

3946-30301

BERICHT No. 9269.

TITEL: UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR
DER UNGESÄTTIGTEN KOHLENWASSER-
STOFFE IN SPAALDESTILLATEN MIT
HILFE DER PERLESSIGSÄUREMETHODE.

VERFASSER: Ir: J. Verheus.

DATUM: 30 Mei 1944.

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
LABORATORIUM — AMSTERDAM

BERICHT NR. : 9269.

TITEL : **UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR
DER UNGESÄTTIGTEN KOHLENWASSER-
STOFFE IN SPALTDESTILLATEN MIT
HILFE DER PERESSIGSÄUREMETHODE.**

VERFASSEN : Ir. J. Verheus.

DATUM : 30. Mai 1944.

Titel: **UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR DER UNGESÄTTIGTEN KOHLENWASSERSTOFFE IN SPALTDESTILLATEN MIT HILFE DER PERESSIGSÄUREMETHODE.**

Verfasser: **Ir. J. VERHEUS (Versuche ausgeführt durch M. J. van den Brink).**

Genehmigt durch: **Dr. Ir. G. H. VISSER.**

ZUSAMMENFASSUNG: Untersuchungen von Boeseken und Stuurman haben herausgestellt, dass die Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure von ungesättigten Kohlenwasserstoffen stark von der Struktur des Olefins abhängig ist. Die normalen α -Olefine, die in Spaltdestillaten die wertvollsten Polymerisationskomponenten bilden, zeichnen sich durch eine besonders geringe Reaktivität in bezug auf Peressigsäure aus.

Im Anschluss an die Arbeit obengenannter Forscher bestimmten wir die Oxydationsgeschwindigkeitskonstante einer Anzahl reiner Olefine. Die Ausführung der Versuche und die Bereitung der Peressigsäure werden in diesem Bericht besprochen.

Die mit reinen Olefinen erhaltenen Resultate bilden den Ausgangspunkt für die Untersuchung von Mischungen ungesättigter Verbindungen, wie diese in Spaltdestillaten vorkommen. Der Verlauf der Oxydationsreaktion wird dabei beurteilt an Hand der sogenannten Oxydationskurve. Die Möglichkeiten einer numerischen Kennzeichnung dieser Oxydationskurve wurden festgestellt.

Wir bestimmten die Oxydationskurven einer Anzahl Spaltdestillate verschiedener Herkunft (Balik Papan, Dubbs, U.O.P., Rhenania). Auch wurden Fraktionen aus diesen Spaltdestillaten untersucht. Die Resultate dieser Versuche geben Anlass zu den folgenden Schlussfolgerungen:

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Aus der Oxydationskurve eines Spaltbenzins, wie diese nach der Peressigsäuremethode bestimmt wird, können wichtige Folgerungen betreffend die Struktur der anwesenden Olefine gezogen werden. Besonders in bezug auf den Gehalt an normalen α -Olefinen können verschiedene Spaltdestillate mit Hilfe der Oxydationskurven gut verglichen werden.

2. Bei gegenseitiger Vergleichung verschiedener Rhenania Spaltdestillate gibt der Verlauf der Oxydationskurve jedoch kein einwandfreies Kriterium für die Qualität dieser Produkte als Polymerisationsgrundstoff.

Die in Spaltdestillaten enthaltenen Polymerisationskomponenten bilden, nachdem sie durch eine besonders geringe Reaktivität in Bezug auf Peressigsäure aus-

in Anbetracht der Arbeit über Polymerisationsforschung bestimmten wir die Oxydationsgeschwindigkeitskonstante einer Anzahl reiner Olefine. Die Anordnung der Versuche und die Bewertung der Resultate wurde in diesem Bericht besprochen.

Die mit reinen Olefinen erhaltenen Resultate bilden den Ausgangspunkt für die Untersuchung von Mischungen ungesättigter Verbindungen, die diese in dieser Reihenfolge vornehmen. Der Verlauf der Oxydationskurve wird dabei durch die an Hand der sogenannten Oxydationskurve die Möglichkeit einer zureichenden Kennzeichnung dieser Oxydationskurven

Wir bestimmten die Oxydationskurven einer Anzahl Spaltdestillate verschiedener Herkunft (Beliz, Lopen, Duda, U.O.P. des Rhenia). Auch wurden Fraktionen aus diesem Spaltdestillat untersucht. Die Resultate dieser Versuche geben Anlass zu den folgenden Schlussfolgerungen:

I N H A L T

	<u>Seite</u>
I. EINLEITUNG	1
II. OXYDATIONSVERSUCHE MIT REINEN OLEFINEN	3
Par.1. Zweck	3
" 2. Bemerkungen über die untersuchten Kohlenwasserstoffe	3
" 3. Die Bereitung der Peressigsäure	3
" 4. Die Ausführung der Oxydationsversuche	5
" 5. Die Resultate der Oxydationsversuche	6
III. OXYDATIONSVERSUCHE MIT SPALTDESTILLATEN	7
Par.1. Allgemeine Bemerkungen	7
" 2. Die Bestimmung der Oxydationskurve	8
" 3. Vergleich der Oxydationskurve einiger verschiedener Typen Spaltbenzine	9
" 4. Oxydationsversuche mit Rhenania Spaltdestillaten	10
" 5. Die Kennzeichnung der Form der Oxydationskurve	12

UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR DER UNGE-
SÄTTIGTEN KOHLENWASSERSTOFFE IN
SPALTDESTILLATEN MIT HILFE
DER PERESSIGSÄUREMETHODE.

(Dr. J. Verheus)

I. EINLEITUNG.

Durch Spalten von Paraffin in Dampfphase wer-
den sogenannte Spaltdestillate erhalten, die als
Grundstoff für Polymerisationsverfahren zur Bereitung
synthetischer Schmieröle dienen. Diese Spaltdestilla-
te bestehen zum grössten Teil aus ungesättigten Kohlen-
wasserstoffen, deren Siedepunkte zwischen etwa 0°C und
etwa 300°C liegen, entsprechend einer Streuung in Mo-
lekulargewicht von etwa 50 bis etwa 250. Hinsichtlich
der Struktur der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist
bekannt, dass am weitaus wichtigsten sind die Alkene
mit endständiger Doppelbindung (α -Olefine) und unver-
zweigtem Kohlenstoffskellett. Daneben kommen immer nor-
male Alkene mit mehr zentral liegender Doppelbindung
(β - und γ -Olefine) vor.

Weiter werden je nach dem Charakter des Spalt-
grundstoffs und der Spaltbedingungen Alkene und Alka-
diene mit verzweigtem und cyclischem Kohlenstoffskellett
in grösseren oder kleineren Mengen vorhanden sein. Nie-
Schliesslich trifft man in den Spaltdestillaten immer
Kohlenwasserstoffe des aromatischen Typus (hauptsäch-
lich Benzenderivate) an.

Untersuchungen von Sullivan 1), Koch & Hilbe-
rath 2) und Zorn 3) haben nachgewiesen, dass die α -Ole-
fine ohne Verzweigung an der Doppelbindung bei der
Polymerisation hinsichtlich der Ausbeute und Qualität
des Schmieröls viel bessere Resultate ergeben als die
normalen β - und γ -Olefine, während cyclische Alkene
und Verbindungen mit Verzweigungen neben der Doppel-
bindung im allgemeinen als inferiore Polymerisations-
grundstoffe zu betrachten sind. Auf Grund davon ist
man geneigt die grosse Differenz in Eignung als Poly-
merisationsgrundstoff, die bei Spaltdestillaten ver-
schiedener Herkunft festgestellt wird, auf Unterschie-
de in den Gehalten an guten, weniger guten und schlech-
ten Strukturtypen der ungesättigten Verbindungen zu-
rückzuführen. Man soll jedoch nicht vergessen, dass
darin nicht die einzige Ursache von Abweichungen im
Verlauf des Polymerisationsverfahrens steckt. Es ist
sehr gut möglich, dass die Gegenwart sehr kleiner
Mengen Verbindungen, welche katalysatorvergiftende

MI... VERFAHREN... WIRTSCHAFTLICH

Eigenschaften besitzen, von ausschlaggebendem Einfluss ist. Fest steht jedoch, dass die erste Bedingung zum Erhalten eines guten Resultats ist: ein hoher Gehalt an normalen α -Olefinen, sodass es als sehr wichtig betrachtet werden kann über eine Bestimmungsmethode für diese Gruppe Verbindungen zu verfügen. Da eine solche Methode, soweit uns bekannt, in der Literatur nicht vorkommt, haben wir zunächst versucht diese Lücke auszufüllen.

Die von uns auszuarbeitende Methode müsste den folgenden Anforderungen genügen:

- 1. Die Ergebnisse müssen eine zuverlässige Beurteilung des Gehaltes an normalen α -Olefinen gegen die übrigen Typen ungesättigter Verbindungen ermöglichen.
- 2. Die Methode muss einfach und schnell ausführbar sein.

Bei einem Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften der normalen α -Olefine mit denen der übrigen Monoolefine ergibt sich, dass die Möglichkeit, eine gute Grundlage für eine Analysenmethode zu finden, nicht hoch angeschlagen werden darf. Ungünstig wirkt hier ausserdem die Gegenwart von Dienen und Aromaten, während die sehr grosse Molekulargewichtsstrecke ein grosses Hindernis bildet. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, könnte man sich bei der Analyse auf bestimmte, verhältnismässig enge Fraktionen richten, wodurch das Verfahren jedoch für die Praxis zu umständlich zu werden droht.

Das vom analytischen Standpunkt günstigste Bild ergaben u. E. die von Boeseken & Stuurman 4), 5), 6) festgestellten Differenzen in Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure für verschiedene Olefine. Aus den von ihnen veröffentlichten Daten betreffend die Oxydationsgeschwindigkeit reiner Olefine entnehmen wir zur Erläuterung die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Werte.

Tabelle 1.

Kohlenwasserstoff	Strukturtyp	Oxydationsgeschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^3$ bei 25,8°C.
n. Penten-1	$C=C$	4,3
n. Hexen-1	$C=C$	4,9
n. Hepten-1	$C=C$	5,5
n. Buten-2	$C=C$	93
n. Penten-2	"	94
n. Hexen-2	"	99
n. Hexen-3	"	129
2. Methylpropen	$C=C$	92
2. Methylbuten-2	$C=C$	980

Aus obigen Daten geht zunächst hervor, dass die normalen α -Olefine eine sehr viel kleinere Oxydationsgeschwindigkeit besitzen als die normalen β - und γ -Olefine. Weiter ergibt sich, dass im allgemeinen bei Zunahme der Anzahl Alkylgruppen an der Doppelbindung eine wesentliche Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit auftritt. Schliesslich hat es den Anschein, dass die Oxydationsgeschwindigkeit bei einem bestimmten Strukturtypus nur wenig vom Molekulargewicht abhängig ist. Diese verhältnismässig günstigen Anweisungen veranlassten uns dazu, eine Untersuchung nach der Möglichkeit einer Strukturbestimmung der ungesättigten Verbindungen in Spaltdestillaten mittels Oxydationsgeschwindigkeitsmessungen anzustellen.

II. OXYDATIONSVERSUCHE MIT REINEN OLEFINEN.

Par. 1.

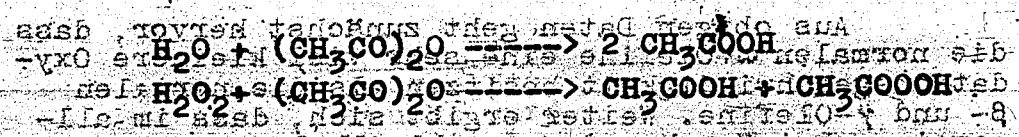
Der Zweck, den wir mit den Versuchen mit reinen Olefinen hatten, war ein doppelter: Zunächst sollten wir uns vertraut machen mit der Technik der Oxydationsversuche. Daneben wollten wir jedoch die verfügbaren Daten über das Verhalten bestimmter Strukturtypen bei Oxydation mit Peressigsäure vermehren.

Par. 2.

Die untersuchten Kohlenwasserstoffpräparate wurden teilweise der Kohlenwasserstoffsammlung des Laboratoriums entnommen, teilweise besonders für unsere Untersuchungen von Dr. G. Verberg synthetisiert. Sie wurden vor der Verwendung durch eine sorgfältige Rektifizierung in Säulen mit etwa 20 theoretischen Böden gereinigt. Die untersuchten β - und γ -Olefine bestanden aus Gemischen der Cis- und Trans-Isomeren. Aus den von Sturman erhaltenen Ergebnissen geht bereits hervor, dass die Stereoisomeren wahrscheinlich keine grossen Differenzen in Oxydationsgeschwindigkeit besitzen. Die Untersuchung von Destillationsfraktionen, die verschiedene Gehalte der Stereoisomeren enthalten, veranlasste uns ebensowenig zu Versuchen zur Isolierung der Cis- und Trans-Verbindungen.

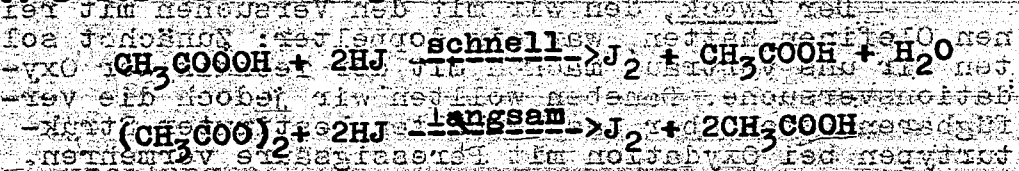
Par. 3.

Die Peressigsäure wurde grundsätzlich nach der von Sturman angegebenen Methode bereitet: Wasserstoffsuperoxyd mit einer Konzentration von etwa 45% wird in einen Rundkolben mit 5 Gew. % konzentrierter Schwefelsäure eingefüllt. Man fügt dann in kleinen Mengen soviel reines Essigsäureanhydrid zu, bis das anwesende Wasser und Wasserstoffsuperoxyd ganz nach untenstehenden Gleichungen umgesetzt wird:



Nach Zusatz jeder Portion Essigsäureanhydrid wird tüchtig geschüttelt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird fortwährend geprüft und darf nicht über 30°C hinaussteigen; dies erreicht man durch Regulierung des Tempos des Essigsäureanhydridzusatzes. Aussere Kühlung des Kolbens mit Eiswasser ermöglicht einen genügend schnellen Zusatz.

Wenn alles Essigsäureanhydrid zugesetzt worden ist, lässt man die Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur kommen und prüft sie auf die Anwesenheit von Acetylperoxyd (Explosionsgefahr!). Dazu füllt man 1 ml der Reaktionsmischung in einen Erlenmeyer Kolben mit eingeschliffenem Stöpsfen ein, in dem sich eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Jodkalium befindet. Dabei findet folgendes statt:



Titriert man also gleich mit einer 0,1 n. Thiolösung unter Zusatz einer Stärkelösung, so bestimmt man die Peressigsäure, während bei weiterer Titration der "Nachblauung" der Acetylperoxydgehalt gefunden wird. Nun darf die Menge Thiolösung, die nötig ist zur Entfernung der in einer Stunde gebildeten Nachblauung, nicht grösser sein als 8% der bei der ersten Titration verwendeten Menge. Nach der von uns angewandten Methode wurde übrigens immer ein Produkt mit einer niedrigen Nachblauung erhalten.

Die Peräure wird darauf in Vakuum in einem ganz gläsernen Apparat destilliert. Der Druck wird dabei derart reguliert, dass die Destillationstemperatur 25-35°C beträgt. Das Arbeiten bei höheren Drucken bringt Explosionsgefahr mit sich, während bei sehr niedrigem Druck die Kondensation des Destillats erschwert wird. Da sich während der Destillation das Acetylperoxyd im Destillationsrest anhäuft, soll man nicht zu weit eindampfen, sondern die Destillation immer unterbrechen sobald das Volumen bis auf 1/5 abgenommen hat, und diese 20% nicht weiter verarbeiten.

Das so erhaltene Destillat enthält etwa 20% Peressigsäure und zersetzt sich nur sehr langsam.

Par. 4. Die Ausführung der Oxydationsversuche erfolgte gleichfalls nach der von Stuurman ausgearbeiteten Methode. Sämtliche Versuche wurden ausgeführt in Eisessig als Verdünnungsmittel und bei 25°C. Der Eisessig darf nur wenig Wasser enthalten, weil dadurch die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe im Reaktionsmedium abnimmt. Weiter soll man sich durch einen Blindversuch von der Abwesenheit oxydabler Verunreinigungen überzeugen. Durch Rektifizierung von chemisch reinem Eisessig konnten wir immer ein Produkt erhalten, das ganz der gestellten Anforderung genügte.

Die Konzentrationen der Peressigsäure und des Olefins wurden soviel wie möglich gleich genommen und betragen immer etwa 0,05 g/mol. pro Liter.

Für die Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeitskonstante geht man folgendermassen vor:

In einen Messkolben von 500 ml füllt man etwa 475 ml Eisessig ein, setzt denen die abgewogene Menge Olefin zu und stellt den Kolben in den Thermostat. Nachdem der Kolbeninhalt die Temperatur der Umgebung angenommen hat, fügt man 10 ml Peressigsäurelösung zu und füllt schnell mit Eisessig nach bis zum Verteilungsstrich. Durch Schütteln wird die Reaktionsmischung schnell homogen gemacht, und darauf das erste Muster zur Titration entnommen (50 ml). Als Anfangsmoment der Reaktion nimmt man den Augenblick, in dem die Pipette mit Persäurelösung zur Hälfte geleert ist.

An bestimmten Zeiten pipettiert man weitere 50 ml der Reaktionsmischung aus dem Kolben und lässt das Muster in einen Erlenmeyerkolben laufen, in dem sich eine mit Eisessig angesäuerte Jodkaliumlösung befindet. Das freigekommene Jod wird mit einer Thiolösung titriert unter Zusatz von Stärke. Als Moment nimmt man wieder den Augenblick, in dem die Pipette zur Hälfte geleert ist.

Die Anfangskonzentration der Peressigsäure wird im allgemeinen nicht einzeln bestimmt, sondern durch Extrapolieren gefunden. Man trägt dazu die für die ersten drei Titrationen benötigten Mengen Thiolösung gegen die Zeit auf. Bei schnell verlaufenen Reaktionen kann man besser das Umgekehrte der Anzahl benutzten ml Thiolösung auftragen. Man erhält nahezu gerade Linien, die leicht zu $t = 0$ extrapoliert werden können.

Die Berechnung der Oxydationsgeschwindigkeitskonstante kann erfolgen mit Hilfe der allgemeinen Gleichung einer bimolekularen Reaktion:

$$k \cdot t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

t = Zeit in Minuten
 a = Anfangskonzentration Persäure (gmol./Liter)
 b = ...
 Da wir jedoch mit nahezu äquivalenter Konzentration der Reaktionskomponenten arbeiten, ist es besser die nachstehende Gleichung anzuwenden:

$$k \cdot t = \frac{1}{c-x} - \frac{1}{c}, \text{ in der } c = \frac{a+b}{2}$$

Par. 5.

Die Resultate der Oxydationsversuche sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst. Sie demonstrieren treffend den sehr grossen Einfluss der Struktur der Olefine auf die Geschwindigkeit der Oxydation mit Peressigsäure. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten von Hepten-1, Hexadien-1-5 und Cyclohexen stimmen sehr gut mit den von Sturman angegebenen Werten überein. Der von uns gefundene Wert für Hepten-3 ist niedriger als der von genanntem Forscher erwähnte.

Tabelle 2.

Kohlenwasserstoff	Strukturformel	Oxydationsgeschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^3$ bei 25°C.
n. Hepten-1	<chem>C=C-C-C-C-C-C</chem>	5,6
n. Hepten-2	<chem>C=C=C-C-C-C</chem>	92,3
n. Hepten-3	<chem>C=C-C=C-C-C</chem>	94,3
n. Oktadecen-1	<chem>C=C-(C)_{15}-C</chem>	± 6
n. Hexadien-1-5	<chem>C=C-C-C-C=C</chem>	8
2-3-Dimethylbuten-1	<chem>C=C-C-C</chem>	85,9
2-3-Dimethylbuten-2	<chem>C-C=C-C</chem>	10500
Cyclohexen	<chem>C=C-C-C-C-C</chem>	128,6
Athylcyclopenten-1	<chem>C=C-C-C-C</chem>	3000

Die Geschwindigkeitskonstanten bestimmen sich aus den Messungen an n-Hexadecen-1, n-Heptadecen-1 und n-Oktadecen-1. Jedenfalls dürfen wir aus unseren Daten folgern, dass die normalen α -Olefine sich durch eine äusserst geringe Reaktivität in bezug auf Peressigsäure auszeichnen, während die normalen Olefine mit mehr zentral gelegener Doppelbindung wesentlich schneller oxydiert werden, wobei anscheinend zwischen β - und γ -Olefinen keine grossen Differenzen bestehen. Durch Einführung von Alkylgruppen neben der Doppelbindung tritt weiter eine starke Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit auf. Die Oxydationsgeschwindigkeitskonstante von n-Oktadecen-1 kann nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt werden wegen der schlechten Löslichkeit dieses Olefins in dem Eisessigmedium. Das Resultat der Messungen bestätigt jedoch vollkommen unsere Vermutung, dass für einen bestimmten Strukturtypus das Molekulargewicht geringen Einfluss auf die Reaktivität hat. Aus dem für das n-Hexadecen-1-5 gefundenen Wert geht weiter hervor, dass bei diesem Typus Diene die Oxydation auf dieselbe Weise wie bei normalen α -Olefinen verläuft. Die Geschwindigkeitskonstanten von Cyclohexen und Cyclopenten (Sturman: $k \cdot 10^3 = 195$) deuten darauf hin, dass Cycloolefine, auch bei Abwesenheit von Seitenketten, schnell oxydiert werden.

Um einen Eindruck zu gewinnen über den Verlauf der Oxydationsreaktion bei verschiedenen Strukturtypen ist eine Betrachtung der sogenannten Oxydationskurven sehr lehrreich. Diese Oxydationskurven stellen die Peressigsäurekonzentration in der Reaktionsmischung (ausgedrückt in ml 0,1 n-Thiolösung verbraucht pro 50 ml Reaktionsmischung) als Funktion der Zeit dar; siehe Abb. 1. Die dort aufgeführten Kurven dienen gleichzeitig als Vergleichsobjekte für unsere nachstehend zu beschreibenden Versuche mit Spaltdestillaten verschiedener Herkunft.

III. OXYDATIONSVERSUCHE MIT SPALTDESTILLATEN.

Par. 1. Allgemeine Bemerkungen über den Verlauf der Oxydation mit Peressigsäure bei Olefinmischungen, wie wir diese in Spaltdestillaten antreffen.

Die Oxydationskurven reiner Verbindungen bilden für feste Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten ein Bündel Linien, die einander nur in einem Punkt, nämlich bei $t = 0$, schneiden. Mit Hilfe der oben aufgeführten Gleichung für die bimolekulare Reaktion kann die Oxydationskurve für jeden Wert der Geschwindigkeitskonstante leicht konstruiert werden. Bei Oxydation einer Mischung von Verbindungen, welche dieselbe Oxyda-

tionsgeschwindigkeitskonstante besitzen, fällt die Oxydationskurve mit der des einfachen Stoffes zusammen. Bei Mischungen von Stoffen mit verschiedener Reaktivität in bezug auf Peressigsäure wird der Verlauf des Oxydationsverfahrens weniger übersichtlich, da dabei die reaktiveren Komponenten bereits nach kurzer Zeit ziemlich vollständig umgesetzt sind, während der Verlauf der Reaktion in den späteren Stadien durch die Verbindungen mit kleiner Oxydationsgeschwindigkeitskonstante bestimmt wird. Die Oxydationskurve schneidet in diesem Fall die Linien der reinen Verbindungen und ihre Form ist abhängig von den relativen Mengen und den k -Werten der anwesenden ungesättigten Verbindungen.

Unter den ungesättigten Verbindungen, die den Hauptbestandteil der Spaltbenzine bilden, trifft man eine grosse Verschiedenheit in Strukturtypus an, was wie wir im vorigen Abschnitt sahen - eine grosse Streuung in Reaktivität in bezug auf Peressigsäure bedeutet. Bei der Beurteilung der Art und Menge der Strukturtypen an Hand der Oxydationskurve ist es ein glücklicher Umstand, dass Strukturveränderungen im allgemeinen zu einer wesentlichen sprunghaften Variation der Oxydationsgeschwindigkeitskonstante führen und dass die uns besonders interessierenden normalen α -Olefine eine ganz vereinzelte Gruppe mit extrem niedriger Reaktivität bilden.

Insofern Differenzen in Polymerisationseigenschaften auf wesentliche Unterschiede in Art und Menge der vorhandenen Strukturtypen, besonders in bezug auf den Gehalt der normalen α -Olefine, zurückzuführen sind, dürfen wir also erwarten, diese in der Form der Oxydationskurve ausgeprägt zu sehen. Die Möglichkeit zur Kennzeichnung der Form der Oxydationskurven durch Zahlenwerte wird in Par. 5 besprochen werden. Vorläufig werden wir uns beschränken auf eine Betrachtung der Form der Oxydationskurven im Zusammenhang mit den Eigenschaften der Spaltbenzine.

Par. 2.

Die Bestimmung der Oxydationskurve von Spaltbenzinen ist ganz den Bedingungen angepasst, wobei wir die Oxydationsversuche mit reinen Kohlenwasserstoffen ausführten, sodass eine gute Grundlage für Vergleich der Resultate gewährleistet ist. Die Oxydationsreaktion wurde also auch hierbei in Eisessigsäure und bei 25°C ausgeführt. Bei den Versuchen mit reinen Kohlenwasserstoffen wurde immer mit nahezu äquivalenter Konzentration (ca. 0,05 g/mol/Liter) von Alken und Peressigsäure gearbeitet. Hier handelt es sich jedoch nicht um Kohlenwasserstoffgemische, in denen neben Monoolefine auch gesättigte Kohlenwasserstoffe, Aromate,

Diolfine und dgl. vorkommen. Wir haben nun die der Reaktionsmischung zuzusetzende Menge Spaltdestillat immer so gewählt, dass eine der Peressigsäuremenge äquivalente Menge olefinischer Doppelbindungen in der Reaktionsmischung anwesend war. Zur Bestimmung der Menge olefinischer Doppelbindungen im Benzin benutzten wir die Bromzahlmethode nach McIlhiney (S.A.M. 8/38). Wir sind uns dessen bewusst, dass wir dadurch den gestellten Zweck nur annähernd erreichten, da der Methode nach McIlhiney mehrere Fehlerquellen anhaften und namentlich die Doppelbindungen von Dienen mit konjugierten Systemen nicht quantitativ mit Brom reagieren. Für unseren Zweck würde eine Bestimmung der Wasserstoffzahl nach van Westen 7) dem Ideal am nächsten kommen, aber diese Bestimmung bringt eine schwierige und zeitraubende Technik mit sich. Da es wahrscheinlich ist, dass die in kleinen Mengen in den Spaltbenzinen vorkommenden Schwefel- und Sauerstoffverbindungen mit Peressigsäure reagieren und die Peressigtitrationen in der Reaktionsmischung infolge der ziemlich starken Nachblauung auch mit einem Fehler behaftet sind, erscheint uns die Anwendung der Methode nach McIlhiney hier der angegebene Weg. Bei den gangbaren Spaltbenzinen sind die zu erwartenden Fehler infolge der Anwendung dieser Methode oder der Anwesenheit oxydabler Nichtkohlenwasserstoffe bestimmt nicht so gross, dass eine Trübung des allgemeinen Eindrucks des Oxydationsvorgangs zu erwarten wäre.

Par. 3. Vergleich der Oxydationskurven einiger verschiedener Typen Spaltbenzine.

Wir bestimmten die Oxydationskurven der Fraktionen 90-100°C, erhalten durch Rektifizierung in einer Säule mit 20 theoretischen Böden, aus den folgenden Spaltbenzinen:

- a. Balik Papan Spaltdestillat. Da Spaltdestillate dieses Typus sich durch einen hohen Gehalt an normalem α -Olefin auszeichnen, wird die Fraktion 90-100°C hauptsächlich aus n-Hepten-1 bestehen müssen.
- b. Dubbs Spaltdestillat. Hier können bedeutende Mengen β - und γ -Olefine erwartet werden. Weiter ist mit der Anwesenheit grösserer oder kleinerer Mengen Cycloolefine zu rechnen. Da uns über die Beschaffenheit des Spaltgrundstoffs nichts bekannt war, kann über letzteres nichts vorhergesagt werden.
- c. U.O.P. Spaltdestillat, herrührend von einem katalytischen Spaltverfahren. Da der Spaltkatalysator stark isomerisierende Eigenschaften besitzt, können hier bedeutende Mengen verzweigte β - und γ -Olefine erwartet werden.

Die in Abb. 1 dargestellten Oxydationskurven geben einen guten Eindruck des Einflusses der Struktur der ungesättigten Verbindungen auf die Form der Kurven. Bei Vergleich mit den in Abb. 2 dargestellten Linien fällt es auf, dass das Balik Papan Spaltdestillat tatsächlich sich der Linie des reinen α -Olefins nähert, obwohl es zweifellos noch Verbindungen mit grösserer Reaktivität enthält. Das Dubbs Spaltdestillat enthält grosse Mengen reaktiver Olefine. Die starke Neigung am Anfang der Kurve ist der Gegenwart von β - und γ -Olefinen oder Cycloolefinen mit verzweigtem Kohlenstoffskellett zuzuschreiben. Nach Verlauf von etwa 5 Stunden ist die Oxydationsgeschwindigkeit jedoch wesentlich geringer geworden als beim normalen α - oder γ -Olefinen, sodass mit Sicherheit angenommen werden kann, dass dieses Spaltbenzin noch eine bedeutende Menge normale α -Olefine enthält. Das katalytische Spaltprodukt wird - wie zu erwarten war - noch wesentlich schneller oxydiert als das Dubbs Benzin.

Das Resultat obenbeschriebener Versuche bestätigt also unsere Annahme, dass wichtige Differenzen in den Strukturen der ungesättigten Bestandteile eines Spaltbenzins in der Form der Oxydationskurve deutlich zum Ausdruck kommen.

Par. 4.

Oxydationsversuche mit Rhenania Spaltdestillaten.

Zunächst bestimmten wir Oxydationskurven einer Anzahl Fraktionen aus dem Rhenania Spaltdestillat V 1188, die erhalten waren durch Rektifizieren in einer Säule mit 22 theoretischen Böden. Die Destillationskurven von aus Paraffin bereiteten Dampfphasespaltbenzinen weisen immer mehr oder weniger ausgesprochene Plateaus auf in folge der wichtigen Stelle, welche die normalen Olefine (besonders die α -Olefine) unter den anwesenden ungesättigten Bestandteilen einnehmen. In den Übergangsgebieten zwischen diesen Plateaus werden Olefine mit verzweigtem oder cyclischem Kohlenstoffskellett mehr in den Vordergrund treten. Wir haben deshalb bei der Rektifizierung danach gestrebt die verschiedenen Plateau- und Übergangsfractionen separat aufzufangen, in der Erwartung bei den erstgenannten eine viel kleinere Reaktivität in bezug auf Peressigsäure anzutreffen als bei den letztgenannten. Bei Vergleich der Rektifikationskurve (Abb. 3) und der Oxydationskurven der Fraktionen (Abb. 4) ist dies tatsächlich der Fall. Die anfänglich sehr grosse Reaktionsgeschwindigkeit bei den Fraktionen 3 und 5 weist auf die Gegenwart hochreaktiver Bestandteile im Spaltdestillat. Die von Polymerisationsstandpunkt aus unerwünschten Bestandteile häufen sich also bei der Rektifizierung in den Übergangsfractionen an.

Weiter führten wir eine vergleichende Untersuchung mit vier Rhenania Spaltdestillaten V 1188, V 1189, V 1190 und V 1191 durch. Laut Angabe des Herrn Prof. Zerbe hätte V 1190 von Polymerisationsstandpunkt aus sehr ungünstige Eigenschaften; die übrigen Spaltdestillate hätten bei der Polymerisation günstige Resultate ergeben. Die Oxydationskurven - siehe Diagramm 5 - geben jedoch keinen Aufschluss über die Ursache des abweichenden Verhaltens von V 1190. Die Oxydationskurve letztgenannten Produktes fällt praktisch zusammen mit der des guten Spaltdestillats V 1189, während die Unterschiede gegenüber den anderen Spaltdestillaten bestimmt nicht wichtig genannt werden können (zu beachten ist, dass der Maszstab der vertikalen Achse hierbei zweimal so gross ist wie in den vorigen Diagrammen!).

Da die Rhenania Produkte nicht alle dieselben Gehalte an flüchtigen Bestandteilen enthalten und möglicherweise auch ihre Endsiedepunkte nicht identisch waren, wiederholten wir die Oxydationsversuche mit den Fraktionen 75-150°C., die durch Rektifizieren in einer Säule mit 12 theoretischen Böden aus den Spaltdestillaten isoliert wurden.

Die Oxydationskurven dieser Fraktionen (siehe Abb. 6) weisen eine etwas grössere Streuung auf als die der Gesamtprodukte. Während V 1190 wieder die grösste Reaktivität besitzt, hat V 1189 die kleinste Oxydationsgeschwindigkeit.

Aus den Oxydationsversuchen kann u. E. gefolgert werden, dass das Spaltdestillat V 1190 einen etwas höheren Gehalt an unerwünschten Bestandteilen enthält als die übrigen Rhenania Produkte. Der Unterschied im Verlauf der Oxydationskurven ist jedoch so klein, dass sich daraus kaum der grosse Unterschied in Polymerisationsverhalten erklären lässt. Bei der Beurteilung dieser Eigenschaften soll man berücksichtigen, dass die Reaktivität des Rhenania Produktes immer bedeutend höher war als die eines Balik Papan Spaltdestillats.

Eine weitere Untersuchung von durch Rektifizierung in einer Säule mit 100 theoretischen Böden erhaltenen Fraktionen brachte weder hinsichtlich des Verhaltens bei Oxydation noch in physikalischen Eigenschaften Unterschiede ans Licht, die auf eine wesentliche Abweichung in struktureller Zusammensetzung des V 1190 Spaltdestillats hinweisen könnten. Wir erachten es also wahrscheinlich, dass die Sonderlage von V 1190 nicht in dieser Richtung zu erklären ist, sondern auf die Gegenwart geringer Mengen einer katalysatorvergiftende Eigenschaften besitzenden Verbindung zurückzuführen ist. Für den Nachweis dieser Mengen, sogar wenn diese Verbindung eine sehr grosse Reaktivität in bezug auf Peressigsäure besässe, ist eine Oxydationskurve naturgemäss ungeeignet.

Par. 5 Die Kennzeichnung der Form der Oxydationskurve eines Spaltdestillats, z.B. durch einige Kennzahlen, würde die praktische Anwendung der Peressigsäuremethode sehr fördern. Dazu ist es an erster Stelle erwünscht, dass soviel wie möglich mit der übereingekommenen Anfangskonzentration von 0,05 g/mol/l gearbeitet wird. Für die Ermittlung des Verlaufs der Kurve kann man dann die Peressigsäurekonzentrationen in der Reaktionsmischung (ausgedrückt in ml 0,1 n Thio-Lösung, die per 50 ml Reaktionsmischung verbraucht wird) für eine Anzahl näher übereinzukommender Zeitpunkte angeben.

Von theoretischem Standpunkt befriedigender wäre eine Kennzeichnung nach Gehalten bestimmter Gruppen Strukturtypen. Ein Versuch dazu wäre folgendermassen zu verwirklichen: Obwohl wir mangelhaft informiert sind über die Art und die Reaktivität in bezug auf Peressigsäure der ungesättigten Verbindungen, die in Spaltdestillaten vorkommen können, können wir sie vorläufig in drei Klassen einteilen:

a. Wenig reaktive Verbindungen.

Dazu gehören die α -Olefine, ohne Verzweigung neben der Doppelbindung.

b. Mässig reaktive Verbindungen.

Zu dieser Gruppe zählen wir die β - und γ -Olefine ohne Verzweigung der Doppelbindung, die α -Olefine mit Verzweigung neben der Doppelbindung und die Cycloolefine ohne aliphatische Seitenketten.

c. Stark reaktive Verbindungen.

Dazu gehören die β - und γ -Olefine mit Verzweigungen an der Doppelbindung und die Cycloolefine mit aliphatischen Seitenketten.

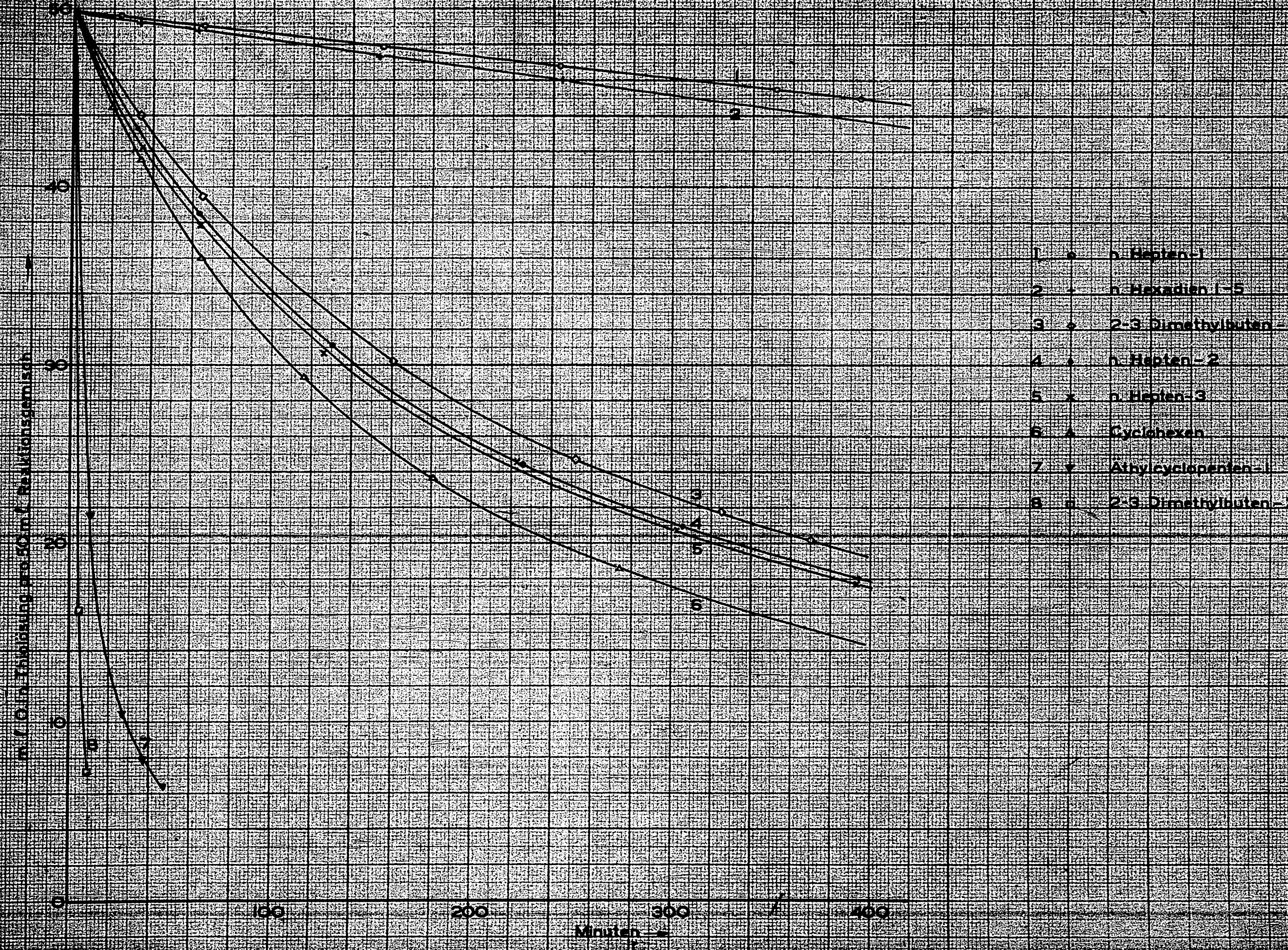
Esset man nun für jede dieser Gruppen einen Mittelwert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gelten (z.B. $k \cdot 10^2 = 5$, bzw. 100 und 2000), so könnte man versuchen die Oxydationskurven für allerhand Mischungen dieser hypothetischen Komponenten zu berechnen. Durch Vergleich der praktisch bestimmten Oxydationskurven mit den Serien berechneter Linien ist also vielleicht eine Klassifizierung der Spaltdestillate möglich. Bei der Berechnung der theoretischen Kurven stösst man jedoch auf ein System von Simultangleichungen, das sich auf exaktem Wege nicht lösen lässt, sodass die Ausarbeitung der Daten viel Zeit fordert.

Natürlich ist es möglich die verlangten Serienkurven durch Oxydationsversuche mit ternären Gemischen, deren Komponenten den gestellten Anforderungen genügen, zu bestimmen. In Anbetracht der ungünstigen Kaliumjodid-Lage des Laboratoriums und des Umstandes, dass die Oxydationskurve im Fall der Rhenania Spaltdestillate kein Kriterium für die Polymerisationsqualität bildet, ist die Ausführung dieser Versuche unterblieben.

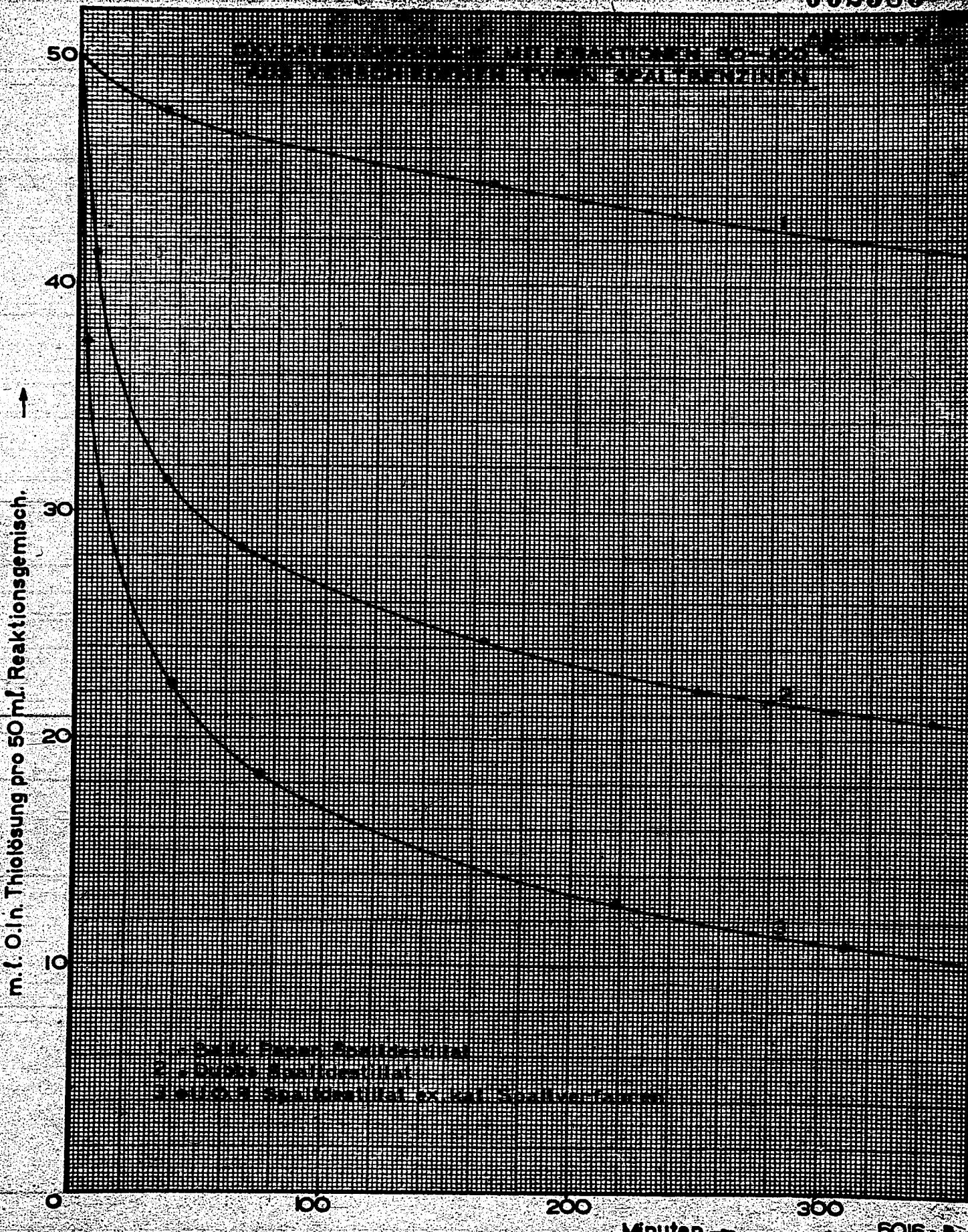
SCHRIFTTUM.

- 1) F.W.Sullivan Jr., V.Voorhees, A.W.Neeley,
R.V.Shankland, Ind.Eng.Chem. (1931) 23, 604.
- 2) H.Koch, F.Hilberath, Brennstoffchemie (1942)
23, 67.
- 3) Zorn, Schriften der deutschen Akademie für
Luftfahrtforschung (1939) 9, 71.
- 4) J.Stuurman, Diss. Delft 1936.
- 5) J.Boeseken, J.Stuurman, Kon.Akad.Wetensch.
Amsterdam, Proc. (1936) 39, 2.
- 6) J.Boeseken, J.Stuurman, Rec.Trav.Chim. (1937)
56, 1034.
- 7) H.A.van Westen, Diss. Delft 1931.

Betr.Nr. 0/1900/Cc40
K 7651

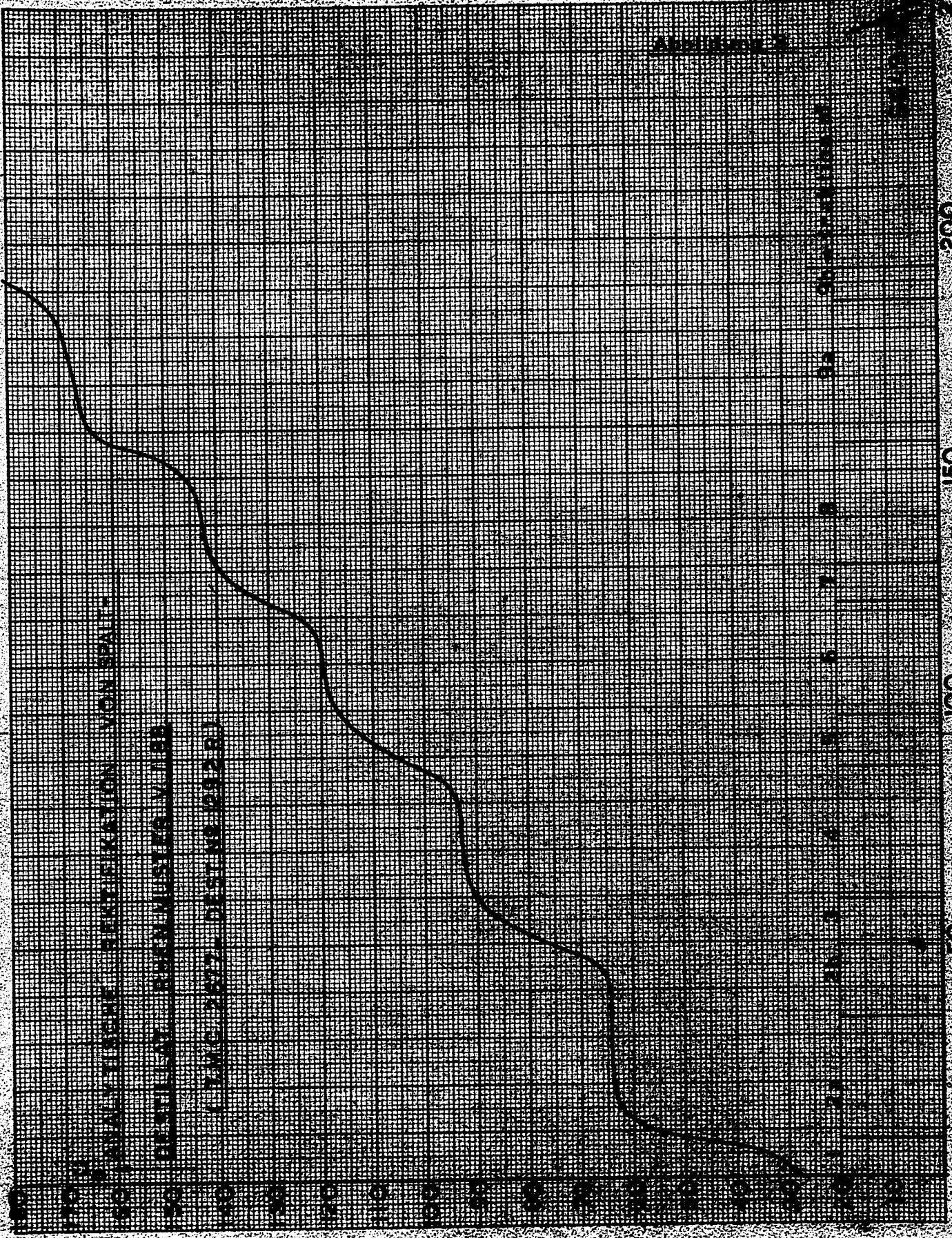


VERLEBUNGSGRADE MIT PHOSPHOR-30-PP
BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN



1. 20°C
2. 30°C
3. 40°C
4. 50°C
5. 60°C

002387

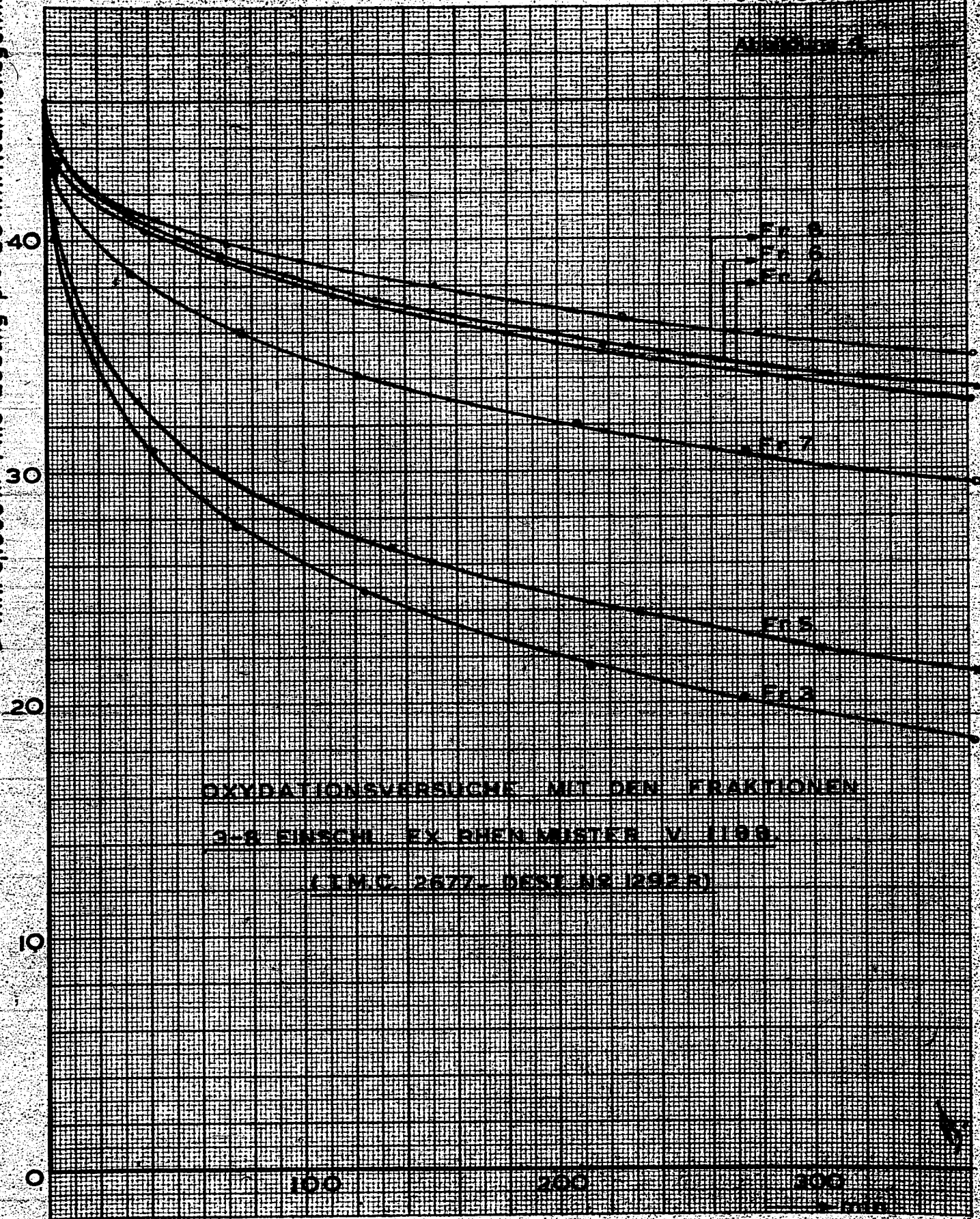


CHROMATOGRAMME DER FRAKTIONEN VON SAUC

NUMMER: 50001516 (V.198)

(V.198) 2677 (1516) 1516

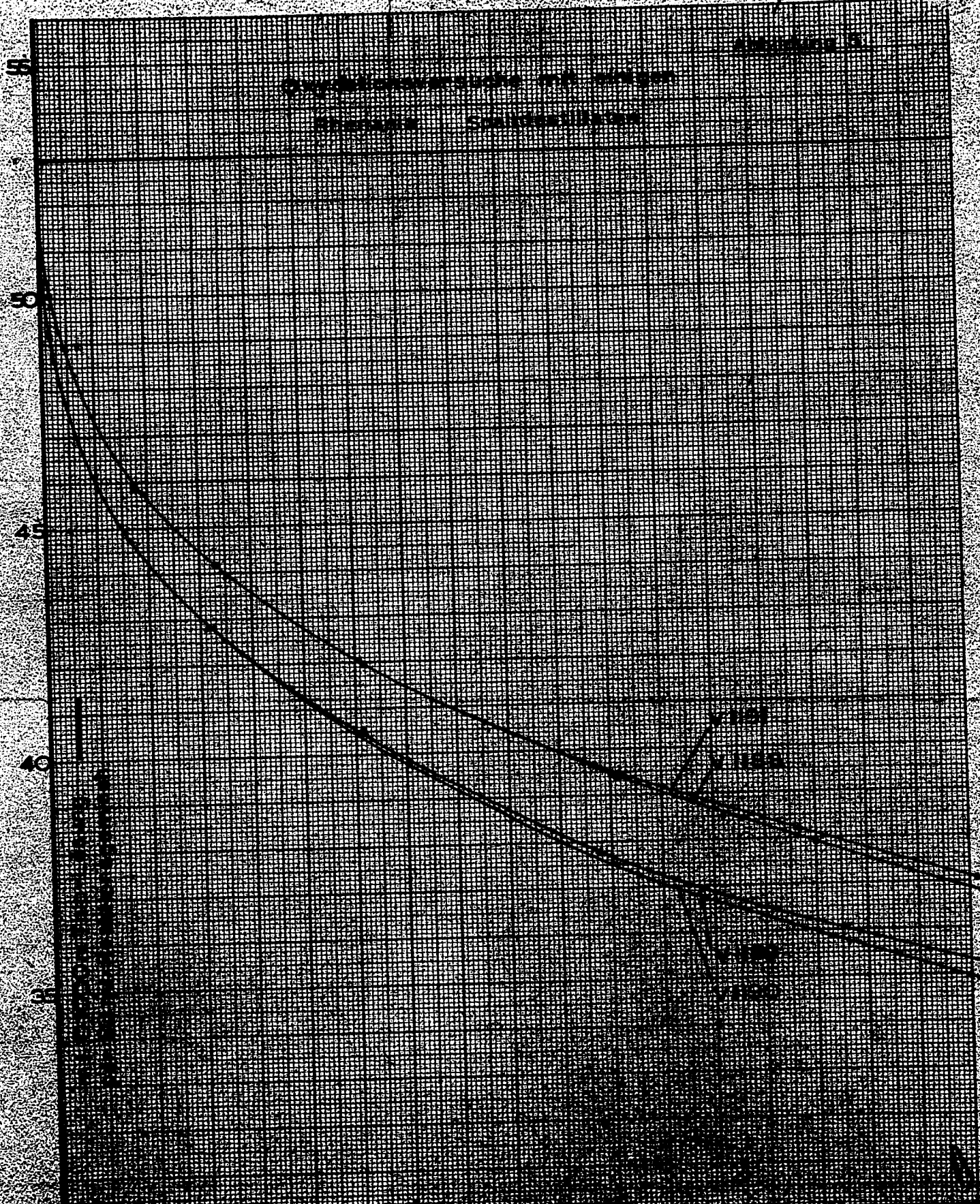
m.l. 0,1000 n. Thio-Lösung pro 50 m.l. Reaktionsgemisch



OXYDATIONSVERSUCHE MIT DEN FRAKTIONEN
3-8 EINSCHL. EX. RHEN MÜSTER V. 1189.
(I.M.C. 2577, DESO. 09/292 R)

STRENGTH OF CONCRETE
COLUMNS

1950



OXYDATIONSVERLAUF EINER MIT NITROGENSAURE ANGEWEICHTEN
KUNSTKUMMENSANALYSE

ml. 0,1000 N-THIOLOESUNG PRO 50 ml. REAKTIONSMISCHUNG

