

Zusammenfassender Bericht über die in der Zeit vom  
15. - 28. Februar 1942 in Ludwigshafen durchgeführten  
Versuche mit Lützkendorfer Schweröl.

Gemeinsame Versuche im Oktober 1941 haben ergeben, dass bei der Propan-Entparaffinierung von Nienhagener Schweröl-Raffinat eine Rührung während der Kühlperiode notwendig ist, um ein zur Filtration auf dem Drehfilter geeignetes Filtergut zu erzielen. Die Übertragung dieser Versuchsergebnisse auf die Entparaffinierung von entsphaltierten und entharzten Schweröl in der Lützkendorfer Anlage ergab zwar eine Steigerung der Leistung auf ca. 30 % , während bei früheren Versuchen die Filter nach wenigen Umdrehungen völlig verstopft waren und ein kontinuierlicher Betrieb völlig unmöglich war; jedoch wurde der Eindruck gewonnen, dass noch ein anderer grundsätzlicher Faktor zu suchen sei. Offenbar besteht, wie auch die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, ein überraschend grosser Unterschied im Verhalten von Schweröl-Raffinat und dem jetzt vorliegenden normalen Schweröl.

Bei der mikroskopischen Betrachtung von ca. 150 Betriebschargen und ca. 50 Laboratoriumsversuchen in der Lützkendorfer "Durchflusskammer" und bei entsprechenden Versuchen im Handfiltertest ist die Vermutung entstanden, dass schlechte Filterleistungen parallel gehen mit dem Auftreten einer bestimmten Art von "Flocken", die in der Propanlösung schweben und in polarisiertem Licht bei gekreuzten Nicols nicht aufleuchten. Diese Flocken herrschten in der Betriebslösung vor, während sie in den Laboransätzen völlig fehlten. Es entstand daher der Wunsch, mit Hilfe der Lützkendorfer Methode die entsprechenden Ansätze in der Ludwigshafener Anlage zu untersuchen, um festzustellen, ob das mikroskopische Bild des Filtergutes in Ludwigshafen grundsätzlich verschieden ist von dem in Lützkendorf erhaltenen, d.h. ob eine Verschiedenheit im Ansatz oder ob eine solche zwischen den beiden Filtern besteht. Diese Frage ist auf Grund der nachstehenden Versuchsergebnisse summarisch dahin zu beantworten, dass die mikroskopischen Bilder der Ludwigshafener Normalansätze grund-

sätzlich dem der Lützkendorfer Laborversuche gleichen, d.h. dass diese Ansätze frei sind von den in der Lützkendorfer Anlage auftretenden Flecken. Ebenso zeigten die Handfilterversuche ein entsprechendes Ergebnis. Es ist damit nochmals eindeutig festgestellt, dass die Schwierigkeiten in Lützkendorf grundsätzlich beim Filtergut und nicht beim Filter zu suchen sind. Gleichzeitig sollte untersucht werden, ob - wie vermutet wurde - schlecht filtrierende Chargen, die Flecken enthalten, dadurch entstehen, dass eine "Verschmutzung" der Warmlösung durch im Kühlgefäss verbliebene Reste der vorhergehenden kalten Lösung erfolgt.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Ansätzen in der Versuchsanlage durchgeführt. Die Versuche 201-204 sollten als "Normalchargen" die allgemeinen Grundlagen für die mikroskopischen Bilder und den Handfiltertest geben. Die Versuchen zeigten kleine, gleichmässige Kristalle ohne jede Flecken. Lediglich der Versuch 204 ergab aus noch zu illustrierenden Gründen grosse, zusammengeballte Kristalle mit wenig Flecken. Ebenso ergeben die Versuche 207, 211, 214, 218, 219, 220, 221 und 224 ob gewollt oder nicht gewollt den Eindruck von grundsätzlichem Typ normal gut filtrierender Chargen. Zwar traten bei einigen Ansätzen durch unbeabsichtigte Änderung der Versuchsbedingungen eine Art von Flecken auf, die jedoch nicht mit den in der Lützkendorfer Anlage beobachteten identisch sind. Diese "Flecken" waren etwas klein und setzten sich nach einiger Zeit an den Kristallen ab und sind im Bilde oft nicht mehr zu sehen. Wie die Ergebnisse auf dem Dreh- und Handfilter übereinstimmend zeigen, behindern diese Art Flecken die Filtration nicht oder nicht wesentlich.

Die Versuche 203 und 206 sollten eigentlich als Ausgangspunkt für die "Verschmutzungs"-Versuchsserie dienen. Leider war jedoch bei den sehr schnell gefüllten Versuchen 203 und 204, wie beim Auseinanderbauen der Apparatur gesehen werden konnte, etwas Produkt in die Wärmeaustauscher übergeschäumt, sodass dieses bei den darauf folgenden Versuchen 205 und 206 mit dem Zusatzpropan in die Ansätze gespült werden musste. Die schlechten photographischen Bilder können jedoch, wie unten noch beschrieben wird, auch noch auf andere Weise erklärt werden.

3 - )

Versuch 207 wurde mit schneller Rührung ( 115 Touren) gekühlt. Versuch 208 wurde wegen Warmverien der Lösung infolge von Verstopfungen verworfen und nicht untersucht. Mit Versuch 209 wurde die erste Versuchsserie für die oben erwähnte "Verschmutzungstheorie" begonnen. Versuch 207 wurde also im gleichen Kühlgefäss ohne vorherige Reinigung, d.h. unter Belassung des Kondensates von Druckausgleich angesetzt. Der Versuch ergab ein Abklingen der Dreh- und Handfilterleistung. Wie sich bei der Wiederholung der Versuchsserie eindeutig ergab, beruhte diese schlechte Filtrierbarkeit nicht auf der "Verschmutzung" des Kühlgefässes, sondern auf falscher Temperaturführung während der Kühlperiode infolge einer defekten Meßstelle. Der Versuch 211, bei dem zum zweiten Male das Propankondensat im Kühlgefäss belassen wurde, ergab ein weiteres Absinken der Drehfilterleistung, aber eine normale Leistung auf dem Handfilter und keine schlechten Bilder. Offenbar war das Drehfilter durch die vorhergehenden Versuche bereits so erheblich geschädigt, dass es auf die gute Charge nicht mehr reagierte.

Die Versuche 212 und 213 sollten eigentlich die Normalchargen für die Wiederholung der letzten Serie sein. Durch einen Fehler in der Bedienung bzw. durch schlechte Temperaturführung infolge der schon erwähnten, aber damals noch nicht erkannten defekten Meßstelle wurde die Warmlösung indirekt zu stark gekühlt, sodass eine unregelmässige Kristallbildung mit klebrigen Flocken entstand. Die Leistung des Drehfilter sank damit immer mehr ab. Es wurde daraufhin warm gewaschen, und inzwischen wurden einige Chargen nur für mikroskopische und Handfilter-Prüfung hergestellt. Hierbei wurden Unregelmässigkeiten in der Temperaturkurve entdeckt, die dann zur Auffindung der defekten Meßstelle führten, die oben bereits erwähnt wurde. Bei den Versuchen 204, 206, 209 und 211 wurde eine auffallende Steilheit der Füllkurve mit sehr hohen Endtemperaturen im Kühlgefäss beobachtet im Zusammenhang mit grossen, zusammenhängenden Kristallen und etwas klebrigen Flocken. Im Versuch 216 wurde dieser Befund absichtlich reproduziert, während in Versuch 215 das andere Extrem angestrebt wurde. Im ersten Falle ergaben sich weniger grosse, zusammenhängende Kristalle mit etwas, klebrigen Flocken, während im zweiten Falle kleine Kristalle auftraten, die sich wie

Milchlehm Schlieren zu Inseln zusammenzetteten.

Die Versuche 217 und 218 sollten nun wieder den Anfang für die Wiederholung der "Verschmutzungsreihe" bilden. Versuch 217 wurde aber wegen nicht einwandfreier Kühlkurve und wegen der zu erwartenden Spitzenleistung des frisch gewaschenen Drehfilters nicht als Ausgangsversuch der Serie gewertet. Deshalb wurde mit Versuch 219 die Wiederholungsreihe begonnen und die Chargen 220, 222 und 224 wurden ohne zu spülen immer wieder in dasselbe Kühlgefäß hineingefahren. Dabei ergaben Dreh- und Handfilter sowie mikroskopische Befunde ganz eindeutig so gute Resultate, dass die "Verschmutzungstheorie" fallen gelassen werden muss, die wie schon oben angedeutet, in den Versuchen 209-211 nur scheinbar bestätigt war, obgleich bei dem Versuch 224 die "Verschmutzung" nur dadurch künstlich erhöht wurde, dass einige Liter der vorhergehenden Kaltlösung aus Versuch 222 im Kühlgefäß belassen wurden.

In den Versuchen 219 und 221 sollten die Ansätze 204, 209 und 216 nachgemacht werden. Es ergab sich aber in keinem Falle die hohe Endtemperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  beim Füllen der Kühlgefäße und somit auch kein ausgesprochen schlechtes Bild, sondern mittelgroße Kristalle mit etwas Flocken. Die Handfilterleistung lag in normaler Höhe.

Auf Grund dieses Ergebnisses besteht Grund zu der Annahme, dass entweder durch spontanes Verdampfen des Propanes beim Entspannen des warmen Ansatzes in das Kühlgefäß (das geringeren Druck hat) Öltröpfchen entstehen (wie bei der Trockennmilchherstellung), oder durch schockartige Abkühlung des Ansatzes bei diesem Vorgang eine unbrauchbare Kristallbildung zustande kommt, wobei es grundsätzlich gleich ist, ob die Warmlösung von  $60^{\circ}\text{C}$  in ein Gefäß mit  $+15^{\circ}\text{C}$  kommt oder ob sie von  $40^{\circ}\text{C}$  in ein Gefäß mit  $-5^{\circ}\text{C}$  eintritt. Tatsächlich ergab sich bei Versuch 222, der den letztgenannten Temperaturen entspricht, ein Filtergut, das ausserordentlich stark absetzt. Im mikroskopischen Bild zeigt es sehr grosse Kristalle und Flocken, auf dem Drehfilter keine Kuchenbildung, während etwa 50 % Paraffin der Gesamtcharge in der Filterwanne sich absetzten, das einen Schmelzpunkt aufwies von ca.  $60^{\circ}\text{C}$ . Die Versuche 223 und 225, bei denen die Warmlösung in  $-18^{\circ}\text{C}$  kaltes Gefäß gefahren wurde, ergaben im mikroskopischen Bild neben wenigen Kristallen in der

Hauptsache nur schwebende Flocken wie in Lützkendorf. Die Handfilterleistung war ebenfalls schlecht. Das Drehfilter reagierte sehr stark auf diesen ausgesprochen schlechten Ansatz. Nach der zweiten Umdrehung war die Filtration praktisch unterbrochen.

Um noch den Anschluss an die Versuche 204, 209 und 216 zu bekommen, wurde noch ein Ansatz 226 gefahren, bei dem der Wasserkühler auf 62°C und der Gegendruck auf 20 atü gehalten wurden, um bewusste Einverdampfen bei der Entspannung zu erzwingen. Erwartungsgemäss zeigten sich im mikroskopischen Bild etwas vergrößerte Kristalle mit klebrigen Flecken; die Handfilterleistung war noch fast normal. Anscheinend wirkt sich dieser Entspannungseffekt bei den tieferen Temperaturen des Kühlgefässes im Ansatz stärker aus als bei der gleichen Temperaturespanne auf dem höheren Temperaturniveau.

Es ist demnach nur unter Anwendung ganz extremer Bedingungen gelungen, auch in der Ludwigshafener Anlage mit dem gleichen Öl Ansätze herzustellen, die sowohl nach dem mikroskopischen Bild als auch nach der Filtrierbarkeit auf Dreh- und Handfilter teils ähnliche, teils noch schlechtere Beschaffenheit zeigen wie in Lützkendorf. Es bleibt noch offen zu erklären, weshalb in Ludwigshafen ganz abseitige Bedingungen eingehalten werden müssen, um einen Zustand herbeizuführen, der in Lützkendorf unter scheinbar ganz normalen Bedingungen bereits entsteht. Dementsprechend wurden die Versuche abgebrochen, um in der Lützkendorfer Grossanlage überprüft und ausgewertet zu werden.

Zum Schluss wurde die Gelegenheit benutzt, um auch Neutralöl-Raffinat im Bild und Handfiltern zu testen und zu diesem Zwecke die Chargen 227 und 228 angesetzt, und zwar wurde 227 nur mit phenolraffiniertem Neutralölestillat durchgeführt, während bei Versuch 228 dem gleichen Öl noch 10 % Rückstandsparaffin zugesetzt wurden. Die gesamten Bedingungen wurden sonst völlig gleich gehalten. Das mikroskopische Bild zeigte bei Versuch 227 grössere, voluminöse Kristallflocken, die Handfilterleistung war sehr schlecht und das Drehfilter filtrierte überhaupt nicht. Bei Versuch 228 ähnelte das mikroskopische Bild dem bei Rückstandsöl

erhaltenen und die Charge filtrierte auf beiden Filtern sehr gut. Wie dieser allerdings sehr extreme Versuch zeigt, scheint die schlechte Entparaffinierbarkeit von Neutralöl-Raffinat im Wesentlichen eine Produkteigenschaft zu sein.

gez. Tönies

gez. Fehrenbach  
gez. Meier  
gez. Planth