

Oberhausen-Holtten, den 11.7.1944

Ag./Bl.

B.R. 2

B 18

Die Bestimmung der verzweigten Isomeren in Gemischen der
Paraffin-Kohlenwasserstoffe

Vergl. Angew. Chem. 52, 607 (1939).

Die Bestimmung verzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe erlangte praktisches Interesse, als die Abhängigkeit der motorischen Eignung in ihrer wichtigsten Größe, der Klopfertigkeit, von der Konstitution isomerer Stoffe erkannt war. Die Ergebnisse vergleichender motorischer Wertungen, die an einer größeren Anzahl von Paraffinkörpern gewonnen wurden, lassen sich zu der Regel verallgemeinern, daß die Neigung zum Klopfen um so größer ist, je länger im Molekül die durch Verzweigungen nicht gestörte Kette der CH_2 -Gruppen ist. An dieser Regel sind drei Einflüsse der Konstitution beteiligt: die Molekülgröße, der Verzweigungsgrad und die Lage der Verzweigungsstellen im Molekül. Der dritte Faktor kann bei Vielstoffgemischen näherungsweise als konstant behandelt werden. Die Umkehr der Regel gibt dann eine erste Möglichkeit, durch motorische Prüfung den Gehalt der Verzweigungen in einer Paraffinfraktion zu messen: Vergleicht man ihre Oktanzahl mit der eines Gemisches von unverzweigten Paraffinen des gleichen mittleren Molekulargewichts, so kann die Differenz als ungefähres Maß für den Gehalt an Verzweigungen dienen. Insoweit fertige technische Produkte auf ihre Eignung als Treibmittel zu prüfen sind, besteht wenig Anlaß, über die Oktanzahl hinaus zu abgeleiteten Größen, die den chemischen Aufbau charakterisieren, fortzuschreiten. Diese Größe gewinnen aber selbständigen Wert bei allen jenen Verfahren, die Kohlenwasserstoffe nicht als Treibmittel, sondern mit zunehmender Wichtigkeit als Ausgangsstoffe chemischer Umwandlungen, wie Oxydationen, Halogenierungen und Polymerisation, benutzen. Die Forschungsarbeiten, die auf die qualitative Verbesserung der Synthesen und Stoffveredelungen zielen, will man nicht nur über die Oktanzahlen, sondern über die chemische Zusammensetzung Bescheid wissen. Hierbei kommt es vielfach darauf an, kleine Änderungen im Gehalt zu bemerken, die durch die indirekte Ableitung aus der motorischen Prüfung nicht mehr erfaßt werden, sondern nach einer direkteren und empfindlicheren Analyse verlangen. Dazu kommt, daß jede motorische Prüfung eine Menge des Probestoffes erfordert und zerstört, wie sie aus Arbeiten, die im Laboratoriumstadium stecken, nur selten bereit gestellt werden kann, andererseits aus dieser Sach-

lage die Forderung, die Analysenverfahren für kleine Substanzmengen auszuarbeiten.

Zu unterscheiden ist zwischen Gemischen weniger Komponenten und zwischen Vielstoffgemischen. Für den ersten Fall, den man bei niedrig siedenden Paraffinfraktionen mit Einschluß der Hexane und gelegentlich bei solchen Produkten, die aus größeren Bausteinen synthetisiert werden, erwarten darf, scheint sich unter den vorgeschlagenen Methoden namentlich für qualitative Zwecke die Raumanalyse zu bewähren, die einzelne Stoffindividuen erkennen läßt. Die hier mitzuteilenden zwei Verfahren sind dagegen zur summarischen quantitativen Analyse von Vielstoffgemischen geeignet.

In Paraffinfraktionen aus natürlichem Erdöl fand sich, soweit planmäßige Untersuchungen vorliegen, ein großer Teil der möglichen Isomeren. Man darf allgemein als wahrscheinlich annehmen, daß Verzweigung, insofern überhaupt vorkommt, sich auf einen größeren Teil der möglichen Konfigurationen verteilt. In einem hydrierten Kogasin wurde nach der unter III beschriebenen Methode in der Fraktion der Hexane 0,15, der Heptane 0,20, der Oktane 0,27, der Nonane 0,35 und der Dekane 0,40 "Verzweigungszahl", also eine gleichmäßige Zunahme der verzweigten Moleküle mit dem Molekulargewicht, gefunden. Darauf ergibt sich als vorläufige Arbeitshypothese über die Verteilung der Isomeren, daß in der Fischer-Tropsch-Synthese für jedes neuangebaute Kettenglied gleiche Wahrscheinlichkeit der Verzweigung besteht. Daraus folgt ihre gleichmäßige Verteilung auf die möglichen Isomeren, jedoch mit der Einschränkung, daß sich über die Bevorzugung tertiärer oder quartärer Konfigurationen nichts aussagen läßt.

Destillationsanalyse

Die Paraffine zeigen in den Siedediagrammen ihrer Mischungen keine Extreme und lassen sich deshalb durch Destillation trennen. Auch bei kleinen Unterschieden in den Siedepunkten gewinnt man durch Fraktionierung, die im Prinzip beliebig weit getrieben werden kann, schließlich Fraktionen, die den Kriterien für reine Stoffe genügen und auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte) mit Stoffen identifiziert werden können, deren Konstitution durch die Synthese sichergestellt ist. Die Schwierigkeiten, eine Gesamtbilanz zu bekommen, wachsen aber bei höheren Molekulargewichten rasch ins praktisch Unmögliche. Dagegen läßt sich für den ganzen Siedebereich der Leicht-

Kraftstoffe (bis 220°) bei Produkten, die wie das Kogasin verhältnismäßig arm an Verzweigten sind, eine Destillationsanalyse durchführen, die jede Isomerengruppe in das Normalparaffin und die Gesamtmenge des Verzweigten zerlegt. Die Trennung beruht darauf, daß alle Verzweigten einen um mindestens 5° niedrigeren Siedepunkt als das Normalparaffin haben und daß nur einzelne Hochverzweigte in den Siedebereich des um eine CH₂-Gruppe ärmeren Normalparaffins halten.

Wenn die Raoult'sche Beziehung erfüllt ist, kann man aus dem relativen Unterschied der Dampfdrucke der reinen Komponenten die theoretische Bodenzahl, die eine gewünschte Anreicherung ergibt, berechnen. Aus den Siedepunkten des Normalparaffins und des höchst siedenden Isomeren ergibt sich für Heptane bei der Siedetemperatur ein relativer Unterschied der Dampfdrucke wie 1,14:1 und ähnlich in den anderen Gruppen. Um in einem Arbeitsgang zum Ziel zu kommen, muß man mit der Wirksamkeit von 30-40 theoretischen Böden fraktionieren. Hier sei eine für 2-5 l Blasenfüllung bestimmte Anlage beschrieben, die ein ungestörtes Arbeiten sichert.

Die Austauschsäule aus Glas hatte eine Länge von 4,2 m und 30 mm Innendurchmesser. Die Destillierblase wird durch eine Drahtfeder in den Endschliff der Austauschsäule angehoben. Die Heizung erfolgt elektrisch durch eine kegelförmige Heizschale. Als Füllkörper werden Raschig-Ringe 4 x 4 mm benutzt. Als wirksame Höhe eines theoretischen Bodens dieser Säule wurde 80 mm festgestellt, im ganzen also etwas über 50 theoretische Böden. Um im Betrieb die oben geforderte Wirkung hervorzubringen, muß man 1. die Blasenfüllung so groß wählen, daß die zu trennenden Fraktionen größer sind als die im Austauscher zirkulierende Stoffmenge, 2. mit einem Rücklaufverhältnis 1:30 bis 1:50 destillieren. Die Anlage arbeitet einwandfrei und am rationellsten, wenn keine Unterbrechung im Betrieb erfolgt. Diese Forderungen lassen sich erfüllen, wenn man nicht am absteigenden Kühler kondensiert, sondern aus dem Austauscher strömenden Dampf in einem Rücklaufkühler ganz niederschlägt und den für das Destillat bestimmten Teil aus dem Kondensat abzweigt. Als Wärmeschutz bis 150° Siedetemperatur genügt eine Isolierung von 25 mm aus Glasgespinnst. Bei höheren Temperaturen wird der Wärmeverlust durch eine Heizung kompensiert, die unter der Verschalung auf dem Rohr der Austauschersäule angebracht wird.

Um nur angenähert in unreine Normalparaffine und isomerenreiche Zwischenfraktionen zu zerlegen, kann man sich ähnlich konstruierter kleiner Fraktioniersäulen von 1,2 m Höhe und der Wirkung von 15 theoretischen Böden bedienen. Für Mengen unter 100 g eignet sich die Spiralkolonne

Mit Vakuummantel nach Jantzen.

Bei der Ausführung der Destillation kann man schematisch vorgehen, indem man nach Messung der Übergangstemperatur in Normalparaffin und Zwischenfraktionen zerlegt. In Tabelle 1 ist ein Abschnitt aus dem Protokoll einer Destillation wiedergegeben, bei der um den Gang der Trennung zu zeigen, in viele kleine Fraktionen aufgeteilt wurde. Die Fraktionen 10 - 13 ergeben zusammen ein n-Oktanpräparat, das sich auf Grund des Schmelzpunktes und der Abkühlungskurve beim Gefrieren als rein erwies, ebenso ergaben 20-22 ein reines n-Nonan. Die Fraktionen 9, 14, 15 und 23 sind in der Bilanz zu den Normalparaffinen zu zählen. Dagegen ist aus dem Gang der Siedepunkte und der Dichten ersichtlich, dass 16 - 19 nicht die Übergangsfractionen vom n-Oktan zum n-Nonan darstellen, sondern fast nur isomere Nonane enthalten. Das gleiche lehren genaue Messungen des Molekulargewichtes. In dem in Tabelle 1 wiedergegebenen Fall kann das Mengenverhältnis n-Oktan: isomere Nonane: n-Nonan wie 53:20:27 in Prozenten ihrer Summe geschätzt werden.

Messung der Verzweigungszahl

Die Destillationsanalyse sagt nur über die Menge, nicht über die Art der Isomeren aus. Da die Klopffertigkeit der isomeren Stoffe im Durchschnitt um so größer ist, je stärker die Verzweigung, kann es zweckmäßig sein, bei einer Analyse, die auf die Einzelstoffe verzichten muß nicht auf die Menge.

Tabelle 1: Fraktionierung eines von Olefinen befreiten Kogesins in einer 4,2 m-Füllkörperkolonne

| Fraktion | Menge in g | Siedepunkt 760 mm | Dichte d_4^{20} |
|----------|------------|--------------------|-------------------|
| 8 | 105 | 119,1 ⁰ | 0,7041 |
| 9 | 102 | 125,3 | 0,7026 |
| 10 | 190 | 126,0 | 0,7023 |
| 11 | 175 | 126,0 | 0,7024 |
| 12 | 112 | 126,0 | 0,7022 |
| 13 | 128 | 126,0 | 0,7024 |
| 14 | 80 | 126,0 | 0,7037 |
| 15 | 67 | 127,4 | 0,7062 |
| 16 | 46 | 141,2 | 0,7196 |
| 17 | 76 | 143,5 | 0,7197 |
| 18 | 105 | 143,9 | 0,7196 |
| 19 | 87 | 146,2 | 0,7196 |
| 20 | 58 | 151,3 | 0,7178 |
| 21 | 107 | 151,3 | 0,7179 |
| 22 | 158 | 151,3 | 0,7176 |
| 23 | 103 | 151,4 | 0,7181 |

der Isomeren, sondern auf die der Verzweigung zu zielen. Als Verzweigungszahl Z sei deshalb der Molenbruch der Verzweigungen definiert. Beispielsweise hat n-Heptan $Z = 0$, 2.4.4.-Trimethylpentan $Z = 3$, ein Gemisch von je 50 Mol% der beiden Stoffe $Z = 1,5$. Die Angabe im Molenverhältnis, die aussagt, wie viele Verzweigungen im Durchschnitt in einem beliebigen Gemisch auf ein Molekül fallen ist chem. anschaulich und entspricht dem praktisch einzuschlagenden Verfahren, in dem mit Molenbrüchen zu rechnen ist.

Gesucht wird eine meßbare Größe, zu der jede Verzweigung denselben Beitrag liefert. Die hier ausgearbeitete Methode fußt auf einer physikalischen Eigenschaft zunächst der reinen Stoffe, die mit der Verzweigung so ziemlich parallel geht, nämlich der seit langem bekannten Erfahrung, daß die Verzweigung den Siedepunkt gegenüber dem isomeren Normalparaffin erniedrigt. Die quantitative Beziehung ist aus Tabelle 2 zu entnehmen, in der die Mittelwerte der Erniedrigung des Siedepunktes für alle in der Literatur beschriebenen Paraffine nach Isomerengruppen gesondert für die Verzweigungszahlen 1, 2, 3 und 4 zusammengestellt sind. Die jeweilige Zahl der Stoffe ist in runden Klammern beigegeben, in eckigen Klammern steht die Zahl der möglichen Isomeren. Bei den Nonanen und Dekanen nimmt nicht nur der relative Anteil der bekannten Stoffe, sondern auch die Zuverlässigkeit ihrer physikalischen Daten stark ab. Die Tabelle lehrt nun, daß die Erniedrigung des Siedepunktes in allen Molegewichtsklassen besteht und annähernd den gleichen Betrag erreicht. Es ist bei den zweifach verzweigten Stoffen ziemlich genau doppelt so groß wie bei den einfach verzweigten Stoffen und steigt mit der Verzweigung weiter an, allerdings nicht auf das Drei- und Vierfache, sondern nur etwa um die halben Beträge. Als Mittelwert kann -7° pro Einheit der Verzweigung vereinfachend für alle Isomerengruppen angesetzt werden.

Die analytische Auswertung der Regelmäßigkeit des Siedepunktes der reinen Stoffe an ihren Gemischen stützt sich auf die weiten Erfahrungen daß die Paraffine untereinander ideale Lösungen bilden, so daß der Gesamt-Dampfdruck nach dem Raoltschen Gesetz gleich ist der Summe aus den Produkten der Dampfdrucke der Komponenten mal ihren Konzentrationen in Molenbrüchen. Diese Beziehung darf angesichts der Gleichförmigkeit der physikalischen Eigenschaften, insbesondere auch der Verdampfungswärmen, die bei Paraffinen stets gefunden wurde, für alle Mischungen als gültig angenommen werden. Nun müssen die bei gegebenem Druck gemessenen Siedetemperaturen praktisch ausgewertet werden. Ihre gegen den

Molenbruch aufgetragenen Kurven sind bei Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes gegenüber den gradlinig unter interpolierten Werten um so mehr parabolisch durchgebogen, je weiter die Komponenten im Siedepunkt auseinanderliegen. Darauf folgt, daß man den Siedepunkt um so zuverlässiger auswerten kann, je kleiner die Siedeintervalle der zu untersuchenden Fraktionen sind und je gleichmäßiger in einem gegebenen Siedeintervall sich die Komponenten verteilen. Jede Vergrößerung des Moleküls um eine CH₂-Gruppe erhöht den Siedepunkt um einen Betrag, für den die Differenz im Siedepunkt zweier aufeinanderfolgender Normalparaffine einzusetzen ist, deshalb muß man die Anteile der verschiedenen Molekülgrößen genau kennen. Nun können enge Siedefraktionen praktisch nur zwei Molekülgrößen enthalten, so daß deren Molverhältnis aus einer Messung des Molgewichtes der Fraktionen zu gewinnen ist.

Diese Überlegungen führen zu der folgenden

Vorschrift zur Messung der Verzweigungszahl:

Man unterwirft das zu prüfende Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen einer fraktionierten Destillation, die mindestens in einer Säule von 10 theoretischen Böden und mit einem Rücklaufverhältnis 1:10 auszuführen ist. Vor der Abnahme des ersten Destillats entfernt man durch Sieden am Rückfluß die gasförmigen Stoffe. Die Fraktionen schneidet man ab bei Übergangstemperaturen, die 5° oberhalb der Siedepunkte der Normalparaffine liegen, also bei 41, 74, 103, 131, 156, 175 und 200°. Jede Fraktion n soll mindestens 10 cm³ enthalten. Man mißt ihre Menge H_n, ihr Molgewicht M_n und ihren Siedepunkt K_{pn}. Zur Auswertung bedient man sich eines Diagramms, in dem die Temperaturen auf der Abszisse gegen die Molgewichte auf der Ordinate aufgetragen sind, die den Siedepunkten und Molgewichten der Normalparaffine entsprechenden Punkte: 36,0, 72,16, 86,1, 88,8, 98,4, 100,1, 125,6, 114,1, 150,7, 128,2, 173,8, 142,2, 195,8, 156,2 verhindert man in der Reihenfolge ihre Nachbarschaft geradlinig zu einem Streckenzug, der die virtuelle Nullkurve darstellt. Man findet die Verzweigungszahl Z_n der einzelnen Fraktionen, indem man ihren Siedepunkt K_{pn} von der Temperatur T₀ abzieht, die zu dem Molgewicht M_n auf der Nullkurve gehört, und die gefundene Differenz durch 7,0 dividiert.

$$Z_n = \frac{T_0 - K_{pn}}{7,0}$$

Die Verzweigungszahl des gesamten Destillats wird durch Summierung der Fraktionen berechnet:

$$Z = \sum Z_n = \sum \frac{G_n}{M_n} E \frac{M_n}{E G_n}$$

Gemische mit kleiner Verzweigungszahl kann man mit Gewinn an Genauigkeit zunächst nach dem unter II beschriebenen Destillationsverfahren zerlegen und die Messung auf die Zwischenfraktionen beschränken.

Es folgt dann die Beschreibung eines Apparates, in dem die Siedepunktbestimmung mit 10 cm^3 durchgeführt werden kann.

Zur Umrechnung des Siedepunktes auf normalen Barometerstand genügt für die Gemische der K.W. die aus der Pietet-Trouton'schen Regel abgeleitete Faustregel, daß der beobachteten, in Grad Kelvin umgerechneten Siedetemperatur ebenso viele Promille positiv zuzuzählen sind, wie der Barometerstand in Prozenten negativ vom Normalwert abweicht.

Da die Olefine einerseits von den Paraffinen abgetrennt (s.Br. Chem. 10, 337 (1929) und andererseits unter Bewahrung des Kohlenstoffgerüsts hydriert werden können, ist das Verfahren zur Bestimmung der Verzweigungszahl auch auf Olefine und ihre Gemische mit Paraffin anwendbar.