

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

A. <u>Problemstellung.</u>	Seite 1
Zweck der Arbeit. Olefingehalte der Synthesebenzine.	
B. <u>Literaturübersicht .</u>	" 3
Kritische Prüfung der vorgeschlagenen Wege in der Literatur.	
C. <u>Darstellung der Versuchsbenzine.</u>	" 4
Fraktionierung der Synthesebenzine. Physikalische Daten der Benzine und Fraktionen. Anreicherung der Olefine. Beschreibung der Apparatur.	
D. <u>Graphische Darstellung von Dreistoffgemischen.</u>	" 6
Theoretisches über Dreiecksdiagramme, Konoden, Binodalkurve, homogene und inhomogene Gebiete.	
E. <u>Darstellung der Dreiecksdiagramme.</u>	" 8
Aufsuchen der Konoden. Konstruktion der Binodalkurve. Analyse ternärer Gemische. Löslichkeit von SO ₂ in Paraffinen.	
F. <u>Besprechung und Auswertung der Dreiecksdiagramme.</u>	" 10
Temperaturabhängigkeit. Einfluss der Molekülgröße der Benzine. Berechnung der Raffinate und Extrakte.	
G. <u>Azeotropie zwischen SO₂, Paraffin und Olefin.</u>	" 14
H. <u>Aufarbeitung der Extrakt und Raffinathenzine.</u>	" 14
Entfernung von SO ₂ -Resten. Farbverbesserung. S-Gehalte.	
J. <u>Angaben über die Weiterführung der Arbeiten.</u>	" 15
K. <u>Literaturzusammenstellung.</u>	" 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 ^{von C₄ an} 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.

Abnahme
mit n

höhere
Ausbeute

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

Tab. 1

Fraktion	Schwerbenzin	Leichtkogasin	Gesamt
C ₉	24%	-	12,0%
C ₁₀	28%	-	14,0%
C ₁₁	19%	13%	16,0%
C ₁₂	22%	9%	15,5%
C ₁₃	7%	23%	15,0%
C ₁₄	-	38%	19,0%
C ₁₅	-	16%	8,0%
C ₁₆	-	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 Bensine 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 SO_2 , NH_3 , 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 ^{eisernen} 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 SO_2 , 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 Benzinfraktionen 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 Naphthene von den Paraffinen in natürlich vorkommenden Erdölen. Das Auswaschen der Olefine spielt beim Edleanverfahren nur eine untergeordnete Rolle. (Literaturübersicht im Anhang.)

C. Darstellung der Versuchsbensine.

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 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	Molekulargewicht theoret.	Dichte 20° gefunden	Dichte	Siedepunkt	Dichte Siedepunkt	Olefin 1)
C ₆ Hexan Hexan	Leichtbensen	67° - 69°	760	38,0	84,8	86 84 7-2 302	0,6522	0,6594	68,8	0,682	65-67
C ₇ Heptan Heptan	Leichtbensen	90° - 100°	760	31,8	100,0	98 98 7-2 258	0,6872	0,6838	98,4	0,7034	97,6
C ₈ Octan Octan	Leichtbensen	120° - 130°	760	26,8	113,9	114 112 7-2 226	0,7054	0,7028	125,6	0,7200	125
C ₉ Nonan Nonan	Schwerbensen	145° - 155°	760	23,9	127,8	128 126 7-2 207	0,7240	0,7190	150,71	0,7308	146
C ₁₀ Decan Decan	Schwerbensen	59° - 70°	15	18,7	140,2	142 140 7-2 191	0,7448	0,7300	98-101 17 mm	0,744	61,5 15mm
C ₁₁ Undecan Undecan	Schwerbensen	72° - 87°	15	15,7	154,5	156 154 7-2 164	0,7450	0,7404	79 16 mm	0,7630	84 18 mm
C ₁₄ Tetradecon Tetradecon	Leichtkogasin	125° - 134°	15	8,3	199	198 196 7-2 129	0,7698	0,7636	129,5	0,773	124-11 15 mm

C₁₂ 7-2 157 168
C₁₃ 7-2 139 182

Tab. 3

1) Werte nach Egloff.

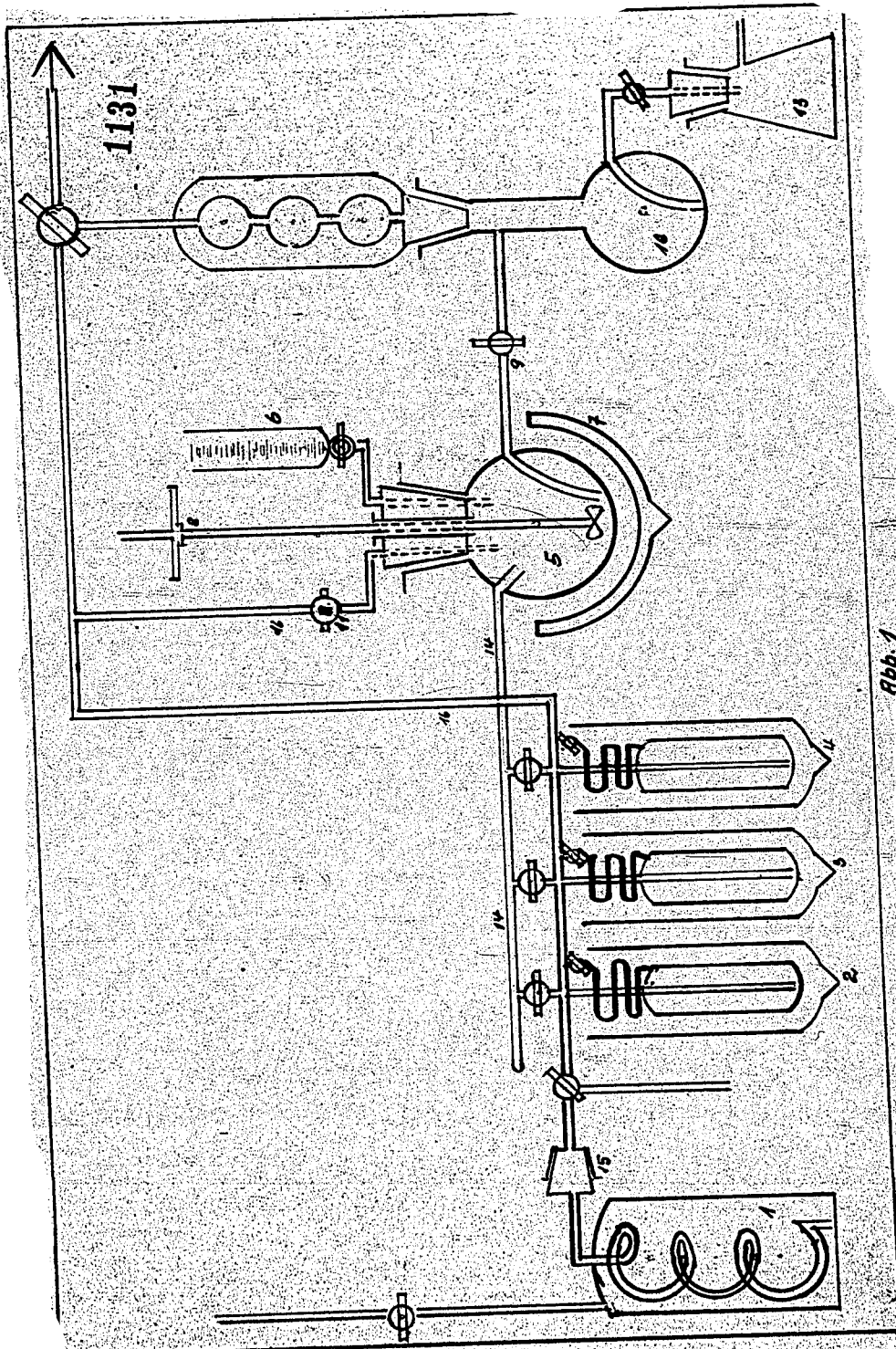


Abb. 1

der von Egloff ¹⁾ 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 SO_2 .

Die hierfür erforderliche Apparatur ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Vorlage 1 wird aus einer Stahlbombe mit flüssigem SO_2 gefüllt. Die gefüllte Vorlage schliesst man mittels Schliffverbindung 15 an die Apparatur an und drückt das 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 SO_2 geschieht im Kolben 5, der in einem Kältebad 7 steht. Als Kältebad dient ein kelchförmiges Dewargefäss. Der Kolben wird mit Benzin vom Vorratagefäss 6 her beschickt. Das SO_2 wird von den Vorlagen über Leitung 14 in den Kolben gepumpt. Durch Rührer 8 werden Benzin und SO_2 vermischt. Das abgehende SO_2 gelangt über Leitung 16 in die Vorlagen zurück, wo es wieder kondensiert wird. Nach einer Rührzeit von etwa 10 Minuten lässt man absetzen, 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 SO_2 abgedampft, das in den Vorlagen wieder kondensiert wird. Nachdem alles SO_2 verdampft ist, saugt man das Benzin zur Vorlage 13. Die obere Schicht kann nochmals mit neuem SO_2 extrahiert werden. Zum Schluss behandelt man die obere Schicht wie die untere. Das Extraktbenzin wird mit Wasser und verdünnter Lauge von 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

*SO₂ durch
Jahreszeit
verändert
im 2. 1917*

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

Fraktion	% Olefin im	
	Raffinat	Extrakt
C ₆	24,2	79,0
C ₇	-	65,8
C ₈	-	67,0
C ₉	-	60,5
C ₁₀	-	44,0
C ₁₁	-	32,0
C ₁₂	-	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.¹⁾

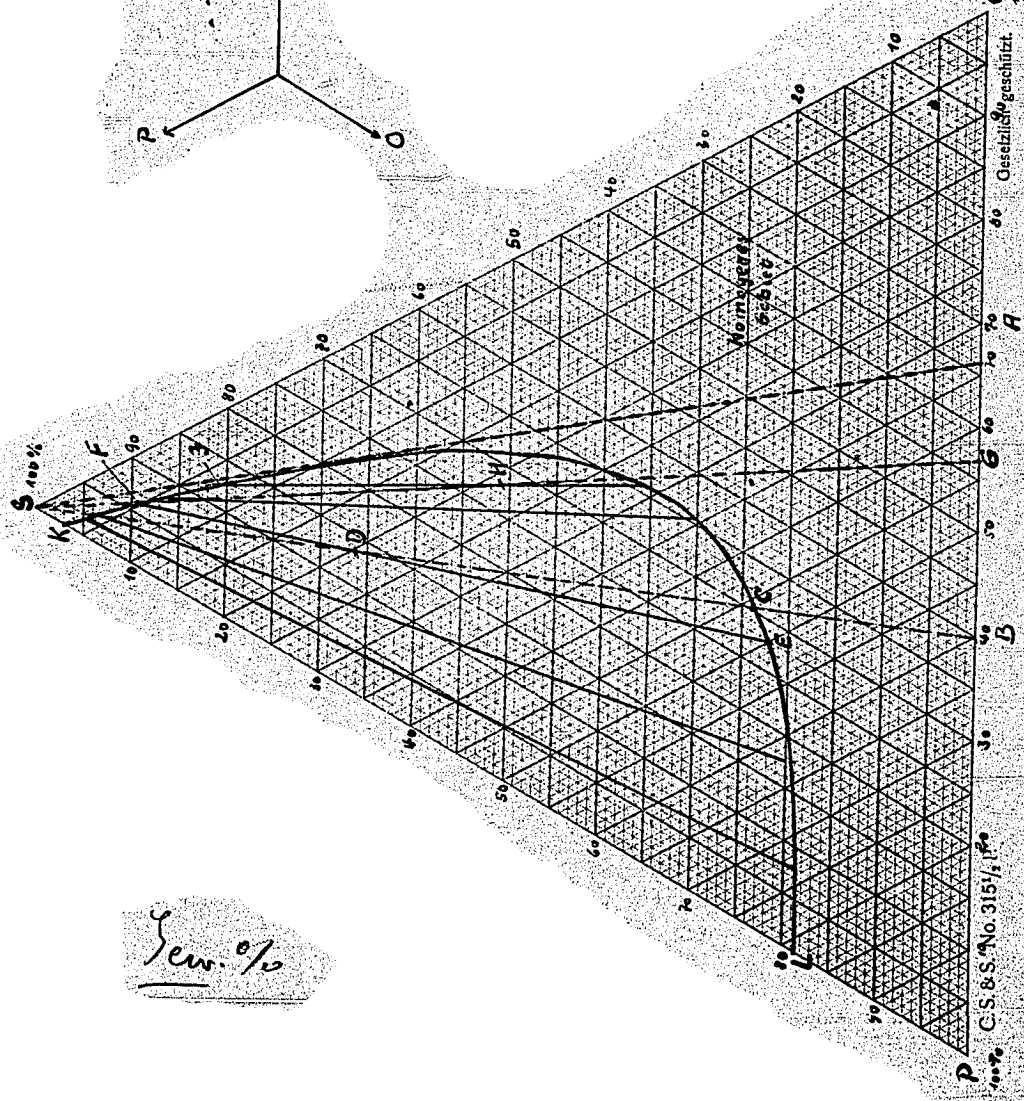
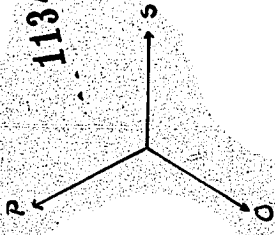
Löst man einen Stoff O im Lösungsmittel P und fügt ein zweites Lösungsmittel S hinzu, so verteilt sich O auf P und S. Unter der Voraussetzung, dass P und S nicht miteinander mischbar sind, erhält man für die Verteilung von O in P und S eine einfache mathematische Beziehung, die dem Nernst'schen Verteilungsgesetz 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 O (Olefin) gelöst ist S (Schwefeldioxyd) ist das zweite Lösungsmittel für O. 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 sehen werden, mathematisch erfassen.

nicht
gilt nur
für
S in P

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

gew. %

1134



Diagram

4441

Das Diagramm zeigt eine solche Darstellung für die Gemische Hexan - Hexen - SO_2 bei -30° . Anhand dieses Beispiels soll die Methodik erläutert werden.

Im Dreieck POS 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 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 SO_2 auf der Strecke BS, erhält man bei Zugabe von 24% SO_2 plötzlich 2 Schichten (Punkt C). Bei diesem Punkt ist das heterogene Gebiet erreicht. Gibt man ^{weiter} SO_2 zu bis ein Gehalt der Mischung von beispielsweise 68% 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 SO_2 einerseits und die Löslichkeit von 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 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 SO_2 zu bis zum Punkt H, oder, was auf das gleiche herauskommt, dampft man von der unteren Schicht F nur soviel SO_2 ab, dass man ebenfalls den Punkt H erreicht, so erhält man nach der Schichtentrennung eine ^{untere} Schicht J.

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

1137

E. Darstellung der Dreiecksdiagramme.

In einem graduierten Zylinder von etwa 100 cm³ Inhalt, der unten mit einem Ablasshahn versehen ist, füllt man das gewünschte Gemisch von flüssigem SO₂ und Benzin. Das SO₂ wird am zweckmässigsten eingemessen. Die Dichten des flüssigen SO₂ 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 SO₂ nicht den Stopfen herausdrückt. 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 SO₂ enthalten (über 80%) und daher sich nur schwer behandeln lassen. Die oberen Schichten enthalten dagegen bedeutend weniger SO₂ und sind für eine Analyse geeigneter. Man bestimmt in ihnen den Gehalt an SO₂, Olefin und Paraffin. Die Analysenwerte der unteren Schichten erhält man durch Subtraktion der oberen Schicht von dem Gesamteinsatz der Charge.

Zur Bestimmung des SO₂-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-

*Beachten Sie
eventuell
Fehlerrückmeldung
an Zylinder*

lichtest 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: $10 \text{ cm}^3 \text{ SO}_2$ bei -30° $\text{SO}_2 = 15,09 \text{ g}$ 33,4%
 $30,1 \text{ g Hexan-Hexen mit Hexan} = 18,95 \text{ g}$ 42,0%
 37% Hexen Hexen = $11,15 \text{ g}$ 24,6%

2) obere Schicht: gewogen $37,25 \text{ g}$
 SO_2 Bestimmung: Einwaage $0,2300 \text{ g}$
 Verbrauch $15,5 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ NaOH}$
 % SO_2 21,6
 g SO_2 8,04 $\text{SO}_2 = 8,04 \text{ g}$ 21,6%

Olefinbestimmung im SO_2 -freien Benzin

J - Z gefunden 82,7

J - Z theoretisch 30,2

% Hexen 36,5

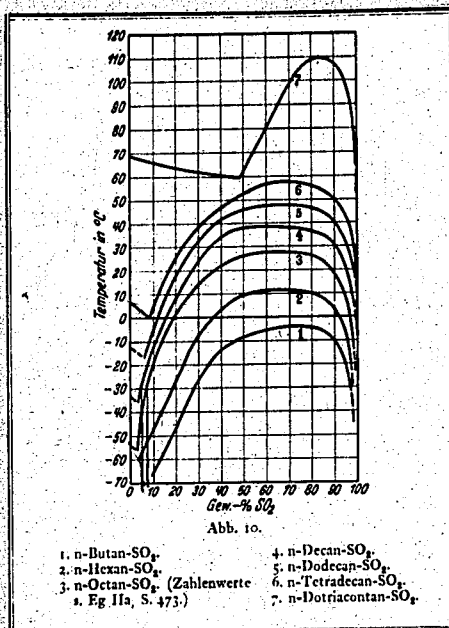
% Hexen in der
 Originalprobe 28,6 Hexen $10,65 \text{ g}$ 28,6%
 Als Rest Hexan $18,56 \text{ g}$ 49,8%

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 Binodalkurve in das Diagramm eintragen. Erhält man bei einer Mischung nicht zwei Schichten, so zeigt dies an, dass der Punkt im homogenen Gebiet liegt.

*fehlt
 Behandl.
 J. Pognod.
 Benzin, Z.
 Bestimmung d. Misch.
 in J. Benzol, Benzol
 f. J. Benzol, Benzol
 Monochlorbenzol*

Die Endpunkte der Binodalkurve liest man aus Diagramm 3 ab, in dem die Löslichkeiten von SO_2 in Paraffinen und umgekehrt bei verschiedenen Temperaturen eingetragen sind.



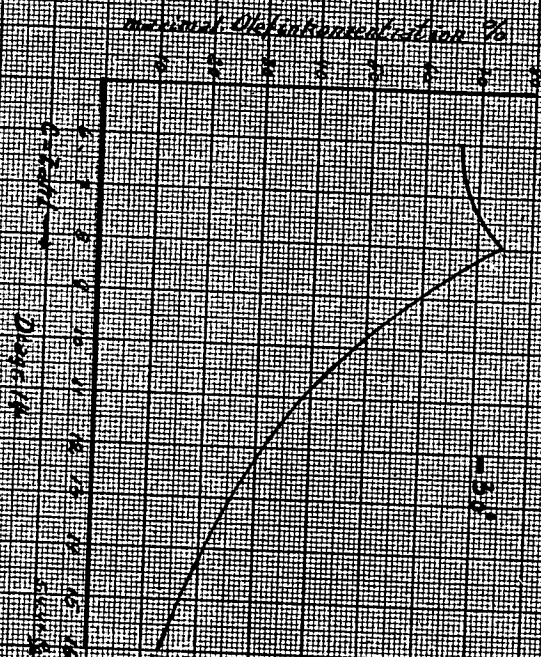
Diagr. 3

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

P. Besprechung und Auswertung der Dreiecksdiagramme.

Beim System Hexan-Hexen- SO_2 sind zwei Diagramme ermittelt worden, für -60° und für -30° . Man sieht, dass bei steigen der Temperatur das heterogene System zusammenschrumpft. Die Selektivität des SO_2 für die beiden Partner Olefin und Paraffin nimmt ab. Damit sinkt aber auch die Anreicherungs-möglichkeit für das Olefin. Bei -60° kann man theoretisch einen Hexangehalt von 83% im Benzin des Extrakts erreichen. Bei -30° fällt der Wert auf 66,5% ab. Bei der C₉-Fraktion sind drei Kurven ermittelt worden: für -50° , -30° , -20° . Die theoretisch möglichen Olefingehalte liest man aus den Diagrammen zu 69%, 59%, 57% ab. Es ist ersichtlich, dass hier die letzte Temperaturerhöhung um 10° kaum noch einen Einfluss hat. Es scheint so, als ob die höheren Benzine gegen

1177



eine Temperaturerhöhung weniger empfindlich sind, als das Hexan-Hepten-Gemisch etwa. Diese Erscheinung ist als äusserst günstig zu bewerten, da man hierdurch in der Lage ist, die Extraktion bei verhältnismässig hohen Temperaturen durchzuführen, ohne dass die Ausbeute sonderlich leidet. Dies wird für einen praktischen Betrieb Ersparnis an Kältekalorien bedeuten. Bei den übrigen Benzinen sind die Diagramme für -30° aufgenommen worden. Die theoretisch mögliche höchste Anreicherung ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

*aus Diagramm
L. Molyneux*

Benzin- fraktion	maximal erreichbare Olefinkonzentration bei -30°	x-fache Steigerung des Olefingehalt
C ₆	66,5%	1,75
C ₇	68,0%	2,15
C ₈	74,5%	2,77
C ₉	59,0%	2,46
C ₁₀	48,0%	2,55
C ₁₁	38,0%	2,40
C ₁₄	21,0%	2,60

Tab. 5

Dividiert man die maximal erreichbare Olefinkonzentration durch die Olefinkonzentration der unbehandelten Synthesefractionen, so erhält man die Werte der dritten Spalte in Tabelle 5. Die Zahlen geben also an, um das wievielfache man die Olefine in den einzelnen Fraktionen anreichern kann. Das eigenartige an dieser Aufstellung ist, dass die theoretisch mögliche Anreicherung bei allen Fraktionen ziemlich übereinstimmt, trotzdem doch der Olefingehalt der Syntheseprodukte und die Löslichkeit in SO_2 a priori gar nichts miteinander zu tun haben. Die theoretisch erreichbare Olefinkonzentration bei der SO_2 Behandlung hängt nur von der Löslichkeit der einzelnen Kohlenwasserstoffe in SO_2 ab, während die Olefinkonzentration in den Syntheseprodukten weitgehend von der Art der Synthese abhängig ist.

Es ist z.B. bekannt, dass man an Eisenkontakten Benzine mit wesentlich höherem Olefingehalt erhalten kann. Die Kurve im Diagramm 14 zeigt, dass beim Cotan-Coten ein Maximum in der theoretischen Ausbeute liegt. Vom Cotan an fallen die Ausbeuten deutlich ab. Allerdings ist der Abfall nicht linear. Die Sprünge zwischen den einzelnen Benzinfraktionen werden bei höherer C-Zahl merklich geringer. Für die Extraktion der Benzine mit flüchtigem SO_2 ist es wichtig zu wissen, ob man günstiger mit grossen oder kleinen Mengen SO_2 bezogen auf das Benzin arbeitet. Gleichzeitig interessieren neben dem Olefingehalt der Extraktionsbenzine 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

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

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

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

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

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

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

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

Für den Fall der O 6-Fraktion 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 SO₂
 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 ₂
	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 SO₂ enthält. Die untere Schicht (Extrakttschicht) dagegen enthält einen ausserordentlich hohen Prozentsatz an SO₂. Dieses Verhältnis findet man ganz ähnlich bei den anderen Benzinfractionen wieder. Unter Fortlassung des SO₂ - Gehaltes teilt sich das Benzin in einen Raffinat und einen Extraktanteil wie folgt auf:

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

Man erhält also etwa 10% Extraktbenzin mit einem Olefingehalt von 55,5%. Dieser Prozentsatz hat sich gegenüber dem eingesetzten Benzin wesentlich erhöht. Das Raffinatbenzin enthält noch 36,2% Olefin. Es hat sich also dem eingesetzten Benzin gegenüber in seiner Zusammensetzung nur unwesentlich geändert. Nach dieser Rechnung lassen sich die Raffinate noch mehrmals mit SO₂ 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.

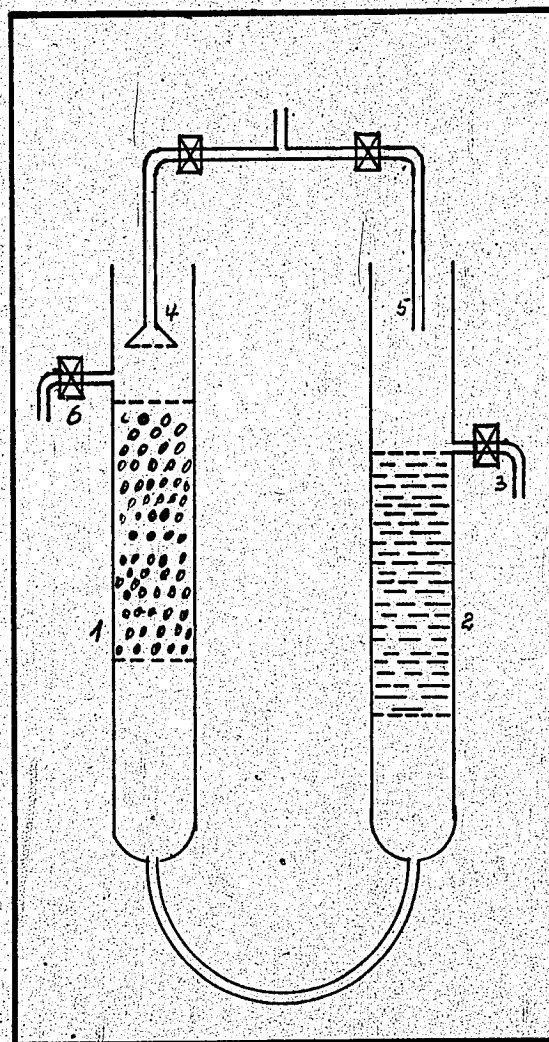


Abb. 2

G. Azeotropie zwischen SO_2 , Paraffin und Olefin. 1145

Bei der Literaturbesprechung am Anfang dieses Berichtes wurde gezeigt, dass die niederen Kohlenwasserstoffe azeotrop siedende Gemische mit SO_2 bilden. Da sowohl die Raffinate, als auch die Extrakte durch Destillation vom SO_2 befreit werden müssen, ist die Kenntnis von Wichtigkeit, inwieweit die höheren Glieder zur Bildung von Azeotropen mit SO_2 befähigt sind.

Zu diesem Zweck wurden die einzelnen Benzinfraktionen mit flüssigem SO_2 gemischt, und das SO_2 abdestilliert. Das 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 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 SO_2 aus den Raffinaten und Extrakten werden immer geringe Mengen 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 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 SO_2 braun. Der Hauptanteil der braunen Färbung geht in die Extrakte. Aber auch die Raffinate nehmen bei längerem Stehen mit SO_2 eine dunkelbraune Färbung an. Hierfür genügen schon die geringen SO_2

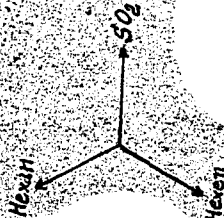
Mengen, die nach der Destillation noch vorhanden sind. Es ist daher dringend notwendig, die SO_2 -Reste so schnell wie möglich, durch Waschen zu entfernen. Bei der Wasserwäsche bleibt die einmal eingetretene Färbung jedoch bestehen. Die Schwefelgehalte der gewaschenen Benzine liegen selbst nach dreiwöchentlichem Stehen mit 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 SO_2 behandelt, sondern mit SO_2 , das bereits Benzin gelöst enthält. Auch diese Frage lässt sich nur bei der Behandlung grösserer Mengen entscheiden.

1147



100% SO₂

Medium pressure

Hexan-Hexen-SO₂

-60°

Temperature

Diagram

Hexen

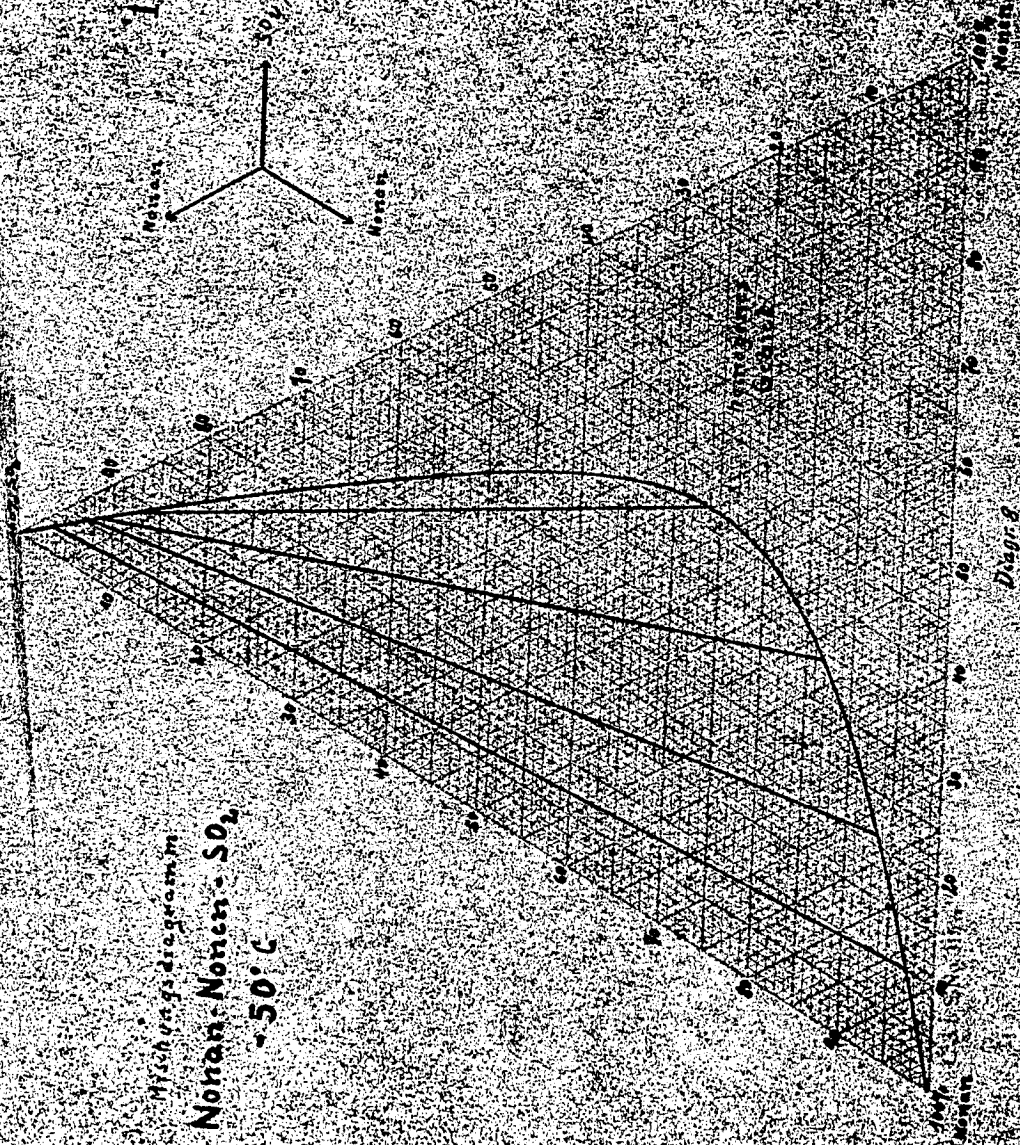
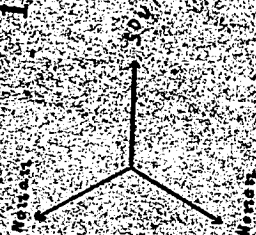
1147

1148

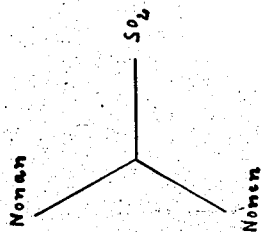
Mischungsdiagramm

Nonan - Nonen - SO_2

-50°C



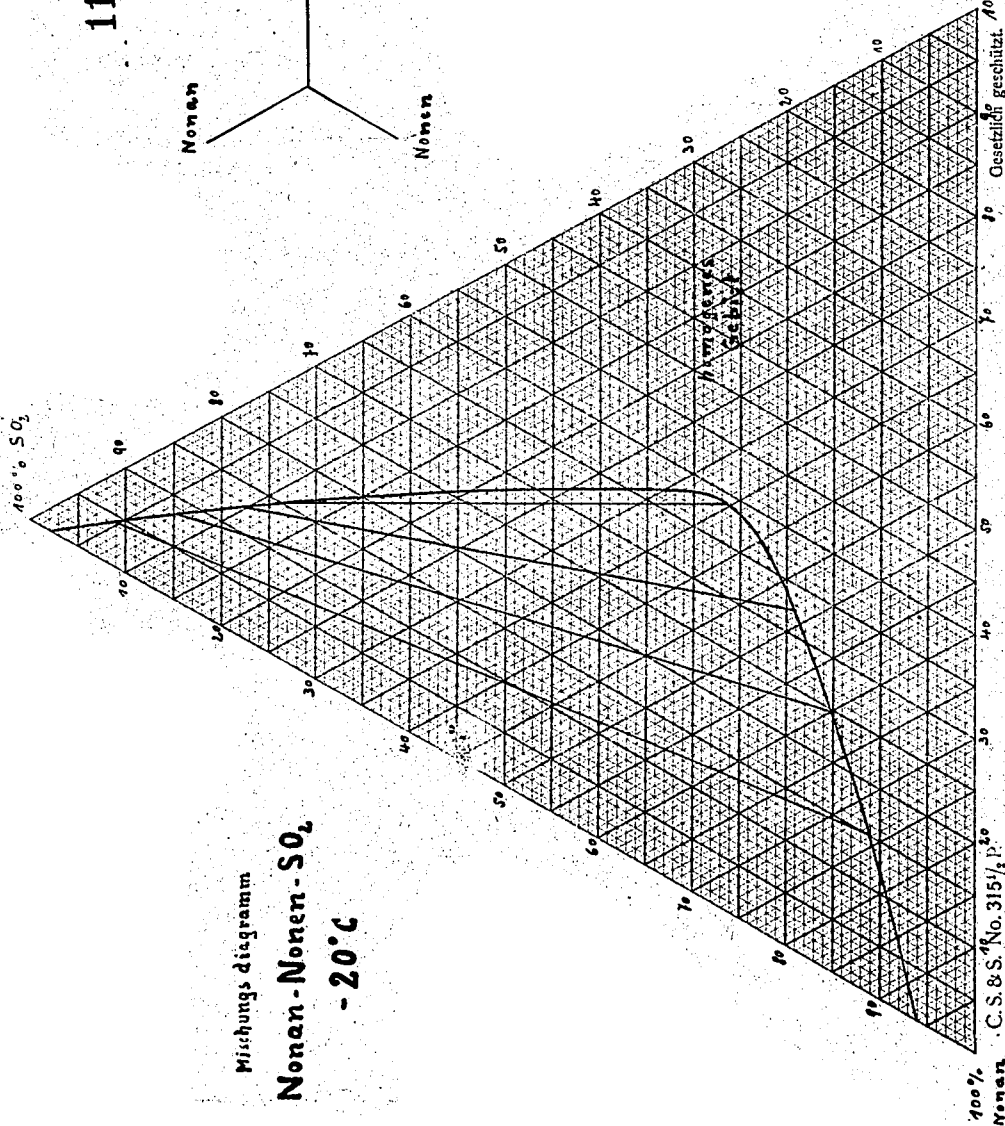
1149



Mischungs diagramm

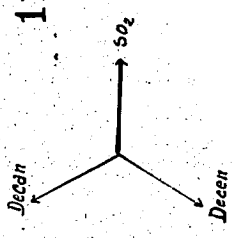
Nonan-Nonen-SO₂

-20°C



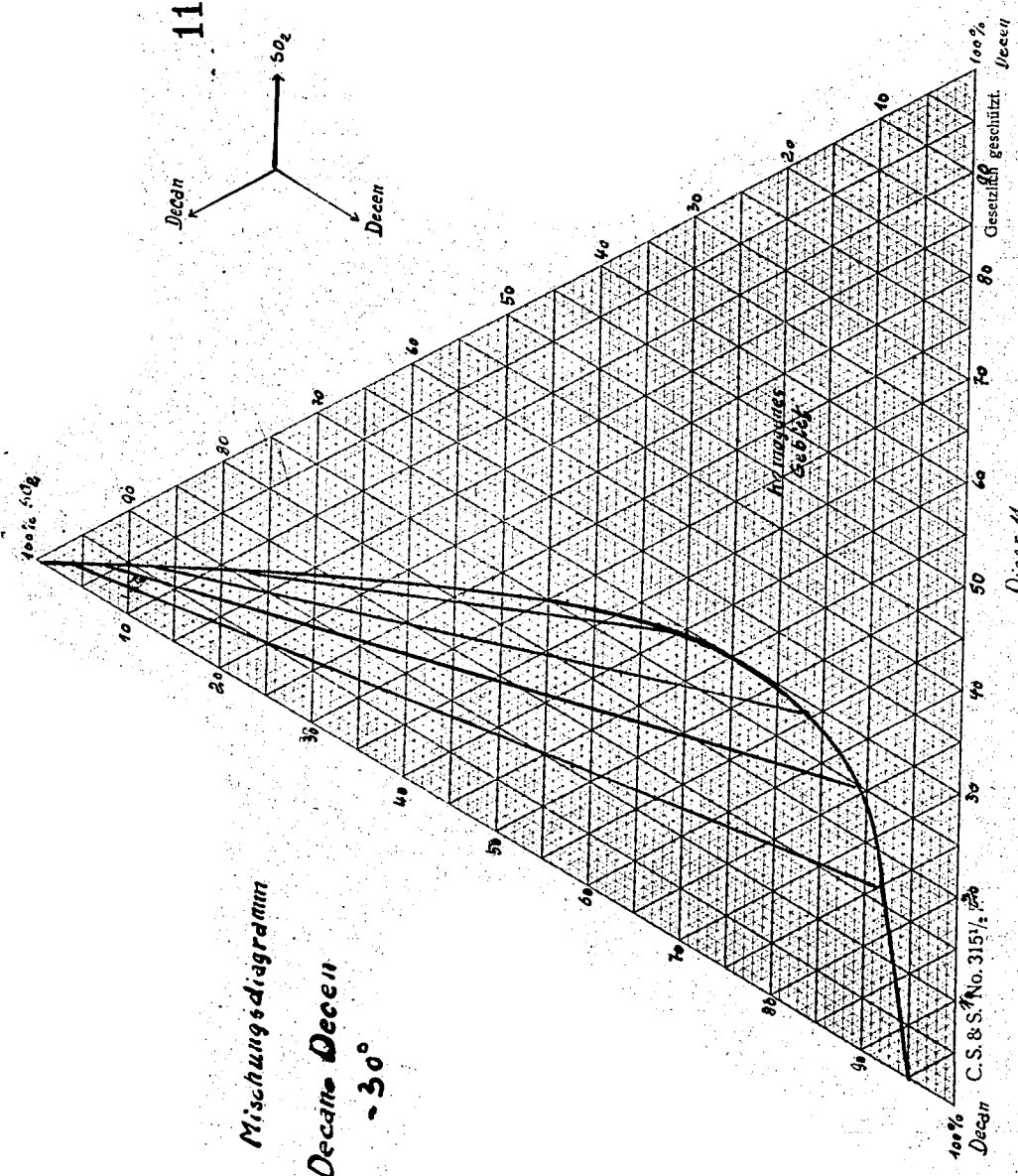
24.6.41
C.S.

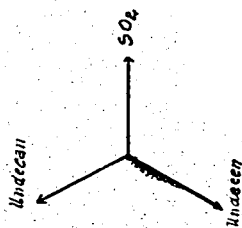
1150



Mischungsdiagramm

Decan Decan
-30°

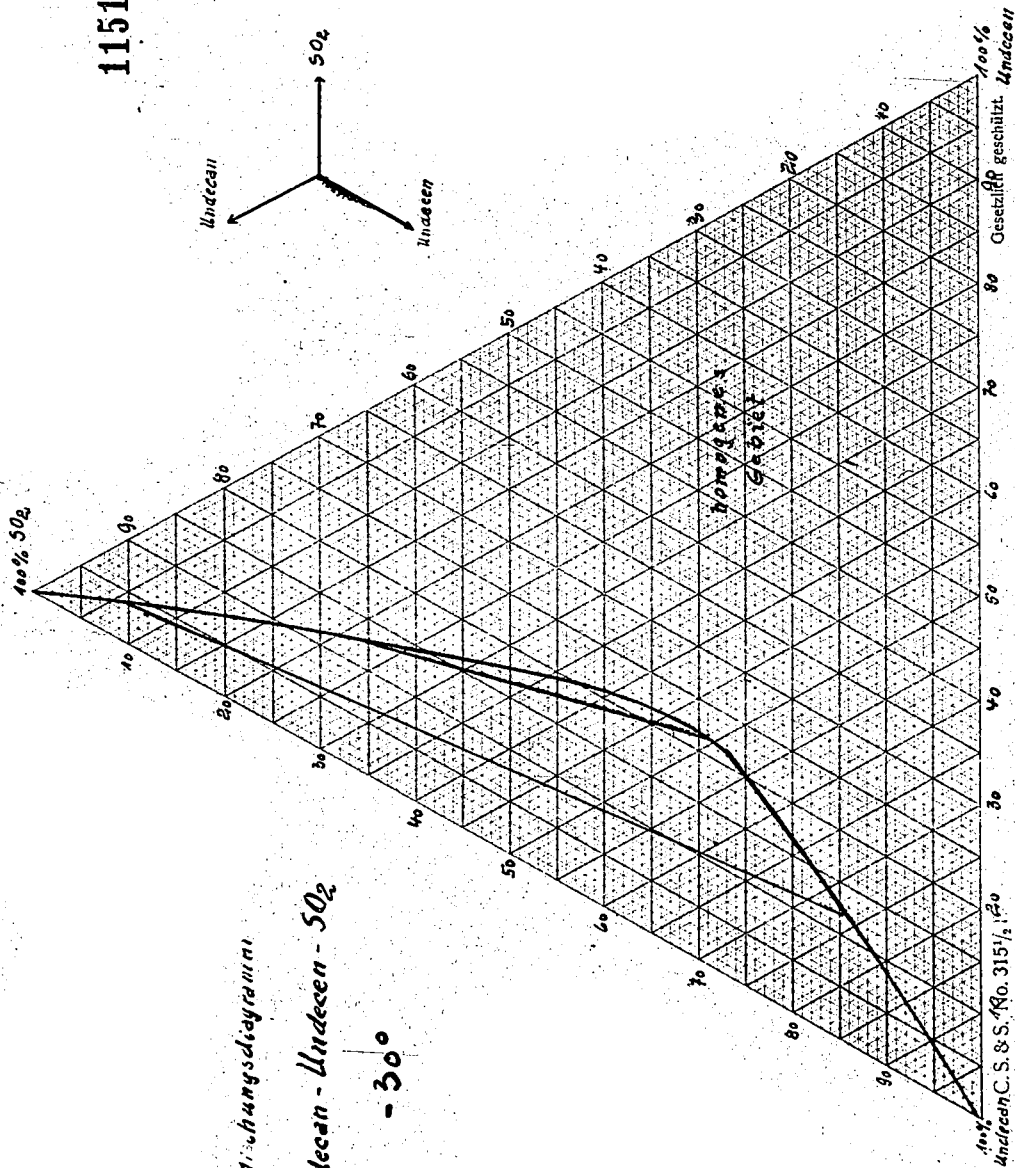




Mischungsdiagramm

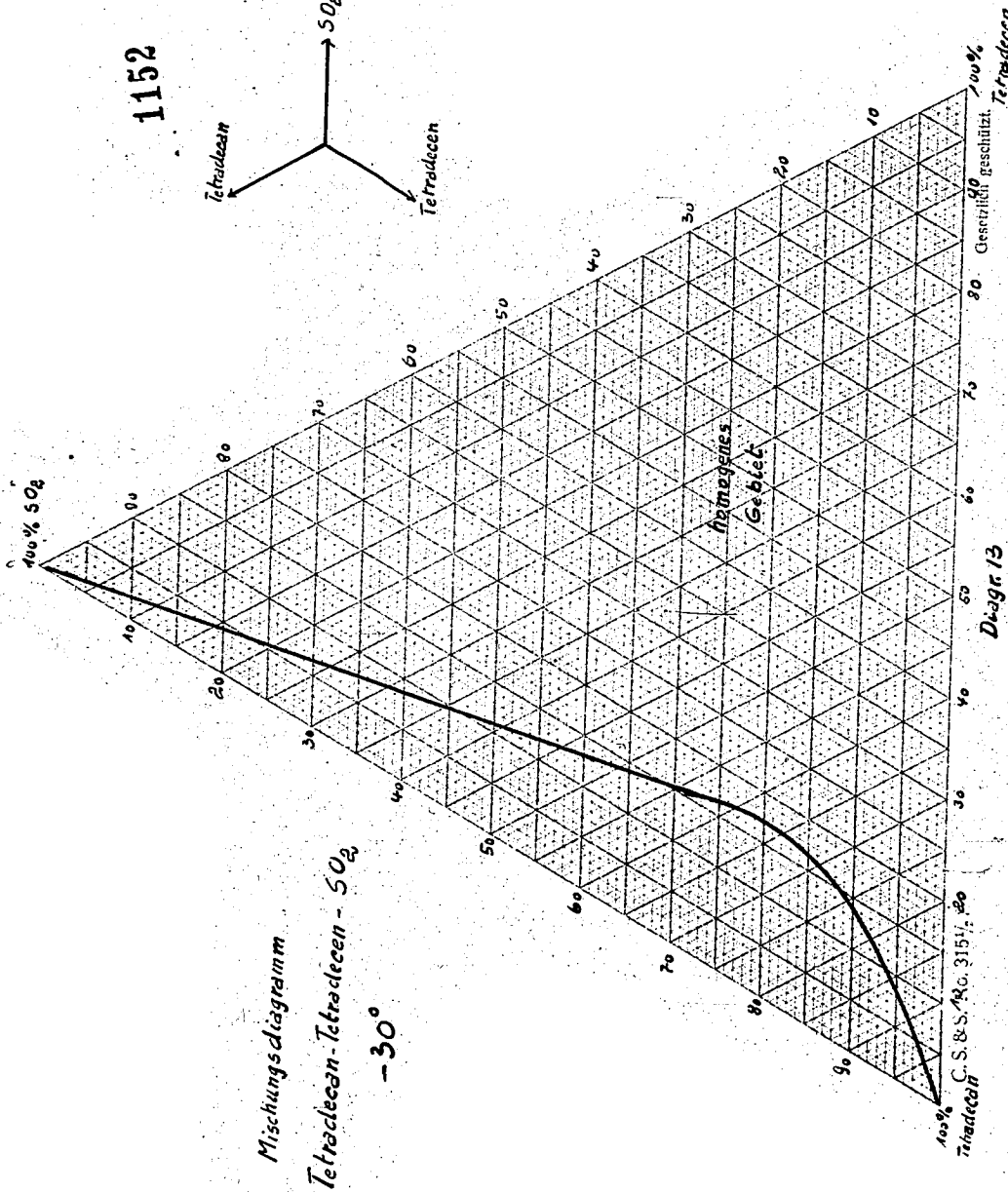
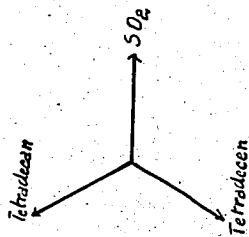
Undecen - Undecen - SO_2

-30°



Diagr. 13

1152



5.4.41/2