

G. Campen, J. Wüllner

Über die Anreicherung von Olefinen in Benzin aus der
Fischer-Tropsch-Synthese.

2. Mitteilung

Zugleich Dissertation J. Wüllner

Hauptlaboratorium Treibstoffwerk "Rheinpreussen"
Forschungsabteilung II

Meerbeck im März 1943

*Campen
Wüllner*

Inhalt

1154

Seite

A	Einleitung	
	Problemstellung, kurze Beschreibung des Leichtbenzins	1
B	Analyse des Leichtbenzins	
	Destillation, C-Zahlverteilung, Kritik der Molegewichtsbestimmung, Olefingehalte	2
C	Das System SO_2 - Leichtbenzin	
	1) Allgemeines Dreistoffsystem, Phasenregel	6
	2) Methodik der Dreiecksdiagramme Analytische Methode, synthetische Methode	7
	3) Herstellung reiner Olefine Durch Extraktion mittels SO_2 , über die Anlagerungsverbindung mit Mercuriacetat	8
	4) Bestimmung der Trübungspunkte Methodik, Aufstellen der Diagramme, Umwandlung der Diagramme, Kritische Linie von Caillietat und Matthias	11
	5) Konstruktion der Binodalkurven	16
	6) Bestimmung der Konoden Makromethode, Fehlermöglichkeiten, Mikromethode	16
D	Vergleiche mit den Ergebnissen der 1. Mitteilung	21
	Überlegungen zur Weiterführung der Arbeiten. Vergleich der heterogenen Gebiete von Leichtbenzin mit denen reiner Fraktionen. Dreiecksdiagramme von Pentan-Penten- SO_2 . Beeinflussung der heterogenen Gebiete durch Mischen reiner Fraktionen	

A Einleitung

In der 1. Mitteilung wurden die nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren gewonnenen Benzine durch Destillation in Gemische zerlegt, die nur noch Paraffine und Olefine gleicher C-Zahl enthielten. Zum Zwecke der Olefinabtrennung wurde das Verhalten der reinen Fraktionen gegenüber flüssigem SO_2 als selektivem Lösungsmittel dargelegt.

Für eine praktische Anwendung des Verfahrens zur Abtrennung der Olefine ist eine vorherige Feinfraktionierung in kleine Fraktionen gemäss der Kettenlänge zu umständlich. Es wurde daher schon in der ersten Mitteilung angedeutet, dass es unbedingt notwendig erscheint, breiter geschnittene Fraktionen, wie sie beim Synthesebetrieb technisch anfallen, der Behandlung mit SO_2 zu unterziehen. Vor der Durchführung im Grossbetrieb müssen aber die vermutlich auftretenden anderen Verhältnisse im Laboratorium erst eingehend geprüft werden. Diese Untersuchungen sind der Gegenstand des nachfolgenden Berichtes.

Das Leichtbenzin, das als technische Fraktion der Fischer-Tropsch-Synthese anfällt, ist ein System von mindestens 5 verschiedenen langen Kohlenwasserstoffketten, nämlich C_5 bis C_9 . Sowohl an leichteren wie auch an schwereren Anteilen sind nur Spuren vorhanden. Die Zusammensetzung des Leichtbenzins in Bezug auf die Kettenlänge ist vom "Schnitt" der technischen fraktionierten Destillation abhängig. Diese Fraktionierung richtet sich nach verschiedenen Gesichtspunkten und kann natürlich die C-Zahlverteilung um Leichtbenzin zu verschieben, bewegt sich aber in solchen Grenzen, dass das Molekulargewicht des Gesamt-Leichtbenzins, das ein ungefähres Mass für die C-Zahlverteilung ist, bis zu 10 Einheiten verschoben werden kann. Es zeigt ein mittleres Molekulargewicht von 100 - 110. Das Benzin, das für die nachfolgenden Messungen verwendet wurde, zeigte ein Molekulargewicht von 100,0.

Die Kohlenwasserstoffe des Leichtbenzins setzen sich aus Paraffinen und Olefinen zusammen, und zwar ist der Anteil der olefinischen Komponente im Mittel 27%. Bei den niederen Paraffinen bis etwa zum Hexan handelt es sich um geradkettige Kettenmoleküle. Bei den höheren Paraffinen hingegen können Verzweigungen auftreten. Nach bisherigen Erfahrungen und Untersuchungen (besonders vom KWI., Mülheim) geht die Verzweigung über eine Methylgruppe

- 1 -
Tabelle 1

1156

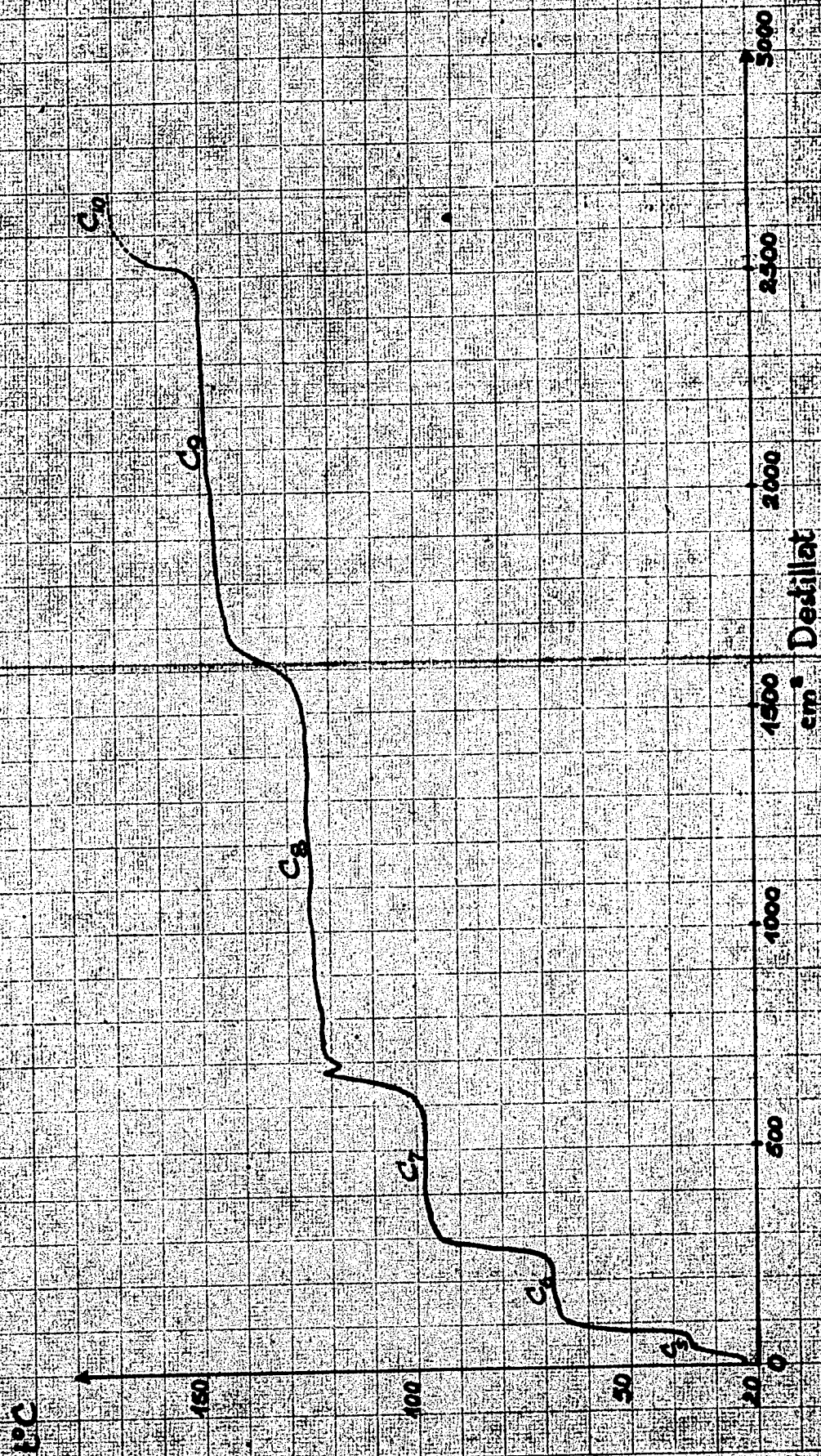
- °C	cm ³ Destillat	C-Zahl
23 - 34	33	
34 - 38	35	C ₅
38 - 65	36	
65 - 69	100	C ₆
69 - 92	45	
92 - 102	340	C ₇
102 - 122	110	
122 - 128	905	C ₈
128 - 145	195	
145 - 153	760	C ₉
153 - 165	50	
Rückstand	140	(C ₁₀)
	<u>2749 cm³</u>	

Durchsatz: 3000 cm³

Verlust: 251 cm³ = 7,5 %

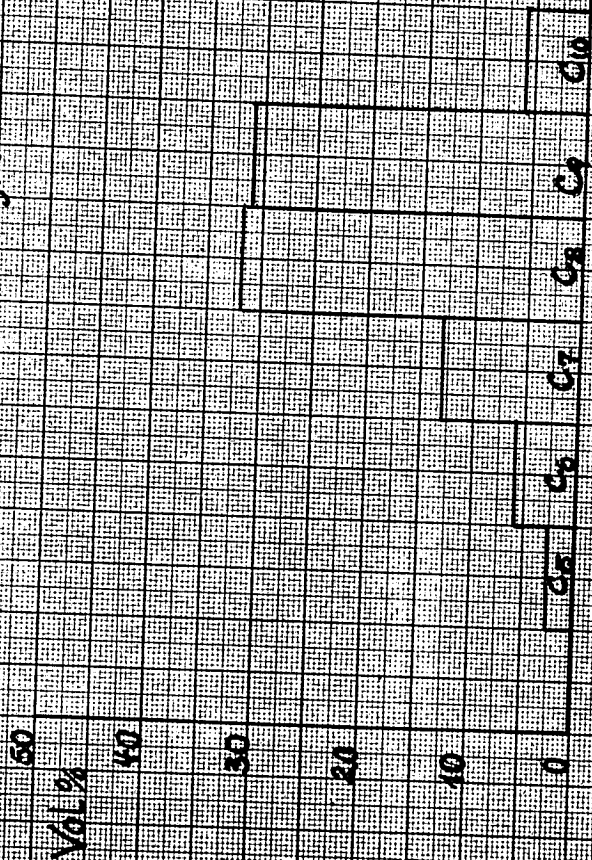
Destillationskurve des Leichtbenzins.

1157



Atomzahlverteilung im Leichtbenzin

1158



kaum hinaus. Bei den Olefinen gilt in Bezug auf die Verzweigung das Gleiche. Die Lage der Doppelbindung kann besonders bei den höheren Anteilen zahlreiche Isomere bedingen. Diese sind bisher nicht oder wenigstens nur in Spuren beobachtet worden. Bei der vorliegenden Arbeit wurden die eben angeführten Isomeriemöglichkeiten unberücksichtigt gelassen.

B. Analyse des Leichtbensins.

Von dem Ausgangs-Leichtbenzin wurde eine Destillation an der Jantzen-Kolonne, (Dechema-Berichte Band V) durchgeführt. Die Schnitte der Destillation wurden nach den Siedepunktangaben von G. Egloff, (Physical Constants of Hydrocarbons Volum. I, gelegt. /Tab.1)

In den einzelnen Fraktionen wurde das mittlere Mol.-Gewicht nach der kryoskopischen Methode bestimmt. Als Lösungsmittel diente Benzol purissimum, das längere Zeit über CaCl_2 gestanden hatte. Der Kristallisationspunkt des reinen Lösungsmittels wurde mit Naphthalin-purissimum als Testsubstanz bestimmt. Man beobachtet für eine genau bestimmte Menge Naphthalin eine entsprechende Gefrierpunktserniedrigung, aus der man gemäß folgender Beziehung den Kristallisationspunkt des reinen Lösungsmittels errechnen kann:

$$T^{\circ} = \frac{5,12 \cdot \text{Einwaage}}{\text{g Benzol} \cdot \text{M.G.}}$$

Die Kristallisationstemperatur des Benzols ist T° beobachtet - t° . Es wurde unter Luftabschluss mit einem mechanisch betriebenen Rührer gearbeitet. Die äussere Badtemperatur lag um 4°C , also ca. $1,5^{\circ}$ unterhalb des Fixpunktes von Benzol. Diese Temperatur konnte gut beibehalten werden, da ein grösseres Dewargefäss als Wärmebad diente. Für genauere Molgewichtsbestimmungen ist es erforderlich, eine Impfung des Lösungsmittels bei einer Unterkühlung von $0,1 - 0,2^{\circ}\text{C}$ mit Impfkristallen vorzunehmen. Wir verwandten dazu kleine Glasperlen, die sich bei der Temperatur des Aussenbades mit einer kristallisierten Benzolschicht überzogen hatten. Sie werden mittels einer Pinzette durch einen Tubus in das Innere des Apparates gebracht.

Weiterhin wurde in den einzelnen Fraktionen die Jodzahl (J.Z.) nach der Methode von Kaufmann, (Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette 1933, S. 771) bestimmt. Aus der J.Z. errechnet man mittels des Molgewichts den Gehalt an Olefinen. (Tabelle 3)

Fraktion	Vol-%	Olefin- gehalt %	Paraffin- gehalt %	Vol-% Olefin in ges.	Vol-% Paraffin Benzin	Vol-% Olefin in ges. Olefin	Vol-% Paraffin in ges. Paraffin
G ₅	3,0	44,4	55,6	1,3	1,6	4,50	2,25
G ₆	6,4	42,7	57,3	2,7	3,6	9,31	5,07
G ₇	14,2	37,4	62,6	5,3	8,8	18,30	12,40
G ₈	25,6	29,8	70,2	10,6	25,5	36,55	35,90
G ₉	34,4	22,9	77,1	7,9	26,4	27,20	37,20
G ₁₀	6,4	18,7	81,3	1,2	5,1	4,14	7,18
Ges. Benzin:	100,0	-	-	29,0	71,0	100,0	100,0

Durchschnittsmolgewicht der Olefine: 110,0

Durchschnittsmolgewicht der Paraffine: 117,3

Schon bei der Ermittlung der Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen musste die Frage auftauchen, wie beeinflussen sich zwei gleich lange Kohlenwasserstoffe, von denen einer ungesättigten Charakter zeigt, wenn von deren Mischung das Molgewicht durch die Gefrierpunktverschiebung im Lösungsmittel Benzol ermittelt werden soll? Noch stärker tritt diese Frage in Erscheinung, wenn es gilt, möglichst genaue Molgewichte ^{im Gemischen} zu bestimmen, die, wie Leichtbenzin, aus mehreren verschieden langen Paraffinen und Olefinen bestehen. Um nun zu entscheiden, ob die hier angewandte Methode der kryoskopischen Molgewichtsbestimmung zur Ermittlung von sog. "Quasi-Molgewichten", d.h. Molgewichten, die sich aus den im Gemisch vorhandenen Mengen der einzelnen Kohlenwasserstoffe ergeben, zulässig ist, wurden Messungen an Modellmischungen durchgeführt.

Hierzu wurden reine Kohlenwasserstoffe nach der Wirts'schen Synthese dargestellt: n-Hexan aus n-Propyljodid und n-Oktan aus n-Butyljodid. Es ergaben sich für die synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe folgende Merkmale:

	gefunden		Literaturwert	
	Kp ₇₆₀	n _D	Kp ₇₆₀	n _D
n-Hexan	67,5 - 68,5	1,3767 ^{20°}	68,8	1,3751 ^{20°}
n-Oktan	124 - 125,5	1,4005 ^{17,5°}	125,8	1,4007 ^{15,1°}

Nach einer im hiesigen Laboratorium entwickelten Methode wurden aus reinen C₆- und C₉-Fraktionen durch Behandlung mit Schwefelsäure und Essigsäure Hexyl- und Nonylacetat dargestellt. Die thermische Zersetzung der Acetate lieferte die beiden reinen Olefine Hexen und Nonen.

Diese reinen Kohlenwasserstoffe stellten nun die Ausgangsprodukte dar für Mischungen von a) Hexan-Oktan, b) Hexen-Nonen, c) Hexen-Oktan, d) Hexan-Hexen-Oktan-Nonen. Es wurden also Mischungen hergestellt, in denen gegenseitige Beeinflussungen von a) Paraffinen verschiedener Kettenlänge, b) von Paraffinen und Olefinen gegenseitig, c) von Olefinen untereinander und d) von verschiedensten Kohlenwasserstoffen gegenseitig, vermutet werden konnten. Die Molekulargewichtsbestimmung, die zunächst wegen der Ermittlung der Fehlergrenzen und der Reinheit an den reinen Ausgangsstoffen durchgeführt wurde, ergab auch bei den Mischungen keine Abweichungen vom berechneten Molgewicht im Rahmen der Fehlergrenzen von etwa 1,5%.

Tabelle 4

Mischung	Zusammensetzung in %	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
Hexan-Oktan	37,9 + 62,1	103,5	103,5
Hexen-Nonen	43,1 + 56,9	106,5	107,8
Hexen-Oktan	48,2 + 51,8	98,0	99,5
Hexen-Hexan- Oktan-Nonen	23,48 + 22,42 * 24,45 + 29,65	105,5	104,5

Die verhältnismässig gute Übereinstimmung von tatsächlichem und gefundenem "Quasi" Molgewicht bei allen 4 verschiedenen Mischungen berechtigt zu der Folgerung, dass die hier angewandte Methode, an kryoskopischem Wege mit Benzol als Lösungsmittel Molekulargewichte von Benzingemischen zu ermitteln, für alle Benzingemische, einschliesslich der technischen Fraktionen Leichtbenzin, Schwerbenzin usw., Gültigkeit besitzt.

9 Das System SO_2 - Leichtbenzin.

1. Allgemeines.

Leichtbenzin ist ein System aus zwei Kohlenwasserstoffarten, den Paraffinen und Olefinen, die sich in ihrem chemischen Verhalten grundsätzlich unterscheiden. Jede dieser beiden Arten besteht wiederum aus einer Anzahl verschiedener Individuen. Ihrem Verhalten flüssigem SO_2 gegenüber kann man aber die verschiedenen Paraffine bzw. Olefine als einheitliche Komponente im System SO_2 -Leichtbenzin werten. Olefine sind mit SO_2 unbegrenzt mischbar, während die Paraffine im Gemisch mit SO_2 eine Mischungslücke aufweisen. Dennoch haben wir es mit einem System von drei Komponenten, Paraffin, Olefin und SO_2 zu tun. Sowohl SO_2 als auch Paraffin sind Lösungsmittel für die Komponente Olefin. Da aber die beiden Lösungsmittel Paraffin und SO_2 begrenzt mischbar sind, gilt nicht mehr der Nernst'sche Verteilungssatz. Die Verhältnisse sind rechnerisch nicht mehr zu lösen, sondern graphisch aus Dreiecksdiagrammen zu ermitteln. Unterhalb einer bestimmten Temperatur besteht das System aus drei Phasen: 2 flüssigen und einer Gasphase. Nach der Phasenregel $n + f = b + 2$ besitzt das System 2 Freiheiten. Im Experiment und später in der Praxis werden von uns die beiden Variablen, Temperatur und Konzentration gewählt, während der Druck sich einstellt.

Das Olefin ist auf die beiden flüssigen Phasen verteilt, und

zwar so, dass die Olefinkonzentration im SO_2 -freien Benzol in der unteren Extrakt⁴schicht amgrössten ist. Die Gasphase bleibt bei den später beschriebenen Messungen zur Aufstellung der Binodalkurven unberücksichtigt. Sowohl bei den Messungen, wie beim praktischen Betrieb arbeitet man in geschlossenen Gefässen.

2. Methodik der Dreiecksdiagramme.

Für die Aufstellung der Diagramme stehen zwei verschiedene Methoden zur Verfügung. (Eucken, Der Chemie-Ingenieur III, 3. Teil S. 231-232.)

Die analytische Methode geht von bestimmten Olefin-Paraffin-Gemischen aus, denen SO_2 zugesetzt wird, sodass eine Schichtentrennung eintritt. Untersucht man die obere Raffinatschicht und die untere Extrakt⁴schicht auf SO_2 -, Olefin- und Paraffingehalt, so erhält man die Endprodukte der Konoden, die als Seiten in der sog. Binodalkurve oder auch Grenzlinie des heterogenen Gebietes liegen. Die bekannte Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches liefert einen dritten Punkt. Diese drei Punkte müssen auf einer Geraden liegen, sofern die Analysenwerte stimmen. Die oben beschriebenen Operationen müssen bei gleicher Temperatur ausgeführt werden, da die Binodalkurve immer nur für eine konkrete Temperatur gültig ist. Bei steigender oder fallender Temperatur ändert sich das Kurvenbild erheblich. Nach dieser Methode wurden die Kurven der 1. Mitteilung bestimmt. Nachteilig ist an diesem Verfahren, dass die Analysenfehler bedenklich hoch werden können, da die exakte Abtrennung des Extraktes erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Für jede andere Temperatur müssen die Versuche erneut durchgeführt werden. Ausserdem erhält man in der Gegend des Wendepunktes der Binodalkurve zu wenig Konodenpunkte, um den exakten Verlauf der Kurve genau festlegen zu können. Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit der synthetischen Methode nach Schreinemakers, (Eucken, Der Chemie-Ingenieur III, 3. Teil S. 232) der Vorzug gegeben. Die Methode erlaubt Binodalkurven für jede beliebige Temperatur mit grosser Genauigkeit zu ermitteln. Die Bestimmung der Konoden ist durch das Vorhandensein der Binodalkurve analytisch einfacher geworden.

Nach der synthetischen Methode werden etwa 6 Gemische mit verschiedenem Olefingehalt zwischen 0 und 100% dargestellt. Die einzelnen Gemische, die mit A, B, C usw. bezeichnet sind, werden mit etwa 10 verschiedenen Mengen SO_2 von 0 bis 100% versetzt.

Von diesen erhaltenen Mischungen wird die Entmischungstemperatur ermittelt und in ein Diagramm nachfolgender Art eingetragen.

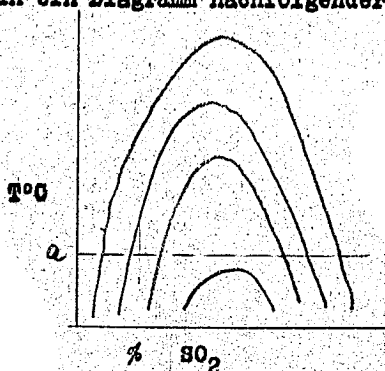


Abb. 1

Legt man nun für eine bestimmte Temperatur a einen Schnitt durch das Diagramm, so erhält man eine Reihe von Schnittpunkten, die in ein Dreiecksdiagramm übertragen, die Binodalkurve für die Temperatur a ergeben.

3. Herstellung reiner Olefine

Um nun die Ausgangsmischungen A, B, C usw. darzustellen, bedarf es sowohl hochprozentiger Olefine, wie Paraffine. Für unsere Gesamt-Leichtbenzinfraction muss folgendes gefordert werden:

1) Es muss ein Verfahren zur Anreicherung bzw. restlosen Isolierung der Olefine angewandt werden, das eine Erfassung sämtlicher im Leichtbenzin vertretenen Olefine gewährleistet, ohne irgendwelche Differenzierungen hinsichtlich der C-Zahlverteilung herbeizuführen.

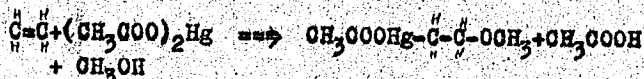
Der Gedanke durch SO_2 -Behandlung in einer halotechnischen Anlage stark angereicherte Extrakte zu gewinnen, musste als unkorrekt verworfen werden. A priori kann nämlich nicht vorausgesagt werden, ob und welche C-Zahl-Verschiebungen mit einer SO_2 -Extraktion verbunden sind.

Für die ersten Untersuchungen nach der synthetischen Methode wurde ein solcher Extrakt verwandt. Bei der Auswertung zeigten die Kurven A, B, C usw. teilweise Überschneidungen, die nur auf eine Verschiebung der C-Zahlen zurückgeführt werden könnten. Über die tatsächlich eintretende C-Zahl-Verschiebung werden spätere Messungen genauere Werte ergeben.

Das geeignete Verfahren zur Isolierung von sämtlichen in Leicht-

vertretenen Olefine scheint die Abtrennung mittels Mercuri-Acetat zu sein. (Alfred Coenen, Dissertation 1941, Tetz u. Hilberath. Das Verfahren wurde für die speziellen Zwecke der Arbeit etwas abgeändert.

Versetzt man ein olefinhaltiges Benzin, das in Methanol gelöst ist, mit festem Mercuri-Acetat, so lagert sich das Quecksilbersalz an die olefinische Doppelbindung gemäss folgender Gleichung an:



Da jetzt die Olefine an Quecksilber gebunden sind, hat sich ihre Flüchtigkeit so erniedrigt, dass durch Destillation die freien Paraffine entfernt werden können. Die Additionsverbindung, die im Rückstand verbleibt, wird durch Salzsäure zersetzt und dadurch die Olefine regeneriert.

Im einzelnen wurde wie folgt verfahren: Gemäss der Jodzahl wurden das Quecksilbersalz zugesetzt. (J.Z. = 73,9) Auf 1 Mol. Olefine wurden 1,2 Mole Quecksilberacetat angesetzt. Zum Leichtbenzin, dem bis zur homogenen Lösung Methanol zugesetzt wird, gibt man das Quecksilberacetat und schüttelt 6 Stunden lang. Es tritt eine klare Auflösung des Acetates ein. Die bei der Reaktion entstandene Essigsäure wird, um die Additionsverbindung bei der nachfolgenden Destillation zu schonen, unter Eiszugabe mit 5-n KOH neutralisiert, bis ein Niederschlag von HgO sich beim Schütteln eben nicht mehr löst. Lässt man das Gemisch sich nun absetzen, so beobachtet man eine obere klare Schicht: Die Restparaffine. Darunter befindet sich die wässrige Methanolschicht, und in ihr suspendiert die Additionsverbindung, die durch Quecksilberchlorid gelblich gefärbt ist. Das Acetat der Additionsverbindung wurde nicht, wie in der Dissertation von Coenen beschrieben, durch Schütteln mit Kochsalzlösung und das schwerlösliche Chlorid übergeführt. Man unterwirft vielmehr das Reaktionsgemisch in seiner Gesamtheit der vorsichtigen Destillation. Bei gewöhnlichem Druck liegt der Siedebeginn um 36°. Man lässt die Temperatur bei Atmosphärendruck bis +60°C ansteigen und destilliert weiter bei vermindertem Druck, so dass die Temperatur höchstens +65° erreicht. Es gelingt tatsächlich durch Auftreten von Azeotropie zwischen Paraffinen, Methanol und Wasser die Paraffine quantitativ bei der niedrigen Temperatur abzudestillieren.

Den Endpunkt der Destillation erkennt man daran, dass einmal die obere Schicht verschwunden ist, andererseits aber eine klare Probe der wässrigen Methanol-Schicht beim Versetzen mit viel kaltem Wasser keine Benzin-Ausscheidung mehr zeigt. Bei allen Operationen ist dafür zu sorgen, dass durch sorgfältige Kühlung Verluste an leichteren Bestandteilen vermieden werden. Der Rückstand wurde mit 15 Molen HCl auf ein Mol angewandtes Quecksilberacetat versetzt und die regenerierten Olefine mit Wasserdampf übergetrieben. Diese waren leicht gelblich gefärbt und wurden zur Entfernung von Methanol und Salzsäure mehrere Male mit Wasser geschüttelt und schliesslich über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Verwendet man die so gewonnenen Olefine zu Messungen mit SO_2 , dann entstehen Trübungen, die wahrscheinlich auf Spuren reduzierender Substanzen zurückzuführen sind. Um klare Extrakte und Raffinate bei den Messungen zu erhalten, befreit man die Olefine durch mehrstündiges Sieden über Natrium von diesen Eigenschaften. Hierbei wurde ein geringer Anstieg der Jodzahl von 231 auf 235,9 beobachtet. Vergleicht man die reinen Paraffine mit den Olefinen, die nicht über Natrium destilliert wurden, so fällt besonders der angenehme Geruch der Paraffine gegenüber dem stechenden der Olefine auf. Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, dass beim Zusammenbringen der Paraffine ohne Natriumbehandlung mit SO_2 keinerlei Trübungen verursacht werden. Daraus muss geschlossen werden, dass geringe Mengen reduzierender Substanzen wie Aldehyde, Ketone und Alkohole, die in den Benzinen enthalten sind, durch die Mercuri-Acetatbehandlung restlos in die Olefine verlagert werden. Vor der Behandlung des Ausgangs-Leichtbensins sollte absichtlich eine Abtrennung dieser Sauerstoffverbindungen unterbleiben, um diesen Stoffen, wie in der Praxis, Gelegenheit zu geben, sich bei der SO_2 -Extraktion in einer der Phasen anzusammeln. Für die Aufstellung der Entmischungskurven ist eine Entfernung der sauerstoffhaltigen Substanzen durch Na-Behandlung von keinem Einfluss, wie vergleichende Messungen von nicht gereinigten und Na behandelten Olefinen ergaben.

Durch die Quecksilberacetatmethode wurde ein hochprozentiges Olefin mit einer Jodzahl von 235,9 und einem Molgewicht von 105,8 entsprechend 97,2% Olefinen, erhalten. Die Paraffine zeigten eine Jodzahl von 80, ein Molgewicht von 107,1, entsprechend einem Olefingehalt von 3,4%. Der Unterschied von 105,8 und 107,1 im Molgewicht der Komponenten gegenüber 100,0 des Leichtbensins, beruht auf dem fast unvermeidlichen Verlust der ganz leichten

Anteile bei den verschiedensten Operationen. Dieser Unterschied kann aber insofern vernachlässigt werden, als gerade der Anteil der ganz leichten Bestandteile durch Unregelmäßigkeiten in der technischen Fraktionierung bedingt ist und sich dauernd in gewissen Grenzen ändert. Ein Molgewicht von 106 entspricht vielmehr einem besseren Durchschnitt des Leichtbenzinmolgewichts als 100.

4. Bestimmung der Trübungspunkte.

Die mittels Merkurieracetat erhaltenen Olefine und Paraffine wurden gravimetrisch zu folgenden Gemischen vereinigt:

A	=	3,4%	Olefine
B	=	25,6%	"
C	=	48,2%	"
D	=	65,8%	"
E	=	82,1%	"
F	=	97,2%	"

Von jeder Mischung ^{byrd} die in einer Kapillare^e fest, die an einer Stelle verjüngt ist, eine bestimmte Menge eingewogen. Anschliessend wird die Kapillare im Kältebad (feste Kohlensäure-Alkohol) auf -70° abgekühlt. Der Dampfdruck des Benzins wird durch die Abkühlung so weit herabgesetzt, dass ein kurzes Absaugen der Luft, das für die nachfolgende SO_2 -Kondensation unbedingt erforderlich ist, keine Verluste an Benzin bringt, wie nachgeprüft wurde. Man schliesst nun den Bahn zum Vakuum (Wasserstrahlpumpe) und lässt aus einer Bombe SO_2 in den evakuierten Raum einströmen, wobei man beliebige SO_2 -Mengen im Röhrchen kondensieren kann. Durch kurzes Heben aus dem Kältebad prüft man die Menge des sinkenden SO_2 und schliesst bei hinreichender Menge das SO_2 -Ventil der Bombe. Den Überdruck des nicht kondensierten SO_2 , das in der Leitung verbleibt, saugt man ab, ohne Verluste an Benzin befürchten zu müssen. Nun schmilzt man mit einem bereitgehaltenen Handgebläse die Kapillare an der verjüngten Stelle ab und bestimmt durch Differenzwägung den Gehalt an SO_2 .

Von jedem Gemisch genügen 10 Röhrchen mit verschiedenen SO_2 -Gehalten, die um etwa 10% auseinanderliegen.

Zur Bestimmung der Trübungspunkte wird der Inhalt der Röhrchen unter Schütteln bei einer Temperatur homogen gemacht, die nur wenige Grad oberhalb der eigentlichen Entmischungstemperatur liegt. Durch Tastversuche wird diese ungefähr bestimmt. Als Kältebad kann für Temperaturen ^{byrd} 0°C Wasser in einem durchsichtigen Dewar-Gefäss verwandt werden, und für Temperaturen unterhalb 0°C dienen Kohlensäure-Alkohol-Mischungen als Temperaturbäder.

Leichtbenzin

Erweichungstemperaturen mit 50%

A = 572,00 mm

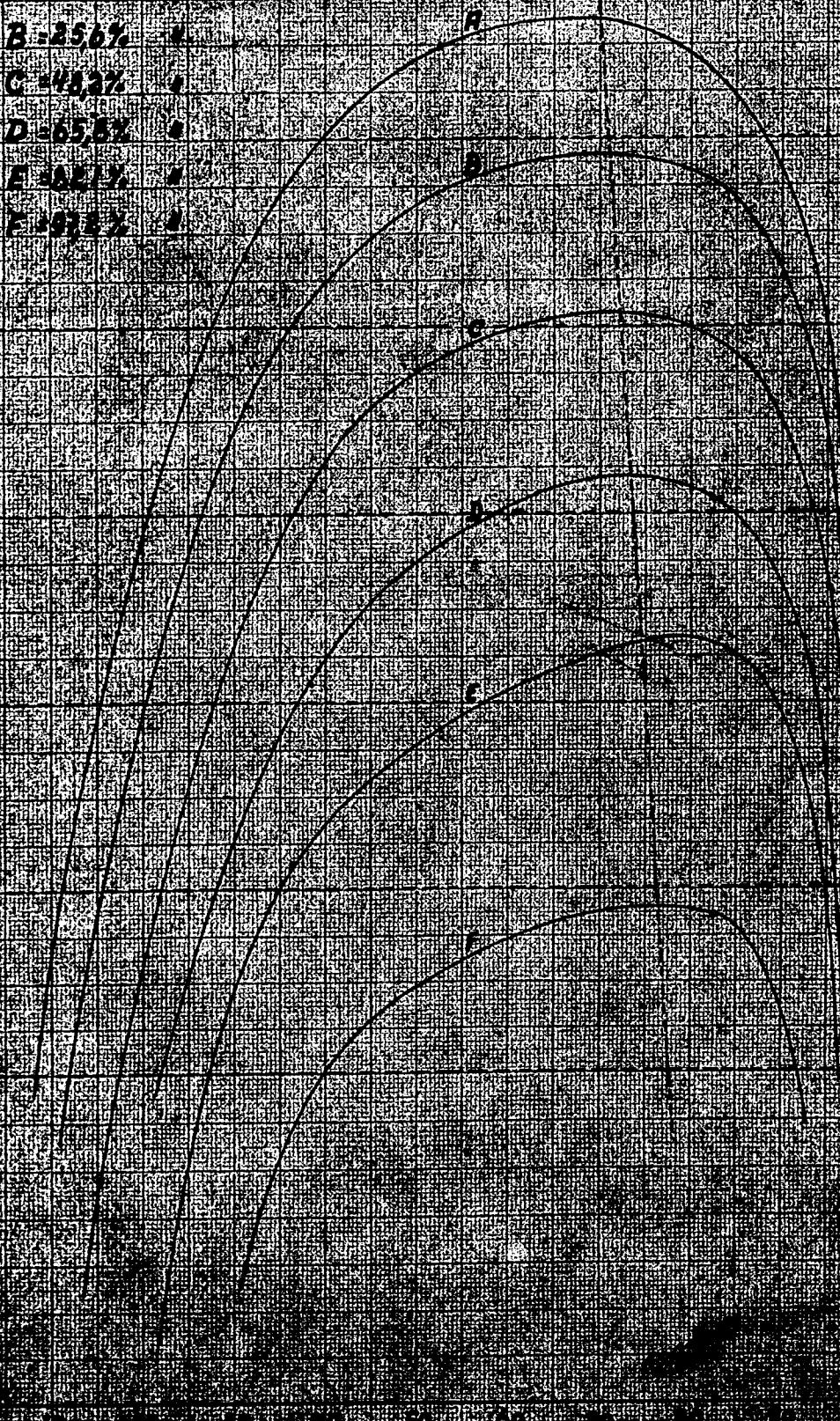
B = 2567,4

C = 4827,4

D = 6582,4

E = 8217,4

F = 9312,4



Gemisch Olefin %	A		B		C		D		E		F	
	% SO ₂	t°	% SO ₂	t°	% SO ₂	t°	% SO ₂	t°	% SO ₂	t°	% SO ₂	t°
	2,7	-70	10,9	-33,5	13,45	-41,5	30,4	-14,6	13,2	-75	21,8	-60
	4,5	-70	28,9	+3,5	27,8	-10,1	27,8	-18,8	21,2	-45	31,6	-39
	21,4	+0,5	49,2	+16,3	42,2	+4,4	34,2	-12,1	36,4	-187	30,8	-41
	19,5	-1,8	79,2	+18,5	43,7	+5,3	47,3	-3,5	38,0	-204	43,9	-27,5
	39,6	-204	64,6	+18,3	67,7	+9,5	59,8	-0,3	52,3	-116	57,1	-23,5
	62,0	+262	79,1	+18,9	73,2	+10,3	67,0	+0,7	63,2	-8,7	73,1	-21,2
	68,1	+259	90,1	+13,4	73,4	+10,5	70,4	+2,7	71,4	-7,3	84,3	-22,2
	72,5	+262	98,3	-22,0	90,3	+4,5	81,0	+1,7	79,3	-6,0	92,3	-32,5
	92,0	+158			96,7	-13,2	94,4	-13,8	96,2	-278		

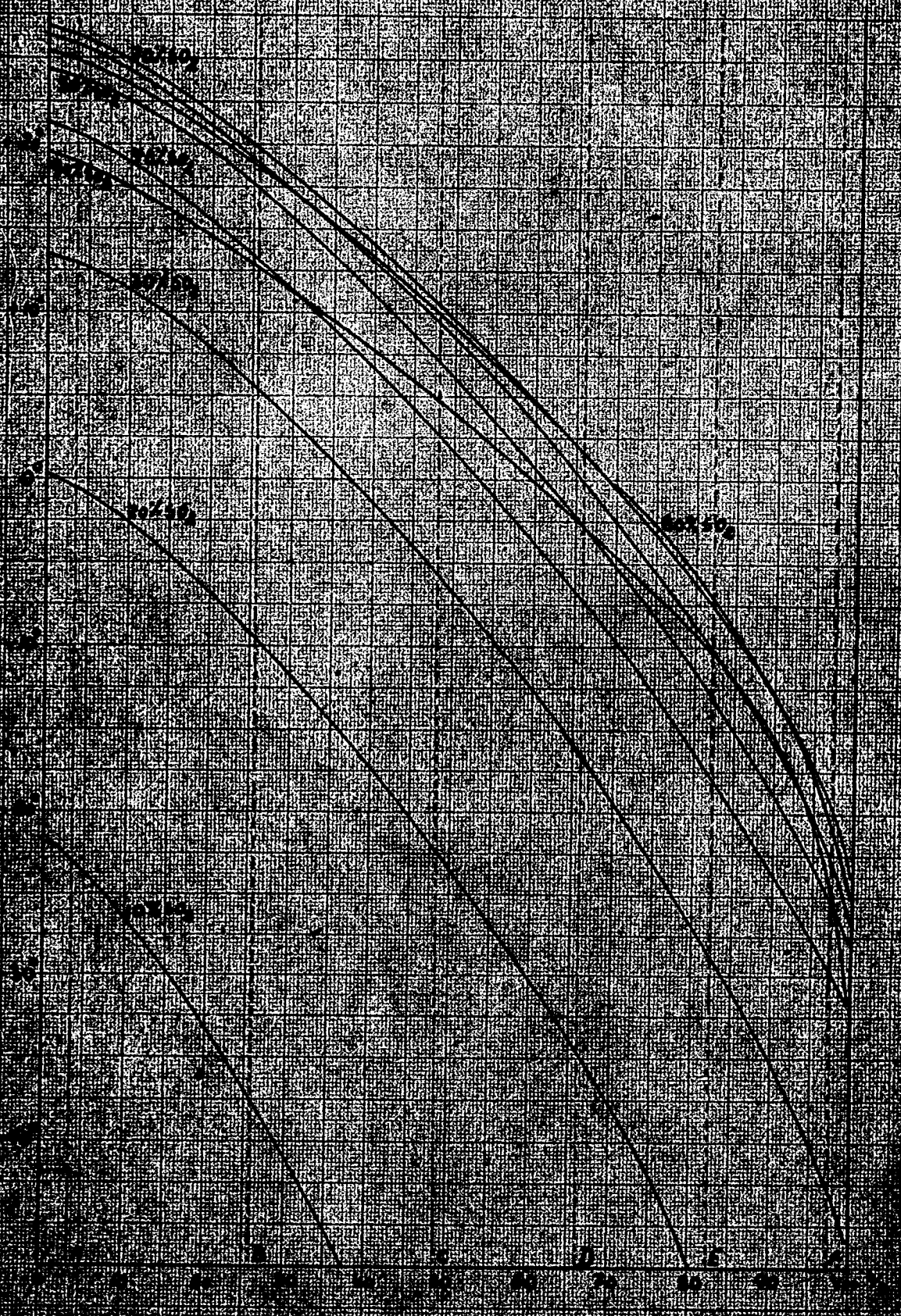
Tabelle 6

Die Temperaturen wurden mit einem geeichten Quecksilberthermometer mit $\frac{1}{5}^{\circ}$ -Einteilung bestimmt. Die Kapillare wird zur Messung durch zwei Gummiringe an dem Thermometer in unmittelbarer Nachbarschaft der Quecksilberkugel befestigt und in dem Bad bewegt, in dem ein Rührer für dauernde gute Durchmischung sorgt. Hatman durch Tasten den ungesättigten Entmischungspunkt erreicht, dann macht man durch Schlagen des Rührrohrs gegen die Handballen den Inhalt homogen und stellt das Bad auf schätzungsweise $-0,5^{\circ}$ oberhalb der Entmischungstemperatur ein. Dann wird aus einem Vorratsgefäß kalte Flüssigkeit in solcher Menge zugegeben, dass eine Temperaturerniedrigung von etwa $0,2^{\circ}$ erreicht wird. Genügt das nicht, dann wird durch vorsichtige weitere Zugabe von kalter Flüssigkeit so weit unter dauerndem Bewegen des Rührrohrs abgekühlt, bis bei einer bestimmten Badtemperatur eine leichte bleibende Trübung des Rührrohreninhalts eintritt. Dabei ist zu beachten, dass nicht etwa schon Extrakt am Boden der Kapillaren ausgefallen sein darf. Dieser Entmischungsversuch wird 2 bis 3-mal wiederholt, je nach dem Übereinstimmen der gefundenen Punkte und dem Prozentgehalt der Mischung an SO_2 , (sehr hohe und sehr tiefe SO_2 -Gehalte erschweren das genaue Erkennen des Entmischungspunktes.) Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. (Tabelle 6) Im Diagramm 3 sind die Werte graphisch aufgetragen. Die graphische Auswertung der Entmischungspunkte ergibt für jede Olefin-Paraffin-Mischung eine Kurve. Man erhält also eine Kurvenschar, deren Temperaturmessig am höchsten gelegene Kurve die Mischung mit dem kleinsten Olefingehalt darstellt. Mit wachsendem Olefingehalt sinkt die Lage der Kurven immer stärker ab und zwar nicht linear, sondern schneller abfallend. Da reine Olefine nicht untersucht wurden, kann nach der Lage der Kurven angenommen werden, dass reine Olefine bis hinab zu tiefen Temperaturen unbegrenzt mit SO_2 mischbar sind. Ein Kriterium dafür werden die Messungen an reinen C-Fractionen ergeben.

Verbindet man die Gipfelpunkte der Kurven miteinander, so erhält man die sog. kritische Entmischungslinie, den geometrischen Ort für alle Olefin-Paraffin- SO_2 -Gemische, die in einem bestimmten Temperaturpunkt gleiche Zusammensetzung der Extrakt- und Raffinatschicht zeigen und somit gerade homogen sind. Für die Zeichnung der Binodalkurven ist diese kritische Entmischungslinie von Gailletet und Mathias insofern wichtig, als man mit ihr die kritischen Punkte der Binodalkurven konstruieren kann, Punkte, in denen die Konoden in einem Punkt zusammenstrampfen.

Leichtbenzin 4

Erwärmungstemperaturen mit SO_2



Leichtbenzin Entmischungspunkte. Umwandlung aus Tabelle 6

1172

Gemisch Olefin %	A		B		C		D		E		F
	% SO ₂	t°	% SO ₂	t°	% SO ₂	t°	% SO ₂	t°	% SO ₂	t°	
	10	-23,0	10	-37,0	10	-	10	-	10	-	10
	20	- 0,5	20	-10,0	20	-23,8	20	-33,0	20	-	20
	30	+12,7	30	+ 5,0	30	- 6,5	30	-17,0	30	-25,0	30
	40	+20,5	40	+12,3	40	+ 2,8	40	- 7,5	40	-16,4	40
	50	+24,0	50	+16,5	50	+ 7,8	50	- 2,5	50	-12,4	50
	60	+26,0	60	+18,5	60	+ 9,8	60	+ 0,5	60	- 9,5	60
	70	+26,5	70	+19,3	70	+10,8	70	+ 2,0	70	- 7,5	70
	80	25,0	80	+18,5	80	+10,0	80	+ 1,5	80	- 7,0	80
	90	18,9	90	+13,1	90	+ 5,0	90	- 3,0	90	-10,2	90
											97,2

Tabelle 7

1173

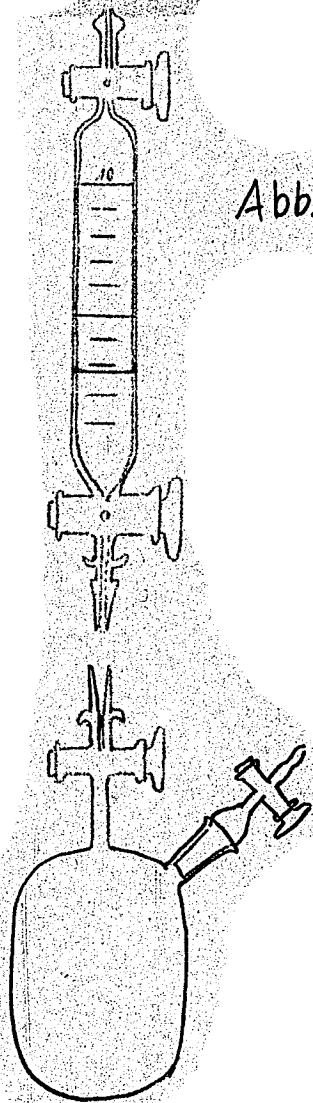


Abb. 1

Die Kurven für wechselnde Olefingehalte wurden in solche für wechselnde SO_2 -Gehalte umgewandelt. (J.C.L. Defize, On the Edman Process. S. 72, Amsterdam 1938.) (Siehe Tabelle 7, Diagramm 4) Mit deren Hilfe ist man in der Lage die Entmischungskurven für beliebige Olefingehalte nachzukonstruieren. Man kann auch damit die Kurve für reine Paraaffine zeichnen. Sie zeigt einen höchst gelegenen kritischen Punkt, oberhalb dessen sämtliche Leichtbenzin- SO_2 -Gemische homogen sind.

5. Konstruktion der Binodalkurven.

Aus den Diagrammen 3 und 4 wurden die Binodalkurven für -30° , -20° , -10° , 0° , $+10^\circ$ und $+20^\circ$ konstruiert. Die kritischen Punkte wurden mit Hilfe der kritischen Linie bestimmt. Die Komponenten an die Binodalkurven von der SO_2 -Spitze aus schneiden die gegenüberliegende Dreiecksseite in dem Punkte des grösstmöglichen Olefingehaltes in den Extrakten und sind ein Mass für die überhaupt höchstmögliche Anreicherung bei bestimmter Temperatur. (Diagramm 5)

6. Bestimmung der Konoden.

Zur Vervollständigung der Dreiecksdiagramme braucht man unbedingt einige Konoden. Da die Binodalkurve bereits festgelegt ist, hat man einen geometrischen Ort für die Konoden^{End}punkte. Der zweite geometrische Ort wird dargestellt durch die Linie der SO_2 -Gehalte von Extrakt- und Raffinatschicht. Sofern es gelingt, die SO_2 -Bestimmungen in beiden Schichten durchzuführen, ist die Lage der Konoden eindeutig bestimmt. Bei der praktischen Ausführung wurde wie folgt vorgegangen:

In einem graduierten Apparat von 10 cm³ Inhalt (Abb. 1) mit zwei Kapillarröhren, wird mittels einer ausgezogenen Kapillare eine Benzinmischung mit bekanntem Olefingehalt eingefüllt. Die Dimensionen des Apparates sind so bemessen, dass auf der analytischen Waage gewogen werden kann. Zu dem Benzin kondensiert man weiterhin so lange SO_2 , bis der Gehalt an SO_2 etwa 50-60% beträgt. In einem Kältebad von der gewünschten Temperatur lässt man unter Schütteln das Phasengleichgewicht sich einstellen. Man hebt das ganze Apparatchen kurz aus dem Bad und lässt augenblicklich von der Wasserstrahlpumpe die untere Schicht, die sich klar abgeheben haben muss, durch den unteren Hahn ab. Dann wägt man zurück und erhält das Gesamtextraktgewicht. In dem in Apparat zurückgebliebenen Raffinat wird der SO_2 -Gehalt bestimmt, in dem man das ganze Raffinat in eine evakuierte eingekühlte Birne, die mit

Bestimmung der Konoden im Lichtbenzin

1175

t°	Ausgangsgemisch			Raffinat			Extrakt		
	Benzin g	Olefine 1. Bauxin %	SO ₂ g	%	g	SO ₂ g	%	g	SO ₂ g
-30	1,3157	97,2	1,9546	59,8	1,9536	0,795	40,7	1,3167	1,160
-30	1,3516	82,1	1,5407	53,3	1,7831	0,535	30,0	1,1092	1,006
-30	1,3074	65,8	1,7338	57,1	1,5870	0,379	23,9	1,4542	1,355
-30	1,2734	48,2	1,9314	60,2	1,4660	0,278	19,0	1,7388	1,653
-30	1,2311	25,6	2,0294	62,2	1,3637	0,195	14,3	1,8968	1,834
-30	1,2929	3,4	2,3616	64,7	1,4243	0,179	12,8	2,2302	2,183
-10	1,3616	3,4	2,3418	63,3	1,5522	0,262	16,9	2,1512	2,079
-10	1,3422	25,6	1,6157	56,5	1,4886	0,355	23,8	1,3693	1,261
-10	1,3446	48,2	1,6937	55,7	1,6980	0,489	29,3	1,3403	1,205
-10	1,3812	65,8	1,6016	53,7	2,0656	0,816	39,4	0,9172	0,786
0	2,0776	3,4	2,7191	56,8	2,4453	0,517	21,2	2,3514	2,203
0	2,2798	25,6	2,3038	50,4	2,9623	0,8130	27,5	1,6213	1,491
0	2,1214	48,2	2,4593	53,6	3,0994	1,185	58,2	1,4813	1,274
									87,9
									90,6
									93,3
									95,0
									96,7
									98,0
									96,5
									92,0
									89,9
									85,7
									97,8
									91,9
									86,0

Tabelle 8

30%igen Wasserstoffsuperoxyd und Wasser beschickt ist, eingesaugt. Unter Schütteln wird das SO_2 quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert die mit $\frac{1}{2}$ NaOH titriert werden muss. Wir können auf die beschriebene Art die SO_2 -Gehalte vom Raffinat bestimmen und damit auch die des Extraktes berechnen. In den folgenden Tabellen sind die Messergebnisse für Konoden bei verschiedenen Temperaturen aufgeschrieben. (Tab. 8, Diagr. 6, 7, 8)

Bei der Konstruktion der Konoden aus den SO_2 -Gehalten von Extrakt und Raffinat der Tabellen erhält man Konoden, deren Richtung offenkundig falsch ist. Das liegt daran, dass kleine Unstimmigkeiten im SO_2 -Gehalt der Raffinate sich auf die Lage der Konoden sehr ungünstig auswirken können. Auf der Extraktseite haben geringe Fehler nur eine kleine Wirkung auf die Konodenlage. Deshalb haben wir zur Konstruktion der Konoden die SO_2 -Werte der Raffinate unberücksichtigt gelassen und als zweiten Konstruktionspunkt für die Konoden den Punkt gewählt, der durch die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches gegeben ist. Auf diese Art werden die in den Diagrammen gezeichneten Konoden bestimmt. Um die erkannten Fehlermöglichkeiten vollends auszuschalten, wurde eine zweite Methode zur Bestimmung von Konoden entwickelt, die eine exakte Bestimmung des SO_2 im Extrakt erlaubt.

Ein enges Röhrchen aus Jenaer Glas wird unten zu einer kleinen Ampulle A aufgeblasen. Nun zieht man zwischen Ampulle und übrigen Rohr eine feine Kapillare U etwa 10 cm lang aus und biegt die Kapillare U-förmig. Das andere Röhrchen wird oberhalb der fein ausgezogenen Kapillaren zu einer kleinen Kugel K aufgeblasen. Oberhalb dieser Kugel wird die reduzierte Abschmelzstelle R ausgezogen.

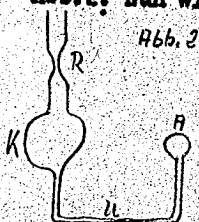
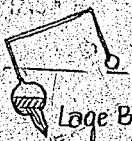
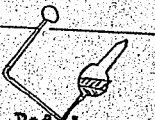


Abb. 2

Nun wird eine bestimmte Menge einer definierten Paraffin-Olefin-Mischung eingefüllt, dazu etwa 50 - 60% SO_2 einkondensiert und an der Abschmelzstelle abgeschmolzen. Aus den gravimetrisch eingefüllten Benzin- und SO_2 -Mengen errechnet man deren Mischung in Prozenten. Alsdann bringt man das Röhrchen, das jetzt ohne Abschmelzstutzen gewogen wird, in ein Kühlbad von -70° , ohne die kleine Ampulle A mit einzutauschen. Durch Berühren mit der Hand dehnt man ihr Glasvolumen so stark aus, dass alle Flüssigkeit in die grosse Kugel K gedrückt wird. (Lage A)

Dann dreht man mittels einer Pinsette das ganze Apparätchen um eine horizontale Achse um 180° , sodass sämtliche Flüssigkeit sich nun an der Abschmelzstelle B und in der Kugel K befindet. (Lage B). Die Ampulle bleibt auch jetzt ausserhalb des Kältebades. Es ist

Lage A



Lage B

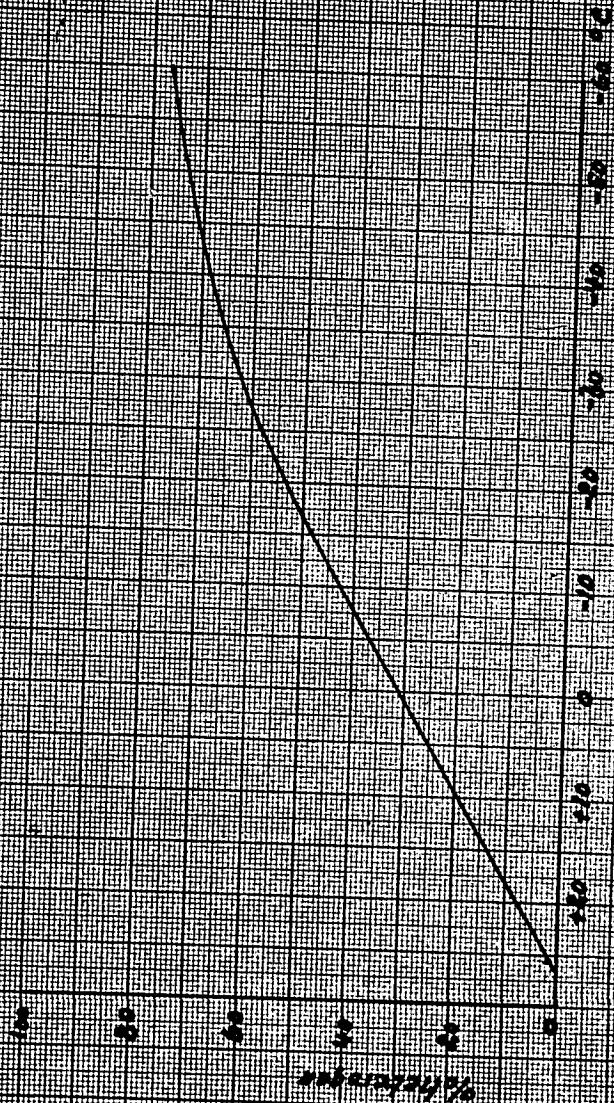
Genauestens darauf zu achten, dass keine Flüssigkeitsreste in dem Aste U zurückbleiben. Ist tatsächlich die Mischung quantitativ in der Kugel K, so bringt man den ganzen Apparat bei derselben Lage B in ein Bad der gewünschten Versuchstemperatur und bringt dabei die beiden flüssigen Phasen durch Schütteln in der Kugel K ins Gleichgewicht. Daraufhin müssen sich die Schichten klar scheiden. Unter langsamen und vorsichtigem Drehen bringt man das Röhrchen in die Lage A zurück, wobei der spezifisch viel schwerere Extrakt quantitativ nach unten sinkt, während sich die Raffinatschicht oben klar absetzt. Es tritt bei der letzten Operation keinerlei Trübung und Vermischung der Schichten ein. Durch Abkühlung mit einem Stückchen fester Kohlensäure sieht man aus dem unteren Teil der Kugel K Extrakt bis zur halben Füllung in die Ampulle A ein, entfernt das Trockeneis und bringt das Röhrchen durch schnelles Drehen in die Lage B, wobei diesmal aber die kleine Ampulle in das Temperaturbad eintaucht. Der in der Ampulle A versammelte Teil des Extraktes fliesst beim Drehen des Röhrchens auf den Boden der Ampulle, während durch die plötzliche Temperatursteigerung des Apullengasraumes auf die Badtemperatur der in der Kapillare U verbleibende Rest des Extraktes quantitativ in die Kugel K zurückgedrückt wird. Damit ist ein Teil des Extraktes für sich in der Ampulle isoliert. Man kühlt nun in einem tieferen Kältebad das ganze Apparätchen in derselben Lage B ab, wobei ebenfalls die Ampulle mit eintaucht. Nur die Kapillare U ragt heraus und wird in der Mitte bei a) abgeschmolzen. Das Gewicht des Extraktes in der Ampulle ergibt sich aus dem Gesamtgewicht des Röhrchens und dem abgeschmolzenen grösseren Teil, aus dem sämtliche Flüssigkeit quantitativ entfernt werden muss. Das Gewicht B des Extraktes in der Ampulle ist gleich der Differenz aus Gesamtgewicht minus dem Gewicht der vertriebenen Flüssigkeit.

Das SO_2 des Extraktes wird in Wasserstoffsuperoxydlösung quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert, die titriert wird. Auf diese Weise ist es möglich, den SO_2 -Gehalt des Extraktes mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen.

Beim Vergleich der Grösse der heterogenen Gebiete in Diagramm Nr. 5 in Abhängigkeit von der Temperatur fällt das systematische Abnehmen der Flächen mit steigender Temperatur auf. Um zu sehen, in wie weit eine Beziehung zwischen der Grösse des heterogenen Gebietes und der Temperatur besteht, wurden die Flächeninhalte mittels Planimeter in cm^2 bestimmt. In das Diagramm wurden nicht die absoluten Flächengrössen aufgenommen, sondern die Quotienten aus den Flächeninhalten der heterogenen Gebiete und der Gesamtfäche des Dreiecks. Da, wie schon früher ausgeführt wurde, bei $+28^\circ$ das heterogene Gebiet 0 wird, wird auch der Quotient 0. Das theoretisch maximal erreichbare heterogene Gebiet entspricht dem Inhalt des Dreiecks, sodass der Quotient hier gleich 1 wird. In Diagramm 5a erhält man bis etwa -20° eine Gerade, die bei $+28^\circ$ und 0% beginnt. Von etwa -20° ab krümmt sich die Kurve, um sich asymptotisch den 100% zu nähern. Das Kurvenbild zeigt, dass es ohne jede praktische Bedeutung ist, Versuche bei tieferen Temperaturen als -30° durchzuführen.

Leichtbenzin 50

Gründe der kalten Wasser-Gebiete als Funktion der Temperatur



D. Vergleiche mit den Ergebnissen der 1. Mitteilung.

Vergleicht man die Grösse des heterogenen Gebiets vom Leuchtbenzin mit den Diagrammen der reinen Fraktionen aus Mitteilung 1, so sieht man, dass die Ausdehnung des heterogenen Gebiets bedeutend grösser ist, als irgend eines der reinen Fraktionen. Wir nahmen zuerst an, dass dies durch die leichten Anteile der C_5 -Fraktion verursacht wird. Eine Nachprüfung ergab aber, dass das heterogene Gebiet der reinen C_5 -Fraktion bedeutend kleiner ist. Dann prüften wir zum Teil die Ergebnisse der ersten Mitteilung nach und mussten feststellen, dass diese falsch sind. Die Gründe hierfür und auch die neuen Ergebnisse werden in der dritten Mitteilung demnächst dargelegt.