

Neue Wege zur physikalisch-chemischen Untersuchung des TTH-Abstreifers¹⁾

Von ERHARD HÜTTIG, GERHARD KÜHNHANS, JOHANNES SAAGER

Mit 11 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurde eine Analyse der Flüssigprodukte des TTH-Abstreifers auf physikalisch-chemischer Grundlage versucht.

Mit Hilfe bekannter einfacher Methoden konnte ein Teil der im Benzinbereich vorhandenen Einzelkohlenwasserstoffe abgeschätzt und in den höher siedenden Fraktionen die Kohlenstoffverteilung und die Ringanzahl erkannt werden.

Für die Bestimmung der Ringanteile in gesättigten KW-Gemischen konnte eine Methode aus in der Literatur vorhandenen Werten abgeleitet werden, die für die Analyse des TTH-Abstreifers anwendbar ist.

Es gelang ferner die Entwicklung einer anschaulichen Methode zur schnellen Betriebsanalyse von KW-Gemischen hoher Siedebereiche mit nur zwei Kennzahlen.

Schließlich konnten Beziehungen zwischen den Inhaltsstoffen des Maschinenöls und anderen Einflußgrößen aufgefunden werden.

Die Tieftemperatur-Hydrierung — wie sie im Hydrierwerk Zeitz angewendet wird — verarbeitet bei Temperaturen zwischen 300 und 480° C mit Wasserstoff-Partialdrücken zwischen 220—270 Atmosphären über sulfidischen Katalysatoren ein Gemisch von Braunkohlenschwelteer mit 10—35% Leichtöl.

Das resultierende KW-Gemisch wird destillativ in Benzin, Schwerbenzin, Mittel- und Dieselöl getrennt. Die höhersiedenden Anteile werden entparaffiniert und durch Vakuumdestillation in Spindel- und Maschinenöl zerlegt.

Die erhaltenen Schnitte der flüssigen Abstreiferprodukte werden nach konventionellen — hauptsächlich für Betriebskontrolle und Verbraucher bestimmten — Analysemethoden untersucht. Dabei interessiert

¹⁾ Vorgetragen von G. KÜHNHANS auf der Chemiedozententagung der Technischen Hochschule Dresden, Mai 1954.

weniger die Zusammensetzung der Produkte als vielmehr die Einhaltung bestimmter festgelegter Gütenormen.

Je nach den Siedebereichen werden von den Flüssigprodukten Siedeanalysen nach ENGLER, Dichte, Oktanzahl, Cetanzahl, Doktor- und Glasschalentest, Anilinpunkt, Schwefelgehalt, Flamm- und Stockpunkt, Jodzahl, Säure- und Verseifungszahl, Viskosität, Conradsontest, Verdampfung nach NOACK, Asche- und Wassergehalt und ähnliche Kennzahlen mehr bestimmt.

Die Ergebnisse der konventionellen Analysenmethodik sind für die einfache Kontrolle des Produktionsablaufes und die Belieferung der Verbraucher mit normgerechten Produkten ausreichend. Diese Kennzahlen gestatten aber nicht, die Kohlenstoffverteilung, die Gegenwart qualitätsmindernder oder -fördernder Stoffe und den Verlauf der Hydrierung zu erkennen.

In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch unternommen, durch eine verfeinerte Analysenmethodik die Inhaltsstoffe des TTH-Abstreifers abzuschätzen, industriell wichtige Einzelkohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgruppen zu erfassen und die Kenntnisse über den Ablauf der Hydrierung zu vertiefen.

Über einen kleinen Teil der bisher durchgeführten Arbeiten soll hier berichtet werden.

Die Analytik von KW-Mischungen ist in den letzten Jahren vor allem durch amerikanische und holländische Forscher eingehend bearbeitet worden.

Auftrennung der Vielstoffgemische durch Destillation, Chromatographie und Thermodiffusion und Untersuchung der Schnitte mit modernen spektroskopischen Methoden haben tiefe Einblicke in diese durch die Vielzahl der Isomeren komplizierten Gemische gestattet.

Das Vorliegen exakter physikalischer Konstanten einer großen Zahl reiner Kohlenwasserstoffe hat dazu geführt, die Analyse von Kohlenwasserstoff-Mischungen durch sinnreiche Verknüpfung der Kennzahlen untereinander zu versuchen.

Im Bereich niederer Molekulargewichte gelingt hiernach sogar eine Abschätzung der vorhandenen Einzelkohlenwasserstoffe.

In den höheren Siedebereichen beschränken sich diese Methoden auf Bestimmung der prozentualen Kohlenstoffverteilung auf Paraffine oder paraffinische Seitenketten, Naphthene und Aromaten sowie Anzahl der Ringe im mittleren Molekül.

Im folgenden werden einige dieser Methoden, die durch Aufstellen von Beziehungen der Konstanten homologer Reihen, natürlicher oder

künstlicher Mischungen für die verschiedenen Siedebereiche entwickelt worden sind, aufgezeigt.

Zur Erkennung der Kohlenstoffverteilung bzw. Ringanzahl in gesättigten KW-Mischungen haben DAVIS und McALLISTER²⁾ hierzu Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Molekularvolumen, KURTZ und Mitarbeiter³⁾ zwischen Dichte und Temperatur-Koeffizienten der Dichte, WATERMANN und Mitarbeiter⁴⁾⁵⁾⁶⁾ zwischen spez. Refraktion und Molekulargewicht, Dispersion und Molekulargewicht, Dispersion und spez. Refraktion und HERSH⁷⁾ zwischen Brechungszahl und Dichte benutzt.

KW-Mischungen, die außer den gesättigten Anteilen Aromaten enthalten, können nach GOODING und Mitarbeitern⁸⁾ im Siedebereich des Benzins aus Beziehungen zwischen Refractivity-Intercept $\left(n - \frac{d}{2}\right)$ und Dichte analysiert werden.

In den bis 120° C siedenden Anteilen können nach vorheriger Feinfraktionierung die vorhandenen Einzelkohlenwasserstoffe grob abgeschätzt, im Siedebereich von 120—160° C die Kohlenwasserstoffgruppen — Paraffine, Naphthene und Aromaten — unterschieden werden.

Höher siedende KW-Mischungen wurden aus der Zunahme des Wasserstoffgehaltes und Molgewichts bei der Hydrierung analysiert.

Diese „direkte Methode“ wurde von dem der holländischen Schule entstammenden VLUGTER⁹⁾ 1932 durch Einführung der Anilinpunktsbestimmung an Stelle der Elementaranalyse und Verwendung der spez. Refraktion als neue Bezugsgröße vereinfacht und 1935 von VLUGTER, WATERMANN und VAN WESTEN¹⁰⁾ als „Ringanalyse“ — bei der die Hydrierung ganz entfiel — veröffentlicht.

²⁾ G. B. H. DAVIS u. E. N. McALLISTER, Ind. Engng. Chem. **22**, 1326 (1930).

³⁾ M. R. LIPKIN, C. C. MARTIN u. S. S. KURTZ, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **18**, 376 (1946).

⁴⁾ I. C. VLUGTER, H. I. WATERMANN u. H. A. VAN WESTEN, J. Inst. Petr. **21**, 601, 701 (1935).

⁵⁾ W. I. C. DE KOK u. H. I. WATERMANN, Chem. Weekbl. **37**, 454 (1940).

⁶⁾ H. I. WATERMANN u. H. BOY, Analytica chimica Acta **7**, 727 (1952).

⁷⁾ R. E. HERSH, et al., J. Inst. Petr. **36**, 624 (1950).

⁸⁾ R. M. GOODING, N. G. ADAMS, H. T. RALL, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **18**, 2 (1946).

⁹⁾ I. C. VLUGTER, H. I. WATERMANN u. H. A. VAN WESTEN, J. Inst. Petr. Technol. **18**, 735 (1932).

¹⁰⁾ I. C. VLUGTER, H. I. WATERMANN u. H. A. VAN WESTEN, J. Inst. Petr. Technol. **21**, 661 (1935).

LEENDERTSE¹¹⁾ verbesserte 1944 diese Methode durch Verwendung des reziproken Molekulargewichts als Bezugsgröße und Ersatz der Anilinpunkts- durch Dichtebeziehungen.

Die Weiterentwicklung dieser Dichtemethode führte TADEMA¹²⁾ 1947 zur Aufstellung der bekannten n-d-M-Methode.

Für aromatenreiche Extrakte haben MARTIN und SANKIN¹³⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, das die Beziehungen zwischen Dichte, der spez. Dispersion und dem Molgewicht benutzt.

Die kurze Zusammenstellung hat einige Möglichkeiten zur Analyse von KW-Gemischen aufgezeigt.

Für die Analyse des TTH-Abstreifers wurden Methoden ausgewählt, die sich mit den vorhandenen Mitteln und geringem Zeitbedarf durchführen ließen.

Die Erkennung der Inhaltsstoffe des TTH-Abstreifers wurde im Benzinbereich nach GOODING⁸⁾, für höhersiedende Anteile — nach chromatographischer Zerlegung der groben Schnitte an Kieselgel — nach der n-d-M-Methode¹²⁾ und bei Fraktionen mit sehr hohem Aromatengehalt nach MARTIN und SANKIN¹³⁾ vorgenommen.

Ausgangsprodukte für die Ermittlung der Inhaltsstoffe waren technische TTH-Abstreiferfraktionen eines bestimmten Tages (vom 23. 10. 1953).

An diesem Tage war unter normalen Hydrierbedingungen gearbeitet worden.

Die physikalische Trennung der Benzinanteile erfolgte destillativ in einer Desti-Norm-Apparatur. Die vierschüssige Kolonne war mit Braunschweiger Wendeln von 4 mm Durchmesser gefüllt. Bei 300 ml Belastung in der Stunde und unendlichem Rücklaufverhältnis besitzt die Kolonne eine Wirksamkeit von etwa 80 theoretischen Böden. Als Test-Gemisch wurde Methylcyclohexan/n-Heptan benutzt.

Die Destillation wurde bei einem Rücklaufverhältnis von 10:1 durchgeführt.

Die bis 160° C siedenden Anteile wurden in ~160 Fraktionen zu je 7 cm³ geschnitten.

Die über dem Benzinbereich liegenden Fraktionen wurden nach der Eluationsmethode an Kieselgeltrennsäulen chromatographisch zerlegt.

¹¹⁾ K. VAN NES u. H. A. VAN WESTEN, Aspects of the constitution of mineral oils. S. 299 (1951).

¹²⁾ K. VAN NES u. H. A. VAN WESTEN, Aspects of the constitution of mineral oils. S. 318, 349, 445, 456.

¹³⁾ C. C. MARTIN u. A. SANKIN, Anal. Chemistry **25**, 206 (1953).

Schwerbenzin, Mittel- und Dieselöl an Säulen von 3 cm Durchmesser und 240 cm Länge, Spindel- und Maschinenöl an Säulen von gleichem Durchmesser und 9 m Länge.

Die Aromaten- und Harzanteile wurden mit Benzol und Aceton aus den Säulen gelöst.

Von den meisten Prokukten wurden mehrfache Trennungen durchgeführt, um gute Mittelwerte zu erhalten.

In den erhaltenen Fraktionen wurden die Dichtewerte bei 20° mit dem Pyknometer, die Brechungszahlen und die Dispersion bei der gleichen Temperatur mit dem ABBE-Refraktometer, die UV-Spektren mit dem Qu 24 und die Molgewichte ebullioskopisch — nach den Angaben von NES und Mitarbeitern¹²⁾ — bestimmt.

Als Beispiel für die Erkennung der Kohlenwasserstoffindividuen nach der Methode von GOODING und Mitarbeitern⁸⁾ sei die Analysen-tafel 11 herausgegriffen und ihr Gebrauch kurz beschrieben.

Diese Tafel enthält ein Koordinatensystem, in dem die Beziehungen $n - \frac{d}{2}$ die Ordinate und die Dichte die Abszisse bildet. Sie gilt für einen Siedebereich von 105,5–112,7° C.

Die Bezugsgröße $n - \frac{d}{2}$ (Refractivity-Intercept) ist von KURTZ und WARD¹⁴⁾ entwickelt worden.

Bei einem Vergleich der Beziehungen zwischen Brechungs-zahl und Dichte von Kohlen-wasserstoffen erkannten die Ver-fasser die Unmöglichkeit, mit einer der bekannten Gleichungen von NEWTON, LORENTZ-LORENZ, EYKMAN oder GLADSTONE-DALE Temperatur- und Konstitutions-effekte zugleich zu beschreiben.

Sie fanden in der einfachen Beziehung $n - \frac{d}{2}$ einen Ausdruck, der für homologe KW-Reihen charakteristisch ist (Abb. 1).

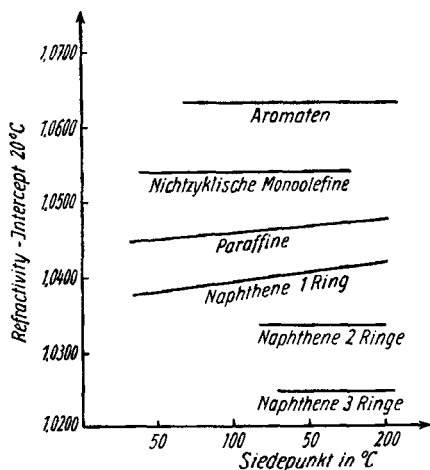


Abb. 1. Beziehungen zwischen Refrac-tivity-Intercept und Siedepunkt ein-zelner homologer KW-Reihen

¹⁴⁾ S. S. KURTZ Jr. and A. L. WARD, J. Franklin Inst. **222**, 563 (1936); **224**, 583 (1937); **224**, 697 (1937); Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **10**, 559 (1938).

In der Analysentafel 11 wird die Eigenart der neuen Beziehung zur Konstruktion eines Auswertedreieckes benutzt, bei dem der Paraffinpunkt durch Mittelwerte aus den in diesen Siedebereich fallenden Paraffinen-2,2-, 2,4- und 2,5-Dimethylhexan-, der Naphthenpunkt von den Konstanten des entsprechenden Naphthens — 1,2,4-Trimethylcyclopentan — und der Aromatenpunkt durch die Konstanten des in diesem Bereich siedenden Toluols gebildet werden (Abb. 2).

Eine diesem Siedebereich zugehörige beliebige Fraktion D der Feindestillation läßt sich nach Eintragen des Wertepaares — $n - \frac{d}{2}$ und d — leicht nach den folgenden Formeln analysieren:

$$\frac{DX}{AN} \cdot 100 = \% \text{ Aromaten (Toluol)}$$

$$\frac{DY}{PA} \cdot 100 = \% \text{ Paraffine (2,2-, 2,4-, 2,5-Dimethylhexan)}$$

$$\frac{DZ}{PN} \cdot 100 = \% \text{ Naphtene (1,2,4-Trimethylzyklopentan).}$$

Jeder einzelne Schnitt der Feindestillation wird — entsprechend der Zugehörigkeit zu den angegebenen Siedebereichen und Analysentafeln —

in dieser Weise ausgewertet und die erhaltenen Werte, soweit sie die gleichen Stoffe betreffen, addiert.

Die im Siedebereich bis 160° möglichen 8 Aromaten können unabhängig von den Analysentafeln aus den Werten der spez. Dispersion oder uv-spektroskopisch bestimmt werden.

Die nach dieser Methode erfaßbare Zahl der Einzelkohlenwasserstoffe ist naturgemäß beschränkt. Die cis-Formen der Naphtene und stark verzweigte Paraffine sind nicht berücksichtigt. Weiterhin sind nur Verbindungen mit 5- und 6-gliedrigen Ringen in das Analysensystem einbezogen.

Die Verfasser begründeten dies mit dem geringen Vorhanden-

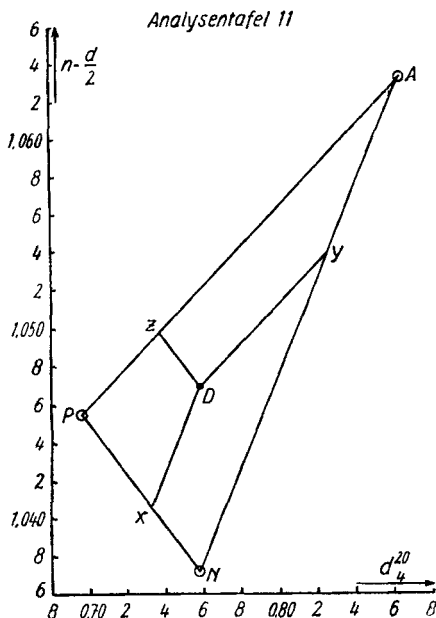


Abb. 2. Graphische Auswertetafel für den Temperaturbereich von 105,5 bis $112,7^\circ \text{C}$

sein oder Fehlen dieser Bestandteile bei untersuchten KW-Gemischen verschiedenster Provenienzen.

Trotz dieser Einschränkungen haben sich bei ähnlichen Untersuchungen im Hydrierwerk Zeitz gute Übereinstimmungen bei der Erfassung von 5- und 6-Ringnapthenen und bei der Bestimmung der Aromaten durch uv-spektroskopische Methoden ergeben, so daß die erhaltene Liste der in der Benzinfraktion des TTH-Abstreifers vorhandenen Individuen ziemlich gut mit den wahren Verhältnissen übereinzustimmen scheint (Tab. 1).

Tabelle 1

Kohlenwasserstoff	prozentualer Anteil Siedebeg. bis 160° C	Kohlenwasserstoff	prozentualer Anteil Siedebeg. bis 160° C
n-Pentan	0,6	Äthylcyclopentan	2,3
2,2-Dimethylbutan	1,7	2,2-Dimethylhexan	1,2
Cyclopentan	0,3	1,2,4-Trimethylcyclopentan	2,5
3-Methylpentan	4,0	2,4-Dimethylhexan }	0,9
n-Hexan	4,3	2,5-Dimethylhexan }	
Methylcyclopentan	2,3	2,3-Dimethylhexan	1,0
Benzol	1,2	2-Methylheptan }	3,1
Cyclohexan	2,6	3-Methylheptan }	
2,4-Dimethylpentan }	1,6	4-Methylheptan }	
2,2-Dimethylpentan }			
1,3-Dimethylcyclopentan .	2,0	Toluol	2,3
2,3-Dimethylpentan }	2,6	n-Oktan	5,0
2-Methylhexan }		n-Nonan	3,0
1,2-Dimethylcyclopentan .	1,1	Äthylbenzol	1,0
3-Methylhexan	2,2	m- und p-Xylol	1,0
Methylcyclohexan	6,7	o-Xylol	0,9
n-Heptan	4,2	iso-Propylbenzol	0,2
		n-Propylbenzol	0,7

Werden die Ergebnisse der Gesamtauswertung in ein Diagramm aufgetragen, wobei als Abszisse die Siedepunkte, als Ordinate die Volumenprocente Paraffine, Naphthene und Aromaten übereinander aufgetragen sind, so erhält man in einer spektrenähnlichen Darstellung einen guten Überblick über die Kohlenstoffverteilung in dem untersuchten Siedebereich (Abb. 3).

Die Kohlenstoffverteilung und die Ringanzahl in den Fraktionen der chromatographisch zerlegten höher siedenden Schnitte des TTH-Abstreifers wurden nach der n-d-M-Methode, die Fraktionen mit

sehr hohem Aromatengehalt nach der Methode von MARTIN und SANKIN¹³⁾ ausgewertet.

Ableitung, Anwendung und Grenzen der n-d-M-Methode sind in dem Buch: Aspects of the constitution of mineral oils von NES und VAN WESTEN beschrieben.

TADEMA entwickelte aus der Dichtemethode eine einfache empirische Beziehung zwischen Kohlenstoffverteilung bzw. Ringanzahl und Bre-

chungszahl, Dichte und reziprokem Molgewicht.

Die erhaltenen Gleichungen hatten die allgemeine Form:

$$\% C = \frac{a}{M} + b \Delta d + c \Delta n \text{ und}$$

$$R = a' + b' M \cdot \Delta d + c' M \cdot \Delta n.$$

Hierin bedeuten:

% C die prozentuale Verteilung der Kohlenstoffatome auf Aromaten, Naphthene oder Gesamtmenge,

Δd und Δn

die Differenzen der gemessenen Werte von den Grenzwerten d_{∞} und n_{∞} für hypothetische Normalparaffine mit unendlicher Kettenlänge und

a, b, c, a', b' und c' Konstanten.

Aus den beiden empirischen Beziehungen wurde eine Reihe von Gleichungen abgeleitet, aus denen %C_B, %C_A, R_T und R_N berechnet werden können.

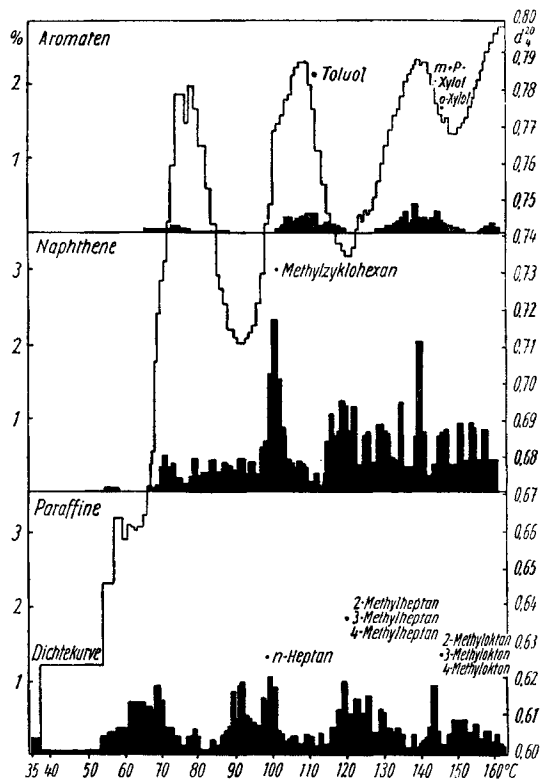


Abb. 3. Graphische Darstellung der Volumenprozent von Paraffinen, Naphthenen und Aromaten im Benzinbereich des TTH-Abstreifers

Zur Vereinfachung der Rechnung sind Nomogramme aufgestellt worden, die eine rasche Ausrechnung gestatten (Abb. 4).

Das Verfahren von MARTIN und SANKIN¹³⁾ ist dort ein wichtiges Hilfsmittel, wo es sich um die Analyse von Aromatenkonzentraten handelt, bei denen die n-d-M-Methode versagt.

Die Verfasser haben aus physikalischen Konstanten individueller Kohlenwasserstoffe und Erdölfraktionen zwei Funktionen abgeleitet, die eine graphische Erfassung der durchschnittlichen Anzahl aromatischer und naphthenischer Ringe gestatten.

Zur Analyse werden spez. Dispersion, Molegewicht und Dichte der Untersuchungsproben benutzt. Aus den erhaltenen Werten kann aus einem Diagramm, das als Koordinaten die Beziehungen:

$$F(\delta, M) = (\delta - 98) \cdot (M + 12) \cdot 10^{-3}$$

und

$$F(d, M) = (d - 0,854) \cdot (M + 12)$$

enthält, die Anzahl vorhandener aromatischer und naphthenischer Ringe abgelesen werden (Abb.5).

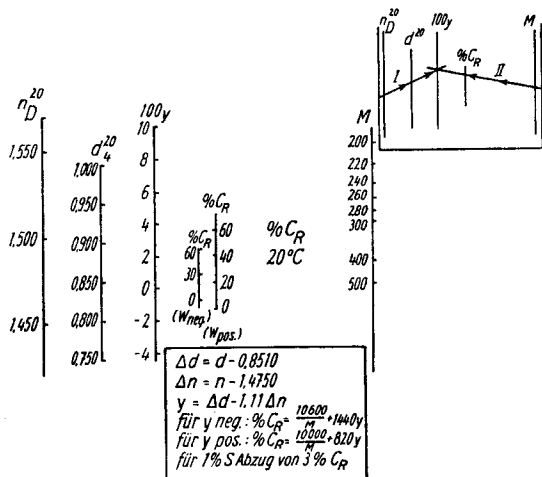


Abb. 4. Nomogramm zur Berechnung von % C_R(20°C) nach der n-d-M-Methode

Sie geben weiterhin einfache Formeln, die es gestatten, aus den R_A- und R_N-Werten die Gesamtzahl von C-Atomen im Molekül (C_T) und die Anzahl aromatischer (C_A), naphthenischer (C_N) und paraffinischer C-Atome (C_P) zu errechnen:

$$C_T = 0,071 M + 0,4 R_A + 0,1 R_N$$

$$C_A = 2,0 + 4,0 \cdot R_A$$

$$C_N = 4,0 R_N$$

$$C_P = C_T - C_A - C_N$$

Für gesättigte Fraktionen und solche mit geringem Aromatengehalt lassen sich folgende Umrechnungsformeln benutzen:

$$C_A = \frac{\% C_A \cdot C_T}{100}$$

$$C_N = \frac{\% C_N \cdot C_T}{100}$$

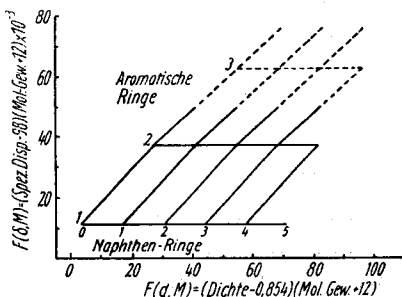


Abb. 5. Analysentafel zur Ermittlung der Ringanteile in Aromatenkonzentraten

Diese Umrechnungen erwiesen sich als brauchbar, um in anschaulicher Weise die Inhaltsstoffe der höher siedenden Fraktionen des TTH-Abstreifers bildlich darzustellen (Abb. 6).

Frak.	Schwerbenzin		Mittelöl		Dieselöl II		Spindelöl		Maschinenöl	
	Paraffinische Seitenketten	Ringe	Paraffinische Seitenketten	Ringe	Paraffinische Seitenketten	Ringe	Paraffinische Seitenketten	Ringe	Paraffinische Seitenketten	Ringe
1	~	○	~	○	~	○	~	○	~	○
2	~	○	~	○	~	○	~	○	~	○
3	~	○	~	○	~	○	~	○	~	○
4	~	○	~	○	~	○	~	○	~	○
5	~	○	~	○	~	○	~	○	~	○
6	-	○	~	○	~	○	~	○	~	○
7		○	~	○	~	○	~	○	~	○
8			-	○	~	○	~	○	~	○
9				○	~	○	~	○	~	○
10				○	~	○	~	○	~	○
11				○	~	○	~	○	~	○
12				○	~	○	~	○	~	○
13				○	~	○	~	○	~	○
14				○	~	○	~	○	~	○
15				○	~	○	~	○	~	○
16				○	~	○	~	○	~	○
17				○	~	○	~	○	~	○
18				○	~	○	~	○	~	○
19				○	~	○	~	○	~	○

Abb. 6. Bildliche Darstellung der Inhaltsstoffe der höheren Fraktionen des TTH-Abstreifers

Man erkennt bei dieser groben Darstellungsweise in den untersuchten Schnitten die Verkürzung der paraffinischen Seitenketten, das Auftreten mehrgliedriger Ringe, das Anwachsen der aromatischen Bestandteile mit fortschreitender Eluierung und die Zunahme der Gesamt-ringanzahl in den TTH-Abstreifern vom Schwerbenzin bis zum Maschinenöl.

Die Gesamtbetrachtung der Analyse der flüssigen TTH-Abstreiferprodukte führt zu der Erkenntnis, daß mit zunehmendem Molekulargewicht vorwiegend mehrkernige Naphthene mit paraffinischen Seitenketten vorherrschen.

Die aromatenhaltigen Fraktionen hoher Siedebereiche enthalten Verbindungen, die 1–3 aromatische und 1–2 naphthenische Ringe aufweisen. Sie tragen kurze paraffinische Seitenketten.

Die Analyse von KW-Gemischen im Siedebereich des Benzins mit Hilfe der Beziehungen $n = \frac{d}{2}$ und $d =$ durch Auswertung in Dreiecksdarstellung ist einfach durchzuführen und sehr anschaulich.

Gelänge es, diese Methode auf höher siedende Fraktionen zu übertragen, so wäre damit den Betriebslaboratorien ein Mittel in die Hand gegeben, die Zusammensetzung der Produkte mit wenigen Kennzahlen rasch bestimmen zu können.

Die Anzahl naphthenischer Ringe in gesättigten KW-Mischungen höherer Siedebereiche ließ sich aus einem Diagramm mit den Koordinaten $n - \frac{d}{2}$ und d folgendermaßen bestimmen:

Die entsprechenden Wertepaare, der von NES und VAN WESTEN¹⁴⁾ angegebenen gesättigten Fraktionen von Ölen aus Borneo, Venezuela, Pennsylvanien, Oklahoma und dem Kaukasus wurden in das Diagramm eingetragen, die Punkte mit gleichem Molgewicht durch Geraden miteinander verbunden, ebenso die Wertepaare mit gleicher Ringanzahl.

Die Verbindungslinien der Wertepaare mit gleichem Molgewicht ergaben Parallelen, die sich mit zunehmendem Molgewicht nach höheren Werten hin verlagerten.

Die Verbindungslinien der Wertepaare mit gleicher Ringanzahl ($R_N = 1, 2$ und 3) schnitten sich in einem Punkte.

Dieser Punkt kann unabhängig hiervon aus den d - und n -Werten für n -Paraffine nach den SMITTENBERG'schen Formeln¹⁵⁾

$$d = 0,8513 - \frac{18,374}{M + 9,5}$$

$$n = 1,4752 - \frac{9,591}{M + 9,5}$$

für $M = \infty$ berechnet werden.

Die Ringanzahl gesättigter KW-Mischungen läßt sich hiernach zwischen den Grenzen $R_N = 1$ bis 4 aus dem Diagramm ablesen.

Die Ringlinie für $R_N = 5$ läßt sich aus den vorhandenen Werten durch Extrapolation festlegen, die Pa-

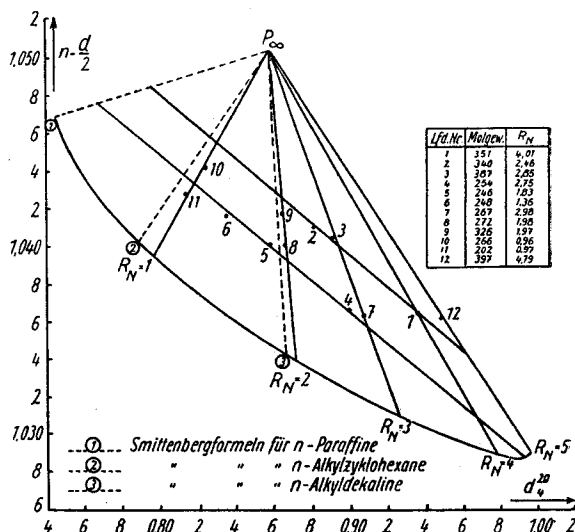


Abb. 7. Auswertetafel zur Bestimmung von „ R_N “ in gesättigten Kohlenwasserstoffgemischen

¹⁵⁾ J. SMITTENBERG u. D. MULDER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 67, 813 (1948); 67, 826 (1948).

raffinlinie aus den SMITTENBERGSchen Formeln für n-Paraffine er-
rechnen.

Der Verlauf der Ringlinie für $R_N = 1$ (Alkylcyclohexane) und $R_N = 2$ (Alkyldecaline) ergibt sich fast theoretisch aus den SMITTENBERG-Formeln¹⁵⁾ (Abb. 7).

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Molgewichtsparallelen durch einfaches Ausmessen der Entfernung der Wertepaare von den „Ringlinien“, auf denen $R_N = 1, 2, 3 \dots$ ist.

Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der „direkten“ und der „n-d-M“-Methode ist vorzüglich.

Die gesättigten Fraktionen der chromatographisch zerlegten TTH-Abstreiferfraktionen lassen sich in dieses Diagramm gut einordnen. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Ergebnissen der n-d-M-Methode gut überein (Tab. 2).

Tabelle 2

Bezeichnung	Molgew.	R_N	R_N	ΔR_N
		n-d-M	n - $\frac{d}{z}$	
Borneo I def. hydr. D'	254	2,75	2,75	$\pm 0,00$
Borneo III def. hydr. D	284	3,35	3,28	-0,07
Borneo IV def. hydr. D	316	3,52	3,45	-0,07
Venezuela I 1/1 hydr. sulph.	223	1,64	1,67	+0,03
Venezuela V 1/1 hydr. sulph.	340	2,46	2,49	+0,03
Venezuela VII 1/1 hydr. sulph.	387	2,85	2,87	+0,02
Pennsylvanien I 1/1 hydr. sulph.	194	0,66	0,69	+0,03
Pennsylvanien II 1/1 hydr. sulph.	230	0,78	0,86	+0,08
Pennsylvanien IV 1/1 hydr. sulph.	297	1,14	1,17	+0,03
Kaukasus I 1/1 hydr. sulph.	202	0,97	0,96	-0,01
Kaukasus III 1/1 hydr. sulph.	261	1,17	1,18	+0,01
Kaukasus IV 1/1 hydr. sulph.	296	1,57	1,53	-0,04
Oklahoma I def. hydr.	248	1,36	1,39	+0,03
Oklahoma II def. hydr.	278	1,70	1,71	+0,01
Oklahoma III def. hydr.	326	1,97	2,00	+0,03
Mittelöl v. 23. 10. 1953 I	231	0,90	0,85	-0,05
Mittelöl v. 23. 10. 1953 II	219	1,30	1,28	-0,02
Mittelöl v. 23. 10. 1953 III	217	1,40	1,37	-0,03
Dieselöl II v. 23. 10. 1953 I	293	1,30	1,25	-0,05
Dieselöl II v. 23. 10. 1953 III	268	1,80	1,86	+0,06
Dieselöl II v. 23. 10. 1953 V	271	2,00	2,00	$\pm 0,00$
Spindelöl v. 23. 10. 1953 I	341	1,40	1,43	+0,03
Spindelöl v. 23. 10. 1953 III	335	2,10	2,14	+0,04
Spindelöl v. 23. 10. 1953 V	330	2,20	2,28	+0,08
Maschinenöl v. 23. 10. 1953 I	432	1,20	1,25	+0,05

Damit ist zunächst eine einfache Analysenmethode zur Bestimmung der Ringanzahl mit nur zwei Kennzahlen — Dichte und Brechungszahl — aufgefunden worden.

Das Diagramm mit den Koordinaten — $n - \frac{d}{2}$ und d — läßt sich weiter für die Analyse über dem Benzinbereich siedender KW-Gemische verwenden, in denen neben gesättigten Anteilen Aromaten anwesend sind.

Trägt man in das Diagramm die $n - \frac{d}{2}$ - und d -Werte der chromatographisch zerlegten Fraktion von Schwerbenzin, Mittel-, Diesel-, Spindel- und Maschinenöl ein, so ergeben sich bei Verbindungen der Wertepaare für gesättigte Fraktionen Geraden, die sich — beinahe parallel — mit zunehmendem Molgewicht nach höheren Werten zu verschieben (Abb. 8).

Die Längen dieser — in Analogie zu GOODING — als Paraffin-Naphthenlinien bezeichneten Geraden können aus der nach der $n-d$ -Methode ermittelten Zusammensetzung der Fraktionen leicht errechnet werden.

Die Endpunkte $P_1, P_2, P_3 \dots$ lassen sich durch eine leicht ansteigende (Paraffinlinie), die Endpunkte $N_1, N_2, N_3 \dots$ durch eine abfallende Gerade (Naphthenlinie) miteinander verbinden.

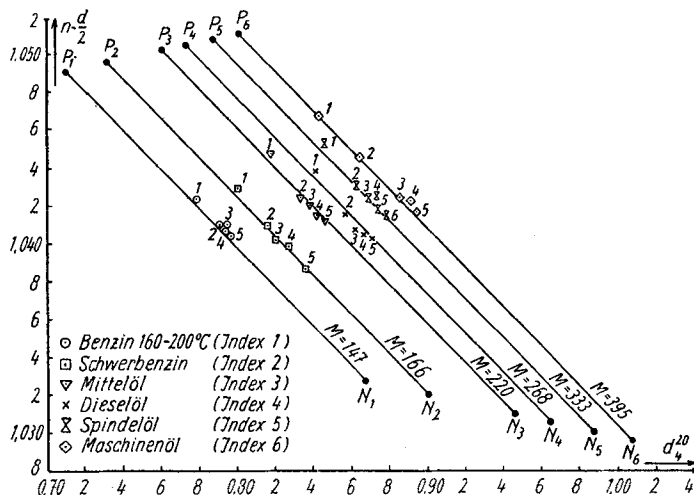


Abb. 8. Paraffin-Naphthenlinien höhersiedender TTH-Fractionen

Die SMITTENBERGSche Beziehung

$$y = y_{\infty} - \frac{\text{Const}}{M}$$

gestattet für beide Geraden die Aufstellung einer Molekulargewichtsskala bis für Werte von M_{∞} .

Aus den Wertepaaren $n - \frac{d}{2}$ und d — der Schnittpunkte $P_1, P_2, P_3 \dots$ und $N_1, N_2, N_3 \dots$ mit den Paraffin- und Naphthenlinien lassen sich bei graphischer Auftragung des reziproken Molgewichts gegen $n - \frac{d}{2}$ (y_1) und d (y_2) die Werte für $y_{1,2\infty}$ extrapolieren.

Die erhaltenen Werte gestatten die Ermittlung der Konstanten und Auflösung der Gleichung für gegebene M-Werte.

Die Konstruktion von Auswertedreiecken läßt sich mit Hilfe der ebenfalls aus der $n-d$ -M-Methode ermittelten Zusammensetzung der aromatenhaltigen Fraktionen durchführen (Abb. 9).

Die Winkel bei $P_1, P_2, P_3 \dots$ (N_i PA) resultieren aus der Beziehung:

$$\frac{DZ_1}{PN} \cdot 100 = \% C_{N_1} \rightarrow DZ_1 = \frac{PN}{100} \cdot \% C_{N_1}.$$

Die Länge des 2. Dreieckschenkels (PA) läßt sich aus den Differenzen der Paraffinanteile zweier Fraktionen mit gleichem Molgewicht aus folgender Gleichung berechnen:

$$PA = \frac{D_1 Y_{1,2} - D_2 Y_{1,2}}{\% C_{P_1} - \% C_{P_2}}.$$

Die erhaltenen Aromatenpunkte für Fraktionen verschiedener Molgewichtsbereiche $A_1, A_2, A_3 \dots$ ergeben mit den entsprechenden Naphthen-

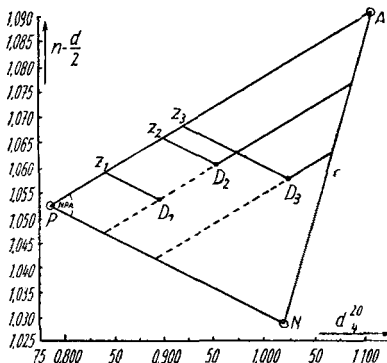


Abb.9. Auswertedreieck zur Ermittlung der Aromatenpunkte

punkten verbunden, die vollständigen Auswertedreiecke.

Die Aromatenpunkte lassen sich durch eine Gerade verbinden, die ebenfalls mit einer Molgewichtsskala versehen werden kann (Abb.10).

Diese Darstellung ermöglicht die Bestimmung der Kohlenstoffverteilung für Fraktionen im Molgewichtsbereich zwischen 200 und ∞ .

Für Betriebsanalysen, bei denen die Schnitte festliegen, der Molgewichtsbereich sich über Jahre hinaus kaum verändert, kann auf die

Molgewichtsbestimmung ganz verzichtet und die Kohlenstoffverteilung mit nur zwei Kennzahlen — Dichte und Brechungszahl — schnell und hinreichend genau bestimmt werden.

Für einen Schnitt des TTH-Abstreifers — das Maschinenöl — ist diese Art der Auswertung durchgeführt worden.

Die besondere Fahrweise der Hochdruckkammern läßt sich deutlich aus dem Steigen und Fallen der Aromatenwerte erkennen (Abb. 11).

Beim Maschinenöl interessierten aus betrieblichen Gründen Beziehungen zwischen Kohlenstoffverteilung, Alterungsneigung und Schmierfähigkeit, um die Fahrweise der Hochdruckkammern hierauf abstimmen zu können.

Es wurden Fraktionen dieses Produktes auf ihre Alterungsneigung und durch Prof. HEIDEBROEK auf ihr Verhalten am Zahnrad-Ölprüfgerät und an der Federreibungswaage untersucht.

Dabei ergab sich, daß die aromatenfreien Fraktionen, die bei der künstlichen Alterung die günstigsten Ergebnisse zeigten, den geringsten Lebensdauerwert (ϱ) und die höchsten Reibungswerte (μ) hatten.

Die aromatenhaltigen Fraktionen zeigten dagegen die ungünstigsten Alterungswerte aber zugleich die höchsten Lebensdauerwerte (ϱ) und die geringsten Reibungswerte (μ).

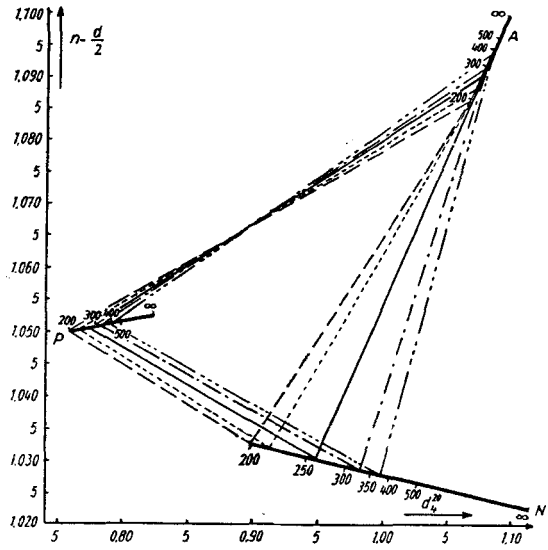


Abb. 10. Analysetafel (Dreiecksmethode) zur Bestimmung der Kohlenstoffverteilung im Molgewichtsbereich zwischen 200 und ∞

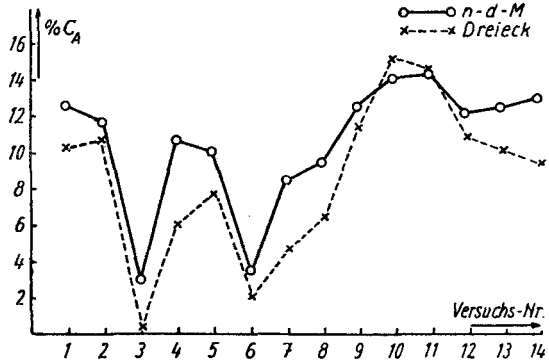


Abb. 11. Abhängigkeit des Aromatengehaltes im Maschinenöl des TTH-Abstreifers von den Hydrierbedingungen

Dieser Befund ist verwirrend, denn bei geringerer Durchhydrierung, die am größeren Aromatengehalt erkennbar ist, entstünden Öle mit

zwar erhöhtem Lebensdauer- und geringerem Reibungswert, aber mit zunehmend schlechter werdender Alterungsbeständigkeit.

Ein einziger Versuch kann jedoch dieses Problem kaum klären.

Es sollte nur gezeigt werden, daß erst aus der Kenntnis der Inhaltsstoffe Beziehungen zu anderen Einflußgrößen aufgefunden werden können.

Zeit, F.- und E.-Stelle des Hydrierwerkes.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1954.