

Untersuchungen zum Ölaufbau I/II*)

Von Prof. Dr. C. K RÖGER, Göttingen

Eine kritische Sichtung des über die Entparaffinierung vorliegenden Materials soll die Möglichkeiten der Anreicherung bezw. Abtrennung der Isoparaffine, Olefine, Aromaten und Naphthene zeigen. Versuche, durch Zusatz von Viscositätserhöhern Modellschmieröl zu erhalten, hatten Erfolg und gaben neue Ausblicke zur Herstellung von Spezialölen.

I. Entparaffinierung von Ölen

Mit Dr. H. L U T H E R, jetzt Institut für chemische Technologie der T. H. Braunschweig

Infolge der großen Zahl und Mannigfaltigkeit der die Öle aufbauenden Verbindungen sind der chemischen Analyse Grenzen gesetzt. Weitgehende Öluntersuchung ist nur in Verbindung mit physikalischen Methoden möglich, von denen die Raman-Untersuchung¹⁾ am vielversprechendsten erscheint. Zuvor müssen die Öle aber durch Adsorptionsraffination und anschließende Selektivfraktionierung mit verschiedenen Lösungsmitteln²⁾ aufbereitet werden.

Ein brauchbares Lösungsmittel muß einmal ein großes Lösungsvermögen für das Öl, zum anderen ein geringes für das Paraffin aufweisen, so daß das Öl aus der Öl-Paraffin-Lösung herausgelöst wird. Es sind daher die Löslichkeitsverhältnisse Lösungsmittel-Paraffin und Lösungsmittel-Öl zu untersuchen. Da diese binären Systeme die Grundlagen der ternären Systeme Lösungsmittel-Öl-Paraffin darstellen, sind so Rückschlüsse möglich – die jedoch nicht bindend zu sein brauchen – wodurch die zeitraubende experimentelle Untersuchung der ternären Systeme erleichtert wird.

Die eigenen Versuche erstrecken sich auf die Bestimmung der Löslichkeit eines Paraffins vom Erstarrungspunkt 55° (Kogasin-Synthese) in etwa 60 organischen Lösungsmitteln, teilweise auch in Mischung miteinander, sowie auf die Löslichkeit von vier Ölen in einigen dieser Lösungsmittel.

Die Auflösung der Öle durch die Lösungsmittel führt nicht in allen Fällen zu homogenen Gemischen. Die Systeme Öl-Lösungsmittel sind demnach durch Entmischungskurven gekennzeichnet, wobei die Abhängigkeit der Entmischungstemperatur oder t_E vom Mischungsverhältnis Öl-Lösungsmittel groß oder gering sein kann. Zur Entparaffinierung ist erforderlich, daß $t_{E,G} > t_E$ bzw. $E_x = t_G - t_E$ positiv gehalten wird. Dasjenige Lösungsmittel wird demnach zur Entparaffinierung am besten geeignet sein, bei dem 1.) t_G möglichst hoch liegt, 2.) E_x von möglichst geringen Lösungsmittelkonzentrationen im Öl-Lösungsmittelgemisch an positiv ist und 3.) möglichst hohe m -Werte vorliegen.

Ergebnisse

Die Auswertung der ermittelten Löslichkeitswerte von Paraffin in über 60 organischen Lösungsmitteln und von Öl in 14 Lösungsmitteln vermittelt folgendes Bild:

1. Die Temperaturabhängigkeit der Paraffin-Löslichkeit ergibt beim Auftragen von $\log C$ (g Paraffin in 100 cm^3 Lösungsmittel) gegen t (Temperatur der Trübungspunkte) gerade Linien, deren Steigung m um so größer ist, je stärker die gelösten Paraffin-Mengen mit zunehmender Temperatur anwachsen. Dementsprechend ist auch die Ausfällung von Paraffin aus einer Lösung in einem bestimmten Temperaturintervall um so vollständiger, je größer m ist.

2. Unter den untersuchten Gruppen als Lösungsmittel geeigneter Verbindungen weisen die halogenierten Paraffin-Kohlenwasserstoffe die höchsten, die ungesättigten Alkohole und die niederen Paraffine die niedrigsten m -Werte auf. Zwischen diesen Extremen liegen in der Reihenfolge abnehmender m -Werte die halogenierten Olefine, die halogenierten Aromaten, die Naphthene, die Äther, die Ketone, die Ester, die gesättigten Alkohole. Amine, Schwefel-Verbindungen und Aldehyde können noch nicht beurteilt werden.

*) Die ausführlichen Arbeiten aus den Jahren 1944/45, die hier nur auszugsweise gebracht werden können, erscheinen in der Zeitschrift Brennstoffchemie.

1) J. Goubeau, Öl u. Kohle 37, 840 [1941]; J. Goubeau: Raman-Spektralanalyse in W. Böttger; Physikal. Methoden der analyt. Chem., Band III, 263, Leipzig 1939. Vgl. auch Luther „Anwendbarkeit der Raman-Analyse bei der Mineralöluntersuchung“ diese Ztschr. 61, 63 [1949].

2) E. H. Kadmer: Schmierstoffe und Maschinenschmierung, Berlin 1940 S. 125; H. Steinbrecher u. H. Kühne, Öl u. Kohle 13, 417, 481, 563 [1937]; E. Spausa, Brennstoff-Chemie 18, 333 [1937].

3. Das selektive Lösungsvermögen gegenüber Paraffinen wird durch den m -Wert nicht eindeutig festgelegt, da sich die Löslichkeitskurven überschneiden können. Als weiterer Anhaltspunkt für das Lösungsvermögen wird daher die Temperatur t_G gewählt, bei der $0,01 \text{ g Paraffin pro } 100 \text{ cm}^3$ Lösungsmittel gelöst sind.

4. Aus wirtschaftlichen Gründen ist Entparaffinierung bei Raumtemperatur anzustreben. Dafür ist jedoch das Lösungsvermögen der Halogen-Kohlenwasserstoffe mit $t_G - 25^\circ$ zu gut. Die niederen Alkohole (Methanol, Äthanol), $t_G = 30-40^\circ$, verhalten sich günstiger.

5. Gegenüber Ölen muß ein Entparaffinierungsmittel ein hohes Lösungsvermögen aufweisen. Das trifft für die Halogen-Kohlenwasserstoffe zu, für die niederen Alkohole nicht.

6. Auch die Temperaturabhängigkeit der Ölösungsfähigkeit der Lösungsmittel muß möglichst groß sein. Dieser Forderung entsprechen die niederen Alkohole besser als die Halogen-Kohlenwasserstoffe.

7. Um eine schlechte Paraffin-Löslichkeit nebst kleiner Temperaturabhängigkeit und eine gute Ölöslichkeit nebst großer Temperaturabhängigkeit zu erreichen, wurden Halogen-Kohlenwasserstoffe in den verschiedensten Verhältnissen mit Alkoholen gemischt. Der Erfolg ist befriedigend.

8. Es erscheint jedoch praktischer Hydroxyl-, Keto-, Äther- oder Estergruppen enthaltende Kohlenwasserstoffe stufenweise bis zu der gewünschten Wirkung zu chlorieren. Der Grad dieser Halogenierung ist durch die fortschreitende Instabilität der entstehenden Verbindungen und die Lage der Schmelz- und Siedepunkte begrenzt.

9. Chlorierte Ester, Aldehyde, Ketone und Äther sowie Amine waren als Lösungsmittel bei der Entparaffinierung brauchbar. entsprachen aber bisher noch nicht allen Anforderungen.

Anwendungen

In einer Apparatur (vgl. Bild 1) wird die gewünschte Entparaffinierungstemperatur mit in einem Dewar-Gefäß befindlichem eingekühlten Petroläther oder Methanol eingestellt. Das Gemisch von zu entparaffinierendem Öl und Lösungsmittel, etwa $20-30 \text{ cm}^3$, wurde in das Vorratsgefäß V eingefüllt, das gegen die Fritte F durch den mit einem langen Griff versehenen Sperrschliff S abgeschlossen war. Das Entparaffinierungsgemisch wurde in V bei der gewählten Temperatur etwa 1 h gerührt. Dann wurde S durch Anheben des Griffes geöffnet. Das Entparaffinierungsgemisch, aus dem das Paraffin ausgefallen war, lief auf die Jenaer-Fritte G 3, von der die Öl-Lösung in die mit Saugansatz versehene Vorlage L gesaugt wurde. Nach Absaugen der Flüssigkeit wurde mit 25 cm^3 vorgekühltem reinen Lösungsmittel nachgespült und wieder trocken gesaugt. Die Fritte konnte nach dem Auseinandernehmen der Apparatur gelöst und mit dem Paraffin nach einstündiger Erwärmung auf 80° im Trockenschrank gewogen werden. Später wurde das Paraffin mit warmem Benzol von der Fritte abgelöst, in einem Krystallisierschälchen das Benzol abgedampft und das trockene Paraffin gewogen.

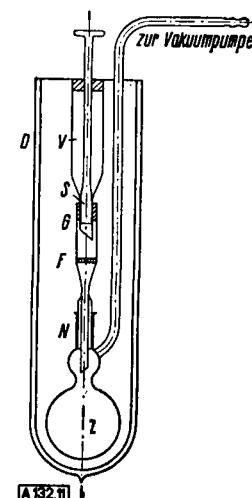


Bild 1
Entparaffinierungsapparatur
(Maßstab 1:7,5).

Bisher wurde nur mit Perchlorylen entparaffiniert. Das Verhältnis von Lösungsmittel zu Öl betrug 5:1 Volumenteile. In das praktisch paraffinfreie Öl L 1781 waren bestimmte Mengen Paraffin (Erstarrungspunkt 55°) eingewogen. Bei einer Einwaage von 1 g Paraffin und einer Entparaffinierungstemperatur von -20° ($= 10^\circ$ über t_G) wurden 1,067 g Paraffin (Erstarrungspunkt 54°) zurückgehalten, bei -10° ($= 20^\circ$ über t_G) 0,927 g Paraffin (Erstarrungspunkt 55°). Im ersten Fall waren also bei der Entparaffinierung noch weitere Ölbestandteile mit dem Paraffin infolge der zu niedrigen Entparaffinierungstemperatur abgeschieden worden. Dagegen wurde im zweiten Fall bei -10° ein reines Paraffin in einer Menge von 93% der Einwaage erhalten.

II. Die Viscosität von Harz-Lösungsmittelsystemen

Mit Dr. K. STRÜBER, Göttingen

Die Möglichkeit, die den komplex aufgebauten Schmierölen zugehörigen Eigenschaften durch einfachere „Modellschmieröle“ zu charakterisieren, ist von Bedeutung, da solche Modellöle leicht herstellbare und reproduzierbare Bezugssysteme für die Eigenschaften der veränderlichen technischen Öle darstellen würden. Verschiedene bereits untersuchte reine Kohlenwasserstoffe – speziell Alkylnaphthaline und -dekaline mit unverzweigten Seitenketten (bis 13 C-Atome) – genügten hinsichtlich ihrer Viscosität nicht den an ein Schmieröl zu stellenden Forderungen. Durch Zusatz von Viscositätserhöhern, wozu besonders Harze und hochpolymere Kohlenwasserstoffe in Betracht kommen, müßten aber Schmieröl-Modellkörper erhältlich sein. Es wurden daher Systeme aus Harzen und Lösungsmitteln durchgemessen, da die Viscosität ja ein charakteristisches Maß der Schmieröleigenschaften (wenn auch nicht aller) darstellt. Dabei wurden bewußt auch Harze und Lösungsmittel mit herangezogen, die zwar keine Verwandtschaft zu Schmierölen, dafür aber einen eindeutigen Aufbau besitzen. (Harze aus Dekalin, β -Naphthol, β -Naphthylchlorid, Tetralol, synth. Kautschuke; Lösungsmittel: Dekalin, ac.-Tetralol, Tetralylacetat, Tetralylbutyrat, Tetralin,

Propylbenzol, α -Methylnaphthalin, 1,6-Dimethylnaphthalin, Ölsäure, Ölsäuremethyl- und -butylester, Benzylalkohol, Octyl-naphthalin). Die Viscositäten wurden mit dem Höpplerschen Viscosimeter und dem Kapillarviscosimeter nach Ubbelohde gemessen. Es zeigte sich, daß es durchaus möglich ist, eindeutige Öle aus Harz-Lösungsmittelgenischen zu erhalten. Besonders scheinen Buna SS-Lösungen (nach Abbau in 70 min bei 130°) als Modellkörper geeignet zu sein. Allgemein ist es möglich, die wichtigsten, durch Kennzahlen festlegbaren Eigenschaften der Öle, wie Viscosität, Viscositäts-Temperaturverhalten, Stockpunkt, Flammpunkt usw. durch Kombination zweier Komponenten reproduzierbar einzustellen. Legt man solchen Modellölen Kohlenwasserstoffe zu Grunde, die außerordentlich tiefe Schmelzpunkte besitzen, so ergeben sich dadurch neue Möglichkeiten zur Herstellung von Spezialölen, z. B. tiefstockenden Ölen. Geht man von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus, so lassen sich Modellkörper nicht brennbarer Schmieröle aufbauen, deren Dichte über 1 liegt. Daß weitere von den Schmierölen geforderte Eigenschaften (Druckfestigkeit, Schmierfähigkeit usw.) ebenfalls auf diese Weise sich festlegen lassen, ist wahrscheinlich, notfalls durch Hinzufügen einer weiteren Komponente, zu erreichen.

Eintrag am 22. April 1948.

[A 132]

Über die Synthese des Äthylbenzols aus Benzol und Alkohol

Von Dr.-Ing. L. v. ERICHSEN, z. Zt. Chemisches Laboratorium des Tierärztlichen Institutes der Universität Bonn/Rh.

Das Monomere des in seinen elektrischen Eigenschaften außerordentlich wertvollen Polystyrols (Styroflex, Trolitul), das Styrol wird hauptsächlich durch katalytische Dehydrierung des Äthylbenzols gewonnen. Letzteres kann nicht nur aus Benzol und Äthylen mit $AlCl_3$ o. a. Katalysatoren, sondern am geeigneten Kontakt direkt aus Benzol und Äthylalkohol kontinuierlich hergestellt werden, wobei als Nebenprodukte Diäthyläther und höher äthylierte Benzole entstehen.

Die nachstehenden Ausführungen geben einen kurzen Überblick über Versuche, Äthylbenzol in katalytischer Reaktion unmittelbar aus Benzol und Äthylalkohol an sauren Aluminiumphosphat-Kontakten unter erhöhtem Druck zu gewinnen. Da die Arbeiten an diesem Problem aus zeitbedingten Gründen nicht weiter fortgeführt werden konnten, sind die Versuchsergebnisse noch lückenhaft, jedoch dürfte ihre Darstellung im Hinblick auf in der Zwischenzeit bekanntgewordene amerikanische Arbeiten^{1,2} nicht ohne Interesse sein, zumal das Äthylbenzol als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Styrol durch katalytische Dehydrierung erhebliche technische Bedeutung gewonnen hat. Es ging hierbei in erster Linie darum, das Arbeiten mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zu vermeiden, um die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zu vereinfachen, und gleichzeitig sollte als Ausgangsstoff Äthylalkohol ohne vorherige Dehydratisierung zu Äthylen oder Verarbeitung zu Halogeniden in einem Arbeitsgang zur Äthylierung verwendet werden.

Diskontinuierliche Versuche

Für die ersten orientierenden Versuche wurden Mischungen von Benzol (reinst, krystallisierbar) mit gleichen Mengen Äthylalkohol verschiedenen Reinheitsgrades über drei verschiedenen Katalysatoren, bestehend aus Al_2O_3 , $AlPO_4$ sowie aus $AlPO_4$ + überschüssige Phosphorsäure, im Einschlußrohr behandelt. Es wurde bei Temperaturen von 200°, 250° und 300° gearbeitet, wobei eine Mischung von Benzol mit technischem, wasserfreiem Äthylalkohol über einem Kontakt, der überschüssige Phosphorsäure enthielt, nach dem Erhitzen auf 250° bzw. noch stärker bei 300° eine grünlich-braune Fluoreszenz zeigte. Beim Öffnen dieser Rohre entwich unter Überdruck ein Gas, von dem eine kleine Probe durch Verbrennungsanalyse als Äthylen identifiziert werden konnte. Das Reaktionsprodukt des bei 300° durchgeföhrten Versuches wies zugleich ein Siedende von 89° auf, wurde aber mit Rücksicht auf die Kleinheit der Probe nicht näher untersucht.

Kontinuierliche Versuche

1. Apparative Teil

Mit dem in den Vorversuchen als geeignet befundenen Katalysator aus saurem Aluminiumphosphat wurden nunmehr Ver-

¹⁾ Am. Pat. 2409802 v. 22. 10. 1946.

²⁾ Am. Pat. 2417454 v. 18. 3. 1947.

suche in einer in Bild 1 schematisch dargestellten Apparatur vorgenommen, die größere Mengen stetig durchzusetzen gestattete.

Die Synthese vollzieht sich stetig im Kontaktrohr [1] von 70 mm lichter Weite und 1200 mm Länge. Über der Kontaktstufe [2] von 750 mm Höhe liegt eine der Erwärmung, Verdampfung und Überhitzung des Aufgabegemisches dienende Füllung von Aluminium-Drahtgeflecht [3] mit einer wirksamen Oberfläche von fast 1 m^2 .

Das Kontaktrohr wird durch den elektrischen Rohrofen [4] in geeigneter Thermoregelschaltung mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 1,5^\circ$, gemessen in der Kontaktfüllung, geheizt.

An Stelle des fehlenden Kompressors befinden sich zwei druckfeste Behälter [7, 8] mit Druckausgleichsleitung [9]. Die einzelnen Apparatelemente sind durch Hochdruck-Nadelventile verbunden.

Nach der Entspannung über das Präzisionsventil [18] wurde das Reaktionsprodukt in der durch die Teile [19 - 24] dargestellten Anordnung aufgefangen und gemessen. Die Vorlage [21] wurde durch CO_2 -Alkohol gekühlt. —

