

Dipl.

Harald Gottschall

3896
BAG T. 5 t
889t H. NOV. R

Arbeitsbericht.

*Die Selektivität der Flußsäure bei Veresterung
sowie von zwei Proffgeniffen mit Flußwasserstoff*
Raffination von einheitlichen Kohlenwasserstoffen
um die Selektivität der Flußsäure zu beweisen.

zum Forschungsauftrag: "Die Raffination von Erdölen bzw.
Braunkohlenteerfraktionen mit flüssigem
Fluorwasserstoff zur Erzeugung von
Dieselkraftstoffen, Schmierölen und
Heizölen für die Wehrmacht"

Kennwort: "Erdölraffination"

Wehrmachtauftragsnummer: SS 4891-0376(1950/14)IV/43

Tagebuch-Nr.: Rf 1167/43g vom 4.12.1943

Inhaltsverzeichnis

A Raffination von einheitlichen Kohlenwasserstoffen um die Selektivität der Flußsäure zu beweisen.

1.) Raffination von Benzol im Gemisch mit Heptan 2

2.) Raffination von Isooktan im Gemisch mit Methylcyclohexan 2

(57.) ~~Katalytische Umsetzung und Raffination von Isobutylen und Isobutylen~~ im Gemisch mit Benzol 2

1 a) Behandlung von Isobutylen mit konzentrierter Flußsäure 3

3) b) Behandlung von Isobutylen und Benzol mit konzentrierter Flußsäure 3

B Beschreibung der Versuche 5

C Zusammenfassung 15

D Literaturverzeichnis 16

L. G. Raffination von

Schlussfolgerung



In einer von uns noch nicht veröffentlichten Arbeit ¹⁾ be-
richten wir über die Raffination von Braunkohlenteerölen
mit Fluorwasserstoffsäure (im weiteren HF). Wir befaßten
uns mit der Aufgabe aus Braunkohlenteerdestillaten durch
katalytische Umsetzung und Selektivraffination mit 96 -
100 %iger HF, verbesserte Dieseldieselkraftstoffe unter gleich-
zeitiger Gewinnung von Schmierölen und eines tiefstocken-
Heizöles herzustellen.

In diesem Verfahren wurde eine katalytische Umsetzung zu
Schmieröl und Trennung der niedermolekularen paraffinischen
Verbindungen von dem kondensierten Anteil durch Selektiv-
Raffination mit konzentrierter HF bewirkt. Nach Abtrennung
der gelösten HF/und Neutralisation reicherten sich im
Raffinat die Paraffine und kondensierten Schmierstoffe an,
während sich in der Extraphase die gesamten Asphaltstoffe,
Sauerstoff- Schwefel- und Stickstoffverbindungen, sowie
hochmolekulare, ungesättigte Kohlenwasserstoffe befanden.

Gegenüber den Literaturangaben ^{2.)3.)4.)} die aussagen, daß
sich weder Paraffine noch Aromaten und Isoparaffine, sowie
Naphthene einheitlicher Struktur nicht in nennenswerter
Menge in konzentrierter HF lösen, steht die Tatsache, daß
bei der Selektivraffination von Kohlenwasserstoffgemischen,
wie sie z.B. im Braunkohlenteerölen enthalten sind, Extrakte
erhalten werden, die ungefähr 40 % der eingesetzten Ölmenge
ausmachen.

Der Extrakt bildet ein schweres zähflüssiges und tiefstok-
kendes Produkt, das sich aber keinesfalls nur aus den ge-
lösten Sauerstoff-Stickstoff- und Schwefelverbindungen zu-
sammensetzen kann, sondern physikalisch gelöste Kohlen-
wasserstoffe enthalten muß und wahrscheinlich polymerisier-
te und kondensierte Umsetzungsprodukte aus der stattgefunde-
nen Reaktion enthält.

Die Cetanzahlsteigerung der bei der Braunkohlenschwelter
durch HF Behandlung erhaltenen Dieseldieselkraftstoffe ist ein
Beweis, daß klopffeste Aromaten nicht vorhanden sein können.
Der Extrakt weist eine Cetanzahl von 20-25 auf und gibt
zu erkennen, daß vermutlich zündwädrige Kohlenwasserstoffe
darin gelöst sind.

Das Aufnehmen von Mischungsdiagrammen der vier Körperklassen
mit HF zur Beweisführung für den Extraktanteil hat voraus-
sichtlich wenig Erfolg, da wie oben ²⁾ gesagt keine große
Mischbarkeit mit HF besteht.

Via Luftkristalle...
Zugentwurf

1. Lösung
Duplikation

Port. N. S.
Hannover 70

L. hoch-

Olefine!

läßt man...
Zündmittel



1.) Raffination von Benzol im Gemisch mit Hepta

Es bestand die Möglichkeit, daß aromatische Körper in der Extraktschicht unter Beimischung anderer Stoffklassen erhöhte Löslichkeit zeigen würden. Zu diesem Zwecke wurde ein Gemisch von Benzol und Heptan im Verhältnis 1 : 1 mit HF bei + 10°C behandelt. Nach dem Absitzen wurde in eine Extrakt- und Raffinationsschicht getrennt und jede für sich auf Eis gegeben. Durch Wichteunterschied zwischen Ausgangskohlenwasserstoffgemisch und erhaltenen Raffinatanteil konnte festgestellt werden, daß nur ungefähr 1,5 % Benzol⁴⁾ im Extrakt gelöst waren. Gegenüber der Löslichkeit des Benzols für sich in HF besteht durch paraffinische Lösungsmittel keine Beeinflussung.

Refraktion
u.d.
c

2.) Raffination von Isooktan im Gemisch mit Methylcyclohexan.

Da die wesentlich erhöhte Zündwilligkeit des aus der HF Behandlung von Braunkohlenteerölen erhaltenen Raffinats auf eine Abwesenheit von Isokohlenwasserstoffen hinwies, wurde versucht, den in einem Gemisch von Methylcyclohexan und Isooktan befindlichen Isokohlenwasserstoff durch Behandlung mit HF selektiv herauszulösen. Auch diese beiden Stoffklassen zeigten sich gegenüber HF indifferent und es fand keine Dichteveränderung des aus dem Raffinat restlos wiedergewonnenen Kohlenwasserstoffgemisches statt.

3.) Katalytische Umsetzung und Raffination von Isobutylene und Isobutylene im Gemisch mit Benzol.

Da Stoffe mit langer Seitenkette nicht untersucht sind, sind diese durch entsprechende Versuche näher zu beschreiben.

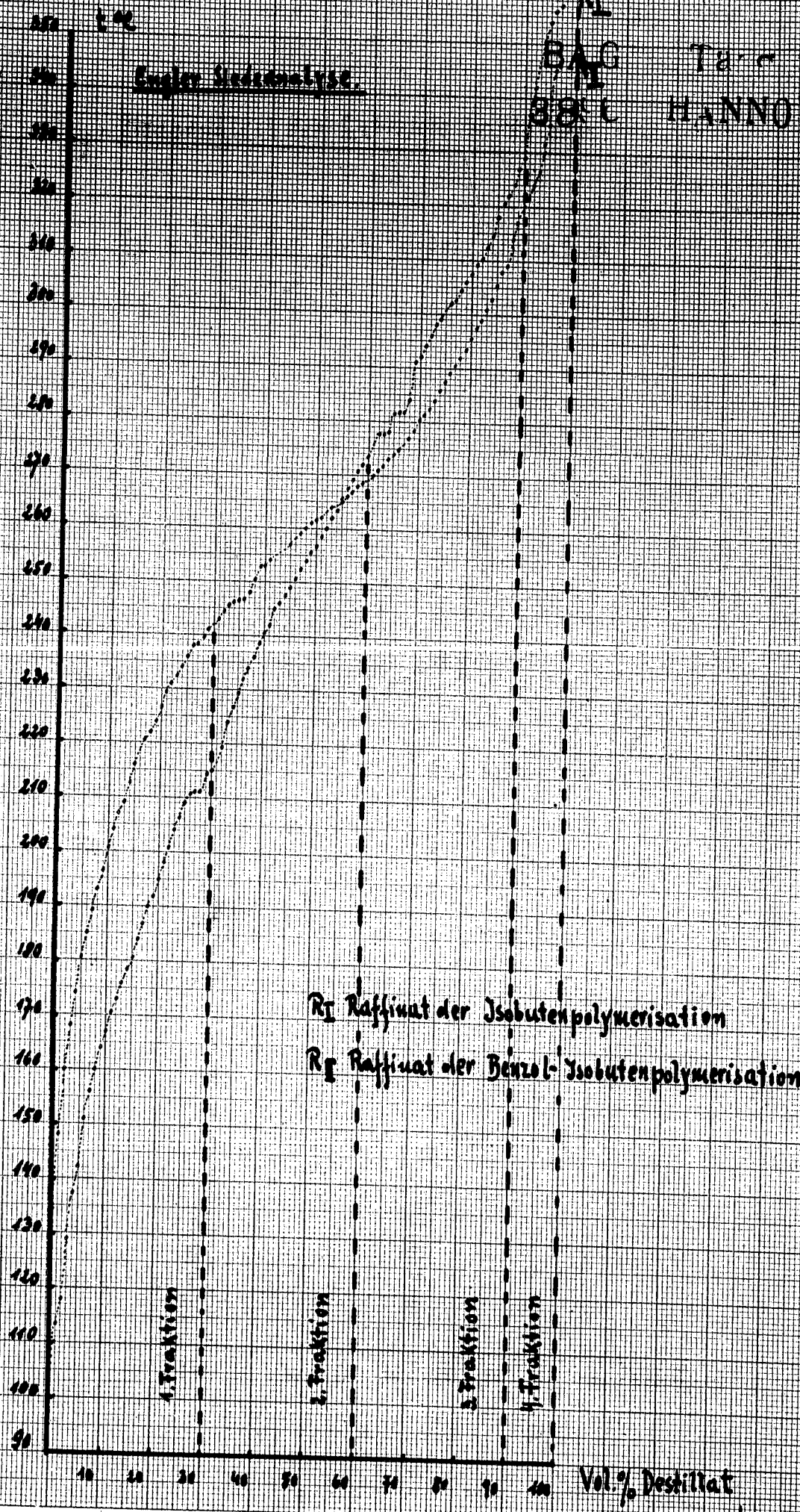
Isobutylene wird im Gemisch mit Benzol⁵⁾ in HF umgesetzt, um hierbei festzustellen, ob Olefine sich polymerisieren und dann in der Extraktschicht gelöst werden oder ob sie sich an die Aromaten kondensieren und unter entsprechenden Aromatenverlust ebenfalls in den Extrakt gehen. Die Beweise werden durch Dichtbestimmung, Siedeverhalten und Molekulargewicht unterstützt. Es besteht die Möglichkeit, daß von den beiden Reaktionsprodukten sich das Polymerisat im Extrakt anreichert, während sich der einheitliche Kohlenwasserstoff (t-Butylbenzol) in der Raffinatschicht vorfindet. Dies ließe sich durch Isolierung des Butylkörpers beweisen. Zu diesem Zweck wurde Isobutylene für sich und im Gemisch mit Benzol in Gegenwart von HF umgesetzt.

1924

t °C

Engler-Säulenanalyse

Ri
BAG
38°C
T. 11
HANNOVER



Ri Raffinat der Isobutenpolymerisation

Rg Raffinat der Benzol-Isobutenpolymerisation

1. Fraktion

2. Fraktion

3. Fraktion

4. Fraktion

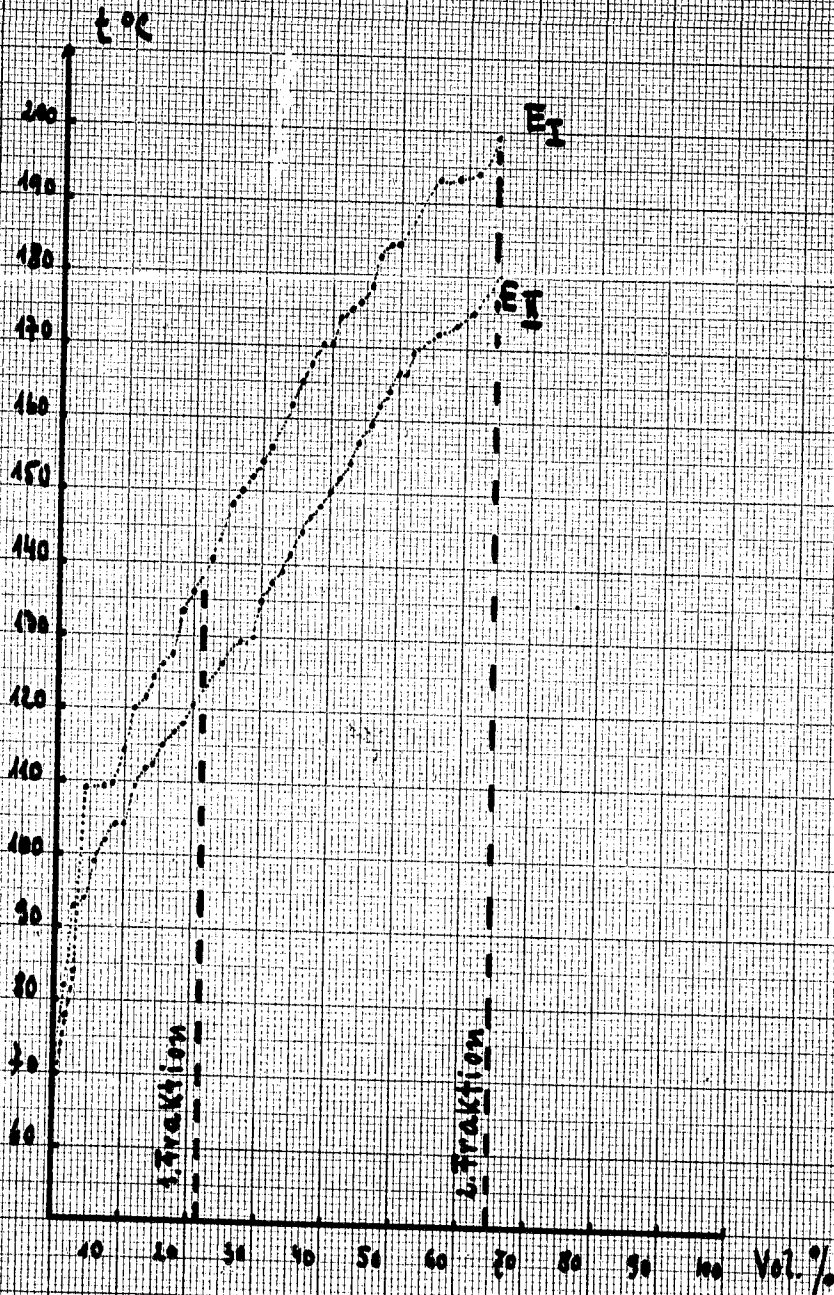
Vol. % Destillat

7.12.24

Siedekurve der Extrakte bei 10 Torr

E_I Extrakt der Isobutenpolymerisation

E_{II} Extrakt der Benzol-Isobutenpolymerisation



a) Behandlung von Isobutylen mit konzentrierter Flußsäure -----

Isobutylen wurde bei 0° C in flüssige HF eingeleitet und polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wurde in ein Extrakt und Raffinat getrennt. Im Raffinat befand sich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das bei Normaldruck in einem Siedebereich von 90 - 358° C destillierte. Im Extrakt waren hochpolymere ungesättigte Stoffe, die bei 13 Torr von 115 - 245° C bis zu 65 Vol.% sieden. Als Rückstand der Extraktdestillation verblieb ein hochpolymeres braunes zähflüssiges Produkt.

Vor Aufnahme der Siedeanalyse, Dichte- und Molekulargewichtsbestimmung wurde das Gesamtraffinat, um die gebildeten Fluoradditionsverbindungen zu zerstören, unter Normaldruck überdestilliert. Nach zweimaliger Destillation war Fluor im Raffinat nicht mehr nachzuweisen. Im Extrakt waren keine Fluorverbindungen vorhanden.

Während sich niedermolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die im Bereich der Benzin- und Dieselfraktion sieden, nicht in nennenswerter Menge in konzentrierter HF lösen, zeigten höhersiedende hochpolymere ungesättigte Kohlenwasserstoffe ab einem gewissen Polymerisationsgrad in konzentrierter HF hohes Lösungsvermögen.

In Abb. 1 u. 2 ist die Engler Siedeanalyse des Raffinat- und Extraktanteils wiedergegeben. Die physikalischen Daten wie Dichte und Molekulargewicht sind in Abb. 3 u. 4 aufgetragen. Mit fortschreitender Polymerisation erhöhen sich Dichte und Molekulargewicht.

b) Behandlung von Isobutylen und Benzol mit konzentrierter Flußsäure -----

J.H. Simons und S. Archer⁶⁾ berichten über die Alkylierung von Benzol mit Isobuten in Gegenwart von wasserfreier HF. Bei langsamer Zugabe des Olefins an den aromatischen Kohlenwasserstoff tritt in Gegenwart von HF Alkylierung ein. So gab Benzol mit Isobuten, in 44 %iger Ausbeute mono-t-butylbenzol und in 41 %iger Ausbeute di-t-butylbenzol. Diese Reaktion vollzieht sich in dem zu alkylierenden Stoff und findet schon bei geringer Menge HF statt.

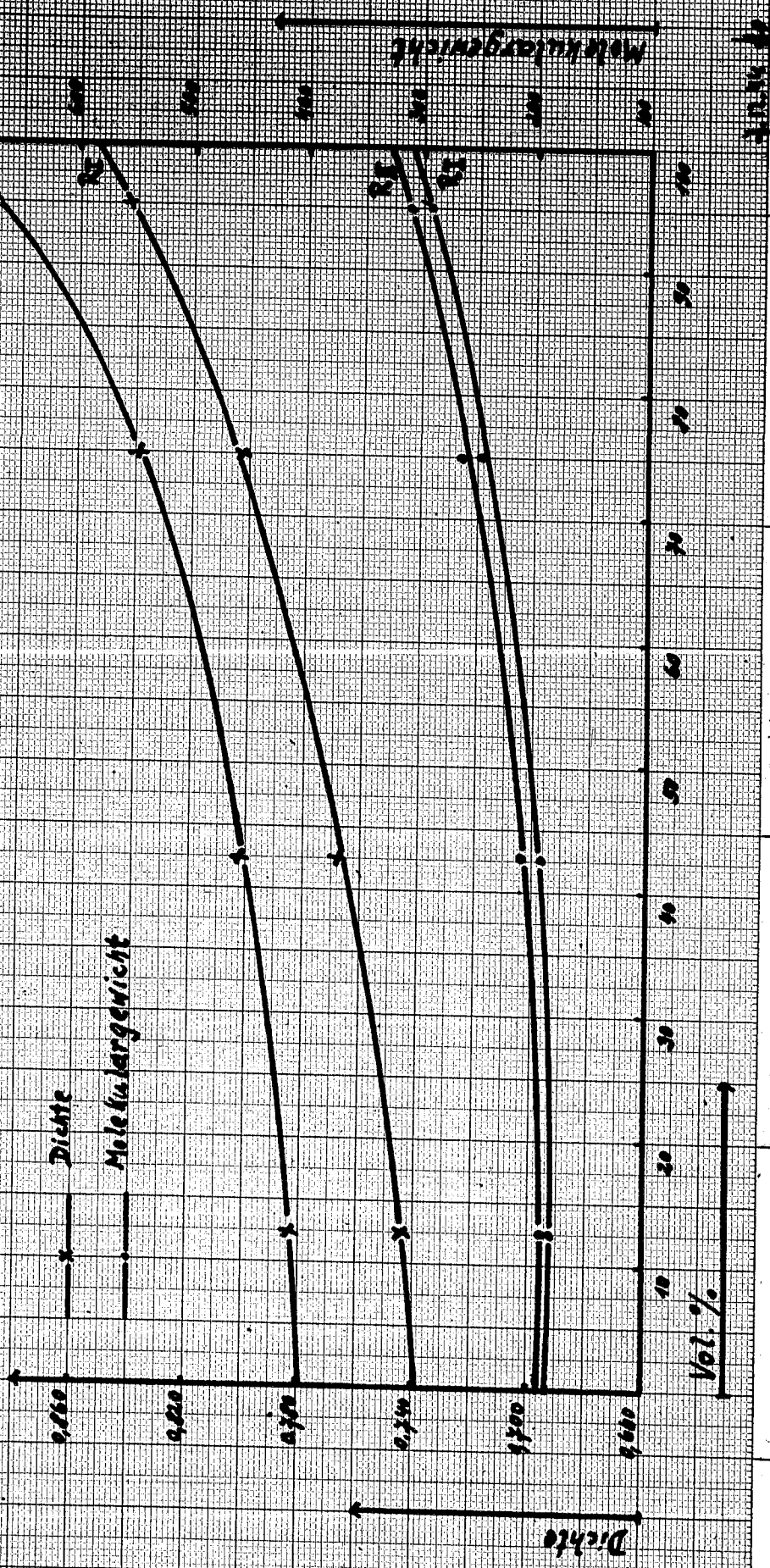
Wir gingen von der Voraussetzung aus, das Olefin in einem Überschuß anzuwenden, dass es nach vollzogener Alkylierung mengenmäßig gleich ist dem in unter 3a beschriebenen Versuch.

Abb. 3.

Dichte- u. Molekulargewichtsdiagramm der Raffinate I u. II.

R₂ Raffinat der Isobutenpolymerisation

R₁ Raffinat der Benzol-Isobutenpolymerisation



Mikroskopische Aufnahme

Abb. 4.

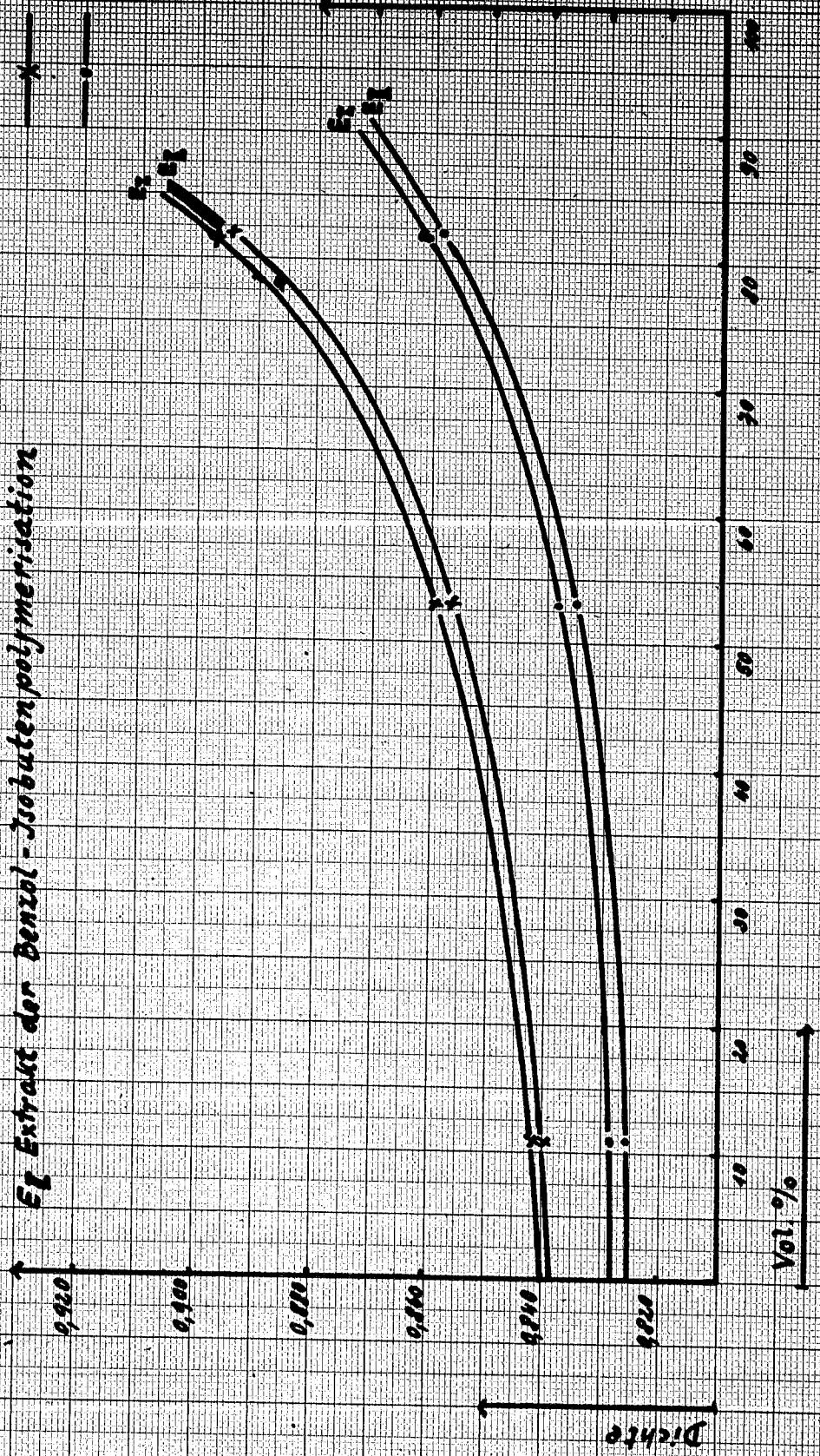
Dichte- u. Molekulargewichts-Diagramm der Extrakte I u. II.

Ex Extrakt der Isobutenpolymerisation

Ex Extrakt der Benzol-Isobutenpolymerisation

Dichte

Molekulargewicht



BAG T. 10 t
885 C HANNOVER

4.

BAG Target
386 HANNOVER

Benzol wurde bei 0°C in innige Berührung mit konzentrierter HF gebracht und hierauf langsam Isobuten eingeleitet. Nach vollzogener Umsetzung, Entmischung der Emulsion und Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den beiden sich bildenden flüssigen Phasen, wurde in ein Raffinat und Extrakt getrennt.

Im Raffinat befand sich der alkylierte aromatische Kohlenwasserstoff und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das bei Normaldruck in einem Bereich von 107-350°C destillierte. Im Extrakt waren hochpolymere ungesättigte Verbindungen.

Durch Auskristallisation und Destillation wurde das di-*t*-Butylbenzol aus dem Raffinat isoliert.

*frei,
nicht*
Das Fluor der Fluoranlagerungsverbindungen des Raffinats wurde durch Destillation unter Normaldruck abgespalten. Im Extrakt befanden sich keine Fluorverbindungen. Mit zunehmender Dichte des Raffinats und Extrakts Abb. 3 u. 4 steigt das Molekulargewicht. In Abb. 1 u. 2 sind die Siedekurven des Raffinats und Extrakts den Siedekurven der Isobutylpolymerisation aus Versuch 3 a gegenübergestellt, und stehen mit diesem im Einklang.

Während sich im Extrakt wiederum hochpolymere Produkte des Olefins befinden, reicherten sich im Raffinat die alkylierten Aromaten sowie die im Benzin und Dieselmereich siedenden Kohlenwasserstoffe an.

B. Beschreibung der Versuche.

Für die Durchführung der Versuche wurde ein Stahlgefäß mit elektrisch angetriebenen schnelllaufenden Flügelrührer verwendet. Dieses ist von einem Kühlbadbehälter umgeben. Am Boden des Stahlgefäßes ist ein Stahlrohr, in dem sich zwei Metallschliffhähne befinden, angebracht. Zwischen den beiden Hähnen befindet sich eine Kammer, in der, für die Messung der Leitfähigkeit zwecks Beobachtung der Wanderung der Trennschicht, zwei mittels Schwefel eingeschmolzene Platinelektroden eingelassen sind.

Nach Entmischung der Emulsion und Einstellung des Gleichgewichts zwischen den sich bildenden heterogenen Phasen, wird die Extrakttschicht von der Raffinatschicht getrennt. Die Wanderung der Trennschicht wird durch Messung der Unterschiede der Leitfähigkeit in den beiden Schichten verfolgt.

Um unabhängige Resultate zu erzielen, wurden die in den Versuchen verwendeten flüssigen Kohlenwasserstoffe vor Umsetzung mit flüssiger HF raffiniert.

I. Raffination von Benzol im Gemisch mit Heptan.

In dem Stahlbehälter wurden 200 g Benzol ($D_{4}^{20} = 0,8785$) und 200 g Heptan ($D_{4}^{20} = 0,7286$) bei $+ 10^{\circ}\text{C}$ mit 200 g HF, die aus einer Stahlrucksackflasche entnommen und in einer 1 Ltr. Stahlflasche zur Wägung gebracht wurde, in innigste Durchmischung gebracht. Die Reaktionstemperatur wurde an dem in Thermometerstützen eingesetzten Thermometer beobachtet. Es trat keine Temperaturveränderung auf. Nach 15 Minuten wurde das elektrisch angetriebene Rührwerk abgestellt, nach einer Absetzzeit von 10 Minuten in ein Raffinat und Extrakt getrennt und mit Eis zerlegt, mit Lauge und Wasser gewaschen, getrocknet und filtriert.

Ausbeute:	Raffinat	390 g
	Extrakt	8 g

Wichte des Kohlenwasserstoffgemisches: $D_{4}^{20} = 0,7946$

II. Raffination von Isooktan im Gemisch

mit Methylcyclohexan.

200 g Isooktan ($D_{4}^{20} = 0,6919$) wurden mit 200 g Methylcyclohexan

($D_{4}^{20} = 0,7697$) wie oben beschrieben mit 96-100 %iger HF umgesetzt.

Ausbeute: Raffinat 400 g
 Extrakt -----

Wichte des raffinierten Kohlenwasserstoffgemisches:

$$D_{4}^{20} = 0,7292.$$

IIIa) Behandlung von Isobutylen mit konzentrierter Flußsäure.

Im Stahlgefäß wurden 400 g 96-100 %ige HF vorgelegt und auf + 0°C abgekühlt. Unter Beibehaltung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit und konstanten Reaktionstemperatur von + 0°C wurden während 3 Stunden ungefähr 340 g Isobutylen eingeleitet. Für die innige Durchmischung des Reaktionsgutes sorgte der schnelllaufende Flügelrührer. Nach Beendigung der Reaktion und einer Absetzzeit von 15 Minuten wurde in ein Extrakt und Raffinat getrennt. Das Raffinat wurde in Eis aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und filtriert. Aus dem Extrakt wurde die HF bei 40°C am Wasserbad abdestilliert, dieses in Äther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser mehrmals gewaschen, getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers zur Wägung gebracht.

Ausbeute: Raffinat 290 g
 Extrakt 70 g

Physikalische Daten.

Raffinat:

$$D_{4}^{20} = 0,8034$$

M.G. = 258,6 (0,1009 g Einwage)

Jodzahl 63,1

Extrakt:

$$D_{4}^{20} = 0,8630$$

M.G. = 295,3 (0,100 g Einwage)

Jodzahl 310

Physikalische Daten des Raffinats I

Zur Beseitigung der Fluoradditionsverbindungen wurde das Raffinat über Calciumoxyd bei Normaldruck destilliert. (Siedebeginn 98°C, Siedeende 353°C). Es trat HF Abspaltung auf. Nach einer zweiten Destillation entstanden keine HF Dämpfe und das Destillat verhielt sich neutral (Siedebeginn 84°C, Siedeende 332°C)

Durch die Destillation entstand ein Gewichtsverlust von ungefähr 8 %.

Physikalische Eigenschaften:

$$\frac{D_{20}^{20}}{4} = 0,7765$$

M.G. 251 (0,101 g Einwage)
Jodzahl 101,3

100 ccm des Raffinats wurden bei 744,4 mm Hg der Engler-Siedeanalyse unterworfen, wobei nach je 30 Vol.% Vorlage, diese gewechselt wurde.

1. Fraktion (Kp-30 Vol%)

Vol.%	°C	Vol.%	°C	Vol.%	°C
kp	91,0				
1	113,5	11	170,5	21	198
2	118,0	12	173	22	201
3	129	13	176	23	204
4	137,5	14	178,5	24	206,5
5	142,5	15	180,5	25	209
<hr/>					
6	151	16	184	26	211
7	156	17	187	27	211
8	160	18	190	28	211
9	164	19	192	29	214,5
10	167	20	195	30	215

Physikalische Eigenschaften:

$$\frac{D_{20}^{20}}{4} = 0,7432$$

M.G. 181 (0,1032 g Einwage)

BAG 12. 184
 8896 HANNOVER

2. Fraktion (30-60 Vol.%)

Vol.%	°C	Vol.%	°C	Vol.%	°C
31	-	41	242	51	285,5
32	219,5	42	245	52	260
33	224,-	43	246	53	262
34	227	44	247,5	54	263,5
35	229,5	45	249	55	265

36	232,-	46	250,5	56	267,5
37	234,-	47	252,5	57	269,-
38	236,-	48	254,-	58	270,5
39	238,5	49	255,5	59	272,-
40	240,5	50	256,5	60	273,5

Physikalische Eigenschaften:

$D_{\frac{20}{4}} = 0,7680$

M.G. = 191,5 (0,0983 g Einwage)

3. Fraktion (60-90 Vol.%)

Vol.%	°C	Vol.%	°C	Vol.%	°C
61	-	71	294	81	309
62	277,5	72	296	82	310,5
63	277,5	73	298	83	312,5
64	278	74	299	84	314,5
65	282	75	-	85	318

66	281,5	76	302	86	320,5
67	281,5	77	303,5	87	322
68	284	78	304,5	88	324
69	291	79	306	89	327
70	292	80	307,5	90	329

Physikalische Eigenschaften:

$D_{\frac{20}{4}} = 0,8044$

M.G. = 247,7 (0,100 g Einwage)

4. Fraktion (90-95 Vol.%)

Vol.%	°C	Vol.%	°C
91	337	96	356
92	342	97	357
93	-	98	-
94	-	99	-
95	354	100	-

Physikalische Eigenschaften:

$$D_{\frac{20}{4}} = 0,8427$$

$$M.G. = 291,5 \text{ (0,1028 g Einwage)}$$

Gesamt-Destillationsverlust 1,5 Vol. %

Physikalische Daten des Extrakts I

70 ccm des Extrakts wurden bei 13 Torr in einem 100ccm Kolben mit Viereuxaufsatz über einem 60 cm langen Luftkühler destilliert. Die Fraktionen wurden auf 100 ccm umgerechnet.

1. Fraktion (Kp - 15 ccm)

°C	Vol. %	°C	Vol. %
70	Kp	120	11,4
78	1,4	121,5	12,8
84	2,8	124,5	14,3
109	4,3	126	15,7

---	5,7	127,5	17,2
109	7,2	133,5	18,6
109,5	8,6	136	20,0
114,5	10,0	----	21,4

Physikalische Eigenschaften:

$D_{\frac{20}{4}} = 0,8399$

M.G. = 181,2 (0,0992 g Einwage)

2. Fraktion (15 - 45 ccm)

°C	Vol. %	°C	Vol. %	°C	Vol. %
140,5	22,8	165	35,7	182,5	47,1
---	24,3	167,5	37,1	184	48,6
148	25,7	170	38,6	184	50,0
150	27,1	169	40,0	---	52,8

152	28,6	174	41,4	193	55,7
154	30,0	175	42,8	193	58,6
156	31,4	176	44,3	194	61,4
---	32,8	178,5	45,7	199	64,3
162	34,3	---	---	---	---

Physikalische Eigenschaften:

$D_{\frac{20}{4}} = 0,8586$

M.G. = 281,6 (0,1012 g Einwage)

Destillationsrückstand (45-70 ccm)Physikalische Eigenschaften:

$$D_{\frac{20}{4}} = 0,8972$$

$$\text{M.G.} = 515,2 \text{ (0,1006 g Einwage)}$$

III b) Behandlung von Isobutylen und Benzol mit konzentrierter Flußsäure.

400 g HF wurden mit 80 g Benzol wie oben im Stahlgefäß vorgelegt und auf $\pm 0^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Hierauf wurden unter Beibehaltung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit und konstanten Reaktionstemperatur von $\pm 0^{\circ}\text{C}$ während 4 Stunden ungefähr 450 g Isobutylen unter ständigem Rühren eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde das Rührwerk abgestellt und nach einer Absetzzeit von 15 Minuten in ein Extrakt und Raffinat getrennt.

Ausbeute: Raffinat 500 g
Extrakt 70 g

Physikalische Daten:Raffinat:

$$D_{\frac{20}{4}} = 0,827$$

$$\text{M.G.} = 248,1 \text{ (0,0985 g Einwage)}$$

$$\text{Jodzahl} = 25,4$$

Extrakt:

$$D_{\frac{20}{4}} = 0,8620$$

$$\text{M.G.} = 320 \text{ (0,1060 g Eingw.)}$$

$$\text{Jodzahl} = 295$$

Physikalische Daten des Raffinats II

Zur Entfernung der Fluoranlagerungsverbindungen wurde das *destilliert* Raffinat bei Normaldruck zweimal über Calciumoxyd (Siedebeginn 107°C , Siedeende 345°C) Der Destillationsverlust betrug annähernd 8 Gew. %

Durch Auskristallisation und fraktionierte Destillation wurden aus dem Raffinat 145 g di-t-Butylbenzol (Fp. 76°C) erhalten.

Physikalische Daten des Bidestillats

$$D_{\frac{20}{4}} = 0,8170$$

$$\text{M.G.} = 215,2 \text{ (0,1004 g Einwage)}$$

100 ccm des Bidestillats wurden bei 744,4 mm Hg der Engler-Siedeanalyse unterworfen. Nach je 30 Vol. % Destillat wurde die Vorlage gewechselt.

1. Fraktion (Kp - 30 Vol.%)

Vol.%	°C	Vol.%	°C	Vol.%	°C
Kp	128	-	-	-	-
1	148	11	204	21	229,5
2	160	12	207	22	231
3	168	13	209	23	232,5
4	174	14	212,5	24	234
5	180,5	15	216	25	236
<hr/>					
6	185	16	-	26	238
7	189	17	220,5	27	238
8	193	18	222	28	239,5
9	196,5	19	224	29	241
10	200,5	20	226,5	30	-

Physikalische Eigenschaften:

$D_{\frac{20}{4}} = 0,7820$

M.G. = 182 (0,1047 g Einwage)

2. Fraktion (30 - 60 Vol.%)

Vol.%	°C	Vol.%	°C	Vol.%	°C
31	243	41	254	51	262
32	244,5	42	-	52	-
33	245,5	43	-	53	264
34	246	44	-	54	-
35	246,5	45	257	55	265,5
<hr/>					
36	246,5	46	-	56	266
37	248	47	259	57	267
38	250,5	48	260	58	268
39	252	49	261	59	268,5
40	252,5	50	261,5	60	-

Physikalische Eigenschaften:

$D_{\frac{20}{4}} = 0,8020$

M.G. = 208,2 (0,1012 g Einwage)

3. Fraktion (60 - 90 Vol. %)

Vol. %	°C	Vol. %	°C	Vol. %	°C
61	270	71	281,5	81	297,5
62	271	72	282,5	82	299
63	272	73	284	83	301
64	273	74	286	84	303
65	274	75	287,5	85	305,5
<hr/>					
66	275	76	289	86	307
67	-	77	290,5	87	309
68	277	78	292	88	314
69	278,5	79	293,5	89	317
70	280,5	80	295,5	90	-

Physikalische Eigenschaften:

$D_{\frac{20}{4}} = 0,8381$

M.G. = 260,5 (0,1024 g Einwage)

4. Fraktion (90 Vol. % - Ende)

Vol. %	°C	Vol. %	°C
91	321,5	96	345
92	324	97	346
93	327,5	98	-
94	331,5	99	-
95	335	100	-

Physikalische Eigenschaften:

$D_{\frac{20}{4}} = 0,8904$

M.G. = 308,2 (1,1002 g Einwage)

Physikalische Daten des Extrakts II

700 ccm des Extrakts wurden bei 13 Torr in einem 10 ccm Kolben mit Viereuxaufsatz über einen 60 cm Luftkühler destilliert. Die erhaltenen Fraktionen wurden auf 100 ccm umgerechnet.

1. Fraktion (Kp - 15 ccm)

°C	Vol.%	°C	Vol.%
68	Kp	109,5	11,4
82	1,4	112	12,8
93	2,8	112,5	14,3
94	4,3	115	15,7
<hr/>			
99	5,7	117	17,2
102	7,2	118	18,6
104	8,6	120,5	20,0
104	10,0	-	21,4

Physikalische Eigenschaften:

$$D_{40}^{20} = 0,8408$$

$$M.G. = 156,7 \text{ (0,1016 g Einwage)}$$

2. Fraktion (15 - 45 ccm)

°C	Vol.%	°C	Vol.%	°C	Vol.%
-	22,8	145,5	35,7	162,	47,1
126,5	24,3	146,5	37,1	164	48,6
-	25,7	148	38,6	166,5	50,0
129,5	27,1	150	40,0	166	51,0
<hr/>					
130	28,6	152	41,4	169,5	52,8
135	30,0	145	42,8	172	55,7
137,5	31,4	157	44,3	173	58,6
139	32,8	159,5	45,7	174,5	61,4
141,5	34,3	-	-	-	-

BAG
3896
Tairt
HANNOVER

Physikalische Eigenschaften:

$$D_{\frac{20}{4}} = 0,8562$$

$$\text{M.G.} = 249,9 \text{ (0,0986 g Einwage)}$$

Destillationsrückstand (45 - 70 ccm)

Physikalische Eigenschaften:

$$D_{\frac{20}{4}} = 0,8952$$

$$\text{M.G.} = 488,3 \text{ (0,0989 g Einwage)}$$

C. Zusammenfassung.

Bei der katalytischen Umsetzung und Raffination mit HF von Braunkohlenteerölen zu verbesserten Dieselölen und Schmierölen werden Extrakte erhalten, die ungefähr 40 % der eingesetzten Menge ausmachen. Diese können sich aber keinesfalls nur aus dem Sauerstoff- Stickstoff- und Schwefelverbindungen zusammensetzen, sondern enthalten hochpolymere ungesättigte Verbindungen.

Es wurden Versuche unternommen, die Selektivität der HF durch Raffination von einheitlichen Kohlenwasserstoffen zu beweisen.

Die Selektivität der HF wird dadurch bewiesen, daß mehr als 3- 5 % des Ausgangskohlenwasserstoff-Gemisches gelöst werden. Hierbei befanden sich die Paraffine, Isoparaffine und Naphthene quantitativ im Raffinat, die Aromaten gingen zum geringen Teil etwa 3-5 % in den Extrakt in Lösung. Gegenüber der Löslichkeit der Aromaten für sich in konzentrierter HF besteht durch andere paraffinischen Lösungsmittel keine Beeinflussung. Die olefinischen Verbindungen ergaben ein polymerisierendes Produkt, welches sich im Raffinat befand und ebensolches, daß von einem gewissen Polymerisationsgrad ab in die Extraktschicht überging. Alkylierungsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen gingen ebenfalls quantitativ in das Raffinat über.

D. Literaturverzeichnis

- 1.) K. Schneider u. H. Gottschall, Die Herstellung von Schmieröl und hochwertigen Dieselmotorenkraftstoff durch Selektivbehandlung von Braunkohlenteerölen mit Fluorwasserstoffsäure.
- 2.) K. Fredenhagen, Z. phys. Chem. Abt. A. 164, 201 (1933)
- 3.) J.H. Simons, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 83-87 (1931)
- 4.) W. Klatt, Z. anorg. allg. Chem. 222, 225, (1935)
" " " " 232, 293, (1937)
" " " " 234, 189, (1937)
- 5.) J.H. Simons, Ind. Eng. Chem. 32, 178 (1940)
- 6.) J.H. Simons, S. Archer, J. Amer. Soc. 60, 2925-33 (1938)