

Abteilung für Kohlenwasserstoffe
Abteilung Dr. Koch

IB.33

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 Schwarzhöhe, sechs Benzinproben übersandt, die mit A, B, C, D, E und F bezeichnet waren und etwa den Siedebereich 30 bis 130° C umfassen.

Für die Ermittlung des Gehaltes an verzweigten Kohlenwasserstoffen wurden die C-Zahlbereiche C₆ und C₇ 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 an einer hochwirksamen 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 1/2 Liter der Benzinfraktionen wurde im Scheidetrichter fünfmal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, dann zweimal mit je 25 ccm konz. Natriumbisulfitlösung, 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 150 at 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 Testdestillationen 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°	Isoheptane (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 ccm-Proben der gewaschenen ungesättigten Produkte der Gehalt an Paraffinen (c) angenähert durch Absorption 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. entstammt, 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_5 -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 Fehlergrenze. Die Gehalte an Isoparaffinen sind etwa ebenso groß wie beim Co-Normaldruckprodukt, und wie bei diesem handelt es sich praktisch ausschließlich um die einfachverzweigten Hexane bzw. Heptane.

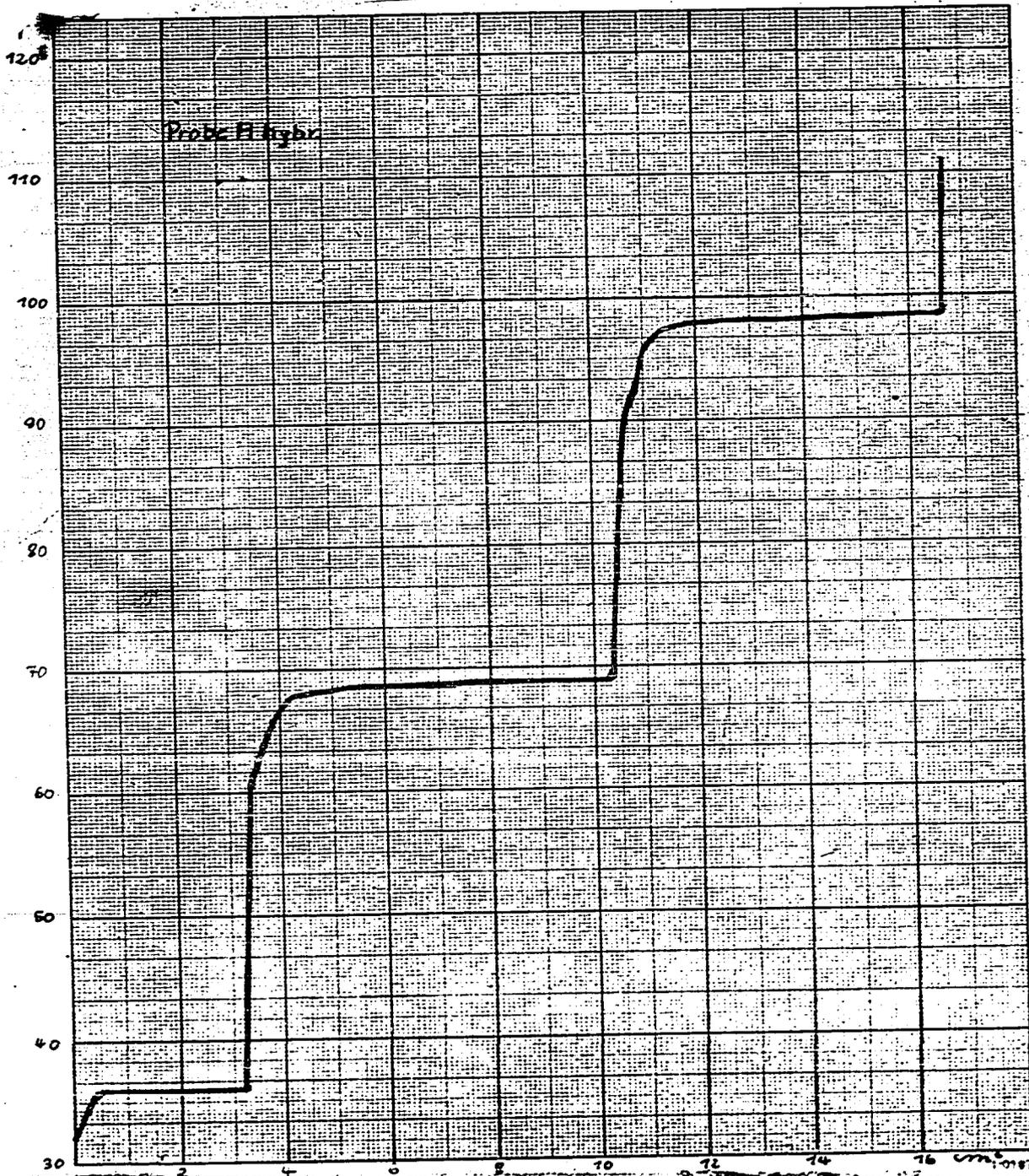
Auf Grund der vorliegenden Untersuchung ist eine Entscheidung, ob in den zu den Proben A bis F gehörenden höhersiedenden, für die Paraffinoxydation geeigneten Fraktionen erhebliche Unterschiede hinsichtlich des Verzweigungsgrades vorliegen, nicht mit Sicherheit zu treffen. Bei der Mehrzahl der Proben ist ein Anstieg des Isoparaffingehaltes beim Übergang von C_6 zu C_7 nicht zu beobachten, während dies beim Co-Normaldruckprodukt nach unseren Erfahrungen im Übereinstimmung mit den Befunden U. von Weber (Chemie 52 607 (1939)) der Fall ist.

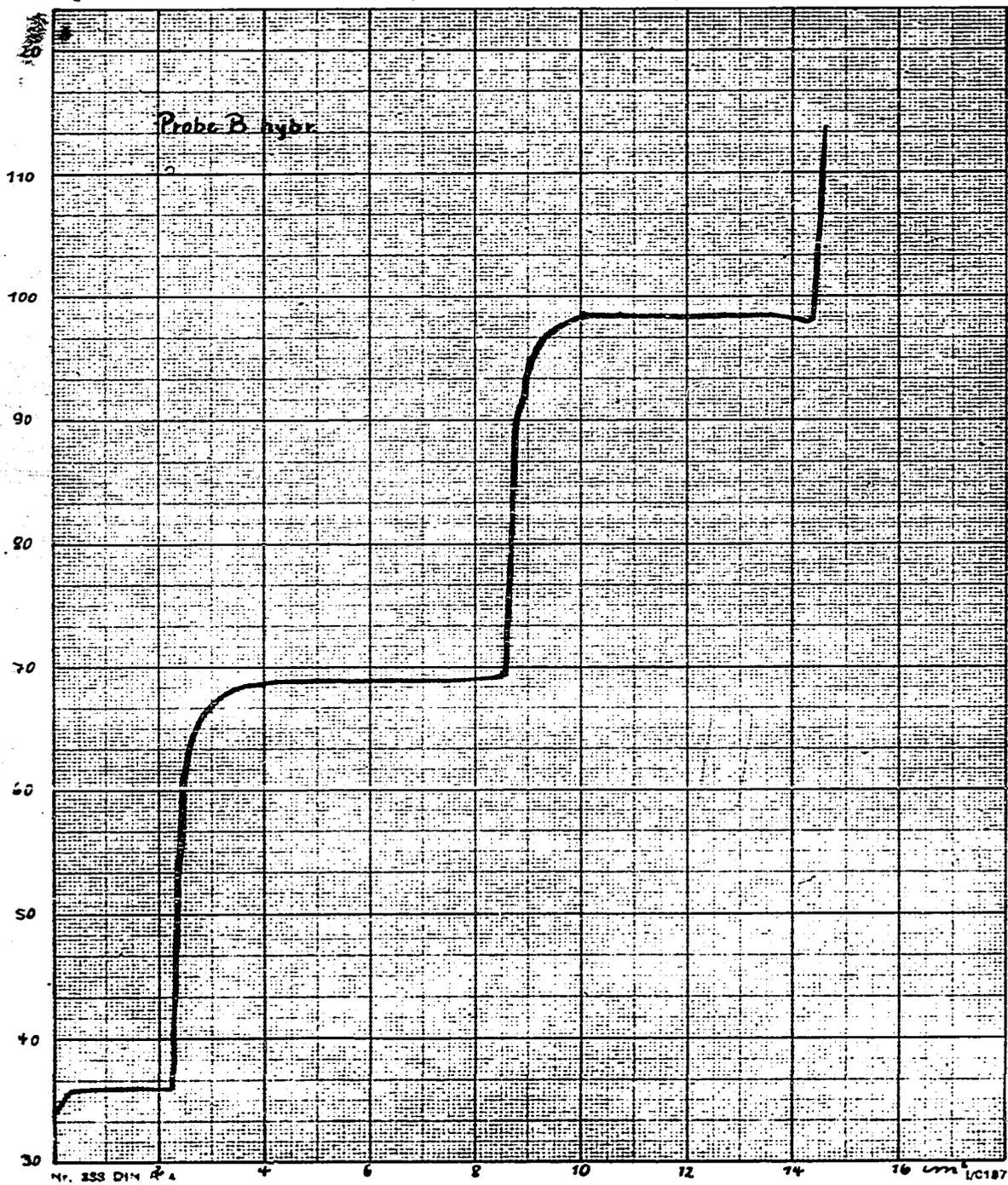
Mülheim-Ruhr, den 1. 6. 1944

K. Koch

Probe	Wasch-verlust		O-haltige Verbindn im hydr-Prod.		Paraffine im gewaschenen Produkt (P ₂ O ₅ +H ₂ SO ₄)		Olefine Iso-(b+c)		Feinfraktionierung d. hydrierten Proben					
	a Gew %	b Vol %	c Vol %	d Vol %	e Vol %	f Vol %	g Vol %	h Vol %	C ₅	C ₆ Vol %	C ₇	% i-C ₆ in Σ C ₆	% i-C ₇ in Σ C ₇	
A	3,5	1,5	49,5	49,0	16,5	36,0	31,0	11	12					
B	6,5	7,0	40,5	52,5	11,5	32,0	30,0	11	11					
C	5,5	9,0	31,0	60,0	16,0	28,0	24,0	16	18					
D	3,5	6,0	32,5	61,5	7,0	30,0	35,0	13	13					
E	7,0	13,0	32,0	55,0	13,5	30,0	24,0	13	13					
F	2,0	1,5	49,5	49,0	19,5	33,0	31,5	14,5	17					
Go-Normaldr. Synth.	3,5	1,0	55,0	44,0	23,5	37,0	30,0	12,5	16,5					

Untersuchung der Benzolproben aus den RWA-Eisenkontakt-Vergleichversuchen.





Nr. 253 DIN A 4

16 cm 1/C187

