

Reichsinstitut für Erdölforschung der
Technischen Hochschule Hannover.

Report concerning the problem of Dewaxing of Mineraloil with Solvents in the liquid Phase for the purpose of making cold resistant oil. -- J. Moos.

This report which is divided into (1) General Part:- General remarks on the problem of dewaxing through the use of solvents; (2) Special Part which contains the experimental part and the investigation of various solvents - organic and inorganic and their influence under stated conditions as a solvent dewaxer. Tables are set up showing solvent used, wt. % of wax recovered and temperature range.

(NOTE:- Part B Inorganic Solvents and the section:- Summary and Suggestion for further work are missing from the report).

REC'D. JUN 29 1945
TIIC L.F. & L. S-C.

Reichsinstitut für Erdölforschung der
Technischen Hochschule Hannover.

B e r i c h t

über

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

Dr. J. M o o s
Hannover-Linden
Fröbelstr. 20/II.
(Germany)

Reichsinstitut für Erdölforschung
der Technischen Hochschule Hannover
Hannover, Am Kleinen Felde 12

Abgeschlossen 3.3.45

Inhaltsangabe

<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

IXX. Heterocyclische Verbindungen

- a) Pyridin, Chinolin, Indol und deren Derivate
- b) Stickstoffverbindungen mit mehr als 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

flüssiger Phase

Die Herstellung kältebeständiger Öle

Die Paraffinbestimmungsmethoden

Ergebnisse in organisch präparativer Hinsicht

Die Entfernung von Paraffin an Sonden mittels Lösungsmittel

Patentliteratur über die Entparaffinierung mit selektiven

Lösungsmitteln

Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick über die weitere

Bearbeitung des Forschungsauftrags

Allgemeiner Teil

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

Die 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 Rangoonöl 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 Rückstandöl 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 Kohlenwasserstofföls.
- B.) Die Ausscheidung der paraffinischen Bestandteile höheren Erstarungspunktes aus flüssigen Kohlenwasserstoffölen zur Gewinnung kältebeständiger Öle.
- C.) Die Jauchierung 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 Grossbetrieb 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 Veredelung 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 Öles in Leitungen stören. Man hat zwar vorgeschlagen, hochpolymere Stoffe, welche die Eigenschaft haben, die Paraffinausscheidung hintanzuhalten, dem Öl zuzusetzen (Parafflow); da diese aber nur bei sehr niederen 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 Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit entscheidet, ob es zur Bildung von amorphem oder kristallinem Paraffin kommt. Im Öl vorhandene, kolloidgelöste Beimengungen (z. B. Asphalt, Harze) 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 Desensibilisierung von Sprengstoffen, zur Herstellung von Enteisungsmitteln für Flugzeuge, von Gasschutzpräparaten, von wasserabweisenden Hüllen (Feldrationen, Regenmäntel, Munition) verwendet.}

linen 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 Gelbildung steckt. 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 Charles-Prozess wird beispielsweise die mit Benzin verdünnte Öl-Lösung in schnellaufende Separatoren (17000 U/min.) geleitet, das Paraffin an Zentrifugenmantel ausgeschieden und mittels Warmwasser oder Schaber ausgebracht. Das Zentrifugalverfahren verlangt im Gegensatz zu dem Filtrationsverfahren amorphes

- *) Isoparaffine 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 Raffinationsprozess z.B. mit Schwefelsäure oder durch Adsorptionsverfahren.

Paraffin^{*)}. Notwendige Sedimentation hierfür ist langsame Kühlung und ein kleiner Temperatur sprung zwischen Kühlmedium und Kühlgut ("Stoss- oder schockfreie Kühlung" ^{**)}.

Bei hochviskosen Destillaten erfolgt die Trennung 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 Wäschebehandlung, 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 grossem 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 Murphy-Prozess das AN-Fri-

*) Beim Filtrationsverfahren würde in mikrokristalliner Form als "amorphes" Material ausfallendes Paraffin auf dem Filtertuch einen seifenförmigen Belag bilden, der jede weitere Filtration unmöglich macht. Beim Schmelzprozess mag das abgeschiedene Paraffin eine grössere mittlere Vichte haben als die des kristallisierten Paraffin zukommt und zugleich genügend plastisch sein, um sich um die Zentrifugeneinsatz herumzubewegen und aus der Zentrifuge austreten zu können. Das Paraffin setzt sich überdies teilweise an der Zentrifugenwand ab, was zur Unterbrechung des Prozesses führt. Durch Lösungsmittel geeigneter Vichte kann die Abscheidung des Paraffins an die Zentrifugenschale 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 Kühlzone hervorgerufen.

Verfahren (Separator Sobel) genannt, das sich des Trichloräthylens bedient. Infolge der hohen Vichte des Lösungsmittels können Zentrifugen mit kleinerer Geschwindigkeit (3000-9000 U/min) Verwendung finden. Das Paraffin scheidet sich im Inneren der Zentrifuge aus. Da Trichloräthylene Asphalt löst, sind auf diese Weise auch asphalthaltige Rückstände zu entparaffinieren.

Beim Propanverfahren, das in steigendem Umfang Anwendung findet, benutzt man unter Druck verflüssigtes Propan, das ~~wie~~ für Paraffin und Asphalt ein überraschend geringes Lösungsvermögen, in 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 Ölöser, Aceton als Paraffinfaller wirkt und das Paraffin beispielsweise auf Trommel-Drehfiltern abgenommen wird, die auch bei anderen Entparaffinierungsverfahren vorteilhaft benutzt werden.

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

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

Die Nachteile der bisherigen Entparaffinierungsverfahren sind offensichtlich: Ein grosser Aufwand an Wärme und Apparaturen (Filter^{*)} bzw. Zentrifugen), schwierige Führung des Abkühlprozesses, Zusetzen von Apparateteilen durch ausgeschiedenes Paraffin, Schwierigkeiten beim Trennen der festen von der flüssigen Phase, besonders beim Auftreten amorphes Paraffins im Filtrationsprozess oder kristallisiertes 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 klar sein muss.

Entparaffinierung in flüssiger Phase

Wenn es gelingen würde, Lösungsmittel zu finden, die überhalb

^{*)} Saug- und Druckfilter

des Schmelzbereiches des Paraffins ein unterschiedliches Verhalten gegen Ölinhaltstoffe paraffinischen und nichtparaffinischen Charakters einerseits bzw. paraffinische Kohlenwasserstoffe höheren und niederen Erstarrungspunktes andererseits besitzen, wären die aufgezogenen Schwierigkeiten zu beheben. Man hätte dann in der ersten Stufe in der Forme 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 Forme weiter zu zerlegen in Kohlenwasserstoffe niederen und höheren Erstarrungspunktes^{*)}.

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 Kohlenwasserstoff¹⁾) völlig mischbar sein, den restlichen Inhaltstoff (Stufe 1: Paraffinische Kohlenwasserstoffe Stufe 2: Paraffinische Kohlenwasserstoffe höheren Erstarrungspunktes) nicht lösen;

^{*)} Durch den Begriff "niederer und höherer Erstarrungspunkt" sollen die bei der Arbeitstemperatur flüssigen bzw. festen Kohlenwasserstoffe gegenübergestellt werden. Die Grenze zwischen beiden Gruppen ist veränderlich und von äußeren Umständen 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 Wichte 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.) Wärmestabilität 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. Im

wissenschaftlichen Schrifttum

sind keine Unterlagen zugänglich, welche in diesem Zusammenhang verwertet werden könnten.

Quantitative Löslichkeitsuntersuchungen unter gleichzeitiger Messung der Löslichkeit von entparaffiniertem Öl und Paraffin in ein und demselben Lösungsmittel liegen nur von Poole und Mitarbeitern¹⁾ sowie von Heinze-Goebel²⁾ vor. Da die Messungen sowohl bei Poole für Öl und Paraffin, als auch bei Heinze-Goebel für Paraffin nur einen kleinen Konzentrationsbereich umfassen, bei Letztgenannten im Übrigen einen Vergleich der Werte³⁾ für Öl und Paraffin nicht gestatten, waren deren Befunde für folgende Untersuchungen ohne Interesse.

Ziel der Arbeit

In vorliegender Arbeit sollte ein qualitatives und quantitatives Studium des Lösungsvermögens der verschiedensten organischen Lösungsmittel gegenüber einem bestimmten Öl und Paraffin durchgeführt und gleichzeitig versucht werden, ein Lösungsmittel zu finden, das mit Öl mischbar ist und flüssiges Paraffin bei gleicher Temperatur nicht löst. Im Rahmen dieser Untersuchung war weiterhin zu prüfen, 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 Löser und seiner Lösekraft gegenüber den festen bzw. flüssigen Kohlenwasserstoffen ergeben. Sollte dies der Fall sein, wäre es o.J. möglich, Lösungsmittel "nach Maß" mit bestimmten Lösungseigenschaften synthetisch herzustellen.

Zum Problem der Löslichkeit

Man hat sich verschiedentlich bemüht, in dieses fundamentale Problem der Löslichkeit Klarheit hineinzubringen. Der Versuch, die Größe der Löslichkeit in Verbindung zu setzen mit Eigenschaften, aus denen auf Art und Größe der von den einzelnen am Lösungsvorgang beteiligten Partner geschlossen werden kann

¹⁾ Poole und Mitarbeiter Ind. Eng. Chem. 21, 1098 (1929)
" " " 23, 170 (1931)
" " " 24, 1215 (1932)

²⁾ Heinze-Goebel Öl und Kohle 38, 470 (1942)

³⁾ Wegen fehlender Wichtangaben 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 noch wie vor gezwungen, sich durch experimentelles Studium Einblick in das Löslichkeitsproblem Öl-Paraffin in unselektiven 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 Öles 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 vorzüglich beim Problem der Entfernung von in Sonden und Leitungen abgeschiedenem Paraffin durch Herauslösen mit Lösungsmitteln, und bei Laboratoriumsarbeiten (Analyse, Extraktionsversuch an ölführenden porösen Gesteinen u.ä.).

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 schwerstlösliche 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 Reagenzröhrchen gebracht und diese unter Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt durch Stopfen verschlossen bzw. bei leichter flüchtigen Stoffen unter Vermeidung eines zu großen Dampfraumes 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 $0,1^{\circ}\text{C}$ 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 $51,5^{\circ}\text{C}^{+)$ und Siedebe-
	reich $200-220^{\circ}\text{C}$ 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 äußeren 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 $70,5^{\circ}\text{C}$ 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	Entmischungstemperatur °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	Entmischungs- 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 auf g Paraffin^{*)} pro Mol der verschiedenen Kohlenwasserstoffe 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°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 Dotriskontan vom Schmelzpunkt 70,5°C bestätigt dies.

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

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

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

Tabelle 3

Lösungs- mittel	Gew.% Paraffin Schmelz- punkt 51,5°C	Gew.% Dotria- kontan Schmelzpunkt 70,5°C	Entmischungs- temperatur °C
n-Octan	17	4	25
	26,5	9	35
	82,5	28	45

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 Seite^{*)} 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	Entmischungs- temperatur °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.

^{*)} 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 1. 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 Paraffin-Löslichkeitskurven bis auf die erwähnten Kohlenwasserstoff-derivate 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	Entmischungs- temperatur °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	Entmischungstemperatur °C ⁺
Methylbromid	CH ₃ Br	41	30
Methylenbromid	CH ₂ Br ₂	2,5	30
Bromoform	CHBr ₃	18,5	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 den 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	Entmischungstemperatur °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 seinen 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 Bezugs-temperatur gleich gewählt werden.

^{***)} Petroleum 34,5 (1938).

^{****)} Chemie-Arbeit 1. H. u. B. 1944, S. 225.

^{****)} Es handelt sich hierbei um keinen reellen - 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 Kohlenwasserstoffkettewirkung, 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 $\frac{1}{\eta}$ ergab sich wie bei den Kohlenwasserstoffen (Vgl. S. 12), daß sämtliche gemessenen Paraffinlöslichkeiten bis etwa zum Kolverhältnis 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 Engel^{*)} 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

*) 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 Löslichkeit. Vgl. "++++" S. 17.

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 DRP 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 Verachlechterung der Selektivität (hierfür geänderte Folge Cl, Br, F, I).

Tabelle 13

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungs- temperatur °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	Entmischungs- temperatur °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 ₃ SCN	1,5	45
Athylrhodanid	CH ₃ CH ₂ SCN	12,5	45
n-Propylrhodanid	CH ₃ (CH ₂) ₂ SCN	18,5	45
n-Octylrhodanid	CH ₃ (CH ₂) ₇ 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 ₃ Br	88,5	50
Methylrhodanid	CH ₃ SCN	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 260°C).

Dem 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 °C
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	30	30
Rhodanbenzol	C_6H_5SCN	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

+) *Festsätze* +++++) 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 Cl 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 Mischungs-temperatur 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	Entmischungs- temperatur °C
Methylsulfochlorid	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	5	110
Chlormethylsulfochlorid	$\text{CH}_2\text{ClSO}_2\text{Cl}$	5	68,5
Trifluormethylsulfo- fluorid	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ *)	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	Entmischungs- temperatur °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

Durch Einführung der Nitrogruppe in eine organische Molekel wird die Löslichkeit von Öl und Paraffin stark herabgesetzt. Bis auf das 1-Nitrooctan liegen in den untersuchten Fällen die Paraffinlöslichkeitskurven zumindest teilweise oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins.

Tabelle 20

Lösungsmittel		Gew. % Paraff. bezw. Öl	Entmischungs- Temperatur °C Paraff. Öl		Temp. Spanne Öl-Paraff. t°C
Nitromethan	CH_3NO_2	35	186,5	164,5	22
Chlorpikrin	CCl_3NO_2	35	34	-32,5	66,5
1-Nitrooctan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NO}_2$	35	44,5	-25	69,5
3-Nitropyridin	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{NO}_2$	35	180,5	137	43,5
α -Nitronaphthalin	$\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NO}_2$	35	109,5	67,5	42
Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$	35	56	27,5	28,5

Bemerkenswert ist die starke Verbesserung des Lösungsvermögens für Öl und Paraffin und der Selektivität beim Übergang vom Nitromethan zum Chlorpikrin.

IX. Amine und Säureamide

Auf die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen hat die Aminogruppe starken Einfluß. Führt man in Ammoniak, das bis 180°C weder Öl noch Paraffin löst, eine Methylgruppe ein, so wird das Lösungsvermögen so gesteigert, daß die Paraffinlöslichkeitskurve unterhalb des Paraffinschmelzpunktes zu liegen kommt. Sehr klein ist die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Äthylendiamin. Tritt zur Aminogruppe in die Molekel noch eine Hydroxylgruppe, so ist im Äthanolamin und Triäthanolamin das Inlöslichwerden von Kohlenwasserstoffen unmöglich 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 Öles wird in der Anilinpunktmethode zu analytischen Beurteilungen herangezogen.

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

Tabelle 21

Lösungsmittel		Jew. % 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).

X: Oxide

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 erkannten Zusammenhänge Halogen in die Propylenoxydmolekel eingebaut.

Tabelle 22

Lösungsmittel		Gew.% Paraffin	Enteisungstemperatur °C
Propylenoxyd	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	völlig mischb.	55
Monochlorpropylenoxyd	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3,7	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.

Beim Bromäthylenoxyd ist infolge der kürzeren Kohlenstoffkette der Einfluß des Halogens und des Sauerstoffs so überwiegend, daß Öl und Paraffin bis 240°C nicht gelöst werden.

Als ungesättigte Verbindung wurde 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.

Tabelle 23

Lösungsmittel		Gew.-% Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Propylenoxyd	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2$	77	45
Allylenoxyd	$\text{CH}=\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2$	2	45

XI. Aldehyde

In den Aldehyden ist nach den beiden untersuchten Beispielen der Einfluß des Sauerstoffs auf das Lösungsvermögen verhältnismäßig schwach und zu gering, um die Paraffinlöslichkeitskurve in das Temperaturgebiet oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins rücken zu können.

Tabelle 24

Lösungsmittel		Gew.-% Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Butyraldehyd	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}$	25	40
Crotonaldehyd	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}$	10,5	40

Auch hier ist wie in Tabelle 9 das Lösungsvermögen für Paraffin bei der ungesättigten Verbindung kleiner.

XII. Ketone

a) Aliphatische Ketone

Ketone zählen zu den schon frühzeitig als Entparaffinierungsmittel verwendeten Substanzen. Sie werden in der Öltechnik in großem Umfang verwendet und dienen ebenfalls im Laboratorium in einer konventionellen Methode zur Paraffinbestimmung.

Aceton liegt mit seiner Paraffinlöslichkeitskurve oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins; seine Selektivität ist aber verhältnismäßig schlecht. Durch die Verlängerung einer

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	Entmischungs- temperatur °C
Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1	35
Methyläthyl- keton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)$	9	35
Dipropylketon	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$	26	35

Eine Verschiebung der Paraffinlöslichkeitskurve in das Gebiet höherer Temperaturen ließ sich durch folgende Maßnahmen erwarten: Einführung weiteren Sauerstoffs, Einführung von Halogenen, der Rhodangruppe 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 Messung 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	Entmischungs- temperatur °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
Hexachloraceton	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$	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.% Öl-bezw. Paraffinlösung 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 27

Lösungsmittel		Gew.% Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Butanon	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	79,5	45
3-Brombutanon	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBrCH}_3$	70	45
3,3-Dibrombutanon	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2\text{CH}_3$	1,6	45

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

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

Die Untersuchung ungesättigter Ketone wie Mesityloxyd bzw. Phoron ergab keine neuen Gesichtspunkte. Das erstgenannte Keton hat eine hervorragende Selektivität und ist in dieser Hinsicht der letztgenannten 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 Paraff. Öl		Temp. Spanne Öl-Paraffin t°C
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 Lösevermögens 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.

n-Butylalkohol fügt sich bezüglich seines Lösungsvermögens für Paraffin erwartungsgemäß in der homologen Reihe der Alkohole zwischen Propylalkohol und Amylalkohol ein. Es besteht keine Veranlassung, dem Butylalkohol gegenüber dem Amylalkohol eine Sonderstellung einzuräumen, wie es für den Entparaffinierungsprozeß durch Hunter[†] geschehen ist.

Tabelle 30

Lösungsmittel		Gew.% Paraff. bzw. Öl	Entmischungs- temperatur °C Paraff. Öl		Temp. Spanne Öl-Paraffin Δt °C
Methylalkohol	CH ₃ OH	5	142,5	112,5	30,5
Ethylalkohol	C ₂ H ₅ OH	20	92,4	64,3	27,6
n-Propylalkohol	C ₃ H ₇ OH	20	49,5	-11	60,5
n-Butylalkohol	C ₄ H ₉ OH	20	47,5	-36	83,5
n-Amylalkohol	C ₅ H ₁₁ OH	20	46	-39	85
n-Hexylalkohol	C ₆ H ₁₃ OH	20	43,3	-47	90,3
n-Octylalkohol	C ₈ H ₁₇ OH	20	42,5	--	--

Von den aromatischen Alkoholen zeichnet sich Benzylalkohol durch geringe Löslichkeit für Paraffin und durch verhältnismäßig gute Selektivität aus.

Dasselbe trifft für Phenol zu, dessen Lösungsvermögen für Paraffin etwas geringer als das des Benzylalkohols ist. Im Kresol wird durch die Einführung der Methylgruppe das Lösungsvermögen für Paraffin größer bei nahezu unveränderter Selektivität.

Durch Chlorieren des Phenols steigt im o-Chlorphenol die Löslichkeit des Paraffins so stark an, daß die Löslichkeitskurve unter den Schmelzpunkt des Paraffins rückt. Beim p-Chlorphenol entspricht das Lösungsvermögen dem des Phenols bei besserer Selektivität.

XIV. Acetale

Das Studium des Diäthylacetals zeigt in anschaulicher Weise wie durch Einführung von Chlor in die Molekel gewaltige Unterschiede in der Paraffinlöslichkeit und in der Selektivität je nach Stellung des Substituenten auftreten.

[†]Hunter, Entparaffinierung, 1938 Birmingham

Tabelle 31

Lösungsmittel		Gew. % Paraff. bzw. Öl	Entmischungs- temperatur °C		Temp. Span- ne Öl-Par- raffin Δt °C
			Paraff.	Öl	
Diäthylacetal	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	45	179,5	172	7,5
Acetaldehyd- bis-β-Chlor- äthylacetal	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	45	85,5	53,5	32
Dichloroacetal- dehyd-diäthyl- acetal	$\text{OCHCl}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	45	45	46,5	91,5

XV. Säuren und Säurehalogenide

Bei den niederen Gliedern der Fettsäuren wie Ameisensäure und Essigsäure ist das Lösungsvermögen für Öl und Paraffin infolge der Anwesenheit der beiden Sauerstoffatome der Carboxylgruppe sehr gering. Wird die mit dem Säurerest verknüpfte Alkylgruppe vergrößert, wächst das Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe. Bei der Propionsäure ist die Selektivität gut. Verbessert wird das Lösungsvermögen auch durch erschöpfende Chlorierung des Alkyls oder die Verminderung der Zahl der Sauerstoffatome durch Übergang zum Säurehalogenid. Die Selektivität ist beim Acetylfluorid verhältnismäßig schlecht. Bei Verknüpfung der Carboxylgruppe mit einem aromatischen Rest ist, wie das Beispiel des Benzoylfluorids zeigt, Selektivität und Lösungsvermögen gut.

XVI. Ester

Auch bei den Estern mit kurzer Kohlenstoffkette bewirkt der Sauerstoff der Carboxylgruppe eine Verringerung der Paraffinlöslichkeit in solchem Maß, daß die Entmischungstemperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des Paraffins zu liegen kommen. Das Vorhandensein zweier unmittelbar benachbarter Carboxylgruppen verstärkt diesen Effekt noch mehr. Die Selektivität von Methylformiat, Äthylformiat und Methylacetat ist beispielsweise schlecht, von Äthylacetat, n-Butyl-

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 verringertem Lösungsvermögen für Paraffin geht eine Verschlechterung der Selektivität parallel.

Die Paraffinlöslichkeitskurve des Monomethyl- und Monoäthyläthers des Äthylenglykols 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	$(\text{CH}_3.\text{CHCl})_2\text{O}$	40	37	-32,5	69,5
αβ -Dichlor- äthyläther	$(\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl})$ $(\text{C}_2\text{H}_5) > \text{O}$	40	41	-37	78
ββ'-Dichlor- äthyläther	$(\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2)_2\text{O}$	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 Thioäther

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 Brunkörper ist. Das grösste Lösungsvermögen für Paraffin besitzt das Hexachlordimethylsulfid^{*)}. Von den verschiedenen Chlorsubstitutionsverbindungen besitzt das *s*-Tetrachlordimethylsulfid die beste Selektivität.

Tabelle 32 a

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischung temperatur °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	$(CH_3)_2 S_2$	52	40

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

^{*)} Siehe Seite

XVIII. Heterocyclische Verbindungen.

a) 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 53

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungs- temperatur °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	$C_5H_4N.NH_2$	fast 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	$C_5H_{10} \cdot NC_6H_5 \cdot CO$	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 in Großen gesehen trotz anderen Verlaufs der Δ -Kurve 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 Chinaldins wird die Selektivität bei Ansteigen der Paraffinlöslichkeit weiter verbessert.

Sämtliche 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 8-Oxychinolins.

Tabelle 35

Lösungsmittel		Gew. % Paraffin	Entmischungstemperatur °C
Chinolin	C_9H_6NH	14,5	45
2-Methoxychinolin	$C_9H_6N \cdot OCH_3$	5	45
8-Oxychinolin	$C_9H_6N \cdot OH$	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. t°C
Chinolin	30	46	13,5	32,5
Chinolin + 10 Gew.-% Wasser	30	99,5	86	13,5

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

⁺) DRP 123 101, 140 546, 140 927, 549 451, 689 063, 705 058

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 μ -Pyron, 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 Äthylenmethylenoxyd zeigt die stärkere Wirksamkeit des Sauerstoffs im Fünfering gegenüber dem Sechsering, die sich in einer bedeutenden Verringerung der Paraffinlöslichkeit äußert. Die Selektivität ist unbefriedigend.