

3996-30/30/EM

Betr. PATENTANMELDUNG K.S.NITSCHÉ

186

004878

Die Patentanmeldung von K.S.Nitsche: "Verfahren zur Fraktionierung von Kohlenwasserstoffgemischen u. dergl." bezieht sich auf die Trennung von Erdöldestillaten, Rückständen, Paraffin, Wachsen u. dergl. in Fraktionen mit Hilfe von Lösungsmitteln. Das Mineralöl oder dgl. wird in einem Lösungsmittel mit guter Lösungsfähigkeit (Hauptlöser) gelöst - wobei sich u.U. schon eine Fraktion abtrennen lässt - und die weitere Fraktionierung wird dadurch zustande gebracht, dass dieser Lösung stufenweise eine Flüssigkeit mit schlechter Lösungsfähigkeit zugesetzt wird, sodass sich hinter einander die verschiedenen Fraktionen abtrennen.

Schon früher ist von Suida c.s. der Vorschlag zur Verwendung von Wasser als "Nicht-Löser" gemacht worden; nach dem Nitsche-Verfahren wird als "Nicht-Löser" ein azeotropisches Gemisch eines Lösungsmittels mit einem Nicht-Löser hinzugesetzt, wobei als Lösungsmittel z.B. der Hauptlöser verwendet werden kann, während als Nicht-Löser meistens Wasser in Betracht kommt. Diese Methode hat über die des Suida einen Vorzug, wenn Hauptlöser und Wasser ein wahres azeotropisches Gemisch bilden, sodass man bei der destillativen Trennung der Lösungsmittel nebst dem Hauptlöser ein azeotropisches Gemisch von z.B. Hauptlöser und Wasser zurückgewinnt. Man führt laut Nitsche das azeotropische Gemisch als solches in das Verfahren zurück und braucht keine besonderen Massnahmen zur Trennung dieses Gemisches zu treffen. Dieser Vorzug ist jedoch in den meisten praktischen Fällen nur scheinbar, da Wasser und organische Lösungsmittel meistens Pseudo-Azeotrope bilden, d.h. das azeotropische Gemisch, das man bei der Destillation erhält, entmischt in eine wasserreiche und eine lösungsmittelreiche Phase; die letztere kann wieder zum Hauptlöser zurückgeführt werden, während die erstere als Nicht-Löser verwendet werden kann. Mit Zugrundelegung dieser Erwägungen schlägt unsere Patentabteilung den Wert dieses Patentbesitzes - falls es gewährt werden sollte - nicht hoch an.

Eine Ausführungsform laut der Nitsche-Patentanmeldung besteht in der Kombination einer Entparaffinierung mit Hilfe eines Hauptlösers und einer Extraktion durch Zusatz eines azeotropischen Gemisches von Hauptlöser und Wasser zu dem Filtrat. Dieses Verfahren haben wir bei drei kroatischen Schmieröldestillaten angewandt (siehe Anlage 1: Memorandum NA 40 vom 20. Juli 1944 an Herrn Cavič). Es geht hieraus hervor, dass die Verwendung von Butanol als Hauptlöser zwecks der Entparaffinierung dieser Grundstoffe bei 0 und 25°C gute Resultate ergibt: der Stockpunkt der Filteröle liegt in der unmittelbaren Nähe der Entparaffinierungstemperatur. Bei der darauf folgenden Extraktion (durch Zusatz des azeotropischen Gemisches von Butanol und Wasser) trennt sich aus dem Filtrat eine Fraktion paraffinischen Charakters ab, während im Lösungsmittel ein Extrakt aromatischen Charakters zurückbleibt.

Bei der Beurteilung der Resultate ist jedoch zu erwägen, dass die Verwendung von Entparaffinierungsmitteln wie Butanol, Dichloräthan u. dergl. schon aus der Patentliteratur bekannt ist. Die Verwendung dieser Lösungsmittel ist also nicht frei, sodass ausschliesslich für Entparaffinierungszwecke das Patent für uns nicht von grossem Interesse ist.

Weiter ist es bei der Anwendung des obenbeschriebenen Verfahrens von wesentlicher Bedeutung, dass die Extraktion in nur einer Stufe stattfinden kann. Erfahrungsgemäss ist ein Gegenstrom-Verfahren in mehreren Stufen notwendig, will man hochwertiges Schmieröl in guter Ausbeute erhalten, sodass auch aus diesem Gesichtspunkt die Kombination eines Extraktions- und Entparaffinierungsverfahrens ohne Entfernung des Lösungsmittels nach der Entparaffinierung wenig Aussicht bietet.

Zum Schluss haben wir untersucht, auf welche Produkte der Gruppe eine Fraktionierung nach der Nitsche-Patentanmeldung anwendbar wäre; wir haben uns dabei überlegt, dass es wichtig sein könnte rohes Paraffin in Fraktionen von reinem (ölfreiem) Paraffin mit verschiedenem Erweichungspunkt zu trennen. Obwohl in dieser Hinsicht keine Versuche ausgeführt sind, veranlassen die Experimente mit den kroatischen Destillaten (Tabelle 3 der Anlage) zu der Mutmassung, dass der Effekt bei Anwendung des Nitsche-Verfahrens nicht gross sein wird. Sollte nämlich ein grosser Unterschied in Löslichkeit zwischen "Paraffin" und "Öel" bestehen, so müsste der Unterschied in Stockpunkt zwischen Raffinat und Extrakt erheblich sein. In Wirklichkeit ist der Unterschied sehr gering, was auch theoretisch zu erwarten ist.

Schlussfolgerung:

Auf Grund der obenstehenden Erwägungen scheint uns aus technischem Gesichtspunkt der Wert der Nitsche-Patentanmeldung sehr gering zu.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
A. Schaafsma.

Amsterdam, den 31. Juli 1944.
Betr. Nr. O/1900/0040.
W.

004880

M E M O R A N D U M

OPK 18 D 1554

von der Abt. NA

an Herrn Cavitt

Betr.: Entparaffinierung und Fraktionierung kroatischer Schmieröledestillate nach dem Nitsche-Verfahren.

Auf Veranlassung des Briefes vom 22. Mai 1944 vom Verwalter an das Laboratorium wurde in Laboratoriumsmaßstab eine Reihe Versuche betreffend die Entparaffinierung und Fraktionierung von drei kroatischen Schmieröledestillaten nach dem sogenannten Nitsche Verfahren angestellt zur Orientierung in bezug auf den technischen Effekt dieses Verfahrens.

Nach dieser Erfindung wird das Öl mit einem Hauptlöser gemischt, so dass das feste Paraffin abgespalten werden kann. Darauf wird das Filtrat mit einer gewissen Menge einer azeotropischen Mischung aus einem Nichtlöser mit einem Lösungsmittel, z.B. dem Hauptlöser, gemischt, wodurch Entmischung auftritt. Es spaltet sich eine ölrreiche Phase ab, in der sich ein verhältnismässig aromatisches Öl befindet (Raffinat), während die andere Phase, die grösstenteils aus dem Lösungsmittel besteht, aromatreiches Öl enthält (Extrakt).

Das Verfahren besteht also aus der Kombination einer Entparaffinierung und einer Extraktion in nur einer Stufe mit demselben Lösungsmittel, wobei das bei der Extraktion erforderliche verminderte Lösungsvermögen erhalten wird durch Zusatz eines Nichtlösers, wofür oft Wasser gebraucht werden kann. Das Nitsche-Verfahren weicht insofern von bereits früher vorgeschlagenen analogen Verfahren (Guida o.s.) ab, dass das Wasser als eine azeotropische Mischung mit dem Hauptlöser zugesetzt wird. Als Vorzug dieses Verfahrens wird beansprucht, dass durch eine einfache Destillation Hauptlöser und azeotropische Mischung getrennt werden können.

Wir bemerken hierzu, dass viele brauchbare azeotropische Mischungen entmischt und also pseudo-azeotropisch sind. Dies ist der Fall bei n-Butanol-Wasser, genannt in ersten Beispiel des Patentes. Hierbei tritt Trennung in eine butanolreiche und eine wasserreiche Phase auf. Diese Phasen könnte man sehr gut auf eine andere Weise dem Hauptlöser zusetzen als gerade im azeotropischen Verhältnis.

Die Untersuchung wurde ausgeführt mit drei Ölen, nämlich:

Leichtes kroatisches Maschinenöledestillat	IMO 3145	Siedepunkt	139°C
Schweres " " " "	3146	"	47°C
" " Zylinderöledestillat	3147	"	49°C

004881

- 2 -

Diese Öle wurden mit n-Butanol entparaffiniert. Im Einverständnis mit Herrn Prof. Zerbe wurden als Entparaffinierungstemperaturen 25°C und 0°C gewählt.

Das Öl wurde in 300 Gew.% Butanol gelöst und die Mischung bis auf 60°C erhitzt, wobei eine homogene Lösung erhalten wurde. Diese Lösung wurde darauf bis zur Entparaffinierungstemperatur gekühlt. Die Filtrierung erfolgte auf einem S. & S. Papierfilter Nr. 575 auf einem Büchnertrichter bei einem Unterdruck von 8 - 10 cm Hg. Die Filtration verlief glatt.

Der Paraffinkuchen auf dem Filter wurde zwei Male nachgewaschen mit 50 Gew.% Lösungsmittel (berechnet auf ursprüngliches Öl), wobei die Waschflüssigkeit dem Filtrat zugegeben wurde.

Der Paraffinkuchen wurde durch Destillation von Lösungsmittel befreit, ebenso wie das Filtrat. Die Ergebnisse der Entparaffinierung bei 25°C und 0°C sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Die Fließpunkte der Filteröle liegen dicht in der Nähe der Entparaffinierungstemperatur, wie sich bei einer gut durchgeführten Entparaffinierung erwarten lässt.

Zur Prüfung des Effektes der Extraktion durch Zusatz der azeotropischen Mischung wurden die bei der Entparaffinierung bei 0°C erhaltenen Filteröle in 300 Gew.% Butanol gelöst, wodurch wieder die ursprüngliche Filtratzusammensetzung entstand. Dabei wurden 100 Gew.% der azeotropischen Mischung Wasser-n-Butanol (37 Gew.% : 63 Gew.%) zugegeben, so dass das gesamte Lösungsmittel 10 Gew. Teile Wasser auf 100 Gew. Teile Butanol enthält. Die Extraktion fand statt bei 22°C. Während nach 24-stündiger Absetzung die Phasen getrennt wurden. Aus den Phasen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und die Eigenschaften der Ölfraktionen bestimmt. Diese sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Es ergibt sich, dass beim leichten Maschinenöl nur eine mässige Trennung erzielt wurde; beim schweren Maschinenöl und dem Zylinderöl - die nur wenig verschieden sind in Eigenschaften - ist die Trennung besser. Doch soll man bedenken, dass diese Trennung, entsprechend einer einstufigen Extraktion, verhältnismässig unvollständig ist, da bei der praktischen Herstellung hochwertiger Schmieröle Extraktion in mehreren Stufen angewandt wird.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
G.W. Nederbragt

Anlagen :
3 Tabellen.

004882

T A B E L L E 1.

Entparaffinierung kroatischer Schmieröldestillate
bei 25° C.

	TMO 3145 Leichtes Maschi- nenöldestillat		TMO 3146 Schweres Ma- schinenöldest.		TMO 3147 Zylinderöl- destillat	
	Paraffin	Filter- öl	Paraffin	Filter- öl	Paraffin	Filter- öl
Ausbeute in Gew. %	7.5	92.5	7.5	92.5	7.6	92.4
Fließpunkt Filteröl	-	23°C	-	23°C	-	23°C
Schmelzpunkt Paraffin (an drehenden Ther- mometer)	53°C	-	71°C	-	71.5°C	-

T A B E L L E 2.

Entparaffinierung kroatischer Schmieröldestillate
bei 0° C

	TMO 3145 Leichtes Ma- schinenöldest.		TMO 3146 Schweres Maschi- nenöldestillat		TMO 3147 Zylinderöl- destillat	
	Paraff.	Filter- öl	Paraff.	Filter- öl	Paraff.	Filter- öl
Ausbeute in Gew. %	15	85	15	85	14.5	85.5
Fließpunkt Filteröl	-	+ 2°C	-	0°C	-	0°C
Schmelzpunkt Paraffin (an drehenden Therm.)	57°C	-	63.5°C	-	64.5°C	-

004883

T A B E L L E 3.

Eigenschaften von Raffinaten und Extrakten,
erhalten bei Fraktionierung der Filteröle
nach Tabelle 2.

	TMC 3145		TMC 3146		TMC 3147	
	Extrakt	Raff.	Extrakt	Raff.	Extrakt	Raff.
Ausbeute in Gew. % auf Dest.	48.0	37.0	36.5	48.5	31.0	54.5
Viskosität 100° F in cS	105.7	77.7	1270	277	1709	340
" 50° C " "	52.7	42.2	437	137	556	155
" 210° F " "	8.58	8.28	28.2	17.3	31.8	18.
Viskositätsindex	+ 24	+74	-47	+65	-64	+54
Viskosität Engler 50° C	7.0	5.6	57.6	18.1	73.4	20.5
Spez. Gewicht 15/4° C	.943	.911	.974	.930	.979	.932
Fließpunkt ° C	- 1	+ 5	- 1	+ 2	+ 2	- 1