

TITLE PAGE

19. Raffination von Michael Mittelöl und
-Benzin durch Extraktion mit 70%
Schwefelsäure.
Raffination of Michael middle
oil and gasoline by extraction with
70% sulfuric acid.

Frame Nos. 815 - 817

Raffination von Michael-Mittelöl und Benzin durch
Extraktion mit 70%iger Schwefelsäure.

Sowohl für die Verarbeitung von stark olefinischen Michael-Mittelöl auf Sulfonate nach dem Verfahren von Dr. Haasemann (Hauptlaboratorium) als auch für die Umsetzung mit CO und Alkohol bzw. Wasser zu Fettsäuren bzw. Fettsäureestern in Gegenwart von Nickelhalogenid als Katalysator ist die Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen sehr unerwünscht. Es hat sich gezeigt, dass 70%ige Schwefelsäure die Olefine nicht angreift, aber das Mittelöl in drei sich in folgender Reihenfolge untereinander schichtende Phasen zerlegt, eine farblichere Mittelöl-, eine dunkelgelbe, vorwiegend höhere Alkohole enthaltende, und eine dunkelgefärbte Säure-Schicht. Das Mittelöl verteilt sich in dem Verhältnis 88-90 : 8-10 : 0-2 Teilen in den drei Phasen. Auf 10 Teile Mittelöl wurde bei Anwendung von 2 Teilen Säure die schnellste und schärfste Schichtentrennung erreicht. Die Schwefelsäure ist schnell verbraucht und nach 2 Durchläufen auf ein spez. Gewicht von 1,45 (1,65) abgesunken. In einer kontinuierlichen Laboratoriumsapparatur mit einem Extraktionsvolumen von 500 ccm, in der die Schichtung, Trennung und das Waschen der Mittelöl- und Alkohol-Schicht mit 20%iger Lauge und Wasser in geeignet hintereinandergeschalteten Rührgefäßen erfolgte, konnten pro Stunde ca. 2 Ltr. Mittelöl durchgesetzt werden, aus dem 150-200 ccm Alkohol extrahiert wurden. Die Schichtentrennung ist vom Unterschied der spez. Gewichte abhängig, was in einigen Fällen die Benzin) erforderlich macht, die später aus dem extrahierten Mittelöl wieder durch Destillation entfernt werden. Die Extraktion erfolgt bei Raumtemperatur, eine Erwärmung tritt nicht ein. Der O₂-Gehalt des Mittelöls nimmt bei dieser Behandlung um ca. 50% ab, ansonsten werden nur die Alkohol- und ester-artigen Anteile entfernt, während die Aldehyde und Ketone mehr oder weniger im Mittelöl unverändert verbleiben.

Auch die Benzin-Olefine werden von 70%iger Schwefelsäure nicht verändert, die analoge Behandlung der Benzine ergibt jedoch keine Dreischichten-Trennung, sondern nur eine Benzin- und eine an Volumen stark vergrößerte Säure-Schicht, aus der man die O₂-haltigen Extraktstoffe nur durch Hydrolyse isolieren kann. Die Säure kann nur einmal verwendet werden, folgende Versuche haben ergeben, dass die übliche Soxhlet-Behandlung, aus Überleiten über auf 150° gehaltene aktive Tonerde ein geeigneteres Benzin z.B. für die Alkylierung liefert als die Säure-Extraktion, solange die Abtrennung der Alkohole auf einem anderen Wege als dem des Verdünnens der Säure-Schicht mit Wasser nicht möglich ist.

gez.

Bauer

223/41

Jamafele-Hure-Behandlung: Das Mittelöl: Sbb. 250-350°.

Extrakt/Stk. 1600 am Mittelöl.
400 " Schwefelkohle 70%ig.

		vor	nach d. Behandlung
Raffinat-Ausbeute = 88 %	O ₂ -Gehalt:	3,0 %	1,5 %
Alkohol-Extrakt " = 10 %	Jodzahl:	52,0	66
Säure-Extrakt " = 2 %			

Siedeverlauf und Zerlegung des Alkohol-Extrakts:

15 = 0,845

Extrakt-Alkohol-Zerlegung

Siedebeginn 89° C.

Temperatur	Vol. %
100°	9
120°	17
160°	22
200°	34
240°	50
280°	62
300°	72
320°	81
330°	91
Rückstand	7 Vol. %
Verlust	2 " "

Fraktion	Temperatur	Vol. %	Zusammensetzung
1.	150°	13 %	Hydroxylzahl Säuresahl Verseifungszahl
2.	230°	13 %	Hydroxylzahl Säuresahl Verseifungszahl
3.	290°	18,7 %	Hydroxylzahl Säuresahl Verseifungszahl
4.	330°	17,3 %	Hydroxylzahl Säuresahl Verseifungszahl
5.	400°	19,7 %	Hydroxylzahl Säuresahl
Rückstand		12,0	
Verlust		6,3	