

BAG No. 3896

HANSON

2. SOLVENT EXTRACTION
OF
MINERAL OILS

Reichsinstitut für Erdölforschung der

Technischen Hochschule Hannover

BAG Target
3896 HANNOVER

Bericht

über

die Frage der Entparaffinierung von Mineralölen
mit Lösungsmitteln in flüssiger Phase zwecks
Herstellung kältebeständiger Öle

Dr. J. Moos

Hannover-Linden

Fröbelstrasse 20/II

(Germany)

Abgeschlossen 3. 3. 45

<u>Allgemeiner Teil:</u>	<u>Seite</u>
Grundsätzliches zur Entparaffinierung	1
• Die technischen Entparaffinierungsverfahren	3
Entparaffinierung in flüssiger Phase	4
Forderungen an das Lösungsmittel	5
Ziel der Arbeit	6
Bemerkungen zum Problem der Löslichkeit	6
<u>Spezieller Teil:</u>	
Experimentelles	9
Untersuchungsergebnisse über Lösungsvermögen und Selektivität verschiedener Lösungsmittel gegenüber Paraffin und Öl:	
<u>A. Organische Lösungsmittel</u>	
I. Mineralöle	11
II. Kohlenwasserstoffe	11
III. Halogenkohlenwasserstoffe	
a) Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe	14
b) Isocyclische Halogenkohlenwasserstoffe	19
c) Heterocyclische Halogenverbindungen	20
IV. Rhodanverbindungen	
a) Aliphatische Rhodanverbindungen	22
b) Isocyclische Rhodanverbindungen	23
V. Senföle und Nitrile	23
VI. Sulfohalogenide	24
VII. Schwefelkohlenstoff und Abkömmlinge	25
VIII. Nitroverbindungen	26
IX. Amine	26
X. Oxyde	27
XI. Aldehyde	28
XII. Ketone	
a) Aliphatische Ketone	28
b) Aromatische Ketone	30
XIII. Alkohole und Phenole	31
XIV. Acetale	32
XV. Säuren und Säurehalogenide	33
XVI. Ester	33
XVII. Äther	34
XVIII. Thioäther	35

IX. Heterocyclische Verbindungen

- 3896 HANNOV...
- a) Fyridin, Chinolin, Indol und deren Derivate
 b) Stickstoffverbindungen mit mehr als 1 Atom Stickstoff
 c) Verbindungen mit Stickstoff und Schwefel
 d) Verbindungen mit Sauerstoff

B. anorganische Lösungsmittel

- Zusammenstellung zur Frage der Wirksamkeit der Gruppen
 Klassifizierung der Paraffinlösungsmittel
 Übersicht an neuen Lösungsmitteln für die Entparaffinierung
 unter Bildung festen Paraffins
 Übersicht der Lösungsmittel zur Entparaffinierung in flüs-
 siger Phase
- Die Herstellung kältebeständiger Öle
 Die Paraffinbestimmungsmethoden
 Ergebnisse in organisch präparativer Hinsicht
 Die Entfernung von Paraffin aus Condensat mittels Lösungsmittel
 Patentliteratur über die Entparaffinierung mit selektiven
 Lösungsmitteln
- Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick über die
 weitere Bearbeitung des Forschungsauftrages

Allgemeiner Teil

Erdöl ist ein kompliziertes Gemisch von Kohlenwasserstoffen verschiedenster chemischer Zusammensetzung, unterschiedlichen Bauprinzip und Molekulargewichts (von kleineren Anteilen andersartiger Beimengungen wie O-, N- und S-Verbindungen kann in diesem Zusammenhang abgesehen werden). Die flüssigen Bestandteile halten die bei normaler Temperatur festen in Lösung.

Eine Vielzahl Kohlenwasserstoffe, die sich aus dem Öl bei Kühlung in fester Form abscheiden, nennt man Paraffin. Je nach dem Fundort beträgt sein Anteil 0-45 Gew.-% (Bakuöl kaum 0,5%, Burma- und Bangoöl bis 45%).

Eine der grundlegenden Operationen der Mineralöltechnik ist die Zerlegung paraffinhaltiger Mineralöle unter Abtrennung der paraffinischen Bestandteile. Zu diesem Zweck wird im allgemeinen das Rohöl zuerst einer Destillation unterworfen (bei der das Paraffin in die höher siedenden Öldestillate und in das Rückstandsöl geht) und das so erhaltene Material weiter behandelt. Es werden dabei drei verschiedene Ziele verfolgt:

- A.) Die Gewinnung der festen paraffinischen Kohlenwasserstoffe, des Paraffins im engeren Sinn, unter möglichster Abtrennung des flüssigen Kohlenwasserstofföles.
- B.) Die Ausscheidung der paraffinischen Bestandteile höheren Erstarrungspunktes aus flüssigen Kohlenwasserstoffölen zur Gewinnung kaltebeständiger Öle.
- C.) Die Jaollierung der paraffinischen Bestandteile im weitesten Sinn (sowohl flüssige als auch bei normaler Temperatur feste paraffinische Kohlenwasserstoffe) durch Entfernung der nicht paraffinischen Inhaltsstoffe.

Das erstgenannte Ziel ist das am längsten bekannte, wird als "Entparaffinierung" schlechthin bezeichnet und seit vielen Jahrzehnten in Laboratorien und im Grosbetrieb verfolgt. Das Interesse dafür lag darin begründet, dass das Paraffin in der Technik vielseitige Anwendung fand

(neuerdings sogar zur Herstellung von hochwertigen Schmierölen durch Krackung und Polymerisation, zur Erzeugung von Fettsäuren, als Zubehör bei der Fertigung von Sprengstoffen dient)^{+) .}

Als die moderne Entwicklung in der Motorenindustrie zwangsläufig an die Herstellung und Voredelung der Schmieröle erhöhte Anforderungen besonders bezüglich des Stockpunktes und der Viskosität stellte, erweiterte sich das Blickfeld, das früher nur auf die Paraffingewinnung gerichtet war. Es wurde notwendig, Schmieröle herzustellen, die bei extrem tiefer Temperatur noch genügend dünnflüssig sind und keine festen Bestandteile ausscheiden, welche die Zirkulation des Oles in Leitungen stören. Man hat zwar vorgeschlagen, hochpolymere Stoffe, welche die Eigenschaft haben, die Paraffinausscheidung hintanzuhalten, dem Öl zuzusetzen (Paraflo); da diese aber nur bei sehr niedrigen Paraffingehalten wirksam sind, ist die Entparaffinierung nicht zu umgehen.

Grundsätzliches zur Entparaffinierung.

Die Grundlage des Entparaffinierungsprozesses hat sich im Laufe der Zeit nicht wesentlich geändert. Durch Erniedrigung der Temperatur wird eine Löslichkeitsverminderung der Kohlenwasserstoffe höheren Erstarrungspunktes bewirkt und ihre Abscheidung aus der Lösung in den flüssigen Kohlenwasserstoffen in fester Form erzwungen. Nach Überwindung gewisser Entstehungsschwierigkeiten der neuen Phase bilden sich Keime, die zu grösseren Individuen weiterwachsen. Keimbildungshäufigkeit und Übersättigungsgrad (die im wesentlichen durch Kühltemperatur, Kühlgeschwindigkeit, Konzentration und Lösungsmittel reguliert werden) bestimmen Zahl, Grösse und Form der ausgeschiedenen Paraffinteilchen. Der Wettbewerb zwischen Keimbildungs- und Ordnungsgeschwindigkeit entscheidet, ob es zur Bildung von amorphen oder kristallinem Paraffin kommt. Im Öl vorhandene, kolloidgelöste Beimengungen (z.B. Asphalt, Erde) können durch Änderung der Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase den Ausscheidungsprozess wesentlich stören und müssen deshalb bei jenen Verfahren, bei denen auf die Bildung von kristal-

^{+) In den Vereinigten Staaten wird im Kriege Paraffin in der Hauptsache zur Sensibilisierung von Sprengstoffen, zur Herstellung von Anteisungsmitteln für Flugzeuge, von Gasschutzpräparaten, von wasserabweisenden Mänteln (Feldrationen, Regenschirme, Ausrüstung) verwendet.}

BAG Tarost
3896 HANNOVER

linea Paraffin Wert zu legen ist, vor der Entparaffinierung entfernt werden; sie würden im übrigen bei der Filtration durch Zusetzung der Filterporen stören.

Die Entparaffinierung von Rohöl bereitet aber nicht nur infolge des Vorhandenseins Kristallisationshemmender Stoffe (Inhibitoren)^{*)} Schwierigkeiten, sondern auch deshalb, weil das bei der Abkühlung ausgeschiedene Paraffin das viskose Öl als Ganzes durchsetzt und das Öl unter Gelbbildung stockt. Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten stellt man meist Öldestillate her, bringt durch geeignete Destillationsführung das Material in einen kristallisationswilligen Zustand^{†)} und entparaffiniert vielfach erst nach einer Vorbehandlung mit Schwefelsäure oder/und Bleicherde.

Zur Erleichterung der Trennung von Paraffin und Öl wird die Viskosität des Öldestillats durch Verdünnung mit Benzin (Naphtha) herabgesetzt und durch Kühlen und Stehenlassen der Lösung das Paraffin unter Einwirkung der Schwerkraft abgeschieden.

Dieses "cold settling Verfahren" wird heute kaum mehr ausgeübt. Eine Beschleunigung der Sedimentation des Paraffins ist zu erreichen, wenn man die Schwerkraft durch die wirksamere Zentrifugalkraft ersetzt.

Im Sharples-Prozess wird beispielsweise die mit Benzin verdünnte Öllösung in schnelllaufende Separatoren (17000 U/Min.) geleitet, das Paraffin am Zentrifugenmantel nassgeschieden und mittels Warmwasser oder Schaber ausgebracht. Das Zentrifugalverfahren verlangt im Gegensatz zu den Filtrationsverfahren amorphes

*) Iso-paraffine kristallisieren schlecht, wenn es sich um Gemische verschiedener Molekülgrösse handelt; eng geschnittene Fraktionen haben verbessertes Kristallisationsvermögen. Das Zusammenstreifen langer ungleicher Moleküle mit Seitenkette, zum Kristallgitter, ist so erschwert, dass Neigung zur Bildung amorpher Material besteht.

**) Seltener geschieht dies durch einen weniger wirtschaftlichen Refinationsprozess z.B. mit Schwefelsäure oder durch Adsorptionsverfahren.

Paraffin^{*)}. Notwendige Bedingung; hierfür ist langsame Kühlung und ein kleiner Temperatureprung zwischen Kühlmedium und Kühlgut ("Stoss- oder schockfreie Kühlung" ⁺⁺⁾).

Bei hochviskosen Destillaten erfolgt die Abtrennung des Paraffins vielfach mittels Filterpresse unter Druck, gegebenenfalls in mehreren Temperaturstufen, unter Gewinnung von Hart- und Weichparaffin. Im so gewonnenen Paraffin ist noch Öl enthalten, das durch eine abschliessende Wärmebehandlung, dem sogenannten Schwitzprozess, zumindest teilweise entfernt wird. Für diese Entölung des Paraffins ist die Verwendung selektiver Lösungsmittel noch nicht üblich.

Da Paraffin aus einer mit Benzol verdünnten Öllösung sich nur unvollkommen abscheidet, ist der Stockpunkt der so gewonnenen Öle ziemlich hoch. Es wurde deshalb nach Stoffen gesucht, welche Öl gut lösen, deren Lösungsvermögen gegenüber Paraffin in der Kälte aber schlecht ist. Derartige Lösungsmittel sind in grossen Umfang unter Patentschutz gestellt (siehe Anhang!) erfüllen aber in vielen Fällen die Erwartungen nicht.

Man ging deshalb dazu über, Lösungsmittelkombinationen zu verwenden, deren eine Komponente Öl lösen und verdünnen, deren andere Komponente Paraffin "fällen" soll.

Technische Entparaffinierungsverfahren

Als Beispiel für die Entparaffinierung mit nur einem Lösungsmittel sei neben dem schon erwähnten Charles-Prozess das DM-Tri-

*) Beim Filtrationsverfahren wurde in mikrokristalliner Form als "amorphes" Material ausfallendes Paraffin auf dem Filtertuch einen seifenähnlichen Belag bilden, der jede weitere Filtration unmöglich macht. Beim Schleuderprozess muss das abgeschiedene Paraffin eine grössere mittlere Dichte haben als die des kristallisierten Paraffin, zukommt und zugleich genügend plastisch sein, um sich um den Zentrifugeneinsatz herumzubewegen und aus der Zentrifuge austreten zu können. Das Paraffin setzt sich überdies zeitweise an der Zentrifugenwand ab, was zur Unterbrechung des Prozesses führt. Durch Lösungsmittel geeigneter Dichte kann die Abscheidung des Paraffins um die Zentrifugenachse erzwungen und damit ein Festsetzen an der Wandung verhindert werden. In diesem Fall ist die Abscheidungsform des Paraffins von untergeordneter Bedeutung.

++) Stosskühlung wird durch Druck- und Temperaturwechsel in der Zählzone hervorgerufen.

BAG Tarc t
3896 HANNOVER

Verfahren (Separator Nobel) genannt, das sich des Trichloräthylens bedient. Infolge der hohen Dichte des Lösungsmittels können Zentrifugen mit kleinerer Geschwindigkeit (8000-9000 U/min) Verwendung finden. Das Paraffin scheidet sich im Inneren der Zentrifuge aus. Da Trichloräthylene Asphalt löst, sind auf diese Weise auch asphaltenthaltige Rückstandsöle zu entparaffinieren.

Beim Propanverfahren, das in steigendem Umfang Anwendung findet, benützt man unter Druck verflüssigtes Propan, das sich für Paraffin und Asphalt ein überraschend geringes Lösungsvermögen, im übrigen eine sehr niedrige Viskosität besitzt.

Ein Lösungsmittelgemisch kommt beim Benzol-Aceton-Verfahren zur Anwendung, bei dem mit Toluol zur Erniedrigung des Schmelzpunktes verdünntes Benzol als Öllöser, Aceton als Paraffinfaller wirkt und das Paraffin beispielsweise auf Trommel-Drehfiltern abgenommen wird, die auch bei anderen Entparaffinierungsverfahren vorteilhaft benützt werden.

Im Pariaol-Verfahren sollen entsprechend Benzol und 1,2-Dichloräthan als Öllöser bzw. Paraffinfaller dienen.

Als letztes der grostechnisch bedeutsamen Entparaffinierungsverfahren sei noch das Edleau-Verfahren erwähnt, das Benzol mit unter Druck verflüssigter schwefliger Säure kombiniert.

Die Nachteile der bisherigen Entparaffinierungsverfahren sind offensichtlich: Ein grosser Aufwand an Kälte und Apparaturen (Filter^{*)} bzw. Zentrifugen), schwierige Führung des Abkühlprozesses, Zusetzen von Apparateilen durch ausgeschiedenes Paraffin, Schwierigkeiten beim Trennen der festen von der flüssigen Phase, besonders beim Auftreten amorphen Paraffins im Filtrationsprozess oder kristallisierten Paraffins im Zentrifugen-Verfahren. Paraffinreiche Öle benötigen zur Vermeidung von Störungen und zur Erreichung eines wirtschaftlichen Durchsatzes ausserdem erhebliche Mengen Lösungsmittel. Hat das ausgeschiedene Paraffin eine ungeeignete Struktur, so kann es beträchtliche Mengen Öl mechanisch einschliessen, vielleicht auch adsorptiv binden, was zu Ölverlusten führt und einer Qualitätsverschlechterung des Paraffins gleichkommt, das für bestimmte Verarbeitungszwecke besonders Ölarm sein muss.

Entparaffinierung in flüssiger Phase

Wenn es gelingen würde, Lösungsmittel zu finden, die oberhalb

^{*)} Saug- und Druckfilter

BAG Target
3896 HANNOVER

des Schmelzbereiches des Paraffins ein unterschiedliches Verhalten gegen Ölnhaltstoffe paraffinischen und nichtparaffinischen Charakters einerseits bezw. paraffinische Kohlenwasserstoffe höherer und niedrigerer Erstarrungspunktes andererseits besitzen, wären die aufgezeigten Schwierigkeiten zu beheben. Man hätte dann in der ersten Stufe in der Wärme mit einem selektiven Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch eine Extraktion vorzunehmen, bei der zwei flüssige Phasen voneinander zu trennen sind: Eine wenig Lösungsmittel enthaltende Schicht mit den gesamten paraffinischen Bestandteilen und eine viel Lösungsmittel enthaltende Schicht mit den nichtparaffinischen Bestandteilen.

In der zweiten Stufe wäre das angefallene Gemisch paraffinischer Inhaltstoffe mit einem anderen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in der Wärme weiter zu zerlegen in Kohlenwasserstoffe niedriger und höheren Erstarrungspunktes⁴⁾.

Während das Lösungsmittel der 1. Stufe eine Zerlegung nach chemischen Gesichtspunkten vorzunehmen hätte, müßte das Lösungsmittel der 2. Stufe eine Zerlegung nach physikalischen Unterschieden durchführen.

Forderungen an das Lösungsmittel

Ideale Lösungsmittel für die Entparaffinierung in flüssiger Phase sollten:

- 1.) bei der Arbeitstemperatur oberhalb des Schmelzbereiches des Paraffins mit dem zu entfernenden Inhaltstoff (Stufe 1: Nichtparaffinische Bestandteile; Stufe 2: flüssiges Kohlenwasserstoff⁴⁾) völlig mischbar sein, den restlichen Inhaltstoff (Stufe 1: Paraffinische Kohlenwasserstoffe Stufe 2: paraffinische Kohlenwasserstoffe höheren Erstarrungspunktes) nicht lösen;

⁴⁾ Durch den Begriff "niedriger und höherer Erstarrungspunkt" sollen die bei der Arbeitstemperatur flüssigen bezw. festen Kohlenwasserstoffe gegenübergestellt werden. Die Grenze zwischen diesen beiden Gruppen ist variabel und von unserem Umstande abhängig.

- 2.) bei höherer Temperatur als der Arbeitstemperatur alle paraffinischen Kohlenwasserstoffe, auch jene höheren Erstarrungspunktes lösen, damit vor der Extraktion vorhandener Asphalt abgetrennt werden kann;
- 3.) aus Raffinat- und Extraktlösung leicht wiedergewinnbar und vom Wasser leicht trennbar sein (Destillation, Auswaschung);
- 4.) eine gute Qualität des bei der Extraktion anfallenden Paraffins und Kohlenwasserstofföles ergeben;
- 5.) eine möglichst von den paraffinischen Inhaltsstoffen verschiedene Dichte haben;
- 6.) keine chemische Reaktion mit Paraffin und Öl eingehen;
- 7.) keine Korrosion bewirken, keine Druckapparatur erfordern, nicht giftig, nicht hautschädigend und nicht feuergefährlich sein;
- 8.) Oxidationsstabilität besitzen und
- 9.) günstige thermodynamische Eigenschaften aufweisen.

Die Kosten des Lösungsmittels sind von untergeordneter Bedeutung, weil es im Entparaffinierungsprozess wieder zurückgewonnen wird, bei Großeinsatz einer neuen Chemikalie deren Preis sinkt und vielfach dann auch Wege zu einer verbilligten Darstellung gefunden werden.

Ein Lösungsmittel mit der unter 1.) genannten Eigenschaft ist bisher nicht bekannt.

wissenschaftlichen Schrifttum

sind keine Unterlagen zugänglich, welche in dieser Zusammenfassung verwendet werden könnten.

Quantitative Löslichkeitsuntersuchungen unter gleichzeitiger Lösung der Löslichkeit von ortho-Paraffin¹⁾ und Paraffin in ein und demselben Lösungsmittel liegen nur von Poole und Mitarbeiter¹⁾ sowie von Heinze-Göbel²⁾ vor. In die Lösungen sowohl bei Poole für 1 und Paraffin, als auch bei Heinze-Göbel für Paraffin wurden kleinen Konzentrationsbereich umfassen, bei letzteren in übrigen einen Vergleich der Werte³⁾ für 1 und Paraffin nicht gestatten, waren deren Befunde für solche Untersuchungen ohne Interesse.

Ziel der Arbeit

In vorliegender Arbeit sollte ein qualitatives und quantitatives Studium von Lösungsvermögen der verschiedensten Lösungsmittel gegenüber einem bestimmten 1 und Paraffin durchgeföhrt und gleichzeitig geprüft werden, wie weit selektive Lösungsmittel die Isolierung der ortho-Paraffinischen Bestandteile inwertieren und ob deren Sinn in flüssiger Phase zu liegen. Im Rahmen dieser Untersuchung war weiterhin festzustellen ob und wie weit die Selektivität bei der Trennung der beiden Komponenten verändert werden kann. Hierbei war auch darauf zu achten, ob sich irgendwelche Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels und seiner Wirksamkeit gegenüber den festen bzw. flüssigen Kohlenwasserstoffen ergeben. Sollte dies der Fall sein, wäre es v.a. möglich, Lösungsmittel "nach Bedarf" mit bestimmten Lösungseigenschaften synthetisch herzustellen.

Zur Problematik der Löslichkeit

Man hat sich verschiedentlich bemüht, in dieses Problem die Löslichkeit der ortho-Paraffinischen Bestandteile einzubringen. Der Versuch, die Größe der Löslichkeit in Verbindung zu setzen mit Eigenschaften, aus denen auf Art und Größe der von den einzelnen am Lösungsvermögen beteiligten Partner geschlossen werden kann

1) Poole und Mitarbeiter Ind. Eng. Chem. 31, 1919 (1939); 33, 170 (1941)
24, 1215 (1932)

2) Heinze-Göbel, 1 und Poole 30, 370 (1942)

3) Wegen fehlender Richtungen oben ist eine genaue Umrechnung unmöglich

(Dampfdruck, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dielektrizitätskonstante, Gesamtdipolmoment, Binnendruck, Wasserstoffbrücken u.a.) lehrt, daß ein solcher eindeutiger Zusammenhang nicht besteht. Selbst aus dem Vorhandensein bestimmter aktiver Gruppen in der Molekel kann ein allgemein gültiger Schluß auf die Löslichkeit nicht gezogen werden.

Beim Mischungsvorgang handelt es sich um ein molekulares Geschehen, um ein Wechselspiel zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und des zu lösenden Stoffes. Das Ergebnis dieses Prozesses hängt von den zur Wirkung kommenden zwischenmolekularen Kräften ab, deren Ursprung in den aus elektrischen Elementarteilchen aufgebauten Atomen und Molekeln liegt und die sich im allgemeinen als Überlagerung von 3 verschiedenen Kräften, den Richtkräften, den Induktionskräften und den Dispersionskräften darstellen. Bei der dichten Packung, in der sich die Molekeln in Flüssigkeiten befinden, ist für das Maß der Annäherung und damit auch die Kraftwirkung das Eigenvolumen der Molekeln sowie deren Gestalt von wesentlicher Bedeutung. Liegt bei einer polaren Molekel der Dipol frei und ist leicht zugänglich, so wird die Wechselwirkungsenergie eine andere sein, als wenn er sich im Innern der Molekel befindet. Besteht eine Einzelmolekel aus 2 artverschiedenen Gruppen, so werden bei Veränderung der Größe der einen Gruppe die Eigenschaften der anderen Gruppe besonders, wenn diese eine polare Gruppe ist, wesentlich gewandelt. Die Größe der Wechselwirkungsenergie ist entscheidend für das Maß der Bildung von Übermolekeln des gelösten Stoffes als Vorstufe der Entmischung und die Bindung von Lösungsmittelmolekeln an Molekeln des gelösten Stoffes. Wie durch Änderung des chemischen Charakters der Molekeln eines Lösungsmittels die zwischenmolekularen Kräfte gegenüber den Molekeln des zu lösenden Stoffes beeinflusst werden und damit eine Änderung der Löslichkeit Hand in Hand geht, läßt sich vorerst nur in einfach gelagerten Fällen übersehen. Man ist deshalb nach wie vor gezwungen, sich durch experimentelles Studium Einblick in das Löslichkeitsproblem Öl-Paraffin in selektiven Lösungsmitteln zu verschaffen.

Die Löslichkeit an sich ist für die Entparaffinierungsfrage nur von sekundärer Bedeutung. Entscheidend ist vielmehr, daß der Unterschied der Löslichkeit des zu trennenden Paraffins und Dies in dem betreffenden Lösungsmittel möglichst groß ist.

Die Temperaturspanne zwischen beiden Löslichkeiten ist ein Maß für das Trennvermögen des Lösungsmittels, für seine Selektivität. Dieser Eigenschaftswert ist schließlich auch von Interesse für die Frage der Entölung von Paraffin durch Lösungsmittel. Absolutwerte der Löslichkeit von Öl und Paraffin interessieren vordringlich beim Problem der Entfernung von in Sonden und Leitungen abgeschiedenem Paraffin durch Herauslösen mit Lösungsmitteln, und bei Laboratoriumsarbeiten (Analyse, Extraktionsversuche an ölhaltigen porösen Gesteinen u. a.).

Spezieller Teil

Experimentelles

Das paraffinhaltige Öl werde als ein System aus 2 Komponenten, dem Paraffin und dem paraffinfreien Öl angesehen. Soll bei der Mischung des paraffinhaltigen Öles mit einem organischen Lösungsmittel eine homogene Lösung entstehen, so muß die Temperatur so hoch gewählt werden, daß für jede Komponente die Löslichkeitsgrenze bei der gegebenen Konzentration überschritten ist. Umgekehrt findet nach Abkühlung eine Trennung statt, wobei sich zuerst die schwerlösliche Komponente, das Paraffin, in fester bzw. falls die Temperatur hoch genug ist, in flüssiger Phase ausscheidet. Die Temperaturerniedrigung darf hierbei nur so groß sein, daß noch keine unerwünschte Entmischung des Systems Öl-Lösungsmittel eintritt. Die Löslichkeitskurve des Paraffins im Öl-Lösungsmittel-Gemisch und des Öles im Lösungsmittel sind das Spiegelbild dieser Erscheinung. Die experimentelle Untersuchung hatte sich deshalb mit der Ermittlung dieser Charakteristik zu befassen. Zur Vereinfachung wurde bei Paraffin hiervon abweichend die Löslichkeit im reinen Lösungsmittel bestimmt. Die wahre Löslichkeit des Paraffins im Öl-Lösungsmittel-Gemisch entspricht dann Werten, die eingeschlossen werden von der Löslichkeitskurve für reines Lösungsmittel und der entsprechenden nur einmal festzulegenden Kurve für die Löslichkeit des Paraffins im Öl.

Die Löslichkeitsbestimmung wurde nach der synthetischen Methode ausgeführt. Verschiedene Mengen beider auf Mischbarkeit mit dem Lösungsmittel zu untersuchenden Komponenten wurden in kleine getrocknete Reagenzröhren gebracht und diese unter Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt durch Stopfen verschlossen bzw. bei leichter flüchtigen Stoffen unter Vermeidung eines zu großen Dampfdruckes über der Flüssigkeit abgeschmolzen. Durch Einbringung in Bäder verschiedener Temperaturen wurde die Temperatur beginnender Entmischung (Auftreten von Kriställchen bzw. Tröpfchen^{*)}) festgestellt⁺⁺⁾. Die

^{*)} Bei der Ausscheidung der flüssigen Phase entsteht eine Trübung, deren zugeordnete Temperatur abgelesen wird, sobald die Skala des dem Reagenzglas anliegenden Thermometers nicht mehr sichtbar ist.
⁺⁺⁾ Zur Verhütung von Unfällen durch Spritzer der Heizbadflüssigkeit bei einem Zerknall eines Röhrchens empfiehlt sich die Verwendung eines Gesichtsschutzes nach Art einer Schweißermaske mit splitterfreier Sichtscheibe.

Entmischungstemperatur konnte so auf 0,1°C genau ermittelt werden. Auf diese Weise wurde eine große Zahl neuer Mischungslücken gefunden.

An die Reinheit der Stoffe waren hierbei große Anforderungen zu stellen, bei wasserlöslichen Verbindungen an deren Wasserfreiheit, da schon kleine Verunreinigungen die Messergebnisse fälschen können.

Für die Löslichkeitsbestimmungen wurde ein weitgehend entparaffiniertes

Spindelöl	vom Stockpunkt - 62°C und
	Flammpunkt 172°C sowie ein
Hartparaffin	vom Schmelzpunkt 51,5°C ^{*)} und Siedebereich 200-220°C bei 1 - 2 mm Torr

benutzt.

Die Lösungsmittel wurden soweit sie Handelspräparate sind, auf den erforderlichen Reinheitsgrad gebracht, in der überwiegenden Mehrzahl aber synthetisch unter teilweiser Mitwirkung der Herren Dr.-Ing. Feichtinger, Dipl.-Ing. Kliwar und Dipl.-Ing. Küpper hergestellt.

Die Auswahl der Lösungsmittel erfolgte im allgemeinen unter Berücksichtigung der Forderung, daß der Schmelzpunkt des Lösungsmittels die Messung der Löslichkeit nicht verhindern darf⁺⁺⁾, der Dampfdruck des Lösungsmittels das Arbeiten in Glasgefäßen erlauben soll. Von einer systematischen Prüfung interessierender Stoffgruppen mußte aus kusseren Umständen vielfach abgesehen werden.

*) Für ein Paraffin mit höherem Schmelzpunkt verschieben sich die Paraffin-Löslichkeitskurven wie aus Messungen mit einem synthetischen Paraffin, dem Dotriakontan vom Schmelzpunkt 70,5°C hervorgeht, etwa dem Schmelzpunktsunterschied entsprechend in das Gebiet höherer Temperaturen.

++) Liegt der Schmelzpunkt des Lösungsmittels oberhalb des Paraffinschmelzpunkts, so scheiden sich beim Abkühlen der homogenen Lösung zuerst Kristalle des Lösungsmittels aus; die Temperaturbestimmung würde in diesem Fall die Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels ergeben. Die Messung der Entmischungstemperatur würde nur gelingen, wenn sich das Lösungsmittel tief genug unterkühlen läßt. Ein hoher Schmelzpunkt des Lösungsmittels steht aber einer technischen Verwendung nicht im Wege.

Ergebnisse

A. Organische Lösungsmittel

I. Löslichkeit von Paraffin in Öl

Das für die Messungen verwendete Paraffin besitzt im gewählten Spindelöl folgende Löslichkeiten:

Tabelle 1

Gew.-% Paraffin in Spindelöl	Entmischungstemp- peratur °C
0,6	- 20
0,8	- 10
1,1	0
2,7	10
7	20
21,8	30
50	40
93	50

Vergleichsweise wurde auch die Löslichkeit des Paraffins in einem schwereren Ölschnitt, einem entparaffinierten Motorenöl (8° Engler bei 50°C, Stockpunkt - 36°C) untersucht. Es ergab sich, daß das Paraffin in diesem Öl unlöslicher ist als in dem für die Messungen benutzten Spindelöl. Da das Motorenöl hinsichtlich der Entparaffinierung infolge seines geringeren Lösungsvermögens für Paraffin günstigere Vorbedingungen für die geplanten Messungen bietet, wurde bewußt das ungünstigere Spindelöl gewählt.

II. Kohlenwasserstoffe

Die Messung des Lösungsvermögens geradkettiger synthetischer Paraffinkohlenwasserstoffe ergab hinsichtlich der Löslichkeit für Paraffin eine Abnahme der Löslichkeit mit steigender C-Atomzahl in der homologen Reihe. Entsprechend erfolgt mit steigender C-Atomzahl eine Verschlechterung der Selektivität, die aber selbst beim Octan noch immer recht befriedigend ist. Löslichkeitsbestimmungen mit Butan bzw. Heptan aus Petroleum, die sorgfältiger Fraktionierung⁺⁾ unterworfen wurden, zeigten, daß diese Produkte sich anders

^{+) adiabatisch arbeitender Rektifizieraufsatz mit Glasspiralen als Füllkörper}

als die synthetischen Produkte verhalten.

Tabelle 2

Lösungsmittel		Gew.% Paraffin	Entmischung- temperatur °C
Propan	C_3H_8	32	20
n-Butan	C_4H_{10}	27,5	20
n-Hexan	C_6H_{14}	20,9	20
n-Heptan	C_7H_{16}	18,5	20
n-Octan	C_8H_{18}	16,6	20
n-Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	9,2	20

Bei der Umrechnung der Löslichkeitswerte für Paraffin (ihre auf g Paraffin^{+) pro Mol der verschiedenen Kohlenwasserstoffesetzt. der Methanreihe ergab sich innerhalb der homologen Reihe für dieselbe Temperatur ein nahezu konstanter Wert. Abweichungen, wie sie Weber-Dunlap⁺⁺⁾ beobachtet haben, konnten bei unseren Messungen nicht festgestellt werden. Die Auftragung der Messergebnisse mit Abszisse $\log g \text{ Paraffin/Mol Lösungsmittel}$ und Ordinate $1/T$ ergab, daß sämtliche gemessenen Paraffinlöslichkeiten bis etwa zum Molverhältnis 1:1 auf einer Geraden liegen. Nimmt man auf Grund dessen an, daß die Gasgesetze für n-Paraffinkohlenwasserstoffe gelten (wie für das Gemisch n-Hexan - n-Hexadekan von Hildebrand-Sweny⁺⁺⁺⁾ experimentell bestätigt wurde), so lassen sich umgekehrt aus der Geraden die Löslichkeiten in anderen Gliedern der Methanreihe berechnen.}

Beim Vergleich der gewonnenen Löslichkeitskurven für Paraffin mit den Werten von Weber-Dunlap⁺⁺⁾, die mit Paraffin vom Schmelzpunkt $56^\circ C$ gewonnen sind, zeigt sich, daß erwartungsgemäß die Löslichkeit des höher schmelzenden Paraffins geringer ist. Eine Eigenmessung der Löslichkeit mit einem einheitlichen synthetischen Paraffin, dem Dotriakontan vom Schmelzpunkt $70,5^\circ C$ bestätigt dies.

+) Von der Auftragung $\log \text{ Mol Paraffin}$ wurde abgesehen, da das mittlere Molekulargewicht des Paraffins sich mit Lösungsmittel und Konzentration ändert.

++) Ind. Eng. Chem. 20, 383 (1928)

+++) Journ. physical Chem. 43, 297 (1939)

Lösungsmittel	Gew.% Paraffin Schmelzpunkt 51,5°C	Gew.% Dotria-kontan Schmelzpunkt 70,5°C	Entmischungstemperatur °C
n-Octan	17	4	25
	26,5	9	35
	82,5	28	45

mit
zwecks
für die

Die Löslichkeit des Paraffins in aromatischen Kohlenwasserstoffen ist beispielsweise für Benzol bei Konzentrationen bis zu 55 Gew.% geringer als in n-Hexan. Bei Einführung von Alkylgruppen in das Benzol wird die Löslichkeit bei entsprechender Konzentration größer und zwar für die o-Verbindung in etwas stärkerem Maß als für die m-Verbindung. Die Selektivität beider Xylole ist erheblich besser als die des n-Hexans.

Die von anderer Seite¹⁾ gemachte Beobachtung, daß Benzol und Toluol gegenüber Spindelöl einen negativen Temperaturkoeffizienten aufweisen, also bei Erwärmung Öl abscheiden, konnte von uns nicht bestätigt werden.

Die Messung des Cyclohexans ergab gegenüber n-Hexan eine größere Paraffinlöslichkeit während im Vergleich dazu das Benzol ein geringeres Lösungsvermögen besitzt.

Tabelle 4

Lösungsmittel		Gew.% Paraffin	Entmischungstemperatur °C
n-Hexan	C_6H_{14}	45,5	30
Cyclohexan	C_6H_{12}	51,5	30
Benzol	C_6H_6	42,5	30

Für das geringe Lösungsvermögen des Benzols sind die Doppelbindungen verantwortlich zu machen, wie später bei anderen Verbindungen bewiesen wird (S.).

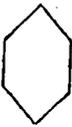
Dekalin entspricht in seinem Lösungsvermögen etwa Hexan, seine Selektivität ist besser; Tetralin ist hinsichtlich seiner Löslichkeit für Paraffin mit Hexadecan vergleichbar.

¹⁾ Öl und Kohle 38,470 (1942) Abb. 9

Einfluß der Kohlenstoffbindung

Für das geringe Lösungsvermögen des Benzols sind die Doppelbindungen verantwortlich zu machen, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 4b

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Cyclohexan		45,0	25
Cyclohexen		44,0	25
Benzol		27,5	25

Die von Mertens^{x)} vertretene Anschauung, daß das Lösungsvermögen steigt, wenn der Kohlenwasserstoff Doppelbindungen enthält, wird in der von ihm angeführten Reihe Cyclohexan, Cyclohexen, Benzol unsererseits, wie Tabelle 4b zeigt, nicht bestätigt.

Sowohl bei Kohlenwasserstoffen, wie bei anderen Verbindungstypen zeigte sich, daß mit steigender Zahl der Doppelbindungen das Lösungsvermögen abnimmt.

x) Chemie-Arbeit i. W.u.L. 1944, S.224.

III. Halogenkohlenwasserstoffe

a) Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe

Halogenkohlenwasserstoffe zählen zu dem in der Entparaffinierungstechnik am meisten verwendeten Verbindungstyp. Sie werden als Einzellösungsmittel und in Kombination mit anderen Lösungsmitteln verwendet; als Paraffinfäller, in Mischung mit Lösungsmitteln, deren Lösungsvermögen für Öl besser ist als jenes der Halogenkohlenwasserstoffe; als Öllöser, wenn sie verschnitten werden mit Lösungsmitteln, deren Lösungsvermögen für Paraffin wesentlich geringer als jenes der Halogenkohlenwasserstoffe ist.

Bei den im Rahmen dieser Untersuchung geprüften Substanzen fand sich mit Ausnahme des 1,1,2,2 - Tetrabromäthans und des 1,2,3 - Tribrompropans keine, deren Löslichkeitskurve für Paraffin über das Temperaturgebiet des Schmelzpunkts des verwendeten festen Kohlenwasserstoffs führt.

Den Schaubildern ist zu entnehmen, daß die Paraffinlöslichkeitskurven bis auf die erwähnten Kohlenwasserstoffderivate ähnlich verlaufen und ein verhältnismäßig enges Temperaturgebiet (mit Propylchlorid und 1,1,2-Tribrom - 2-fluoräthan als Grenzkurve) bedecken. Anders sind die Verhältnisse bei den Öl-Löslichkeitskurven; sie bestreichen ein großes Temperaturgebiet und unterliegen starken Form- und Richtungsänderungen. Weiter sieht man, daß die Selektivität gegenüber dem benützten Bezugssystem Öl-Paraffin für verschiedene Lösungsmittel verschieden ist, ja bei ein und demselben Lösungsmittel sich auch mit der Konzentration der Lösung ändert. Diese Tatsache ist bei Vergleichen zwischen verschiedenen Lösungsmitteln hinsichtlich ihrer Geeignetheit als Öllöser oder Paraffinfäller vielfach nicht genügend beachtet worden.

Ersatz von Wasserstoff durch Halogen

Ersetzt man in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), so ist Paraffin in dem entstehenden Halogenkohlenwasserstoff schwerer löslich als in dem korrespondierenden Ausgangskohlenwasserstoff. Die Gegenüberstellung der Löslichkeitskurven von Paraffin und Öl in Hexan bzw. seinen Monohalogen-substitutions

produkten zeigt, daß n-Hexan selektiver als n-Hexylfluorid, dagegen weniger selektiv als das Br- oder J-Derivat ist, während das Hexylchlorid etwa gleiche Selektivität aufweist.

Tabelle 5

Lösungsmittel		Gewicht % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Propan	C_3H_8	1 +)	- 12
n-Propylchlorid	C_3H_7Cl	1	- 0,5
n-Propylbromid	C_3H_7Br	1	+ 1,7
n-Hexan	C_6H_{14}	21,3	20
n-Hexylfluorid	$C_6H_{13}F$	5,5	20
n-Hexylchlorid	$C_6H_{13}Cl$	8,5	20
n-Hexylbromid	$C_6H_{13}Br$	8,0	20
n-Hexyljodid	$C_6H_{13}J$	5,5	20

Wirkung der verschiedenen Halogene

Ein Vergleich der verschiedenen Halogene hinsichtlich ihres Lösungsvermögens für Paraffin zeigt, daß sich Fluor in die Reihe der Halogene nicht so einordnet, wie man es dem Atomvolumen entsprechend erwarten würde. Beispielsweise findet man bei der Substitution des n-Hexans größte Löslichkeit beim Chlorderivat, ein verringertes Lösungsvermögen beim Bromkörper und eine weitere Herabsetzung der Lösekraft in der Fluorverbindung (Vergl. Tabelle 5). Die Paraffinlöslichkeitskurve der Fluorverbindung überschneidet die Brom- und Jodkurve infolge verschiedener Steilheit. Aus diesem Grunde kann sich die Reihenfolge ändern, wenn der Vergleich der verschiedenen Hexylhalogenide bei einer anderen Konzentration als der in der Tabelle angezogenen vorgenommen wird. Die Selektivität der Fluorverbindung ist schlechter, als die Selektivität der Chlor-, Brom- oder Jodverbindung.

Die Vermutungen des DRP 699 959, daß

+) In Übereinstimmung mit Kalichevsky, Moderne Methoden der Raffination von Schmierölen 1938.

- 1.) durch Einfügung von Chlor oder Brom in einen Kohlenwasserstoff die Selektivität schlechter, durch Einführung von Fluor besser wird,
 - 2.) Mischhalogenkohlenwasserstoffe, die mehr Chlor- oder Bromsubstituenten in der Molekel besitzen als Fluor, alle Ölbestandteile lösen,
 - 3.) in Sauerstoff-freie aliphatische Verbindungen eingeführtes Fluor in umgekehrter Richtung wie die anderen Halogene wirkt,
- konnte durch unsere Messungen nicht bestätigt werden.

Wirkung mehrfacher Halogenierung

Bei der Einführung weiterer Halogenatome in eine Kohlenwasserstoffmolekel bewirken die neu eintretenden Substituenten eine erneute Löslichkeitsabnahme bis zu einem Löslichkeitsminimum. Erhöht man den Halogengehalt noch mehr, so kommt es zu einer Löslichkeitszunahme. Die Selektivität wird mit Abnahme der Löslichkeit verringert und wächst nach Erreichung des Minimums wieder an.

Tabelle 6

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischung- temperatur °C ⁺⁾
Methylbromid	CH ₃ Br	41	30
Methylenbromid	CH ₂ Br ₂	2,5	30
Bromoform	CHBr ₃	13,5	30
1,1,2-Tribrom- 2-fluoräthan	C ₂ H ₂ Br ₃ F	7	40
1,1,2-Tribrom- 1,2-difluoräthan	C ₂ HBr ₃ F ₂	25	40
Athylbromid	C ₂ H ₅ Br	64,5	40
1,2-Dibromäthan	C ₂ H ₄ Br ₂	37	40
1,1,2-Tribromäthan	C ₂ H ₃ Br ₃	2,6	40
1,1,2,2-Tetrabromäthan	C ₂ H ₂ Br ₄	0,5	40
1,2-Dichloräthan	C ₂ H ₄ Cl ₂	15,5	40
1,1,2,2-Tetrachloräthan	C ₂ H ₂ Cl ₄	42,5	40
n-Propylbromid	C ₃ H ₇ Br	62	40
Propylenbromid	C ₃ H ₆ Br ₂	52	40
1,2,3-Tribrompropan	C ₃ H ₅ Br ₃	2	40
1,1,2,3-Tetrabrompropan	C ₃ H ₄ Br ₄	8	40

+) Fußnote nächste Seite.

Bei dem in Tabelle 6 gebrachten Beispiel des 1,1,2,2-Tetrabromäthans wird das Löslichkeitsminimum wahrscheinlich erst bei großem Bromgehalt erreicht! Eine Messung ist in diesem Fall wegen des zu hohen Schmelzpunktes des Pentabromäthans nicht durchführbar.

Die Angabe von Engel^{**)}, wonach bei homologen Kohlenwasserstoffen mit zunehmender Chlorsubstitution die Paraffinlöslichkeit ebenfalls zunimmt, muß dahingehend korrigiert werden, daß diese Löslichkeitszunahme erst bei weitgehender Chlorierung über ein Löslichkeitsminimum eintritt.

Die Feststellung von Mertens^{***)}, daß Tetrachlorkohlenstoff unter den Halogenkohlenwasserstoffen eine Sonderstellung einnimmt und nur eine Lösefähigkeit, wie etwa paraffinische Kohlenwasserstoffe besitzt, ist für Paraffin dahingehend abzuändern, daß sich Tetrachlorkohlenstoff hinsichtlich seines Lösungsvermögens in die Reihe der Halogenkohlenwasserstoffe einordnet; er besitzt ein geringeres Lösungsvermögen, als die niederen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und etwa gleiches Lösungsvermögen, wie die höheren Glieder dieser Reihe.

Mischhalogenierung

Tabelle 7

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischung- temperatur °C
Tetrachlorkohlenstoff	$C Cl_4$	27	25
Trichlormonofluormethan	$C Cl_3 F$	25	25
Dichlordifluormethan	$C Cl_2 F_2$	5	25
1,1,2,2-Tetrabromäthan	$C_2 H_2 Br_4$	0,5	40
1,1,2-Tribrom 2-fluoräthan	$C_2 H_2 Br_3 F$	7	40

Beim teilweisen Ersatz des Chlors oder Broms durch Fluor wird das Lösungsvermögen des Mischhalogenkohlenwasserstoffs bestimmt durch das Verhältnis der verschiedenen Halogene zueinander. Mit Eintritt von Fluor in die Molekel kann der Temperaturkoeffizient der Ölkurve einen Vorzeichenwechsel^{****)} erleiden. Im allgemeinen wird beim teilweisen Austausch von Chlor oder Brom gegen Fluor die Selektivität besser.

*) Aus messtechnischen Gründen konnte nicht in allen Fällen die Bezugstemperatur gleich gewählt werden.

**) Petroleum 34,5 (1936).

***) Chemie-Arbeit 1. W.u.L. 1944, S.225.

****) Es handelt sich aber hierbei um keinen realen Temperaturkoeffizienten, der die Bildung einer zweiten Phase bewirkt

Wirkung der Verlängerung der Kohlenstoffkette

In der homologen Reihe der Alkylbromide beobachtet man mit Verlängerung der Kohlenstoffkette bei einer Löslichkeitsabnahme eine Verbesserung der Selektivität. Die Löslichkeitsabnahme wird durch das Überwiegen der Kohlenwasserstoffkette bewirkt, deren Grundkohlenwasserstoffe mit wachsender Kohlenstoffzahl (bis C₁₆ beobachtet) Paraffin ebenfalls schwerer lösen.

Bei Auftragung der Meßergebnisse in ein Koordinatensystem mit Abszisse log g Paraffin/Kol Lösungsmittel und Ordinate γ_T ergab sich wie bei den Kohlenwasserstoffen (Vgl. S. 12), daß sämtliche gemessenen Paraffinlöslichkeiten bis etwa zum Molverhältnis 1:1 auf einer Geraden liegen.

Tabelle 8

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Methylbromid	CH ₃ Br	41	30
n-Propylbromid	CH ₃ (CH ₂) ₂ Br	32	30
n-Butylbromid	CH ₃ (CH ₂) ₃ Br	29	30
n-Hexylbromid	CH ₃ (CH ₂) ₅ Br	26	30
n-Octylbromid	CH ₃ (CH ₂) ₇ Br	23	30

Einfluß der Kohlenstoffbindung

Das Lösungsvermögen eines Paraffinlösungsmittels wird besonders stark durch die Art der Kohlenstoffbindung beeinflusst. Beim Übergang von der einfachen Bindung zur Doppelbindung und schließlich Dreierbindung nimmt das Lösungsvermögen der Halogenverbindung für Paraffin sowie die Selektivität ab.

Die von Engel¹⁾ aufgestellte Regel, daß bei konstantem Halogengehalt die Paraffinlöslichkeit mit steigender Wasserstoffmenge abnimmt, konnte von uns nicht bestätigt werden, wie Tabelle 9 zeigt.

Tabelle 9

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
n-Propylbromid	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ Br	32	30
Allylbromid	CH ₂ =CH-CH ₂ Br	23,5	30
Propargylbromid	CH ≡ C-CH ₂ Br	1	30

1) Petroleum 34,5 (1938)

b) Isocyclische Halogenkohlenwasserstoffe

Wird im Benzol ein Wasserstoffatom im Kern durch ein Halogenatom ersetzt, so wird in gleicher Weise wie bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen das Lösungsvermögen für Paraffin geringer.

Tabelle 10

Lösungsmittel		Gew.% Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Benzol	C_6H_6	42	30
Fluorbenzol	C_6H_5F	31	30
Chlorbenzol ^{+))}	C_6H_5Cl	30	30
Brombenzol	C_6H_5Br	21,5	30

Bei der Einführung mehrerer Halogenatome wird das Lösungsvermögen noch weiter verringert. Die Selektivität der mehrfach chlorierten Verbindung ist schlechter als die des Chlorbenzols.

Tabelle 11

Lösungsmittel		Gew.% Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Benzol	C_6H_6	42	30
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	30	30
o-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	17,5	30
1,2,4-Trichlorbenzol	$C_6H_3Cl_3$	15	30

Von den untersuchten Verbindungen besitzt keine eine Löslichkeitskurve im Gebiete oberhalb der Schmelztemperatur des Paraffins.

Von Interesse sind die Löslichkeitsbeziehungen bei der Substitution von Wasserstoff in der Seitenkette des Toluols durch Halogene.

^{+))} Chlorbenzol hat zum Unterschied von Fluorbenzol oder Brombenzol einen negativen Temperaturkoeffizienten der Öllöslichkeit. *vgl. "+++ S. 17.*

mit zwecks für die

Ar- f ihre esetzt. mit- lrei- ang ie für uf-

chun-

für n

ancs ei- enor Un- ver- r-

Tabelle 12

Lösungsmittel		Gew.-% Paraffin	Entmischungs- temperatur °C
Toluol	$C_6H_5CH_3$	58	35
Benzotrichlorid	$C_6H_5CCl_3$	13	35
Benzodichlorfluorid	$C_6H_5CCl_2F$	14,5	35
Benzochlordifluorid	$C_6H_5CClF_2$	60	35
Benzotrifluorid	$C_6H_5CF_3$	20,8	35

Durch Eintritt von Halogen wird in den meisten Fällen das Lösungsvermögen für Paraffin stark herabgesetzt. Wie vorsichtig man aber mit derartigen Verallgemeinerungen sein muß, zeigt das Beispiel des Benzochlordifluorids. Durch die antagonistische Wirkung von Chlor und Fluor wird die Löslichkeit für Paraffin so gesteigert, daß ein besseres Lösungsvermögen als beim Toluol vorhanden ist.

Die Selektivität der Halogenverbindungen insbesondere der Fluorsubstitutionsprodukte ist schlechter als jene des Grundkohlenwasserstoffs. Benzotrichlorid ist selektiver als Benzotrifluorid.

Die Angabe des DAP 699 959 und 703 974, wonach aromatische Fluorverbindungen mit Öl keine Schichtenbildung ergeben, läßt sich in dieser allgemeinen Form, wie die Untersuchung des Fluorbenzols zeigt, nicht aufrecht erhalten. Ebensowenig trifft für diesen Fall die Feststellung zu, daß eine aromatische Fluorverbindung selektiver als die entsprechende Chlorverbindung ist. Nicht zutreffend ist weiterhin, daß Fluor in aromatischen Verbindungen die umgekehrte Wirkung wie die anderen Halogene ausüben soll.

c) Heterocyclische Halogenverbindungen

Beim Austausch eines Wasserstoffatoms im Pyridin gegen ein Chloratom bleibt das Lösungsvermögen für Paraffin unverändert; die Selektivität wird verbessert. Fluor, Brom und Jod setzen die Löslichkeit in der angegebenen Reihenfolge herab, unter gleichzeitiger Verschlechterung der Selektivität (hierfür geänderte Folge Cl, Br, F, J).

Tabelle 13

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Pyridin	C_5H_5NH	15	45
2-Chlorpyridin	C_5H_4NCl	15	45
2-Fluorpyridin	C_5H_4NF	11	45
2-Brompyridin	C_5H_4NBr	4,5	45
2-Jodpyridin	C_5H_4NI	1	45

Die Stellung des Substituenten spielt für Lösungsvermögen und Selektivität eine große Rolle:

Tabelle 14

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
2-Fluorpyridin	C_5H_4NF	11	45
3-Fluorpyridin	C_5H_4NF	57	45
2-Brompyridin	C_5H_4NBr	4,5	45
3-Brompyridin	C_5H_4NBr	65	45

Die 3-Halopyridine haben eine erheblich bessere Selektivität als die 2-Halopyridine.

Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Angabe des DRP 707 710, wonach die Fluorierung des Pyridins die Selektivität verbessern soll, nicht in dieser allgemeinen Fassung gültig ist. Beim 2-Fluorpyridin ist beispielsweise die Selektivität schlechter als beim Pyridin, während das 3-Fluorpyridin eine bessere Selektivität aufweist.

Von den geprüften Verbindungen liegt 2-Brompyridin mit seiner Paraffinlöslichkeitskurve teilweise, 2-Jodpyridin fast ganz oberhalb der Schmelztemperatur des Paraffins.

Der Vergleich der Fluorverbindungen mit den übrigen Halogenverbindungen zeigt, daß bei den Fluorverbindungen die Selektivität meist schlechter ist, als bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Fluorverbindungen können aber insofern von Vorteil sein, als sie gegenüber den anderen Halogenverbindungen

im allgemeinen einen erheblich tieferen Schmelzpunkt vielfach auch niederen Siedepunkt besitzen.

IV. Rhodanverbindungen

a) Aliphatische Rhodanverbindungen

Das Radikal - SCN zeigt in vielen Reaktionen Parallelen mit den Resten der Haloidsäuren und der Cyanwasserstoffsäure. Es war deshalb von Interesse, seinen Einfluß auf die Löslichkeit zu untersuchen. Nach den Meßergebnissen tritt in der homologen Reihe der Rhodanalkyle mit Verlängerung der Kohlenstoffkette eine Erhöhung des Lösevermögens für Paraffin - im Gegensatz zu den Halogenalkylen - und gleichlaufend mit den Halogenalkylen eine Verbesserung der Selektivität ein.

Tabelle 15

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Methylrhodanid	CH_3SCN	1,5	45
Äthylrhodanid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCN}$	12,5	45
n-Propylrhodanid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SCN}$	18,5	45
n-Octylrhodanid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SCN}$	55	45

Durch Einführung einer Rhodangruppe in einen Kohlenwasserstoff wird das Lösungsvermögen für Paraffin wesentlich stärker herabgesetzt als bei Eintritt von Halogen. Die Selektivität der Rhodanverbindungen ist schlechter als die der entsprechenden Halogenverbindung.

Tabelle 16

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Methylbromid	CH_3Br	88,5	50
Methylrhodanid	CH_3SCN	2,2	50

Beim Methylrhodanid liegt die Löslichkeitskurve für Paraffin oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins.

Ersetzt man im Kohlenwasserstoff auch ein zweites Wasserstoffatom durch eine Rhodangruppe, wird die Entmischungskurve in das Gebiet höherer Temperaturen verschoben

u.U. so sehr, daß die kritische Temperatur der Paraffinlöslichkeitskurve experimentell nicht mehr zu ermitteln ist (beim Pentamethylenrhodanid oberhalb 250°C).

Der wechselvolle Einfluß des Austausches von Chloratomen gegen Fluoratome auf Lösungsvermögen von Paraffin und auf die Selektivität ist besonders deutlich beim Trichlorrhodan gegenüber seinen von uns erstmalig hergestellten Fluorsubstitutionsprodukten zu sehen. Wird im Trichlorrhodan, das eine sehr gute Selektivität besitzt, ein Cl-Atom durch ein F-Atom ersetzt, so geht die Löslichkeit für Öl und Paraffin stark zurück (für das Öl wesentlich stärker) unter erheblicher Verschlechterung der Selektivität. Durch Eintritt eines weiteren F-Atoms wird sowohl die Löslichkeit für Öl und Paraffin als auch die Selektivität wieder besser, übertrifft hinsichtlich der Selektivität sogar das Trichlorrhodan. Beim Ersatz des dritten Chloratoms durch Fluor ändert sich die Steilheit der Paraffinlöslichkeitskurve. Die Öllöslichkeitskurve des Trichlorrhodans hat im Gegensatz zu den Fluorierungsprodukten einen „negativen Temperaturkoeffizienten“. Die Fluorierungsprodukte sind wegen ihres tiefen Siedepunktes (35°C , 13°C und -6°C) und der Möglichkeit, die Verdampfungswärme zu Kühleffekten auszunützen, u.U. von Interesse.

b) Isocyclische Rhodanverbindung

Auch bei Benzolderivaten setzt die Rhodangruppe das Lösungsvermögen für Paraffin stärker herab als ein Halogensubstituent.

Tabelle 17

Lösungsmittel		Gew.% Paraffin	Entmischungstemperatur $^{\circ}\text{C}$
Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	30	30
Rhodanbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}$	0,5	30

V. Senföle und Nitrile

Als Vertreter der Gruppe der Senföle wurde nur das Allylsenföl untersucht. Der Verlauf der Löslichkeitskurve für Öl und Paraffin entspricht dem Bild, wie wir es bei verschiedenen Halogeniden kennen und bietet nichts Neues. Das

¹⁾ Fussnote + + + +) S. 17

Temperaturgebiet des Paraffinschmelzpunktes wird nicht überschritten.

Die Einführung eines Cyanrestes macht sich hinsichtlich des Lösungsvermögens für Paraffin besonders stark bemerkbar. Bei acyclischen und cyclischen Verbindungen wie beispielsweise Acetonitril, Allylcyanid und Benzylcyanid liegt die Löslichkeitskurve für Paraffin beträchtlich oberhalb des Paraffinschmelzpunktes. Die Paraffinlöslichkeitskurve nimmt in diesem Fall die Form einer Parabel an. Lösungsvermögen und Selektivität sind stark von der Natur des mit der -CN Gruppe verknüpften Restes abhängig.

Ersetzt man im Acetonitril ein Wasserstoffatom durch Chlor, so wird das Lösungsvermögen für Paraffin und Öl größer und die Selektivität erheblich besser. Der Austausch aller Wasserstoffatome gegen Chlor führt zu einer weiteren Verbesserung der Selektivität, wobei das Lösungsvermögen für Paraffin so groß wird, daß die Löslichkeitskurve unter den Schmelzpunkt des Paraffins gedrückt wird.

VI. Sulfohalogenide

Die Sulfohalogenidgruppe vermindert das Lösungsvermögen für Paraffin stärker als die Rhodangruppe, aber nicht so stark wie die Cyangruppe. Beim Methylsulfochlorid und Athylsulfochlorid liegt die Löslichkeitskurve für Paraffin bei so hohen Temperaturen, daß die Entmischungstemperatur nur für niedere Paraffinkonzentrationen festgestellt werden kann. Beim Propylsulfochlorid überwiegt die Kohlenwasserstoffkette schon so stark, daß die Paraffinlöslichkeitskurve nur bei mittleren Konzentrationen des festen Kohlenwasserstoffs das Temperaturgebiet des Schmelzpunktes des Paraffins etwas überschreitet. Im Sulfofluorid ist Paraffin etwas unlöslicher als im Sulfochlorid. Die Sulfofluoride besitzen gegenüber Sulfochloriden den Vorzug größerer Hydrolysenbeständigkeit. Durch Halogenierung des Alkyls wird die Löslichkeit für Paraffin vergrößert.

Tabelle 18

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Methylsulfochlorid	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	5	110
Chlormethylsulfochlorid	$\text{CH}_2\text{ClSO}_2\text{Cl}$	5	68,5
Trifluormethylsulfofluorid	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}^{*)}$	5	8

In der homologen Reihe der Sulfohalogenide wird mit Verlängerung der Kohlenstoffkette die Selektivität besser. Die Halogenierung, insbesondere die Chlorierung, wirkt im gleichen Sinne.

Bei Einführung eines zweiten Sulfohalogenidrestes in eine Molekel wird die Löslichkeit des Paraffins so gering, daß eine experimentelle Messung nur möglich ist, wenn man die beiden Substituenten mit einem Phenylrest verknüpft.

VII. Schwefelkohlenstoff und Abkömmlinge

Schwefelkohlenstoff ist im Patentschrifttum⁺⁺⁾ verschiedentlich zur Entparaffinierung empfohlen. Beachtenswert ist das große Lösungsvermögen dieser Verbindung für Paraffin bei guter Selektivität; sie wird in dieser Hinsicht nur von Methan und Äthan übertroffen.

Durch Halogenierung des Schwefelkohlenstoffs wird die Paraffinlöslichkeit erheblich verringert, durch Chlor mehr als durch Fluor. Die Selektivität der Halogenierungsprodukte (die Fluorierungsprodukte sind erstmalig dargestellt⁺⁺⁺⁾) ist wesentlich besser als die des Grundkörpers.

Tabelle 19

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Schwefelkohlenstoff	CS_2	73	20
Thiophosgen	CSCl_2	14	20
Thiocarbonyltetrachlorid	CSCl_4	8,5	20
Thiocarbonyltrichlormono- fluorid	CSCl_3F	17,5	20
Thiocarbonyldichlordi- fluorid	CSCl_2F_2	17	20

+) Siehe Seite

++) DRP 532 686 647 631, USP 2 191 136, EP 781 258, 822 934, EP 356 205, 511 170, Can P 360 666.

+++) Siehe Seite

VIII. Nitroverbindungen ³⁸⁰⁶ HANNOVER

Durch Einföhrung der Nitrogruppe in eine organische Molekel wird die L6slichkeit von 61 und Paraffin stark herabgesetzt Bis auf das 1-Nitrooctan liegen in den untersuchten F6llen die Paraffinl6slichkeitskurven zumindest teilweise oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins.

Tabelle 20

L6sungsmittel		Gew. % Paraff. bezw. 61	Entmischungs- Temperatur °C Paraffin 61		Temp. Spanne 61-Paraffin Δt °C
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	35	180,5	164,5	32
Chlorpyktrin	CCl ₃ NO ₂	35	34	-32,5	66,5
1-Nitrooctan	CH ₃ (CH ₂) ₇ NO ₂	35	44,5	-25	69,5
3-Nitropyridin	C ₅ H ₄ N.NO ₂	35	180,5	137	43,5
α-Nitronaphthalin	C ₁₀ H ₇ .NO ₂	35	109,5	67,5	42
Nitrobenzol	C ₆ H ₅ .NO ₂	35	56	27,5	28,5

Bemerkenswert ist die starke Verbesserung des L6sungsverm6gens f6r 61 und Paraffin und der Selektivit6t beim 6bergang vom Nitromethan zum Chlorpyktrin.

IX. Amine und S6ureamide

Auf die L6slichkeit von Kohlenwasserstoffen hat die Aminogruppe starken Einfluss. F6hrt man in Ammoniak, das bis 180°C weder 61 noch Paraffin l6st, eine Methylgruppe ein, so wird das L6sungsverm6gen so gesteigert, da6 die Paraffinl6slichkeitskurve unterhalb des Paraffinschmelzpunktes zu liegen kommt. Sehr klein ist die L6slichkeit von Kohlenwasserstoffen in Athylendiamin. Tritt zur Aminogruppe in die Molekel noch eine Hydroxylgruppe, so ist im Athanolamin und Tri6thanolamin das Einl6sungsgehen von Kohlenwasserstoffen unm6glich geworden.

In entsprechender Weise ist die Vergesellschaftung von Stickstoff und Sauerstoff in Säureamiden dafür verantwortlich, daß die niederen Glieder der homologen Reihe, z.B. Formamid, Kohlenwasserstoffe nicht lösen. Noch mehr gilt dies für Sulfamide (bis Propylsulfamid Unlöslichkeit).

In aromatischen Verbindungen setzt die Aminogruppe das Lösungsvermögen für Paraffin stark herab. Die beschränkte Löslichkeit mit paraffinischen Komponenten eines Gles wird in der Anilinpunktmethode zu analytischen Beurteilungen herangezogen.

Durch eine Aminogruppe wird die Paraffinlöslichkeit gegenüber dem Grundkohlenwasserstoff stark herabgesetzt.

Tabelle 21

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Benzol	C_6H_6	40	29,3
Anilin	$C_6H_5NH_2$	40	118
Cyclohexan	C_6H_{12}	40	25,7
Cyclohexylamin	$C_6H_{11}NH_2$	40	37

Die Einführung einer Methylgruppe in Anilin zum o-Toluidin vergrößert das Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe beträchtlich. Ganz entsprechend wirkt die Substitution eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe durch eine Alkylgruppe (z.B. Äthylanilin).

Es ist eine bekannte Erfahrungstatsache, daß Lösungsmittel, in deren Molekel Sauerstoff eingebaut ist, für Kohlenwasserstoffe ein schlechtes Lösungsvermögen besitzen. Es war deshalb zu erwarten, daß bei diesem Typ von Verbindungen die Paraffinlöslichkeitskurve im allgemeinen oberhalb des Schmelzpunktes von Paraffin liegen würde. Die Untersuchung von Propylenoxyd ergab, daß der Sauerstoff in dieser Molekel seinen Einfluß noch nicht genügend durchsetzen kann. Zur Verminderung des Lösungsvermögens für Paraffin wurde deshalb unter Anwendung der bei II bekannten Zusammenhänge Halogen in die Propylenoxymolekel eingebaut.

Tabelle 22

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Mischungs-temperatur °C
Propylenoxyd	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	völlig mischb.	55
Monochlorpropylenoxyd	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,7	55
Dibrompropylenoxyd	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CHBr}_2$	1,6	55
Trichlorpropylenoxyd	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CCl}_3$	völlig mischb.	55

Man findet auch hier wieder bestätigt, daß durch Einführung von Halogen das Lösungsvermögen zunächst herabgesetzt wird, um bei Einfügen von weiteren Halogen wieder anzusteigen.

Sein Bromäthyläther ist infolge der kürzeren Kohlenstoffkette der Einfluß des Halogens und des Sauerstoffs so überlegend, daß Öl und Paraffin bis 24°C nicht gelöst werden.

Als ungesättigte Verbindung würde Allylenoxyd untersucht. Sein Lösungsvermögen ist im Vergleich zu dem gesättigten Propylenoxyd kleiner, was den Erfahrungen aus Tabelle 8 entspricht. Die Selektivität der Verbindung ist jedoch verhältnismäßig schlecht.

BAG Target
3889 HANNOVER

oder beider Alkylgruppen kann die Selektivität wesentlich verbessert werden. Damit tritt aber gleichzeitig eine Steigerung der Paraffinlöslichkeit ein, wobei die Löslichkeitskurve die Schmelztemperatur des Paraffins unterschreitet.

Tabelle 25

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1	35
Äthyläthylketon	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)$	9	35
Dipropylketon	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$	26	35

Die Verschiebung der Paraffinlöslichkeitskurve in das Gebiet höherer Temperaturen ließ sich durch folgende Maßnahmen erwarten: Einführung weiteren Sauerstoffs, Einführung von Halogenen, der Knochengruppe oder eines anderen die Löslichkeit erniedrigenden Substituenten.

Der Vergleich von Aceton und Acetylaceton zeigt, daß durch die Einführung des Acetylrestes die Paraffinlöslichkeit nicht wesentlich verändert, die Selektivität aber ganz bedeutend verbessert wird.

Bringt man noch eine weitere Acetylgruppe in die Molekel, so ist das Lösungsvermögen des Diacetylacetons für Paraffin und Öl so gering, daß eine Lösung nicht mehr möglich ist.

Bei den halogenierten Ketonen fällt die Löslichkeit in Analogie zu den bisherigen Erfahrungen zunächst bis zu einem Minimum und steigt dann wieder an.

Tabelle 26

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	9,2	50
Chloraceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	11,2	50
Trichloraceton	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	2,5	50
Perchloraceton	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$	90	50

Mit der Steigerung der Zahl der Halogenatome in der Molekel wird die Selektivität der Halogenverbindung immer besser und erreicht beim Hexachloraceton ihren besten Wert. So beträgt beispielsweise die Temperaturdifferenz der Kurvenwerte für eine 20 Gew.-% 11-hexachloracetonlösung beim Aceton 17°C , beim Hexachloraceton 64°C .

Bei der Halogenierung des Butanons findet man die bei den Kohlenwasserstoffen gefundene Erscheinung wieder, daß durch den Eintritt von Halogen das Lösungsvermögen zunächst abnimmt.

Tabelle 37

Lösungsmittel		Gew.-% Paraffin	Entmischungstemp. $^{\circ}\text{C}$
Butanon	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	79,5	45
2-Brombutanon	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBrCH}_3$	70	45
2,3-Dibrombutanon	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\text{CH}_3$	61,6	45

Mit der Abnahme des Lösungsvermögens geht eine Verschlechterung der Selektivität Hand in Hand.

Acetonacetone besitzt ein verhältnismäßig schlechtes Lösungsvermögen für Paraffin und fällt durch die besondere Form der Löslichkeitskurve auf.

Die Untersuchung ungesättigter Ketone wie Mesityloxyd bzw. Ilioron ergab keine neuen Gesichtspunkte. Das erstgenannte Keton hat eine hervorragende Selektivität und ist in dieser Hinsicht der letzt genannten Verbindung überlegen.

b) Aromatische Ketone

Beim Ersatz einer Methylgruppe des Acetons durch den Phenylrest zum Acetophenon tritt eine Erhöhung der Löslichkeit gegenüber Paraffin ein. Die Einführung einer zweiten Phenylgruppe (Übergang zum Benzophenon) bedingt überraschenderweise eine Löslichkeitsabnahme bis zum Temperaturgebiet des Acetons. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Aceton und Benzophenon ist aber in der Selektivität festzustellen, die beim Benzophenon erheblich besser ist.

Tabelle 28

Lösungsmittel		Gew.-% Paraff. bzw. Öl	Entmischungs- temperatur °C		Temp.-Spanne Cl-Paraffin $\Delta t^{\circ}\text{C}$
			Paraff.	Öl	
Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	40	65,2	45	20
Acetophenon	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	40	49,5	18,5	31
Benzophenon	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	40	66,5	30	36,5

Eine günstige Beeinflussung sowohl des Lösungsvermögens für Paraffin als auch der Selektivität ließ sich erwarten, wenn die angeführten Ketone einer Halogenierung unterworfen wurden.

Tabelle 29

Lösungsmittel		Gew.-% Paraffin	Entmischungs- temperatur °C
Acetophenon	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	vollk. mischb.	60
ω -Bromacetophenon	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	1,3	60
$\omega\omega$ -Dibromacetophenon	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$	1,8	60
$\omega\omega\omega$ -Trichloracetophenon	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$	22	60

Mit Steigerung der Zahl der eingeführten Halogenatome tritt über ein Minimum der Löslichkeit für Paraffin wieder ein Anstieg des Lösungsvermögens ein. Die Selektivität ist beim $\omega\omega$ -Dibromacetophenon am besten, beim Acetophenon am schlechtesten. XIII. Alkohole und Phenole

In der homologen Reihe der Alkohole^{*)} tritt mit Verlängerung der Kohlenstoffkette eine Erhöhung des Lösungsvermögens für Paraffin und eine Verbesserung der Selektivität ein. Es besteht in dieser Hinsicht Analogie zu den Rhodanverbindungen.

*) Die für die Messungen benutzten Alkohole sind sorgfältig von Wasser befreit.

Die Reaktion von ...

Substanz	Mol. Gew.	Schmelz- punkt		Temperatur- differenz $\Delta \cdot 10^3$
		lit.	hier	
...	...	14,7	14,7	0,0
...
...
...
...
...

Die ...

Die ...

Die ...

IV. Acetale

Das ...

acetat und i-Amylacetat in der angegebenen Reihenfolge besser werdend. Triacetin hat trotz verhältnismäßig hoher kritischer Lösungstemperatur eine gute Selektivität. Beachtenswert ist Tri-o-tolylphosphat, das eine hervorragende Selektivität besitzt, obwohl die Löslichkeitskurve für Paraffin über dem Paraffinschmelzpunkt liegt.

XVII. Äther

Die Untersuchung der Löslichkeit von Paraffin in Diäthyläther und Di-n-propyläther ergab, daß die Löslichkeitskurven unterhalb des Schmelzpunktes des Paraffins liegen. Der Versuch, Lösungsvermögen und Selektivität durch Einführung von Halogen zu beeinflussen, zeigte, daß beide Eigenschaften außerordentlich stark von der Stellung des Halogens in der Molekel abhängen. Wie zu erwarten, ist die Wirkung des mittelständig eingeführten Halogens auf das Lösungsvermögen geringer, als bei endständiger Substitution. Mit verringerten Lösungsvermögen für Paraffin geht eine Verschlechterung der Selektivität parallel.

Die Paraffinlöslichkeitskurve des Monomethyl- und Monoäthyläthers des Athylenglykols liegt oberhalb der Schmelztemperatur des Paraffins.

Tabelle 32

Lösungsmittel		Gew. % Paraff. bzw. Öl	Entmischungs- temperatur °C Paraff., Öl		Temp.-Spanne Öl-Paraffin Δt °C
αα'-Dichlor- äthyläther	$(\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl})_2\text{O}$	40	37	-32,5	69,5
αβ-Dichlor- äthyläther	$(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl})$ $(\text{C}_2\text{H}_5) > \text{O}$	40	41	-37	78
ββ'-Dichlor- äthyläther	$(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2)_2\text{O}$	40	69	40	29

Als Beispiel eines aromatischen Äthers wurde Anisol untersucht. Es besitzt eine gute Selektivität, liegt mit seiner Paraffinlöslichkeitskurve jedoch unterhalb des Schmelzpunktes des Paraffins.

XVIII. Äther

Beim Übergang vom Dimethyläther zum Dimethylsulfid wird das Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe verringert. Diäthyläther und Diäthylsulfid sind hinsichtlich der Löslichkeit für Paraffin bzw. Öl etwa gleichwertig. Beim Aufstieg in der homologen Reihe wird die Löslichkeit verbessert (Diäthylsulfid hat grösseres Lösungsvermögen als Dimethylsulfid).

Die Chlorierung des Dimethylsulfides ergibt hinsichtlich der Beeinflussung des Lösungsvermögens die gleichen Erscheinungen wie sie bei anderen Verbindungen früher beobachtet wurden. Durch Einführung von zwei Chloratomen wird die Löslichkeit für Paraffin herabgesetzt. Bei symmetrischer Substitution von 4 Wasserstoffatomen durch Chlor wird die Löslichkeit so verbessert, dass sie grösser als beim Grundkörper ist. Das grösste Lösungsvermögen für Paraffin besitzt das Hexachlordimethylsulfid ^{*)}. Von den verschiedenen Chlorsubstitutionsverbindungen besitzt das *s*-Tetrachlordimethylsulfid die beste Selektivität.

Taballe 32 a

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Mischungstemperatur °C
Dimethylsulfid	$(CH_3)_2 S$	23	40
Dichlordimethylsulfid	$(CH_2Cl)_2 S$	5,5	40
Tetrachlordimethylsulfid	$(CHCl_2)_2 S$	41	40
Hexachlordimethylsulfid	$(CCl_3)_2 S$	47,5	40
Diäthylsulfid	$(C_2H_5)_2 S$	75	40
Dimethylsulfid	$(CH_3)_2 S_2$	58	40

Der Vergleich von Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid zeigt den die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen fördernden Einfluss des S-Atoms.

^{*)} Siehe Seite

XVIII. Heterocyclische Verbindungen

b) Pyridin, Chinolin, Indol und deren Derivate

Der Vergleich von Benzol und Pyridin zeigt, daß durch die Einführung von Stickstoff in den Benzolring das Lösungsvermögen für Paraffin erheblich absinkt. Die Schmelztemperatur des festen Kohlenwasserstoffs wird dabei allerdings noch nicht überschritten. Dies gelingt erst durch Einführung einer weiteren unlöslich machenden Gruppe wie der Aminogruppe bezw. von Brom oder Jod unter den Halogenen.

Das Aminopyridin besitzt trotz stark vermindelter Löslichkeit für Paraffin immer noch eine Selektivität, die größer ist als die des Jodpyridins.

Tabelle 33

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Pyridin	$C_5H_4N.H$	14	45
2-Fluorpyridin	$C_5H_4N.F$	10,5	45
2-Chlorpyridin	$C_5H_4N.Cl$	15	45
2-Jodpyridin	$C_5H_4N.J$	1	45
2-Aminopyridin	$C_5H_4N.NH_2$	fest 0 (1,6)	45 (120)

Die Einführung einer Alkylgruppe in das Pyridin läßt die Löslichkeit gegenüber Paraffin erheblich ansteigen. Die Selektivität wird beträchtlich verbessert.

Die Hydrierung des Pyridins zum Piperidin ergibt denselben Effekt; auch hier erfolgt ein Anstieg der Paraffinlöslichkeit sowie eine Verbesserung der Selektivität.

Durch die Einführung der Benzoylgruppe in das Piperidin wird die Löslichkeit gegenüber Paraffin stark herabgesetzt. Obwohl auch die Öllöslichkeit beträchtlich sinkt, ist immer noch eine befriedigende Selektivität vorhanden.

Tabelle 34

Lösungsmittel		Gew.% Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Piperidin	$C_5H_{10} \cdot NH$	40	31
Benzoylpiperidin	$C_5H_{10} \cdot NC_6H_5CO$	40	108

Der Vergleich von Chinolin und Isochinolin zeigt, dass der Einfluß der Stellung des Stickstoffatoms im Kern auf die Löslichkeit in diesem Fall gering ist; auch die Selektivität unterscheidet sich im Großen gesehen trotz anderen Verlaufs der Ölkurve nicht sonderlich. Eine erhebliche Verbesserung der Selektivität ergibt sich bei Hydrierung zum Tetrahydrochinolin bei etwa gleichbleibendem Lösungsvermögen für Paraffin. Durch Teilhydrierung und Einführung einer Methylgruppe unter Bildung des Chinolins wird die Selektivität bei Ansteigen der Paraffinlöslichkeit weiter verbessert.

Ähnliche bisher erwähnten Chinolinderivate übersteigen mit ihrer Paraffinkurve nicht die Schmelztemperatur des festen Kohlenwasserstoffs. Dies tritt erst ein bei Einführung einer unlöslich machenden Gruppe wie beispielsweise der methoxylgruppe unter Bildung des 2-Methoxychinolins oder der OH-Gruppe unter Erhalt des 3-Oxychinolins.

Tabelle 35

Lösungsmittel		Gew.% Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Chinolin	C_9H_7NH	14,5	45
2-Methoxychinolin	$C_9H_7N \cdot OCH_3$	5	45
3-Oxychinolin	$C_9H_7N \cdot OH$	unter 1	45

Die Untersuchung von Indol ergab einen überraschend hohen Wert für die kritische Lösungstemperatur von Paraffin, der nach den bisherigen Messungen an nicht substituierten heterocyclischen Stickstoffabkömmlingen nicht zu erwarten war. Auch hier ist die Selektivität befriedigend.

Der Einfluß von Wasser auf Löslichkeit und
Selektivität einer wasserlöslichen Stickstoffverbindung.

In Patentschriften ist verschiedentlich bei wasserlöslichen selektiven Lösungsmitteln zur Verbesserung der Abscheidung des Paraffins die Verwendung wasserhaltigen Lösungsmittels^{*)} empfohlen. Durch Zusatz von Wasser wird das Lösungsvermögen für Paraffin stark vermindert; gleichzeitig tritt damit aber eine erhebliche Verschlechterung der Selektivität ein. Dies bewirkt nach unseren Beobachtungen einen Anfall von Paraffin mit größerem Ölgehalt;

Tabelle 36

	Gew. % Paraff. bezw. Öl	Entmischungs- Temperatur °C Paraff. Öl	Temp. Spanne Öl-Paraff. Δt °C
Chinolin	30	46	13,5
Chinolin + 10 Gew. % Wasser	30	99,5	86

b) Heterocyclische Verbindungen mit mehr als
1 Atom Stickstoff

Mit Vermehrung der Zahl der Stickstoffatome in einer Molekel war eine Verminderung des Lösungsvermögens zu erwarten. Während bei den nicht substituierten Verbindungen mit 1 Stickstoffatom in der Molekel (Pyridin, Chinolin) die Paraffinlöslichkeitskurve an keiner Stelle das Temperaturgebiet des festen Kohlenwasserstoffs übersteigt, liegt beim Piperazin die Entmischungstemperatur so hoch, daß sie nicht mehr gemessen werden konnte. Auch beim Chinoxalin liegt im Gegensatz zum Chinolin fast die gesamte Paraffinlöslichkeitskurve oberhalb des Schmelzpunktes des verwandten Paraffins. Durch Hydrierung des die beiden Stickstoffatome enthaltenden Ringes zum Tetrahydrochinoxalin wird das Lösungsvermögen für Paraffin (in Analogie) zu Chinolin einerseits und Tetrahydrochinolin andererseits) noch geringer. Die Einführung einer

^{*)} DRF 123 101, 140 546, 140 927, 549 451, 689 063, 705 058
RP. 842 450

Methylgruppe in den Stickstoff enthaltenden Ring zum 2-Methylchinoxalin steigert das Lösungsvermögen so stark, daß wieder die gesamte Paraffinkurve unterhalb 52°C zu liegen kommt. Die Selektivität ist bei den erwähnten Verbindungen nicht sehr unterschiedlich. Beim 1-Methyl-benzimidazol ist neben einer verhältnismäßig guten Selektivität eine starke Unlöslichkeit gegenüber Paraffin zu beobachten.

Molekeln mit mehr Stickstoffatomen wie beispielsweise Azimidobenzol besitzen ein sehr geringes Lösungsvermögen gegenüber Paraffin und Öl.

c) Heterocyclische Verbindungen mit Stickstoff und Schwefel.

Die Messungen an 2-Bromthiazol bestätigten auch in Bezug auf die Löslichkeit die Ähnlichkeit zwischen Pyridin- und Thiazolabkömmlingen. Bei Piazthiol, 4-Phenylthiazol und 2,5-Dimethyl - 1,3,4-Thiodiazol liegt die Löslichkeitskurve für Paraffin besonders bei den beiden letztgenannten im Bereich flüssigen Paraffins.

d) Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff

Durch Einführung von unlöslich machenden Gruppen in das Furan, dessen Löslichkeitskurve für Paraffin unterhalb 51°C liegt, wird das Lösungsvermögen für Paraffin wesentlich herabgesetzt. Bei Furfurol, Furfuralkohol und Furfuroldiazetat liegt die Paraffinkurve fast für alle Konzentrationen im Gebiet flüssigen Paraffins.

Beim 1,4 Dioxan bestätigte sich erneut, daß durch Einführung von Halogen zum 2,3 Dichlordioxan das Lösungsvermögen gegenüber Paraffin zuerst absinkt.

Durch Einführung von 2 Methylgruppen in das γ -Pyrone, wird das Lösungsvermögen für Paraffin, das bei diesem Körper unmeßbar klein ist, so weit erhöht, daß die kritische Lösungstemperatur des 2,6-Dimethylpyrons bei 163°C liegt.

Piperonal fällt durch sein geringes Lösungsvermögen für Paraffin und seine gute Selektivität besonders auf.

Der Vergleich von 1,4 Dioxan und Äthylennmethylenoxyd zeigt die stärkere Wirksamkeit des Sauerstoffs im Fünfering gegenüber dem Sechsering, die sich in einer bedeutenden Verringerung der Paraffinlöslichkeit äußert. Die Selektivität ist unbefriedigend.

BAG Target
3896 HANNOVER

Reichsinstitut für Erdölforschung
der Technischen Hochschule Hannover Hannover, den 13.12.1944.

Kur z b e r i c h t

zum Forschungsauftrag: "Entparaffinierung von Mineralölen mit Lösungsmitteln in flüssiger Phase zwecks Herstellung kältebeständiger Öle für die Wehrmacht"
Kennwort: "Entparaffinierung"
Wehrmachtauftrags-Nr.: DE 1600 RFR XII 44
Tagebuch-Nr.: Schn 1/03/16 Dr.Gra./Z. v.7.7.44.

Seit der Berichterstattung vom 27.7.44 wurden die Arbeiten zur Synthese von Lösungsmitteln und deren Prüfung auf ihre Geeignetheit zur Entparaffinierung in flüssiger Phase fortgesetzt. Auf Grund der Untersuchung von bisher insgesamt 250 Lösungsmitteln verschiedenster chemischer Zusammensetzung konnten zahlreiche Fragen grundsätzlicher Natur zum Entparaffinierungsvorgang geklärt und eine Reihe von Erkenntnissen gewonnen werden, die für die weitere erfolgsversprechende Bearbeitung des Forschungsauftrages von Bedeutung sind.

Ein wesentliches Ergebnis der bisherigen Untersuchungen ist die experimentale Sicherstellung, dass

- 1) die Selektivität bei der Trennung von Öl und Paraffin für ein festgelegtes Öl-Paraffin-Gemisch in weiten Grenzen wandelbar ist und
- 2) die Entparaffinierung in flüssiger Phase möglich ist.

Ziffer I, II und III des aufgestellten Arbeitsplanes sind im Wesentlichen durchgeführt worden. Die weitere Bearbeitung wird sich darauf erstrecken, unter der Vielzahl gefundener Lösungsmittel gemäß Ziffer IV und V des Arbeitsplanes das günstigste auszuwählen und damit praktische Entparaffinierungsversuche nach dem neu gefundenen Verfahren anzustellen. Ausführlicher Bericht über die genannten Ergebnisse steht bevor.

Sachbearbeiter: Dr. Moos



BAG Target
3896 HANNOVER

Arbeitsplan

- I. ...
- II. ...
- III. ...
- IV. ...
- V. ...

"Entparaffinierung"

In der Öltechnik geschieht bis heute die Entparaffinierung durch Lösen des paraffinhaltigen Öles in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, Abkühlung des so verdünnten Öles bis zur Ausscheidung des Paraffins in fester Form und Abtrennung desselben mittels Filterpresse bzw. Zentrifuge, wobei ölarmses Paraffin und paraffinarmes Öl anfällt.

Ziel des Forschungsauftrages ist, die Entparaffinierung ohne Kälteaufwand durchzuführen, unter Vermeidung des Trennens einer festen von einer flüssigen Phase.

Die Entparaffinierung soll in der Wärme, mit einem selektiven Lösungsmittel erfolgen, das bei der hohen Temperatur flüssiges Paraffin nicht löst, Öl löst, so daß man die zwei flüssigen Schichten leicht voneinander trennen kann.

Es ist zu diesem Zweck ein Lösungsmittel zu finden, in dem

- a) flüssiges (geschmolzenes) Paraffin unlöslich
- b) bei der gleichen Temperatur das vom Paraffinwachs abzutrennende Öl völlig löslich ist.

Ein solches Lösungsmittel ist bisher nicht bekannt. Die bekannteren Lösungsmittel der Technik erfüllen - soweit geprüft - diese Bedingung nicht. Es ist deshalb notwendig, synthetisch Lösungsmittel zu erzeugen, deren Lösungsvermögen durch Einbau bestimmter, die Löslichkeit beeinflussender Gruppen nach Wunsch abgewandelt wird. Auch hierüber liegen verwertbare Unterlagen nicht vor.

Zur Lösung des Problems ergibt sich deshalb nachbezeichneter

Arbeitsplan:

- I. Qualitatives und Quantitatives Studium des Lösungsvermögens, im Chemikalienhandel greifbarer Lösungsmittel, gegenüber Paraffin und Spindelöl.
- II. Synthetische Darstellung bekannter aber nicht greifbarer Lösungsmittel, deren Verhalten von Interesse ist. Prüfung wie bei I.
- III. Synthese neuer Lösungsmittel mit einem Molekülaufbau, wie er durch die Ergebnisse aus I und II gefordert werden muß und Prüfung wie bei I.

- IV. Übergang von den Modellversuchen zur praktischen Entparaffinierung an verschiedenen Ölen im Laboratoriumsversuch.
- V. Schaffung einer geeigneten Entparaffinierungsapparatur zum neuen Verfahren in halbertechnischem Maßstab.

Bei der Durchführung des Arbeitsplanes Ziffer I, II und III sind in kleinen Mengen zahlreiche Chemikalien verschiedenster Art erforderlich, deren Beschaffung ohne DE-Einstufung auf erhebliche Schwierigkeiten stößt.

Zur Bearbeitung von Ziffer IV sind von einigen wenigen Chemikalien größere Mengen erforderlich. Vorräte an Chemikalien stehen in dem neuerrichteten Reichsinstitut nicht zur Verfügung. Erschwerend ist weiter, daß mit dem Fluß der Arbeit sich Bedürfnisse an neuen Chemikalien ergeben, deren Bestellung etwa auf Monate voraus nicht möglich ist, deren Beschaffung mit der gegebenen Dringlichkeitseinstufung aber nur mit großen Schwierigkeiten gelingen dürfte.

Zur Durchführung der Ziffer IV und V wird Stahl und wenig Messing und Kupfer zur Anfertigung von Apparaten benötigt.

H. M. M.

4. März 1944

XXXXXX
4 24 45

BAG Taroot
3896 HANNOVER

An den

Beauftragten für den Vierjahresplan
Beauftragter für die Förderung der Erdölgewinnung

Herrn Prof. Dr. B e n t z,

B e r l i n N W 7

Dorotheenstr. 21

Dr. Sch./Ha.

DE-Einstufung.

Sehr geehrter Herr Professor!

In unseren persönlichen Rücksprachen und in meinem Schreiben an Sie wies ich mehrmals schon darauf hin, daß wir unbedingt für mindestens einen unserer Aufträge eine DE-Stufe benötigen. Die Fortschritte unserer Untersuchungen auf dem Gebiete der Entparaffinierung sind so günstig, daß wir mit Sicherheit hoffen, eine grundlegende Neuerung in die Industrie einführen zu können. Es wird möglich sein, die paraffinischen Bestandteile von Rohölen und Braunkohlenteerdestillaten in flüssiger Phase abzuscheiden. Hierdurch kämen die für den Prozess bisher benötigten Kälteanlagen, Kratzkühler, Zentrifugen in Fortfall. Die in der flüssigen Phase abgeschiedenen Paraffine können zur Gewinnung von Hart-, Mittel- und Weichparaffinen fraktioniert gefällt werden. Hierdurch wäre der sehr unwirtschaftliche Schwitzprozess überflüssig. Gelingt uns die Verwirklichung unserer Aufgabe, so würde hier mit großen Energiemengen gespart werden, desgleichen könnte der Umfang einer modernen Raffinerie um etwa 20% apparate- und personalmäßig verkleinert werden.

Da wie betont, die Aussichten auf Erfolg ausserordentlich günstig zu sein scheinen, habe ich unter Leitung von Dr. Moos mehrere Akademiker, zwei Chemotechniker und einen Laboranten mit der Durchführung der Aufgabe betraut. Diese verhältnismäßig große Zahl ist allerdings kriegsbedingt, da wir die benötigten Präparate heute fast ausschließlich selber herstellen müssen.

Zur schnelleren Durchführung der Aufgabe wird das staatlich zugelassene Maximum an Überstunden von den einzelnen Gefolgschaftsmitgliedern überschritten.

Ich halte aus den geschilderten Gründen daher diesen Forschungsauftrag für die Erteilung einer DE-Nr. für geeignet und bitte, die Umschreibung von der SS-Nr. 4891-0377 (1952/14) IV/43 auf eine DE-Nr. zu veranlassen. Hierdurch wäre eine wesentliche Beschleunigung der Arbeiten gewährleistet.

Heil Hitler!