



RHENANIA-OSSAG

Mineralölwerke Aktiengesellschaft

ZEA-Bericht Nr. 8
Laboratorium ZEA-Whr

Autor: Dr. Höter

**Titel: Über Filtrationsbeschleuniger
bei der Entparaffinierung paraf-
finhaltiger Öle**

Datum 28.7.1941

218

3996-30/301 et al.

61.

Dr. HÖR

ZE A - Kursbericht Nr. 6

**Über Filtrationsbeschleuniger bei der Entparaffinierung
paraffinhaltiger Öle.**

Autoren: Dr. HÖR, ZEA-Wer

ZEA-Wer, den 26.7.1941.

Inhalt

Substanzen der verschiedensten Stoffklassen wurden auf ihre Eignung als Filtrationsbeschleuniger bei der Entparaffinierung untersucht. Zur Beurteilung des Wirkungsgrades des Zusatzes wurde neben der Filtrationsgeschwindigkeit auch der Ölgehalt des anfallenden Paraffins herangezogen. Der Einfluss der Lösungsmittelkonzentration wurde untersucht. Es wurde gefunden:

- 1) Von den untersuchten Substanzen erwiesen sich neben Krackrückständen bestimmte Destillationsrückstände von Mineralölen (Bitumen) besonders wirksam. So wurde z.B. durch Zusatz von 0,5 % HVB (auf die Ölmenge berechnet) eine Beschleunigung der Filtrationsgeschwindigkeit um das 2-3fache unter gleichzeitiger Senkung des Ölgehaltes des Paraffins von 50 auf 20 % erzielt.
- 2) Im Gegensatz zu Versuchen ohne Zusatz nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit durch die Filtrationsdope mit Herabsetzung der Lösungsmittelkonzentration zu. Der Ölgehalt des Paraffins steigt dabei zwar an, liegt aber immer unter der Höhe, die man bei der Entparaffinierung ohne Filtrationsbeschleuniger selbst mit hoher Lösungsmittelkonzentration erzielt.
- 3) Zur Ermittlung der Wirkungsweise bitumenartiger Zusätze wurden dieselben in ihre Komponenten (Maltene und Asfaltene) zerlegt. Dabei ergab sich bei verschiedenen Bitumensorten, dass als die wirksamen Bestandteile nur die Asfaltene anzusehen sind. Die Maltene sind ohne Wirkung.
- 4) Der Dope-Zusatz kann zum Lösungsmittel oder zu dem zu entparaffinierenden Öl erfolgen.
- 5) Der Dope-Zusatz geht praktisch restlos in den Paraffingatsch über. Die Öle werden infolgedessen in ihrer Raffinierbarkeit nicht beeinflusst.
- 6) Ein Zusammenhang zwischen Filtrationsbeschleunigung und Stockpunktniedrigung wurde festgestellt.
- 7) Bei allen Versuchen erfolgte die Abkühlung ohne Rühren. Über die Wirksamkeit der Filtrationsbeschleuniger unter Rühren wird getrennt berichtet.

Einleitung

Es ist bekannt, dass man bei der Entparaffinierung paraffinhaltiger Öle die Filtrationsgeschwindigkeit des ausgeschiedenen Paraffins durch Zusatz von kleinen Mengen öllicher Stoffe ausserordentlich beschleunigen kann, und zwar insbesondere durch Stoffe, die imstande sind, die Struktur des Paraffins bei der Kristallisation zu beeinflussen. In Frage kommen in erster Linie Verbindungen, die sich in dem zu entparaffinierenden Öl bzw. Öllösungsmittel bei höherer Temperatur lösen, bei den Entparaffinierungstemperaturen dagegen schwer löslich sind.

Eine grosse Anzahl solcher Struktur verändernder Stoffe der verschiedensten Stoffklassen werden in der Literatur empfohlen. Da die Wirkung eines Filtrationsbeschleunigers jedoch von der Art des Ausgangsmaterials und des angewendeten Lösungsmittels sehr abhängig ist, mussten die bereits bekannten Stoffe für unser Ausgangsmaterial und Lösungsmittel erneut geprüft werden. Daneben haben wir eine grosse Anzahl anderer aussichtsreicher Verbindungen auf ihre filtrationsbeschleunigende Wirkung für die Entparaffinierung bei Harburger paraffinhaltigen Ölen untersucht.

Neben der filtrationsbeschleunigenden Wirkung müssen für unsere Zwecke an die Dopes folgende Forderungen gestellt werden:

- 1) Sie dürfen die Raffinationsfähigkeit der entparaffinierten Öle nicht beeinträchtigen und auch auf das Paraffin, das bei uns zur Synthese von Schmierölen eingesetzt wird, keinen ungünstigen Einfluss ausüben.
- 2) Sie müssen in heutiger Zeit beschaffbar sein. Stoffe ausländischer Herkunft und solche auf Basis von tierischen und pflanzlichen Fetten fallen aus.
- 3) Sie müssen unter Verwendung von geringeren Lösungsmittelmengen als bisher wirksam sein, weil unsere Harburger Entparaffinierungsanlage eine Regenerierung zusätzlicher Lösungsmittelmengen, die bei einer Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit bei Anwendung der bisherigen Lösungsmittelkonzentration anfallen würden, zurzeit nicht zulässt.

Bestimmung der Filtrationsgeschwindigkeit.

Die exakte Bestimmung der Filtrationsgeschwindigkeit erforderte gründliche Vorarbeiten und entsprechende Schulung der Beobachter. In reproduzierbarer Weise bestimmten wir die Filtrationsgeschwindigkeit nach der in der Anlage 1 beschriebenen Methode grundsätzlich mit einem paraffinhaltigen schweren Maschinenöl als Ausgangsmaterial und Benzol - Aceton - Toluol (BAT) im Verhältnis 50/50/20. Anschliessend haben wir unsere Versuche auch auf Zylinderöle ausgedehnt. Wir haben die Versuche zunächst ohne Rühren ausgeführt, trotzdem wir uns über den ausserordentlichen Einfluss der Rührgeschwindigkeit bewusst sind. Hierüber werden wir getrennt berichten.

Die Auflösung des Dopes kann sowohl in dem BAT als auch in dem Öl erfolgen. Voraussetzung ist lediglich, dass eine vollkommene Lösung vorliegt. Wir verwendeten ein trockenes ölfreies Lösungsmittel, konnten jedoch feststellen, dass das in der Rückgewinnung der Entparaffinierungsanlage sowohl auf der Paraffin- als auch auf der Ölseite anfallende ölhaltige und zum Teil auch feuchte BAT die Dope-Wirkung nicht beeinträchtigt. Unsere Untersuchungen über den Einfluss von Wasser auf die Filtrationsbeschleuniger lassen sich nur auf Vorbehalt auswerten, da bei der von uns gewählten Anordnung (ohne Rühren) eine teilweise Ausscheidung des Wassers an der Gefässwandung stattfand. Ohne Einfluss ist es, wenn man die Öl-BAT-Lösung vor der Abkühlung auf eine Temperatur von 40-60° erwärmt. Auch die sogenannte "doppelte Lösung", d.h. Zusatz eines Teiles des BAT nach erfolgter Abkühlung, ändert die Dope-Wirkung nicht.

Die Filtrationsbeschleuniger.

In Anlage 3 sind die Stoffe zusammengestellt, die wir auf ihre Wirksamkeit als Filtrationsbeschleuniger geprüft haben. Oppanol und oxydierte Paraffine (Versuch 6, 7, 8) zeigten unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen keine, Wollfett und Aluminiumstearat (Versuch 9-11) nur geringe Wirkung. Gute Wirkung zeigten in erster Linie Krack- und Destillationsrückstände von Mineral-

den (Bitumina, Versuch 16, 19 und 26). Am besten wirkte ein HVB 95/105 (Kettbrock). Wir haben deshalb diesen Dope auch für unsere weiteren Untersuchungen (Einfluss der Zusatzmenge, der Lösungsmittelkonzentration usw.) verwendet. Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, haben wir zur Beurteilung der Dope-Wirkung nicht nur die Ölmenge, die in der Zeiteinheit filtriert werden konnte, herangezogen, sondern auch den Ölgehalt des bei der jeweiligen Filtration erhaltenen Paraffins.

Der Effekt eines hoch aktiven Filtrationsbeschleunigers ist, wie Versuch 19 (HVB 95/105) zeigt, recht beträchtlich. Man kann dadurch die Filtrationsgeschwindigkeit rund um das 3fache steigern (615 g abfiltriertes Öl gegenüber 178 ohne Zusatz in der Zeiteinheit). Auch der Ölgehalt des filtrierten Paraffins ist wesentlich besser (11 % gegenüber 50,5 % ohne Zusatz).

Um festzustellen, ob bei Bitumina die Asfalten- oder Kalten-Komponente wirksam ist, haben wir das HVB in üblicher Weise mit n-Benzin in Asfaltene und Kaltene zerlegt. Wie die Versuche 23-26 zeigen, sind die Asfaltene die Wirkstoffe, die bereits in einer Konzentration von 0,25 % eine Wirkung zeigen, die 0,5 % HVB entspricht. Die Kaltene (Versuch 27) sind wirkungslos.

Zur Abrundung obiger Erkenntnisse haben wir noch versucht, ob sich Bitumen durch DAT in Kaltene und Asfaltene zerlegen lässt, und stellten dabei fest, dass selbst bei -30° nur eine unvollkommene Ausfällung der Asfaltene erfolgt.

Die als Filtrationsbeschleuniger wirksamen Stoffe zeigen in der Regel auch Paraffin-Wirkung, so dass zwischen beiden Effekten ein gewisser Zusammenhang besteht.

Den Einfluss der Zusatzmenge

auf die Filtrationsgeschwindigkeit und den Ölgehalt des Paraffins zeigen die Versuche 19-26, von denen wir die Ergebnisse der Versuche 19-22 kurvenmässig in der Anlage 4 zusammenfassen. Wie die Kurve zeigt, bewirken schon 0,1 % HVB eine Verbesserung der Filtrationsgeschwindigkeit und des Ölgehaltes des Paraffins. Mit

zunehmender Menge des Zusatzes steigt die Filtrationsgeschwindigkeit. Gleichzeitig geht dabei auch der Ölgehalt des Paraffins zurück. Der günstigste Effekt, d.h. die höchste Filtrationsbeschleunigung, und der günstigste prozentuale Abfall des Paraffin-Ölgehaltes pro Mengeneinheit Zusatz liegt bei 0,5 %. In diesem Punkt zeigen sowohl Kurve 1 (Öldurchsatz) als auch Kurve 2-3 (Brechungsindex - Ölgehalt) die grösste Steilheit. Bei Anwendung von mehr als 0,5 % HVB erzielt man zwar noch eine weitere Filtrationsbeschleunigung und auch noch eine Verbesserung des abgeschiedenen Paraffins, jedoch liegt der Gesamteffekt unter dem für 0,5 % Zusatz gefundenen Wert. (Einer Filtrationsbeschleunigung und Ölgehaltsenkung von 160 % bzw. 31,5 % durch die ersten 0,5 % HVB steht nur eine solche von 80 % bzw. 8 % durch Zusatz von weiteren 0,5 % HVB gegenüber.)

Da der Kurvenverlauf zwischen 0,75 und 1,0 % Zusatz schon sehr flach ist, ist durch einen Zusatz von mehr als 1 % HVB also nur noch eine so geringe Steigerung der Filtrationsgeschwindigkeit und Senkung des Paraffin-Ölgehaltes zu erwarten, dass die Nachteile, die durch eine verhältnismässig grosse Zusatzmenge bedingt sind, nicht aufgewogen werden.

Den Einfluss der Lösungsmittelkonzentration

auf die Filtrationsgeschwindigkeit und den Ölgehalt des Paraffins haben wir in Anlage 5 kurvenmässig dargestellt.

1) Ohne Dope

Die Kurve 1a, ohne Dope-Zusatz, zeigt, dass die Filtrationsgeschwindigkeit bei Herabsetzung der Lösungsmittelmenge von 5:1 auf 3:1 (der heute in unserer Entparaffinierungsanlage angewendeten Lösungsmittelkonzentration) praktisch konstant bleibt, um bei weiterer Verringerung der DAZ-Menge auf 2:1 abzufallen. Der Ölgehalt des Paraffins (Kurve 1b) fällt mit steigender Lösungsmittelkonzentration, und zwar anfänglich (1:2 auf 1:3) ziemlich stark und später nur mehr wenig.

2) Mit Dope-Zusatz

Bei Versuchen mit Dope-Zusatz liegen demgegenüber die Verhält-

nisse umgekehrt. Mit fallender Lösungsmittelkonzentration (Kurve 2a) nimmt die Filtrationsgeschwindigkeit bis zu einem Grenzwert (1:1,5) stark zu, um darüber hinaus - z.B. bis 1:3 - plötzlich sehr stark abzufallen, wobei man dann Werte erreicht, die der Größenordnung der Versuche ohne Dope nabekommen.

Der Ölgehalt des Paraffins steigt zwar mit abnehmender Lösungsmittelmenge, bleibt aber in jedem Falle unter dem Wert der Versuche ohne Dope-Zusatz bei hoher Lösungsmittelkonzentration.

Die steigende Filtrationsgeschwindigkeit bei verringerter Lösungsmittelkonzentration kann man vielleicht dadurch erklären, dass durch die Veränderung der Lösungsmittelmenge eine Konzentrierung des Dope-Zusatzes in der Öl-DAP-Lösung erfolgt.

Filtrationsbeschleunigung bei Zylinderölen.

Die in Uhr zur Entparaffinierung gelangenden Zylinderöle enthalten zum Teil zurzeit geringe Mengen an Bitumen, die bei der Destillation durch Überspritzen mitgerissen werden. Es war deshalb anzunehmen, dass ein solches Öl bereits eine zur Filtrationsbeschleunigung ausreichende Menge an bitumenartigen Anteilen enthält, so dass ein weiterer Zusatz von HVB wirkungslos bleiben musste.

Die Untersuchungsergebnisse der Anlage 6 bestätigen unsere Annahme, indem sie zeigen, dass die Filtrationsgeschwindigkeit des Zylinderöles bereits so gross ist, wie wir sie bei schwerem Maschinenöl durch Dope-Zusatz erreichen konnten.

Einfluss des Dope-Zusatzes auf die Raffinationsfähigkeit.

Wir haben das bei der Entparaffinierung mit Dope-Zusatz anfallende Öl raffiniert und mit Öl ohne Dope-Zusatz verglichen und dabei festgestellt, dass die Raffinationsfähigkeit nicht beeinträchtigt wird. Der Dope-Zusatz geht fast grösstenteils in das Paraffin über.

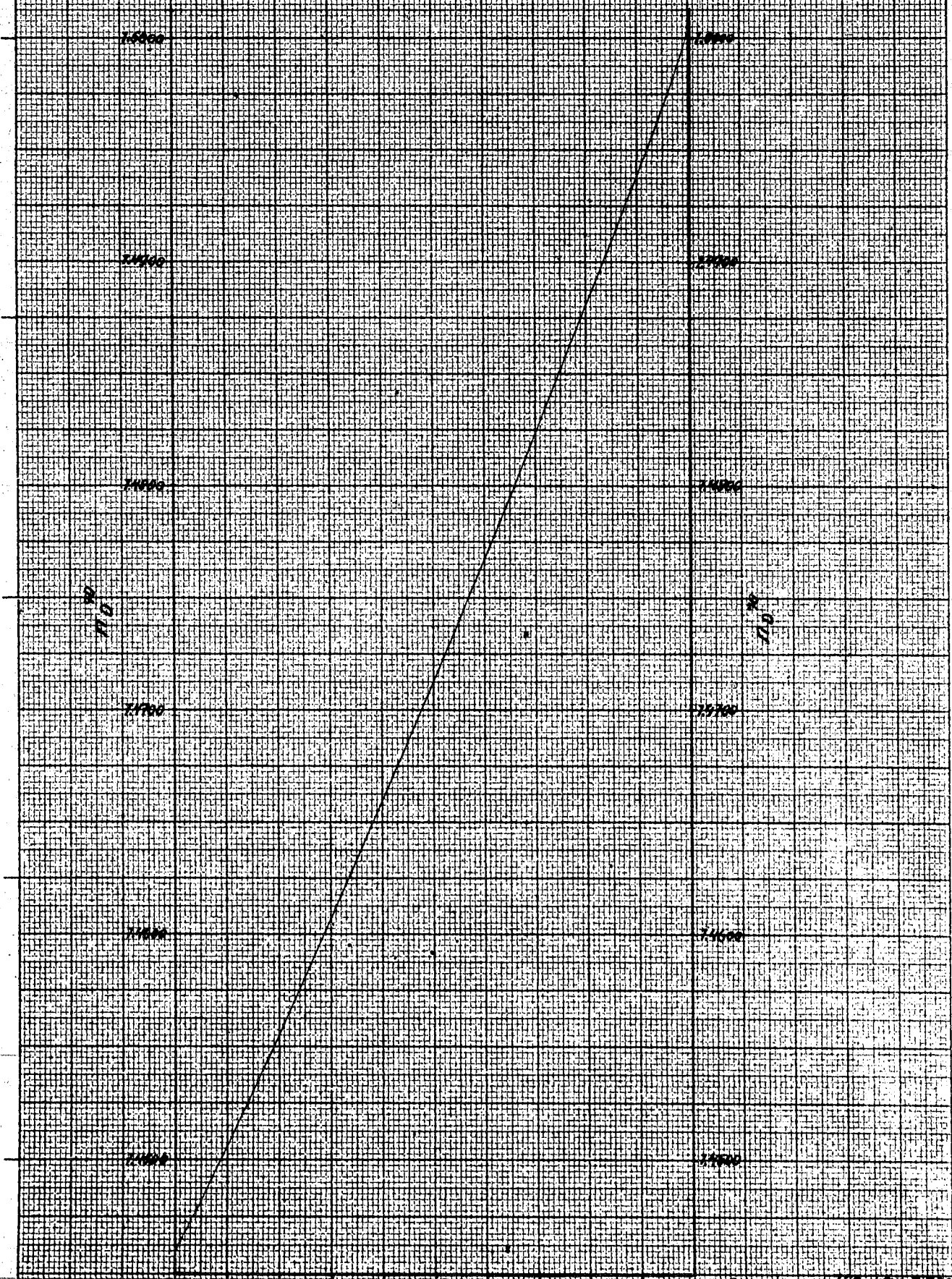
Bestimmung der Filtrationsgeschwindigkeit.

Bestimmung der Filtrationsgeschwindigkeit.

Als Versuchsoil benutzen wir ein schweres Maschinenöl (Gutmark).
 Hiervon wurden - wenn nicht anders vermerkt - 750 g in 3 l des
 Lösungsmittels, das wir in unserer Entparaffinierungsanlage ver-
 wenden (Benzol, Aceton, Toluol) bei 60° aufgelöst und an-
 schliessend im Kühlraum ohne Rühren auf -30° abkühlen lassen.
 Vor der Filtration wurde jeweils 1/4 Stunde mit Hilfe eines Rühr-
 werkes gut durchgemischt, so dass das Filtriergut homogen war.
 Die Filtration wurde derart durchgeführt, dass bei einem Vakuum
 von 550 mm mit der in der Aktennotiz vom 14.10.1940 beschriebenen
 Apparatur 60 Sek. gesaugt und 25 Sek. gewaschen wurde. Nach
 Trocknen mit Luft (60 Sek.) wurde der Paraffinkuchen mit Druck-
 luft abgeblasen und Öl- und Paraffinmenge wie üblich bestimmt.
 Aus den Brechungssexponenten bei 70° ermittelten wir anhand einer
 für das Versuchsoil aufgestellten Kurve (Anlage 2) den Ölgehalt
 des Paraffins. In der Regel wurde der Filtrationsbeschleuniger
 in warmem BAF aufgelöst. Aluminiumstearat, Disaugans und
 Oppanol, die sich in BAF nicht lösen, wurden in Öl gelöst, und
 zwar die ersten beiden Stoffe bei 60° und Oppanol bei 180°.

Anlage 2

Diagramm zur Bestimmung des Ölgehaltes im Peroffin aus schweren Maschinenöl (0.)



0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

ZER-100-100
 0-10



Stabilität versetzter Benz-Isolate

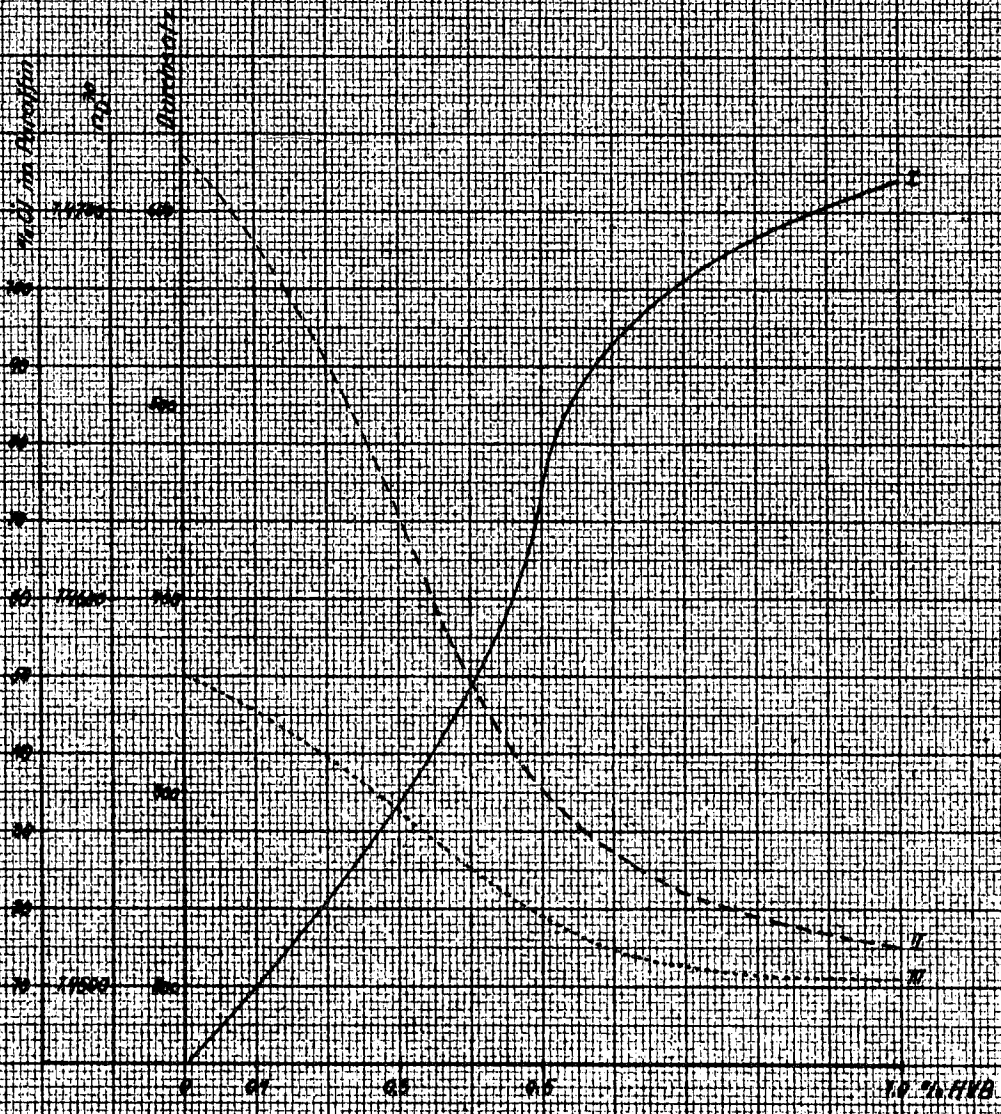
Ausgangs Benzol: **Ul 750 g. Kat 3 I**
 Temperatur: **50°C, wenn nicht anders vermerkt**
 Rezepte: **auf 5l berechnet**
 Filtrationsdauer: **300 sec (4 x 50, 4 x 25 sec)**

Nr.	Zusatz	Ul		Paraffin		Dichte	Schicht		
		Menge	Ausbeute	Menge	Dichte				
1	-	170	77,0	51	0,849	1,4714	57	56,5	
2	p-Cymol	0,5	106	73,1	72	0,855	1,4748	55	50
3	Isobutyl II.	"	200	77,2	61	0,843	1,4715	56,5	51
4	Isobutyl I.	"	201	76,0	57	0,848	1,4711	56,5	50
5	Olefinen	"	100	77,3	47	0,848	1,4710	57	50
6	Opapal 0-15	"	100	76,0	57	0,851	1,4727	56,5	53
7	Exsolv	"	170	76,9	54	0,848	1,4710	57	50
8	gebild. Paraffin	"	180	47,5	55	0,848	1,4712	57	50
9	Sollfett	"	234	77,0	70	0,848	1,4710	57	50
10	Endverteil	"	145	73,3	38	0,847	1,4690	58	48
11	Aluminiumstearat	"	302	79,1	80	0,848	1,4695	58	48
12	Paraffin	"	302	81,3	90	0,838	1,4630	57,5	38,5
13	Bludger-Rückstand	"	345	80,1	88	0,844	1,4690	58	48
14	Säureharz-Säuren	"	200	77,0	60	0,851	1,4720	56,5	51,5
15	Leber-Säuren	"	320	77,7	92	0,848	1,4710	56,5	50
16	Kerolank-Säuren	"	358	81,1	74	0,838	1,4633	58,5	39
17	" " "	"	278	83,6	55	0,830	1,4608	57,5	35,5
18	Säure-Rückstand (L ₂)	"	400	82,7	84	0,833	1,4620	58,5	35
19	AVD 95/105	1,0	315	85,0	84	0,868	1,4510	60	11
20	" "	0,5	488	86,0	75	0,819	1,4550	59	19
21	" "	0,3	698	83,2	60	0,824	1,4622	57,5	33,5
22	" "	0,1	207	80,0	49	0,843	1,4690	56,5	46
23	Aufkettene ex AVD	0,251	400	80,0	73	0,820	1,4652	59	19
24	"	0,151	200	82,1	60	0,838	1,4642	57	37
25	"	0,081	233	81,2	61	0,845	1,4667	58	43
26	"	0,041	210	76,0	64	0,852	1,4708	55	40
27	Kettene ex AVD	0,5	175	86,4	61	0,803	1,4700	52,5	60
28	Blasäuren 135/10	5,5	424	81,8	65	0,838	1,4650	57,5	30
29	Aufkettene ex "	0,251	478	76,7	120	0,841	1,4670	56,5	43
30	90C-Extrakt	0,5	360	85,1	63	0,824	1,4568	59,5	21

Anlage 4

Filtrationsgeschwindigkeit und Ölgehalt des Paraffins
in Abhängigkeit von der Dose Menge

- I. Durchsatz in g Öl
- II. Brechungsindex n_D^{20}
- III. Ölgehalt des Paraffins



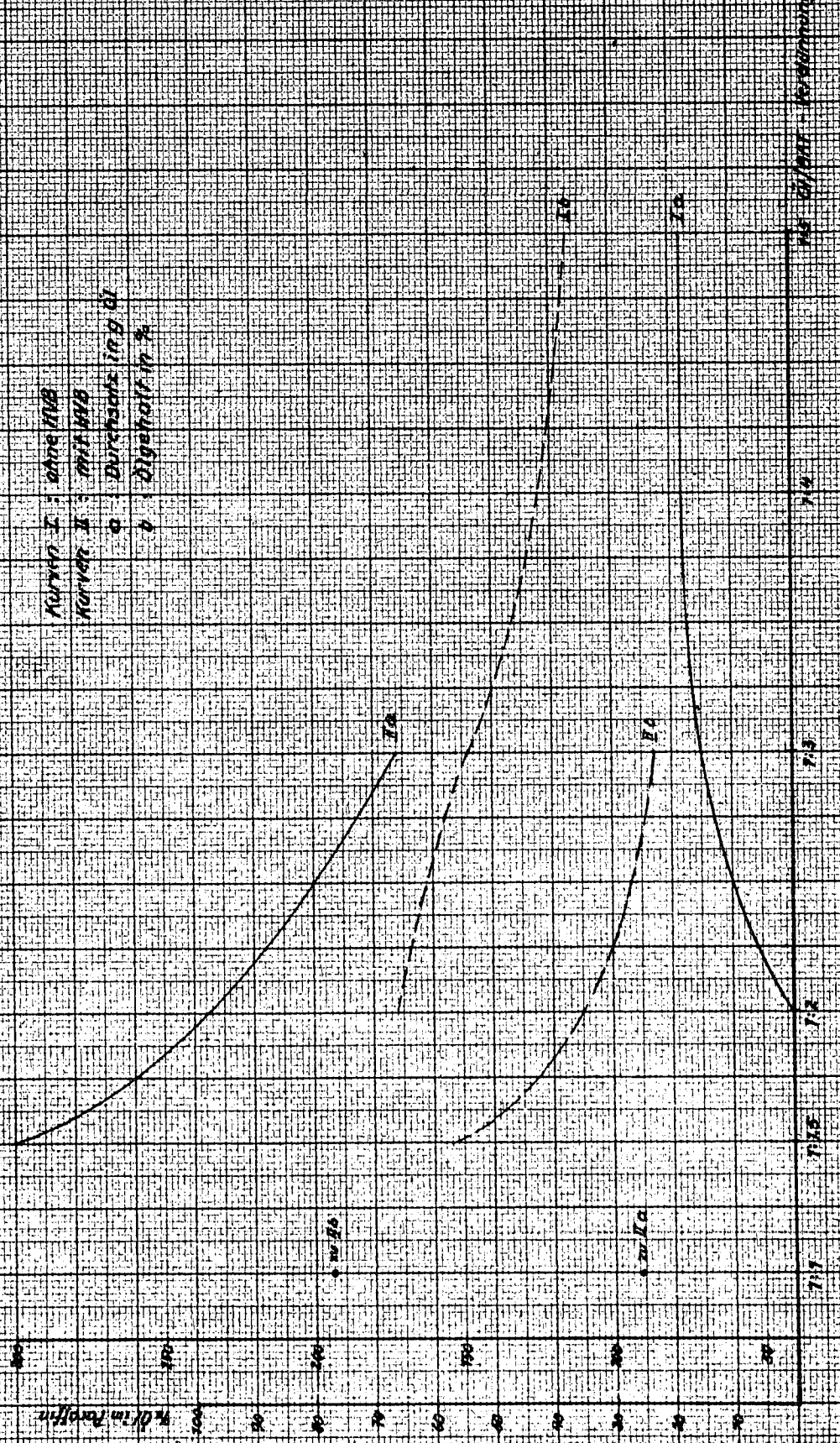
Anlage 5

Filterungsgeschwindigkeit und Ölgehalt des Paraffins in Abhängigkeit von der Ölverdünnung

Kurve I : ohne MIB
 Kurve II : mit MIB
 a : Durchsatz in g/dl
 b : Ölgehalt in %

Durchsatz

% Öl im Paraffin



16 g/dl Ölverdünnung

71.4

71.5

71.2

71.5

71.7

71.8

71.8



Einfluss der Lösungsmittelkonzentration auf die Filtrationsgeschwindigkeit und den Ölgehalt des Paraffins.

I ohne Zusatz von NVP

II mit Zusatz von 0,5 % NVP

	Angewendete Mengen		Öl		Paraffin				
	Öl g	BAT oder	Menge g	Ausbeute %	Menge g	n _D ⁷⁰	B.P. °C	Ölgehalt %	
I	1	500	12500	76	82,2	16,51	1.4642	55,5	37,5
	2	600	12400	76	81,3	17,51	1.4671	55	42,5
	3	750	12250	72	77,5	23	1.4737	53	54
	4	1000	12000	40	61,5	15	1.4800	51	66
II	1	750	12250	172	85,6	21	1.4570	57,5	23
	2	1000	12000	235	82,5	47	1.4630	56,5	35
	3	1200	11800	301	73,6	110	1.4755	52	57
	4	1500	11500	91	56,0	72	1.4862	48	77

Intensivierung von Zylinder mit Tr 330 von 9.9.41.

a) mit reinem, trockenem GAT

b) mit Betriebsabgasmittel

Versuchs- Nr.	Ø	GAT	H ₂ O-Zusatz	Abg. Temp.
	mm	g	%	°C
1	750	3	-	60
2	750	3	0,5	60
3	750	4	-	60
4	750	4	0,5	60
5	750	3	-	60

Vers.- Nr.	Ø plus GAT mm	Ø1		Paraffin				Geordet mit		
		Menge g	Ascheante %	Menge g	d ₇₀	n _D ²⁰	L.P. °C	Ascheante %	Geordet mit n _D ²⁰	
a 1	6340	650	85,0	108	10,827	11,459	64	14,2	67	1,4583
2	4610	532	85,0	104	10,830	11,461	64	16,0	67	1,4569
3	9480	674	86,2	106	10,827	11,459	64	13,8	67	1,4567
4	4720	600	84,0	108	10,830	11,460	64	15,2	67	1,4580
b 5	3280	810	84,0	79	10,826	11,458	65	12,0	68	1,4570