

**TITLE PAGE**

**28. Kleinversuche zur Frage der Propanet-  
paraffinierung.**

**Experiments on a small scale  
regarding the question of propane  
paraffination.**

**Frame Nos. 133 - 142**

## Kleinversuche zur Frage der Propanentparaffinierung.

### 1. Zielsetzung.

Im Hinblick auf Schwierigkeiten bei der Entparaffinierung in Litzkendorf erschien es notwendig, in systematischer Weise in Kleinen Versuche anzustellen, die möglichst schnell und übersichtlich einen Einblick in das Verhalten verschiedener Öle und einen Fingerzeig für die günstigsten Arbeitsbedingungen der Propanentparaffinierung geben sollen.

### 2. Allgemeine Versuchsbedingungen.

Auf Grund einer einleitenden Besprechung mit Herrn Dr. Fehrenbach, die eine Orientierung über die großtechnischen Verhältnisse in Litzkendorf geben sollte, wurden folgende, den großtechnischen Bedingungen möglichst nahe kommenden Versuchsbedingungen festgelegt:

Die Untersuchungen werden in einem Kippfilter von ca. 9 ltr. Inhalt, versehen mit einer Einrichtung zur Außenkühlung und Rührung, vorgenommen. Die Apparatur steht auf einer Waage und ist mit einem Widerstandsthermometer versehen, das die jeweilige Temperatur laufend automatisch registriert. Der elektrisch angetriebene Rührer ist ein Zweiflügelrührer, der 42 Umdrehungen pro Minute macht und dessen Flügel das untere Drittel des Gefäßvolumen überstreichen. Die Öl (600 g)-Propanmischungen in den Grenzen 1:1 bis 1:8 (Gewicht) werden mit Dampf auf 60° aufgeheizt und unter Rühren 1/4 Stunde auf dieser Temperatur gehalten, um eine vollständige Lösung zu gewährleisten. Die Lösung wird dann je nach den Versuchsbedingungen schnell mit Wasser oder langsam auf 40° oder 30° abgekühlt (Vorkühlperiode). In der nun beginnenden Hauptkühlperiode wird die Lösung durch Entspannen des Lösungspropan unter Hindrücken oder durch Entspannen von Zusatzpropan in den Gefäßen über die Lösung unter dauernder Kontrolle des Gewichts weiter gekühlt, bis -40° und Atmosphärendruck erreicht werden. Die Dauer dieser Hauptkühlperiode wird in allgemeinen

variiert zwischen 1 und 2 Stunden. Es wird dabei ganz, teilweise oder überhaupt nicht gerührt. Die Abkühlung wird gleichmäßig oder ungleichmäßig durchgeführt. Ab ca. 0° wird der Deckel des Gefäßes mit fester Kohlensäure und ab ca. - 30° das ganze Gefäß durch den Mantel mit Propan zusätzlich gekühlt. Bei - 40° werden Proben zur Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses und zur Kontrolle der Fällungen durch Mikroskopieren genommen. Die Proben werden unter Rühren oder aus der ruhenden Flüssigkeit abgesapft oder mit Schöpflöffel zum Teil auch nach 15 minütiger Absitzzeit von der Oberfläche und vom Boden der Flüssigkeit genommen. Dann wird der Apparat gekippt und durch ein Filtertuch unter geringem Überdruck (0,2 - 0,8 atü) filtriert. Die Filtrationszeit wird gemessen. Der Filtrerrückstand wird mit ca. 400 g Propan gewaschen. Von dem ausgefallenen Paraffin werden kleine Mengen in wenig Filtrat und in wenig Propan suspendiert und die Teilchen unter dem Mikroskop betrachtet. Alle Proben werden in möglichst kleinen versilberten Dewargefäßen mit Wattestopfen aufgehoben und innerhalb der nächsten 1 - 4 Stunden untersucht. Hierbei wurde auch auf die Geschwindigkeit des Absitzens des in der Lösung suspendierten Paraffins geachtet. Das Mikroskop ist so eingerichtet, daß das Objekt auf - 40° gehalten werden kann. Es wird unter gekreuzten Nikols betrachtet und aufgenommen. Diese mikroskopische Anordnung entspricht den amerikanischen Anordnungen (Anderson, Telly 1938; Kellogg 25.4.35).

Untersucht werden phenolraffinierte und nicht phenolraffinierte Destillat- und ebensolche Rückstandsöle. Die Öle werden s. T. in bestimmten Mischungen und s. T. mit Zusätzen s.B. von Harz und Asphalt, wie diese bei der Propan-Entsorgung und Entsapftierung anfallen, unter den verschiedenen Bedingungen untersucht.

Die Begutachtung der mikroskopischen Präparate wurde von Herrn Dr. Lenz und Herrn Dr. Schneider vorgenommen. In allgemeinen wurden diese Herren erst nach der Begutachtung von den zu Grunde liegenden Versuchsbedingungen und von der Beschaffenheit des untersuchten Öles unterrichtet, um jegliche subjektive Momente auszuschalten, insbesondere, da die visuelle Betrachtung ein reichhaltigeres Bild als die photographische Aufnahme ergibt.

### 3. Reproduzierbarkeit.

Es wurde festgestellt, daß unter Einhalten gleicher Versuchsbedingungen die Versuchsergebnisse, gemessen an Filtrationszeit und Größe und Aussehen der ausgefallenen Paraffinteilchen stets reproduzierbar waren. Das mikroskopische Bild war immer dasselbe, die Filtrationszeiten unterlagen <sup>relativ</sup> nur/geringen Schwankungen von  $\pm 30\%$ . Trotzdem dieser gleich zu Beginn der Versuche festgestellten Tatsache wurden praktisch alle Versuche doppelt ausgeführt. Eigens dazu angestellte Versuche zeigten, daß es für die Probenahme zur mikroskopischen Untersuchung gleichgültig ist, ob man die Probe der Suspension von Paraffin in der Öl-Propanlösung aus dem Kippfilter vor dem Filtrieren unter Rühren oder ohne Rühren oben oder unten in der Lösung entnimmt. Das mikroskopische Bild war stets das gleiche. Ebenso stimmt damit das Bild überein (abgesehen von der Konzentration), wenn man eine Probe des Paraffin-Filterguts wieder in Filtrat-Öl einbrachte und darin verteilte. Eine Zertrümmerung der Agglomeration der Paraffinteilchen durch das Filtrieren <sup>von</sup> findet also nicht statt.

### 4. Einfluß des Beginns der Propanentspannung. (Hauptkühlperiode)

Es hat sich gezeigt, daß der Beginn der Propanentspannung von großem Einfluß auf Größe und Einheitlichkeit der im Mikroskop beobachteten Paraffinteilchen und auf die Filtrationszeit ist. Wurde durch Außenkühlung mit Wasser schnell auf  $30^\circ$  herabgekühlt und dann erst mit <sup>der</sup> Propanentspannung begonnen, so waren die Teilchen uneinheitlicher und die Filtrationszeit schlechter, als wenn die Propanentspannung schon bei  $40^\circ$  begonnen wurde. Dieser Befund stimmt mit den entsprechenden Ergebnissen amerikanischer Untersucher überein (vgl. auch Abschnitt 9).

### 5. Einfluß des Verdünnungsverhältnisses

Ein Einfluß des Verdünnungsverhältnisses auf das mikroskopische Bild und auf die Filtrationszeit konnte innerhalb der Verdünnungsverhältnisse 1 : 1,5 bis 1 : 5,2 <sup>(Gewicht)</sup> nicht festgestellt werden. Höhere Verdünnungen als die angegebenen wurden nicht angewendet, bei geringeren Verdünnungen als der angegebenen waren die Versuchsfehler zu groß (hohe Viskosität), die Ergebnisse daher in jedem Falle unsicher.

### 6. Einfluß der Kühlkurve

Um den Einfluß der Abkühlung unter abgewandelten Bedingungen festzustellen, wurde abgeschreckt, schnell (6° in 5 Min.), langsam (3° in 5 Min.) und schließlich extrem langsam (1° in 6 Min.) abgekühlt; ebenso wurde die Abkühlung teils regelmäßig, teils unregelmäßig vorgenommen. Es zeigte sich, daß bei den einzelnen Ölsorten die Kühlkurve von unterschiedlicher Bedeutung für die Beschaffenheit der Paraffinteilchen im mikroskopischen Bild und für die Filtrationszeit war. Der Einfluß der Kühlgeschwindigkeit ist in einem mittleren Bereich (1°/Min. - 2°/Min) belanglos. Zu vermeiden ist schnelles Abschrecken. Einen günstigen Einfluß auf das Rückstandsöl hat sehr langsames Abkühlen, während allzu langsames Abkühlen bei den reinen Destillatölen zur Ausbildung sehr großer Paraffinteilchen und zum Absetzen führen kann. Destillatöle sind auf Änderungen und Unregelmäßigkeiten in der Kühlkurve weniger empfindlich als Rückstandsöle. In Übereinstimmung mit Ergebnissen der Amerikaner (vergl. Abschn. 9) weist dies darauf hin, daß nach Beginn der Ausscheidung fester Paraffinteilchen jeglicher Anlaß zur Neubildung von Keimen während der Abkühlperiode vermieden werden muß. Solche Anlässe geben aber nach bekannten Gesetzen alle Unregelmäßigkeiten in der Abkühlung, sei es durch Knicks in der Kühlkurve, sei es durch lokale Abkühlungsschocks. Solche können verursacht werden, z. B. Beispiel:

1. durch einseitig starke Abkühlungen von außen und daraus folgende lokale Strömungsunregelmäßigkeiten;
2. beim Abkühlen der Propan-Öllösung durch Propanentspannung in großen Gefäßen <sup>ohne</sup> irgendwelche regelmäßige

~~gegenseitige~~ Durchmischung. Hier wird wegen des hydrostatischen Drucks das Sieden des Propans und die Abkühlung der Lösung nur in einer Oberflächenschicht, also einseitig stattfinden.

3. durch Zufuhr von Propan verschiedener Temperatur zu der sich abkühlenden Flüssigkeit.
4. durch Einströmen der sich abkühlenden Lösung in Gefäßen nicht gleicher Temperatur.

#### 7. Einfluß der mechanischen Rührung.

Hier ist ebenfalls wie bei der Abkühlung eine geringere Empfindlichkeit der Destillatöle gegenüber den Rückstandsölen zu beobachten. Bei Destillatölen hatte bei den Kippfilterversuchen die mechanische Rührung keinen merklichen Einfluß auf die Filtrationszeit und auf das mikroskopische Bild. Bei Rückstandsölen zeigte es sich, daß das Unterlassen der Rührung eine erhebliche Verbesserung der Filtrationszeit mit sich brachte. Die Rührung war stets von verschlechterndem Einfluß, gleichgültig ob während der ganzen Kühlzeit oder nur in deren 2. Hälfte gerührt wurde. (Vgl. aber Übertragung ins Große, Seite 15; 16; Beispiel b).

#### 8. Mikroskopisches Bild und Zusammenhang zwischen mikroskopischem Bild und Filtrationszeit.

Hier ist grundsätzlich zu anterscheiden zwischen Destillat und Rückstandsölen. Destillatöle lassen im allgemeinen ein Gemisch großer Kristalliten undeutlicher Natur mit feinen und feinsten splitterig erscheinenden Kriställchen, die anscheinend Blattform haben, wegen des Aufleuchtens der Kanten jedoch wie Nadeln aussehen, erkennen (Mono- oder Polykristallite, aber keine Agglomerate). Anders liegen die Verhältnisse bei Rückstandsölen. Das Kristallbild ist hier einheitlich gekennzeichnet durch sogenannte Maiskonstruktion der Kristalle. Diese Kristalle können agglomeriert sein. Ihre Größe schwankt bei 100-facher Vergrößerung von 1/2-9 mm.

Der Zusammenhang zwischen dem Aussehen des mikroskopischen Bildes und der Filtrationszeit ist bei Rückstandsölen deutlicher als bei Destillatölen.

Auf gutes Filtrieren weist Abwesenheit kleinster Teilchen hin. Vorhandensein sehr grober Teilchen bedingt zwar schnelles Filtrieren in Kippfiltern, aber auch schnelles Absitzen der Paraffinteile in der Lösung.

Für gutes Verhalten der Öle im Großen (Drehfilter) spricht demnach das Vorwiegen von Teilchen mittlerer, möglichst einheitlicher Größe (ca. 1 - 3  $\mu$ m bei 100-facher Vergrößerung) und Abwesenheit kleinster (< ca. 0,5  $\mu$ m) und sehr große Teilchen (> ca. 5  $\mu$ m). Eine eindeutige Zuordnung von Kristallbild zur Filtrationszeit und damit eine völlig sichere Voraussage des Filtrationsverhaltens aus dem Kristallbild glauben wir nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse aber noch nicht machen zu können.

#### 9. Vergleich zu amerikanischen Berichten.

Soweit gleichartige Versuche von beiden Seiten vorliegen, wurde völlige Übereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen festgestellt. Einschränkung ist zu bemerken, daß von amerikanischer Seite detaillierte Mitteilungen über das Verhalten von Destillatölen nicht vorliegen. Außerdem wird in dem amerikanischen Bericht eine praktisch eindeutige Voraussage der Filtrierzeit aus dem Kristallbild, wahrscheinlich aus Grund einer reichhaltigeren Erfahrung, beansprucht. Da kein amerikanisches Öl vorhanden war, konnten keine unmittelbaren Vergleichsversuche mit einem solchen gemacht werden.



10. Einfluß der Ölqualität.

Es wird als eine der wichtigsten Erkenntnisse dieser Untersuchung angesehen, daß die Beschaffenheit der Öle von ausschlaggebender Bedeutung für die Propanentparaffinierung ist. Zur vergleichenden Untersuchung kamen folgende Öle:

1. Concordia Destillat (nicht raffiniert, rumänisch),
2. Neutralöl Raffinat (Destillat), 3. Maschinenöl nicht raffiniert, Lützkendorf (Destillat; Wienhagen), 4. Phenolraffinat Lützkendorf (Rückstandsöl, Wienhagen), 5. Schweröl Lützkendorf, nicht raffiniert (Rückstandsöl), Wienhagen).

Analysen siehe Tabelle (ausgeführt von Dr. Schiffmann).

Tabelle.

Eigenschaften der untersuchten Öle.

	Concordia Dest.	Raff. Dest. Lützkendorf	nicht raffin. Destillat Lü	raff. Rückstands- öl Lü	nicht raff. Rückstands- öl Lü
Farbe	gelbbraun	gelbbraun	gelbgrün	grün	grün
Spez. Gew. (50°)	0,850	0,872	0,885	0,889	0,902
Streckpunkt	30	31	34	28	39
Flammpunkt	141	211	235	244	270
Brennpunkt	184	262	296	322	323
Paraffin (Helde)	13,0	10,9	11,3	14,0	13,6
Paraffin (nach Raff.)				12,1	13,0
Viskosität	1,90	3,83	6,11	26,0	34,2



Für die Filtrationsqualität ergibt sich, geordnet nach der Leichtigkeit, mit der die Öle zum Filtrieren zu bringen sind, folgende Reihe:

Befriedigende Filtrierqualität.

- 1.) nicht phenolraffiniertes Destillat Lützkendorf
- 2.) phenolraffiniertes Rückstandsöl Lützkendorf
- 3.) nichtphenolraffiniertes Rückstandsöl

Unbefriedigende Filtrierqualität.

- 4.) phenolraffiniertes Destillat.

Bei den Destillatölen sind die nicht raffinierten und bei den Rückstandsölen die raffinierten am leichtesten zu entparaffinieren. Damit stimmt überein, daß das nicht raffinierte Concor-<sup>leichter</sup> dia-Destillatöl, das seiner Eigenschaften nach reiner ist als das nicht raffinierte Destillat aus Lützkendorf, schlechter zu filtrieren ist als dieses. Die Empfindlichkeit gegenüber Abkühlungs- und Rührbedingungen ist bei (vgl. Abschnitte 6 und 7) Rückstandsölen größer als bei Destillatölen, darüber hinaus ist die Empfindlichkeit bei nicht raffinierten Rückstandsölen größer als bei raffinierten. Die Erkenntnisse werden durch die Tatsache unterstrichen, daß das nicht phenolraffinierte Rückstandsöl im Kippfilter nur unter besonders vorsichtigen Kühlbedingungen und unter gänzlicher Ausschaltung der Rührung zur Filtration gebracht wird <sup>1)</sup>. Bei phenolraffiniertem Destillatöl konnte infolge seiner Reinheit und mangels einer Möglichkeit durch Variationen der Versuchsbedingungen wegen seiner Unempfindlichkeit gegenüber solchen überhaupt keine befriedigende Filtrationszeit erzielt werden <sup>2)</sup>. Die hier dargelegten Erkenntnisse gehen über die uns bekannten amerikanischen Befunde hinaus, insofern als dort nicht besonders auf den wesentlichen Einfluß der Ölqualität hingewiesen wurde.

1) Wegen der Übertragung ins Große vgl. Kapitel 13.

2) Über andere Ergebnisse bei Verwendung von Zusätzen vgl. Kapitel 11.

## 11. Einfluss von Zusätzen.

Um das Verhalten der einzelnen Öle beim Filtrieren mit Zusätzen zu studieren, wurden wahlweise zu bestimmten Ölen Asphalt in verschiedenen Mengen (Asphalt aus 28%igem Elwerather Öl bei 30° mit Propan ausgeschieden), Harz in verschiedenen Mengen (gleicher Herkunft wie Asphalt, bei 70° ausgeschieden), Harz-Asphaltnischung (0,5 - 1 %), 0,3 % Parafflow, 0,3 % Oppanol, 1 und 5 % Wasser, 20 % Rückstandsöl zu Destillatöl und 5 % Paraffin aus Rückstandsöl zu Destillatöl zugesetzt und Filtrationszeit und mikroskopisches Bild festgestellt. Die Ergebnisse waren folgende:

Bei Rückstandsölen wirkt Asphaltszusatz in Grenzen 1 - 5 % verschlechternd. Im Gegensatz dazu wirkt Asphaltszusatz bei Destillatölen (phenolraffiniert und nicht raffiniert) verbessernd, insofern als es das Absetzen, das bei Destillatölen besonders stark ist, erheblich vermindert.

Was die Filtrationszeiten anbelangt, so ist es mit Hilfe eines Zusatzes von 5 % Asphalt zum 1. Mal gelungen, eine gute Zeit für raffiniertes Destillatöl ohne starkes Absetzen zu erhalten (6 Minuten gegen 10 Minuten). Bei nicht phenolraffiniertem Destillatöl betrug die Filtrationszeit ebenfalls 6 Min. Dies ist gegenüber dem Versuch ohne Asphalt eine Verschlechterung (2 1/2 Minuten), aber die Zeiten liegen innerhalb der als gut anerkannten Grenzen. Die Übertragung auf das Drehfilter muß noch geprüft werden. Das mikroskopische Bild zeigt bei Rückstandsölen grundsätzlich keinen Unterschied gegen die Versuche ohne Asphaltszusatz. Bei Destillatölen zeigt sich überraschenderweise ein grundlegender Unterschied insofern als sich das mikroskopische Bild der Rückstandsöle (Maisstruktur) ergab und zwar in einem solchen Ausmaße, daß man nicht mehr erkennen konnte, daß es sich um ein Destillatöl handelte.

Harzzusatz ergab in höherer Konzentration bei Destillat- und Rückstandsölen einen verschlechternden, in geringeren Konzentrationen bei Destillatölen einen ebenfalls verschlechternden, bei Rückstandsölen einen etwas verbessernden Effekt, jedoch sind die Ergebnisse unsicher. Ein Zusatz einer Harz-Asphaltnischung (0,5 : 1 %) hatte denselben Effekt wie

Asphaltzusatz (1%) allein. Eine Mischung von 80 % nicht raffinierten Destillatöl und 20 % nicht raffinierten Rückstandsöl ließ keine grundsätzliche Verbesserung erkennen, was die Filterzeit und das Absetzen anbelangt. Das mikroskopische Bild zeigte den Typ des Destillatöls mit einem Übergang zum Rückstandsöl (Zwitterkristall). Übrigens wurde derselbe Kristalltyp auch beobachtet, als bei einem raffinierten Rückstandsöl der Paraffinkuchen mehrmals mit Propan gewaschen, dann wieder zum Filtrat zugegeben und der Versuch wiederholt wurde. Der Zusatz von 0,3 % Paraflow wirkt im Gegensatz zum Asphalt bei Rückstandsölen verbessernd. Hier wird sogar der schädigende Einfluß der mechanischen Rührung völlig aufgehoben. Bei Destillatöl hat Paraflow dagegen keinen Einfluß, es hat sogar den Eindruck einer gewissen Verschlechterung. 0,3 % Oppanol hat keinen irgendwie bedeutenden Einfluß weder bei Destillat- noch bei Rückstandsölen. Ein Wasserszusatz wurde in 2 Konzentrationen (1 u. 5 %) beim nicht raffinierten Rückstandsöl versucht und ein erheblich verschlechternder Einfluß festgestellt.

Ein Zusatz von 5 % Paraffin (Petrolatumersatz), das aus nicht raffiniertem Rückstandsöl gewonnen wurde, zu raffiniertem Destillatöl ergab denselben Effekt wie Asphalt. Die Filtrationszeiten waren dieselben, das Absetzen der Proben ebenso langsam, auch das mikroskopische Bild ergab das typische Aussehen der Rückstandsöle (Malkonstruktion). Eine Verwendung von Paraffin als Zusatz zu raffiniertem Destillatöl dürfte im Vergleich zu dem sonst gleichwertigen Asphalt insofern von Vorteil sein, als der Asphalt z. T. mit ins Filtrat geht, wie vergleichende Kokstestwerte bewiesen. (0,5 gegen 0,16).  
Ob sich bei all diesen Ergebnissen <sup>insbesondere quantitativ</sup> sichere Rückschlüsse auf den Großversuch machen lassen, steht dahin. Den entsprechenden Beweis muß der Großversuch selbst liefern.