

Bestimmung des Aromatengehaltes von Benzinen nach der Anilinpunktmethode.

Von Dr.W.Hirschberger, I.G.-Farbenindustrie, Ludwigshafen a/Rh.
Hochdruckversuche.

Die Aromaten aus der Anilinpunktsdepression zu berechnen ist eine seit langem bekannte⁺⁾, jedoch verhältnismäßig wenig verbreitete Methode. Da diese Methode sich für betriebstechnische Zwecke besonders eignet, wird sie bei uns schon seit mehreren Jahren angewandt, und ist zunächst in ihrer Anwendbarkeit auf Benzintypen, wie sie heute in der Grossproduktion unserer Hydrierwerke anfallen, d.h. für Benzine mit Siedegrenzen von etwa 40-165°C und etwa 30-50% bis 100° siedender Anteile, von uns genau untersucht und ausgearbeitet worden. Wie weit sich die gefundenen Beziehungen zwischen Anilinpunktsdepression und Aromatengehalt für Benzine anderer Siedebereiche oder für Fraktionen anwenden lassen, bedarf noch der Untersuchung.

Für unsere Versuche verwandten wir Gemische von reinen Einzelaromaten in Mengenverhältnissen, wie sie ähnlich in der Grössproduktion (CV₂b, VT 706b, DHD) vorkommen; z.B. 20% Reibenzol, 41% Toluol, 27% Xylol, 3% Äthylbenzol und 9% höhere Aromaten. Von diesen Aromatengemischen gaben wir steigende Prozentsätze zu verschiedenen Restbenzinen, die jeweils durch scharfe Raffination mit Schwefelsäure von Aromaten und Olefinen befreit waren. Für diese Mischungen wurden die Anilinpunkte festgestellt. Sodann wurden für sämtliche Mischungen die Anilinpunkte II (d.h. Anilinpunkt nach Entfernung der Aromaten und Ungesättigten) bestimmt. Werden nun die Differenzen aus AP. II und AP I gegenüber dem bekannten Aromatengehalt aufgetragen, so ergibt sich eine schwach gekrümmte Kurve (vgl. Kurvenblatt I). Anders ausgedrückt bedeutet das, dass für die Abhängigkeit der Anilinpunkts-Depression vom Aromatengehalt nicht ein konstanter Faktor, sondern ein gleitender

^{+) Vgl. Journ.Soc.Chem.Ind. 40.Bd. (1921) S.20.T. Tizzard und Marshall.}

angenommen werden muss. Er beträgt z.B. bei 10° Depression etwa 1,2, bei 50° ca. 1,0 und bei 70° ca. 0,9. Eine bestimmte AP.-Depression entspricht also einem bestimmten Aromatengehalt, unabhängig von der absoluten Lage der Anilinpunkte, d.h. unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Restbenzine.

Bei der Untersuchung von Benzin mit hohem Aromatengehalt (50% und mehr) ergab sich die Notwendigkeit, den Anilinpunkt in Mischung mit Normalbenzin zu bestimmen, da die normalen Anilinpunkte unter 0° liegen (Schmelzpunkt des Anilins = -6°C). Hierbei stellte sich heraus, dass der aus der Mischung mit Kahlbaumbenzin errechnete Anilinpunkt um einige Grade (bis etwa 7) höher lag als der direkt bestimmte, zum Beispiel:

	Anilinpunkt I direkt bestimmt	errechnet aus Mischung
1) 50 Gew.% Aromaten AP.II - $61,5^{\circ}$:	+ 11,6	+ 14,2
2) 50 " " " AP.II = $57,5^{\circ}$:	+ 7,7	+ 11,7
3) 50 " " " AP.II = $52,5^{\circ}$:	+ 3,0	+ 7,9
4) 50 " " " AP.II = $47,5^{\circ}$:	- 2,3	+ 2,4

Der Grund hierfür liegt darin, dass die Anilinpunkte von Mischungen nicht der Mischregel folgen.

Muß der Anilinpunkt I aus der Mischung mit Kahlbaumbenzin errechnet werden, dann läßt sich die Beziehung zwischen Anilinpunktsdepression und Aromatengehalt nicht einheitlich durch eine Kurve ausdrücken, da der aus der Mischung mit Kahlbaumbenzin errechnete Anilinpunkt I vom tatsächlichen abweicht (nicht der Mischregel folgt) und der Grad der Abweichung ausserdem noch von der Zusammensetzung des Restbenzines abhängt. Wir haben für 4 verschiedene Restbenzine anhand der gleichen synthetischen Aromatenmischungen die Beziehungen zwischen den errechneten Anilinpunkten und den theoretischen Aromatengehalten empirisch ermittelt und kurvenmäßig festgelegt. (Siehe Kurvenblatt 2).

Es liesse sich allerdings auch hierfür eine Arbeitsweise anwenden, die es gestattet, die oben ermittelte allgemeingültige Beziehung zwischen Anilinpunktsdepression und Aromatenge-

halt zu benützen, wenn nämlich sowohl für die Bestimmung des Anilinpunktes I sowie des Anilinpunktes II gleicherweise eine Mischung im Verhältnis 1:1 Gewichtsteile mit aromatenfreiem Benzin (z.B. Normalbenzin) verwendet wird. Der aus der Anilinpunktsdepression ermittelte Aromatengehalt ergibt mit 2 multipliziert den Aromatengehalt des zu untersuchenden Benzins.

Als Beispiel für die Übereinstimmung der nach den 3 beschriebenen Arbeitsweisen ermittelten Ergebnisse läßt sich anführen: Eine Mischung, bestehend aus 60,5 % reinem Aromatengemisch und 39,5 Gew.% eines Restbenzins vom AP. $62,2^{\circ}$ wurde nach den 3 Methoden untersucht und ergab:

a) nach der ersten Arbeitsweise

AP. I direkt bestimmt	= - $2,7^{\circ}$
" II	= + $62,2$
Anilinpunktsdepression	= $64,9^{\circ}$ entspricht
nach Kurve I abgelesen	<u>60,3 Gew.% Aromaten.</u>

b) nach der zweiten Arbeitsweise

AP. I errechnet aus Mischung 1:1 Vol.mit

Normalbenzin	= + $2,4^{\circ}$
	= + $62,2^{\circ}$

AP. II

Nach Kurvenblatt II entspricht einem errechneten AP. I = + $2,4^{\circ}$ bei AP. II = $62,2^{\circ}$ ein Aromatengehalt von 60,7 Gew.%

c) nach der dritten Arbeitsweise

Probe + Normalbenzin (1:1 Gewichtsteile) ergibt

	AP. I = + $32,7^{\circ}$
" " " "	AP. II = + $59,9^{\circ}$
Anilinpunktsdepression	= $27,2^{\circ}$

entspricht nach Kurvenblatt I abgelesen einem Aromatengehalt von 30,2 Gew.% multipliziert mit 2 = 60,4 Gew.%.

Neben wesentlich anders zusammengesetzten synthetischen Aromatenmischungen wurden mit gutem Ergebnis auch aus CV_{2b} durch Extraktion gewonnene Aromatengemische verwendet.

Beispiel:

Zusammensetzung der Mischung.			A r o m a t e n			
			15% Benzol + 31% Toluol + 20% Xylol + 8,5% Athylbenzol + 25,5% höhere		aus CV 2b extrahierte Aromaten	
			gefunden nach AP.-Methode	Abweichungen v. theoretischen Wert	gefunden nach AP.-Methode	Abweichungen v. theoretischem Wert
5% Aromaten + 95% Restbi			5	0	-	-
10% " + 90% "			9,8	- 0,2	-	-
15% " + 85% "			14,5	- 0,5	-	-
20% " + 80% "			19,4	- 0,6	-	-
25% " + 75% "			24,2	- 0,8	-	-
30% " + 70% "			29,1	- 0,9	29,5	-0,5
40% " + 60% "			39,2	- 0,8	39,5	-0,5
50% " + 50% "			49,3	- 0,7	49,2	-0,8
60% " + 40% "			59,0	- 1,0	59,5	-0,5

Aus unseren Aromatenextraktionen ist bekannt, dass das spezifische Gewicht des aus den Hochleistungsbenzinen extrahierten reinen Aromatengemisches mit nur sehr geringen Abweichungen $0,872/15^{\circ}$ ist.

Die Umrechnung der nach der Anilinpunktmethode in Gewichtsprozent ermittelten Aromatengehalte in Volumprozent kann also nach folgender Formel vorgenommen werden:

$$\text{Vol.\% Aromaten} = \frac{\text{Gew.\% Arom.} \times \text{spez.Gew.des Benzines}}{0,872}$$

Einfluß der Olefine auf die Aromatenbestimmung nach der Anilinpunktmethode.

Es sollte zunächst grundsätzlich festgestellt werden, ob und wie weit bei Aromatenbenzinen, die Ungesättigte enthalten, in dem durch die Anilinpunktdifferenz ermittelten Aromatengehalt die Ungesättigten mitenthalten sind. Die Un-

tersuchung von Vertretern der zwei Haupttypen, der aliphatischen und naphthenischen Ungesättigten - Oktylen und Cyklohexan - ergab, dass die Einwirkung sehr verschieden sein kann, je nach dem eignen Anilinpunkt des betr. Olefins.

Beispiel:

Ein Aromatenbenzin	hat einen Anilinpunkt	= + 4,4°	
Dasselbe Benzin + 5% Cyklohexan	"	= + 3,0°	Differenz - 1,4
" " + 5% Oktylen	"	= + 6,0°	" + 1,6
" " + 5% Decylen	"	= + 7,5°	" + 3,1
" " + 5% (Cyklohexan + Oktylen + Decylen 2:1:1)		= + 4,8°	" + 0,4

(Anilinpunkt v. Cyklohexan = ca. -19°; Oktylen = + 34,8; Decylen = + 49,9).

Um den Aromatengehalt olefinhaltiger Benzine nach der Anilinpunktmethode zu ermitteln, ist es erforderlich, die Olefine herauszunehmen. Dieses gelingt anscheinend in genügendem Maße, soweit es sich um niedere Ungesättigten-Konzentrationen handelt (bis ca. 5%), durch Behandlung mit 80%iger Schwefelsäure. Von diesem vorbehandelten Benzin wird der Anilinpunkt (genannt AP. Ia) bestimmt. Dieser Anilinpunkt dient als Grundlage für die Ermittlung des Aromatengehaltes nach Kurvenblatt I resp. II. Der so gefundene Aromatengehalt bezieht sich auf das olefinfreie Benzin und ist auf das Originalbenzin umzurechnen. Aus der Differenz zwischen AP. I und AP. Ia kann, wie aus obiger Tabelle ersichtlich, auf den Gehalt des Benzines an Ungesättigten kein Schluß gezogen werden. Er muß vielmehr durch eine gesonderte Bestimmung ermittelt werden.

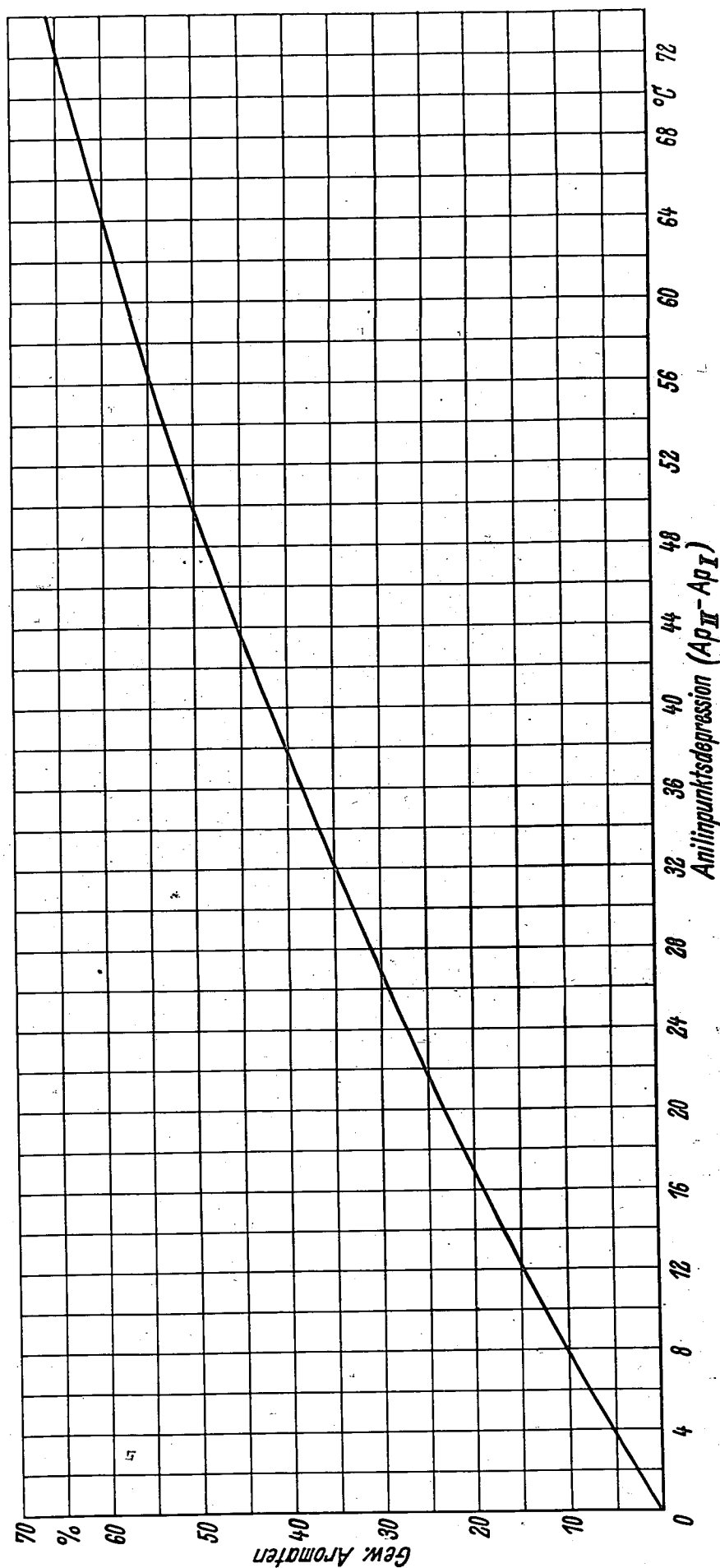
Folgende Tabelle zeigt anhand synthetischer Mischungen, wie der Ungesättigtengehalt sich bei der Aromatenbestimmung auswirkt, wenn die Berechnung statt aus dem Anilinpunkt Ia mit dem Anilinpunkt I vorgenommen wird:

Beispiel:

Zusammensetzung in Gew.%			AP.I	AP.Ia	AP.II	%Aromaten aus AP.II-AP.I		%Aromaten aus (AP.II-AP.Ia) (100 Olefine)	
Aro-	Rest-	Olefine				ge-	Abwei-	gefun-	Abwei-
maten	ben-					fun-	chungen	den	chun-
sin						den	v.theor.		gen v.
							Wert		theor.
									Wert
50	47	3 Cyklohexan	2,4	2,8	56,4	52,9	+ 2,9	49,9	- 0,1
50	45	5 "	0,6	2,2	56,0	54,0	+ 4,0	49,9	- 0,1
50	40	10 "	3,7	2,7	55,6	56,5	+ 6,5	50,4	- 0,4
40	45	5 Oktyle	6,7	5,7	58,8	51,5	+ 1,5	49,7	- 0,3
50	45	5 (Cyklohexan+ Oktyle+Decy- len 2:III)	5,2	4,1	58,5	52,4	+ 2,4	50,3	+ 0,3

Wir glauben hierdurch gezeigt zu haben, dass die Anilinpunkt-methode nach vorstehend beschriebener Arbeitsweise für die Zwecke der Untersuchung technischer Benzine mit den angegebenen Einschränkungen zu praktisch brauchbaren Ergebnissen führt.

Beziehung zwischen Anilinpunktsdepression und Aromatengehalt von Benzinen.
wenn der Ap.I. direkt (nicht in Mischung mit Normalbenzin) bestimmt ist.



001954

Kurvenblatt II

Beziehung zwischen Anilinpunkt I und Aromatengehalt von Benzinen in Abhängigkeit vom Anilinpunkt II
wenn der Ap.I. des Benzins aus dem Ap. der Mischung desselben mit Normalbenzin (1:1 Vol.) errechnet ist.

