

Studien über die Oxydation von n-Alkanen bei niederen Temperaturen (100°—130° C) mit Luft zu vorwiegend Fettsäuren. III¹⁾

Zur Charakterisierung von technischen Paraffinen. Über die quantitative Bestimmung des n-Alkangehaltes

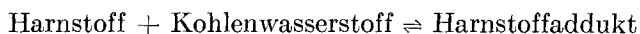
VON E. LEIBNITZ, W. HAGER, W. HERRMANN, G. HEINZE, R. KAISER,
O. MITTELSTAEDT, H. MOLL und H. SCHLIEF

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird ein einfaches Schnellverfahren beschrieben, das es gestattet, nach der Methode der Bildung von Harnstoffeinschlußverbindungen die n-Alkane in technischen Paraffinen quantitativ zu bestimmen.

Für die Bestimmung des Kettenlängendiagramms in technischen Paraffingemischen auf dem Wege der destillativen Zerlegung ist es Voraussetzung, daß die isomeren Paraffinkohlenwasserstoffe vorher voneinander getrennt werden. Die bekannten Entölungsverfahren bieten in keiner Weise die Gewähr für eine quantitative Trennung. Die Harnstoffaddition gestattet es dagegen, bei geeigneten Reaktionsbedingungen, die Isomerentrennung quantitativ durchzuführen. Es wurde ein Verfahren entwickelt, wonach das Reaktionsgleichgewicht



nach der rechten Seite verschoben werden kann, also alle n-Paraffine in Form kristalliner Addukte aus dem Paraffingemisch isoliert werden können. Eine Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen bringt F. CRAMER in seinem Buch „Einschlußverbindungen“, Springer-Verlag 1954.

1. Harnstoffaddition mit festem Harnstoff

Auf den Arbeiten von SCHLENK²⁾ fußend wurde eine benzolische Paraffinlösung mit kristallinem Harnstoff im Überschuß umgesetzt.

¹⁾ I. Mitteilung vgl. E. LEIBNITZ u. Mitarb., J. prakt. Chem. **1**, 337 (1955); II. Mitteilung vgl. E. LEIBNITZ u. Mitarb., J. prakt. Chem. **3**, 26 (1956).

²⁾ W. SCHLENK jr., Liebigs Ann. Chem. **565**, 204 (1949).

Die Harnstoffaddition war nicht quantitativ, da aus dem Filtrat der Addukte, das nur noch iso-Paraffine enthalten sollte, bei erneuter Harnstoffzugabe wieder n-Paraffin-Addukte ausfielen. Nach ZIMMERSCHIED³⁾ ist die unvollständige Adduktbildung dadurch zu erklären, daß die zuerst ausfallenden Addukte den restlichen Harnstoff schützend umgeben und so der weiteren Reaktion mit Paraffin entziehen.

2. Harnstoffaddition mit gelöstem Harnstoff bei 20°

Reaktion mit gesättigter wäßriger Harnstofflösung führte zu einer Einstellung des Gleichgewichts derart, daß etwa 33 bis 55% aller addierbarer n-Paraffine isoliert wurden, je nach Größe des Überschusses der Harnstofflösung.

Bei Verwendung einer gesättigten methanolischen Harnstofflösung lag das Gleichgewicht etwas günstiger.

Temperaturerhöhung führte selbst bei Verwendung gesättigter Harnstofflösungen in jedem Falle zu geringeren n-Paraffinausbeuten.

Zur Beschleunigung der Reaktion ist mechanisches Rühren der Lösungen wichtig. Während sich das Gleichgewicht nach vorsichtigem Unterschichten einer benzolischen Paraffinlösung mit gesättigter methanolischer Harnstofflösung erst nach 40 bis 90 Stunden einstellte, war dies beim Rühren der Lösungen mit einem KPG-Rührer und etwa 400 Umdrehungen/Minute schon nach wenigen Minuten der Fall.

3. Einfluß der Lösungsmittel auf die Harnstoffaddition

Der Einfluß der Konzentration der Harnstofflösung auf die Harnstoffaddition ist bedeutend. Wie die Abb. 1 zeigt, sinken die n-Alkanausbeuten mit wachsender Verdünnung der Harnstofflösung, und zwar nach unserem weiter unten beschriebenen Verfahren im Sinne einer e-Funktion, wenn man die „% n-Paraffinausbeute“ gegen „Gramm Harnstoff in 100 cm³ Methanol“ in einem Koordinatensystem aufträgt. Nach unserem Verfahren ist es möglich, bei Kenntnis der Harnstoffmenge in 100 cm³ Methanol, mit Hilfe des Ausdruckes

$$y = K_1 \cdot e^{-K_2 X} + K_3$$

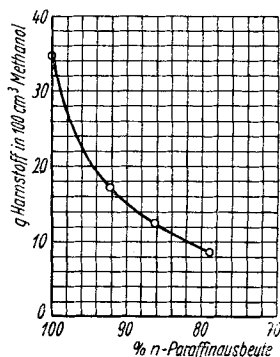


Abb. 1. Einfluß der Konzentration der methanolischen Harnstofflösung auf die Ausbeute an n-Paraffin

³⁾ W. J. ZIMMERSCHIED, R. A. DINERSTEIN, A. W. WEITKAMP, R. F. MARSCHNER, Ind. Engng. Chem. **42**, Nr. 7, 1300 (1950).

die n-Paraffinausbeute aus der Addition vorauszuberechnen bzw. durch die Harnstoffkonzentration zu lenken. Hierbei bedeuten:

$$\begin{aligned}
 y &= \% \text{ Ausbeute n-Paraffin,} \\
 x &= \text{g Harnstoff in } 100 \text{ cm}^3 \text{ Methanol,} \\
 K_1 &= -55,14, \\
 K_2 &= +0,1052, \\
 K_3 &= +101,49.
 \end{aligned}$$

Der negative Einfluß des Paraffinlösungsmittels Benzol auf die Harnstoffaddition ist nur gering. Die n-Alkanausbeute sank bei einer Vervierfachung der Benzolmenge nur um 0,7%.

4. Harnstoffaddition mit gesättigter methanolischer Harnstofflösung unter stetiger Temperatursenkung

Wird während der Harnstoffaddition die Reaktionstemperatur stetig gesenkt, so bleibt die Harnstofflösung trotz Harnstoffentzuges durch Adduktbildung gesättigt und somit eine quantitative n-Paraffinabtrennung gewährleistet. BAILEY und Mitarbeiter⁴⁾ haben auf diese Weise im technischen Verfahren mit gesättigter wäßriger Harnstofflösung nahezu sämtliche n-Alkane aus einem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt. n-Alkane größerer Kettenlänge werden schon bei höherer Temperatur addiert, während kürzere Paraffinmolekeln eine tiefere erfordern. Die Gefahr, daß durch die höhere Anfangstemperatur das Reaktionsgleichgewicht nach der Seite der Adduktdissoziation verschoben wird, besteht also zu Beginn der Addition nur für die kurzkettigen n-Alkane. Während einer optimalen Reaktionszeit wird dann auch diesen Gelegenheit gegeben, quantitativ zu addieren.

4.1 Arbeitsvorschrift zur quantitativen Bestimmung der n-Paraffine⁵⁾

Unter den oben genannten Gesichtspunkten wurden zahlreiche Additionsversuche durchgeführt und schließlich folgende Arbeitsvorschrift ausgearbeitet.

50 g technisches Paraffin werden in 250 cm³ Benzol gelöst und auf 50° C erwärmt. Unter starkem Rühren wird diese Lösung langsam (etwa 3–5 Tropfen/sec) zu einer bei 50° gesättigten methanolischen Harnstofflösung gegeben, das sind 300 g Harnstoff in 870 cm³ Methanol. Innerhalb von etwa 50 Minuten wird dabei von 50° auf 20° gekühlt. Der ausgefallene Kristallbrei wird abfiltriert, mit 200 cm³ Benzol kalt gewaschen und mit schwach angesäuertem Wasser (etwa 1 Ltr.) auf 90°

⁴⁾ BAILEY, BANNEROT, FETTERLY, SMITH, Ind. Engng. Chem. **43**, 2125 (1951).

⁵⁾ Vgl. auch H. SCHLIEF, Chem. Technik **6**, H. 8, 456 (1954).

erhitzt, wobei sich der Harnstoff löst und Benzolreste verdampfen. Die obenauf schwimmende n-Paraffinschicht wird abgetrennt (evtl. ausgeäthert), mit Wasser gewaschen und getrocknet, da z. B. selbst in Hartparaffinen Harnstoff bis zu 0,8% und Wasser von 0,05% bis 0,1% gelöst bleiben kann. Aus Brechungsindex bei 90° und Erstarrungspunkt wird der weiter unten diskutierte Summenwert berechnet.

Im wesentlichen ist es gleichgültig, ob man die Harnstofflösung zur Paraffinlösung zugibt oder umgekehrt. Es empfiehlt sich jedoch, die Paraffinlösung zulaufen zu lassen, da die Harnstofflösung durch geringfügige Abkühlung leicht den Hahn eines zweckmäßigerweise zu verwendenden Tropftrichters verstopft.

Aus dem Filtrat der Addukte wird nach Abtrennung der methanolischen Harnstofflösung durch Verdünnen mit Wasser und anschließendem Waschen der benzolischen Lösung das Benzol abdestilliert. Ein vorheriges Trocknen mit Natriumsulfat ist nicht unbedingt erforderlich, da Wasserreste azeotrop mit dem Benzol übergehen. Von den zurückbleibenden iso-Paraffinen, Zyloparaffinen oder Aromaten werden ebenfalls die physikalischen Daten ermittelt.

Die Ergebnisse nach diesem Verfahren sind mit $\pm 0,5\%$ reproduzierbar. Eine zweite Harnstoffaddition der unaddierten Fraktion ist nur in den seltensten Fällen notwendig, da die Isolierung der n-Paraffine

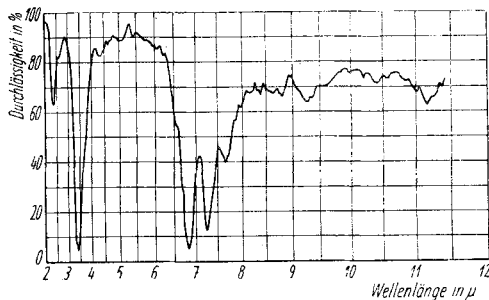


Abb. 2. Mepasin, Ausgangsprodukt

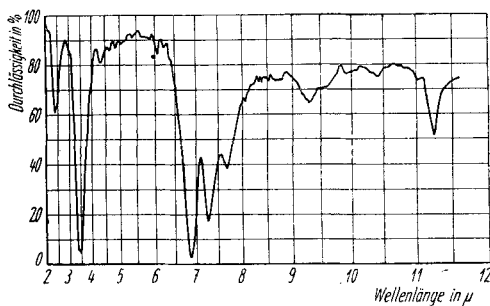


Abb. 3. Mepasin, n-Fraktion

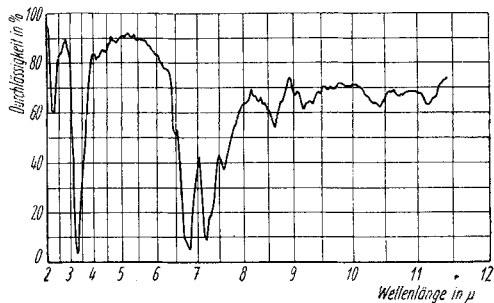


Abb. 4. Mepasin, iso-Fraktion

Abb. 2—4. Ultraspektren

im Gegensatz zum Verfahren von HESSLER und MEINHARDT⁶⁾ bei der ersten Harnstoffaddition nahezu quantitativ ist. Lediglich bei kurz-kettigen Paraffinen ist die zweite Harnstoffbehandlung angeraten. Das Verfahren ist also weniger zeitraubend. Der ungewünschte Effekt der Einschleppung schwach verzweigter langkettiger Kohlenwasserstoffe in das Harnstoffaddukt wird weitgehend zurückgedrängt, wie die Ultrarotspektren in den Abb. 2, 3, 4 und Tab. 1 sowie die berechneten Summenwerte zeigen.

Tab. 2 bringt die Analysenergebnisse vierer technischer Paraffine: eines aus Braunkohlenteer durch Destillation in Rositz gewonnenen und raffinierten Hartparaffins, eines Hydrierungsproduktes, eines indonesischen Erdölgatsches und eines hydrierten Kogasins. Die universelle Anwendbarkeit des Verfahrens für Paraffingemische der Kettenlängen von etwa C₁₀ bis C₃₀, also flüssige Gemische, Gatsche und Hartparaffine, wird daurch unterstrichen.

5. Ultrarotspektren der Paraffine vor und nach der Harnstoffaddition

Rositzer Hartparaffin, indonesischer Erdölgatsch und Mepasin wurden untersucht, ferner die jeweils erhaltenen n-Paraffin- und iso-Paraffinfraktionen. Die Auswertung der erhaltenen Absorptionspektren wurde an Hand der von COLTHUP⁷⁾ zusammengestellten Daten durchgeführt. Leider liegt noch nicht genügend Material über Absorptionsbanden von Paraffinkohlenwasserstoffen vor, so daß eine exakte Auswertung der Diagramme sehr schwierig ist. Es wurde daher den charakteristisch schwingenden Molekülgruppen besondere Beachtung geschenkt, d. h. den Banden, die der endständigen CH₃-Gruppe, der mittelständigen CH₂-Gruppe, den mittelständigen n-Propyl- und iso-Propylgruppen, sowie den cyclischen Kohlenwasserstoffen zugeordnet sind. Somit waren die für uns wichtigen Gruppierungen, wie Methylene-, endständige Methyl- und tertiäre CH-Gruppe erfaßt. Die Banden der n-Propyl- und iso-Propylgruppen überlagern sich teilweise, so daß zwischen diesen beiden Gruppierungen keine genaue Unterscheidung getroffen werden kann. Einige Spektren weisen bei 6,5 μ und 7,25 μ Banden geringster Intensität auf. Hierbei handelt es sich um Nitrogruppen aus Nitrobenzol, das den Proben zur Durchführung von RAMAN-Aufnahmen zugesetzt worden war.

Der Theorie nach müssen sich nach einer sauberen Isomerentrennung durch Harnstoffaddition die CH₃-Endgruppen in der iso-Paraffin-

⁶⁾ W. HESSLER u. J. MEINHARDT, Fette u. Seifen **7**, 441 (1953); **11**, 786 (1953); **12**, 855 (1953).

⁷⁾ W. BRÜGEL, Einführung in die UR-Spektroskopie (1954), S. 214, Abb. 93.

Tabelle 1
Auswertungsergebnisse der UR-Spektren

Gruppe	Wellenlänge in μ	Mepasin Leuna		Rositzer Hartparaffin		indones. Erdölgausch				
		Ausg.- prod.	n- Frakt.	iso- Frakt.	Ausg.- prod.	n- Frakt.	iso- Frakt.	Ausg.- prod.	n- Frakt.	iso- Frakt.
Mittelständige CH_2 -Gruppe	10,25—10,3 11,25	— ++	— +++	— +	+	+	— ++	— ++	— ++	— +
endständige CH_3 -Gruppe	7,2	++	+	+++	+	+++	++	+	+	++
iso-Propyl- oder n-Propyl-Gr.	7,8 8,5—8,8	+	—	+	+	+	+	+	—	+
cyclische Kohlenwasser- stoffe	8,0 9,0 9,55	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —

Zeichenerklärung: — keine Absorption; + geringe Absorption; ++ starke Absorption; +++ sehr starke Absorption

Tabelle 2
Harnstoffaddition; Analyseergebnisse technischer Paraffine

Ausgangsprodukt	n-Paraffine			unaddierbarer Rückstand			
	Ep	n_D^{20}	Sw	%	Ep	n_D^{20}	Sw
Rositzer Hartparaffin	53°	1,4245	4,5	96	53,3°	1,4228	0,8
TTH-Paraffin	50,6°	1,4244	6,3	92,7	51,2°	1,4222	1,4
Erdölgausch Indonesien	34,6°	1,4193	9,8	92,5	36,3°	1,4158	1,1
Mepasin Leuna	3,0°	1,4050	—	52	10,5°	1,4045	—
				4	31,5°	1,4405	54,5
				7	35,5°	1,4586	87,5
				7,5	2,0°	1,4575	—
				48	—35°	1,4053	—

fraktion anreichern und in der n-Paraffinfraktion verringern. Tertiäre CH-Gruppierungen dürfen in den n-Paraffinfraktionen nicht mehr vorhanden sein, in den iso-Fractionen dagegen stark angereichert. Umgekehrt sollten die mittelständigen CH_2 -Gruppen mit stärkerer Intensität in der n- als in der iso-Fraktion auftreten.

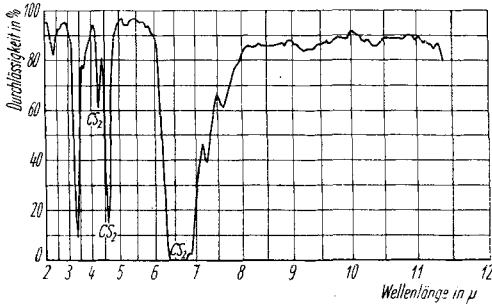


Abb. 5. Rositzer Hartparaffin, Ausgangsprodukt, in CS_2

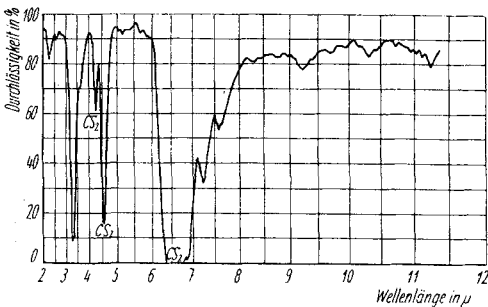


Abb. 6. Rositzer Hartparaffin n-Fraktion in CS_2

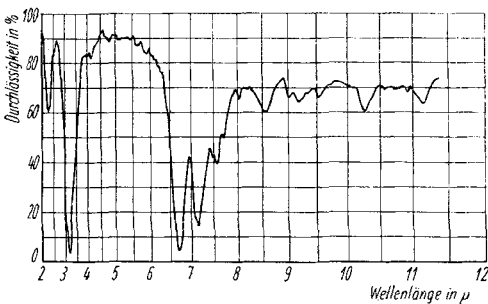


Abb. 7. Rositzer Hartparaffin iso-Fraktion

Abb. 5—7. Ultrarotspektren

Tab. 1 bringt in vereinfachter Form die Auswertungsergebnisse. Besonders prägnant ist die Verteilung der tertiären CH-Gruppen vor und nach der Harnstoffaddition; während die den iso-Propyl- bzw. n-Propylgruppen zuzuordnenden Banden weder beim Mepasin noch Rositzer Hartparaffin und dem Erdölgatsch in den n-Fractionen zu finden sind, treten sie in den dazugehörigen iso-Fractionen stark auf, insbesondere die Bande der Wellenlänge 8,5—8,8 μ .

Selbst im Hartparaffin, einem bereits raffinierten Produkt, das nur noch 4% iso-Paraffine enthält, treten diese Banden in der iso-Fraktion klar hervor. Die Banden der cyclischen Kohlenwasserstoffe sprechen ebenfalls für eine einwandfreie Auftrennung der technischen Gemische in die Isomeren. Allerdings erscheint in der iso-Fraktion des Mepasins merkwürdigerweise bei 9,0 μ eine Bande,

obwohl in diesem Produkt keine cyclischen Kohlenwasserstoffe zu erwarten sind.

6. Kennzeichnung der n- und iso-Paraffinfraktionen durch den Summenwert

Zur Charakterisierung der bei der Harnstoffaddition erhaltenen Isomerenfraktionen wurde mit Erfolg der Summenwert von GROSS und GRODDE⁸⁾ eingesetzt, eine Zahl, die den Brechungsindex bei 90° und den Erstarrungspunkt rechnerisch verknüpft und, allgemein ausgedrückt, ein Beweis für das rein additive Verhalten der Kenndaten in n-Alkangemischen ist, zumindest im Bereich der Hartparaffine. Mit Hilfe von GROSS und GRODDE angegebener einfacher Umrechnungsformeln kann auch die Dichte oder eine andere sich mit dem Molekulargewicht ändernde Größe eingesetzt werden. Der Summenwert drückt damit eine an sich bekannte Tatsache aus, und man ist zweifellos berechtigt, ihn anzuwenden. Der mathematische Ausdruck lautet:

$$Sw = 2 \cdot 10^3 (n_D^{90} - 1,400) - 0,84 \cdot Ep.$$

Ist $Sw = 0$, so handelt es sich um n-Paraffine,

ist $Sw > 0$, so handelt es sich um iso-Paraffine oder Ringparaffine.

Aus der Meßgenauigkeit des Erstarrungspunktes mit $\pm 0,2^\circ \text{C}$ und des Brechungsindex mit $\pm 0,0002$ und wenn man dem Faktor 1,400 eine Genauigkeit von $\pm 0,0005$ zubilligt, ergibt sich für den Summenwert eine Fehlerbreite von etwa $\pm 1,6$.

⁸⁾ H. GROSS u. K. H. GRODDE, Öl u. Kohle **16**, 419 (1942).

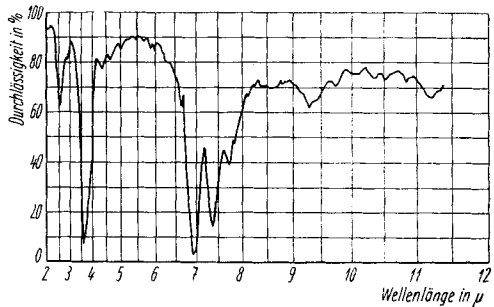


Abb. 8. Indon. Erdölgatsch, Ausgangsprodukt

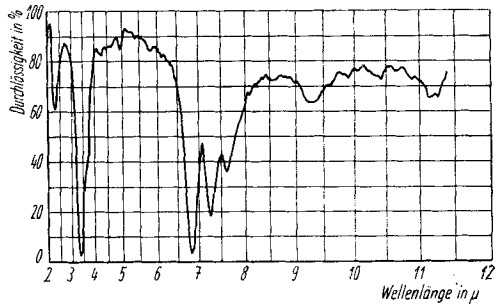


Abb. 9. Indon. Erdölgatsch, n-Fraktion

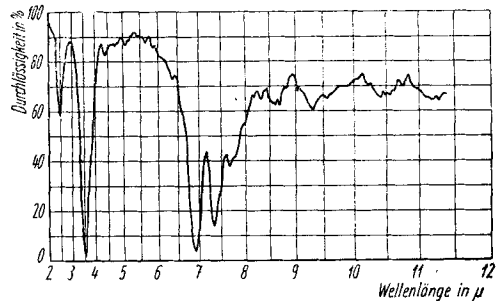


Abb. 10. Indon. Erdölgatsch, iso-Fraktion

Abb. 8–10. Ultrarotspektren

Der Brechungsindex wurde mit dem ABBE-Refraktometer und der Erstarrungspunkt nach der galizischen Methode am rotierenden Thermometer ermittelt⁹⁾. Die nähere Beschreibung erfolgte bereits in der II. Mitteilung.

⁹⁾ C. ZERBE, Mineralöle und verwandte Produkte, 383 (1952).

Leipzig, Institut für organische Grundstoffchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1956.