

REPORT PAGE

26. Verbesserung von Rohparaffingatschen durch hydrierende Raffination. 7. Mitteilung über Paraffin-Raffination.
Improvement of crude paraffin by hydrogenating raffination. 7. report about paraffin raffination.

Page...ps. 472 - 476

Verbesserung von Erdölparaffingatschen durch hydrierende Raffination.

7. Mitteilung über Paraffin-Raffination.

Mit den uns übersandten 21 Paraffingatsch-Proben wurden bisher folgende Ergebnisse erhalten:

Nur bei einer Probe entspricht die Paraffinfraktion von 340 bis 500° die in diesem Falle 95 % des Gesamtproduktes darstellt, nach den analytischen Daten bereits ohne hydrierende Raffination den Anforderungen für die Schmieröl-Synthese und zwar:

(1) Schwitzöl II von Ersebinia

Das Produkt hat dunkelrote Farbe und kann schon durch sehr milde Hydrierung ohne wesentliche Änderung seines Siedeverhaltens fast farblos erhalten werden.

Aus elf Proben wurden durch hydrierende Raffination farblose bis gelbe Produkte erhalten, deren zwischen 340 und 500° siedende Fraktionen nach spezifischem Gewicht und Anilinpunkt den Anforderungen für die Schmierölsynthese entsprechen. Durch Spaltung wurden bei der Hydrierung als Nebenprodukt zwischen 8 % und 39 % Mittelöl bis 340° neu gebildet. Fünf der im folgenden angeführten elf Proben (2, 3, 10, 11 und 12) enthielten nach der Hydrierung praktisch keine über 500° siedenden Anteile mehr. Bei den sechs anderen Proben (4, 5, 6, 7, 8 und 9) sind in dem über 340° siedenden Teil des Hydrierproduktes noch 11 bis 47 % Anteile, die über 500° sieden, enthalten. Zur vollständigen Aufspaltung dieser hochsiedenden Anteile wäre ihre Abtrennung aus dem Hydrieranfall und Rückführung in die Hydrierung erforderlich.

Für zwei der elf Produkte genügten schon sehr milde Hydrierbedingungen.

(2) Paraffingatsch Idawoiche (Mittelölneubildung 25 %)

(3) Flussgatsch Ersebinia (Mittelölneubildung 26 %)

Fünf weitere Produkte konnten bereits unter Bedingungen, wie sie etwa der S.T.-Hydrierung von Braunkohle entsprechen, ausreichend raffiniert werden:

(4) Paraffingatsch 1199 Ehenania Ossag (Mittelölneubildung 8 %)

(5) Paraffingatsch Werag, Hiesburg (" " " 15 %)

(6) Petrolatum Oelebshausen (" " " 11 %)

(7) Rücklaufparaffin aus der Crackanlage der Nordd. Mineralölwerke, Wülitz (" " " 10 %)

(8) Schwerölparaffingatsch Mitzkendorf (" " " 27 %)

Für vier weitere Proben waren noch höhere Hydriertemperaturen zur Erzielung brauchbarer Produkte erforderlich:

(9) Paraffingatsch 1196 Rhenania Ossag	(Mittelölnaubildung 30 %)
(10) Neutralölparaffingatsch Lützkendorf	(" " 39 %)
(11) Paraffingatsch Wilhelmsburg	(" " 39 %)
(12) Schmitsöl I Trzebinia	(" " 37 %)

Sieben Proben haben unter den bisher angewandten Versuchsbedingungen noch kein befriedigendes Versuchsergebnis geliefert:

- (13) Minusgatsch Traebinia
- (14) Deutsches Petrolatum K, Kolin
- (15) Paraffingatsch I Wilhelmsburg
- (16) Gatsch I Fechelbronn
- (17) Paraffingatsch Wedel
- (18) Paraffingatsch Dollbergen
- (19) Gatsch II Fechelbronn

Bei den Produkten 13 und 14 und vielleicht auch 15 und 16 dürfte es voraussichtlich durch Anwendung schärferer Hydrierbedingungen gelingen, noch brauchbare Ausgangsstoffe für die Schmierölsynthese herzustellen. Bei den Produkten 17, 18 und 19, die nur Paraffingehalte zwischen etwa 25 und 30 % aufweisen, ist es sehr fraglich, ob durch Hydrierung noch brauchbare Produkte zu gewinnen sein werden.

Die Anwendung verschärfter Hydrierbedingungen ist naturgemäß mit stärkerer Spaltung verbunden. Die Ausbeuten werden dementsprechend kleiner sein als bei Produkten, die unter milderen Bedingungen raffiniert werden können.

Zwei Proben wurden nur analytisch untersucht:

- (20) Rücklaufparaffin EW 2 Pölitz

Von diesem Produkt war die vorhandene Probe für Hydrierversuche nicht ausreichend. Auf Grund der analytischen Daten kann aber geschlossen werden, daß sich das Produkt mindestens ebenso gut, wahrscheinlich etwas besser verarbeiten lassen dürfte als Probe (7).

- (21) Gasöl EW 3, Destillationsprodukt nach der Polymerisationsstufe in der Schmierölfabrik der Nordd. Mineralölwerke Pölitz.

Dieses Produkt enthält 75 % Mittelöl bis 340° mit spez. Gewicht 770/20°, es hat Anilinpunkt 83 und Stockpunkt -9°. Der Rückstand über 340° enthält nur wenig Paraffin, ist also zur Vermischung mit dem Einsatzprodukt der Krackanlage ungeeignet.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß die Paraffingatsche umso leichter zu brauchbaren Ausgangsprodukten für die Schmierölsynthese hydriert werden können je höher ihr Gehalt an Paraffin ist und je mehr Anteile bereits im richtigen Siedebereich liegen. Produkte mit sehr viel über 500° siedenden Anteilen, wie z.B. die Proben 4 und 5 mit 90 bzw. 91 % über 500°, können zwar u.U. schon bei sehr milden Bedingungen soweit raffiniert werden, daß die Paraffinfraktionen 340 - 500° den Anforderungen entsprechen, man muß aber trotzdem wesentlich höhere Reaktionstemperaturen anwenden, um die erforderliche Spaltung zu gewährleisten.

Bei hochsiedenden Produkten mit viel über 500° siedenden Anteilen ist es nicht ohne große Verluste möglich, das Produkt vollständig in den richtigen Siedebereich hineinzuspalten. Der Hydrierprozeß wird deshalb zweckmäßig unter Rückführung der Anteile über 500° durchzuführen sein. Man wird deshalb den Hydrieranfall entweder einer Vakuumdestillation unterwerfen müssen oder man könnte, wie bei der Sumpffasehydrierung, mit Heißabscheider arbeiten, wodurch zwar keine scharfe, aber wahrscheinlich eine ausreichende Trennung in Anteile unter und über 500° zu erzielen sein wird. Diese Fahrweise würde einen geringen Ausbenteverlust mit sich bringen.

Aus Untersuchungen von Herrn Dr. Baumeister folgt übrigens, daß auch Produkte mit beträchtlichen Mengen über 500° siedenden Anteile für die Schmierölsynthese gut geeignet sein können, wenn sie ausreichend hydriert sind. Eine Abtrennung der Anteile über 500° und Rückführung in die Hydrierung wäre demnach möglicherweise unnötig.

Störend für die hydrierende Raffination wirken sich asphaltartige Stoffe in den Paraffingatschen aus. Der Paraffingatsch Dollbergen (18) z.B., der bei der Vakuumdestillation einen pechartigen Rückstand hinterläßt, ließ sich nur mit stark verringertem Durchsatz soweit raffinieren, daß ein gelbes Hydrierprodukt erhalten wurde, während bei allen anderen Gatschen bei wesentlich höherem Durchsatz leicht farblose oder schwach gelbliche Produkte zu erhalten waren.

Für die Verarbeitung stark asphalthaltiger Paraffingatsche erscheint deshalb eine vorangehende Entasphaltierung oder Vakuumdestillation erforderlich.

Produkte mit relativ niedrigem Paraffingehalt, wie z.B. die Proben 15 bis 19, aus denen durch Hydrierung brauchbare Produkte schwerer oder garnicht zu gewinnen sind, dürften in Mischung mit sehr guten Produkten, wie z.B. den Proben 1 bis 5, noch verwendbar sein.

Eine wesentliche Verbesserung wäre in allen Fällen durch Mischung der hydrierten Erdöl-gatsche mit Paraffingatschen aus der Fischer-synthese oder durch gemeinsame hydrierende Verarbeitung der Erdöl-paraffingatsche mit Extrahartwachsen der Fischer-Synthese zu erzielen.

In anliegender Tabelle sind die wichtigsten Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Die angegebenen Destillationsprocente beziehen sich auf Atmosphärendruck. Sie sind durch Umrechnung aus den bei der Vakuumdestillation bei 5 mm festgestellten Werten erhalten.

Das spezifische Gewicht wurde bei 70° bestimmt, der Paraffingehalt der Fraktion 340 - 500° nach Holde.

Die in der Tabelle angegebenen Ausbeutewerte sind wie folgt angegeben:

$$\text{Spalt- Ausbeute} = \frac{\% \text{ über } 340^{\circ} \text{ im Anfall}}{\% \text{ über } 340^{\circ} \text{ im Originalprodukt}} \times 100$$

$$\text{Gesamt-Ausbeute} = \% \text{ über } 340^{\circ} \text{ im Anfall.}$$

Die in der Tabelle in Klammern angeführten Werte sind geschätzt und bedürfen noch einer Bestätigung bzw. Korrektur nach Abschluß der Untersuchungen. Zu den übrigen Zahlen ist zu bemerken, daß bei einzelnen Produkten, wie noch in Gang befindliche Versuche andeuten, eine spätere Korrektur in Richtung besserer Qualitäten und höherer Ausbeuten möglich sein dürfte.

Die Hydrirversuche sind in 200 cm³ Öfen bei 250 atü mit Durchsatz 0,8 kg/Liter Kat./Stunde ausgeführt.

Als Katalysator wurde in allen Fällen der Kontakt 7846 W verwendet. Kontakt 9058 erwies sich als weniger geeignet.

Mit jedem einzelnen Produkt wurden mehrere Versuche bei verschiedenen Hydrirtemperaturen ausgeführt, um die optimalen Arbeitsbedingungen zu ermitteln.

Für Beurteilung ihrer Eignung für die Schmierölythese wurden die hydrirten Proben im Vakuum bei 5 mm in Fraktionen zerlegt und von jeder Fraktion Anilinpunkt, Schmelzpunkt und spez. Gewicht bestimmt. Diese Daten wurden jeweils mit festliegenden Anforderungen an Ausgangsprodukte für die Schmierölythese verglichen.

Dieses Verfahren führt erfahrungsgemäß zu einer Beurteilung, die gut mit der Beurteilung auf Grund laboratoriumsmäßiger Crack- und Polymerisations-Versuche übereinstimmt. Diese letztere Prüfung erfordert einen großen Material-, Zeit- und Arbeits-Aufwand. Die Weitergabe hydrirter Proben an Herrn Dr. Baumister wurde deshalb auf eine geringe Anzahl beschränkt.

Herr Dr. Baumister hat von uns von folgenden Produkten hydrirte Proben erhalten und nach den Ergebnissen seiner Crack- und Polymerisations-Versuche beurteilt:

Urteil:

- | | |
|---|---|
| a) Petrolatum Odelebenhausen (6) | geeignet |
| b) Schwerölparaffin Lützkendorf (8) | } Untersuchung noch nicht abgeschlossen |
| c) Paraffingatsch 1199 Rhenania Ossag (9) | |
| d) Neutralölparaffingatsch Lützkendorf (10) | geeignet |
| e) Petrolatum Kolin (14) | ungeeignet |
| f) Paraffingatsch Wedel (17) | ungeeignet |

Bei den Proben e) und f) dürfte eine stärkere Aufhydrirung möglicherweise ebenfalls zu geeigneten Produkten führen.

Diese Beurteilung durch Herrn Dr. Baumister stimmt mit unseren analytischen Befunden überein.

N ^o .	Fr.	Bezeichnung	% bis 340	% 340- 500	% über 500	Fraktion		
						Spez. Gew. b. 70	A	
1551	II	1	Trsebinia, Schwitzöl II	5	94	1	0,778	
1558		2	Idawiche, Paraffingatsch	7	92	1	0,788	
1551	III	3	Trsebinia, Flugatsch	1	95	4	0,780	
1544		4	Rhenania Oessag, 1199	0	10	90	0,808	
1557		5	Herag, Misburg, Paraffingatsch	0	7	93	0,825	
1558		6	Oslebshausen, Petrolatum	0	29	71	0,812	
1560		7	H.N.W. Pölitz, Rücklaufparaffin	2	81	17	0,785	
1556		8	Lützkendorf, Schwerölparaffin	0	27	73	0,815	
1545		9	Rhenania Oessag, 1196	0	70	30	0,795	
1522		10	Lützkendorf, Neutralölparaffin	0	78	22	0,838	
1554	II	11	Wilhelmsburg, Paraffingatsch II	2	88	10	0,815	
1551	I	12	Trsebinia, Schwitzöl I	11	75	14	0,805	
1551	IV	13	Trsebinia, Minusgatsch	14	76	10	0,821	
1552		14	Kölin, Petrolatum	0	24	76	0,825	
1554	I	15	Wilhelmsburg, Paraffingatsch I	0	28	72	0,830	
1550	I	16	Fechelbronn, Gatsch I	23	69	8	0,824	
1559		17	Wedel, Paraffingatsch	26	74	0	0,818	
1116		18	Dollbergen, Paraffingatsch	4	56	40	0,841	
1550	II	19	Fechelbronn, Gatsch II	2	55	43	0,854	
		20	H.N.W. 2, Pölitz, Rücklaufparaffin	0	66	34	0,777	
		21	H.N.W. 3, Pölitz, Gasöl	75	25	0	0,815	

8. Januar 1943 Pa/Ki

476

		Fraktion 340 - 500°				Hydriertes Produkt über 340° siedend					
		Spez. Gew. b. 70°	A.P.	Sm P	%	Ausbeute		davon bis 500°			
						Spalt	Gesamt	%	Spez. Gew.	A.P.	Sm P.
94	1	0,778	116	42	88	100	95	99	0,778	116	42
92	1	0,788	111	45	73	(75)	(70)	(99)	(0,785)	(115)	(48)
95	4	0,780	107	37	70	74	73	99	0,779	112	45
10	90	0,808	125	59	90	92	92	83	0,792	119	51
7	93	0,825	130	57	86	(85)	(85)	(75)	(0,784)	(118)	(50)
29	71	0,812	115	51	62	89	89	53	0,798	118	51
81	17	0,785	111	48	65	90	88	69	0,782	115	47
27	73	0,815	115	38	48	73	73	71	0,783	117	46
70	30	0,795	115	51	78	70	70	76	0,787	115	45
78	22	0,838	102	49	41	61	61	100	0,779	116	48
88	10	0,815	98	38	45	(62)	(61)	100	(0,776)	(112)	(41)
75	14	0,805	98	32	45	(63)	(56)	100	(0,774)	(109)	(34)
76	10	0,821	99	33	41	81	70	98	0,792	108	36
24	76	0,825	115	32	47	76	76	55	0,791	105	34
28	72	0,830	-	-	(36)	71	71	93	0,804	114	45
		0,824	94	37	36	57	44	100	0,783	109	40
		0,818	90	35	(27)	68	50	100	0,778	105	39
		0,841	94	48	30	60	58	100	0,803	99	39
		0,864	95	48	(30)	74	73	71	0,815	107	43
66	34	0,777	120	58	79	-	-	-	-	-	-
25	0	0,815	98	-	wenig	-	-	-	-	-	-