

Kern *E. Brueckner* *J. Döbler*

ALMONI-KLABORATORIUM OPPAU

Journal-Auszug Nr. 238

12. Februar 1941

200001171

2170

Dr. Nienburg

Zur Charakterisierung der das T.T.H.-Paraffin verun-
reinigenden nicht normalparaffinischen Kohlenwasser-
stoffe.

Bag Target
2170 30/4.03 - 20

AKTIONSLABORATORIUM CIPLA

12. Februar 1941

Dr. Nbg/Gb

Ges. G. Wietzel

Zur Charakterisierung der das T.T.H.-Paraffin verunreinigenden nicht normalparaffinischen Kohlenwasserstoffe.

Das vom Brabag-Werk Zeitz zu liefernde T.T.H.-Paraffin genügt noch nicht den Anforderungen der Oxydation und muß deshalb einer Nachreinigung unterworfen werden (vergl. Lab.Ber. 1589). Diese wird vorläufig in Oppau durch eine Behandlung mit AlCl_3 erfolgen, wobei man sich darüber klar ist, daß dieses Verfahren an sich nicht das bestmögliche ist. Vielmehr würde eine Lösungsmittelbehandlung noch wesentlich bessere Resultate geben.

Neben dieser beiden Raffinationsverfahren hat Leuna im Jahre 1940 die hydrierende Nachraffination des T.T.H.-Paraffins aufgegriffen, die sich schon früher zur Paraffinreinigung bewährt hat (vgl. D.R.P. 671 612 u. A.P. 1930 468). Unter geeigneten Bedingungen erhält man durch diese Nachhydrierung des rohen T.T.H.-Paraffins entsprechend der repräsentativen Probe 28 ein gut oxydierbares Paraffin (vgl. Journalauszug 226). Dabei ist es notwendig, die Bedingungen so zu wählen, daß der Paraffingehalt des Rohmaterials durch die Hydrierung möglichst nicht gemindert wird.

Die Hydrierung unterscheidet sich von den Raffinationen mit Lösungsmitteln oder Chemikalien dadurch, daß bei ihr dem Rohprodukt keine Bestandteile entzogen werden, sondern daß die verunreinigenden, oxydationshemmenden Bestandteile des Rohprodukts durch den Wasserstoffangriff lediglich/hemmende Wirkung auf die Oxydation verlieren.

Es war nun gerade im Hinblick auf diese Tatsache von Interesse, die Natur der das T.T.H.-Paraffin verunreinigenden nicht normalparaffinischen Bestandteile näher kennenzulernen und festzustellen, in welcher Weise diese Bestandteile durch den Hydrierungsprozeß verändert werden.

Zu diesem Zwecke unterwarfen wir ein der Probe 28 entsprechendes T.T.H.-Paraffin und ein daraus gewonnenes Wasserstoffraffinat einer Lösungsmittelbehandlung und zwar mit Dichloräthan, wobei man in beiden Fällen ca. 10% eines nicht normalparaffinischen Extraktes erhielt.

Diese Extrakte wurden unter 15 mm in 10° -Fraktionen zerlegt und diese Fraktionen näher analysiert. Die diesbezüglichen Daten finden sich in den Tabellen.

200001173

len 1 und 2 und sind in den Kurvenblättern I bis III graphisch gegen die Molekulargewichte aufgetragen.

Ein Vergleich der Daten des Gesamtextraktes (Tabelle 1 und 2) zeigt zunächst nur, daß das spez. Gewicht des Extraktes 2 kleiner als das von 1 ist und daß Extract 2 noch mit schlechten Werten oxydierbar ist, während bei 1 die Oxydation nicht anspringt.

Einen wesentlich weiteren Einblick in die Natur der die beiden Extrakte zusammensetzenden KW-Gemische vermitteln die analytischen Daten der Engelfraktionen.

Kurvenblatt I gibt die Dichte-Mol.-Gew.-Beziehung. Zunächst sind die Fraktionen des Extraktes 1 spezifisch wesentlich schwerer als die von 2. Die hydrerende Raffination hat also ganz eindeutig eine erhebliche Dichteverminderung der spezifisch schweren, verunreinigenden Bestandteile zur Folge, was mit dem Sinken der Jodzahlen der Fraktionen von Extract 1 von 15 bis 40 auf unter 1 bei den Fraktionen von Extract 2 parallel geht (vgl. Kurvenblatt/grüne Linien). Während aus den Jodzahlen bei Extract 1 sich Olefingehalt zwischen 19 und 6% berechnen, sind die Fraktionen von 2 praktisch gesättigt. Das Sinken der Dichte beim Absättigen von Lückenbindungen aliphatischer oder aromatischer Natur, ist bei Kohlenwasserstoffen eine allgemeine Erscheinung. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die KW.

Nr. 35, 36 und 37 aus Tabelle 3, die einen solchen Dichtegang mit dem Grad der Absättigung an einheitlichen Verbindungen besonders deutlich zeigen.

Tabelle 3 ist eine Zusammenstellung der Dichten bei 70° von aliphatischen, alicyclischen und aromatisch-aliphatischen KW zwischen C₁₈ u. C₄₈. Die Werte stammen teils aus den Zusammenstellungen von Egloff und v. Grosse (Universal Oil Products Company), teils aus dem Labor.Ber. 1570. Auf 70° wurden die Werte mit den Temperaturkoeffizienten der genannten Autoren einheitlich umgerechnet.

Kehren wir zu der Betrachtung des Kurvenblattes I zurück, so fällt weiterhin auf, daß der Extract 2 gegen 1 niedrigmolekulare Fraktionen enthält, die spezifisch schwerer sind als die mittleren Fraktionen von 2. Das dürfte auf eine nicht ganz zu vermeidende spaltende Wirkung bei der katalytischen Hydrierung zurückzuführen sein, wobei offenbar von alicyclischen KW Seitenketten abgesprengt wurden.

Aus der Lage der Kurvenzüge der beiden Extrakte in Kurvenblatt I läßt sich in Verbindung mit den Bruttoformeln der Einzelfraktionen aus Kurvenblatt III die Natur dieser Kohlenwasserstoffe weitgehend bestimmen.

Betrachten wir zunächst den Extrakt 2, also den aus dem hydrierend nachraffinierten T.T.H.-Paraffin. Es Tabelle 2 bzw. Kurvenblatt II folgt, daß dieser Extrakt und seine sämtlichen Fraktionen praktisch gesättigt sind. Die Jodzahlen sind kleiner als 1. Der Wasserstoffgehalt von Fraktion VI am entspricht der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n+2}$. Es muß sich also um Kohlenwasserstoffe der alicyclischen Reihe handeln. Bei den Fraktionen I bis V muß man wegen des geminderten Wasserstoffgehaltes bicyclische Alicycle annehmen.

Dieser Schluß aus den Bruttoformeln der Fraktionen des Extraktes 2 wird von ihrer Dichte-Kurve in Kurventafel I bestätigt. In diesem Kurvenblatt gibt die rote untere Kurve die Dichten der Normalparaffine. Über dieser Kurve liegen die Dichtewerte verschiedener Isoparaffine des hier interessierenden Molekularbereichs, wobei zu jedem Dichtewert die zugehörige Nummer aus der Tabelle 3 gesetzt worden ist. Diese Werte liegen in einem Bereich, der von der schraffierten Fläche dargestellt ist. Sie liegen also durchweg oberhalb der normalparaffinischen Kurve, aber wesentlich niedriger als der Kurvenzug des Extraktes 2. Dieser liegt etwa in dem Dichtebereich der KW 41, 42, 58, d.h. im Bereich monocyclischer Alicycle, wobei die Seitenketten mehr oder weniger verzweigt sein können. Damit ist die Natur des Extraktes 2 in diesem Sinne festgelegt.

Die Bruttoformeln der Fraktionen des Extraktes 1 liegen zwischen $C_{2n}H_{2n-1}$ und $C_{2n}H_{2n+2}$, also unterstem Wasserstoffgehalt. Da diese Fraktionen auf Grund ihrer Jodzahlen zwischen 19 und 64% Olefine enthalten, kann man das Vorliegen von Aromaten in diesem Auszug in beträchtlicheren Anteilen mit Sicherheit ausschließen, da sich sonst Bruttoformeln ergeben müßten, die weniger Wasserstoff enthalten als der Formel $C_{2n}H_{2n-6}$ entspricht. Es wird sich also bei dem Extrakt um Gemische ungesättigter Alicycle handeln, die allenfalls noch geringe Mengen von Aromaten enthalten. Die Nachhydrierung hat die Absättigung dieses Gemisches zu gesättigten Alicyclen zur Folge. Ein weiterer Effekt ist die weitgehende Entschwefelung und eine Erhöhung der Anilinpunkte. (Kurvenblatt II)

Bei der Oxydation von T.T.H.-Paraffin, das durch Hydrierung nachraffiniert wurde, wird man also in den Oxydationsprodukten diese alicyclischen Verunreinigungen in Form von sauerstoffhaltigen Verbindungen wiederfinden. Bei mit Lösungsmitteln nachbehandeltem T.T.H.-Paraffin gehen diese Produkte jedoch in die Auszüge, kennen also die Fettsäuren nicht verunreinigen. Die raffinierende Wirkung des TIC bestehst darin, daß es mit den ungesättigten Alicyclen und schwefel- sowie sauerstoffhaltigen Verunreini-

200001175

4

gungen einen Säureschlamm bildet, der jedoch je nach der verwendeten Menge AlCl_3 nur ca. 2 - 4% dieser verunreinigenden Bestandteile herausnimmt. Die Lösungsmittelbehandlung erweist sich damit allen übrigen Raffinationsverfahren gegenüber als prinzipiell überlegen.

Hans K.

200001176

T a b e l l e 1

Dichloräthanextrakt aus T.T.H.-Paraffin 28; Extrakt 1
 d^{70} 0,816, E.P. 29°.

Oxydation: nicht oxydierbar

Engler-Fraktionen unter 15 mm

Frkt.	Kp. 15 mm	d^{70}	%C	%H	%S	Jodzahl	% Olefin	A.P.	M.G.	Summenformel	Summenformel allgem.
I	220/230	0,798	84,45	13,73	0,13	19,6	23,8	94,4	309	C _{21,9} H _{42,4}	CnH _{2n-1,4}
II	230/240	800	84,75	13,94	0,09	15,4	18,7	99,8	308	C _{21,9} H _{42,9}	CnH _{2n-1}
III	240/250	802	85,73	14,09	0,12	15,8	20,2	100,2	325	C _{23,2} H _{45,4}	CnH _{2n-1}
IV	250/260	809	85,66	13,83	0,14	18,4	23,5	93,9	326	C _{23,2} H _{44,7}	CnH _{2n-1,7}
V	260/270	820	85,84	13,65	0,17	20,4	23,2	95,7	351	C _{24,9} H _{47,1}	C _{n+1} H _{2n-2,7}
VI	270/280	828	85,96	13,50	0,17	22,6	33,0	94,4	370	C _{26,3} H _{49,2}	CnH _{2n-3,4}
VII	280/290	836	85,66	13,33	0,20	23,3	33,6	92,7	366	C ₂₆ H _{48,3}	CnH _{2n-3,7}
VIII	290/300	837	86,21	13,32	0,22	35,0	51,6	87,7	374	C _{26,5} H _{46,7}	CnH _{2n-4,5}
IX	300/310	840	85,83	13,07	0,27	34,9	54,5	87,7	397	C _{28,2} H ₅₁	CnH _{2n-5,4}
X	310/320	845	85,46	13,96	0,27	40,2	64,0	86,9	403	C _{28,6} H _{55,6}	CnH _{2n-1,6}

200001177

Tabelle 2

Bichloräthantrakt aus hydriertem nachraffiniertem T.T.H.-Paraffin 28, Extrakt 2

 d_4^{20} 0,796, E.P. 21,6°Oxydation: Zeit 34 CO₂Z.45 Farbe 400

Engler-Fraktionen unter 15 mm.

Frkt.	Kp. 15 mm	d_4^{20}	C	H	S	Jodzahl	A.P.	M.G.	Summa-formel	Summa-formel-allgem.
I	116/126°	0,9052	89,77	13,88	0,033	1,2	-	222	C _{15,8} H _{27,4}	C _n H _{2n+2}
II	126/136	0,9050	86,63	13,82	0,058	1,1	77,0	235	C _{16,8} H _{32,3}	C _n H _{2n+1,3}
III	136/146	0,947	85,33	13,70	0,043	1,0	-	255	C _{13,2} H _{34,0}	C _n H _{2n-1,6}
IV	146/156	0,951	85,33	13,75	0,039	0,92	83,4	277	C _{19,8} H ₃₈	C _n H _{2n-1,6}
V	156/166	0,924	85,71	14,12	0,045	0,72	91,4	280	C ₂₀ H _{39,14}	C _n H _{2n-0,8}
VI	166/176	7,916	85,15	14,40	0,047	0,47	100,4	238	C _{20,5} H _{41,3}	C _n H _{2n+0,3}
VII	176/186	7,933	85,47	14,31	0,019	0,47	101,6	280	C ₂₀ H ₄₀	C _n H _{2n}
VIII	186/196	7,867	85,09	14,47	0,019	0,46	103,0	306	C _{21,8} H _{44,1}	C _n H _{2n+0,5}
IX	196/206	7,874	85,60	14,44	0,011	0,33	101,9	305	C _{21,8} H _{45,9}	C _n H _{2n+0,3}
X	206/216	7,951	85,59	14,39	0,012	0,42	107,6	335	C ₂₄ H ₄₈	C _n H _{2n}
XI	216/226	8,019	85,54	14,40	0,011	0,46	109,0	362	C _{25,7} H _{51,5}	C _n H _{2n+0,1}
XII	226/236	8,065	84,89	14,16	0,011	0,50	110,1	366	C _{26,2} H _{53,2}	C _n H _{2n+0,8}
XIII	236/246	8,082	85,82	14,20	0,011	0,60	111,5	422	C _{31,5} H ₆₂	C _n H _{2n-1}
XIV	246/256	8,107	85,65	14,34	0,017	0,78	112,7	445	C _{31,8} H ₆₄	C _n H _{2n+0,4}
	256/266	8,133	85,69	14,27	0,019	0,92	114,0	393	C _{28,4} H _{56,3}	C _n H _{2n-0,5}

T a b e l l e 3

Nr.	Strukturformel	Kp.	d^{70}	Mol. Gew.	Summen- formel	allgem. Summen- formel	Remer- kungen.
1	C.C.(C) ₁₆ .C C		,7529	282	C ₂₀ H ₄₂	C _n H _{2n+2}	
2	C.C.C.(C) ₁₄ .C C C	204° 15	0,7616	282	"	"	
3	Crocetan	135° 0,5	0,7691	282	"	"	
4	Phytan	169,5 9,5	0,7562	282	"	"	
5	C.C.(C) ₁₆ .C.C C C		0,7625	310	C ₂₂ H ₄₆	"	
6	C.C.C.C.(C) ₁₄ .C C C C	210,5 10	0,7638	310	"	"	
7	C.(C) ₁₉ .C C		0,7776	308	C ₂₂ H ₄₄	C _n H _{2n}	Eigen Mess.
8	(C) ₆ .C.(C) ₆ .C.(C) ₆ C C		0,7774	310	C ₂₂ H ₄₆	C _n H _{2n+2}	
9	C.C.(C) ₂₀ .C C	208° 3	0,7700	338	C ₂₄ H ₅₀	"	
10	C.C.C.C.C.(C) ₁₄ .C C.C.C.C	225,5 10	0,7692	338	"	"	
11	C ₃ .C.(C) ₃ .C.(C) ₄ .C.(C) ₃ .C.(C) ₃ C C C		162 0,51	0,7734	338	"	
12	C.(C) ₁₉ .C = C.C C	153° 0,05	0,7766	336	C ₂₄ H ₄₈	C _n H _{2n}	

Nr.	Strukturformel	k.p.	d^{70}	Mol. Gew.	Summen- formel	allgem. Summen- formel	Bemerkungen.
13	$(C)_6 \cdot C \cdot (C)_2 \cdot C \cdot (C)_6$ $\quad \quad $ $\quad (C)_4 \quad (C)_4$	155° $0,5$	0,7695	338	$C_{24}H_{50}$	C_nH_{2n+2}	Eigene Mess.
14	$(C)_5 > (C)_4 < (C)_5$ $\quad \quad $ $\quad (C)_5 \quad (C)_5$		0,7789	338	"	"	"
15	$(C)_8 \cdot C \cdot C \cdot C$ $\quad \quad $ $\quad (C)_6 \cdot (C)_6$	146° $0,22$	0,7675	338	"	"	"
16	$(C)_4 \cdot C \cdot C \cdot C$ $\quad \quad $ $\quad (C)_2 \cdot (C)_2$	165° $1,9$	0,7794	338	"	"	"
17	Squalen	280,5 24	0,7785	422	$C_{30}H_{62}$	"	
18	$C \cdot (C)_{14} \cdot C \cdot (C)_{14} \cdot C$ $\quad \quad $ $\quad C \quad C$		0,7909	450	$C_{32}H_{66}$	"	
19	$C \cdot (C)_5 \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot (C)_5 \cdot C$ $\quad \quad \quad \quad $ $\quad C \quad (C)_5 \quad (C)_5 \quad C$	256° 13	0,7867	450	"	"	
20	$(O)_8 \cdot O \cdot (O)_2 \cdot O \cdot (O)_8$ $\quad \quad $ $\quad (C)_6 \quad (C)_6$	196° $0,11$	0,7813	450	"	"	Eigene Mess.
21	$(C)_8 \cdot C \cdot C \cdot (C)_8$ $\quad \quad $ $\quad (C)_7 \cdot (C)_7$	191° $0,09$	0,7820	450	"	"	"
22	$(C)_8 \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C$ $\quad \quad \quad \quad $ $\quad (C)_6 \quad (C)_6 \quad (C)_6$	193° $0,4$	0,7795	450	"	"	"
23	$(C)_3 \cdot C \cdot C \cdot (C)_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad C_3 \quad C_3 \quad C_3$	177° $0,45$	0,7884	450	"	"	"

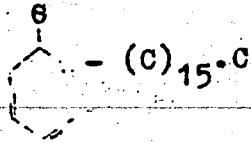
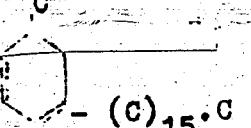
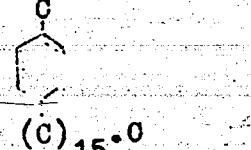
200001180

Nr.	Strukturformel	Kp.	d^{70}	Mol. Gew.	Summen- formel	allgem. Summen- formel	Bemer- kungen.
24	(C) ₁₅ · C - (C) ₁₅ C C		0,7908	464	C ₃₃ H ₆₈	C _n H _{2n+2}	
25	(C) ₁₅ · C · (C) ₁₅ (C) ₄		0,7913	492	C ₃₅ H ₇₂	"	
26	(C) ₈ · C · C · C · C · C · C · C (C) ₆ (C) ₆ (C) ₆ (C) ₆	214° 0,04	0,7885	562	C ₄₀ H ₈₂	"	Eigene Mess.
27	C C · C · C · C · C - C · C · C (C) ₆ (C) ₆ (C) ₆ (C) ₆	202,5° 0,003	0,8582	674	C ₄₈ H ₉₈	"	"
28	(C) ₁₂ · C · (C) ₂ · C · (C) ₁₂ (C) ₁₀ (C) ₁₀	286° 0,075	0,7962	674	"	"	"
29	(C) ₈ · C · C · C · C (C) ₆ (C) ₆ 2	281° 0,18	0,7961	674	"	"	"
30	(C) ₈ · C · C · C · C · C · C · C · C · C (C) ₆ (C) ₆ (C) ₆ (C) ₆ (C) ₆ (C) ₆	245° 0,08	0,7925	674	"	"	"

Nr.	Strukturformel	Kp.	d^{70}	Mol. Gew.	Summen- formel	allgem. Summen- formel	Bemerkungen
31			0,9030	248	$C_{18}H_{32}$	CnH_{2n-4}	Eigene Mess.
32		180,5°	0,8342	274	$C_{20}H_{34}$	CnH_{2n-6}	
33		172,5°	0,8647	288	$C_{21}H_{36}$	"	
34		230°	0,8277	302	$C_{22}H_{38}$	"	
35			0,9068	294	$C_{22}H_{30}$	CnH_{2n-14}	Eigene Mess.
36			0,8660	300	$C_{22}H_{36}$	CnH_{2n-8}	"
37			0,8455	306	$C_{22}H_{42}$	CnH_{2n-2}	"

200001182

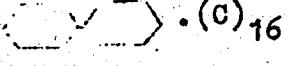
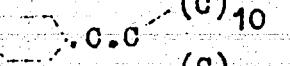
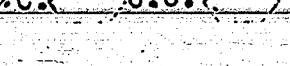
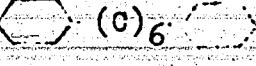
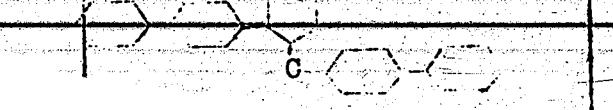
11

Nr.	Strukturformel	Kp.	α^{20}	Mol. Gew.	Summen- formel	allgom. Summen- formel	Bemer- kungen
38		238,8° 15	0,8263	316	C ₂₃ H ₄₀	C _n H _{2n-6}	
39		238° 15	0,8222	316	"	"	
40		239,8° 15	0,8217	316	"	"	
41	(C) ₁₆ • < - > • (C) ₂		0,8072	336	C ₂₄ H ₄₈	C _n H _{2n}	Eigene Mess.
42	(C) ₁₂ • < - > • (C) ₆		0,8017	336	"	"	"
43	(C) ₃ • < - > • (C) ₆ • < - > • (C) ₃		0,8397	334	C ₂₄ H ₄₆	C _n H _{2n-2}	"
44	(C) ₂ • < - > • (C) ₃ • < - > • (C) ₂		0,8435	334	"	"	"
45	> . C . (C) ₄ . C . C . C . O C . C . C		0,8599	334	"	"	"
46	> . C . (C) ₄ . C . < (C) ₃ (C) ₃		0,8585	334	"	"	"
47	(C) ₁₂ • < - > >		0,8416	334	C ₂₃ H ₄₄	C _n H _{2n-4}	"

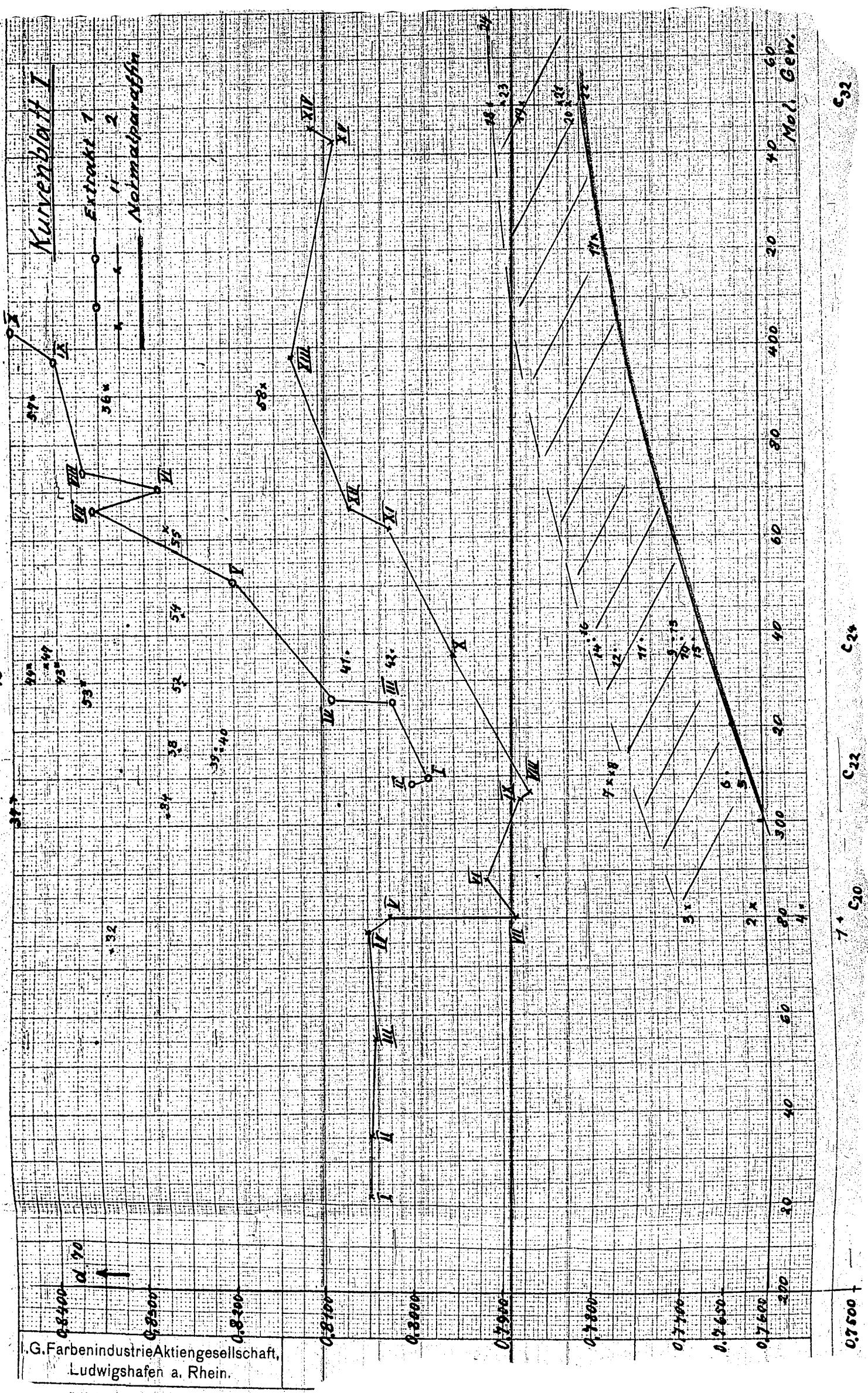
Nr.	Strukturformel	Kp.	ΔH°_f	Mol. Gew.	Summen- formel	allgem. Summen- formel	Bemer- kungen.
48	 C ₁₁ H ₁₆		0,8473	334	C ₂₄ H ₄₆	C _n H _{2n-2}	Eigene Mess.
49	 C ₁₂ H ₁₆		0,9135	330	C ₂₄ H ₄₂	C _n H _{2n-6}	"
50	 C ₁₂ H ₁₆		0,3642	332	C ₂₄ H ₄₄	C _n H _{2n-4}	
51	 C ₁₂ H ₁₆		0,9247	323	C ₂₄ H ₄₀	C _n H _{2n-3}	
52	 C ₁₅ H ₁₆	249,8	0,8256	330	C ₂₄ H ₄₂	C _n H _{2n-6}	
53	 C ₁₂ H ₁₆	332,2	0,8372	330	"	"	
54	 C ₁₅ H ₁₆	25,3	0,8257	344	C ₂₅ H ₄₄	"	
55	(C) ₆ - (C) ₂ - (C) ₆		0,8275	362	C ₂₆ H ₅₀	C _n H _{2n-2}	Eigene Mess.

200001184

13

Nr.	Strukturformel	Kp.	d^{70}	Mol. Gew.	Summen- formel	allgem. Summen- formel	Bomer- kungen.
56	(C) ₆ ·  (C) ₁₆		0,8339	392	C ₂₀ H ₅₆	C _n H _{2n}	Eigene Mess.
57	 · (C) ₁₆		0,8425	390	C ₂₀ H ₅₄	C _n H _{2n-2}	"
58	 · C · (C) ₁₀ (O) · (C) ₁₀		0,8162	392	C ₂₈ H ₅₆	C _n H _{2n}	"
59	 · C · C · (C · C · C ·) · C /		0,8995	394	C ₂₈ H ₅₀	C _n H _{2n-6}	"
60	 (C) ₆ · 		0,9334	414	C ₃₀ H ₅₄	C _n H _{2n-6}	
61			0,9388	412	C ₃₀ H ₅₂	C _n H _{2n-8}	Eigene Mess.

200001185



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

c₃₂

7 c₂₀ c₂₂ c₂₄

0.7500

200001186



200001187

Kunenhardt

