

GEHEIM

002579

I F. Behandlung von Spaltdestillaten
mit selektiven Lösungsmitteln.

3496-301103 doc

131

JANUAR 1943.

I.F. BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN
MIT SELEKTIVEN LÖSUNGSMITTELN.

A. EXTRAKTION EINES SPALTDESTILLATES MIT SO₂. (Ir.E.Sweep)

EINLEITUNG.

Bei einer von der Rhenania angestellten Untersuchung nach dem Polymerisieren von Spaltdestillat zu Schmieröl stellte sich heraus, dass die Qualität des Schmieröls besser wird wenn das Spaltdestillat vorher mittels einer Extraktion mit SO₂ raffiniert wird. Es fragt sich nun, welche Verbindungen durch die Extraktion mit SO₂ entfernt werden. Zwar wird man dabei zuerst an Aromaten denken, aber gerade in einem Spaltdestillat kämen vielleicht auch bestimmte ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Frage. Sobald dies bekannt ist, könnte man die Extraktion derart ausführen, dass diese Verbindungen vollständiger entfernt werden. Möglicherweise würde dann das durch Polymerisation so behandelte Spaltdestillates bereitete Schmieröl hervorragende Eigenschaften besitzen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Um beurteilen zu können, welche Verbindungen durch Extraktion von Spaltdestillat mit SO₂ entfernt werden, soll man zuerst die Verteilungskoeffizienten der verschiedenen im Spaltdestillat anwesenden Komponenten bestimmen. Wir haben dazu ein Spaltdestillat (TMC 2687), nachdem durch sorgfältiges Rektifizieren die Komponenten siedend unterhalb 60°C entfernt waren, mit 1 Vol.Tl SO₂ bei -20 bzw. -50°C extrahiert. Bei -50°C setzte sich eine grössere Menge fester Substanz ab (vermutlich unverzweigte Olefine), die sich in der Raffinatphase anhäufte. Diese feste Substanz wurde in der Raffinatphase gelassen und zusammen mit ihr aufgearbeitet.

Um Benzinverluste möglichst zu vermeiden, haben wir die Phasen durch sorgfältig ausgeführte Rektifizierungen unter erhöhtem Druck von SO₂ befreit. Die Destillationen wurden eingestellt gerade bevor das Übergangsgebiet SO₂ - Benzin erreicht worden war. Der Rest des SO₂ wurde durch Auswaschen mit Lauge und Wasser entfernt; darauf wurden die gewonnenen Produkte noch auf CaCl₂ getrocknet.

Es stellte sich heraus, dass die Verluste bei den Extraktionen gering sind:

Verlust bei der -20°C Extraktion: 0.4 Vol.% (0.5 Gew.%);
" " " -50°C " : 0.3 " (0.7 ")

Es handelt sich in der Hauptsache um SO₂-Verluste, wie aus einem Vergleich der obenangeführte Verluste, ausgedrückt in Volumina und in Gewichten hervorgeht. Die Verluste bei den Destillationen sind ziemlich gross, nämlich etwa 4 Vol.%.

Sie könnten eine Folge sein von:

1. einer ungenügenden Fraktionierung, so dass also Spaltdestillat mit dem SO₂ mit überdestilliert:

2. Polymerisation der Diolefine unter Einfluss von SO_2 , wobei das Polymerisat in der Destillationsapparatur (Raschigringe, Destillierkessel) zurückbleibt.

Der erste Punkt wurde geprüft indem eine bestimmte Menge SO_2 langsam aus einem Kolben abdestilliert und die SO_2 -Dämpfe in Lauge aufgefangen wurden. Da im Kolben kein Rückstand zurückblieb und auch keine Benzinschicht auf der Lauge schwamm, kann geschlossen werden, dass das SO_2 kein Spaltdestillat enthielt. Die Fraktionierung ist also genügend scharf gewesen. Wahrscheinlich sind die Verluste auf die unter 2. genannte Ursache zurückzuführen. Eine Bestimmung der Mengen Diolefine vor und nach Destillation könnte darüber Aufschluss geben.

B. BESTIMMUNG VON AROMATEN IN EXTRAKTEN UND RUECKSTAENDEN EINES SPALTDESTILLATES. (Ir. J. Verheus).

EINLEITUNG.

Es kam uns nicht erwünscht vor die Methodik von Grosse & Wackher¹⁾, wobei zur Bestimmung von Aromaten mit der spezifischen Dispersion gearbeitet wird, anzuwenden, da die Korrektur für die anwesenden Olefine wegen des stark ungesättigten Charakters der Produkte hier sehr hoch wird und übrigens dabei störende Mengen Diolefine erwartet werden können.

Für eine chemische Bestimmung der Aromate (mit konzentrierter Schwefelsäure) muss man zuerst die Olefine entfernen (mit Thioglykolsäure) oder selektiv hydrieren. Der hohe Olefingehalt der Produkte lässt erstere Methode als weniger geeignet erscheinen, so dass wir zu selektiver Hydrierung entschlossen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Selektive Hydrierung.

Die selektive Hydrierung der nach obenbeschriebener Behandlung bei -20° und -50°C erhaltenen Extrakte und Rückstände wurde zunächst bei 1 Atm. und Zimmertemperatur über einen Pt-Fe-Katalysator ausgeführt. Es stellte sich heraus, dass dieser Katalysator sehr bald vergiftet wurde. Bei Verwendung eines Molybdenkatalysators wurden bei 275°C unter einem Druck von 280 Atm. gute Resultate erzielt.

Die Reaktionsprodukte wurden nach der Hydrierung bei Zimmertemperatur aus der Autoklave gegossen und die zurückbleibenden Reste mit Pentan entfernt. Nach Filtrieren dieses Spülpentans wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand dieser Destillation dem filtrierten ausgegossenen Produkt zugesetzt. Da die Bromzahl von drei der vier behandelten Produkte ziemlich hoch war, haben wir diese Produkte noch einer zweiten Hydrierbehandlung unterzogen.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11 (1939) 614.

Ausführung der Bestimmungen.

Wir bestimmten von den selektiv hydrierten Produkten die Bromzahl (S.A.M. 8/38) und weiter die Dichte, den Brechungsindex und die Dispersion ($n_F - n_C$). Ausserdem wurden Aromatbestimmungen angestellt durch Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure. Dabei stellte sich heraus, dass es notwendig war zweimal zu sulfonieren. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Werte für die spezifische Dispersion

$$\left(\frac{n_F - n_C}{d_{4}^{20}} \right)_{104 \text{ korr.}}$$

und die Aromatgehalte sind für die kleine Menge ungesättigter Verbindungen, die nach der Hydrierung noch in den Produkten anwesend war, korrigiert.

Umschreibung	Bromzahl	d_{4}^{20}	n_D^{20}	$\frac{n_F - n_C}{d_{4}^{20}}_{104 \text{ korr.}}$	Aromatgehalt in Gew.% korr.	Vol.% der Bestandteile mit Siedepunkt < 150°C in hydr. Prod.
Extrakt -20°C	4.3	0.8143	1.4581	128.7	34	25
Rückstand -20°C	2.6	0.7727	1.4340	107.4	4	13
Extrakt -50°C	3.1	0.8299	1.4692	137.5	45	28
Rückstand -50°C	2.7	0.7711	1.4329	104.0	2	10

Schliesslich rektifizierten wir die Produkte in einer mikro-Vigreux-Säule zur Bestimmung des Gehaltes an niedrigsiedenden Verbindungen (Siedepunkt < 150°C).

SCHLUSSFOLGERUNG.

Aus obigen Daten ist ersichtlich, dass die aromatischen Verbindungen aus dem Spaltdestillat sich in der Extraktphase konzentriert haben. In höchstem Masse ist dies der Fall bei der niedrigsten Extraktionstemperatur. Die gefundenen spezifischen Dispersionen sind höher als man aus den durch Sulfonierung gefundenen Aromatgehalten erwarten würde, was höchstwahrscheinlich der Gegenwart von dicyclischen Aromaten zuzuschreiben ist. Letztere haben nämlich eine viel höhere spezifische Dispersion als die Benzenderivate, die zweifellos den grösseren Teil der anwesenden Aromate bilden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir beabsichtigen zu prüfen inwiefern die SO₂-Extraktion selektiv ist in bezug auf bestimmte Strukturtype der ungesättigten Verbindungen, u.a. mittels Oxydationsversuche mit Peressigsäure.