

Herrn Dr. D. Müller-Cunha,
Exemplar № 1.

Bericht zur 2. Arbeitsgemeinschaft
Analytische und Präparative Feinreinigung von Kohlen-
wasserstoffgemischen

M. K.

vgl. Beilage 8 1 unten

Im Rahmen dieser Tagung wurde ich beauftragt, Ihnen über neue Methoden zur Abtrennung und Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Gemischen zu berichten. Diese Methoden sind von meinen Mitarbeitern und mir im letzten Jahrzehnt im Werke Oppau ausgearbeitet worden, um Einblick zu bekommen in die Zusammensetzung der Cracköle, die durch variierte Bedingungen der Methanolsynthese entstehen, der Produkte, die man daraus herstellt, und der durch chemische Spaltung gewonnenen Cracköle. Die bei den letzteren auftretenden Verbindungen kommen auch bei der Kohleverflüssigung als unbeständige Zwischenglieder vor. Da Cracköle im Ausland im sehr großen Umfange hergestellt werden, so war es wichtig festzustellen, welche Einzelbestandteile enthalten sie und wie lassen sich diese Einzelbestandteile technisch auswerten oder auf welche Auswirkung von Säuren des Auslandes muß man sich vorbereiten.

Da analytische Methoden zum Beweis auch eingehender Beispiele bedürfen, habe ich Ihnen diese in Beilagen mit diesem Bericht zur Hand gegeben.

Ich bespreche diese Methoden etwa in der Reihenfolge

Feinfraktionierung.
Beilage S 2

wie sie bei uns entstanden: die Feinfraktionierung durch Destillation mit dem Oppauer Apparat, dessen kleinste Ausführung ich Ihnen hier vorzeige, die Bestimmung der Olefine, der Diene, diese letzteren kommen, außer dem Butadien, hauptsächlich in den Produkten der thermischen Spaltung vor und zum Schluss gebe ich Ihnen ein Beispiel der Untersuchung eines vielgliedrigen CO-H_2 -Erdkohlens.

Unser Fraktionieraufsatz ist entstanden aus dem folgerichtigen Ausbau der Grundzüge des Hahnischen Aufsatzes: Beide Wände, an denen die Dämpfe vorbeistromen sind vom siedenden Bad umgeben. Die Wärmezufuhr, die dieses Bad im Sieden hält, wurde nicht durch die Destillationsdämpfe sondern durch eine eigne gleichmäßige Heizung - eine elektrische - besorgt. Hierdurch wird der Aufsatz auch für sehr kleine Mengen in gleicher Wirksamkeit brauchbar. Zunächst hatte ich nur einen engen Ringraum, ohne eingelegte Spirale benutzt, dann durch Einbau einer zweigängigen Spirale eines St-Brackets den Weg der Dämpfe verlängert und zwangsläufiger auch bei kleinen Dampfgeschwindigkeiten gemacht. Die beste Lösung stellt aber die auch im Widmeraufsatz benutzte geschliffene Glasspirale dar, die auf dem inneren Rohr aufgeschraubt ist. Sie dichtet am besten ab, erfordert aber auch, besonders bei dem großen Typen, eine große glasbläserische Kunstfertigkeit. Metalldrähte, z. B. Ag, kann man je nach dem Destillat auch verwenden. Die Trennschärfe leidet darunter kaum, nur eig-

Beilage S 5

Beilage 7

nem sich diese Destillate nach unseren Erfahrungen nicht an spektroskopischen Untersuchungen. Glasgefäßschmelze sind ungeeignet. Voraussetzung zur genauen Trennung sind: Konstanter Druck, am besten für jeden Apparat eine eigene Pumpe! Schema der Ausordnung, Druckregler und verschiedene Ausführungen finden. Sie in der Beilage zusammengefasst. Die Temperatur regelt man am besten nach dem Unter- oder Überdruck des konstant siedenden Bades, der sich genauer messen lässt, als unsere meist so ungenauen Thermometer.

Beilage 8.8

Als Fraktionierungsbeispiel gebe ich die Trennung von gleichen Teilen o-, m-, p-Xylol. Nach dreimaligem Fraktionieren war etwa die Hälfte des o-Xylols als 95%iges Produkt als Nachlauf gewonnen, der Vorlauf bestand aus o-freiem m- u p-Xylol. Das kernäre Gemisch des Hauptlaufes ließ sich nicht weiter trennen. Die Xylolgehaltsbestimmungen sind ramanispektrographisch gemacht.

Wir können mit diesem Laboraufsatz besser kommen, als es unsere großen Betriebskolonnen gekannen, bisher war dies umgekehrt. Wir haben diese Oppauer Kolonne nun auch betriebstechnisch ausgeführt, sie leistet hier mindestens das Gleiche wie im Kleinen was die Trennschärfe betrifft.

Olefine

Ich bespreche nun die Analyse der Olefine im Kohlenwasserstoffgemischen. Die aus geläufige Chemie der Kohlenwasserstoffe in der Farb- und Feinchemie ist ja ganz überwiegend eine Chemie der Aromaten. Das Cracken von Erdölen und Teeren und die synthetischen KW aus CO u. H₂

oder deren Weiterverarbeitungsprodukte bieten nun eine Rohstoffquelle, hiervon sind die Olefine der Menge und der Reaktionsfähigkeit nach die wichtigsten. Wie kann man nun in einem chemischen Kollektiv wie es z. B. solch ein Cracköl darstellt, das man durch Feinfraktionieren in die einzelnen Gruppen zerlegt hat, die einzelnen chemischen Isomeren bestimmen. Eine Grundlage zu gewinnen, stellt sich uns die Aufgabe die einzelnen Isomeren der Paraffine aus Gemischen zu bestimmen, in der Hoffnung dann von da aus auch Wege für die Kerosine und Heptene zu finden. Nun, ganz so vollständig ließ sich diese Aufgabe nicht lösen, indessen konnten wir Pentene und Kerosene in naheverwandene Gruppen zusammenfassend bestimmen. Als wir diese Aufgabe vor etwa zehn Jahren aufgaben, schlug uns Prof. Möhr vom Untersuchungslabor der vor, dies durch Bromieren und Fraktionieren der Bromide zu versuchen. Dieser Weg hatte sich nicht bewährt; durch Bromieren entstehen nicht nur Additions- sondern auch Substitutionsprodukte, die sich noch dazu wieder leicht zersetzen und so wird das zu untersuchende Gemisch vielgliedriger, was nach Möglichkeit zu vermeiden war. Wir benutzten dann mit Erfolg die Addition von HBr und konnten nun mit Hilfe der Reaktionen, die von einer Reihe von Sachgelehrten Michael und Zeidler an den bromierten Pentenen beobachtet hatten, die Pentene voneinander und von den Paraffinen in 4 Gruppen abtrennen. In einem geeigneten Reaktionsgefäß, einem V-Rohr mit

innerem Mittelchenkel das Sie hier sehen, wird das Olefin-
 Paraffinmisch. zunächst mit $4\frac{1}{2}$ n. HBr gesättigt, die
 Br-aufnahme bestimmt und man das tertiäre Bromid, das
 aus Trimethyläthylen und asym. Methyläthyläthylen entstan-
 den ist, mit H_2O gesättigt und durch Titration des entstan-
 denen HBr bestimmt. Man verfährt mit 100% gesättigter
 HBr alle Olefine bromiert, das Paraffin durch Abgießen in
 den anderen Schenkel abgetrennt und bestimmt. Ist Isopro-
 pyläthylen in dem Gemisch vorhanden gewesen, so ist aus die-
 sem durch Umlagerung tertiäres Bromid entstanden aus des-
 sen Bestimmung man unter Berücksichtigung des Umlage-
 rungsfaktors $\cdot 2$, das Isopropyläthylen errechnen kann. Die
 übrige Br-aufnahme ergibt dann die Menge der gradket-
 tigen Pentene. Wir gewinnen so außer der Paraffinmenge, drei
 Pentengruppen: 1. tertiäre Olefine, Trimethyläthylen, asym. Methyl-
 äthyläthylen, 2. Isopropyläthylen u. 3. gradkettige

Beilage 8 12 Schema

Bei der Messung kommt zu diesen 3 Gruppen noch eine
 vierte (11) u. zwischen der Isopropyläthylengruppe und der grad-
 kettigen kommt: Isobutyläthylen. Dies lagert sich näm-
 lich. Isobutan. Isobutan. Bromids infolge der Retropermuta-
 tion Umlagerung in 2.3 dimethyl 2 butanol, nur und
 dieser Alkohol geht unter diesen Bedingungen fast vollstän-
 dig in Isomethyläthylen über. Weiter Einzelheiten zeigt
 das Schema über die Messung. Man hat also diese Metho-
 de mit Anwendung der Abtrennung durch einfaches Um-
 schütteln. Es ist dann vollständig

Beilage 8 15

Eine zweite Bestimmungsmethode für tertiäre Olefine ist die selektiv-katalytische Anlagerung von HCl oder HBr an einen Bariumchlorid oder -bromid-Kontakt an dampfförmiges Olefin (Friedrichsen). Sie gestattet es z.B. geringe Gehalte von Isobutylen aus Gemischen von anderen Bestandteilen als Isologe quantitativ abzuscheiden.

Beilage 8 11

Eine weitere Bestimmungsverfahren entstand aus der einfachen Mercuriacetatmethode. Sie beruht darauf, daß primäre, sekundäre und tertiäre Olefine rasch, dikertiäre und tertiäre mit bemerkbarem quartären & langsam mit Mercuriacetat reagieren. Durch Titration der Essigsäure kann man die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Diese Methode ist von Wert, wenn man im Disobutylen den Gehalt an 2-4-Trimethylpenten 1 neben 2 bestimmen will, oder z.B. bei der Wasserabspaltung von 1-1-Diisopropyläthanol. $\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ | & | & | \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ & 2 & \end{matrix}$ gestellt werden will, durch wieviel primäres Olefin 1-1-Diisopropyläthylen $\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ | & | & | \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ & 2 & \end{matrix}$ das 2-3-4-Trimethylpenten 2 $\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ | & | & | \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ & 2 & \end{matrix}$ noch vorhanden ist.

Beilage 8 18 Tabelle

Bei der Bestimmung der Olefine treten die D. eine, bsp. in den Zuckersäuren, als störende Verunreinigungen auf, die man vor der Olefinanalyse bestimmen und beseitigen muß. Nach der Dienbestimmung und -entfernung müssen vor der Feinfraktionierung auch die Peroxygruppen entfernt werden, da diese neben der V-rohranalyse stören.

Die D. eine kann man durch stufenweisen Zusatz von Ma-

Dien

Leinsäureanhydrid und Abscheiden zwischen jedem Zusatz getrennt und in die einzelnen Anteile durch mikrochemische Reaktionen oder durch Überführen in die Phthalysäuren und dann Identifizierung bestimmt.

Die cyclischen Diene kann man auch, wie Dr. Hoefs feststellte durch Zusatz von α -Naphthol, das mit gradkettigen Dienen nur sehr langsam reagiert, für sich abtrennen. Von den acyclischen reagieren mit Maleinsäure zuerst die verzweigten, zuletzt die gradkettigen. Diese Methode bewährt sich bei der Abtrennung und Identifizierung der geringen Gehalte der Diene in den Crackölen.

Liegen Diene in größerer Konzentration vor, muß das Dien bekannt, so kann man dieses titrimetrisch bestimmen, indem man das nicht umgesetzte Maleinsäureanhydrid, das mit Wasser viel schneller hydrolysiert als die Additionsprodukte unter bestimmten Vorsichtsmaßnahmen titriert.

Bei Paraffinmischungen einzelne Isomeren zu bestimmen ist besonders schwierig in manchen Fällen aber besonders interessant und vor allem wirtschaftlich wichtig. So z. B. bei den als Flugbenzin verwendeten Isoktan, dessen hohe Klopfkraft vom Gehalt an 2,4,4-trimethylpentan abhängt. Da die Paraffine chemischen Reaktionen schwer zugänglich sind hat man es hier vielfach vorgezogen, die Molekularspektren, insbesondere das leicht bestimmbar und leicht anwendbare Raman-Effekt zu benutzen. Die Raman-Strahlung ist am besten, wenn man wenige am besten nicht

Beilage S. 30

Chemie

Beilage 8 36

mehr wie 3 Einzelbestandteile zugegen sind, von denen einer eindeutig überwiegt. Auch wir haben eine Anzahl technischer Jodkame auf diesem Wege untersucht, um die unerwarteten Unterschiede in ihren Oktanzahlwerten aufzuklären und kamen dabei zu neuen Ergebnissen. Zunächst wurden die 3 in Beilage 8 36 wiedergegebenen Proben mit dem Oppauer Kuppelz feinfractioniert, dann die Fraktionen ramanographisch untersucht. Schon die Fraktionsanten in der Tafel zeigen, daß Probe II sehr einheitlich zusammengesetzt ist, während I u III aus zwei Komponenten in ungleicher Menge und einem Vor- und Nachlauf als merkbare Verunreinigungen bestehen. Die Hauptbestandteile wurden ramanographisch v. Dr. Linn als 2.4.4 und 2.3.4 krimetlyphenkan bestimmt und durch die Brechungsindices bestätigt.

Beilage 8 37

Beilage 8 35

Ersteres hat die OZ 100, das zweite von uns zum ersten Mal darin nachgewiesen und seine OZ zu reinem synthetisch hergestellten zu 95 neu bestimmt. Die Verunreinigungen, die die OZ von III herabsetzen, befinden sich hauptsächlich im Nachlauf, daneben macht sich natürlich auch der höhere Gehalt an 2.3.4 krimetlyphenkan geltend, eine OZ von 95 wird verlangt, es allein ist also nicht förderlich.

Zusammengesetzte Gemische

Nachdem ich Ihnen nun einen Überblick über die von uns benutzten Methoden zur Trennung und Bestimmung von Olefinen, Dienen, Paraffinen gab, will ich Ihnen noch kurz zeigen - wobei ich in Einzelheiten besonders auf die Beilagen verweise - wie weit man auf diese Wege die man-

