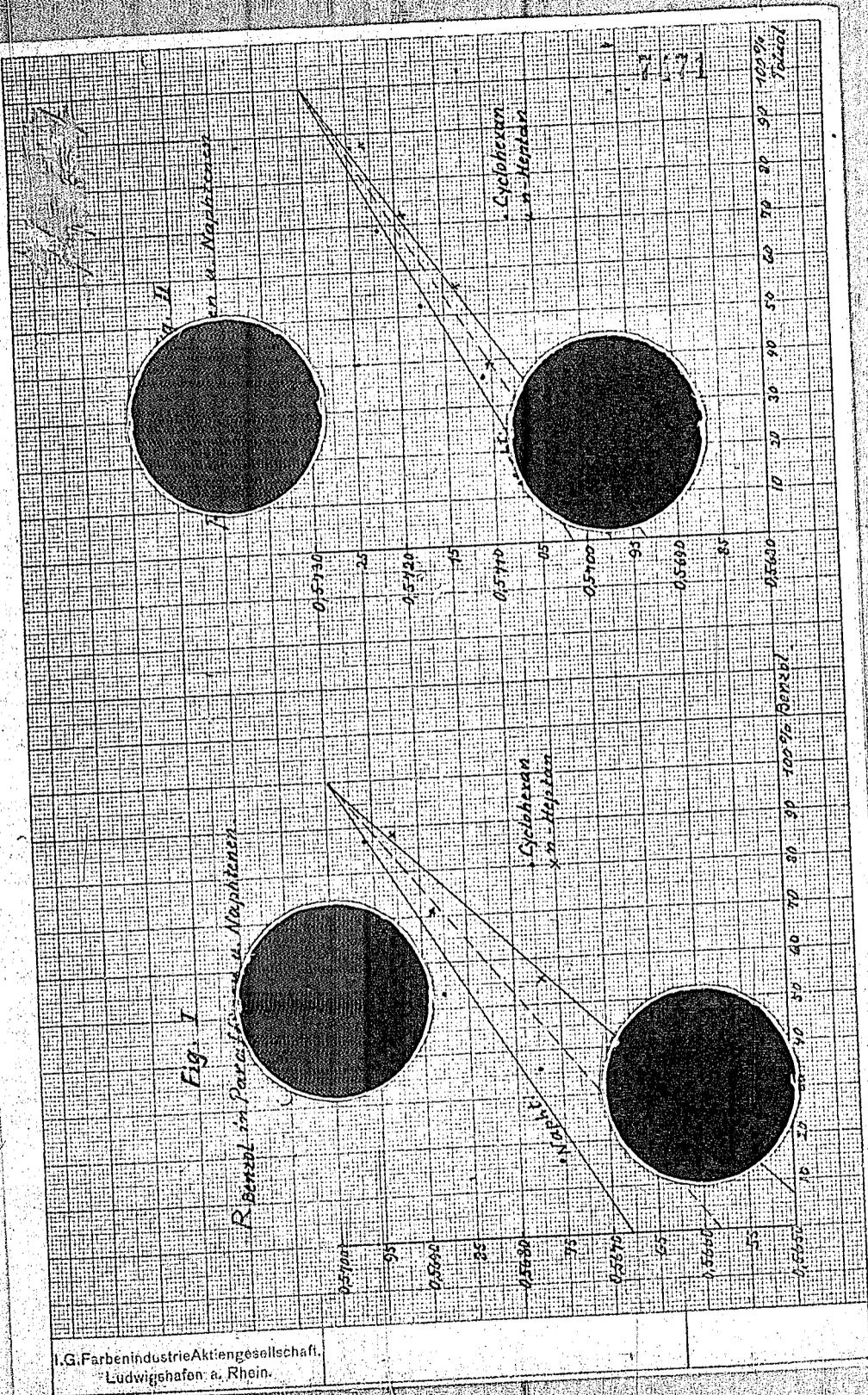


Die folgenden Angaben sind für die Verwendung der
 Farbstoffe in der Textilindustrie bestimmt.
 1) Die Farbstoffe sind in der Regel als
 Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.
 2) Die Farbstoffe sind in der Regel
 als Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.
 3) Die Farbstoffe sind in der Regel
 als Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.
 4) Die Farbstoffe sind in der Regel
 als Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.
 5) Die Farbstoffe sind in der Regel
 als Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.
 6) Die Farbstoffe sind in der Regel
 als Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.
 7) Die Farbstoffe sind in der Regel
 als Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.
 8) Die Farbstoffe sind in der Regel
 als Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.
 9) Die Farbstoffe sind in der Regel
 als Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.
 10) Die Farbstoffe sind in der Regel
 als Pulver zu beziehen. Die Packungseinheit
 beträgt 10 kg. Die Packung ist durch
 eine Schutzschicht aus Papier oder
 Kunststoff zu versehen.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.

tiv sind oder ob - was in ähnlichen Fällen häufig der Fall ist - Abweichungen berücksichtigt werden müssen. Hierzu wurden Mischungen von Benzol und n-Heptan, Cyclohexan und aromatenfreien Benzinfractionen in mehreren Konzentrationen hergestellt, gemessen und der für die betreffende Mischung geltende Refraktions-Anteil des Benzols nach Formel II

$$R_{\text{Arom.}} = \frac{100 R_{\text{Mischg.}} - \% \text{ Par.} \cdot R_{\text{Par.}}}{\% \text{ Arom.}}$$

berechnet. Wie aus Fig. I hervorgeht, fällt dieser Wert mit abnehmender Konzentration des Benzols deutlich ab, und zwar bei Paraffinen stärker wie bei Naphthenen. In gleicher Weise wurden Mischungen mit Toluol untersucht (Fig. II) und ähnliche Verhältnisse vorgefunden. Dagegen verhielten sich Mischungen mit Xylol sowie aromatenfreie Gemische aus n-Heptan und Cyclohexan praktisch additiv.

Setzt man nun bei der Analyse unbekannter Gemische in die Formel I anstelle des Wertes $R_{\text{Arom.}} = 0,5700$ (für Benzol) bzw. $0,5730$ (für Toluol) den der Konzentration an Aromaten entsprechenden, der Fig. I bzw. II entnommenen Wert ein, so hat man die Abweichungen von der Mischungsregel erfaßt und einen hierdurch bedingten Fehler vermieden. Will man möglichst genau verfahren, so liest man den dem Aromatengehalt entsprechenden Wert R_{Benzol} auf der mittleren Linie der Fig. I bzw. II ab, setzt diesen zur angenäherten Berechnung in Formel I ein und erhält zunächst das angenäherte Mengenverhältnis der Paraffine und Naphthene. Nach diesem Vor-Ergebnis interpoliert man nun zwischen der Naphthen- und Paraffinlinie der Fig. I bzw. II und erhält so den endgültigen Wert für $R_{\text{Arom.}}$, der in Formel I eingesetzt wird und nunmehr das genaue Ergebnis liefert.

Die in Formel I einzusetzenden Gruppenwerte für $R_{\text{Arom.}}$, $R_{\text{Paraff.}}$ und $R_{\text{Napht.}}$ wurden durch Mittelbildung aus einem umfangreichen Zahlenmaterial entnommen, welches in einer neueren Zusammenstellung von Ward und Kurtz²⁾ sowie in einem Werk von Egloff³⁾ enthalten ist. Je nach dem Siedeintervall sind folgende Werte einzusetzen:

2) Ind. Eng. Ch. Anal. Bd. 10, 559 (1938)
3) Constants of Hydrocarbons, 1940

| Siedeintervall | | R _{Arom.} | R _{Paraff.} | R _{Napht.} | R _{Paraff.} - R _{Napht.} |
|----------------|--------------|--------------------|----------------------|---------------------|--|
| 65-95° | nach Fig. I | 0,5665-0,5700 | 0,5660 | 0,5480 | 0,0180 |
| 95-122° | nach Fig. II | 0,5694-0,5730 | 0,5650 | 0,5490 | 0,0160 |
| 122-150° | | 0,5740 | 0,5640 | 0,5500 | 0,0140 |
| 150-200° | | 0,5720 | 0,5630 | 0,5500 | 0,0130 |

In denjenigen Fällen, wo man die in der Hauptsache vorhandenen Paraffine oder Naphthene der Struktur nach kennt, kann die Genauigkeit der Ergebnisse weiter erhöht werden, indem man anstelle der angegebenen Gruppenwerte für R_{Paraff.} bzw. R_{Napht.} die speziell für die jeweils vorliegenden Verbindungen gültigen R-Werte einsetzt.

Bezüglich der Bestimmung der Aromaten sei auf die eingangs genannte Arbeit von Grosse und Wackerh verwiesen. Im vorliegenden wurde die Messung der Dispersion mit einem Abbe-Refraktometer ausgeführt, wobei allerdings mögliche Genauigkeit hinsichtlich der Beurteilung der Farbe der Grenzlinie nötig ist, wenn größere Fehler als etwa ± 3% vermieden werden sollen. Zweifellos liefert das Pulfrich-Refraktometer wesentlich genauere Dispersionswerte, doch dürfte ein solches wohl nur in Ausnahmefällen zur Verfügung stehen. Zur Berechnung der spezifischen Dispersion dienen die dem Abbe-Refraktometer beigegebenen Tabellen. Die Berechnung des Aromatengehaltes kann mittels der von Grosse und Wackerh angegebenen Formel III erfolgen.

$$\text{Gew. \% Arom.} = \frac{\Delta \text{ Gemisch} - (0,16 \cdot \text{Bronszahl}) - 99}{\Delta \text{ Arom.} - 99}$$

wobei unter Δ der Ausdruck $\frac{n_D - n_D'}{d} \cdot 10^4$ zu verstehen ist und für $\Delta \text{ Arom.}$ je nach der Fraktion folgender Wert eingesetzt wird:

| Fraktion | $\Delta \text{ Arom.}$ |
|--|------------------------|
| 65-95° (Benzol) | 190,2 |
| 95-122° (Toluol) | 185 |
| 122-150° (Xylol) | 179,2 |
| 150-175° (C ₉ -C ₁₀) | 175 |
| 175-200° (C ₁₀ -C ₁₁) | 171 |

Etwas genauer erfolgt die Umrechnung der gefundenen Δ -Werte in Gew.-% Arom. nach einer von Grosse und Wackerh in ihrer Arbeit ange-

gebenen Tabelle, bei der auch die geringfügigen Abweichungen von der Additivität berücksichtigt sind. Nach dieser Tabelle sind auch die Dreieckskoordinaten der vorliegenden Arbeit angefertigt.

Baueber als durch Berechnung nach Formel I können die %-Schalte an Aromaten, Naphthenen und Paraffinen unmittelbar auf graphischen Wege ermittelt werden. Im vorliegenden wurde das Verfahren der Dreieckskoordinaten gewählt (Blatt I-IV im Anhang für jede Benzinfraction). Die Δ - und E-Werte sind als Kurvenscharen eingetragen. Der den experimentell gefundenen Werten entsprechende Schnittpunkt liefert durch seine Abstände von den gegenüberliegenden Dreiecksseiten (bzw. deren Projektionen auf die mit %-Skalen versehenen Dreiecksseiten entlang den Dreieckskoordinaten) die Zusammensetzung des Produktes hinsichtlich der drei genannten Komponenten.

Zur Erläuterung diene nebenstehende Fig. A. Die Kurvenscharen sind hier der Übersichtlichkeit halber fortgelassen. Der Punkt A sei als Schnittpunkt der experimentell gefundenen Δ - und E-Werte festgelegt werden. Der Gehalt an Naphthenen ergibt sich aus dem Abstand AB des Punktes A von der dem Eckpunkt "Naphth." gegenüberliegenden Seite als dessen Projektion auf die Naphthenskala mit 50 %, dementsprechend der Gehalt an Aromaten mit 20 % und der an Paraffinen mit 30 %. Die Summe der drei Projektionen ist für jeden beliebigen Punkt des Dreiecks, wie leicht ersichtlich, immer eine ganze Dreiecksseite, d.h. gleich 100 %.

Bei der Anfertigung der beiliegenden Dreieckskoordinatenblätter sind sowohl die im vorliegenden beschriebenen Abweichungen von Δ -Arom., als auch die von Grosse und Wapthor behandelten Abweichungen von Δ -Arom. von der Mischungsregel berücksichtigt.

Aus verschiedenen Erfahrungen hat sich folgende Arbeitsempfehlung für die Analyse handelsüblicher Benzins ergeben:

Etwa 100 - 200 g Benzol werden unter Verwendung einer Widmer-Spirale in Fractionen von 65-95°, 95-122°, 122-150° und 150-200° destilliert und die Fractionen gewogen. Ein Vorlauf bis 65° wird für sich gewogen und dann mit der Fraction 65-95° vereinigt.

Darauf werden die Fractionen in geeignete Pyknometer von 10 - 25 ccm Inhalt gefüllt - vertikal sind Beckhölchen-Pyknometer mit einer 2% kalibrierter Kapillare - und die Dichte bei genau 20,0° ($\pm 0,1^\circ$) bestimmt.

und auf 4 Dezimalen mit folgender üblicher Formel berechnet:

$$d_{20/4} = \frac{F \cdot 0,99717}{W} + 0,0012$$

F = Gewicht der Substanz in Pyknometer bei 20°
W = Gewicht des Wassers in Pyknometer bei 20°

Nach Auswiegen der Pyknometer werden diese - insbesondere bei Raumtemperaturren, die von 20° erheblich abweichen - wieder in das Temperierbad gestellt und das Abbe-Refraktometer mit Temperierwasser auf genau 20° (+ 0,1°) eingestellt. Sodann entnimmt man den Pyknometern mit Hilfe von zur Spitze ausgezogenen Glasröhrchen eine Probe und führt die Flüssigkeit in die verschlossenen Frisken des Abbe-Refraktometers durch die hierfür vorgesehene Lut ein. n_D und Dispersions-Trommelwert können hierauf sofort abgelesen werden. Zur richtigen Abschätzung des Farbtones bei der Trommelablesung empfiehlt es sich, vorher mehrere Substanzen (z.B. Benzol sowie aromatenfreie Benzine) auf den von der Theorie geforderten Dispersionswert einzustellen. Auch der Wasserwert $n_D(20°)$ 1,3330 ist von Zeit zu Zeit nachzuprüfen. Sodann werden die spezifischen Refraktionen $\frac{n-1}{d}$ sowie an Hand der Weiss-Tabellen die spezifischen Dispersionen auf 4 Stellen berechnet.

Mit beiden Werten geht man nun in das der Fraktion entsprechende Dreieckskoordinatenblatt ein, fixiert den Schnittpunkt zweckmäßig mit einer Stecknadel und liest den entsprechenden Gehalt an Aromaten, Naphthenen und Paraffinen ab. Die Ergebnisse auf den 4 Fraktionen werden schließlich auf das Gesamtbenzin umgerechnet.

Für den Vorlauf -65°, dessen Konstanten der Fraktion 65-95° nicht genau entsprechen, wird folgende Korrektur vorgenommen:

- Für 10% Vorl.: % Paraff.korr. = (% Paraff.unkorr. x 0,99) - 1
- " 20% " : % Paraff.korr. = (% Paraff.unkorr. x 0,98) - 2
- " 30% " " " = (" " x 0,97) - 3
- " 40% " " " = (" " x 0,96) - 4
- " 50% " " " = (" " x 0,95) - 5

$$\% \text{ Vorl.} = \frac{100 \cdot g \text{ Vorl.}}{g \text{ Vorl.} + g \text{ Frakt. 65-95°}}$$

% Paraff.unkorr.: der für die Mischung aus Vorlauf und Frakt. 65-95° unmittelbar aus Blatt I abgelesene Paraffingehalt

% Paraff.korr.: der nunmehr berichtigte Paraffingehalt des Gemisches.

Die Ableitung obiger Korrekturformeln erfolgte mit Anwendung rechnerischer Vereinfachungen unter der Voraussetzung, daß der Vorlauf wesentlich reicher an Paraffin ist als die Fraktion 65-95° und mit Annahme eines $R_{par.} = 0,5700$ (Pentane und Hexane). Beide Voraussetzungen treffen mit hinlänglicher Sicherheit zu.

Enthält das Benzin niedere Alkohole, so sind diese vor der Analyse mit Wasser oder $CaCl_2$ sorgfältig zu entfernen.

Enthält das Benzin Olefine, was an Hand der Brom-, Jod- oder Hydrierzahl leicht festgestellt werden kann, so erfolgt die Bestimmung des Aromatgehaltes nach den Angaben von Grosse und Wacker auf Grund der Formel III. Die Menge der vorhandenen Olefine ergibt sich aus deren Jod-, Brom- oder Hydrierzahl und dem (meist aus dem Siedebereich geschätzten) Molekulargewicht. Zur Bestimmung der Naphthene und Paraffine brauchen die Olefine - sofern in der Hauptsache aliphatische Mono-Olefine zu erwarten sind und höchste Genauigkeit nicht erforderlich ist - nicht abgetrennt zu werden. Es nämlich die spezifischen Refraktionen der aliphatischen Mono-Olefine (für Cyclo-Olefine und Di-Olefine trifft dies nicht zu!) mit denen der Aromaten von entsprechendem Siedepunkt einigermaßen übereinstimmen, so kann man in die Dreiecksordinate oder Formel I für % Aromaten die Summe aus gew.-% Aromaten und gew.-% Olefine einsetzen. Der Schnittpunkt mit der entsprechenden Kurve liefert dann den Paraffin- und Naphthengehalt.

In der letzten Fraktion (150-200°) kann das Auftreten bicyclischer Naphthene Fehler hervorrufen, da diese infolge ihrer niedrigeren spezifischen Refraktion ($R = ca. 0,540$) etwa die doppelte Menge monocyclischer Naphthene vortäuschen. Dementsprechend wird man in solchen Fällen zu hohen Naphthengehalten finden. Methoden, die diesen Fehler vermeiden, sind nicht bekannt.

Meßergebnisse.

Tabelle I enthält die physikalischen Konstanten der verwendeten individuellen Benzinkomponenten und aromatenfreien Benzine, Tabelle II die Meßergebnisse an zahlreichen selbst hergestellten Mischungen sowie Beispiele einiger technischer Benzine. Die Resultate stimmen durchwegs innerhalb 2-4 % mit den eingewogenen Mengen überein.

In Tabelle III wurde eine von Grosse und Wacker¹⁾ an Mischungen aus

¹⁾ A.V.Grosse und R.C.Wacker, Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. 11, 614 (1939)

7478

- 9 -

Benzol, n-Heptan und Cyclohexan ausgeführte Maßreihe im Sinne des vorliegenden Verfahrens umgerechnet. Die Ergebnisse sind durchaus in Übereinstimmung mit den eigenen Resultaten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das neue refraktometrische Verfahren, das die meist mühsame und zeitraubende chemische Abtrennung einzelner Komponenten in der Benzinalyse vermeidet, nicht nur durch seine einfache und rasche Durchführung, sondern auch mit Rücksicht auf die Genauigkeit der erzielten Ergebnisse in der Benzinalyse Beachtung verdient. Weitere analytische Anwendungsmethoden sind in Ausarbeitung.

gez. Leithe

Die vorliegende Arbeit wurde im Juli 1940 im Annonlabor. Oppau begonnen und im Oktober 1940 wegen Abberufung des Verfassers zur Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin, unterbrochen. Von Mai 1942 an wurden im Analytischen Labor. Heydebreck zahlreiche neue Messungen durchgeführt und verschiedene Verfeinerungen und Ergänzungen angebracht. Die Arbeit wurde im September 1942 abgeschlossen.

Die Hauptergebnisse dieser Untersuchung wurden in der Gruppenführerbefprechung vom 17.10.1940 in Oppau bereits kurz referiert.

7479

Tabelle I

Konstanten der Testsubstanzen.

| Substanz | $n_D(20^\circ)$ | $d_{20/4}$ | $\frac{n-1}{d}$ | Δ |
|--|-----------------|------------|-----------------|----------|
| Benzol | 1,5007 | 0,8787 | 0,5697 | 169,0 |
| Cyclohexan | 1,4260 | 0,7785 | 0,5472 | 96,5 |
| n-Heptan | 1,3875 | 0,6838 | 0,5667 | 98,5 |
| Toluol | 1,4956 | 0,8656 | 0,5726 | 184,5 |
| Xylol | 1,4937 | 0,8606 | 0,5737 | 175,0 |
| F-Benzin ¹⁾ Sdp. 80-100° | 1,3844 | 0,6779 | 0,5670 | 99,0 |
| F-Benzin Sdp. 100-150° | 1,3943 | 0,6951 | 0,5673 | 98,5 |
| Heptan aus Petroleum ²⁾ | 1,3979 | 0,7119 | 0,5589 | 100,5 |

1) Synthobenzin, rein paraffinisch.

7480

Tabelle II

Messungen aus dem analyt. Labor. Havdebreck.

| Stanz | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|--------|-----------------|----------|-----------------|----------|--------|------|--------|---------------------|
| Gew.-% | $n_D(20^\circ)$ | d_{20} | $\frac{n-1}{d}$ | Δ | Gew.-% | ref. | Vol.-% | ber. n., Seidler |
| ol | 88,5 | 1,4826 | 0,8486 | 0,5687 | 177,0 | 86,7 | 85,7 | |
| ptan | 11,5 | | | | | 12,5 | 14,5 | - 13,7 |
| ol | 72,0 | 1,4691 | 0,8100 | 0,5680 | 160,4 | 69,5 | 66,7 | |
| ptan | 28,0 | | | | | 32,5 | 33,3 | 5,6 |
| ol | 56,2 | 1,4407 | 0,7770 | 0,5672 | 147,3 | 55,5 | 50 | 21,3 |
| ptan | 43,8 | | | | | 43,8 | 50 | |
| ol | 39,0 | 1,4223 | 0,7453 | 0,5666 | 132,5 | 39,3 | 33,3 | |
| ptan | 61,0 | | | | | 62,3 | 66,7 | 42,3 |
| ol | 17,6 | 1,4020 | 0,7096 | 0,5665 | 112,5 | 16,9 | 14,3 | |
| ptan | 82,4 | | | | | 85,3 | 85,7 | 70,4 |
| ol | 37,1 | 1,4891 | 0,8618 | 0,5664 | 176,5 | 36,2 | 35,7 | |
| ohexan | 12,9 | | | | | 14,9 | 14,3 | 40,4 |
| ol | 69,3 | 1,4725 | 0,8407 | 0,5620 | 156,7 | 63,5 | 66,7 | |
| ohexan | 30,7 | | | | | 32,8 | 33,3 | 65,8 |
| ol | 53,1 | 1,4597 | 0,8232 | 0,5584 | 144,5 | 52,5 | 50 | |
| ohexan | 46,9 | | | | | 49,5 | 50 | 76,9 |
| ol | 36,2 | 1,4475 | 0,8071 | 0,5545 | 129,2 | 35,8 | 33,3 | |
| ohexan | 63,8 | | | | | 67,9 | 66,7 | 95,4 |
| ol | 15,9 | 1,4349 | 0,7991 | 0,5504 | 109,0 | 13,0 | 14,3 | |
| ohexan | 84,1 | | | | | 87,6 | 85,7 | 106,2 |
| ol | 88,3 | 1,4795 | 0,8393 | 0,5713 | 174,5 | 89,5 | 85,7 | |
| tan | 11,7 | | | | | 8,3 | 14,3 | 5,0 |
| ol | 71,7 | 1,4565 | 0,8042 | 0,5701 | 160,3 | 72,5 | 66,7 | |
| tan | 28,3 | | | | | 26,2 | 33,3 | 21,3 |
| ol | 55,8 | 1,4404 | 0,7738 | 0,5691 | 145,5 | 55,5 | 50 | |
| tan | 44,2 | | | | | 45,2 | 50 | 37,5 |
| ol | 38,8 | 1,4225 | 0,7436 | 0,5682 | 131,0 | 38,7 | 33,3 | |
| tan | 61,2 | | | | | 63,2 | 66,7 | 54,6 |
| ol | 17,5 | 1,4023 | 0,7093 | 0,5672 | 114,0 | 18,7 | 14,3 | |
| tan | 82,5 | | | | | 84,0 | 85,7 | 79,4 |
| ol | 37,0 | 1,4843 | 0,8314 | 0,5688 | 174,5 | 39,5 | 35,7 | |
| hexan | 13,0 | | | | | 17,4 | 14,3 | 24,3 |
| ol | 69,1 | 1,4700 | 0,8330 | 0,5642 | 159,0 | 71,0 | 66,7 | |
| hexan | 30,9 | | | | | 34,9 | 33,3 | 48,3 |
| ol | 52,7 | 1,4580 | 0,8178 | 0,5600 | 142,2 | 51,8 | 50 | |
| hexan | 47,3 | | | | | 49,8 | 50 | 67,5 |
| ol | 35,8 | 1,4465 | 0,8036 | 0,5556 | 126,0 | 35,1 | 33,3 | |
| hexan | 64,2 | | | | | 68,1 | 66,7 | 67,1 |

ab.-Ber. Nr. 1689 vom 26.5.42 Dr. R. Seidler

Tabelle II. 1. Forts.

7481

| Name | I | | II | | III | | IV | | V | | VI | | VII | | VIII | |
|---------|--------|-----------------|----------|-----------------|----------|--------|------|-------|--------|--------|---------|--|-----|--|------|-------|
| | Gew.-% | $n_D(20^\circ)$ | d_{20} | $\frac{n-1}{d}$ | Δ | Gew.-% | gef. | vorh. | Vol.-% | ber.n. | Seidler | | | | | |
| ol | 15,6 | 1,4345 | 0,7886 | 0,5510 | 110,5 | 14,7 | | 14,3 | | | | | | | | |
| lohexan | 84,4 | | | | | 87,2 | | 85,7 | | | | | | | | 103,0 |
| ol | 71,6 | 1,4580 | 0,8018 | 0,5712 | 151,5 | 66,0 | | 66,7 | | | | | | | | |
| ptan | 28,4 | | | | | 33,5 | | 33,3 | | | | | | | | 30,4 |
| ol | 55,7 | 1,4406 | 0,7724 | 0,5704 | 144,5 | 57,2 | | 50 | | | | | | | | |
| ptan | 44,3 | | | | | 41,7 | | 50 | | | | | | | | 48,8 |
| ol | 38,6 | 1,4229 | 0,7429 | 0,5693 | 127,8 | 36,5 | | 33,3 | | | | | | | | |
| ptan | 61,4 | | | | | 65,8 | | 66,7 | | | | | | | | 63,5 |
| ptan | 64,0 | 1,3994 | 0,7140 | 0,5594 | 97,5 | 63,3 | | 66,7 | | | | | | | | 59,0 |
| ohexan | 36,0 | | | | | 36,7 | | 33,5 | | | | | | | | 45,0 |
| ptan | 47,0 | 1,4056 | 0,7293 | 0,5561 | 98,5 | 45,0 | | 50 | | | | | | | | 36,2 |
| ohexan | 53,0 | | | | | 55,0 | | 50 | | | | | | | | 63,8 |
| ptan | 30,6 | 1,4120 | 0,7451 | 0,5530 | 97,5 | 27,8 | | 33,3 | | | | | | | | 17,5 |
| ohexan | 69,4 | | | | | 72,2 | | 66,7 | | | | | | | | 82,5 |
| ol | 72,2 | 1,4590 | 0,8084 | 0,5678 | 162,5 | 71,7 | | 66,7 | | | | | | | | |
| nsin | 27,8 | | | | | 28,9 | | 33,1 | | | | | | | | 1,3 |
| ol | 56,5 | 1,4393 | 0,7747 | 0,5671 | 147,0 | 55,2 | | 50 | | | | | | | | |
| nsin | 43,5 | | | | | 46,1 | | 50 | | | | | | | | 17,5 |
| ol | 39,3 | 1,4202 | 0,7416 | 0,5666 | 131,0 | 37,7 | | 33,3 | | | | | | | | |
| nsin | 60,7 | | | | | 64,3 | | 66,7 | | | | | | | | 38,4 |
| ol | 55,3 | 1,4466 | 0,7918 | 0,5640 | 147,5 | 55,7 | | | | | | | | | | |
| an aus | 44,7 | | | | | 27,2 | | 17,1 | | | | | | | | |
| Petr. | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ol | 38,2 | 1,4297 | 0,7644 | 0,5622 | 132,7 | 39,5 | | 36,8 | | | | | | | | |
| an aus | 61,8 | | | | | 23,7 | | 23,7 | | | | | | | | |
| Petr. | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ol | 20,2 | 1,4138 | 0,7384 | 0,5604 | 118,5 | 23,8 | | 44,5 | | | | | | | | |
| an aus | 79,8 | | | | | 31,7 | | 31,7 | | | | | | | | |
| Petr. | | | | | | | | | | | | | | | | |
| an aus | | s.Tab.I | | | | 2,9 | | 57,8 | | | | | | | | |
| Petr. | | | | | | | | 39,3 | | | | | | | | |
| ol | 54,0 | | | | | 53,2 | | 50 | | | | | | | | |
| nsin II | 21,7 | 1,4505 | 0,7982 | 0,5644 | 143,5 | 25,8 | | 25 | | | | | | | | 11,3 |
| ohexan | 24,3 | | | | | 21,0 | | 25 | | | | | | | | 38,7 |

7482

| IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | Substanz | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | | | | | |
|----|---|----|-----|------|----|---|---|--------|--|----------|-----------|----------|----------------|-----------------|------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | Gew.-% | $n_D(20^\circ)$ | d_{20} | $n_{D,1}$ | Δ | Gew.-% gef. | Vol.-% vorh. | ber. n. Reide | | | | | | | |
| | | | | | | | Luöl | 37,1 | | | | | 35,5 | 33,3 | | | | | | | | |
| | | | | | | | Benzin II | 29,7 | 1,4361 | 0,7764 | 0,5617 | 120,3 | 32,6 | 33,3 | 19,8 | | | | | | | |
| | | | | | | | lohexan | 33,2 | | | | | 31,9 | 33,3 | 40,9 | | | | | | | |
| | | | | | | | Luöl | 27,9 | | | | | 26,3 | 25 | | | | | | | | |
| | | | | | | | Benzin II | 22,3 | 1,4330 | 0,7757 | 0,5582 | 120,8 | 24,7 | 25 | 10,6 | | | | | | | |
| | | | | | | | lohexan | 49,8 | | | | | 49,0 | 50 | 64,4 | | | | | | | |
| | | | | | | | Luöl | 23,6 | | | | | 23,6 | 25 | | | | | | | | |
| | | | | | | | Benzin II | 45,8 | 1,4252 | 0,7559 | 0,5627 | 122,8 | 43,7 | 38 | 27,0 | | | | | | | |
| | | | | | | | lohexan | 25,6 | | | | | 22,7 | 25 | 33,0 | | | | | | | |
| | | | | | | | Luöl | 30,9 | in die Fraktionen 69-95, 95-122 und 122-destilliert und jede Fraktion separat untersucht. | | | | 22,1 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | lohexan | 29,9 | | | | | 29,2 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | Benzin I | 59,2 | | | | | 42,7 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | Benzin II | 59,2 | | | | | 42,7 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | Ältere Fassungen aus Oppau | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | Luöl | 33,3 | | | | | 33 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | heptan | 33,3 | 1,4299 | 0,7673 | 0,5603 | 126,7 | 31 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | lohexan | 33,3 | | | | | 36 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | Luöl | 25 | | | | | 26 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | heptan | 50 | 1,4180 | 0,7439 | 0,5619 | 120,7 | 50 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | lohexan | 25 | | | | | 24 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | Luöl | 50 | | | | | 49 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | heptan | 25 | 1,4446 | 0,7910 | 0,5621 | 141,0 | 24 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | lohexan | 25 | | | | | 26 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | Luöl | 25 | | | | | 26 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | heptan | 25 | 1,4283 | 0,7632 | 0,5576 | 120,3 | 25 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | lohexan | 50 | | | | | 49 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | Benzin aus bad. Erdöl, mit H_2SO_4 von Aromaten u.dgl. befreit u. Arom. Paraff. Kaput. | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | Luöl | 1,3950 | 0,7053 | 0,5601 | | | 67 | | 33 | | | | | | | |
| | | | | | | | 122° | 1,4033 | 0,7196 | 0,5604 | | | 72 | | 28 | | | | | | | |
| | | | | | | | 150° | 1,4113 | 0,7344 | 0,5601 | | | 71 | | 29 | | | | | | | |
| | | | | | | | 170° | 1,4188 | 0,7493 | 0,5589 | | | 69 | | 32 | | | | | | | |

7483

Tabelle II, 3. Forts.

Benzin, Ligroin und Sangajol vorwiegend russischer Herkunft.

| | n_D | d_{20} | $\frac{n-1}{d}$ | Δ | Arom. | Napht. | Paraff. |
|-----------------------|--------|----------|-----------------|----------|-------|--------|---------|
| Benzin Sdp. 70-95° | 1,3991 | 0,7150 | 0,5582 | 102,5 | 5 | 45 | 52 |
| Ligroin Frakt. 95-122 | 1,4103 | 0,7339 | 0,5591 | 107,0 | 10 | 40 | 50 |
| " 122-145 | 1,4210 | 0,7531 | 0,5590 | 109,0 | 12 | 45 | 43 |
| Sangajol " 122-150 | 1,4285 | 0,7647 | 0,5601 | 116,3 | 21 | 45 | 36 |
| " 150-175 | 1,4340 | 0,7760 | 0,5593 | 116,0 | 23 | 44 | 33 |

Hydrierbenzine (Hochdruckversuche), von Kromschke bereitet.

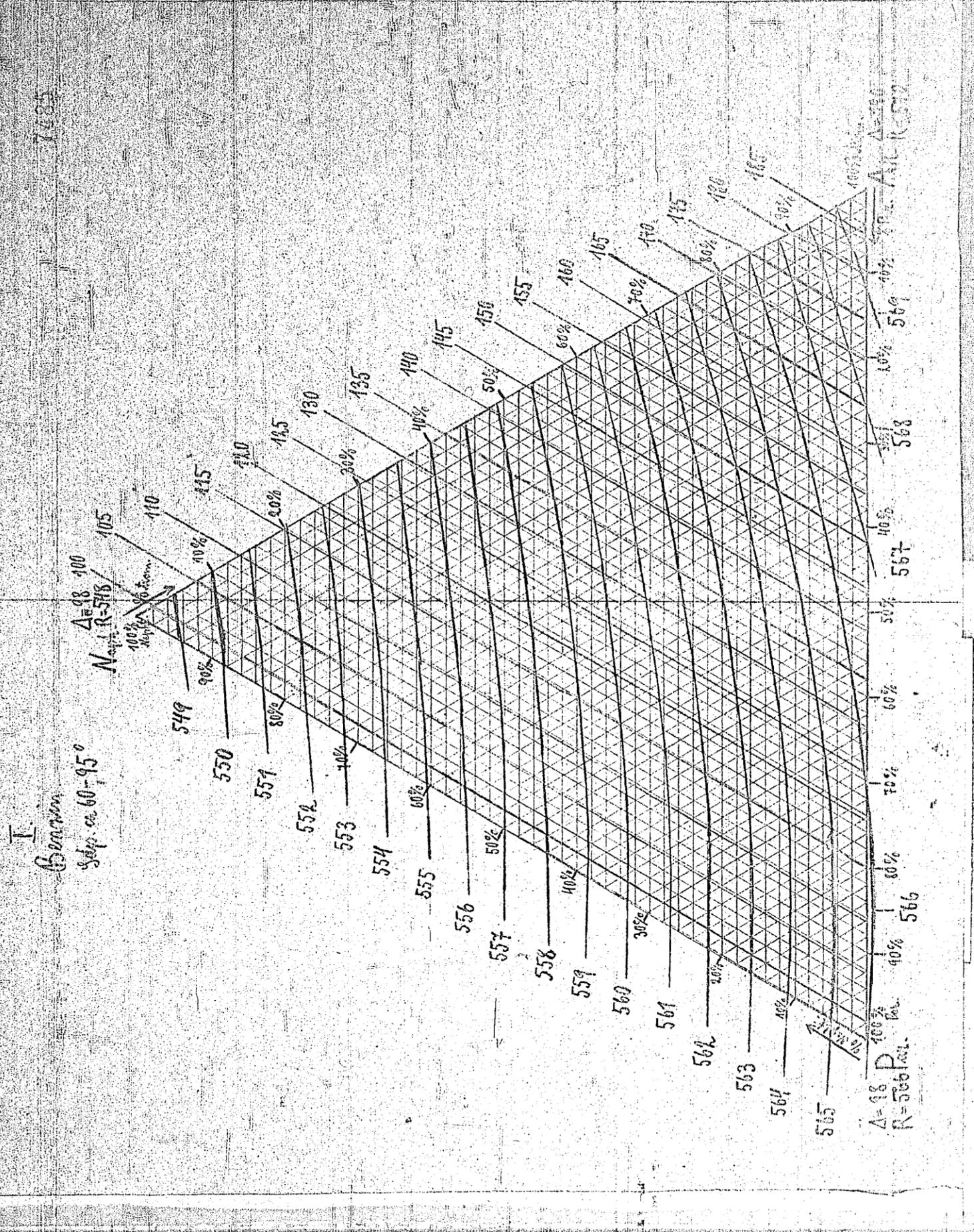
| | | | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|--------|-------|---|-------------------|----|
| Benzin A, Frakt. 95-122 | 1,4163 | 0,7545 | 0,5518 | 98,8 | 0 | 52 | 18 |
| " 122-150 | 1,4271 | 0,7753 | 0,5509 | 98,5 | 0 | 33 ^{*)} | 7 |
| " 150-175 | 1,4441 | 0,8105 | 0,5479 | 103,3 | 5 | 100 ^{*)} | |
| Benzin B, Frakt. 70-95 | 1,4076 | 0,7366 | 0,5333 | 97,5 | 0 | 76 | 30 |
| " 98-122 | 1,4158 | 0,7519 | 0,5530 | 97,3 | 0 | 75 | 25 |
| " 122-150 | 1,4257 | 0,7652 | 0,5537 | 97,3 | 0 | 74 | 26 |
| " 150-175 | 1,4408 | 0,8009 | 0,5504 | 98,5 | 0 | 96 ^{*)} | 4 |

*) Resultat durch evtl. vorhandene bicyclische Naphtene unsicher.

Tabelle III,
berechnet nach Messungen von Grosse u. Beckher.

7484

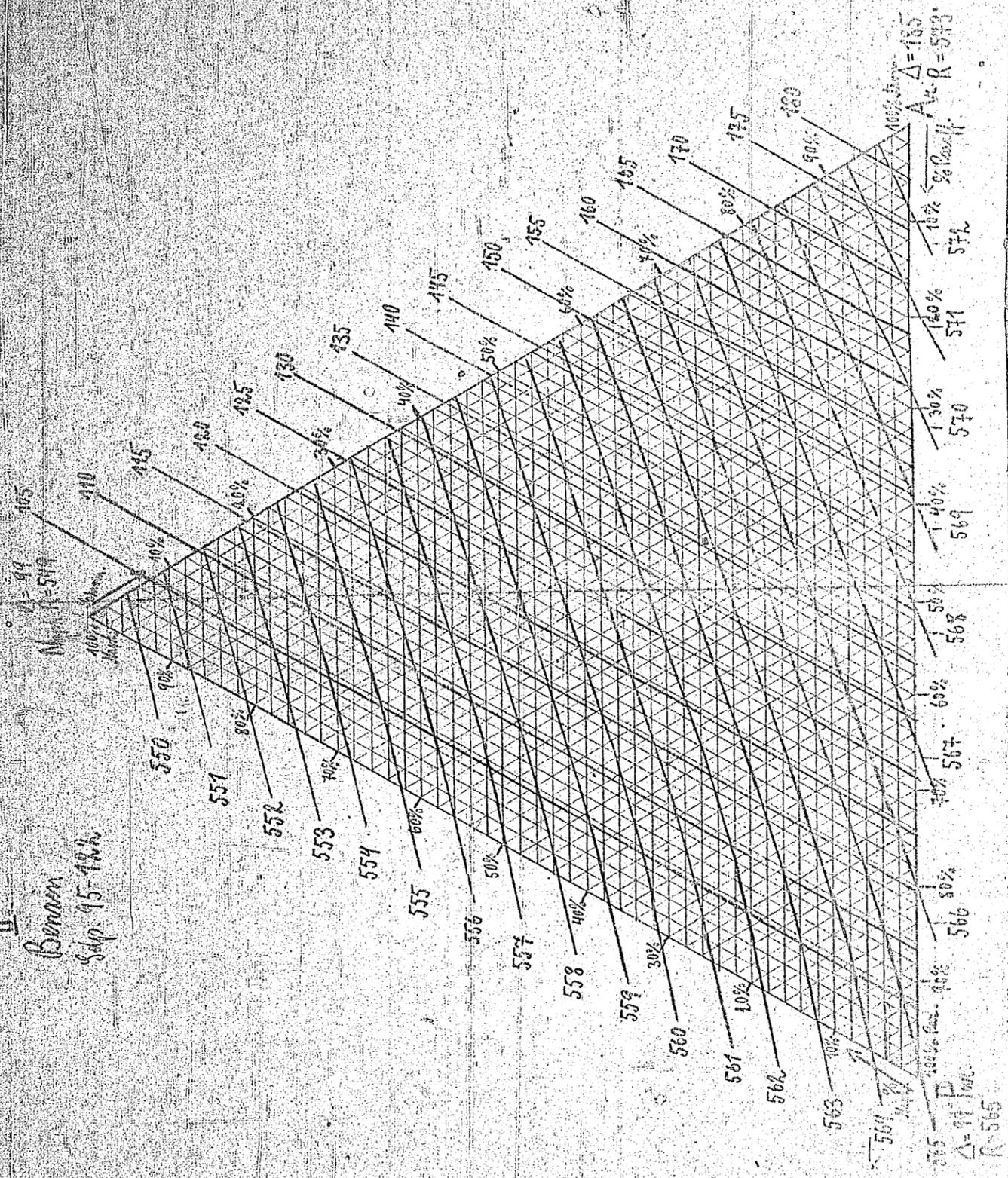
| Reihe | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|------------|--------|-----------------|----------|-----------------|----------|--------|-----------------|---------------------------|
| Substanz | Gew.-% | $n_D(20^\circ)$ | d_{20} | $\frac{n-1}{d}$ | Δ | Gew.-% | Vol.-% vorh. | Vol.-% berd. Seidh. |
| -Heptan | 48,4 | 1,4050 | 0,7270 | 0,5571 | 96,8 | 51 | 45 | 44 |
| cyclohexan | 51,6 | | | | | 49 | 55 | 56 |
| anzol | 11,9 | | | | | 10 | 10 | |
| -Heptan | 41,1 | 1,4142 | 0,7423 | 0,5590 | 107,1 | 45 | 45,5 | 31 |
| cyclohexan | 47,0 | | | | | 45 | 44,5 | 59 |
| anzol | 30,2 | | | | | 30 | 26,5 | |
| -Heptan | 32,5 | 1,4282 | 0,7650 | 0,5597 | 123,7 | 33 | 36,5 | 13 |
| cyclohexan | 37,3 | | | | | 37 | 37 | 60 |
| anzol | 53,7 | | | | | 53 | 49 | |
| -Heptan | 21,3 | 1,4493 | 0,7978 | 0,5632 | 145,5 | 25 | 26 | 5 |
| cyclohexan | 24,5 | | | | | 21 | 25 | 48 |
| anzol | 54,1 | 1,4611 | 0,8244 | 0,5593 | 145,5 | 54 | 51 | |
| cyclohexan | 45,9 | | | | | 45 | 49 | 69 |
| anzol | 52,2 | 1,4365 | 0,7696 | 0,5672 | 143,4 | 52 | 46 | |
| -Heptan | 47,8 | | | | | 50 | 54 | 23 |
| anzol | 78,7 | | | | | 78 | 75 | |
| -Heptan | 9,9 | 1,4751 | 0,8391 | 0,5662 | 169,5 | 10 | 12,5 | -16 |
| cyclohexan | 11,5 | | | | | 12 | 12,5 | 41 |



$\Delta = 165$
 $R = 579$

37

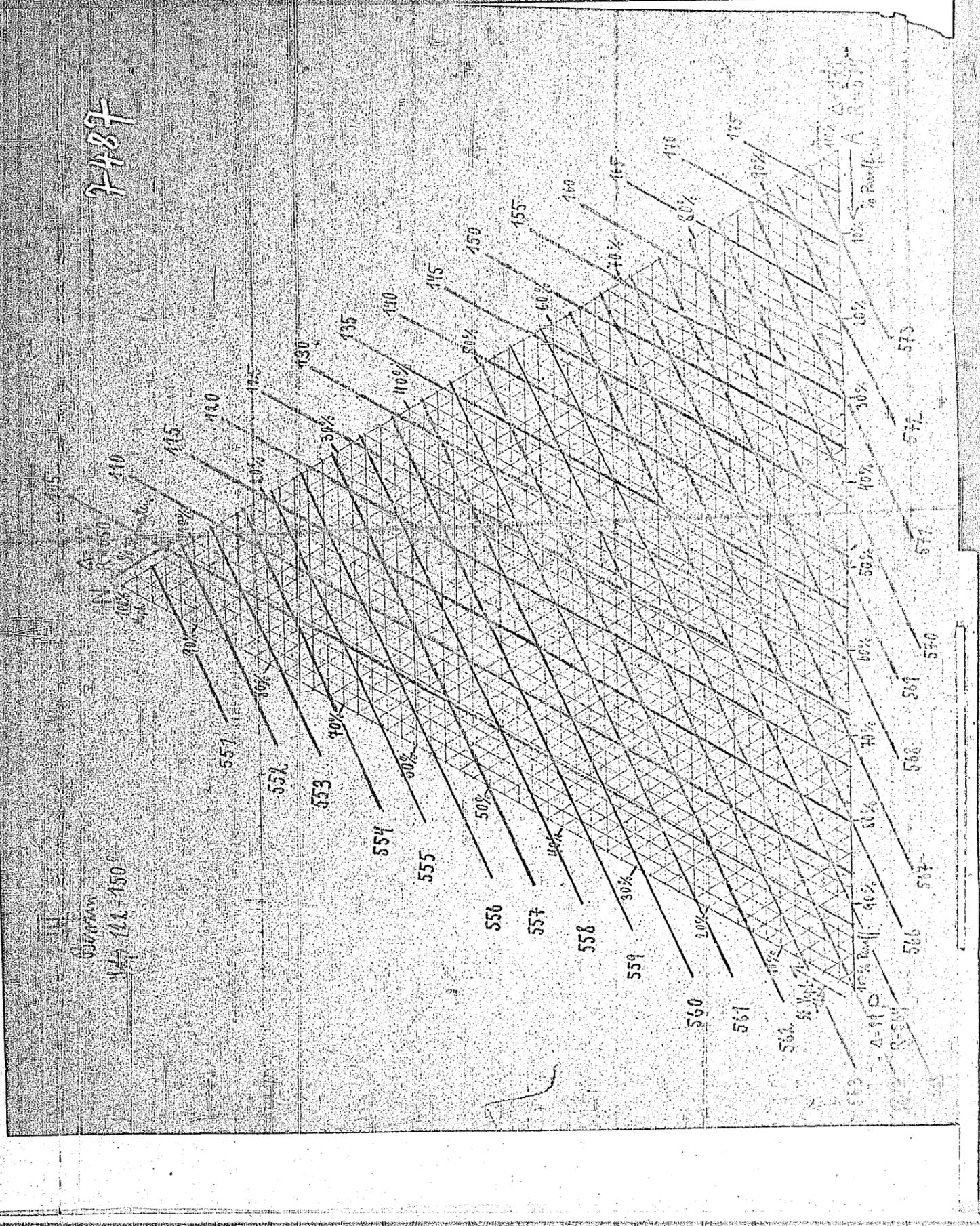
II
Benoen
Sep. 15-1922



$\Delta = 105$
 $R = 573$

7487

III
Canton
Map 12.1-150'



165
170
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
S
T
U
V
W
X
Y
Z

Hochdruckversuche

7439

AMMONIACKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1793
28.10.43

Hochdruck, Ga.
z. Verbleib

Dr. Blümel

Alkylierung von Isobutan mit Isobutan-
bezw. N-Butan-Dehydriergemischen in einer Versuchsanlage.

539-10 A-5/10

MAMTSAE

Inhaltsverzeichnis

Übersicht

Beschreibung der Versuchsanlage

Alkylierung von Isobutan mit einem
Isobutan-Dehydriergemisch

Alkylierung von Isobutan mit einem
N-Butan-Dehydriergemisch

Gewinnung von olefinfreien N-Butan
aus Roh-N-Butan

Zusammenfassung.

7491

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

28.10.43
Dr.B1/S.

gez. G. Wietzel

Alkylierung von Isobutan mit Isobutan-
bezw. N-Butan-Dehydriergemischen in einer Versuchsanlage.

Übersicht

Die Versuche zur Alkylierung von Isobutan mit den Butenen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator lieferten sowohl bei den Laborversuchen als auch in einer halbtechnischen Versuchsanlage in Op. 195 sehr gute Ergebnisse.

Die in Oppau (Dr. Conrad-Dr. Häuber) in halbtechnischem Maßstab durchgeführten Versuche zur Dehydrierung von Isobutan und n-Butan lieferten größere Mengen an Gasgemischen, welche in Op. 195 teilweise der Polymerisation (Dr. Schütze), teilweise der Alkylierung zugeführt wurden.

In der vollkommen kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage wurde die für die Alkylierung günstigste Temperatur von $0,2^{\circ}$ durch Verdampfen eines Isobutanüberschusses in der Reaktionszone erreicht. Mit 20 Liter Schwefelsäure-Katalysator konnte eine Dauerleistung bis 0,35 tato Rohalkylat erzielt werden.

Beschreibung der Versuchsanlage in Op. 195.
(siehe Schema und Lichtbild)

Die Anlage ist für eine vollkommen kontinuierliche Arbeitsweise geeignet. Das von der Dehydrieranlage kommende Gemisch aus Paraffin und Olefin ist ebenso wie das Isobutan aus dem Tanklager in flüssigem Zustande. Da die Mengermessung mit Hilfe von Meßscheiben, Meßscheibe Nr. 2 für Dehydriergas, Meßscheibe Nr. 3 für Isobutan, erfolgte, so wurde vor jede Meßstelle ein Druckkühler gesetzt, damit auch bei höheren Außentemperaturen die Ausgangsstoffe flüssig sein können. Nach den Meßscheiben wurden die beiden Ströme vereint und gut gemischt (Plattenmischer). Die folgenden, auswechselbaren Chlorcalciumtürme sollen vorhandenes Wasser aus dem Gemisch entfernen. Hierauf tritt das Kohlenwasserstoffgemisch von unten nach oben in das Reaktionsgefäß (250x1600 mm) ein, wobei es mit der Kontakt-Schwefelsäure in Berührung kommt. Ein Hörschrührer mit ca. 650 Umdrehungen pro Minute sorgt für eine gute Emulsionsbildung. Die Meßstellen für die Temperaturen sind in einem Abstand von 250, 650 und 1250 mm von unten nach oben angebracht.

Der Druck im Reaktionsgefäß wird durch die Einstellung des Entspannungsventiles so niedrig gehalten, daß ein Teil des flüssigen Isobutans schon in der Reaktionszone verdampft, so daß die gewünschte Temperatur mit dem Druck eingestellt werden kann (z.B. 0° bei einem Druck von ca. 0,4 atü). Mit Hilfe einer Pumpe kann jederzeit frische konzentrierte Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß gebracht werden, nachdem die verbrauchte Säure vorher entfernt wurde. Die zur Entfernung der Reaktionswärme notwendige Menge Isobutan ist nach der Entspannung gasförmig, wird mit Hilfe eines Kompressors wieder verflüssigt und kann nach dem Druckbehälter 2 oder 3 geleitet werden. Im Nebenschluß zu dieser Leitung ist ein ca. 20 cbm fassender Gasometer als Puffer eingesetzt, da mit dem Kompressor wegen seiner zu großen Leistung nur periodisch gefahren werden konnte.

Aus dem Reaktionsgefäß tritt nun ein Gemisch von Rohalkylat und nicht umgesetzten Bestandteilen (n-Butan und überschüssiges Isobutan) mit etwas mitgerissener Schwefelsäure in den ersten Abscheider (200x3300). Von hier aus in den zweiten Abscheider (250x1600 mm), an dem ein Hahnsometer angebracht ist, das die Höhe der Flüssigkeit im Abscheider anzeigt. Im zweiten Abscheider ist unter normalen Verhältnissen keine Schwefelsäure abzulassen. Damit aber auch keine Spuren freier Schwefelsäure in die Druck-

Beschreibung der Versuchsanlage in Op. 195.
(siehe Schema und Lichtbild)

Die Anlage ist für eine vollkommen kontinuierliche Arbeitsweise geeignet. Das von der Dehydrieranlage kommende Gemisch aus Paraffin und Olefin ist ebenso wie Isobutan aus dem Tanklager in flüssigem Zustande. Da die Menge des Gemisches durch Hilfe von Meßscheiben, Meßscheiteln für Dehydriergas und Meßstellen für Isobutan, erfolgte, die Meßstelle einstellbar ist, damit auch bei höherer Isobutanmenge die Ausgangsleistung in beiden Richtungen einstellbar sein können. Nach den Meßstellen befinden sich beiden Strömungsrichtungen ein Gemisch (Plattenmisch) auswechselbares Kolonnenventile sollen vorhandenes Isobutan-Gemisch entfernen. Hierauf tritt das Kohlenwasserstoffgemisch nach oben in das Reaktionsgefäß (250x1600 mm) ein, wobei es mit der Kontakt-Schwefelsäure in Berührung kommt. Ein Höhrührer mit ca. 650 Umdrehungen pro Minute sorgt für eine gute Emulsionsbildung. Die Meßstellen für die Temperaturen sind in einem Abstand von 250, 650 und 1250 mm von unten nach oben angebracht.

Der Druck im Reaktionsgefäß wird durch die Einstellung des Entspannungsventiles so niedrig gehalten, daß ein Teil des flüssigen Isobutans schon in der Reaktionszone verdampft, so daß die gewünschte Temperatur mit dem Druck eingestellt werden kann (z.B. 0° bei einem Druck von ca. 0,4 atü). Mit Hilfe einer Pumpe kann jederzeit frische konzentrierte Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß gebracht werden, nachdem die verbrauchte Säure vorher entfernt wurde. Die zur Entfernung der Reaktionswärme notwendige Menge Isobutan ist nach der Entspannung gasförmig, wird mit Hilfe eines Kolonnenventiles verflüssigt und kann nach dem Ventiler 2 oder 3 über einen Nebenschluß zu dieser Kolonne über ein Ventiler 20 obm als Puffer eingesetzt werden, um den Druckschwankungen wegen die Reaktionswärme nur periodisch abzuführen zu können. Aus dem Reaktionsgefäß tritt nun ein Gemisch aus Isobutan und nicht ungesättigten Kohlenwasserstoffen (n-Butan und überschüssiges Isobutan) mit etwas mitgerissener Schwefelsäure in den ersten Abscheider (200x3300). Von hier aus in den zweiten Abscheider (250x1600 mm), an dem ein Manometer angebracht ist, das die Höhe der Flüssigkeit im Abscheider anzeigt. Im zweiten Abscheider ist unter normalen Verhältnissen keine Schwefelsäure abzulassen. Damit aber auch keine Spuren freier Schwefelsäure in die Druck-

7493

- 3 -

kolonnen gelangen können, wird dieses Kohlenwasserstoffgemisch mittels einer Kreiselpumpe auf Druck gebracht und mit ca. 10%iger Natronlauge gewaschen. Durch den großen Wichteunterschied ist eine Trennung der beiden Flüssigkeiten in einem Turm (200x3300 mm) möglich und so wird am oberen Turmende das neutralisierte Kohlenwasserstoffgemisch abgeleitet, während die sich am Boden sammelnde Laugelösung abgezogen und wieder mit Benzin gemischt über einen Mischer umgepumpt wird. Das neutralisierte Kohlenwasserstoffgemisch gelangt nun in eine Stabilkolonne mit Dephlegmator (150x12000 mm), in der unter Druck die Trennung des Rohalkylates und der Butane vor sich geht. Das aus dem Sumpf austretende Rohalkylat wird entspannt und in einem Meßgefäß aufgefangen. Das über Kopf gehende Gemisch aus Iso- und Normal-Butan tritt in eine zweite Druckkolonne (200x14000 mm) ein, um seinerseits getrennt zu werden. Diese Kolonne besitzt keinen Dephlegmator, sondern ist im Kopf mit einer Einspritzvorrichtung für Isobutan ausgestattet. Durch die Einspritzung einer ca. 5-6fachen Menge an Isobutan ist es möglich fast reines Isobutan zu bekommen. Das Isobutan, welches am Kopf der Kolonne austritt, wird in einem Druckkühler verflüssigt und gelangt über einen kleinen Zwischenbehälter zu einer Pumpe, von der aus ein Teil über die Meßscheibe Nr. 1 zur Einspritzstelle, der andere Teil in den Druckbehälter 2 oder 3 gebracht werden kann. Das N-Butan, welches den Sumpf der Kolonne bildet, wird über das Bodenventil in den Druckbehälter 1 geleitet. Von Druckbehälter 1 kann das N-Butan mit Hilfe einer Pumpe zur Dehydrier- oder zur Isomerisierungsanlage gepreßt werden. Von Druckbehälter 2 und 3 kommt das Isobutan mittels einer Pumpe zur Alkylierungsanlage.

Alkylierung von Isobutan mit einem Isobutan-Dehydriergemisch.

Schon bei den Laborversuchen zeigte es sich, daß bei der Alkylierung mit Isobutan in flüssiger Phase gegenüber der Alkylierung mit n-Buten etwas schlechtere Ergebnisse erhalten wurden. Dieser Umstand ist auf die starke Polymerisationsneigung des Isobutens zurückzuführen. Die Polymerisation des Isobutens kann aber durch einen entsprechend großen Überschuß an Isobutan weitgehend zurückgedrängt werden. Die Versuche in größerem Maßstabe wurden in der beschriebenen Anlage durchgeführt. Ein von der Dehydrierung von Isobutan (Dr. Conrad) anfallendes Gemisch wurde als Basis für Isobutan verwendet.

7494

7494

Das angewandte Isobutan hatte folgende Zusammensetzung:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

| | | | |
|----------------|--------|----------|-------|
| C_3H_8 | 2,6 % | C_3H_6 | 0,2 % |
| i- C_4H_{10} | 87,1 % | C_4H_8 | 0,7 % |
| n- C_4H_{10} | 9,2 % | | |
| C_5H_{12} | 0,2 % | | |

Das Isobutan-Dehydriergas (Dr. Conrad) hatte folgende Bestandteile:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

| | | | |
|----------|--------|----------------|--------|
| C_3H_6 | 0,4 % | C_3H_8 | 1,8 % |
| C_4H_8 | 31,8 % | i- C_4H_{10} | 59,5 % |
| | | n- C_4H_{10} | 6,3 % |
| | | C_5H_{12} | 0,1 % |

Zur Aufrechterhaltung eines großen Isobutanüberschusses wurden stündlich 111 kg Isobutan und 19 kg Dehydriergemisch durch das Reaktionsgefäß, in dem sich 25 Liter 96%iger Schwefelsäure als Katalysator befanden, geschickt. Um die für die Reaktion vorteilhafte Temperatur von 0° halten zu können, mußte der Druck im Reaktionsgefäß durch die Gasentspannung auf 0,5 atü vermindert werden. Das nun verbleibende Gemisch von Isobutan und Rohalkylat wurde durch die Pumpe auf 4 atü gebracht und nach der Wäsche im Laugeturm in der Stabilkolonne in Rohalkylat und Isobutan zerlegt. Die Kolonne arbeitete bei 4 atü und hatte im Sumpf 140-145°C, während die Kopftemperatur bei 34°C lag.

Folgendes Ergebnis wurde bei einer 24stündigen Fahrzeit erhalten:

| | | |
|--------------------------|---------------------|---------|
| Durch die Anlage gingen: | Isobutan | 2580 kg |
| | Propylen + Isobuten | 172 kg |
| | n-Butan | 290 kg |
| | Propan | 78 kg |
| | | <hr/> |
| | | 3120 kg |

Das Isobutan ist also bei Eintritt in das Reaktionsgefäß in einem 15fachen Überschuß gegenüber den Olefinen vorhanden. Durch die Entspannung werden 1160 kg Isobutan - der Olefingehalt dieses Abgases ist nur 0,005% - vergast und nach der Verflüssigung dem Ausgangsisobutan zugeführt, so daß in dem flüssigen Gemisch der Isobutanüberschuß von 17,5 auf 10,2 herabgesunken ist. Zur Bindung der bei der Bildung von Alkylat frei werdenden Reaktionswärme war die 3,3fache Gewichtsmenge Isobutan notwendig, oder es müssen 6,6 Mole

Isobutan für 1 Mol Alkylat verdampft werden, um die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 0° zu halten.

Der Durchsatz an Olefin war 0,49 (Vol. Olefin/Vol. Schwefelsäure/h.)

Nach der Stabilisierung konnten 302 kg Rohalkylat erhalten werden, d.h. 175 % Ausbeute auf eingesetztes Olefin bezogen. Dieses Rohalkylat hatte ein spez. Gewicht von 0,713, der Siedebeginn war 60°C und das Siedende lag bei 265°.

Es gingen über:

| | |
|--------------|---------------|
| 10 % bis 85° | 60 % bis 155° |
| 20 % " 100° | 70 % " 183° |
| 30 % " 113° | 80 % " 205° |
| 40 % " 125° | 90 % " 250° |
| 50 % " 136° | |

Das Molekulargewicht war im Mittel 116.

Der bis 185°C siedende Anteil - Benzinfraktion - hatte ein Molekulargewicht von 114. Der Schwefelgehalt war < 0,01, der Olefinanteil zwischen 3-6,5 %, die Motorootanzahl lag bei 91-92 Punkten. Der Dampfdruck nach Reid war 0,15-0,16 atü. Das Siedeverhalten des Rohalkylates nach der ASTM-Methode und die Siedekurve des Benzins nach einer 10-Bödenkolonne ist auf Blatt 1 zu sehen.

Im Technischen Prüfstand wurden die Octanzahlen, die Bleiempfindlichkeiten und die Überladekurven einiger Fraktionen bestimmt.

| Fraktion bis °C | Schwefel in % | Mol. Gew. | % Olefin | Motorootanzahl | | Bleiempfind- lichkeit |
|--------------------|------------------|-----------|----------|----------------|---------------------|--------------------------|
| | | | | unverbleit | + 0,12 Vol % BTA | |
| 120 | | 101 | 1 | 91,5 | 110,9 | 16,5 |
| 135 | | 101 | 2,1 | 91,5 | 110,7 | 16,5 |
| 150 | < 0,01 | 104 | 1,7 | 91,2 | 110,4 | 16,3 |
| 165 | | 108 | 1 | 91,0 | 109,7 | 15,9 |
| 185 | | 114 | 0,6 | 90,7 | 108,9 | 15,2 |

Die Überladekurven sind aus dem Blatt 3 zu ersehen.

Das bei der Stabilisierung anfallende Isobutan war ebenfalls praktisch olefinfrei (0,007 %).

Als Katalysator kamen 25 Liter 96%iger Schwefelsäure zur Anwendung. Die Säurekonzentration darf, was schon bei den Laborversuchen gezeigt werden

konnte, nicht unter 90 % sinken, da sonst ein immer größer werdender Anteil an Isobuten nicht an Isobutan gebunden wird und die Polymerisation daher immer stärker auftreten kann.

Alkylierung von Isobutan mit einem N-Butan-Dehydriergemisch.

Die bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Butan ohne N-Butan-Zusatz erhaltenen Ergebnisse waren sowohl bei den Versuchen im Labor als auch in der halbtechnischen Anlage günstig. Das in größerer Menge anfallende Gas von der Dehydrierung von N-Butan sollte mit Isobutan alkyliert werden, wobei gleichzeitig ein N-Butan hergestellt werden sollte, welches die für die Isomerisierung notwendige Olefinfreiheit besitzt. Die Fahrweise der Anlage war wie bei der Isobutan-Isobuten-Alkylierung, nur mußte an die Stabilkolonne eine zweite Druckkolonne zur Trennung des Isobutan-N-Butan-Gemisches angeschlossen werden.

Das Dehydriergemisch hatte folgende Zusammensetzung:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

| | | | | |
|---------|----------|----------|--------|----------|
| Äthan | 0,2 % | Äthylen | 0,1 % | |
| Propan | 1,3 % | Propylen | 0,7 % | |
| N-Butan | 55,0 % | N-Buten | 25,1 % | } 28,6 % |
| J-Butan | 12,5 % | J-Buten | 3,5 % | |
| Pentane | 0,2 % | Amylene | 0,2 % | |
| | Butadien | 1,2 % | | |

Nach Betriebsanalysen von Dr. Conrad ist aber der Butadiengehalt etwa 1,5-2,0 %.

In 12000 kg Isobutan aus Leuna waren folgende Bestandteile:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

| | | | |
|-----------|-----------------------|----------|--------|
| Propan | 0,8 % | Propylen | Spuren |
| J-Butan | 87,1 % | Butene | 2,0 % |
| N-Butan | 8,3 % | | |
| Rückstand | 1,8 % (Mol.Gew. 74,2) | | |

Die für die Reaktion günstigste Temperatur von 0°C konnte durch die Minderung des Druckes im Reaktionsgefäß auf 0,4 atü und die dadurch bedingte Vergasung eines Teiles des flüssigen Gemisches in der Reaktionszone auf 0°+1° gehalten werden.

Der Olefindurchsatz wurde bei verschiedenen Versuchen von 0,43 bis auf 0,25 (Vol Olefin/Vol Schwefelsäure/h) herabgesetzt. Die Verminderung des Olefindurchsatzes hatte auch bei Erhöhung des Isobutanüberschusses keinen Einfluß auf die Klopfestigkeit des Benzins, doch war ein Ansteigen des Benzinsanteiles im Rohalkylat unter gleichzeitiger Verkleinerung des ungesättigten Anteiles zu bemerken.

In einem Dauerversuch von 304 Stunden gingen folgende Mengen durch die Anlage, wobei 600 Liter = 1100 kg 96%ige Schwefelsäure als Katalysator verbraucht wurden:

| | kg | % | | kg | % |
|----------|-------|-------|----------|------|------|
| Äthan | 9 | - | Äthylen | 4 | - |
| Propan | 279 | 0,89 | Propylen | 1568 | 4,97 |
| Isobutan | 24343 | 77,5 | Butene | | |
| N-Butan | 4745 | 15,1 | Amylene | 54 | 0,17 |
| Pentane | 499 | 1,59 | Butadien | | |
| | 29875 | 95,08 | | 1626 | 5,14 |

Im Gesamten also: 31501 kg oder 103,5 kg/h = ca. 173 Liter Flüssigkeit/h. (spez. Gew. 0,6).

Der Olefindurchsatz war 5,15 kg/h d.h. bei einem spez. Gewicht von 0,6 = 8,6 Liter/h. Auf die 20 Liter Schwefelsäure-Katalysator bezogen 0,43. Das Isobutan-Olefinverhältnis war kurz vor Eintritt in das Reaktionsgefäß 15,5:1.

Bei der zur Erhaltung der Temperatur von 0°C im Reaktionsgefäß notwendigen Entspannung fielen 9800 kg = 4050 cbm Gas an, welche wieder verflüssigt wurden. Dieses Entspannungsgas hatte folgende Zusammensetzung:

| | | |
|-----------|----------------|--------------------------|
| Propan: | 10 % = 980 kg | Der Olefingehalt dieses |
| Isobutan: | 78 % = 7650 kg | Gases betrug 0,02-0,03 % |
| N-Butan: | 12 % = 1170 kg | |

Berechnet man nun die für die Entfernung der Reaktionswärme notwendige Menge an Isobutan und Propan, so zeigt sich, daß für 1 kg Rohalkylat 2,96 kg Isobutan und 0,33 kg Propan verdampft wurden. Oder in Molen ausgedrückt, daß für 1 Mol Rohalkylat 5,15 Mole Isobutan und 1 Mol Propan allein zur Kühlung aufgebracht werden müssen. Werden diese Zahlen in den Isobutanüberschuß einbezogen, so ist das Verhältnis Isobutan zu Olefin im Reaktionsgefäß 10,6:1. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß auf 10 Teile Isobutan 2 Teile N-Butan kommen, wodurch

7498

- 8 -

eine geringe Verschlechterung der Eigenschaften des Alkylates eintritt.

Nach der Druckwäsche mit Lauge gelangte das Gemisch aus Rohalkylat, Isobutan und N-Butan (stündlich 71,4 kg = 116 Liter bei einem spez. Gewicht von 0,615) in die Stabikolonne, welche unter einem Druck von 3,0-3,3 atü stand. Die Sumpftemperatur war bei 135-145°C, während die Kopf-temperatur durch den Dephlegmator auf 30-32°C gehalten werden konnte. Aus dem Sumpf wurden 2990 kg stabilisiertes Rohalkylat abgezogen. Die auf eingesetztes Olefin berechnete Ausbeute war 191 %. Die Stundenleistung der Anlage war daher 9,85 kg oder 13,9 Liter Rohalkylat. Das schwach gelbe Rohalkylat hatte folgende Kennzeichen:
Spez. Gewicht 0,710, Molekulargewicht 115, Schwefel < 0,01 %, 1,25 % olefinische Bestandteile und eine Motoroctanzahl von 90,5. Der Siedebeginn war 68°C, das Siedeende 260°.

| | | |
|----------------|--------------|---------------|
| Es gingen über | 10 % bis 90° | 60 % bis 120° |
| | 20 % " 100° | 70 % " 128° |
| | 30 % " 111° | 80 % " 150° |
| | 40 % " 114° | 90 % " 220° |
| | 50 % " 115° | |

Die Untersuchung des Alkylatbenzins - bis 185° übergehend - zeigte folgende Ergebnisse:

Spez. Gewicht 0,703-0,705, Molekulargewicht im Mittel 110, Schwefelgehalt < 0,01 (0,0043 %), Hydrierzahl \emptyset , Rückstand nach B.V.M. < 3,0 mg. Die Motoroctanzahl war zwischen 92,5-93,5, der Dampfdruck nach Reid 0,13-0,15 atü.

Die Siedekurve des Rohalkylates nach der ASTM-Methode und das Siedeverhalten des Benzins nach einer 10-Bödenkolonne ist auf Blatt 2 zu sehen.

7499

- 9 -

Auf dem Techn. Prüfstand wurden Octanzahlen unverbleiter und verbleiter Fraktionen, sowie die Überladekurve (siehe Blatt Nr. 4) einiger Fraktionen bestimmt.

| Fraktion bis °C | Schwefel in % | Mol.Gew. | % Olefin | Rückstand n.B.V.M. | Motoroctanzahl | | Bleiempfind- lichkeit |
|--------------------|------------------|----------|----------|-----------------------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| | | | | | unver- bleit | +0,12 Vol % BTM | |
| 120 | | 105 | | | 94,1 | 111,0 | 15,0 |
| 135 | | 112 | | | 92,9 | 109,6 | 14,6 |
| 150 | <0,01 | 117 | <1 | <1 mg | 92,8 | 109,5 | 14,6 |
| 160 | | 110 | | | 92,2 | 109,4 | 14,95 |
| 185 | | 123 | | | 93 | 109,8 | 14,75 |

Das über 185° siedende Produkt hatte eine MOZ von 86. Durch eine Fraktionierung bei 5 mm Hg wurden 2 Produkte erhalten, welche folgende Eigenschaften hatten:

| | | | | | |
|---------|----------|-----------------------------|-------------|-----|----------------|
| 23-60° | ca. 70 % | MOZ 87 | Hydrierzahl | Ø | Flammpunkt 63° |
| 60-110° | ca. 30 % | Cetanzahl 26 (= ca. MOZ 70) | " | 7,8 | " 87°. |

Das nun aus der Stabilkolonne über Kopf gehende Gemisch aus Isobutan und N-Butan (stündlich 61,5 kg = 102 Liter flüssig bei einem spez. Gew. von 0,60) kam in eine weitere Druckkolonne, welche unter einem etwa 0,2 Atmosphären geringeren Druck als die Stabilkolonne stand. Die Sumpftemperatur war bei 39-41°, die Kopftemperatur bei 27-29°. Es konnte ein 84-86%iges N-Butan (Rest Isobutan) erhalten werden, welches aber noch 0,10-0,2 % Olefin enthielt. Das über Kopf gehende Isobutan war 95-97%ig (Rest Propan und etwas N-Butan) und enthielt nur Spuren (<0,01 %) Olefine.

Bei der Verwendung des Dehydriergases von Dr. Conrad machte sich der hohe Gehalt an Butadien sehr störend bemerkbar. Aus den Versuchen mit reinem N-Butan, die im Labor und in größerem Maßstabe durchgeführt wurden, konnte mit einem maximalen Verbrauch von 10 Gew.% konzentrierter Schwefelsäure je Rohalkylat gerechnet werden. Diese Zahl konnte jedoch durch den Butadiengehalt nicht erreicht werden. Es mußte, um die Säurekonzentration nicht unter 90 % sinken zu lassen, ein öfterer Wechsel der vorgelegten Katalysatormenge vorgenommen werden, so daß ein Säureverbrauch von 1100 kg = 37 Gew.% eintrat. In einigen Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei Absinken der Säurekonzentration unter

7500

7500

- 10 -

90 % in der Stabilkolonne ein schwarzer Schlamm und sowohl im Rohalkylat als auch im I-N-Butan-Gemisch ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd zu bemerken war. Der schwarze Schlamm war stark sauer und im Alkylat vollkommen gelöst, so daß eine einfache Destillation unmöglich wurde. Das Gemisch, welches aus dem Reaktionsgefäß austrat, wurde mittels einer Sihi-Pumpe von 0,4 auf 3,0-3,3 atü gebracht und unter diesem Druck in einem Mischer mit 10%iger Natronlauge neutralisiert, so daß jede Spur von freier Säure entfernt werden konnte. Durch diese Laugewäsche, die bei ca 20°C arbeitete, konnten aber die Ester, welche sich in einer über 90%iger Säure wieder spalten, jedoch in Säure mit geringerer Konzentration teilweise beständig sind und daher mit dem Kohlenwasserstoffgemisch weiterfließen, nicht neutralisiert werden. Dagegen trat in der Stabilkolonne bei ca 3 atü und 140° sofort eine thermische Spaltung dieser Ester ein, so daß Korrosionen z.B. an Pumpen eintraten.

Um nachzuprüfen, ob bei diesem starken Abklingen der Säurestärke der Butadien-gehalt ausschlaggebend sei, wurde der Zugang an Dehydriergemisch auf die Hälfte gedrosselt. Tatsächlich konnte mit den vorgelegten 20 Liter an Katalysator-Säure die doppelte Zeit gefahren werden. Der Verbrauch an Schwefelsäure bezogen auf erhaltenes Alkylat blieb also derselbe. Es muß daher auf sorgfältige Entfernung von Diolefinen geachtet werden, sonst überschreitet der Schwefelsäureverbrauch die erträglichen Grenzen. Durch die eintretende Verschlammung der Schwefelsäure wird auch die Reaktionsfähigkeit herabgesetzt, so daß schlechtere Ergebnisse zu erwarten waren.

Während der Laufzeit dieses Dauerversuches - 304 h - wurden keinerlei technische Mängel beobachtet, da besonders scharf auf die Konzentration der Schwefelsäure achtgegeben wurde. Damit z.B. die Gefahr durch Einbringen von Wasser gebannt sei, wurde jeweils nach 48 h der Chlorcalciumturm vor dem Reaktionsgefäß gewechselt und erneuert.

7501

- 11 -

Gewinnung von olefinfreiem N-Butan aus Roh-N-Butan.

Bei den Versuchen, das N-Butan in Isobutan zu verwandeln, war der mehr oder weniger hohe Olefingehalt des N-Butans aus den Hydriergasen sehr störend. Auf Vorschlag von Dr. Jannek wurden Versuche, den Olefingehalt dadurch zu entfernen, daß dieses N-Butan unter alkylierenden Bedingungen behandelt wird, wobei gleichzeitig durch den Isobutangehalt ein Alkylat anfallen soll, im Labormaßstabe durchgeführt. Diese Kleinversuche waren zufriedenstellend. Da wir nun für einen technischen Isomerisierungsversuch (20 Liter flüssig N-Butan/h) eine größere Menge olefinfreies N-Butan benötigten, so wurde ein Versuch unternommen, in der bestehenden Alkylierungsanlage diese Menge N-Butan herzustellen.

Bestandteile des Ausgangs-N-Butan (Gasanalytisches Labor Oppau)

| | | | |
|---------|--------|---------|-------|
| Propan | 0,4 % | Butene | 5,7 % |
| Butane | 92,1 % | Amylene | 0,3 % |
| Pentane | 1,5 % | | |

In dem Reaktionsgefäß waren 20 Liter konzentrierte Schwefelsäure als Katalysator. Der stündliche Durchsatz des Ausgangs-Butans war 100 kg ~~an~~ 170 Liter. Die Temperatur von +3° bis +4° konnte durch Senkung des Druckes im Reaktionsgefäß auf 0,3 atü gehalten werden. Dazu wurden stündlich 16,9 kg ~~an~~ 7 m³ Gas von folgender Zusammensetzung entspannt und wieder verflüssigt. (Durchschnittsanalyse):

| | | | |
|----------|------|---|---------|
| Propan | 5 % | = | 0,8 kg |
| Isobutan | 73 % | = | 12,4 kg |
| N-Butan | 22 % | = | 3,7 kg. |

Der Arbeitsvorgang war genau so wie der bei der Alkylierung von Isobutan mit einem Dehydriergemisch aus N-Butan.

Das so gewonnene Rohalkylat hat entsprechend dem geringen Isobutananteil im Ausgangsgemisch viele höher siedende Bestandteile und auch einen höheren Prozentsatz an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Spoz. Gewicht 0,732, Siedebeginn 65°, Siedeende 330°.

| | | | |
|---------------------|------|---------------------|------|
| 10 % gehen über bis | 85° | 60 % gehen über bis | 205° |
| 20 % " " " | 109° | 70 % " " " | 230° |
| 30 % " " " | 125° | 80 % " " " | 270° |
| 40 % " " " | 140° | 90 % " " " | 320° |
| 50 % " " " | 167° | | |

7502

- 12 -

Die Motoroctanzahl des bis 185° siedenden Benzins (56%) ist 84,5.

Das gewonnene N-Butan ca. 10 m^3 hat folgende Bestandteile (Gasanalytisches Labor Oppau):

| | | | |
|-----------|--------|--------|-------|
| Iso-Butan | 8,5 % | Butene | 0,4 % |
| N-Butan | 89,8 % | | |
| Pentane | 1,3 % | | |

Der Olefingehalt ist aber nach Methode Dr. Klein nur 0,12 %.

7503

Z u s a m m e n f a s s u n g

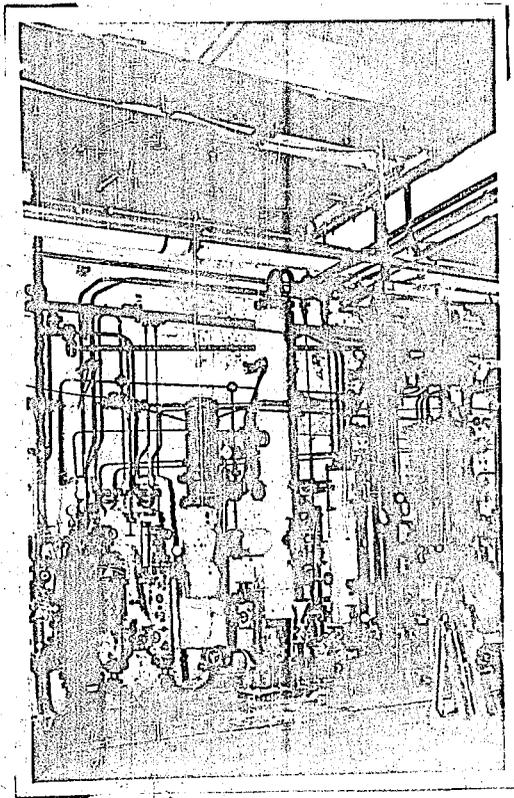
Die Herstellung von hochklopffestem Benzin durch katalytische Alkylierung von Isobutan mit Dehydrier gasen aus Isobutan oder N-Butan in einer kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage von 0,35 t Tagesleistung wird beschrieben. Die Reaktion wurde unter geringem Überdruck in flüssiger Phase bei 0°C und einem Olefindurchsatz von 0,43 v/v/h bei 20 Liter Katalysator-Schwefelsäure vorgenommen. Die Reaktionswärme wurde durch schon in der Reaktionszone verdampfendes Isobutan entfernt. Verschiedene Ausschnitte aus dem Alkylat ergaben Motorootwahlen von 91-93 und zeigen eine hohe Bleiempfindlichkeit von 15-16,5 an. Die Überladekurven wurden mit ET 110 als Vergleichs-Kraftstoff bestimmt.

Blumel

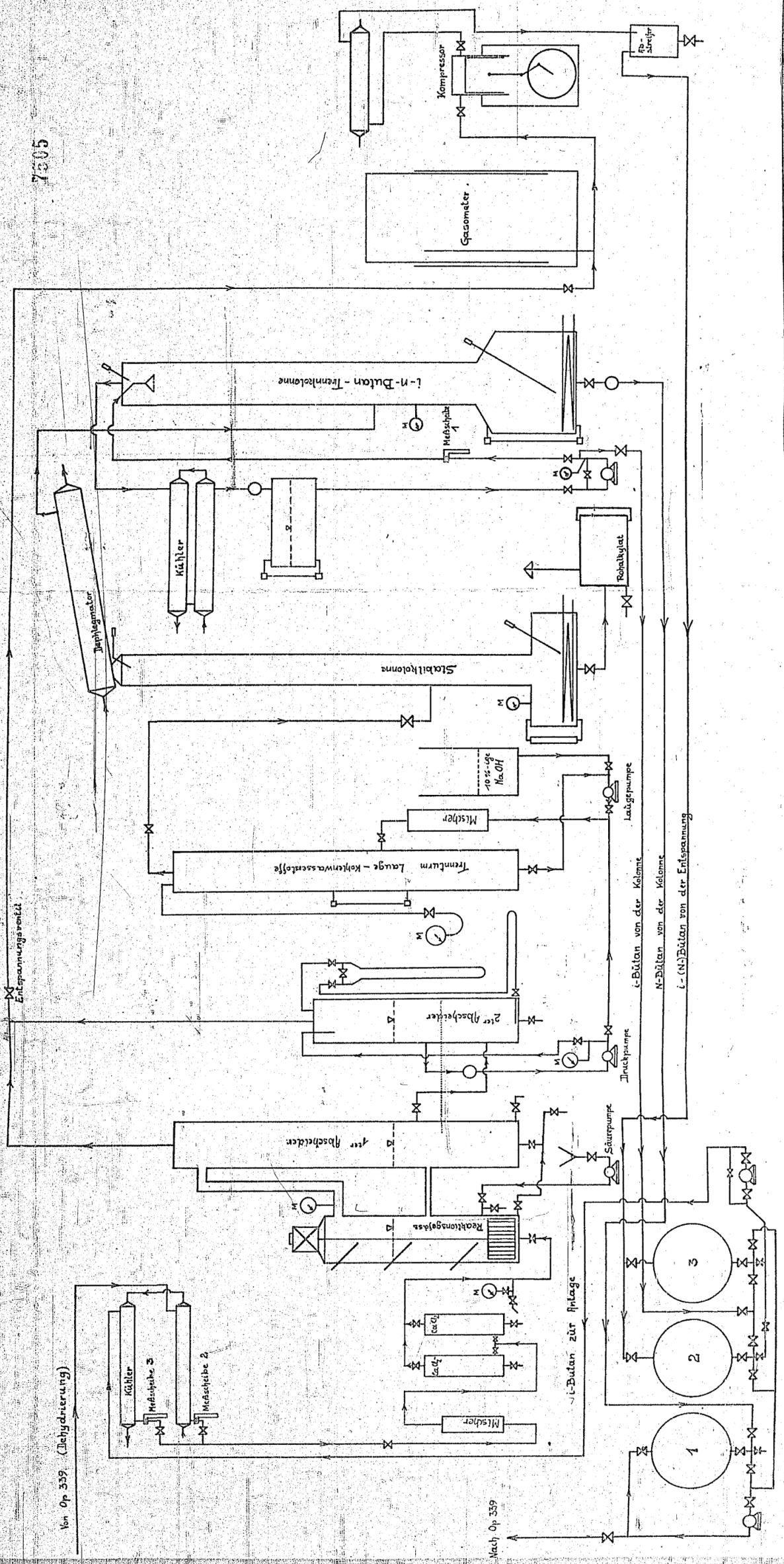
Die diesem Berichte zugrundeliegenden Arbeiten wurden in der Zeit vom November 1942 bis April 1943 durchgeführt.

7504

7504

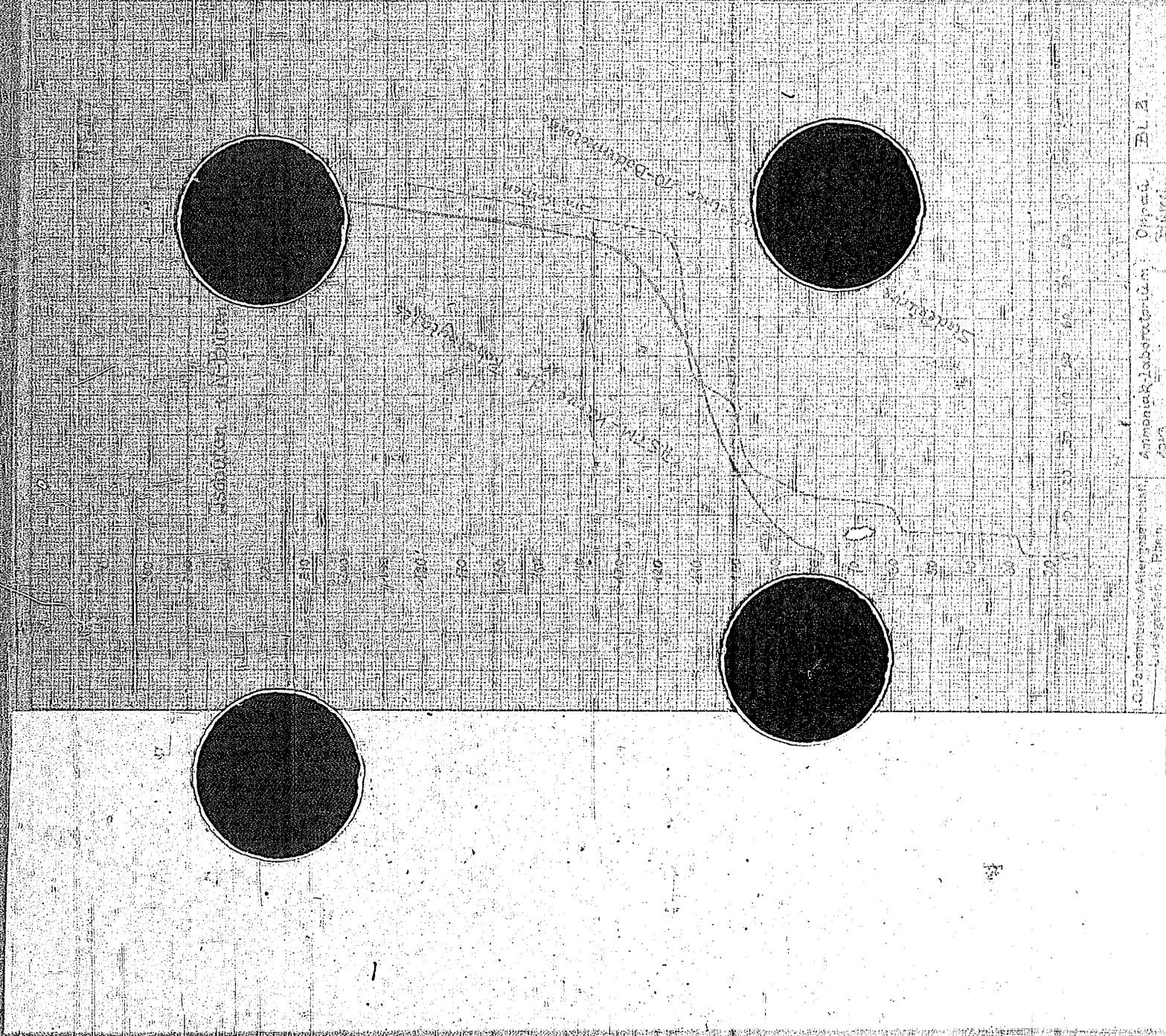


7305

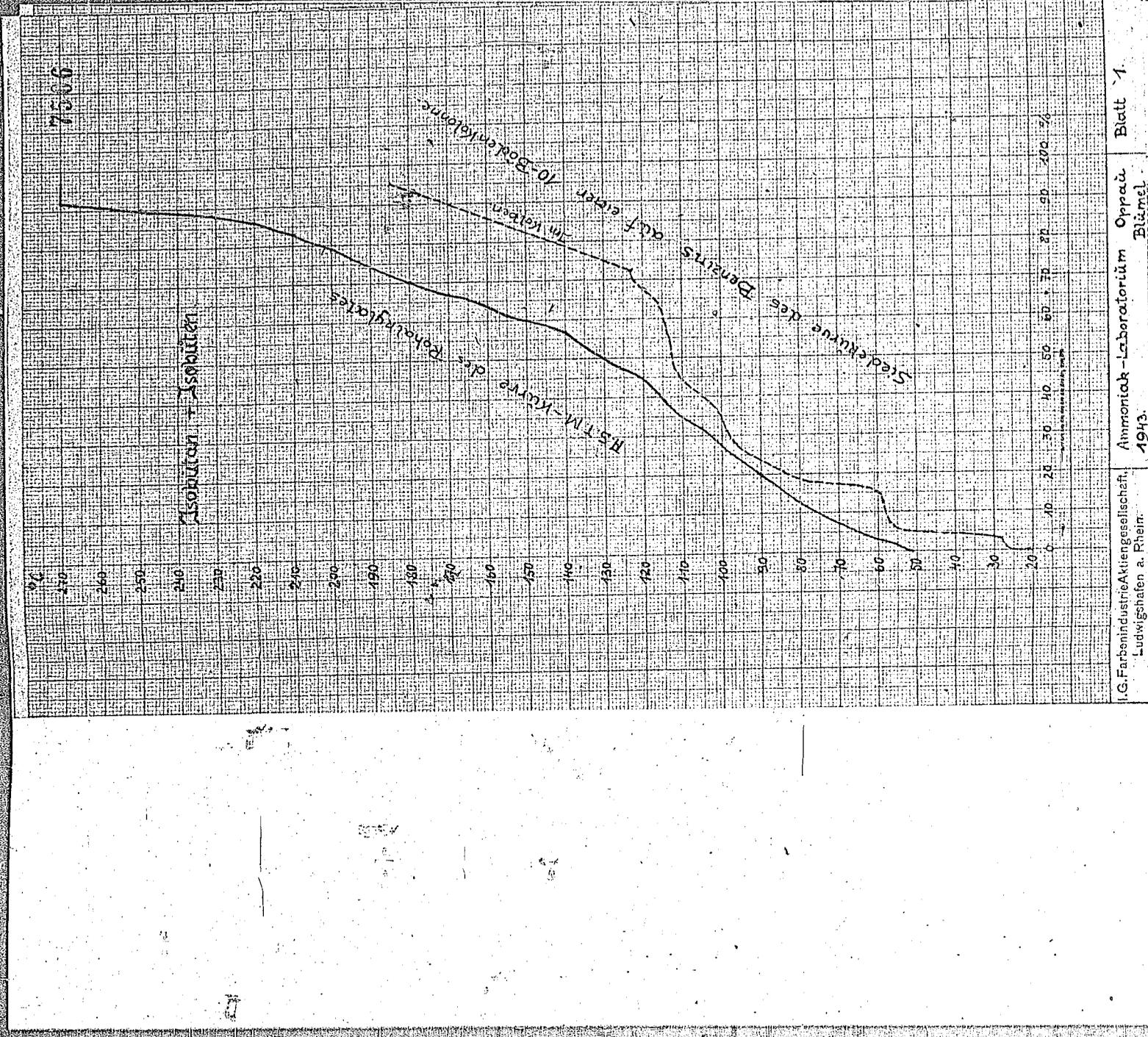


von Op 339 (Hydrogenierung)

nach Op 339



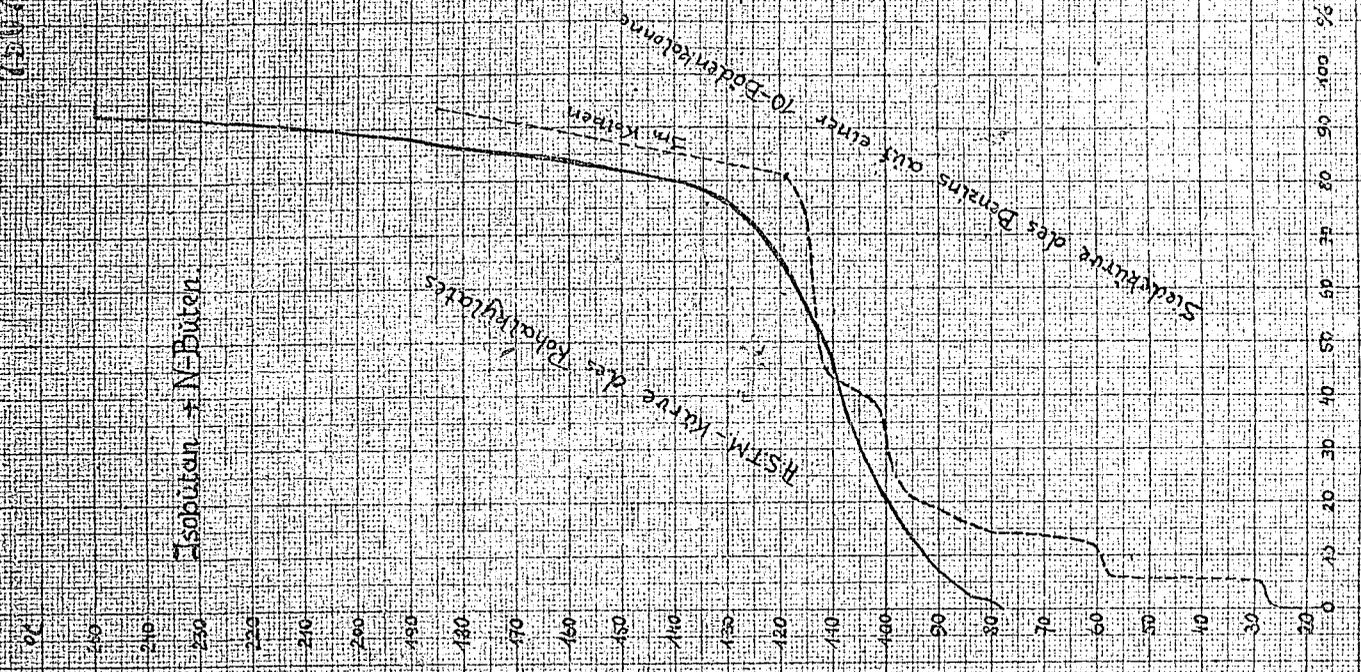
A. C. P. ...
 Amtliche Laboratorium: ...
 ...



WAMTSAE

7507

Isobutan + N-Buten



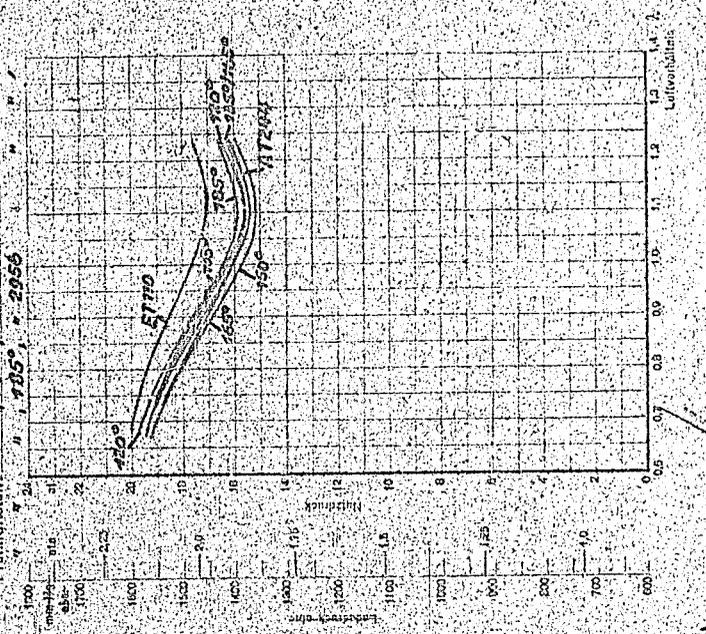
IndustrieAktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein. Ammoniaklaboratorium Orpau Bl. 2. 1913 Bümel.

7338 Blatt 2

Klopfgrenzkurven nach dem Überladeverfahren

Techn. Prüfstand: Optima

Motornummer: EMN152M Verdichtungsverh.: 5,5
 Ladefluftemperatur: 250
 Motorumfang: 2,763 Ventilschlag: 30 v. O.T.
 Ventilschlag: 30 v. O.T. Versuch Nr.: 1
 Vergleichskraftstoff: ET 110 ET 2452 Versuch Nr.: 1
 Prüfkraftstoff: AT 244 Versuch Nr.: 2
 " " 135 " 2453 Versuch Nr.: 3
 " " 150 " 2454 Versuch Nr.: 4
 " " 165 " 2455 Versuch Nr.: 5
 " " 180 " 2456 Versuch Nr.: 6

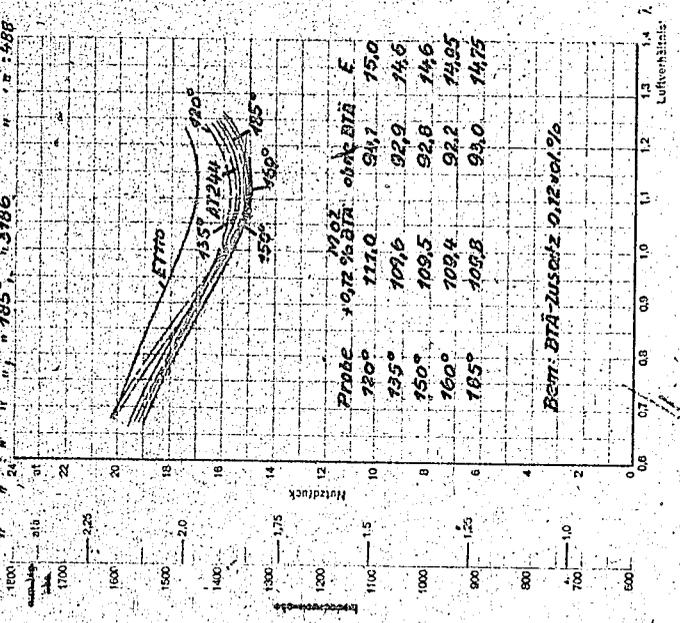


IG. Fernstudien-Abteilung der I. Pr. S. 2794
 Lubrikation am Reih 7
 Unternehmernr. B. 011 34
 418 300-0112

17509 Blatt 7

Klopfgrenzkurven nach dem Überladeverfahren

Techn. Prüfstand: Oppau
 Motormuster: **BMW 12 N** Verdichtungsverh.: 6,5
 Motornummer: Ladelufttemperatur: 130 °C
 Versuchsleg.: **547.44** Zündzeitpunkt: 30 v. O. T.
 Vergl.-Kraftstoff: **ET 110**, Br. 2032 Versuch Nr.: 493
 Prüfkraftstoff: **A 1244**, Br. 3050 Versuch Nr.: 485
 Prüfkraftstoff: **Q-1413**, Br. 320, Br. 3782 Versuch Nr.: 482
 Prüfkraftstoff: " " " 3183 Versuch Nr.: 484
 Prüfkraftstoff: " " " 3184 Versuch Nr.: 486
 Prüfkraftstoff: " " " 3185 Versuch Nr.: 487
 Prüfkraftstoff: " " " 3186 Versuch Nr.: 488



I.G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein
 Zur Kraftstoffprüfung Nr. 1
 Urheberrechtlich n. DIN 24
T.Pr.S. 2966

Form PB-3

END
OF
REEL
Roll

19R

Form PB-5

END
OF
REEL
Roll

19R

