

Studien zur Chemie der Paraffine und Paraffinmassen. IV

## **Die Abtrennung von Olefinen aus Folgeprodukten der Braunkohlenteerverarbeitung**

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER UND CHR. FRIEDRICH

Mit 3 Abbildungen

*Herrn Professor Dr. W. Langenbeck zum 60. Geburtstage gewidmet*

### **Inhaltsübersicht**

Die Abtrennung ungesättigter Verbindungen aus Rohparaffinen und ähnlichen Braunkohlenteerfolgeprodukten wird industriell vorzugsweise mit Schwefelsäure durchgeführt. Die Olefine setzen sich dabei mit der Schwefelsäure zu Säureharzen um und gehen verloren.

Es wurden deshalb Untersuchungen durchgeführt, um die langkettigen Olefine von den Paraffinen abzutrennen. Neben der Harnstoffaddition wurde die Addition an Hg II-Salze und die Adsorptionschromatographie angewandt.

---

Zur Abtrennung ungesättigter Verbindungen aus Kohlenwasserstoffgemischen sind eine ganze Reihe von Methoden bekannt. In der Technik verwendet man meist zur Raffination konzentrierte Schwefelsäure, wenn die Olefine störend wirken und entfernt werden müssen. Dieses Verfahren ist aber nicht spezifisch, da auch andere Verbindungsklassen verändert werden.

Zur analytischen Abtrennung erschienen die Adsorptionschromatographie, Additionsverbindungen mit Hg<sup>II</sup>-Salzen und bei bestimmten Produkten auch die Harnstoffextraktion geeignet.

### **1. Bestimmung der Doppelbindung**

Zur Bestimmung der Doppelbindung von Olefinen mit einer C-Zahl zwischen 10 und 30 in Olefin-Paraffingemischen wurde die Jodzähl-Methode nach KAUFMANN<sup>1)</sup> überprüft. Bei Einwirkungszeiten von 5 Minuten bis 3 Stunden bei Temperaturen zwischen 20° und 30° C wurden gut reproduzierbare Werte erhalten. Bei Einwaagen von 200 mg

---

<sup>1)</sup> C. ZERBE, Mineralöle u. verwandte Produkte, Springer-Verlag 1952, S. 1280.

liegt der mittlere Fehler unter  $\pm 1\%$ , werden gegen 100 mg zur Bestimmung eingesetzt, beträgt der mittlere Fehler gegen  $\pm 3\%$ . Die gleichen Fehlergrenzen wurden bei der Bestimmung der Jodzahl an einem unraffinierten Hartparaffin aus dem VEB Teerverarbeitungswerk Rositz (in folgendem als „Rohparaffin“ bezeichnet) erhalten.

## 2. Die Harnstoffextraktion

In der Literatur sind Arbeiten über die Trennung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittels Harnstoff nur mit wenig zufriedenstellenden Ergebnissen bekannt geworden<sup>2)</sup>.

Ob eine quantitative Abtrennung der Olefine von Paraffinen gleicher Kettenlänge möglich ist, ist von der Beständigkeit ihrer Harnstoffaddukte abhängig. Zur Überprüfung wurde in einer Harnstoffsäule nach KAISER<sup>3)</sup> ein Testgemisch aus 1,2-Octadecen und n-Eicosan im Gewichtsverhältnis 1:1 eingesetzt und bei 20° C addiert. Bei der Elution mit Benzol mit steigender Temperatur konnten 50% des Olefins in reiner Form wiedergewonnen werden. Der Rest fiel mit Paraffin gemischt an. Das Paraffin-Addukt ist zwar beständiger als das Olefin-Addukt, die Unterschiede sind aber nicht so groß, daß eine quantitative Trennung nach einmaliger Extraktion eintritt. Es besteht aber prinzipiell die Möglichkeit der Trennung, wenn die Harnstoffaddition mehrere Male angewandt wird.

Auf Grund dieses Ergebnisses war zu erwarten, daß ein Rohparaffin mit einem relativ geringen Olefingehalt, in dem aber ein ganzes Kettenlängenspektrum vorliegt, nicht quantitativ über die Harnstoffaddukte getrennt werden kann. Nach einer oder mehreren Additionen stellt sich ein Gleichgewicht ein, da die langkettigen Olefin-Harnstoffaddukte die gleiche Beständigkeit aufweisen, wie die der kurzkettigen Paraffine.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Rositzer Rohparaffin in Anlehnung an die Arbeiten von H. SCHLIEF<sup>2)</sup> untersucht. Die Addition mit methanolischer Harnstofflösung wurde so durchgeführt, daß die benzolische Paraffinlösung (etwa 10proz.) bei 50° C mit der gesättigten methanolischen Harnstofflösung zur Reaktion gebracht wurde. Das Paraffin-Harnstoffverhältnis betrug etwa 1:6. Es wurde 1 Stunde nachgerührt und in 2 Stunden auf 18° C abgekühlt, das kristalline Addukt abgesaugt und mehrmals mit kaltem Benzol gewaschen. Nach dem Zersetzen des Adduktes mit Wasser wurde mehrmals gewaschen, um Reste von Harnstoff zu entfernen. Der addierte Anteil wurde mit Benzol

<sup>2)</sup> H. SCHLIEF, Chem. Technik 8, 456 (1954).

<sup>3)</sup> R. KAISER, Chem. Technik 10, 388 (1956).

azeotrop entwässert. Nach dem Abtreiben des Benzols wurde die Jodzahl bestimmt.

Der erhaltene Paraffinkuchen wurde noch viermal in der gleichen Weise „nachaddiert“. Dabei wurden folgende Jodzahlen erhalten:

	JZ
Rohparaffin . . . . .	14,4
addierter Anteil nach der 1. Addition . . . . .	14,4
addierter Anteil nach der 2. Addition . . . . .	14,4
addierter Anteil nach der 3. Addition . . . . .	14,2
addierter Anteil nach der 4. Addition . . . . .	13,4
addierter Anteil nach der 5. Addition . . . . .	13,4

Unter solchen Bedingungen können die Olefine also nicht abgetrennt werden.

### 3. Addition mit $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Salzen

An die Doppelbindung der Olefine kann man  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Salze in Gegenwart von Lösungsmitteln mit einem aktiven H-Atom anlagern<sup>4)</sup>. Als Lösungsmittel sind ein- und mehrbasische Säuren und ein- und mehrwertige Alkohole geeignet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung der Additionsverbindungen hängt von der Stellung der Doppelbindung ab; sie nimmt ab, je weiter die Doppelbindung ins Innere des Moleküls wandert.

Im vorliegenden Falle wurde Quecksilber<sup>II</sup>-acetat an ein Testgemisch (n-Octadecen:n-Eicosan 1:1) und an Rositzer Rohparaffin addiert. Dazu wurde eine Suspension des Ausgangsproduktes in Alkohol bei 40° C mit der alkoholischen Lösung des  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -acetats zur Reaktion gebracht, 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel und die gebildete Essigsäure vorsichtig im Vakuum abgedampft, da die Verbindungen thermisch instabil sind. Das resultierende Gemisch aus Paraffin und Olefin-Addukt wurde adsorptiv an einer Kieselgelsäule getrennt, wobei das Paraffin mit Cyclohexan, das Olefinaddukt mit Methanol eluiert wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde die Additionsverbindung mit verd. HCl gespalten, das Olefin in Petroläther aufgenommen und wieder chromatographisch an Kieselgel gereinigt. Sodann wurden von beiden Kohlenwasserstoffen die Jodzahlen bestimmt.

Die Olefine wurden aus dem Testgemisch und dem Rositzer Rohparaffin bei einmaliger Addition mit  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -acetat quantitativ abgetrennt, wie die folgende Aufstellung zeigt:

<sup>4)</sup> G. SPENGLER u. a., Brennstoff Chemie **37**, 47 (1956).

## a) Kennzahlen der Ausgangsprodukte

Eicosan . . . . .	JZ = 0	$n_D^{70} = 1,4230$
Octadecen . . . . .	JZ = 87,8	$n_D^{70} = 1,4235$

b) Kennzahlen der aus einer Mischung Eicosan:Octadecen wie 1:1 nach Addition an  $Hg^{II}$ -acetat und chromatographischer Reinigung erhaltenen Produkte

Nichtaddierter Anteil . . . . .	JZ = 0	$n_D^{70} = 1,4230$
Addierter Anteil . . . . .	JZ = 87,8	$n_D^{70} = 1,4235$

## c) Ergebnisse mit Rositzer Rohparaffin

Vor der Addition . . . . .	JZ = 14,4
Nichtaddierbarer Anteil nach Ad- dition und chromatographischer Reinigung . . . . .	JZ = 0

## 4. Adsorptionschromatographie

Als Adsorptionsmittel zur chromatographischen Abtrennung der Olefine von den Paraffinen wurde Silikagel B vom VEB Farbenfabrik Wolfen in der Korngröße 0,1—0,4 mm verwendet.

Da bekanntlich die Stärke der Adsorption von der Oberflächenbeschaffenheit, damit unter anderen auch von der thermischen Vorbehandlung des Adsorbens abhängt, wurden vorerst vergleichende Unter-

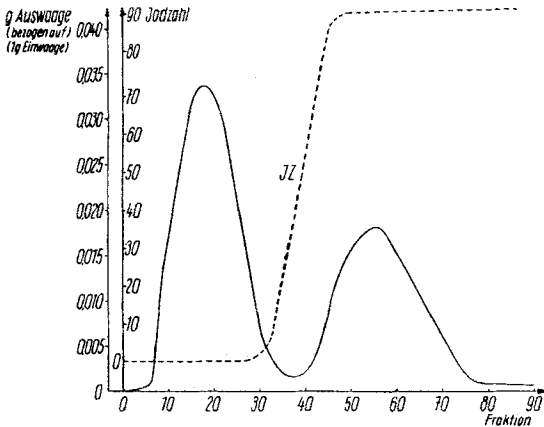


Abb. 1. Chromatogramm eines Gemisches von n-Octadecen-1 (3,2986 g) und n-Eicosan (3,9215 g)

suchungen durchgeführt, die die günstigste Aktivierungstemperatur ermitteln sollten. Dazu wurde Rositzer Rohparaffin in Chromatographiesäulen von 1 m Länge und 30 mm Durchmesser an Kieselgelen adsorptionschromatographisch zerlegt, die je 5 Stunden bei 150°, 300°, 500° und 700° C erhitzt worden war. Eluiert wurde mit Petroläther, das Eluat in 20-ml-Fractionen ab-

genommen und analysiert. Von den Fractionen wurde die JZ bestimmt, wofür genügend Substanz vorhanden war. Dabei zeigte es sich, daß bei 500° C aktiviertes Silikagel die günstigste Trennwirkung hatte. Der olefinfreie Anteil im Eluat betrug hier im Mittel 33%.

Zur Untersuchung der adsorptionschromatographischen Trennmöglichkeiten von Paraffinen und Olefinen wurde das Testgemisch n-Octadecen—n-Eicosan eingesetzt. Als Adsorptionssäule wurde eine Glassäule von 8 m Länge und 30 mm Durchmesser benutzt. Das aktivierte Adsorbens wurde in Petroläther in die Säule eingeschlämmt, die Einwage in Petroläther gelöst auf die Säule aufgegeben und dann mit Petroläther eluiert. Es wurden 100 Fraktionen zu je 20 ml abgenommen, deren Abdampfrückstand ausgewogen und durch Jodzahl und

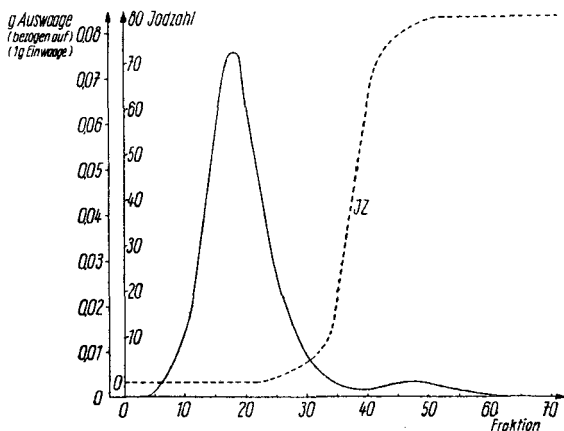


Abb. 2. Chromatogramm eines Gemisches von n-Octadecen-1 (0,3690 g) und n-Eicosan (6,3968 g)

Erstarrungspunkt (soweit möglich) charakterisiert. Das Gewichtsverhältnis Olefin:Paraffin wurde einmal wie 1:1 und einmal 5:95 angesetzt. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abb. 1 und 2 angeführt.

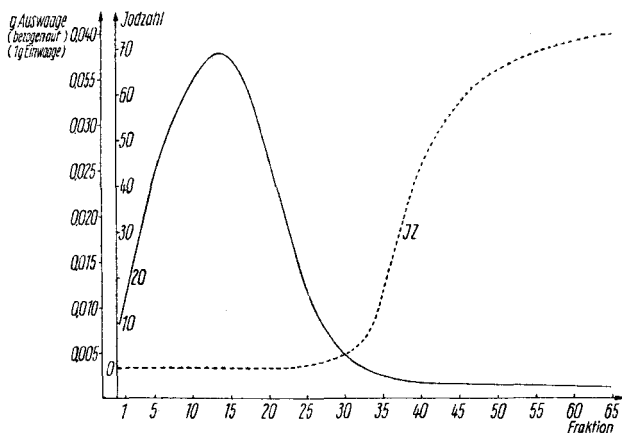


Abb. 3. Chromatogramm von Rositzer Rohparaffin (6,8620 g)

Man sieht deutlich, daß in beiden Fällen etwa 90% der reinen Komponenten wiedergewonnen werden. Der Rest ist ein Paraffin—Olefin-Gemisch.

Die gleiche 8-m-Säule wurde auch zur Abtrennung der Olefine aus dem Rositzer Rohparaffin verwendet. Aus dem Chromatogramm (Abb. 3) ist ersichtlich, daß der erhaltene Trenneffekt hier nicht ganz so günstig liegt, wie bei dem Testgemisch, da das technische Produkt ein Gemisch vieler Komponenten darstellt, jedoch werden immerhin 68% des Eluats olefinfrei erhalten.

Mittels längerer Säulen wäre eine quantitative Trennung möglich.

Beim Vergleich der durchgeführten Untersuchungen nach verschiedenen Methoden kann man feststellen, daß zumindest für analytische Arbeiten die Bildung der Addukte mit  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -salzen am besten ist, da diese quantitativ erfolgt. Die Trennung des Paraffins vom Addukt läßt sich mittels Adsorptionschromatographie durchführen. Die adsorptionschromatographische Abtrennung der Olefine erfordert Säulen mit hoher Trennstufenzahl, ist aber prinzipiell möglich. Die schlechtesten Ergebnisse ergeben sich bei der Harnstoffaddition, da hier nach Erreichung eines Gleichgewichtszustandes Olefine und Paraffine im gleichen Maße addiert werden.

*Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1959.