

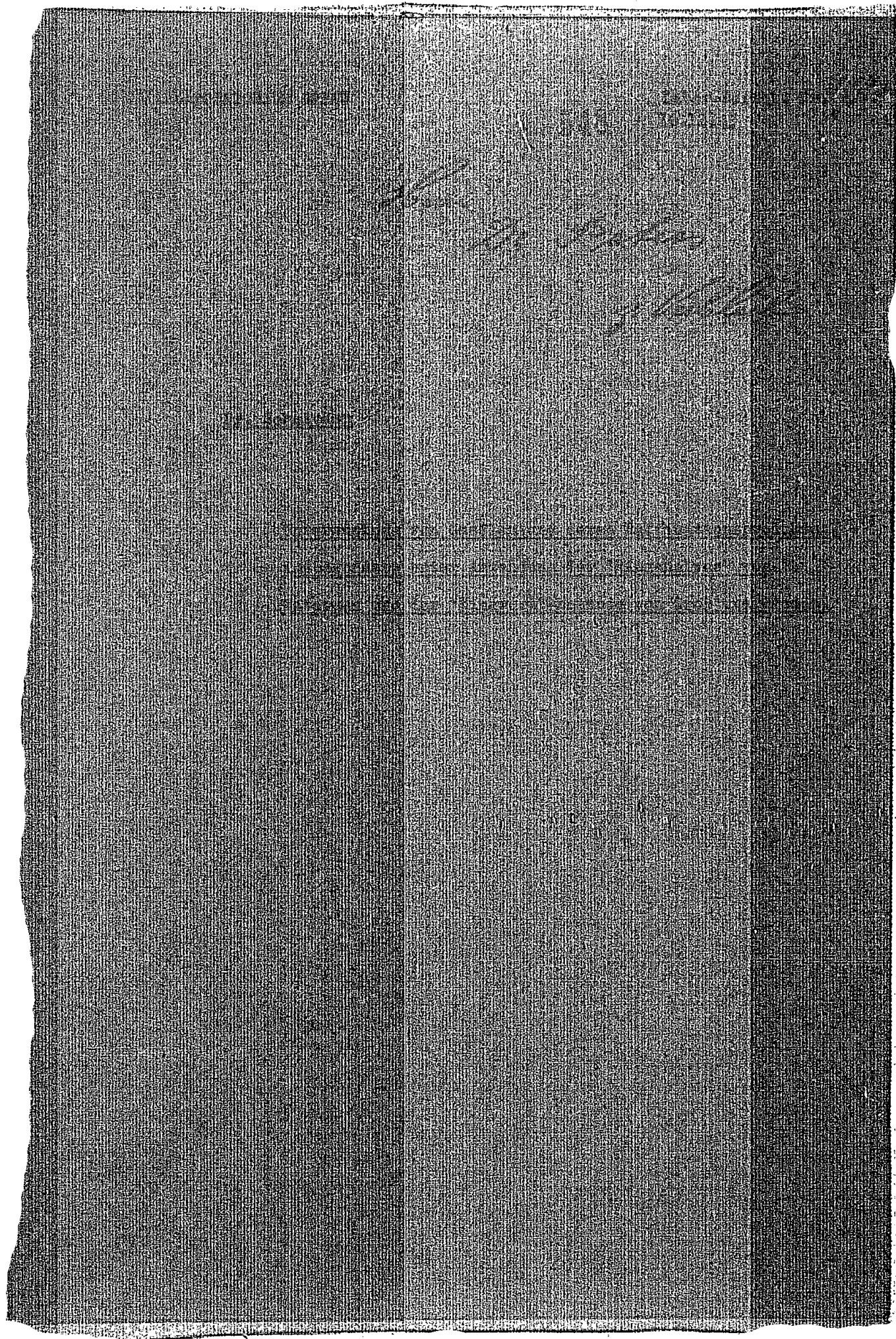
TITLE PAGE

VI. Hochdruckversuche Laboratories. Miscellaneous papers on lesser subjects connected with motor fuels. Files of Dr. Peters. Folder No. S33/I-C-7.

1. Untersuchung von Gasölen und deren Raffinationsprodukten insbesondere, unter Anwendung der "Ringanalyse" von Waterman und der "Ringwert"-Methode von Gross und Grodde.

An investigation of gas oils and distillation products of the latter, particularly with use of the "ring analysis" of Waterman and the "ring value" method of Gross and Grodde.

Frame Nos. 548 - 568



I n h a l t :

A. Übersicht

B. Beschreibung der Versuche

I. Ausgangsmaterial

II. Die angewandten Arten der Ölbehandlung

1) Raffinationsverfahren

- a) Hydrierung unter Druck
- b) Chemische Raffination
- c) Raffination mit Methylformiat als Lösungsmittel
- d) Raffination mit flüssigem Schwefeldioxyd.

2) Hilfsoperationen zwecks Beurteilung der Analysemethoden

- a) Mischung
- b) Fraktionierung

III. Die angewandten Untersuchungsmethoden

1) Kohlenwasserstoff-Analyse

- a) Elementaranalyse
- b) Jodzahl
- c) Ringanalyse, Ringzahl
 - c 1) Ringanalyse nach Waterman
 - c 2) Die Methode von Groß und Grodde

2) Die Bestimmung der physikalischen Meßdaten

- a) Die Dichte
- b) Der Brechungsexponent
- c) Das Molekulargewicht
- d) Die übrigen Einzelwerte

C. Besprechung der Ergebnisse

I. Die Zusammenstellung der Ergebnisse

II. Mischversuche

III. Hydrierversuche

IV. Raffination mit chemischen Mitteln

V. Raffination mit Lösungsmitteln

1) Methylformiat als Lösungsmittel

2) Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel

gez. G. Wietzel

VI. Überblick über Methoden und Ergebnisse

1) Analysenmethoden

- a) Ringanalyse nach Waterman
- b) Die Ringwert-Methode nach Groß und Grodde
- c) Die physikalisch bestimmten Einzelwerte

2) Die Ergebnisse der angewandten Methoden der Ölbearbeitung und -raffination hinsichtlich der Oxydierbarkeit der Öle und hinsichtlich der nach den besprochenen Verfahren ermittelten Zusammensetzung.

D. Zusammenfassung.

Untersuchung von Gasölen und deren Raffinationsprodukten,
insbesondere unter Anwendung der "Ringanalyse" von Waterman¹⁾
und der "Ringwert"-Methode von Groß und Grodde²⁾,

A. Übersicht

Versuche, ein Erdöl-Gasöl durch verschiedene Arten der Raffination einer Oxydation mit Luft zugänglich zu machen, führten zu der Fragestellung, wie weit analytisch erfaßbare Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung durch die angewandten Raffinationsmethoden in den Ölen bewirkt werden, und wie weit die Oxydierbarkeit der Öle mit diesen Veränderungen in Zusammenhang steht.

¹⁾ Vlugter, Waterman, van Westen, Journ. Inst. Petr. Tech. 18 (1932), 745; 19 (1933), 1035; 21 (1935), 661 u. 701; 25 (1939), 678, Kreulen ebenda 23 (1937), 253.
Leendertse u. Obige, Chem. Weekblad 39 (1942), 282 u. 299;
Schultze u. Nicolas, Öl u. Kohle 1941, 617.

²⁾ Groß und Grodde, Öl u. Kohle 1942, 419.

B. Beschreibung der Versuche.

I. Ausgangsmaterial.

Für Versuche zur Klärung dieser Fragen wurden folgende Öle verwendet:
87 c (b)) Ein Dieselkraftstoff aus Bruchsaler Erdöl, der von der Ölfabrik des Oppauer Werkes zunächst in kleiner Menge zur Verfügung gestellt wurde. Er erhielt im Ammoniaklaboratorium die Bezeichnung 87 c (bzw. 87 b für eine früher bezogene Probe desselben Öles).

P 1203) Ein etwas tiefer siedendes Erdöl-Gasöl von gleicher Herkunft, das mit der Bezeichnung "P 1203 v. 25.8.42" von der Abteilung Hochdruckversuche zur Verfügung gestellt wurde, sowie das daraus in genannter Abteilung hergestellte Hydrierprodukt (Bezeichnung P 1203/8376).

65) Ein Synthesegasöl, bezogen von der Ruhrchemie A.G.

II. Die angewandten Arten der Ölbehandlung.

1) Raffinationsverfahren

a) Hydrierung unter Druck.

Die Druckhydrierung der Erdöl-Gasöle (87 c u. P 1203) wurde im Betrieb von Herrn Dr. Kurt Peters (Abt. Hochdruckversuche) bei 250 Atm. und 430°C nach Zusatz von 0,4 % CS_2 am Kontakt Nr. 8376 durchgeführt.

b) Chemische Raffination.

Das Öl 87 c wurde im Laboratorium in Ansätzen von je 2 kg 5 mal mit je 3 % AlCl_3 bei etwa 100° behandelt. Hierauf wurde 1 mal mit 10 % H_2SO_4 (100%ig) geführt, wobei die Temperatur von selbst auf etwa 35° stieg. Schließlich wurde durch dreimalige Behandlung mit je 3 % Tonsil entsäuert. Die Ausbeute an Raffinat betrug 56 %.

c) Raffination mit Methylformiat als Lösungsmittel.

Die Behandlung des Öles Nr. 87 c erfolgte kontinuierlich bei gewöhnlicher Temperatur in einer mit Raschigringen ausgestatteten Kolonne. Die Versuche wurden im Laboratorium von Herrn Dr. Karl Müller durchgeführt.

d) Raffination mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Die verwendete Apparatur besteht aus einem drehbar an einer Achse

befestigten und einem fest angeordneten, druckfesten Schauglas von je etwa 300 ccm Inhalt, Beide Gefäße können an beiden Enden durch Druckleitung miteinander, sowie mit den Zu- und Ableitungen für Gas- und Flüssigkeitsphase verbunden werden. In dem schwenkbaren Schauglas wurde das Öl (Nr. 87 b) in Einzelportionen von je 100 g mit SO_2 geschüttelt. Das SO_2 kam jedesmal frisch in einer Menge von etwa 150 ccm zur Anwendung für die Nachextraktion bereits einmal mit SO_2 behandelten Öles; nach 10 Minuten Schütteln wurde getrennt und die sich unten sammelnde SO_2 -Schicht in das feststehende Schauglas hinübergedrückt, um das fertige Öl in schwenkbarem Schauglas durch neues ersetzen zu können, das dann mit der zuvor benutzten SO_2 -Portion vor- und mit frischem SO_2 nachbehandelt wurde, usw.. Alle zweimal behandelten Ölportionen einerseits und alle zweimal verwendeten SO_2 -Mengen andererseits wurden vereinigt und stellen nach Verjagen des SO_2 und nachfolgender Reinigung Raffinat und Extrakt dar.

2) Hilfsoperationen zwecks Beurteilung der Analysemethoden.

a) Mischung.

In zwei Fällen wurden Mischungen 1:1 nach Gewicht aus synthetischem und Erdöl-Gasöl hergestellt mit dem Ziele, die für die Zusammensetzung der betreffenden Mischung gefundenen Werte zu vergleichen mit denjenigen, welche aus den für die Einzelöle gefundenen Zahlen berechnet werden konnten.

b) Fraktionierung.

In einzelnen Fällen wurden engere Fraktionen anstelle der Gesamtöle verwendet in dem Gedanken, auf diese Weise schärfere und verlässlichere Werte für die Beurteilung der angewandten Analysemethoden zu gewinnen.

III. Die angewandten Untersuchungsmethoden.

1) Kohlenwasserstoff-Analyse.

Für die genaue Ermittlung und Bestimmung der in einem Öl vorhandenen Kohlenwasserstoff-Typen stehen wirklich verlässliche Methoden nicht zur Verfügung.

a) Elementaranalyse.

Die Elementarzusammensetzung wurde in einigen Fällen ermittelt, um den Effekt der Druckhydrierung und einer chemischen Raffination zu verdeutlichen und zu vergleichen.

b) Jodzahl.

In den gleichen Fällen wurde die Jodzahl nach Klein mit der "Hydrier-Jodzahl" nach der PtO₂-Methode verglichen, um aus einer etwa auftretenden Differenz auf Aromatengehalt schließen zu können. Die Ergebnisse werden in Abschnitt C besprochen.

c) Ringanalyse, Ringzahl.

Vor den bekannten chemischen Methoden der Kohlenwasserstoff-Analyse wurde in vorliegender Arbeit einigen physikalischen Methoden der Vorzug gegeben, die im Ammoniaklaboratorium bereits bearbeitet wurden³⁾, um gleichzeitig das Bild von der Anwendbarkeit dieser Methoden zu vervollständigen. Es sind dies die Methode der "Ringanalyse" nach Waterman¹⁾ und die Ringwert-Methode nach Groß und Grodde²⁾.

c 1) Ringanalyse nach Waterman.

Die Ringanalyse nach Waterman beruht auf der Messung der Dichte, des Brechungsindex, des Molekulargewichtes und des Anilinpunktes. Aus diesen Werten werden mit Hilfe eines von den Autoren¹⁾ empirisch aufgestellten Diagramms, das die spezifischen Refraktionen

$$r_D^{20} = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \cdot \frac{1}{d^{20}}$$

einerseits und den Anilinpunkt andererseits in Abhängigkeit vom Molekulargewicht darstellt, die Prozentgehalte an paraffinisch, naphthenisch und aromatisch gebundenem Kohlenstoff, bezogen auf Gesamt-Kohlenstoff, berechnet. Für die Berechnungen

1) s.dort, 2) s.dort

3) Dr. Nienburg u. Dr. Zorn, Lab.Bericht Nr. 1570 v. 15.12.38;
Dr. Nienburg, J.-A. 271 v. 29.9.42,
Dr. Winter, Lab.Bericht Nr. 1718 v. 15.6.43.

wurde das Diagramm in der Form verwendet, in der es unter ⁵⁵⁶Veröffentlichung der Anilinpunktlinien für den Gasölbereich (M.G. 150-250) 1942 veröffentlicht wurde¹⁾. Daß dieser Methode kein allgemeiner Wert als Standardmethode zukommt, haben bereits Nienburg und Zorn in ihrer Arbeit festgestellt. Die in vorliegender Arbeit gemachten Erfahrungen werden im Abschnitt 0 besprochen. Eine Prüfung des Verfahrens an sich wurde insofern durchgeführt, als Öle verschiedener Herkunft (aus Erdöl und aus der Fischer-Synthese) einzeln und als Mischung 1:1 untersucht wurden. Da sich die Ergebnisse für die Mischung aus den für die Einzelöle erhaltenen Werten berechnen lassen, sind die direkt für die Mischung gefundenen Werte in gewisser Weise kontrollierbar. Reine Substanzen wurden zur Prüfung des Verfahrens nicht herangezogen.

2) Methode von Groß und Grodde.

Das Verfahren von Groß und Grodde wurde von den Herren Dr. Nienburg²⁾ und Dr. Winter³⁾ bereits angewandt und besprochen. Auf Grund von Molekulargewicht und Dichte wird ein "Ringwert" R_w , auf Grund von Molekulargewicht und Erstarrungspunkt ein "Asymmetriewert" A_w berechnet. Der Ringwert ist ein Maß für die durch Ringschluß herbeigeführte Dichteerhöhung in 1/1000 Dichteinheiten; aus ihm läßt sich nach der Formel $Z = \frac{R_w \cdot M}{100 \cdot 120}$ die Ringszahl Z berechnen

$$(100 Z = \frac{R_w \cdot M}{120} = \% \text{ Anteil der Substanz, der in Ringform vorliegt}).$$

Der Asymmetriewert ist ein Maß für die Änderung des Erstarrungspunktes die durch Verzweigung oder Ringschluß herbeigeführt wird. Für Isoparaffine oder "Ringparaffine" (Naphthene) ist er positiv, für n-Paraffine ist $R_w = A_w = 0$.

Die Ringszahl wurde ebenfalls anhand der geschilderten Mischversuche kontrolliert.

2) Die Bestimmung der physikalischen Meßdaten.

a) Die Dichte.

Die Dichte bei 20° wurde unter Benutzung einer Mohr'schen Waage in einem Kühlmantelgefäß bestimmt, das mit einem gut regulierenden Thermostaten

in Verbindung stand. Bei 90° wurde die Dichte mit Pyknometern von 25 cm^3 Inhalt im Wasserbad des Thermostaten bestimmt. Im Vergleich mit denjenigen d 90° -Werten, die durch Umrechnung mit dem Faktor 0,0007 aus d 20° erhalten wurden, ergaben sich meist keine oder nur solche Abweichungen, die etwa 4-5% der Ringzahl ausmachten. Den Werten der Tabelle liegen die pyknometrisch bestimmten d 90° -Werte zugrunde.

b) Der Brechungsexponent.

Für die Messung des Brechungsexponenten stand ein Abbé'sches Refraktometer zur Verfügung.

c) Des Molekulargewicht.

Die Molekulargewichte wurden im Analytischen Laboratorium durch Messung der Gefrierpunktniedrigung im Naphthalin bestimmt.

d) Die übrigen Einzelwerte.

Anilinpunkte, Elementarzusammensetzung und Jodzahlen wurden gleichfalls im Analytischen Laboratorium ermittelt, während die Erstarrungspunkte nach der üblichen Methode des rotierenden Thermometers im eigenen Laboratorium gemessen wurden.

C. Besprechung der Ergebnisse.

I. Die Zusammenstellung der Ergebnisse.

In der Tabelle sind sowohl die Ausgangsöle wie auch die daraus durch die geschilderten Operationen gewonnenen Produkte in den ersten Vertikalspalten nach Nummern, Herkunft, Art der Bearbeitung und ungefähren Siedegrenzen aufgeführt. In den anschließenden Spalten folgen die Ergebnisse.

II. Mischversuche.

Den Mischungen Öl Nr. 112 und Öl Nr. 110 sind in der Tabelle die betreffenden Mischungsbestandteile; Öle Nr. 87 c und 65, bzw. 109 und 108 vorangestellt. Die Molekulargewichte der Mischungen wurden direkt bestimmt und außerdem aus den Molekulargewichten der Komponenten berechnet gemäß dem gewichtmäßigen Mischungsverhältnis 1:1. So ergeben sich für jede Mischung nach Waterman sowohl wie nach Groß und Grodde zwei Wertereihen a u. b, die jeweilig

auf den beiden voneinander abweichenden Molekulargewichten⁴⁾ beruhen, zu denen sich noch eine dritte, aus den Werten der Komponenten direkt berechnete Reihe c für die Werte nach Waterman (% C paraffinisch, naphthenisch, aromatisch) und für die Ringszahl Z nach Groß und Grodde hinzukommt. Die aus Ölen von weiterem Siedebereich zusammengesetzte Mischung Nr. 112 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der mit Hilfe des berechneten Molekulargewichts M-195 gefundenen Waterman-Werte (b) mit den berechneten (c):

% C paraff.	gef. 84,	ber. 83,5
% C naphthex.	" 13,	" 13
% C arom.	" 3,	" 3,5

während sich unter Zugrundelegung des gefundenen Molekulargewichtes (Reihe a) Abweichungen ergeben. Bei der Ringszahl Z erkennt man beträchtliche Unterschiede zwischen den drei Werten a, b u. c. Bei der aus engeren Fraktionen der Öle 87 c und 65 hergestellten Mischung Nr. 110 ist die Übereinstimmung in allen drei Wertereihen (a, b u. c) als gut zu bezeichnen, und wenn man davon absieht, daß der Aromatengehalt der synthetischen Mischungskomponente (Öl Nr. 108) augenscheinlich zu hoch gefunden wurde, so läßt sich folgern, daß die Methoden von Waterman sowie Groß und Grodde in ihren Ergebnissen den tatsächlich in derartigen Ölmischungen vorliegenden Verhältnissen weitgehend gerecht werden können, besonders wenn der Siedebereich der Komponenten nicht zu weit ist und demnach die Molekulargewichte und sonstigen Einzelwerte im Durchschnitt klarer erfaßt werden können.

III. Hydrierversuche.

Die beiden Erdöl-Gasöle Nr. 87 c und P 1203 wurden in der Abteilung "Hochdruckversuche" der oben geschilderten Druckhydrierung unterworfen. Als Produkt entstand hierbei aus dem Öl Nr. 87 c das Öl Nr. 103 (eine engere Fraktion aus diesem stellt das Öl Nr. 111 dar), und aus dem Öl Nr. P 1203 das Öl Nr. P 1203/8376. Ein Vergleich der Jodsahlen nach Klein einerseits und nach der PtO₂-Hydriermethode andererseits läßt nicht auf größere Aromatengehalte schließen (s. Tabelle). Auch nach der Ringanalyse von Waterman ergeben sich geringe Aromatengehalte, wenn auch die Absolutgröße dieser letzteren Werte mit Vorsicht zu bewerten ist (s. weiter unten). Der Wasserstoffgehalt des Hydrierprodukts Nr. P 1203/8376 (der von Nr. 103 wurde nicht bestimmt) entspricht etwa dem H₂-Gehalt der monozyklischen Naphthenkohlenwasserstoffe, was natürlich

⁴⁾ Die Abweichungen überschreiten die Fehlergrenze ± 10 der Molekulargewichtsbestimmungsmethode nicht oder nur wenig.

- 7 -

allein bezüglich der Zusammensetzung nichts besagt. Ein Vergleich der Werte der nicht hydrierten mit den entsprechenden Werten der hydrierten Öle zeigt folgendes: Nach der Watermann-Analyse ist nur eine geringe Änderung der Zusammensetzung feststellbar: Der Gehalt an naphthenisch gebundenem Kohlenstoff sinkt von 23 auf 21 bzw. 20 %, während der paraffinisch gebundene Kohlenstoff von 70 auf 75 %, bzw. von 69 auf 74 % ansteigt. Der aromatische Kohlenstoff fällt von 7 auf 4 % bzw. von 8 auf 6 %, also nur unwesentlich. Nach Groß und Grodde ergibt sich ein Abfall der "Ringsahl" Z (= Anteil der Substanz in %, der in Ringform vorliegt) um 61-65 % = Einheiten, nämlich von 115 auf 50 % bzw. 84 auf 23 %. Der Ringgehalt ^{ex} scheint nach dieser Methode wesentlich höher, als nach der Ringanalyse von Waterman; er erweist sich bei dem Öl 87 o, weil über 100 liegend, als stark überhöht. Als Ergebnis der Hydrierung erscheint weiterhin die Abnahme des Schwefelgehaltes von 0,031 auf 0,005 %.

IV. Raffination mit chemischen Mitteln.

In Vorversuchen ergab die Behandlung des Öles Nr. 87 o mit $AlCl_3$ und 100%iger H_2SO_4 ein recht gut oxydierbares Produkt. Dieses Produkt (Öl Nr. 100) ähnelt nach Elementarszusammensetzung und Jodzahl dem Hydrierprodukt Nr. P 1203/8376, und es gilt auch hier das bezüglich P 1203/8376 Gesagte. Weiterhin verglichen mit den Hydrierprodukten Nr. P 1203/8376 und Nr. 103 zeigt es nach der Waterman-Analyse den mit geringem Abstand höchsten Paraffin- und Naphthengehalt und den geringsten Gehalt an Aromaten, während es in der Ringsahl nach Groß und Grodde die beiden Hydrierprodukte bei weitem übertrifft.

V. Raffination mit Lösungsmitteln.

1) Methylformiat als Lösungsmittel.

In einer mit Raschigringen ausgesetzten Extraktionskolonne wurden 2 kg Öl Nr. 87 o kontinuierlich bei gewöhnlicher Temperatur mit Methylformiat behandelt. Es wurden erhalten:

40,5 % Extrakt Nr. 1 (Öl Nr. 104)
 12,6 % Extrakt Nr. 2 (Öl Nr. 106)
36,4 % Rückstand Nr. 2 (Öl Nr. 107, Raffinat)
 89,5 % Gesamtausbeute.

Das Öl Nr. 105 stellt eine Probe vom Rückstand Nr. 1 dar, welcher, wie angegeben, in Extrakt Nr. 2 und Rückstand Nr. 2 zerlegt wurde.

Die Werte der Waterman-Analyse zeigen eine auffallende Anreicherung der Aromaten in den Extrakten, besonders im ersten (12 % im Öl Nr. 104), was der Erwartung entspricht, während von den Raffinaten, die erwartungsgemäß aromatenärmer erscheinen, entgegen der Erwartung das zweite (Öl Nr. 107) den relativ höheren Gehalt an Aromaten aufweist (4 % gegen 0 % beim Öl Nr. 105). Diese Unstimmigkeit kann zum Teil schon durch die Fehlermöglichkeiten der Molekulargewichtsbestimmung erklärt werden; sie zeigt jedenfalls, daß die Absolutwerte mit einiger Vorsicht beurteilt werden müssen, obwohl die Werte in der großen Linie der Erwartung nicht suwiderlaufen. Die Waterman-Werte für paraffinisch gebundenen Kohlenstoff erscheinen für das einmal und zweimal extrahierte Öl (Nr. 105 und 107) gleich hoch (= 76 %), die Kaphthengehalte richten sich nach den schon besprochenen Werten für die Aromaten.

Die Ringzahlen nach Groß und Grodde verhalten sich zueinander ebenfalls erwartungsgemäß und zeigen bei den Extrakten wiederum deren Überhöhung über 100 %.

Auch die Molekulargewichte ändern sich bei beiden Extraktionen qualitativ der Erwartung entsprechend. Das Öl 87 c vom M.G. 210 liefert einen Extrakt vom M.G. 200 und einen Rückstand vom M.G. 228; dieser zerfällt bei der zweiten Extraktion in einen Extrakt vom M.G. 217 und einen Rückstand vom M.G. 253.

2) Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel.

500 g Öl 87 c wurden bei gewöhnlicher Temperatur in der schon beschriebenen Art stufenweise mit flüssigem SO_2 behandelt. Es werden so die in

der Tabelle aufgeführten Öle Nr. 113 und 114 erhalten.

Bei keinem der vorbeschriebenen Versuche zeigte die Analyse nach Waterman eine derart selektive Abtrennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe an, wie hier bei der Raffination mit SO_2 . Der Extrakt zeigt 35 % Kohlenstoff in aromatischer Bindung, das Raffinat 4 %, entsprechend 50 bzw. 76 % paraffinischem und 15 bzw. 20 % naphthenischen Kohlenstoff. Der Unterschied zwischen diesen Naphthen-Werten dürfte allerdings innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens liegen. Die Ringsahlen nach Groß und Gredde verhalten sich ebenfalls der Erwartung entsprechend, abgesehen von der hier äußerst starken Überhöhung des Wertes für das Raffinat (>200 % der Substanz in Ringform). Das Ergebnis der Trennung nach Molekulargewichten ähnelt den bei der ersten Raffination mit Methylformiat erhaltenen Werten.

VI. Überblick über Methoden und Ergebnisse.

1) Analysemethoden.

a) Ringanalyse nach Waterman.

Über die Zuverlässigkeit der Methode ist zunächst auf Grund der angeführten Ergebnisse festzustellen, daß die Genauigkeit besonders in der Wiedergabe des Aromatengehaltes zu wünschen übrig läßt. Wenn auch die Werte im ganzen der Wirklichkeit nahekommen dürften, so wurden doch starke Abweichungen von den erwarteten Aromatengehalten gefunden bei den Ölen Nr. 108 (Fraktion aus 65), 111 (Fraktion aus 103) und 105 bzw. 107 (1. und 2. Raffinat). Die Gehalte an paraffinischen Bestandteilen entsprechen etwa der Wahrscheinlichkeit, während die Naphthengehalte durch Differenzbildung aus Gesamt-Ringgehalt und Aromaten errechnet wurden und demgemäß zu bewerten sind.

Zum Verständnis der Zahlenangaben muß gesagt werden, daß die vorliegende Methode nicht etwa der Schlüssel ist zu dem bisher ungelösten Problem, Paraffine, Naphthene und Aromaten getrennt von Naphthenen und Aromaten mit paraffinischen Seitenketten zu bestimmen; vielmehr umfassen die Angaben für paraffinisch gebundenen

Kohlenstoff alle paraffinischen Seitenketten mit, so daß man aus diesen Angaben nicht erkennen kann, ob freie Paraffine vorliegen, oder nicht.

Ein weiterer Nachteil der Methode ist die oben erwähnte Abhängigkeit von der Molekulargewichtsbestimmung.

Schließlich ist auch das der Berechnung zugrundeliegende Waterman'sche Diagramm recht ungenau, wie die Durchrechnung des Beispiels einer reinen Substanz erkennen läßt. Das Diagramm ist auf Grund der Gleichförmigkeit von Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion in Abhängigkeit vom Molekulargewicht aufgestellt worden und umfaßt verschiedene, für die einzelnen paraffinischen, naphthenischen und paraffinisch-naphthenischen Kohlenwasserstoffklassen charakteristische Linien. Für die Interpolation sind im allgemeinen nur die Linien für die n-Paraffine und für die reinen (polyzyklischen) Naphthene brauchbar, sofern nicht bekannt ist, daß nicht mehr als zwei der in Frage kommenden, gemischt-molekularen Kohlenwasserstoffklassen vorliegen. Interpoliert wird zwischen dem Punkt, der auf Grund des Anilinpunktes für ein hydriertes Öl im Diagramm markiert wird, und diesen beiden Linien. Auf den Linien werden diejenigen Punkte aufgesucht, welche dem Molekulargewicht des untersuchten Öles entsprechen. Der Abstand des markierten Punktes vom Punkt auf der Paraffin-Linie stellt dann den Naphthengehalt dar in Prozenten des Abstandes der Punkte auf den beiden Linien. Nehmen wir nun an, es liege reines n-Nonyl-Zyklohexan zur Untersuchung vor, so muß der betreffende zu markierende Punkt, wenn das Diagramm seinen Grundvoraussetzungen genügt, auf der Linie der monozyklischen Naphthene liegen und dem Molekulargewicht 210 entsprechen. Das n-Paraffin des Molekulargewichtes 210 hat aber auf der Paraffinkurve die spezifische Refraktion $r_p = 0,3368$, während den monozyklischen Naphthenen im Diagramm der Wert $r_m = 0,3294$ und den polysyklischen (reinen) Naphthen vom Molekulargewicht 210 die spezifische Refraktion $r_n = 0,3122$ zukommt. Der Naphthengehalt errechnet sich hieraus (in % naphthenisch gebundenen Kohlenstoffes vom Gesamt-Kohlenstoff):

$$\% C_H = \frac{100 \cdot (0,3368 - 0,3294)}{0,3368 - 0,3122} = \frac{0,74}{0,0246} = 30 \%$$

n-Nonyl-Zyklohexan enthält aber im Molekül 6 naphthenisch und 9 paraffinisch gebundene, im ganzen 15 C-Atome. Hieraus ergibt sich abweichend von obigem:

$$\% C_H = \frac{600}{15} = 40 \%$$

Diese Unstimmigkeit mag darin ihre Erklärung finden, daß das Diagramm nicht auf Werten reiner Stoffe, sondern auf den spezifischen Refraktionen verschiedener Öle empirisch aufgebaut wurde.

Der Wert der Methode, der, wie ausgeführt, zweifellos vorhanden ist, kann daher nur ein relativer sein.

b) Die Ringwert-Methode nach Groß und Grodde.

Die erhaltenen Werte für die Ringszahl Z entsprechen in ihrem relativen Verhältnis in ganzen den Erwartungen. Wie bereits erwähnt, treten in einzelnen Fällen Überhöhungen über 100 % auf; diese Werte stehen jedoch in einem plausiblen Verhältnis zueinander und zu den übrigen. Eine leichte Überhöhung mit negativem Vorzeichen zeigt die Synthesegasöl-Fraktion Nr. 108, einen auffallend niedrigen Wert auch das Hydrierprodukt Nr. 102.

Von der Bestimmung des Molekulargewichtes ist auch diese Methode abhängig.

Ein Absolutwert kommt ihr ebenfalls nicht zu. Sie ist aber für Vergleiche brauchbar und besitzt den Vorzug der Einfachheit.

Der Asymmetriewert, ein Ausdruck für Kettenverzweigung und Ring-schluß, wurde ebenfalls bestimmt, besagt in den vorliegenden Fällen aber nicht viel, zumal er auch ^{gewöhnlich} paraffinischer Öle Abweichungen zeigt (Öle Nr. 65 und 108).

c) Die physikalisch bestimmten Einzelwerte.

Schließlich ergibt eine Betrachtung der Tabelle, daß man aus den Werten der Dichte, des Brechungsindex, des Molekulargewichtes sowie des Anilin- und Erstarrungspunktes auch bereits weitgehende Schlüsse bezüglich der Zusammensetzung der Öle ziehen kann.

2) Die Ergebnisse der angewandten Methoden der Ölbearbeitung und -raffination hinsichtlich der Oxydierbarkeit der Öle und hinsichtlich der nach den besprochenen Verfahren ermittelten Zusammensetzung.

Die Aufgabe, ein gut oxydierbares Öl aus dem Öl 87 c zu gewinnen, ist noch nicht als gelöst anzusehen. Die Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt. Am leichtesten oxydierbar zeigte sich bisher das Öl Nr. 100, das durch Raffination mit $AlCl_3$ und H_2SO_4 , allerdings unter erheblichen Verlusten, gewonnen wurde. Gut oxydierbar ist auch das Hydrierprodukt Nr. P 1203/8376, doch läßt die Schichtenbildung im Produkt darauf schließen, daß viel niedermolekulare Körper vorhanden sind. Die Extraktionsprodukte Nr. 105, 107 und 113 lassen sich gleichfalls oxydieren, jedoch langsamer. Es muß im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in weiteren Versuchen angestrebt werden, in erster Linie durch Raffination mit Lösungsmitteln zu besseren Ergebnissen zu gelangen; denn hierbei geht keine Substanz verloren.

Unter den Vorbehalten, die hinsichtlich der angewandten Methoden der Kohlenwasserstoffanalyse geltend gemacht werden müssen (s. Abschn. V, 1)), seien deren Ergebnisse noch kurz in Zusammenhang mit der Oxydierbarkeit der Produkte betrachtet.

Die Raffinationsprodukte Nr. 103, P 1203/8376, 100, 105, 107, 113 zeigen nach der Waterman-Analyse alle etwa das Verhältnis 25:75 von Gesamt-Ring-Kohlenstoff zu Paraffinkohlenstoff (eine Zusammensetzung, die übrigens auch bei der nicht raffinierten und sehr schlecht oxydierbaren Ölfraktion Nr. 109 gefunden wurde). Wesentliche Unterschiede ergeben sich nur in Aromatengehalt, der jedoch wegen der großen Fehlergrenzen des Verfahrens zu Betrachtungen in Zusammenhang mit der Oxydierbarkeit nicht herangezogen werden kann.

Die aus unraffinierten Erdöl- und Synthesegasölen hergestellten Mischungen Nr. 110 und 112 zeigen übrigens wesentlich günstigere Verhältnisse des Ring- und Kohlenstoffes zum Paraffin-Kohlenstoff (22:75 bis 14:86), sind aber auch nur schwierig oxydierbar.

Die Ringsahlen nach Groß und Grodde wurden besonders niedrig gefunden bei den Hydrierprodukten (Nr. P 1203/8376 u. 103), sowie bei den Mischungen (Nr. 110 u. 112) (abgesehen natürlich von den reinen Synthesegasölen Nr. 65 und 108). Das chemisch raffinierte Öl (Nr. 100) und die Lösungsmittel-Raffinate (Nr. 105, 107 und 113), aber auch die Erdöl-Gasöle Nr. 101 und 109 zeigen mittlere Ringsahlen (78-86).

Will man nun weiterhin den Einfluß der Zusammensetzung der Öle nach Kohlenwasserstoffklassen auf deren Oxydierbarkeit prüfen, so kann der Weg eingeschlagen werden, Erdöl-Gasöl und Synthese-Gasöl in verschiedenen Gewichtsverhältnissen zu mischen und zu prüfen, ob ein wesentlicher, maximaler Erdölgehalt in der Mischung noch eine vorteilhafte Oxydierbarkeit gewährleistet.

Auf der anderen Seite nimmt man heute allgemein an, daß gewisse, oft nur spurenweise vorhandene Inhibitoren für die Verhinderung der Oxydation eine wesentlich größere Bedeutung haben können, als die makroskopisch nachweisbare chemische Zusammensetzung. Es ist denkbar, daß der Gehalt an diesen Inhibitoren ebenfalls durch Mischung mit dem oxydierbaren Synthesegasöl auf ein Maß herabgedrückt werden kann, das der Oxydation den Weg freigibt. Doch wird eine Fortsetzung empirischer Raffinationsversuche, gegebenenfalls auch unter Kombination verschiedener Verfahren, gerade im Hinblick auf die Beseitigung der Inhibitoren nicht zu umgehen sein. Einen Hinweis gibt die beobachtete Herabsetzung des Schwefelgehaltes durch Hydrierung (vgl. Öl Nr. 101 u. 102).

D. Zusammenfassung

Die Methoden von Waterman einerseits und von Groß und Grodde andererseits für die Ermittlung der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoff-Gemischen aus physikalischen Kennzahlen wurden in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen als nur begrenzt brauchbar erkannt. Ihr Wert liegt in der Möglichkeit, schnell (dies gilt besonders für die Methode nach Groß und Grodde) und ohne Substanzverluste eine Reihe von Ölen vergleichend zu untersuchen. Die Frage der Raffination von Erdöl-Gasöl bestimmter Herkunft für die Oxydation konnte im Blickwinkel der chemischen, makroskopisch nachweisbaren Ölszusammensetzung nicht wesentlich geklärt werden.

Wahrscheinlich sind in erster Linie spurenweise vorhandene Inhibitoren für die Oxydationshemmung verantwortlich, deren Beseitigung durch Kombination verschiedener Raffinations- und Mischungsverfahren angestrebt werden muß. Die Arbeiten werden fortgesetzt, sobald genügend große Mengen an Ausgangsöl zur Verfügung stehen.

Ergebnisartig

Die beschriebenen Untersuchungen wurden neben anderen Arbeiten in der Gruppe Dr. Schiller in der Zeit vom 25.8. bis 20.11.1943 ausgeführt.

Arbeit zur Kenntnis des unvollständigen Zersetzungs:

1) a - Spalten:

Formel	% H	Formel	% H
C ₆ H ₁₄	16,39	C ₆ H ₁₂	14,39
C ₁₀ H ₁₈	15,50	C ₇ H ₁₄	16,39
C ₁₄ H ₃₀	15,25		
C ₁₈ H ₃₈	15,11		
C ₂₂ H ₄₂	14,95		

2) Mangelte. Pyrolyse:

Formel	% H
C ₆ H ₁₂	14,39
C ₇ H ₁₄	16,39

3) Oxyg. Pyrolyse (1000):

Formel	Molgew.	% H
-	-	-
C ₁₀ H ₁₈	138,14	13,14
C ₁₄ H ₂₄	196,2	12,59
C ₁₈ H ₃₀	246,2	12,27
C ₂₂ H ₃₆	300,3	12,09

Nr.	Herkunft und Bearbeitung	Siedegrenzen			Elementaranalyse					J.Z. (Klein)	Hydr.- J.Z.	Dist. d
		von °C	bis °C	Dest. %	% C	% H	% O	% N	% S			
87 c	Diebalkraftstoff aus Bruchseiler Erdöl	230	320	65	85,48	13,42	0,08	<0,01	0,06	1,5	3	0,837
65	Fischer-Gasöl der Ruhrchemie	210	330	92								0,765
112	Mischung 1:1 nach Gewicht aus Öl 87 c und Öl 65											0,794
109	Fraktion 84-94° / 0,6 mm aus Öl 87 c	276	292	96								0,821
108	Fraktion 83-93° / 0,6 mm aus Öl 65	234	302	98								0,767
110	Mischung 1:1 nach Gewicht aus Öl 109 und Öl 108											0,791
103	Hydrierprodukt von Öl 87 c (Druckhydr. in Lu 57b)	207	236	89								0,801
111	Fraktion aus Öl 103	298	306	98								0,817
P. 1203	Erdöl-Gasöl "P 1203 v. 25.6.42" von Lu 57b	220	336	86	86,37	13,59	0,21	<0,01	0,031	1,7	2	0,821
P. 1203/8376	Hydrierprodukt von Öl P 1203 (Druckhydr. in Lu 57b)	210	292	60	85,63	14,42	0,38	<0,01	0,005	0,4	1	0,764
100	Öl 87 c 3mal mit $AlCl_3$, 1mal mit H_2SO_4 (100%ig), 3mal mit Tonell behandelt, (Ausb. 56,8%)	225	357	92	85,72	14,04	0,13	0,033	<0,01	0	1	0,814
105	Rückstand Nr. 1 v.d. Extraktion von Öl 87c m. $HCOOH$, m. $AlCl_3$, Tonell beh.	225	368	93								0,827
104	Extrakt Nr. 1 v.d. Extraktion von Öl 87 c mit $HCOOH$ mit $AlCl_3$ u. Tonell beh.	226	373	92								0,831
107	Rückstand Nr. 2 v.d. Extraktion von Öl 87 c mit $HCOOH$ mit $AlCl_3$ u. Tonell beh.	226	372	92								0,832
106	Extrakt Nr. 2 v.d. Extraktion von Öl 87 c mit $HCOOH$ mit $AlCl_3$ u. Tonell beh.											0,833 ± 0,001
113	Rückstand v.d. Extraktion von Öl 87 b (Herzunft wie 87 c) mit flüss. SO_2 , mit Tonell behandelt	246	350	93								0,811
114	SO_2 -Extrakt von Öl 87 b, nicht mit Tonell behandelt											0,801 ± 0,001

Untersuchung von Dien
nach der Waterman'schen "Ringanalyse" - Methode und nach der Methode von Groß und Grodde.

Elementaranalyse			J.Z.	Hydr.	Dichte	Bruch.	Spez. Refr.	Molek. Gew.	Anilin-	Erstarrungs-	% C	% C
% O	% N	% S	(Klein)	J.Z.	d_{20}^4	Exp. n_D^{20}	n_D^{20}	(E.-Naphthalin)	punkt °C	punkt °C	paraff. (Waterman'sche)	naphthenisch (Ringanalyse)
0,08	<0,01	0,06	1,5	3	0,8374	1,4662	0,3309	210	72,0	-9,0	70	23
					0,7653	1,4294	0,3371	182	64,0	-2,0	97	3
					0,7998	1,4467	0,3341	222 } ber. 195 } ←	76,9	-3,0	78	19
					0,8225	1,4583	0,3322	205	71,2	-19,5	ber. 83,5	13
					0,7620	1,4276	0,3374	193	50,55	-10,0	74	18
					0,7912	1,4426	0,3346	194 } ber. 199 } ←	76,7	-12,5	ber. 86	0
					0,8020	1,4448	0,3317	210	77,2	-12,5	ber. 84	9
					0,8129	1,4495	0,3303	192	77,15	-15,0	75	10
0,21	<0,01	0,031	1,7	2	0,8216	1,4570	0,3315	191	65,7	-21,0	70	30
0,38	<0,01	0,005	0,4	1	0,7646	1,4362	0,3334	188	70,6	-28,5	69	23
0,13	0,033	0,01	0	1	0,8184	1,4531	0,3303	230	84,7	-6,0	74	20
					0,8225	1,4555	0,3302	228	85,0	-2,0	76	23
					0,8517	1,4757	0,3310	200	62,5	-11,0	66	24
					0,8225	1,4533	0,3301	253	65,55	-9,0	60	22
					0,8361 ± 0,0005	1,4639	0,3300	217	73,4	-7,0	76	20
					0,8196	1,4548	0,3309	227	60,15	-11,0	67	27
					0,8963 ± 0,0005	1,5088	,3323	200	31,3	-19,5	76	20

I C araff. Watermansche	% C naphthenisch Ringanalyse)	% C aromatisch	Dichte bei 90° d ₄	Ringwert Rw (Analyse nach Groß und Grodde)	Ringzahl Zx100 (% Ant.d.Subst.)	Asymmetriewert Aw
70	23	7	0,7908	65,8	115,2	+ 15,8
37	5	0	0,7166	1,6	2,4	+ 0,5
73	19	7	0,7505	21,5	39,8	+ 19,3
84	13	3	0,7505	30,5	49,6	+ 6,3
83,5	13	3,5	-	-	58,8	-
74	18	8	0,7734	49,4	84,4	+ 22,1
95	0	5	0,7159	- 5,1	- 5,9	+ 10,5
86	9	5	0,7415	21,5	34,8	+ 13,4
86	8	6	0,7415	20,0	33,2	+ 14,4
84	10	6	-	-	39,7	-
75	21	4	0,7535	28,5	49,8	+ 18,4
70	30	0	0,7642	45,2	72,3	+ 14,2
69	23	8	0,7718	62,8	84,1	+ 18,2
74	20	6	0,7521	14,6	22,9	+ 22,9
76	23	1	0,7717	40,7	78,0	+ 19,0
76	24	0	0,7763	45,3	86,2	+ 16,0
66	22	12	0,8045	82,5	137,5	+ 14,1
76	20	4	0,7769	39,9	84,2	+ 21,0
67	27	6	0,787 ^{x)}	59,5	107,5	+ 16,8
76	20	4	0,7721	42,1	79,6	+ 22,3
50	15	35	0,849 ^{x)}	127,0	211,7	+ 20,6

x) berechnet aus d₄²⁰