

## **Untersuchungen über Inhaltsstoffe schwerer Reformatfraktionen unter besonderer Berücksichtigung der Gewinnungsmöglichkeiten aromatischer Kohlenwasserstoffe**

Von D. BOHLMANN<sup>1)</sup>, K. WEHNER und E. LEIBNITZ

Mit 11 Abbildungen

*Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstag gewidmet*

### **Inhaltsübersicht**

Die Fraktion  $> 165^\circ\text{C}$  des L-Formingabstreifers wurde auf ihre Inhaltsstoffe sowie deren mengenmäßige Verteilung untersucht.

Durch kombinierte Anwendungen der Feinfraktionierung, der Gaschromatographie und der IR-Spektroskopie wurden insgesamt 40 aromatische Kohlenwasserstoffe identifiziert und quantitativ bestimmt. Das sind mehr als 80 Gew.-% der gesamten Fraktion.

Die dazu erforderlichen Modellsubstanzen wurden entweder synthetisch hergestellt oder aus anderen geeigneten Produkten isoliert. Es standen insgesamt 72 Kohlenwasserstoffe als Modellsubstanzen zur Verfügung.

Im untersuchten Siedebereich des L-Formingabstreifers wurden neben 7  $\text{C}_9$ -Alkylbenzolen sowie Indan und Inden alle isomeren  $\text{C}_{10}$ -Alkylbenzole mit Ausnahme des tert.-Butylbenzols sowie die 4 isomeren Methylindane, Tetralin und Naphthalin identifiziert und quantitativ bestimmt. Weiterhin konnten 21  $\text{C}_{11}$ - und  $\text{C}_{12}$ -Kohlenwasserstoffe zugeordnet und quantitativ bestimmt werden.

Von den  $\text{C}_9$ -Aromaten kann Pseudocumol durch Fraktionierung in 98proz. Reinheit erhalten werden. Von den  $\text{C}_{10}$ -Aromaten können 1,3- und 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol als Gemisch in 95proz. Reinheit und Durol auf Grund seines hohen Schmelzpunktes leicht durch Kristallisation aus der entsprechenden Fraktion in reiner Form gewonnen werden. Dabei fällt Isodurolo in einer Konzentration von 90% an. Naphthalin und 2-Methylnaphthalin sind durch Kombination von Destillation und Kristallisation in reiner Form gewinnbar.

---

Es gibt heute wohl kaum ein Gebiet der technischen organischen Chemie, dessen Vielseitigkeit und technische Vervollkommnung so groß sind wie das der Gewinnung und Verwendung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

In der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts erfolgte die Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe im wesentlichen auf der Grundlage der Stein-

---

<sup>1)</sup> Dissertation D. BOHLMANN, Univ. Leipzig 1964.

kohlenteerverarbeitung. Im Laufe der Entdeckung der riesigen Erdöllagerstätten sowie der ständig steigenden Förderung von Erdöl wurde die Monopolstellung der Kohle als Ausgangsprodukt zur Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe gebrochen.

Die erdölverarbeitende Industrie hat in den vergangenen 20 Jahren aber auch in solchen Ländern eine stürmische Entwicklung erfahren, die nur über geringe Erdölvorkommen verfügen und deren chemische Industrie ausschließlich auf der Verarbeitung von Kohle beruhte.

Dieser Entwicklung entspricht die große Zahl von Raffinerieverfahren, die zur Veredlung oder Gewinnung bestimmter Fraktionen in diesem Zeitraum in die industrielle Praxis eingeführt wurden. Dazu gehört auch die Vielzahl von Reformierungsverfahren, die etwa seit 1950 den speziellen Wünschen der Raffineure hinsichtlich Produktqualität, Aromatengehalt usw. angepaßt wurden. Die bei diesen Prozessen entstehenden aromatischen Kohlenwasserstoffe werden, was ihre einfachsten Vertreter betrifft, mit Hilfe verschiedener Verfahren wie Destillation, Extraktion und Kristallisation dem Reformat entzogen.

Trotz dieser Entwicklung ist die Gewinnung und Verwendung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Erdölrohstoffen entschieden zurückgeblieben und befindet sich heute gerade in den Anfängen. Durch die Aufindung und Entwicklung geeigneter Verwendungsmöglichkeiten für höhere aromatische Kohlenwasserstoffe in den vergangenen Jahren ist für die Zukunft ein steigender Bedarf an individuellen aromatischen Kohlenwasserstoffen der  $C_9$ - und  $C_{10}$ -Reihe zu erwarten. Als Ausgangsprodukt zu ihrer Gewinnung sind besonders die höheren Fraktionen katalytischer Reformate geeignet. Die Zusammensetzung solcher Produkte wird von vielen Faktoren wie Zusammensetzung und Siedebereich des Einsatzproduktes, Verfahrensparameter, Katalysatoreigenschaften u. a. beeinflusst.

Sollen derartige Produkte als Rohstoff zur Gewinnung bestimmter aromatischer Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, so ist deshalb eine genaue Kenntnis der Inhaltsstoffe sowie deren mengenmäßiger Verteilung erforderlich.

Ausgehend von den ständig steigenden Verwendungsmöglichkeiten höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie dem Anfall größerer Mengen hocharomatischen Reforming-Redestillationsrückstandes wurden die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl von 9 und 10 sowie die Hauptkomponenten der höheren Siedebereiche des L-Formates identifiziert und quantitativ bestimmt. Ausgehend von der Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung werden die Gewinnungsmöglichkeiten bestimmter höherer Aromaten aufgezeigt.

### Experimentelles

Zur Lösung dieser Aufgabe wurden die Methoden der Feinfraktionierung, der Flüssigkeitsverteilungschromatographie und der IR-Spektroskopie kombiniert angewandt.

Um eventuell enthaltene geringe Mengen von tertiär-Butylbenzol ( $K_p_{760}$  169,1 °C) zu erfassen, wurde der Siedebeginn des zu untersuchenden Produktes auf 165 °C festgelegt. Diese Gesamtfraktion wurde nach dem Auftreten von Hauptkomponenten in 5 Teilfraktionen zerlegt:

Fr. 1	165—182 °C
Fr. 2	182—190 °C
Fr. 3	190—200 °C
Fr. 4	200—212 °C
Fr. 5	212 °C—SE.

Die Feinfraktionierung der Teilfraktionen wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Kolonne	2000 × 25 mm
Füllung	Maschendrahtwickel 2 × 2 mm
Rücklaufverhältnis	60/1
Druck	10 bzw. 30 Torr
Abnahme	magnetisch
Fraktionen	10 ml
Theoretische Bodenzahl	160.

Die zur quantitativen Bestimmung der Inhaltsstoffe der Fraktionen 1—4 verwendete gaschromatographische Apparatur wird durch folgende Angaben charakterisiert:

Modell	GCHF 18 (W. GIEDE)
Detektor	Wärmeleitfähigkeitszelle (W. GIEDE)
Kolonne	6000 × 6 mm
Füllung	Trägermaterial: Kieselgur mit HCl behandelt. Korngröße: 0,3—0,5 mm Verteilerflüssigkeit: 25% Benzidin
Trärgas	Wasserstoff 8 l/h
Arbeitstemp.	130 °C.

Zur quantitativen Bestimmung des Naphthalins und der höher siedenden Bestandteile wurden folgende Änderungen vorgenommen:

Kolonne	5000 × 6 mm
Füllung	Trägermaterial: Kieselgur mit KOH behandelt. Verteilerflüssigkeit: 15% Sapal P
Arbeitstemp.	220 °C.

Zur Aufnahme der IR-Spektren der Modellsubstanzen wurde das Gerät „UR 10“ des VEB Carl Zeiss, Jena, benutzt. Die quantitativen Bestimmungen wurden mit dem Gerät „Unicam SP 100“ durchgeführt. Zur Berechnung wurden die CH-Wagging-Schwingungen im Bereich von 650—950  $\text{cm}^{-1}$  benutzt.

Die benötigten Modellsubstanzen wurden zum größten Teil synthetisch hergestellt oder aus geeigneten Produkten isoliert. Für die synthetische Herstellung wurde die Reaktion nach WURTZ-FITTING gewählt, da mit Hilfe dieser Methode alle hier in Betracht kommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe unter einheitlichen Bedingungen aus den entsprechenden Halogenverbindungen zugänglich sind.

### Prozeßbedingungen und Eigenschaften des Ausgangsproduktes

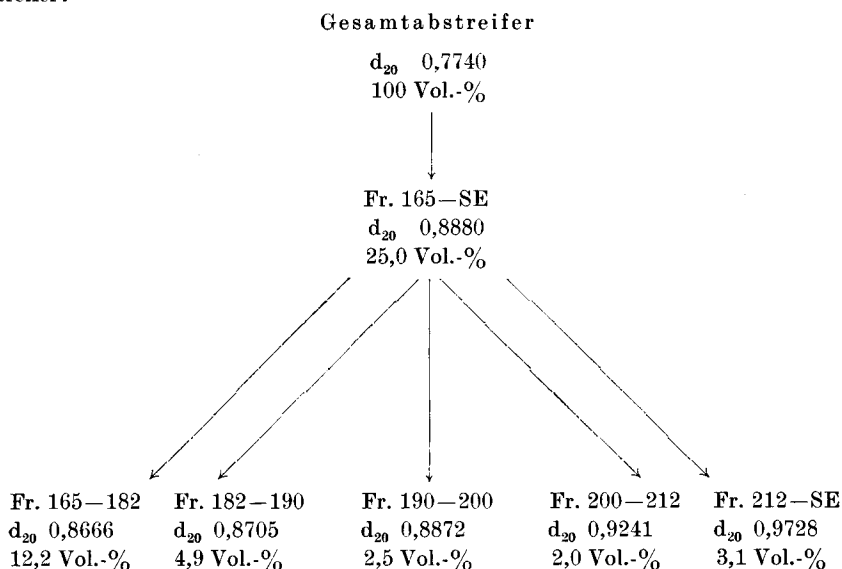
Die während der Probenahme in der L-Forminganlage herrschenden Prozeßbedingungen sind durch folgende Angaben charakterisiert:

Druck	50 atü (Druckseite)	Belastung	1,25 v/v/h
Temperaturen	Reaktor 1 515 °C (Eingang)	Gas-Prod.-Ver-	hältnis
	Reaktor 2 518 °C (Eingang)		
	Reaktor 3 518 °C (Eingang)	Katalysator	Pt auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Die Eigenschaften des Einsatz- und Abstreiferproduktes sind durch folgende Angaben charakterisiert:

	Einsatzprodukt	Abstreifer
	90% Romaschkino	
	Erdöl-straight-run-Benzin	
	10% Schwerbenzin	
	versch. Herkunft	
d <sub>20</sub> (g/l)	0,753	0,774
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4230	1,4430
AP (°C)	52,3	7,5
Aromaten (Vol.-%)	18	57
Naphthene (Vol.-%)	29	1
Paraffine (Vol.-%)	53	42
MOZ		81,5
SB (°C)	70	33
bis 100 °C (Vol.-%)	7	24
50 Vol.-% bei (°C)	136	130
SE (°C)	192	193

Dichten und mengenmäßiger Anfall der einzelnen Fraktionen bezogen auf den Gesamt-abstreifer:



## Diskussion der analytischen Ergebnisse

## Die Fraktion 165–182 °C

Die Fraktion ist neben dem Gehalt an  $C_9$ -Aromaten, unter denen besonders der hohe Gehalt an Pseudocumol auffällt, durch das Auftreten der ersten  $C_{10}$ -Aromatengekennzeichnet. Abb. 1 zeigt den Abschnitt 1 dieser Fraktion, in dem der Siedepunkt des tertiär-Butylbenzols liegt. Neben geringen Mengen n-Propylbenzol in den ersten Fraktionen wurden m-, p- und o-Äthyltoluol sowie Mesitylen und Pseudocumol gefunden. Tertiär-Butylbenzol konnte weder auf gaschromatographischem noch auf IR-spektroskopischem Wege nachgewiesen werden. Das Fehlen dieses Kohlenwasserstoffes in Produkten des katalytischen Reformierens geht auch aus Untersuchungen anderer Autoren hervor<sup>2)3)</sup>. Die Möglichkeit der Verschleppung des eventuell in geringen Mengen enthaltenen Kohlenwasserstoffes über einen größeren Siedebereich, was den Nachweis erschweren bzw. mit diesen Methoden unmöglich machen würde, wurde von anderer Seite ausgeschlossen<sup>3)</sup>.

Unter den angewandten Bedingungen fielen 40 Vol. % dieser

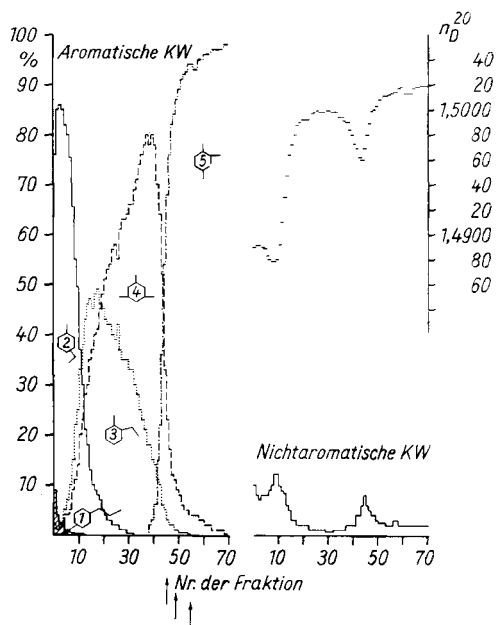


Abb. 1. Fraktion 165–182 °C, Abschnitt 1

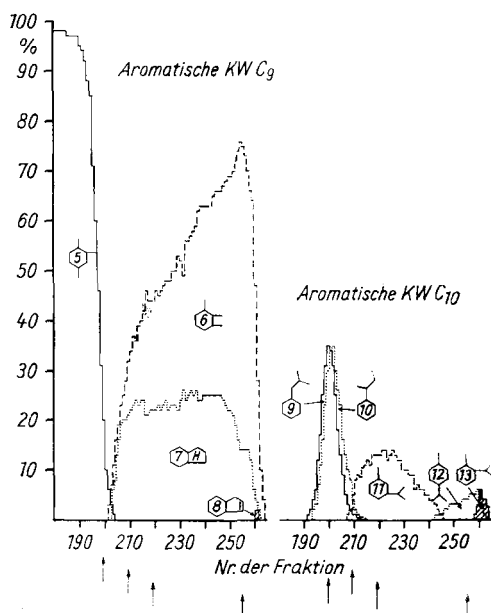


Abb. 2. Fraktion 165–182 °C, Abschnitt 3

<sup>2)</sup> K. H. WINGERTER, Chem. Techn. 14, 333 (1962).

<sup>3)</sup> K. SMEYKAL, H. G. HAUTHAL u. W. ENGLER, Chem. Techn. 14, 732 (1962).

Fraktion (Abschnitt 2) als 98proz. Pseudocumol an. Die restlichen 2% bestehen aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen, die mit Pseudocumol azeotrop destillieren. Pseudocumol ist die mengenmäßig am stärksten vertretene Einzelkomponente des Rückstandes über 165°C.

Abb. 2 zeigt die Zusammensetzung des Abschnittes 3 getrennt nach C<sub>9</sub>- und C<sub>10</sub>-Aromaten. An das Siedende des Pseudocumols schließen sich Hemellitil sowie Indan an. In den Fraktionen 261–265 wurden Spuren von Inden gefunden.

Im Siedebereich zwischen Pseudocumol und Hemellitil bzw. Indan liegen die Siedepunkte von iso- und sek.-Butylbenzol. Diese Kohlenwasserstoffe wurden in etwa gleichen Mengen gefunden. An iso- und sek.-Butylbenzol schließen sich im Siedebereich des Hemellitils und Indans m-, p- und o-Cymol in der genannten Reihenfolge an. Die auf gaschromatographischem Wege identifizierten aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden gleichzeitig auf

IR-spektroskopischem Wege identifiziert. (Diese Fraktionen wurden mit einem Pfeil gekennzeichnet).

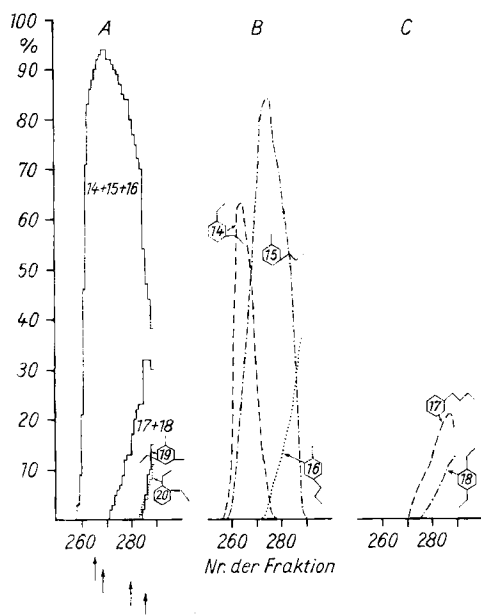


Abb. 3. Fraktion 165–182°C, Abschnitt 4

Abb. 3 zeigt das gaschromatographische Gesamtergebnis des Abschnittes 4. Den Hauptbestandteil bildet ein Gemisch bestehend aus m-Diäthylbenzol, m-Methyln-propylbenzol und p-Methyln-propylbenzol. Die Auftrennung dieses Gemisches in die Einzelbestandteile erfolgte mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Mit Hilfe der erhaltenen Werte wurden die in Abb. 3 B gezeigten Anteile der 3 Komponenten ermittelt.

Bei der Fraktion 272 erscheint ein weiteres gaschromatographisches Gemisch, das aus n-Butylbenzol und p-Diäthylbenzol besteht. Die Auftrennung mit Hilfe der IR-Spektroskopie ist aus Abb. 3 C zu ersehen. Die letzten Fraktionen enthalten geringe Mengen 1,3-Dimethyl-5-äthylbenzol und o-Diäthylbenzol. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die quantitative Zusammensetzung der Fraktion 165–182°C.

Tabelle 1  
Quantitative Zusammensetzung der Fr. 165–182 °C

Kohlenwasserstoff	Vol.-% bez. auf die Fr. 165–182 °C	Identifizierungs- methoden
n-Propylbenzol	0,1%	Kp. Rel. Ret.
m/p-Äthyltoluol	3,1%	Kp. Rel. Ret.
o-Äthyltoluol	4,1%	Kp. Rel. Ret.
Mesitylen	7,1%	Kp. Rel. Ret., IR
Pseudocumol	49,3%	Kp. Rel. Ret., IR
Hemellitol	10,4%	Kp. Rel. Ret., IR
Indan	4,1%	Kp. Rel. Ret., IR
Inden	0,01%	Rel. Ret.
iso-Butylbenzol	0,9%	Kp. Rel. Ret., IR
sek.-Butylbenzol	1,0%	Kp. Rel. Ret., IR
m-Cymol	1,1%	Kp. Rel. Ret., IR
p-Cymol	0,2%	Kp. Rel. Ret., IR
o-Cymol	0,1%	Kp. Rel. Ret.
m-Diäthylbenzol	1,9%	Kp. Rel. Ret., IR
m-n-Propyltoluol	4,6%	Kp. Rel. Ret., IR
p-n-Propyltoluol	1,0%	Kp. Rel. Ret., IR
n-Butylbenzol	1,1%	Kp. Rel. Ret., IR
p-Diäthylbenzol	0,6%	Kp. Rel. Ret., IR
1,3-Dimethyl-5-Äthyl- benzol	0,6%	Kp. Rel. Ret., IR
o-Diäthylbenzol	0,3%	Kp. Rel. Ret., IR
Nichtaromatische KW	6,6%	Rel. Ret.

#### Die Fraktion 182–190 °C

Diese Fraktion schließt hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den kompliziertesten Siedebereich der  $C_{10}$ -Aromaten ein. Sie enthält u. a. 4 gaschromatographische Gemische mit insgesamt 9 Komponenten.

In Abschnitt 1 der Fraktion sind neben geringen Mengen Hemellitol und Indan 3 gaschromatographische Gemische sowie 1,3-Dimethyl-5-äthylbenzol enthalten. In Übereinstimmung mit dem Siedende der vorherigen Fraktion erscheint zunächst wieder das trimere gaschromatographische Gemisch bestehend aus m-Diäthylbenzol sowie m- und p-Methyl-n-propylbenzol, das von einem weiteren dimeren Gemisch bestehend aus n-Butylbenzol und p-Diäthylbenzol überlagert wird.

Das dritte gaschromatographische Gemisch dieses Abschnittes besteht aus o-Diäthylbenzol und o-Methyl-n-propylbenzol. Die Trennung der 3 Gemische in die jeweiligen Einzelkomponenten erfolgte mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 4, 5 und 6 wiedergegeben.

Das 1,3-Dimethyl-5-äthylbenzol leitet den Siedebereich der 6 isomeren Dimethyläthylbenzole ein. Im Siedebereich des 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzols

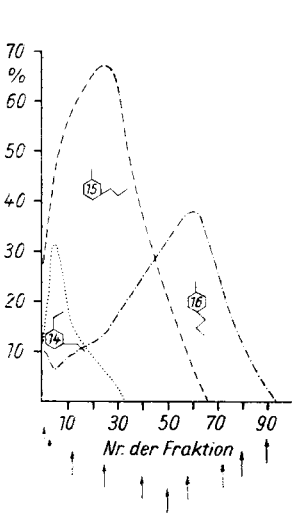


Abb. 4. Fraktion 182–190 °C, Abschnitt 1. Trennung der Komponenten 14, 15 und 16

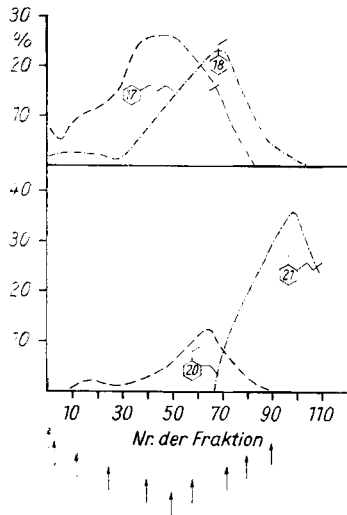


Abb. 5

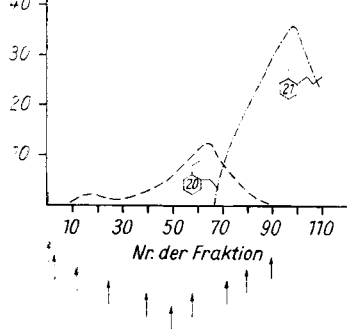


Abb. 6

Abb. 5. Fraktion 182–190 °C, Abschnitt 1. Trennung der Komponenten 17 und 18

Abb. 6. Fraktion 182–190 °C, Abschnitt 1. Trennung der Komponenten 20 und 21

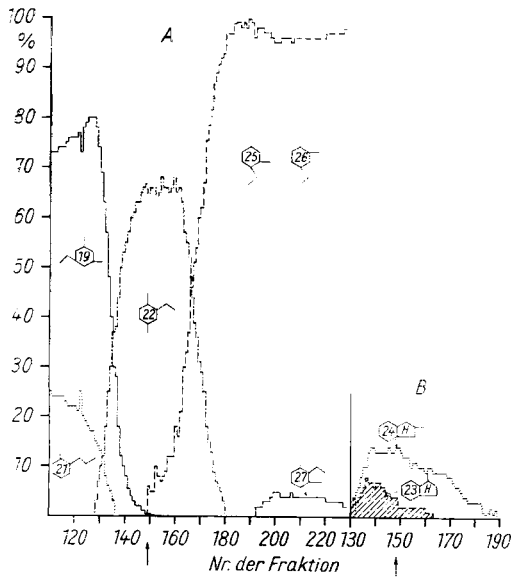


Abb. 7. Fraktion 182–190 °C, Abschnitt 2



sind 2 Komponenten enthalten, die als 1- und 2-Methylindan identifiziert wurden.

Abb. 7 zeigt den Gehalt der einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffe dieses Abschnittes getrennt nach Alkylbenzolen und Methylindanen.

Tabelle 2  
Quantitative Zusammensetzung der Fr. 182—190°C

Kohlenwasserstoff	Vol.-% bez. auf die Fr. 182—190°C	Identifizierungs- methoden
Hemellitol	0,1%	Kp. Rel. Ret., IR
Indan	0,1%	Kp. Rel. Ret., IR
m-Diäthylbenzol	1,8%	Kp. Rel. Ret., IR
m-n-Propyltoluol	10,6%	Kp. Rel. Ret., IR
p-n-Propyltoluol	7,3%	Kp. Rel. Ret., IR
n-Butylbenzol	5,3%	Kp. Rel. Ret., IR
p-Diäthylbenzol	4,0%	Kp. Rel. Ret., IR
1,3-Dimethyl- 5-Äthylbenzol	18,1%	Kp. Rel. Ret., IR
o-Diäthylbenzol	1,3%	Kp. Rel. Ret., IR
o-n-Propyltoluol	6,2%	Kp. Rel. Ret., IR
1,4-Dimethyl-2-Äthyl- benzol	9,5%	Kp. Rel. Ret., IR
1-Methylindan	0,5%	Kp. Rel. Ret., IR
2-Methylindan	2,0%	Kp. Rel. Ret., IR
1,3-Dimethyl-4-Äthyl- benzol	24,9%	Kp. Rel. Ret., IR
1,2-Dimethyl-4-Äthyl- benzol		
1,3-Dimethyl-2-Äthyl- benzol	0,6%	Kp. Rel. Ret., IR
1,2-Dimethyl-3-Äthyl- benzol	0,1%	Kp. Rel. Ret.
Durol	0,2%	Kp. Rel. Ret.
Isodurol	0,4%	Kp. Rel. Ret.
Nichtaromatische KW	5,1%	Rel. Ret.

Tab. 2 gibt eine Übersicht über die quantitative Zusammensetzung der Fraktion 182—190°C.

Für die 3 Diäthylbenzole und die 3 Methyl-n-propylbenzole ergibt sich unter Einbeziehung der in der Fraktion 165—182°C enthaltenen Mengen dieser Kohlenwasserstoffe folgendes Verhältnis:

$$\begin{aligned} m/p/o\text{-Diäthylbenzol} & 49/35/16\% \\ m/p/o\text{-Methyl-n-propylbenzol} & 58/26/16\%. \end{aligned}$$

Der Gehalt der m-Verbindung ist in beiden Fällen am höchsten. Setzt man die jeweiligen m-, p- und o-Verbindungen zueinander ins Verhältnis, so erhält man:

m-Diäthylbenzol/m-Methyl-n-propylbenzol 23/77%  
 p-Diäthylbenzol/p-Methyl-n-propylbenzol 32/68%  
 o-Diäthylbenzol/o-Methyl-n-propylbenzol 25/75%.

Die Methyl-n-propylbenzole sind gegenüber den Diäthylbenzolen in höherer Konzentration enthalten.

### Die Fraktion 190—200°C

Die Fraktion besteht zur Hälfte aus Durol und Isodurool. Des weiteren ist sie charakterisiert durch das Auftreten der ersten C<sub>11</sub>-Aromaten.

Abb. 8 A zeigt den Abschnitt 1 dieser Fraktion. Neben Spuren von 1,3-Dimethyl-5-äthylbenzol und o-Methyl-n-propylbenzol sowie kleineren Mengen von 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol, 1- und 2-Methylindan sowie 1,3-Di-

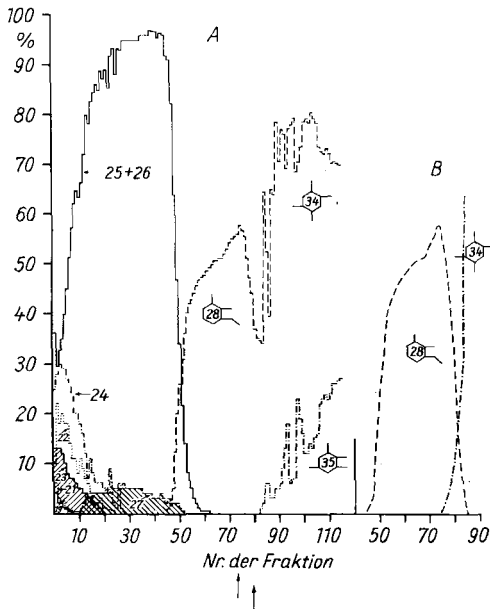


Abb. 8. Fraktion 190—200°C, Abschnitt 1. Aromatische KW C<sub>10</sub>

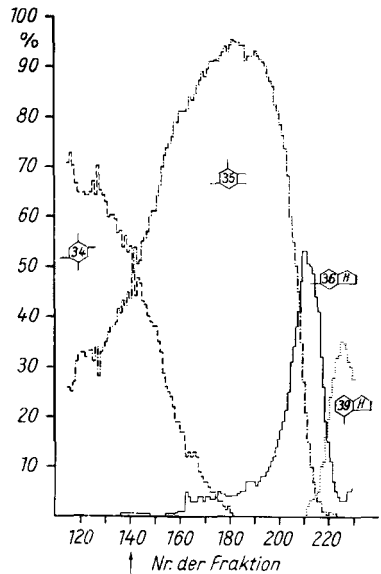


Abb. 9. Fraktion 190—200°C, Abschnitt 2. Aromatische KW C<sub>10</sub>

methyl-2-äthylbenzol stellt das gaschromatographische Gemisch bestehend aus 1,3- und 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol zunächst wieder den Hauptbestandteil dar.

Es folgt ein weiteres gaschromatographisches Gemisch, das aus 1,2-Dimethyl-3-äthylbenzol und Durol besteht. In diesem Siedebereich sind auch die ersten  $C_{11}$ -Alkylbenzole zu finden. Abb. 8 B zeigt die mit Hilfe von IR-Analysen ermittelte Trennung von 1,2-Dimethyl-3-äthylbenzol und Durol.

Der hohe Gehalt an Pseudocumol in der Fraktion 165–182 °C zeigt die ausgeprägte Bevorzugung der 1,2,4-Stellung der Methylgruppen bei den Trimethylbenzolen. Auf Grund der analytischen Ergebnisse der Fraktion 165–182 °C sowie dieser Fraktion läßt sich diese Feststellung nunmehr auf die Dimethyl-äthylbenzole erweitern.

Tabelle 3  
Quantitative Zusammensetzung der Fraktion 190–200 °C

Kohlenwasserstoff	Vol.-% bez. auf die Fr. 190–200 °C	Identifizierungs- methoden
1,3-Dimethyl-5-Äthylbenzol	0,1%	Kp. Rel. Ret.
o-n-Propyltoluol	0,1%	Kp. Rel. Ret.
1,4-Dimethyl-2-Äthylbenzol	0,8%	Kp. Rel. Ret.
1-Methylindan	0,5%	Kp. Rel. Ret.
2-Methylindan	1,5%	Kp. Rel. Ret.
1,3-Dimethyl-4-Äthylbenzol	16,2%	Kp. Rel. Ret.
1,2-Dimethyl-4-Äthylbenzol		
1,3-Dimethyl-2-Äthylbenzol		
1,2-Dimethyl-3-Äthylbenzol	6,0%	Kp. Rel. Ret., IR
Durol	18,8%	Kp. Rel. Ret., IR
$C_{11}$	0,1%	
m-Isobutyltoluol	3,0%	Kp. Rel. Ret.
1,3-Dimethyl-5-Isopropylbenzol		
$C_{11}$	2,2%	
1,4-Dimethyl-2-Isopropylbenzol	1,6%	Kp. Rel. Ret.
p-tert.-Butyltoluol		
m-sek.-Butyltoluol		
p-Isobutyltoluol		
Isodurool	27,1%	Kp. Rel. Ret., IR
5-Methylindan	4,0%	Kp. Rel. Ret.
$C_{11}$	2,8%	
1,3-Dimethyl-5-n-Propylbenzol	0,5%	
4-Methylindan	1,5%	Kp. Rel. Ret.
$C_{11}$	1,8%	
Nichtaromatische Kohlenwasser- stoffe	2,0%	Rel. Ret.

Abb. 9 zeigt die im Abschnitt 2 enthaltenen  $C_{10}$ -Aromaten. Die Konzentrationsberge von Durol und Isodurool schneiden sich bei je rund 50%. Die Konzentration des Durols erreicht nur maximal 80%. Dieser Kohlenwasser-

stoff kann aber auf Grund seines hohen Schmelzpunktes leicht aus dem Gemisch abgetrennt werden. Isodurolo dagegen erreicht eine Konzentration bis zu 95%. Im letzten Teil dieses Abschnittes sind 2 Komponenten enthalten, die als 5- und 4-Methylindan identifiziert wurden.

Die  $C_{11}$ -Aromaten bestehen einschließlich Alkylindane und Alkyl-naphthaline aus über 60 Einzelindividuen, deren größter Teil zwischen 185 und 200°C siedet. Ihre Trennung und Identifizierung ist auf Grund der hohen Isomerenzahl sowie des geringen Anteils der meisten dieser Kohlenwasserstoffe auch mit den hier angewandten Mitteln und Methoden nicht möglich.

In Übereinstimmung mit den Siedepunkten und den Retentionszeiten wurden in der Fraktion 180–200°C folgende  $C_{11}$ -Aromaten identifiziert:

- m-Isobutyltoluol
- p-Isobutyltoluol
- m-sek.-Butyltoluol
- 1,3-Dimethyl-5-isopropylbenzol
- 1,4-Dimethyl-2-isopropylbenzol
- 1,3-Dimethyl-5-n-propylbenzol
- 1-Methyl-3,5-diäthylbenzol.

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die quantitative Zusammensetzung der Fraktion 190–200°C.

#### Die Fraktion 200–208°C

Abb. 10 zeigt die  $C_{10}$ -Aromaten dieser Fraktion. Die Siedefolge der letzten  $C_{10}$ -Alkylbenzole und Alkylindane gestaltet sich recht übersichtlich. Zunächst treten wieder Durolo und Isodurolo auf, an die sich 5- und 4-Methylindan anschließen.

Im Siedebereich des Prehnitols wurde Tetralin gefunden. Bei einer Siedetemperatur von 207,5°C finden sich im Destillat die ersten Spuren Naphthalin. Naphthalin bildet in Abhängigkeit von der Zusammensetzung verschiedener technischer Produkte mit anderen Kohlenwasserstoffen Azeotrope. In der Fraktion 200 bis 230°C eines Kokereineutralöles bildet es praktisch kein Azeotrop, während in der gleichen Fraktion eines Schwelereineutralöles ein Azeotrop vorliegt. Das Auftreten des Azeotrops bei Pro-

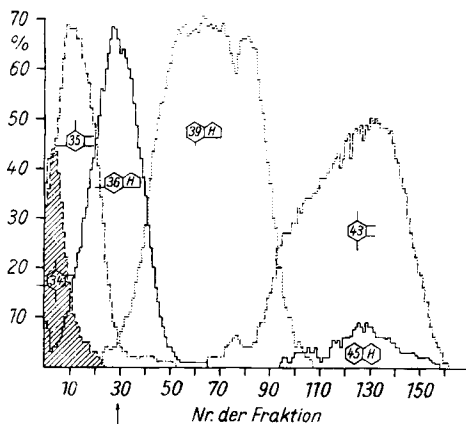


Abb. 10. Fraktion 200–208°C, Aromatische KW  $C_{10}$

dukten der Tieftemperaturverkokung läßt vermuten, daß Naphthalin mit Alkylbenzolen azeotrop destilliert, deren Menge in Hochtemperaturprodukten durch stärkere Dealkylierung vermindert wird. Demzufolge ist

Tabelle 4  
Quantitative Zusammensetzung der Fr. 200—208 °C

Kohlenwasserstoff	Vol. % bez. auf die Fr. 200—208 °C	Identifizierungsmethoden
Durol	2,2%	Kp. Rel. Ret.
Isodurol	6,9%	Kp. Rel. Ret.
5-Methylindan	8,9%	Kp. Rel. Ret., IR
4-Methylindan	18,4%	Kp. Rel. Ret., IR
Prehnitol	13,1%	Kp. Rel. Ret., IR
Tetralin	1,3%	Rel. Ret., IR
C <sub>11</sub> -KW	48,2%	Kp. Rel. Ret.
Nichtaromatische KW	0,9%	Rel. Ret.

in dem Reformingrückstand ein derartiges Azeotrop zu erwarten, was in Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen steht. Es wurde gefunden, daß die Hauptkomponenten dieses Azeotrops neben Naphthalin selbst 1,3- und 1,2-Dimethyl-4-n-propylbenzol sind. Als weiterer Vertreter der C<sub>11</sub>-Alkylbenzole wurde in dieser Fraktion n-Amylbenzol nachgewiesen.

Tab. 4 gibt einen Überblick über die quantitative Zusammensetzung der Fraktion 200—208 °C.

Die Fraktion über 208 °C

Die in dieser Fraktion identifizierten aromatischen Kohlenwasserstoffe sind in Abb. 11 wiedergegeben. Naphthalin ist die Hauptkomponente dieser Fraktion. In größeren Mengen sind weiterhin 2- und 1-Methylnaphthalin enthalten. Das mengenmäßige Verhältnis dieser 3 Komponenten beträgt rund 52/33/15%. Vom Siedebereich des 1-Methylnaphthalins

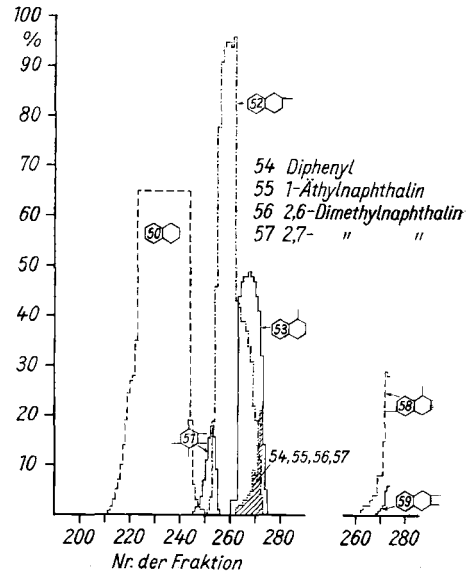


Abb. 11. Gehalt an Naphthalin, 2- und 1-Methyl-Naphthalin sowie verschiedener anderer Kohlenwasserstoffe in der Fraktion über 208 °C (40 atü-Fahrweise)

an erscheinen mehrere Komponenten, von denen 4 auf Grund der Bergverbreiterung nicht mehr exakt einzeln auswertbar sind. Dieses Gemisch, das nur in sehr geringen Mengen im Rückstand enthalten ist, besteht aus Diphenyl, 1-Äthyl-naphthalin sowie 2, 6- und 2, 7-Dimethyl-naphthalin. In etwas größerer Menge ist 1, 6-Dimethyl-naphthalin enthalten. In den letzten Fraktionen wurde 2, 3-Dimethyl-naphthalin identifiziert.

Tabelle 5

Gehalt an Naphthalin und anderen KW in der Fraktion über 208 °C

Kohlenwasserstoff	Gew.-% bez. auf die Fr. 208–275 °C
Naphthalin	25,2%
Pentamethylbenzol	1,4%
2-Methyl-Naphthalin	16,8%
1-Methyl-Naphthalin	7,3%
Diphenyl	1,4%
1-Äthyl-naphthalin	
2, 6-Dimethyl-Naphthalin	
2, 7-Dimethyl-Naphthalin	
1, 6-Dimethyl-Naphthalin	1,5%
2, 3-Dimethyl-Naphthalin	0,3%

Tabelle 6

Der Anteil der einzelnen C<sub>10</sub>-Aromaten bezogen auf C<sub>10</sub>

Kohlenwasserstoff	Gew.-% bez. auf C <sub>10</sub>
Isobutylbenzol	1,1%
sek.-Butylbenzol	1,2%
n-Butylbenzol	3,7%
m-Cymol	1,3%
p-Cymol	0,3%
o-Cymol	0,1%
m-Diäthylbenzol	3,1%
p-Diäthylbenzol	2,7%
o-Diäthylbenzol	1,0%
m-n-Propyltoluol	10,4%
p-n-Propyltoluol	4,6%
o-n-Propyltoluol	3,0%
1, 3-Dimethyl-5-Äthylbenzol	9,4%
1, 4-Dimethyl-2-Äthylbenzol	4,8%
1, 3- und 1, 2-Dimethyl-4-Äthylbenzol	16,1%
1, 3-Dimethyl-2-Äthylbenzol	0,4%
1, 2-Dimethyl-3-Äthylbenzol	1,5%
1-Methylindan	0,4%
2-Methylindan	1,4%
5-Methylindan	2,9%
4-Methylindan	4,2%
Durol	5,5%
Isodurool	8,4%
Prehnilol	2,5%
Tetralin	0,3%
Naphthalin	9,7%
	<u>100,0%</u>

Im Siedebereich zwischen Naphthalin und 2-Methylnaphthalin wurde Pentamethylbenzol gefunden.

Tab. 5 gibt einen Überblick über den Gehalt der genannten Kohlenwasserstoffe dieser Fraktion.

Tab. 6 gibt einen Überblick über die Anteile der einzelnen  $C_{10}$ -Aromaten bezogen auf  $C_{10}$ .

**Die Gewinnungsmöglichkeiten aromatischer Kohlenwasserstoffe aus der Fraktion  $> 165^\circ C$  des L-Formingabstreifers**

Unter den angewandten Bedingungen der Fraktionierung kann Pseudocumol in einer Konzentration von 98% aus dem Originalprodukt und in reiner Form aus dem von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen befreiten Produkt gewonnen werden. 1,3- und 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol können als Gemisch in einer Konzentration von etwa 95% isoliert werden. Aus dem in hoher Konzentration anfallenden Gemisch von Durol und Isodurol kann Durol auf Grund seines hohen Schmelzpunktes leicht durch Kristallisation abgetrennt und in reiner Form erhalten werden. Dabei fällt Isodurol in einer Konzentration von etwa 90% an. Naphthalin und 2-Methylnaphthalin sind durch Kombination von Destillation und Kristallisation in reiner Form gewinnbar.

Leuna (Krs. Merseburg), VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1964.