

TEIL II

ANALYSE AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFF-GEMISCHE

MIT EINEM MOLEKULARGEWICHT ÜBER 150

Die vorhergehenden Abschnitte beruhten alle auf dem Fehlen von ungesättigten Verbindungen in den untersuchten Erzeugnissen. Im allgemeinen wird man jedoch bei der Untersuchung von Erdoelfraktionen mit der Anwesenheit von Aromaten zu rechnen haben (nach allgemein gültiger Meinung enthalten Erdoelfraktionen keine oder praktisch

keine alifatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe). Die oben beschriebenen Analysenverfahren können nicht ohne weiteres Aufschluß geben über die Zusammenstellung der Erzeugnisse.

Zwei Verfahren stehen in diesem Falle zur Verfügung, um eingehendere Übersicht zu erhalten über die durchschnittliche Zusammenstellung der betreffenden Kohlenwasserstoffe:

1. Ein Verfahren, bei dem die Aromaten durch vorsichtige Hydrierung umgesetzt werden in einheitliche Naphthene, so daß ein Gemisch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen entsteht. (Die Hydrierung muß derart ausgeführt werden, daß kein Aufbrechen der Struktur, keine Ringöffnung oder andere unerwünschte Nebenreaktionen auftreten.) Der durch die Analyse dieser durch Hydrierung erhaltenen Gemische aus gesättigten Kohlenwasserstoffen gefundene Gesamtgehalt an Kohlenstoff in Naphthenringstruktur ist die Summe der ursprünglich anwesenden Naphthenmengen und derjenigen Naphthenmenge, die aus den Aromaten durch die Hydrierung gebildet worden sind. Die Aromatenmenge läßt sich auf verschiedene Art und Weise bestimmen (siehe unten), so daß schließlich aus dem Gesamtnaphthengehalt und dem ursprünglichen Aromatengehalt der ursprüngliche Gehalt unterschiedlich zu berechnen ist.
2. Ein Verfahren, das im allgemeinen mit dem unter 1) übereinstimmt, wobei indessen, ohne die Hydrierung tatsächlich durchzuführen, die Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe nach der Hydrierung im voraus bestimmt werden.

Diese letztere Ausführungsform hat infolge ihrer Einfachheit die weiteste Verbreitung gefunden; sie ist allerdings als die am wenigsten zuverlässigste anzusehen.

(Sie ist im "Sundry Methods Book" als E 18 eingetragen)

Analyse mit Ausführung der Hydrierung

—— Zuerst wird (gewöhnlich nach Bestimmung einiger physischer Konstanten wie Anilinpunkt, spezifische Refraktion und Molekulargewicht) das Kohlenwasserstoffgemisch (das im Prinzip praktisch keine Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen enthalten darf) durch Hydrierung in ein vollkommen gesättigtes Erzeugnis überführt. Gewöhnlich ist es möglich, diese Hydrierung bei höchstens 300° C mit Nickel als Hydrierungskatalysator vorzunehmen (Anfangsdruck des Wasserstoffes etwa 100 kg/cm²), ohne daß hierbei eine Zersetzung oder eine andere störende Nebenreaktion auftritt.

Durch Ausführung der beschriebenen Analyse ist nun für dieses gesättigte Erzeugnis festzustellen die Elementarzusammensetzung bzw. die Ringzahl pro Molekül, die in ihm anwesend ist, unter Befolgung des in Teil I,

2b, gemachten Vorbehaltes, ferner der Prozentsatz an C-Atomen, der sich in Naphthenringstruktur befindet, sowie der Teil Kohlenstoff, der in Paraffinstruktur auftritt.

Um festzustellen, welcher Teil der nach der Hydrierung vorhandenen Kohlenstoffe in naphthenischer Ringstruktur entstanden ist auf Grund der im ursprünglichen Erzeugnis vorkommenden Aromatenringe, kann man sich verschiedener Verfahren bedienen.

Bei der Hydrierung von Aromatenringen wird pro Kohlenstoffatom, das sich in Aromatenringstruktur befindet, stets 1 Wasserstoffatom aufgenommen. Bestimmt man daher diejenige Wasserstoffmenge, die zur Zeit der Hydrierung durch das Gemisch aufgenommen wurde, dann ist hieraus direkt abzuleiten die Anzahl C-Atome, die sich im Molekül durchschnittlich in Aromatenringen befindet.

Diese Wasserstoffaufnahme während der Hydrierung kann auf zwei Arten festgestellt werden, d.h. einmal durch direktes Messen des aufgenommenen Volumens Wasserstoff

oder aber durch Vergleichen der Elementarzusammenstellung des Kohlenwasserstoffgemisches vor der Hydrierung (Elementaranalyse) und nach der Hydrierung (aus der spezifischen Refraktion oder durch direkte Elementaranalyse).

Im zweiten Falle kann dann der Prozentsatz an Kohlenstoff in Aromatenringstruktur auf (theoretisch) genaue Art und Weise berechnet werden, beispielsweise folgendermaßen: Vorausgesetzt, daß die Elementaranalyse vor dem Hydrieren eine Elementarformel $C_p H_{2p+q}$ aufweist, und nach der Hydrierung $C_p H_{2p'+q'} = C_p H_{2p+\frac{p}{p'} \times q'}$, dann ist die Wasserstoffaufnahme während der Hydrierung pro p C-Atome $(\frac{p}{p'} \times q' - q)$ Atome H. Deswegen waren auch ebensoviel C-Atome in Aromatenringstruktur anwesend, was auf einen Prozentsatz an Kohlenstoffatomen in Aromatenringstruktur von

$$\frac{\frac{p}{p'} \times q' - q}{p} \times 100 \%$$

hinweist.

Im ersteren Falle kann dieselbe Art der Berechnung

angewandt werden, nach der aus der Elementarzusammensetzung nach dem Hydrieren und dem Gewicht des aufgenommenen Wasserstoffes (zu berechnen aus Volumen, Temperatur und Druck) während der Hydrierung die Elementarformel vor dem Hydrieren zurückgerechnet wird.

Die Aufsteller der Analyse machten keinen Gebrauch von der gegebenen Berechnungsart, sondern verwandten eine weniger genaue aber in vielen Fällen einfachere Berechnungsart, durch die der Aromatenringgehalt bestimmt wird. Diese beruht auf der Tatsache, daß ein Aromat in vielen Fällen 7,7 bis 7,9 % (durchschnittlich 7,8 %) seines Gewichtes an Wasserstoff durch Hydrieren aufnimmt; allerdings wird man als äußersten Fall einerseits mit einer Aufnahme von 1 H-Atom pro CH-Gruppe zu rechnen haben (dies gilt für Benzol und stimmt überein mit einer Gewichtsaufnahme an Wasserstoff von $\frac{1.008}{13.008} \times 100 = 7,7 \%$), andererseits mit der Aufnahme von 1 H-Atom auf ein C-Atom (dies gilt für Aromaten, die so stark substituiert oder verkettet sind,

daß an keinem der C-Atome des Ringes ein H-Atom vorkommt;

die Wasserstoffaufnahme ist dann $\frac{1.008}{12} \times 100 = 8,4 \%$).

Durch die Aufsteller des Verfahrens wird der obige Wert von 7,8 % als Durchschnittswert im allgemeinen verwandt, wobei also tatsächlich angenommen wird, daß die anwesenden Aromatenringe nicht stark substituiert oder verkettet sind.

Durch Teilung des durch die Hydrierung (Ausgangsstoff) aufgenommenen Prozentsatzes an Wasserstoff durch 7,8 % wird der Gehalt an Aromatenringen gefunden (in diesem Falle ursprünglich also nicht der Prozentsatz C-Atome in Aromatstruktur) ⁺.

Da beide oben erwähnten Bestimmungsverfahren für die Wasserstoffaufnahme während der Hydrierung jedoch sehr viel Zeit erfordern und hohe Ansprüche an die Fähigkeiten des Untersuchenden stellen, wird Ausschau gehalten nach einer einfacheren Ausführungsart für die Bestimmung des Aromatengehaltes.

⁺ Siehe auch Teil III, 2b

Sie wird gefunden in der Veränderung, die der Anilinpunkt während der Hydrierung durchläuft. Es ist nach 1 aus einer beschränkten Anzahl nach den gerade vorgenommenen Analysen wahrscheinlich geworden, daß jede Steigerung von 1° C im Anilinpunkt während der Hydrierung übereinstimmt mit einem Aromatengehalt von etwa 0,85 %. Aus dem Anilinpunktunterschied vor und nach der Hydrierung ist daher der Aromatengehalt ohne weiteres zu berechnen. Über die Genauigkeit dieses Verfahrens wird später, im Teil III, 2b, gesprochen. Es muß jedoch bereits jetzt darauf aufmerksam gemacht werden, ~~daß die experimentelle Untersuchung~~ dieses Faktors 0,85 nur auf sehr beschränkten Schätzungen begründet war, wobei die zur Bestimmung zur Verfügung stehenden Verfahren selbst nicht besonders genau waren.

Analyse ohne Ausführung der Hydrierung (im "Sundry Methods Book" als E 18 eingetragen)

Da auch die Ausführung der Hydrierung häufig noch zeitraubende Arbeit bedeutet, die im übrigen die

Verwendung besonderer Geräte erforderlich macht im Zusammenhang mit dem angewandten hohen Wasserstoffdruck, wird angestrebt, das Verfahren noch weiter zu vereinfachen. Tatsächlich scheint es möglich, erhebliche Kürzungen anzubringen, so daß jetzt nur die gesamte Ringzahl pro Molekül in durchschnittlichen Prozentsätzen Kohlenstoff in aromatischer, naphthenischer und paraffinischer Struktur abzuleiten ist aus den physischen Konstanten der ungesättigten Oele als solche, ohne daß die vorerwähnte Hydrierung tatsächlich ausgeführt zu werden braucht.

~~Oben wurde bereits darauf hingewiesen, daß für~~ gesättigte Kohlenwasserstoffgemische der Anilinpunkt aus dem Molekulargewicht und der spezifischen Refraktion im voraus zu bestimmen ist. Für aromathaltende Erzeugnisse ist der Anilinpunkt indessen niedriger als der aus der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht abgeleitete. Bei der Hydrierung sinkt die spezifische Refraktion und steigt der Anilinpunkt solange, bis die oben erwähnte

Übereinstimmung erreicht wird. Aus diesem Unterschied in dem wahrgenommenen und graphisch abgelesenen Anilinpunkt für ungesättigte Erzeugnisse ist es nun möglich, die Zusammenstellung der Oele abzuleiten. Die Ergebnisse einer ziemlich großen Anzahl Oele weisen aus, daß in den untersuchten Fällen das Steigen des Anilinpunktes während der Hydrierung 0,8mal den wahrgenommenen Unterschied in den Anilinpunkten betrug. Mit anderen Worten, durch 0,8maliges Addieren des oben erwähnten Unterschiedes in den Anilinpunkten zu dem wahrgenommenen Anilinpunkt wird der Anilinpunkt der Oele nach der Hydrierung berechnet.⁺⁺ Da auf diese Weise die spezifische Refraktion nach der Hydrierung bekannt wird (aus dem Anilinpunkt nach der Hydrierung) und da auch das Steigen des Anilinpunktes während der Hydrierung bekannt ist, wird hiermit die gesamte Analyse auf die letzte Ausführungsart des im Anfang dieses Teiles genannten Verfahrens zurückgeführt. Stillschweigend wird dabei angenom-

⁺⁺ Auch über die Verlässlichkeit wird später noch ausführlich gesprochen (Teil III, a)

men, daß das Molekulargewicht bei der Hydrierung konstant bleibt; vollkommen richtig ist dies natürlich nicht, jedoch können einigermaßen erhebliche Abweichungen hierdurch nicht entstehen, da diese Veränderungen stets gering sind.