

3517-37

om 8.1.43

434 Hochdruck

30/4.03

1. Dezember 1942. G8/Le.

Hochdruckversuche
Lu 558.

Technische Beurteilung

des Propanverfahrens in Deutschland auf Grund
der bestehenden Patente und Anmeldungen der I.G.

Entparaffinierung

DRP 629 477

Entasphaltierung / Entharzung:

1. in einer Stufe:

- | | |
|--|-------------|
| a) bei gewöhnlicher Temperatur -60° | frei |
| b) oberhalb etwa 65° | O.Z. 10 665 |

2. in mehreren Stufen:

- | | |
|------------------------------|-------------|
| a) bei steigender Temperatur | DRP 686 450 |
| | DRP 630 538 |
| b) Änderung der Dichte | DRP 654 265 |

Raffination des entasphaltierten Öles
mit Phenol:

1. in Abwesenheit von Propan

frei

2. in Gegenwart von Propan

O.Z. 9 566
O.Z. 10 664.

Für die Entparaffinierung besitzen wir einen generellen Schutz.

Das generelle Patent für die Entasphaltierung ist in Deutschland versagt worden. Es ist somit die Fällung der Asphalte bei gewöhnlicher Temperatur und die Entfernung der Asphalte und Harze in einer Stufe bei erhöhter Temperatur bis etwa 60°C frei.

Von der Standard haben wir eine Anmeldung übernommen, in der das Arbeiten oberhalb etwa 65°C unter Schutz gestellt wird. Diese Arbeitsweise hat nur für bestimmte, insbesondere lange Ölrückstände,

praktische Bedeutung.

Um die Apparatur für die Propanbehandlung möglichst klein zu wählen, verwendet man aber als Ausgangsstoffe im allgemeinen kurze Ölrückstände, bei denen schweres Maschinenöl weitgehend abgetoppt ist. Diese verarbeitet man meist bei Temperaturen unterhalb 65° . Bei Anwendung höherer Temperatur fallen neben Harzen bereits hochmolekulare wertvolle Zylinderölanteile aus, wodurch ein Ausbeuteverlust an raffiniertem Öl eintritt und ein Schmieröl geringerer Viskosität gewonnen wird. Höhere Temperatur als 65° würde man bei der Verarbeitung kurzer Rückstände nur anwenden, wenn die Marktlage ausnahmsweise ein weniger viskoses Öl fordert.

Bei der Verarbeitung langer Ölrückstände wird man von der Erfindung der Anmeldung O.Z. 10 665 Gebrauch machen. Das schwere Maschinenöl, das in den langen Rückständen noch enthalten ist, hält die Harze in Lösung, so dass zur Ausfällung derselben Temperaturen von 65° und höher notwendig sind. Je länger der Rückstand ist, umso desto höhere Temperatur ist zur Harzabscheidung erforderlich. Bei dieser hohen Temperatur findet aber in diesem Fall noch keine Ausfällung hochmolekularer Schmierölanteile statt. (Diese tritt erst bei einer über der für die Harzfällung notwendigen Temperatur ein.)

Um dieses Schutzrecht zu umgehen, könnte man den langen Rückstand durch Abtoppen der schweren Maschinenölanteile in einen kurzen Rückstand überführen und diesen bei tieferer Temperatur als 65° verarbeiten, wobei etwa die gleichen Resultate erzielt werden.

Es besteht somit für die Propanbehandlung der kurzen Rückstände in einer Stufe zwecks Entasphaltierung und Entharzung kein Patentschutz.

Für die stufenweise Ausfällung der Asphalte und Harze, z.B. durch steigende Temperatur, besitzen wir dagegen einen guten Patentschutz. Diese Maßnahme hat den Vorteil, dass man Asphalte bestimmter Qualität, z.B. durch Mischen mit Propanharz, herstellen kann oder dass das Propanharz anderen Verwendungszwecken (z.B. Druckereien) zugeführt oder durch Hydrierung weiterverarbeitet werden kann.

Wenn auch das Mehrstufenverfahren Vorteile besitzt, so kann man immerhin durch einstufige Arbeitsweise die Schutzrechte der I.G. umgehen.

Um die durch Propanbehandlung in einer oder mehreren Stufen erzeugten Schmieröle weiter zu verbessern, wird man sie einer Nachraffination unterziehen. Dies kann mit den hierfür bekannten Mitteln, wie Schwefelsäure oder vorteilhaft mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln, durchgeführt werden. Unter diesen ist für die Schmierölverarbeitung das Phenol sehr wirksam. Das generelle Patent der DEA für die Phenolraffination ist abgelaufen, sodass diese Arbeitsweise frei ist.

Die I.G. besitzt für die Herstellung hochwertiger Öle, wie Flugmotorenöle, nach dem Propanverfahren mit anschließender Phenolraffination durch die Errichtung der Anlage für die Wintershall A.G. technische Erfahrungen. In dem Werk Lützkendorf der Wintershall A.G. werden die Ölrückstände erst durch Propanbehandlung in zwei Stufen von Asphalt und Harz befreit und anschliessend wird das von Propan befreite Öl mit Phenol raffiniert.

Soweit die Entasphaltierung in einer Stufe durchgeführt wird, ist diese Arbeitsweise zur Erzeugung hochwertiger Öle patentrechtlich nicht geschützt.

Wenn man auch mit Phenol allein hochwertige Öle mit niedrigem Kokstest erzeugen kann, so kann dieses Ziel doch in vielen Fällen leichter erreicht werden, indem man die Phenolbehandlung in Gegenwart von Propan durchführt. Für diese Arbeitsweise besitzen wir 2 Anmeldungen, die sich im Prüfungsverfahren befinden.

Zwischen den beiden Anmeldungen vom 15.10.31 und 21.11.32 liegt der Anmeldungstag (20.7.32) des ersten Millerpatents, das uns durch Auslandspatente bekannt ist. In diesem ist die gleichzeitige Behandlung der Öle mit Propan und selektiven Lösungsmitteln beschrieben. Wir wissen jedoch nicht, ob eine entsprechende Anmeldung von Miller in Deutschland eingereicht ist. Ein genereller Anspruch dürfte in Deutschland auf Grund der Entscheidung des 3. Beschwerdesenats in Sachen der Diesel-Anmeldung der Union Oil (U. 11 841 vom 4.8.31) nicht mehr patentfähig sein. Unsere beiden Anmeldungen sind

daher auf die praktisch wichtige Ausführungsform des Duosolgebieten, nämlich die Kombination von Propan und Phenol, beschränkt. Phenol als selektives Lösungsmittel ist zwar in der Einleitung des ersten ausländischen Millerpatents erwähnt, aber nicht in Verbindung mit Propan aufgeführt. Erst in einem zweiten Patent, das unseren beiden Anmeldungen nachgängig ist, hat Miller die Kombination Propan - Phenol unter Schutz gestellt. Auch hierfür ist uns keine entsprechende deutsche Anmeldung bekannt.

Die Raffination mit Phenol in Gegenwart von Propan wird in Deutschland bereits grosstechnisch von der Vakuum Oil mit einer Lizenz von Max B. Miller ausgeführt. Wenn auf eine unserer Patentanmeldung in der jetzt vorliegenden Form ein Patent erteilt wird, würden wir auf dem Duosolgebiet einen wichtigen Patentschutz besitzen, von dem die Vakuum abhängig wäre.

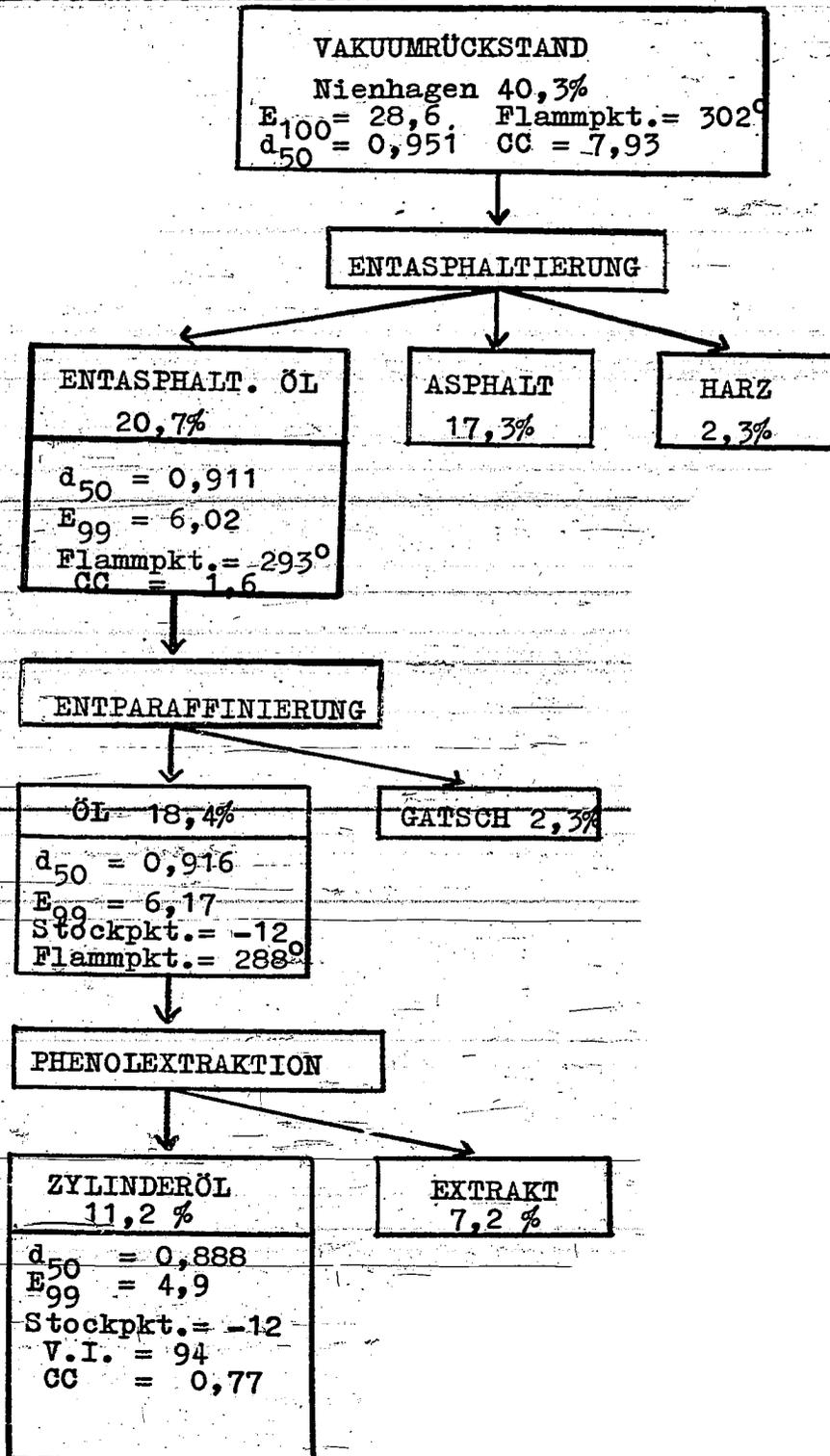
Es sei noch erwähnt, dass das Gegenstrompatent der Baataafschen, DRP 539 831, für 2 Extraktionsflüssigkeiten, z.B. Propan-Phenol, so auszulegen ist, dass sich der Schutz nur auf das getrennte Einführen von Öl, Propan und Phenol bezieht, während die von uns beabsichtigte Ausführung des Duosolverfahrens, wonach eine Lösung von Öl und Propan eingeführt und im Gegenstrom mit Phenol behandelt wird, nicht unter den Schutzzumfang des Patents fällt.

Söhne
Kaiserlich

3517-38
30/9.03

Berlin, den 18. 11. 42.
Dr.Tr./Gg.

AUFARBEITUNG von NIENHAGENER VAKUUMRÜCKSTAND nach MITTEILUNG
von Dr. HÖHN.
(einmaliger Versuch für Lützkendorf)



ggs: Dr. Sche.
Dr. Ha.
Dr. Di.

T.

Papierwert. Mineralölwerke. Wien. Dr. Angelberger

M. Rimmner

3517-39

30/4.03

ulu

27. MRZ 1942

Osterrische Mineralölwerke
Gesellschaft m. b. H.

W i e n
Schuberting 14.

Dr. A/Es 13. 3. 42

HOCHDRUCKVERSUCHE 21. 3. 1942. Hg/Ls.
P/Lu 558.

Propanasphaltierung und
-entparaffinierung.

Wir bestätigen dankend den Eingang Ihres Schreibens vom 13. 3. 42 sowie den Anruf Ihres Herrn Dr. Angelberger. Wie wir Ihnen schon am Telefon sagten, handelt es sich bei der einen asphaltartigen Probe um den in der 1. Stufe ausgefüllten Asphalt, bei der anderen um das in der 2. Stufe ausgefüllte Harz.

Bei unseren Versuchen gingen wir aus von Ihrem
Versuchsöl K 7 900 kg

d ₅₀	0,907
v ₅₀	20,59 °C
v ₉₉	2,32 °C
Flammpunkt	198 °C
Stockpunkt	+30 °C
Kokstest	4,19 %

Durch Entasphaltierung und Entharsung mit Propan erhielten wir

Raffinat 7 267 kg = 92 %

d ₅₀	0,897
v ₅₀	12,78 °C
v ₉₉	2,2 °C
Flammpunkt	210 °C
Stockpunkt	31 °C
Kokstest	2,65 %

Propanasphalt 558 kg = 4,85 %

d ₅₀	1,066
Erweichungspunkt	100 °C

Propanharz 212 kg = 2,7 %

d ₅₀	0,978
-----------------	-------

Bestüglich der Entparaffinierung teilten wir Ihnen mit unseren Schreiben vom 24. 3. 1942 bereits mit, dass wir den Versuch in einer Anlage durchführen mussten, die für die Bearbeitung so kleiner Mengen schlecht geeignet ist. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass das Öl mittels des Dichteräthanverfahrens ohne Anfallen eines Zwischenproduktes in 91,4 % entparaffiniertes Öl und 8,6 % Paraffin zerlegt werden kann.

Das entparaffinierte Raffinat hat folgende Eigenschaften:

81728

Osterrische Mineralölwerke
G.m.b.H.
Wien I.

P/Ln 559. 21.3.42. 2

V 20	155,6	°C
V 50	10,4	°C
V 99	2,32	°C
Visk. Index	25	
Stockpunkt	22	

Es ist zu bemerken, dass bei Bearbeitung grösserer Ölmengen der Viskositätsindex wahrscheinlich ganz erheblich höher liegen würde und die Farbe heller ausfielen.

Das erhaltene Paraffin hat folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt	60,5	°C
Reingehalt	94,2	%
Farbe nach Raffi- nation	reinweiss.	

Die Probe des Paraffins haben wir Ihnen durch die Post nicht voraus geschickt. Wir nehmen an, dass die grösseren Produktmengen bald bei Ihnen eintreffen und sehen deshalb von der Absendung einer Paraffinprobe ab.

Heil Hitler!
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

[Handwritten signature]

Empf. 27 JUN 1941

Bericht über die Verarbeitung von Oderfurter Rohöl.
=====

Zur Bestimmung der Ausbeute an Zylinderöl, die nach dem Propan-Verfahren aus einem Vakuum-Rückstand erhalten werden kann, bzw. derjenigen, die durch eine nachgeschaltete zweite Vakuum-Destillation aus dem gleichen Vakuum-Rückstand zu erwarten ist, wurden aus ca. 500 kg Rohöl zunächst Benzin, Leuchtöl und Gasöl in einer atmosphärischen Destillation abgetoppt und der atmosphärische Topprückstand durch eine Vakuum-Destillation, die in einer Pipe-Still-Kolonne durchgeführt wurde, weiter in ein Schmieröldestillat und einen Vakuum-Rückstand mit Flammpunkt ca. 300°C zerlegt. Letzterer war das Ausgangsmaterial für den Vergleich der erzielbaren Ausbeute an Zylinderöl (Bright-Stock mit V.I. 85, V100 ca. 40E, Flammpunkt 295)

- a) nach dem Propanverfahren.
- b) " " Destillationsverfahren.

Die Propanbehandlung wurde einstufig bei 50°C - 55°C durchgeführt, die Vakuum-Destillation bei ca. 425°C und Anwendung eines Vakuums von 30 mm Hg und Zugabe von Wasserdampf.

Um auf vergleichbare Endpunkte zu kommen, mußte das Destillat auf den gleichen Flammpunkt, wie ihn das Propan-Rohzylinderöl hatte, weiter eingeeignet werden. Die beiden Roh-Zylinderöle wurden dann mit Propan entparaffiniert und die entparaffinierte Zylinderöle zur Erhöhung des Viskositäts-Indexes jeweils mit gleichen Mengen Phenol (je 150 %) extrahiert und Ausbeute und Qualität bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Verarbeitungsgänge hinsichtlich Ausbeute und Qualität sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

24,6 % des Rohöls (Vakuum-Rückstand)	Propan-Verfahren	Vakuum-Destillation bei 425°C (30 mm Hg)	
% Asphalt	7,8	11,8	
% Öl	16,6 (Verlust 0,2)	11,1 (Verlust 1,7)	
Davon % Roh-Zylinderöl	16,6	6,5	
% entp. " "	10,6	4,1	
% Bright-Stock nach Phen.- Extraktion	7,3	2,5	
Produktion pro Jahr aus 60 000 Jato Rohöl	ca. 4 400 to	1 500 to	1 300 t (ge- schätzt V.I.86)
<u>Eigenschaften des Bright- Stock</u>			
d 20 :	0,908	0,900	
V 38 :	72,8 °E	36,5 °E	
V 99 :	3,97 °E	2,7 °E	
V.I. :	86	78	86
Fl.Pkt. :	298°C	294°C	
St.-Pkt.:	-12°C	-12°C	
d ₂₀ Asphalt	1,010	1,006	
E.P. + R + B	82°C	59°C	

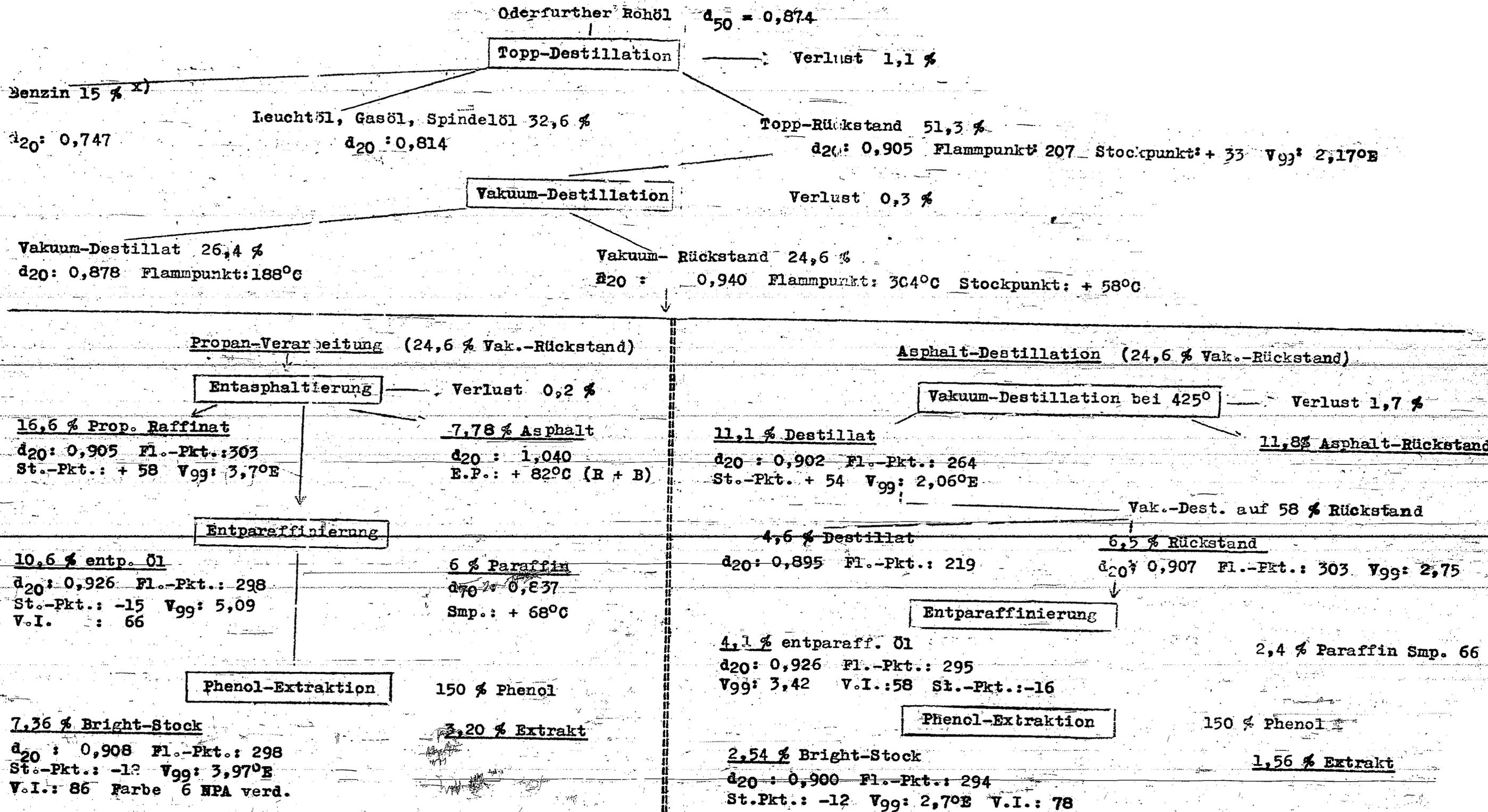
Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, entspricht der erhaltene Bright-Stock beim Propan-Verfahren den gestellten Anforderungen, während der Bright-Stock nach ^{dem} Vakuum-Destillationsverfahren trotz erheblich geringerer Ausbeute wohl hinsichtlich Flammpunkt ausreichend ist, jedoch nicht ganz hinsichtlich seiner Viskosität bei 99°C. Außerdem ist die Menge an abgeschiedenem Asphalt beim Propan-Verfahren wesentlich niedriger als beim Destillationsverfahren. Die bei der Vakuum-Destil-

lation angewandte Temperatur von 425°C hat also noch nicht ausreicht, um alle hochmolekularen Öle aus dem Material zu erhalten, hat aber wohl bewirkt, daß bereits bei dieser Temperatur eine weitgehende Spaltung der hochmolekularen und viskosen Öle eingetreten ist, wie der hohe Prozentsatz an leichten Ölen im Vakuum-Rückstandsdestillat zeigt. Würde die Vakuum-Destillation bei noch höherer Temperatur durchgeführt werden, um auf eine ähnlich niedrige Asphaltemenge zu gelangen, wie sie das Propanverfahren liefert, so würde die Ausbeute an Zylinderöl wohl noch niedriger werden, da dann mit noch weitgehender Spaltung gerechnet werden muß.

Selbst wenn man berücksichtigt, daß diese Angaben auf ~~Ein-~~versuchen beruhen und daß die Vakuum-Destillation im großtechnischen Betrieb gegebenenfalls günstiger arbeitet, beweisen diese Zahlen klar die Überlegenheit des Propan-Verfahrens bei der Gewinnung von Zylinderölen aus Erdöl.

~~Aus der beigelegten Tabelle 2 ist der gesamte Verarbeitungs-~~
gang in seinen Einzelheiten ersichtlich.

Tabelle 2.



x) Alle %-Zahlen sind auf Rohöl zu beziehen.