

Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung  
 in Mülheim a. d. Ruhr  
 Abteilung Dr. K o c h

B e r i c h t

Über die Untersuchung der aus den RWA-Eisenkontakt-Vergleichsversuchen stammenden Benzinfraktionen hinsichtlich des Verhältnisses von Normal- zu Iso-Kohlenwasserstoffen.

Zur Untersuchung wurden von der Firma Brabag, Werk Schwarzheide, sechs Benzinproben übersandt, die mit A, B, C, D, E und F bezeichnet waren und etwa den Siedebereich 30 - 130° C umfassten.

Für die Ermittlung des Gehaltes an verzweigten Kohlenwasserstoffen wurden die C-Zahlbereiche C<sub>6</sub> und C<sub>7</sub> gewählt, da hier eine Verschiebung des Verhältnisses von Normal- zu Iso-Kohlenwasserstoffen in den vorliegenden Proben gegenüber den ursprünglichen Gesamtsyntheseprodukten mit genügender Sicherheit ausgeschlossen ist.

Der Verzweigungsgrad wurde durch Feinfraktionierung einer sauren Kolonne mit rotierendem Band festgestellt, nachdem vorher die Hauptmenge der sauerstoffhaltigen Verbindungen entfernt und die Olefine hydriert worden waren.

Im einzelnen gestalteten sich Aufarbeitung und Analyse folgendermaßen: Jeweils ½ Liter der Benzinfraktionen wurde im Scheidetrichter fünfmal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, dann zweimal mit je 25 ccm konz. Natriumbisulfidlösung, anschließend zweimal mit je 25 ccm 5 n-Natronlauge, dann einmal mit 100 ccm Wasser und schließlich einmal mit 25 ccm konz. Calciumchloridlösung. Der bei dieser Vorbehandlung auftretende Waschverlust (a) wurde festgestellt und zeigte bei den verschiedenen Proben erwartungsgemäß beträchtliche Unterschiede (zwischen 2 und 8,5 Gew. %, vgl. die weiter unten gegebene Übersicht).

Anschließend an die beschriebene Wäsche wurden die Benzinproben zwecks Überführung der Olefine in die Paraffine hydriert.

Jeweils 250 ccm wurden mit 20 g eines frisch reduzierten Nickel-Kieselgurkontaktes bis zur Druckkonstanz bei etwa 120° C und 150at Wasserstoffdruck behandelt. In einer 10 ccm-Probe der hydrierten Produkte wurde der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen (b) durch Schütteln mit Eisenchlorid-Salzsäure ermittelt. Auch hier ergab sich wieder ein erheblicher Unterschied entsprechend den Grenzwerten 1,5 und 13 %.

Vor der Feinfraktionierung wurden nun die hydrierten Proben je nach dem festgestellten Gehalt an Sauerstoffverbindungen (vorwiegend Alkoholen) mit 2 bis 6 g Natriumdraht versetzt und etwa 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurden 20 ccm

der nicht filtrierten alkoholhaltigen Produkte über Natrium-Kaliumlegierung an der Drehbandkolonne eingesetzt. Diese besass bei 1 m Bandlänge unter den eingehaltenen Destillationsbedingungen eine Trennwirkung von etwa 40 theoretischen Böden. Im Bereich der Isoparaffine einschliesslich der Übergänge zu den Normalparaffinen wurde ein Rückflussverhältnis von etwa 1 : 40 eingehalten, die Hauptmenge der Normalparaffine konnte schneller abgenommen werden (Rückflussverhältnis bis etwa 1 : 15).

Zur Durchführung einer Destillation wurden etwa 8 Stunden benötigt, es wurde stets dieselbe Kolonne benutzt und unter genau gleichen Bedingungen gearbeitet. Die Auswertung der erhaltenen Destillationskurven (vgl. Anlagen) geschah unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Restdestillationen mit Gemischen bekannter Zusammensetzung. Danach erfolgte die Zuordnung in folgender Weise:

Siedebereich	Paraffine
47 bis 67°	Isohexane (praktisch nur 2-u.3-Methylpentan)
67 bis 75°	n-Hexan
75 bis 96,5°	Isheptane (praktisch nur 2-u.3-Methylhexan)
96,5 bis 110°	n-Heptan

Zur weiteren Kontrolle der Trennschärfe wurde laufend der Brechungsindex der Fraktionen ermittelt. In der Zusammenstellung der Analyseergebnisse sind die Ergebnisse der Feinfraktionierung in Vol % bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe plus Alkoholat angegeben.

Ergänzend wurde noch in 10 com-Proben der gewaschenen ungesättigten Produkte der Gehalt an Paraffinen (c) angenähert durch Adsorption mit  $P_2O_5$  - Schwefelsäure bestimmt.

Der ungefähre Olefingehalt (d) ergibt sich dann zu 100 % minus (% Paraffin + % O-haltige Verbindungen). Die Sauerstoffverbindungen waren im hydrierten Produkt bestimmt worden.

Zum Vergleich wurde ein Produkt der Normaldrucksynthese am Kobaltkatalysator, das der Anlage der Ruhrbenzin A.G. entstammte, in gleicher Weise untersucht.

Die Proben A und F stehen hinsichtlich ihres Gehaltes an Paraffin- bzw. Olefinkohlenwasserstoffen und Sauerstoffverbindungen dem Produkt der Co-Normal-Drucksynthese am nächsten. Die übrigen Produkte enthalten wesentlich grössere Mengen an sauerstoffhaltigen Verbindungen und sind stärker ungesättigt.

Das Ergebnis der Feinfraktionierung zeigt erwartungsgemäss deutlich, dass der  $C_7$ -Bereich in den untersuchten Proben nur noch zum Teil vorlag, also für eine Ermittlung des Verhältnisses von normal- zu iso-Paraffin nicht in Betracht kam. Im  $C_6$  und  $C_7$ -Bereich wurden hinsichtlich des Verzweigungsgrades keine sehr grossen Abweichungen der Proben untereinander festgestellt, immerhin liegen die gefundenen Unterschiede sicher ausserhalb der Pohlergrenze. Die Gehalte an Iso-Paraffinen sind etwa ebenso gross wie bei Co-Normaldruckprodukt, und wie bei diesem handelt es sich praktisch ausschliesslich um die einfachverzweigten Hexane bzw. Heptane.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchung ist eine Entscheidung, ob in den zu den Proben A bis F gehörenden höher siedenden, für die Paraffin-oxidation geeigneten Fraktionen erhebliche Unterschiede hinsichtlich des Verzweigungsgrades vorliegen, nicht mit Sicherheit zu treffen. Bei der Mehrzahl der Proben ist ein Anstieg des Isoparaffingehaltes beim Übergang von  $C_6$  nach  $C_7$  nicht zu beobachten, während dies beim Co-Normaldruckprodukt nach unseren Erfahrungen in Übereinstimmung mit den Befunden von U. von Weber (Chemie 62 607 (1939)) der Fall ist.

Wülheim-Ruhr, den 1. 6. 1944

gez. H. Koch

Probe	Wachverlust a Gew. %	O-haltige Paraffine Olefine		Feinfraktionierung d. hydr. Proben		
		Verbdgn. im hydr. Produkt	im gewaschenen Produkt (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	100-(b+c)	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> % 1-C <sub>6</sub> % 1-C <sub>7</sub>	
	b	c	d	Vol. %	in C <sub>6</sub>	in C <sub>7</sub>
	Vol. %	Vol. %	Vol. %	Vol. %	in C <sub>6</sub>	in C <sub>7</sub>
A Ofen 5	3,5	1,5 49,5	49,5 49,5	49,0	16,5 36,0 31,0	11 12 Rpr.
B Ofen 5	8,5	7,0	40,5	52,5	11,5 32,0 30,0	11 11 RGH
C Ofen 4	5,5	9,0	31,0	60,0	16,0 28,0 24,0	16 18 I.G.
D Ofen 3	3,5	6,0	32,5	61,5	7,0 30,0 35,0	13 13 Brabag
E Ofen 2	7,0	13,0	32,0	55,0	15,5 30,0 24,0	13 13 Lurgi
F Ofen 1	2,0	15,15	49,5	49,0	19,5 33,0 31,5	14,5 17 K.W.I.
Co-Nor- maldruck- synthese	3,5	1,0	55,0	44,0	23,5 37,0 30,0	12,5 16,5

Untersuchung f. Benzinproben aus den RWA-Einkontakt-Vergleichsversuchen.

T  
↑

120

Probe F117br

110

100

90

80

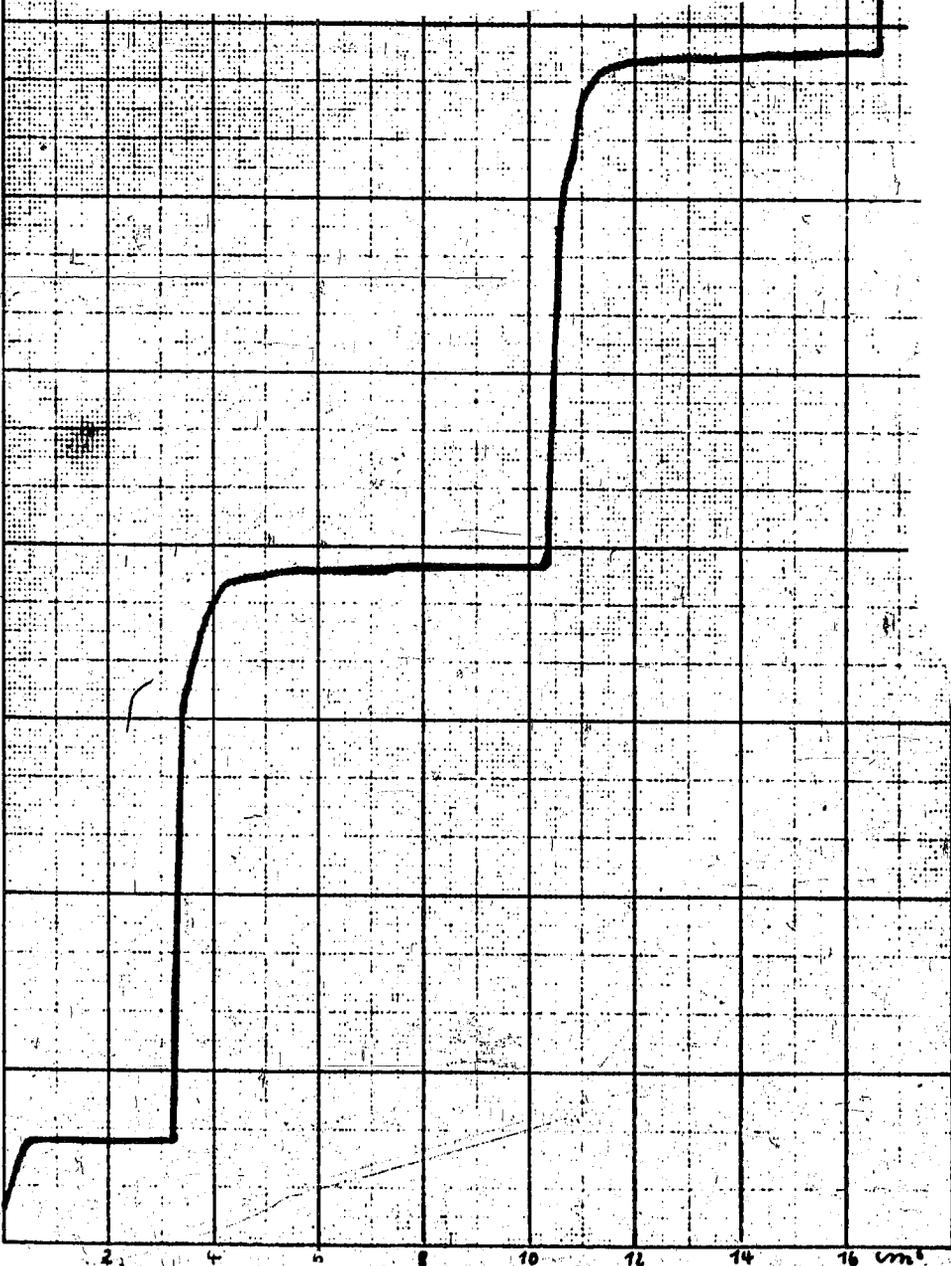
70

60

60

40

30



cm³

°C



120

110

100

90

80

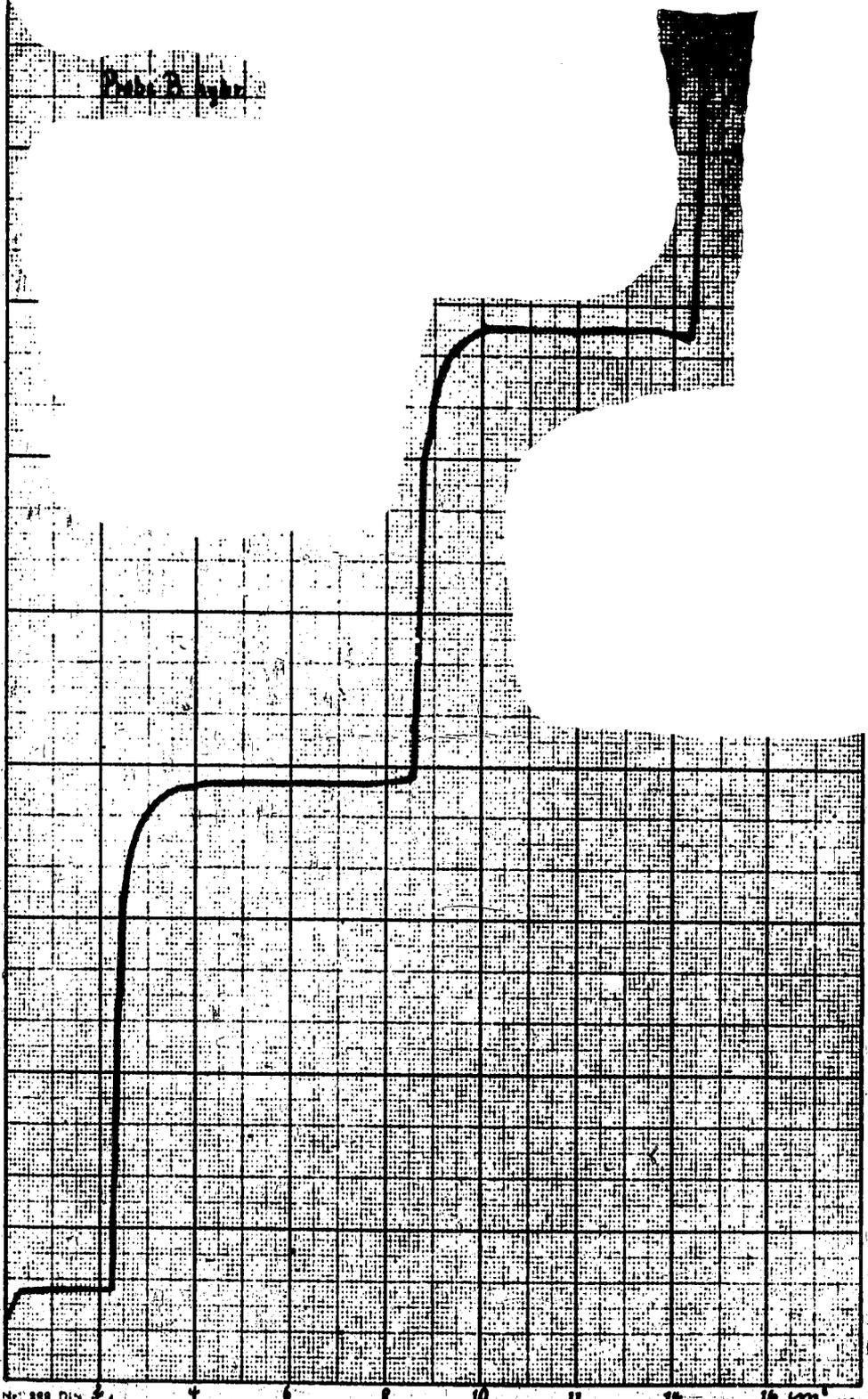
60

50

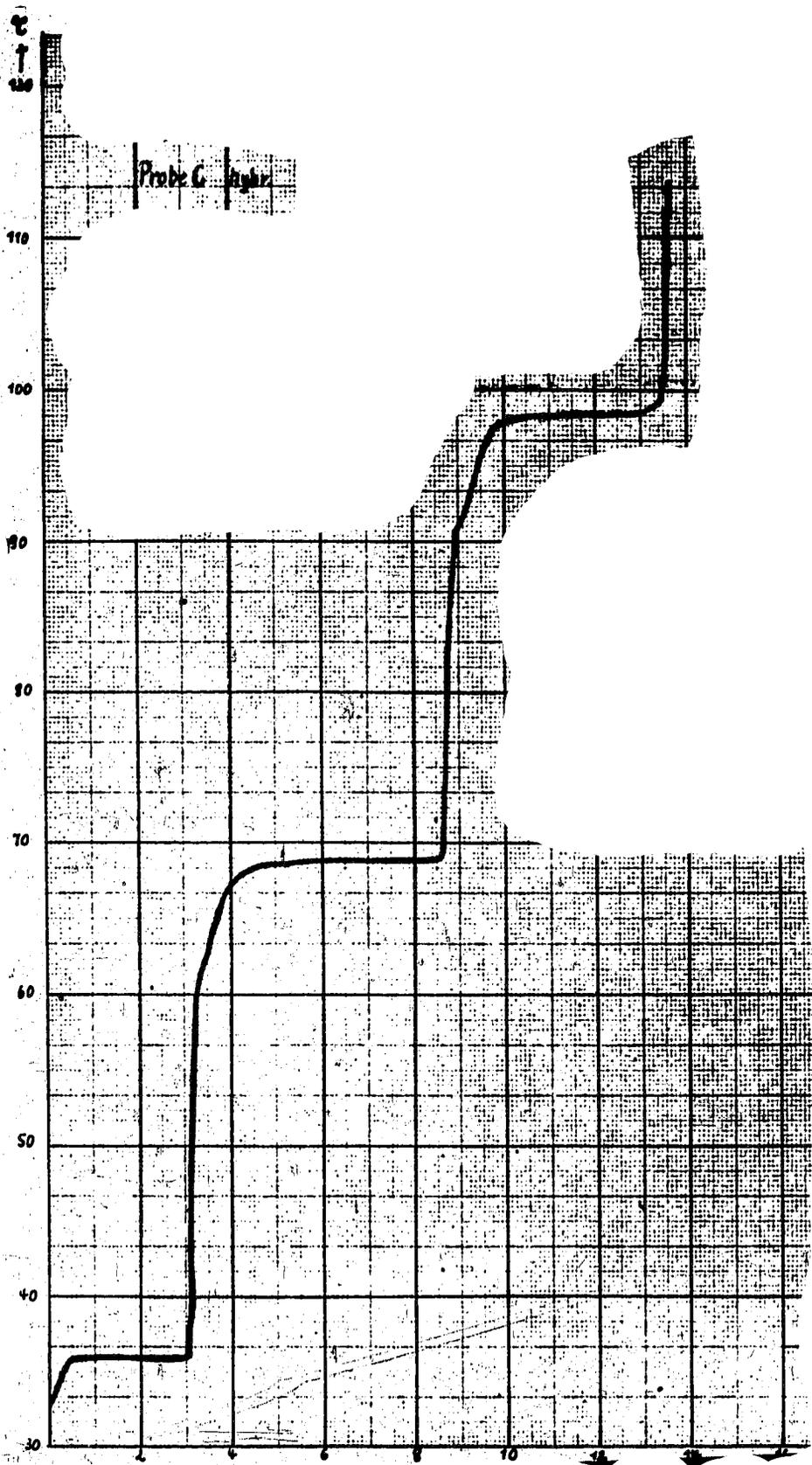
40

30

Table 3. 1948



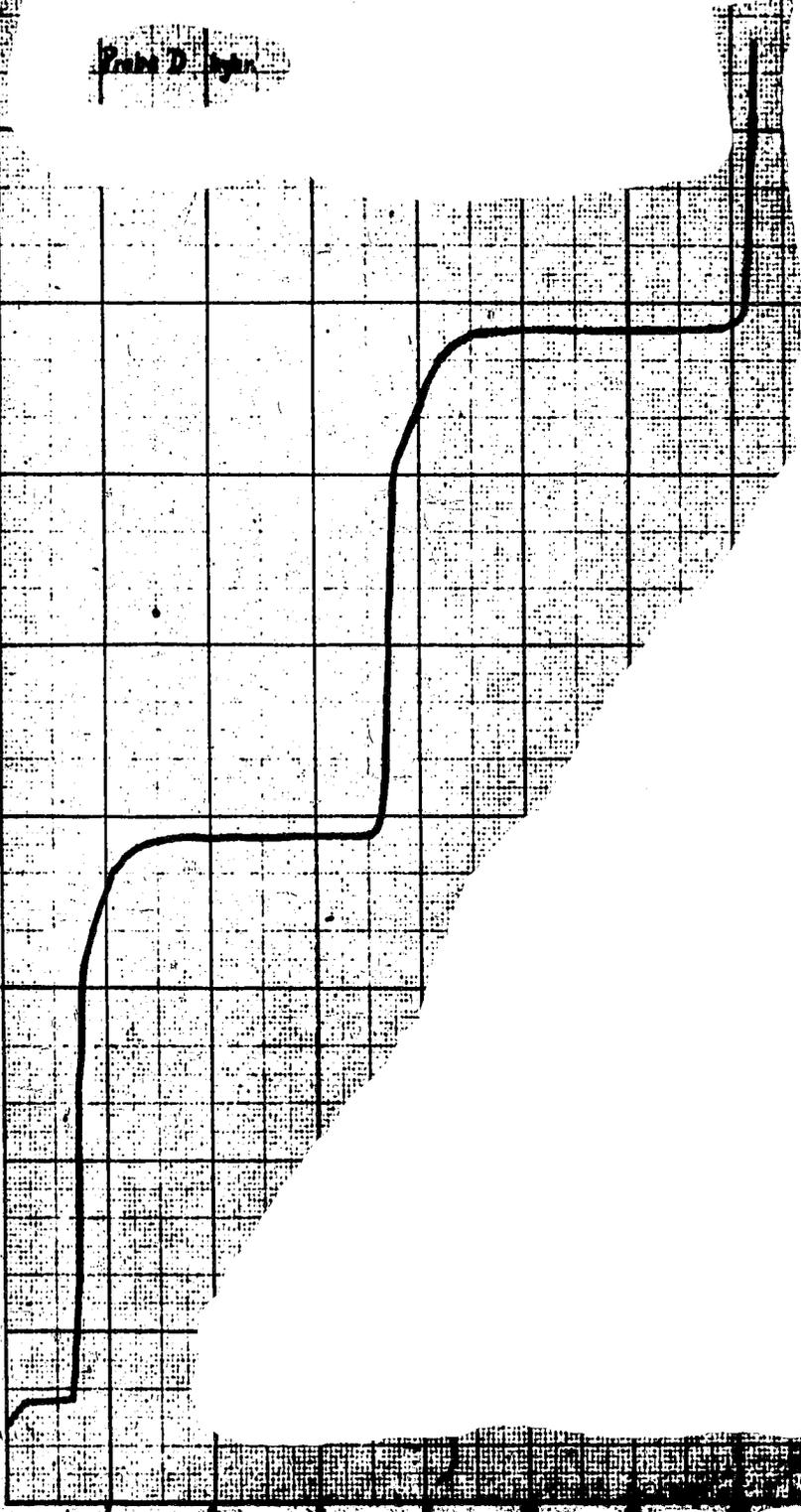
No. 288 DIN 4 4 6 8 10 12 14 16 min

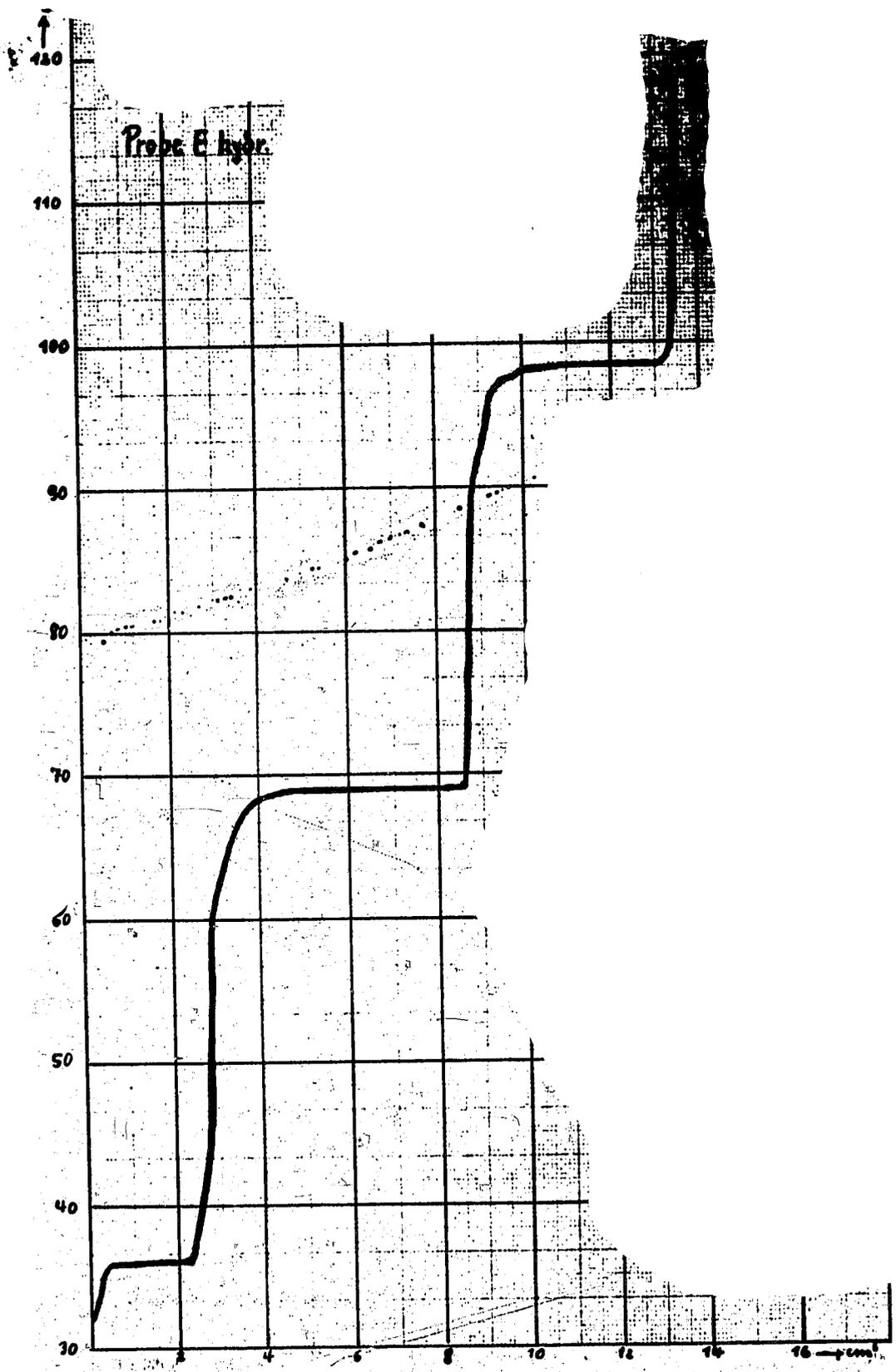


°C

Part 2

110  
100  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30





°C

↑

120

Proba E. Hydr.

110

100

90

80

70

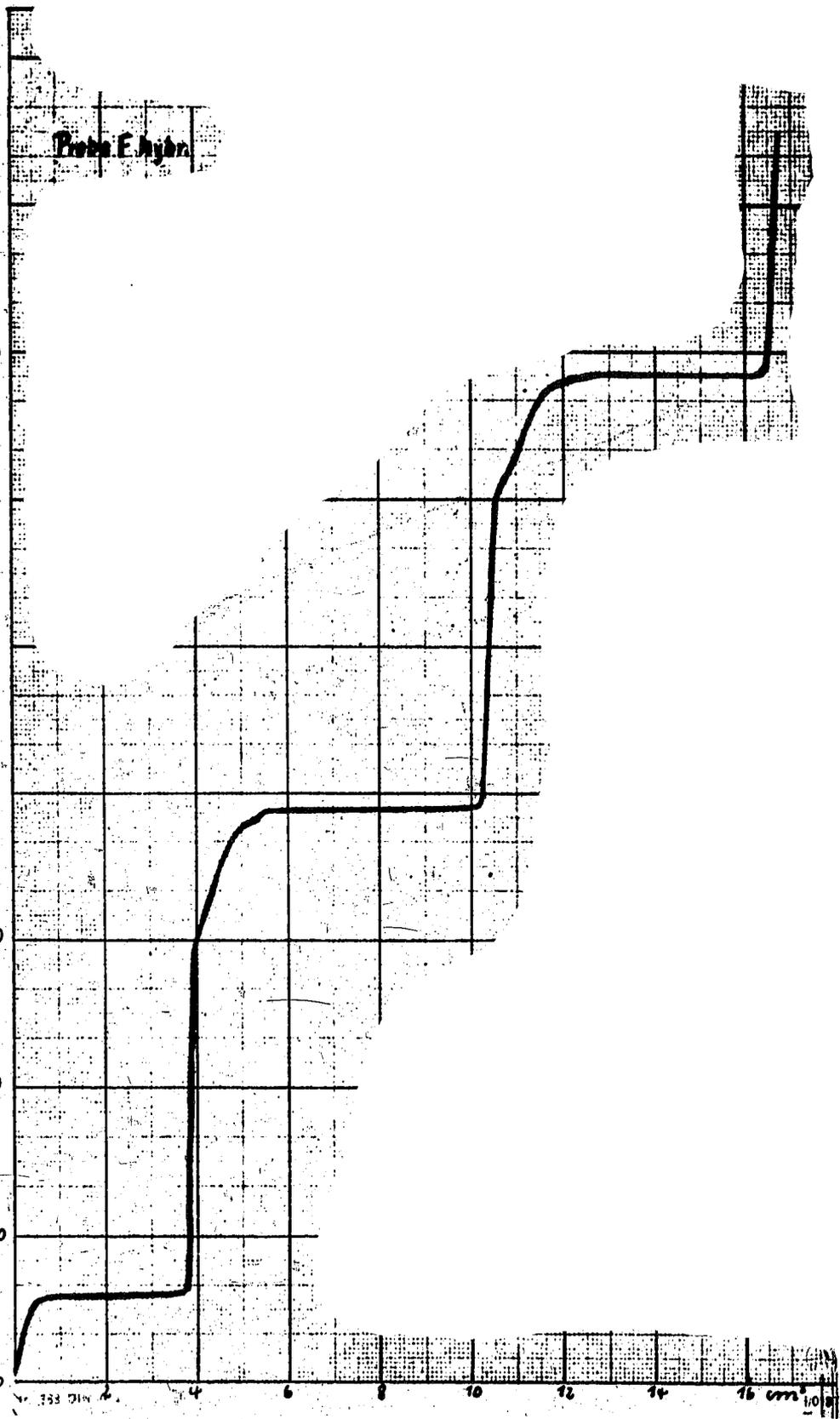
60

50

40

30

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 cm 100



°C  
↑

120

110

100

90

80

70

60

50

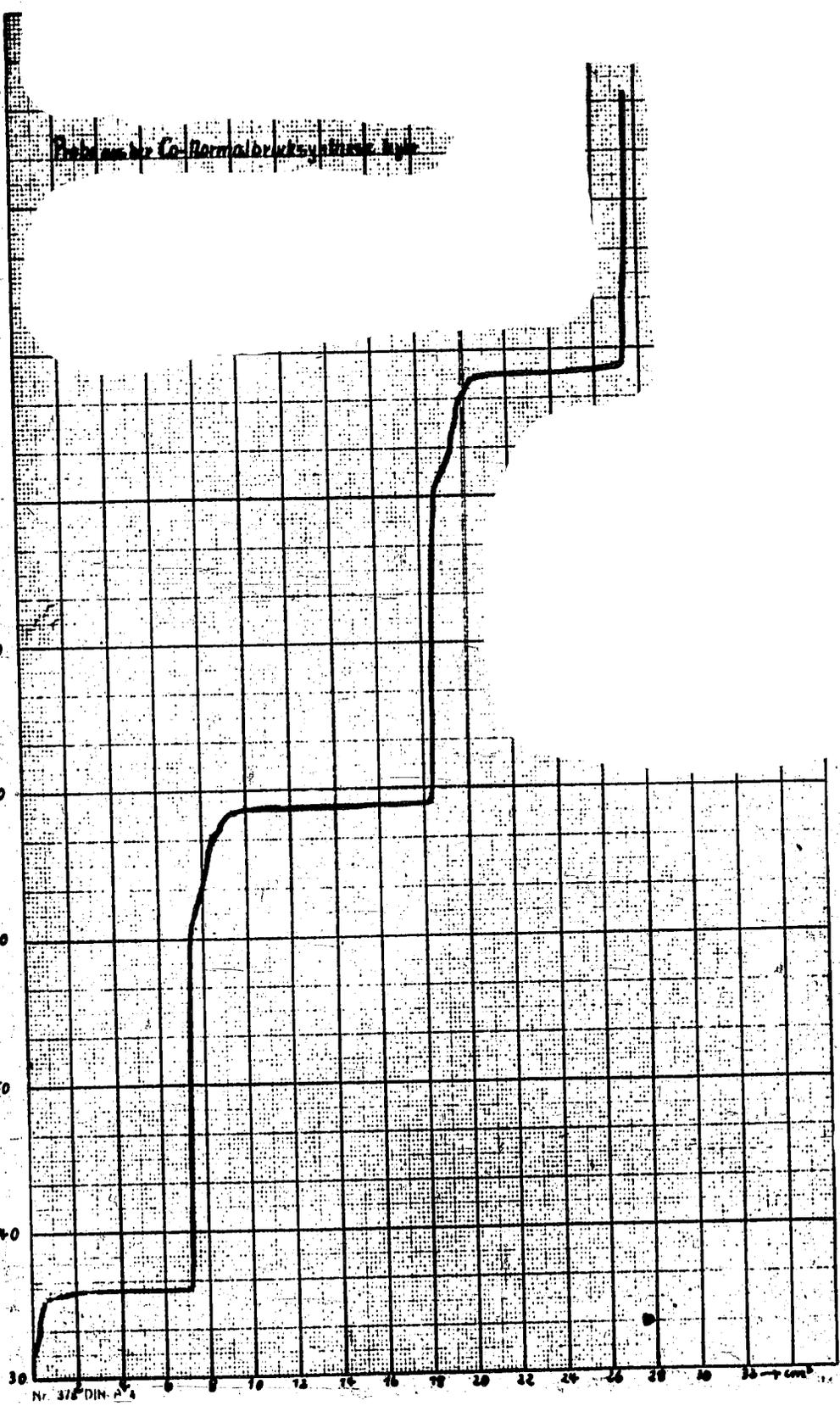
40

30

Problem Nr. Co-Normaldrucksynthese Nye

Nr. 318 DIN A 4

cm<sup>3</sup>



## Reichsamtversuche mit Eisenkontakten

Bestimmung des Verzweigungsgrades der Gatschproben aus den  
Versuchen in geradem Durchgang durch die  
I.G. Farbenindustrie Ammoniaklaboratorium Oppau, Ludwigshafen/Rh.

Von den durch die Brabag eingesandten Gatsch-*Arbten* 320 - 450°  
wurden je 4 Bestimmungen gemacht, deren Ergebnisse in Anbetracht  
der empirischen Methode (Fehlorgrenze  $\pm 5\%$ ) als recht befriedi-  
gend übereinstimmend anzusehen sind:

Ofen 6 Rhpr.	102	104	104	102	100 % geradkettig
Ofen 5 ROH	102 "	92	104	106	100 % " "
Ofen 4 I.G.	83	84	84	81	84 % " "
Ofen 3 Brabag	85	83	89	87	87 % " "
Ofen 2 Lurgi	99	92	90	93	95 % " "
Ofen 1 K.W.I.	100	101	104	101	100 % " "

Homburg/Niederrhein, den 19. Juni 1944