäure verschiedene Abnahmen zeigt, entsprechend folgender Tabelle:

<u>Normal - Benzin</u>	<u>Säure</u>	<u>% Abnahme</u>
1	3	1
1	4	6
<u>1</u>	<u>5</u>	<u>8</u>
1	8	11

*Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft  
Essen*

550211

Der bei Verdünnung gefundene Olefingehalt erscheint überhaupt zu hoch, da sich aus der Jodzahl Olefingehalte berechnen lassen, die in der Grössenordnung mit Schwefelsäure allein gefundenen Zahlen liegen.

Aus den vorliegenden Versuchen war schon sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Verdünnung mit Normal-Benzin innerhalb des Dieseldieselbereiches zu hohe Olefingehalte liefert. Als absolut sicher erscheint es aufgrund einiger Versuche, die mit I.O.-Oeten durchgeführt wurden. (vgl. Anlage 4) Oeten ergibt mit Säure 1 : 3 vermischt 100 % Olefine, wie aus der Jodzahl zu erwarten ist. Vermischt man es dagegen mit Normal-Benzin, so findet man bei einem vierfachen Säureüberschuss 118 % Olefine, d.h. es ist ein Teil des Normal-Benzins mit angegriffen worden. Nimmt man anstelle von Normal-Benzin Normal-Heptan, so findet man wieder 100 %, verdünnt man mit Oetan, so findet man mit 3 und 4 Teilen Säure 100 bzw. 102 % Olefine und erst bei grösserem Säureüberschuss (8 Teile) werden 112 % gefunden. Es ist also nicht die Verdünnung an sich, die den hohen Olefingehalt bedingt, sondern die Zusammensetzung der Mischung und die Konstitution des Verdünnungsmittels müssen dabei eine Rolle spielen. Versetzt man nämlich, wie oben angegeben, eine 50%ige Mischung Oetan - Oetan mit Normal-Benzin, so findet man wieder mehr als 100 % Olefine, rd 175 % bezogen auf das Oetan. Der charakteristische Unterschied zwischen Oetan - Heptan einerseits und Normal-Benzin andererseits erhält auch daraus dass beide, im Gegensatz zu Normal-Benzin, auch bei den höchsten angewandten Säurekonzentrationen, d.h. 8 Teile Säure auf 1 Teil Produkt, keine Volumenzunahme ergeben. Vermischt man dagegen Oetan mit Normal-Benzin, so findet man wieder für 4 Teile Säure 100 % und für 8 Teile Säure 20 % Abnahme, d.h. mehr als mit Normal-Benzin allein.

Es wurde auch versucht, Normal-Benzin durch andere Verdünnungsmittel wie Iso-Oktan und Cyclo-hexan zu ersetzen. Doch ergaben sich hierbei, wie auch mit Normal-Heptan in einigen Fällen, recht undurchsichtige Zahlen, u.a. Maxima des Olefingehaltes bei mittleren Säurekonzentrationen.

*Deutsches Benzin-Ärztinnen-Verein*

000212

so dass davon abgesehen wird, diese Zahlen im einzelnen zu bringen, da aus ihnen, wie oben bereits erwähnt, bisher lediglich resultiert, dass die Verdünnung mit einem Produkt von "Benzin"-Charakter innerhalb des Dieselölbereiches die Olefinbestimmung mit Schwefelsäure beeinflusst und daher an besten ganz unterbleibt. Es ist beabsichtigt, gelegentlich zu untersuchen, ob einzelne Kohlenwasserstoffgruppen besonders stark reagieren.

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich, dass die Bestimmung des Olefingehaltes mit Phosphorperoxyd-Schwefelsäure (30 g  $P_2O_5$  auf 100 ccn  $H_2SO_4$  konz.) innerhalb des Benzinsbereiches bis zu etwa 60 - 55% Ungesättigte sowohl mit der direkten Bestimmungsmethode als auch der Verdünnungsmethode durchführbar ist, da beide nur verhältnismässig geringe Differenzen ergeben. Die direkte Bestimmungsmethode wird verbessert, wenn man nicht wie bisher, 3 Teile Säure auf 1 Teil Benzin, sondern 4 Teile Säure auf 1 Teil Benzin anwendet und ist dann auch für die höchsten Konzentrationen an Ungesättigten brauchbar. Im Dieselölbereich findet man dagegen mit Hilfe der Verdünnungsmethode viel zu hohe Werte, sodass sie für diese Produkte nicht verwendbar ist. Da bei der direkten Methode im Dieselölbereich zwischen 3 und 4 Teilen Säure kein Unterschied besteht, ist daher vorgeschrieben, die Olefinbestimmung in Zukunft in allen Produkten mit der vierfachen Menge an Säure durchzuführen.

Hdr. H. Dir. Alberts  
H. Dr. Feist  
H. Dr. Poelen  
H. Dr. Trauma



*Rubbenzen Aktiengesellschaft*  
*Verkaufen Aktien*

000213

Benzin u. Kondensat von Ofen II  
vom 29.10.38

	<u>Fraktion</u> <u>- 200°</u>	<u>Fraktion</u> <u>200-320°</u>	<u>Fraktion 200 - 320°</u> <u>II. Probe. 8.12.38</u>
Siedebeginn:	32°	211°	213°
40°	1,5 %		
50°	7,0 %		
60°	15,0 %		
70°	22,0 %		
80°	30,0 %		
90°	35,0 %		
100°	42,0 %		
110°	48,0 %		
120°	52,0 %		
130°	57,0 %		
140°	65,0 %		
150°	71,5 %		
160°	78,0 %		
170°	84,0 %		
180°	90,0 %		
190°	93,5 %		
200°			
210°			
220°		2,0 %	1,5 %
230°		11,0 %	10,5 %
240°		25,5 %	20,0 %
250°		41,0 %	30,5 %
260°		53,5 %	52,0 %
270°		63,0 %	64,0 %
280°		73,0 %	73,0 %
290°		81,0 %	80,5 %
300°		87,5 %	88,0 %
310°		93,0 %	94,0 %
320°		96,5 %	94,5 %
Siedende:	199°/95,5 %	325°/97,5 %	306°/96,5 %
Nachlauf:	1,5 %	1,0 %	1,5 %
Rückstand:	1,5 %	1,5 %	3,0 %
Verlust:	1,5 %		
K.Z.	116	263	263,5
Spez. Gew.:	0,704/15°	0,777/15°	
Jodzahl:	165	49	57
Schwefelgehalt nach Jodzahl:	68-73 %	38-41 %	44-47,5 %

Olefinbestimmung mit Phosphorperoxyd-Schwefelsäure.

1. Fraktion -200°

a)

Benzin : Säure	% Olefine
1 1	45
1 3	65
1 4	67
1 5	68,3
1 8	69

b) Fraktion: -200°, n-Benzin 1:1

Mischung : Säure	% Olefine in Benzin
1 3	63
1 4	71,5

2. Heptan

a)

Heptan : Säure	% Olefine
1 3	80,0
1 4	85,0
1 5	86,5
1 8	90,0

b) Heptan r n-Benzin 1:1

Mischung : Säure	% Olefine in Heptan
1 3	87
1 4	84
1 5	88,5
1 8	94

c) Heptan : n-Heptan 1:1

Mischung : Säure	% Olefine
1 3	86
1 4	86
1 5	85
1 8	90

d) Heptan:Heptan 1:1 in Mischung mit n-Benzin 1 : 1.

Mischung : Säure	% Olefine in Heptan
1 3	90
1 4	83
1 5	84
1 8	98

*Ruhrlötzin Aktiengesellschaft*  
*Essenhausen-Station*

108215

Fraktion 200 - 320° Original

Benzin : Säure		% Olefine
1	1	37,5
1	3	41,0
1	4	42,5
1	5	42,5
1	8	46,25

Fraktion 200 - 320° in Mischung mit n-Benzin nach Kohlsbaum 1:1

Mischung : Säure		% Olefine
1	3	54
1	4	61,5
1	5	58,7
1	8	61,5

Fraktion 200 - 320°. Probe neu fraktioniert

Benzin : Säure		% Olefine
1	3	49
1	4	50
1	5	50
1	8	62
1	8	66 (Kontrolle)

Fraktion 200 - 320° in Mischung mit n-Benzin nach Kohlsbaum 1:1

Mischung : Säure		% Olefine
1	3	65
1	4	75
1	5	75
1	8	79
1	8	84 (Kontrolle)

*Ruhbenzin Aktiengesellschaft*  
*Eberhausen Station*

000216

Fraktion 200 - 320°C

in Mischung mit N- Benzin nach Kahlbaum 1 : 2

Mischung	Stunde	% Olefine
1	3	94
1	4	87,3
1	5	79
1	8	62,5

*Rubilenzin-Mittelgesellschaft*  
*Eberhardson Aktien*

FF 1 -

I. G. - Ceten.

000217

a) Original

Ceten : Säure		% Olefine
1	3	100

b) Ceten: N-Benzin 1 : 1

Mischung : Säure		% Olefine
1	3	116
1	4	113
1	8	144

c) Ceten : N-Heptan 1:1

Mischung : Säure		% Olefine im Ceten
1	3	100
1	4	100
1	5	100
1	8	110

d) Ceten : Cetan 1 : 1

Mischung : Säure		% Olefine im Ceten
1	3	100
1	4	102
1	8	110

e) Ceten : Cetan in Mischung mit N-Benzin 1 : 1.

Mischung : Säure		% Olefine im Ceten
1	4	178
1	8	173