



# RHENANIA-OSSAG

Mineralölwerke Aktiengesellschaft

ZEA-Bericht Nr. 20/41  
Laboratorium ZEA - Wbr.

Autor: Dr. Hofmann

Titel: Zur Regenerierung von  
Bleicherde II.

Datum 17. 9. 41

3996-30/301 et al

53

Z E A - Bericht Nr. 20/41 .

Zur Regenerierung von Bleicherden.

Dr.Ho./Kr.

ZEA-Whr., d. 15.September 1941

I n h a l t .

Die Fortsetzung der im ZEA-Bericht Nr. 7/41 begonnenen Arbeiten brachte folgende Ergebnisse:

- 1.) Die grössere Wasserempfindlichkeit des Gemisches Benzin/Methylalkohol gegenüber Benzin/Aethylalkohol bedeutet keinen Nachteil (Abschnitt 1).
- 2.) Das zur Entfernung der Harze benötigte Gemisch ist in der Zusammensetzung 70% Benzin und 30% Methylalkohol wirksamer, als wenn es zu gleichen Teilen aus Benzin und Alkohol besteht (Abschnitt 2).
- 3.) Schon geringe Mengen Alkohol, z.B. 0,1%, im Extraktionsbenzin verdrängen die Harze derart, dass das mit diesem Benzin erhaltene Extraktöl eine schlechte Farbe besitzt. Auf die starke Verdrängereigenschaft von Wasser, die bewirkt, dass auch feuchte Benzine bei der Extraktion keine Raffinate ergeben, wird nochmals hingewiesen (Abschnitt 3 und 4).
- 4.) Trotz der Verdrängerwirkung des Wassers ist verdünnter Methylalkohol weniger für eine Verdrängung geeignet als konzentrierter Methylalkohol (Abschnitt 5).
- 5.) Das gesamte Harz befindet sich in der Benzinschicht und nicht im Alkohol. Es fällt daher im Konti-Verdampfer, und nicht bei der Wiedergewinnung des Alkohols an (Abschnitt 6 und 9).
- 6.) Die Absetzgeschwindigkeit der Erde wird durch steigenden Wassergehalt der Erde verschlechtert. Ist die zugegebene Menge Lösungsmittel im Verhältnis zur Erde zu gering, so wird das Absitzen ausserordentlich erschwert. Es empfiehlt sich also nicht, die entölte Erde aus 2 Extraktionschargen gleichzeitig in einem Extrakteur zu regenerieren.  
Für eine beabsichtigte Trennung des Benzins eignet sich das Gemisch 70 : 30 besser als 50 : 50.  
Eine Temperaturerhöhung beim Absitzen bringt keinen Vorteil, sondern erhöht nur die gegenseitige Löslichkeit von Benzin und Alkohol (Abschnitt 7).
- 7.) Es wird eine Arbeitsweise vorgeschlagen, die nur 20% der bisher erforderlichen Alkoholmenge benötigt und die Arbeitszeit auf ein Drittel erniedrigt (Abschnitt 9a und 9b).
- 8.) Die Möglichkeit einer zum Teil kontinuierlichen Entfernung der Harze ist gegeben (Abschnitt 9b).
- 9.) Der Wäscher für das destillierte Benzin muss in der Lage sein, sämtlichen Alkohol aus dem Benzin zu entfernen, da sonst eine erhebliche Verschlechterung der Extraktöle zu erwarten ist (Abschnitt 9c).
- 10.) Die für die Herstellung von wasserfreiem Aethylalkohol erforderliche Kolonne wird durch die Verwendung von Methylalkohol nicht mehr benötigt (Abschnitt 9c).

G l i e d e r u n g .

	<u>Seite</u>
Einleitung .....	1
1.) Ist die grössere Wasserempfindlichkeit eines Gemisches von Methylalkohol/Benzin gegenüber Äthylalkohol/Benzin ein Nachteil?	1
2.) Quantitative Zusammensetzung des zur Regenerierung erforderlichen Gemisches.....	2
3.) Einfluss geringer Alkoholmengen im Benzin auf die Extrahierbarkeit der Harze.....	4
4.) Verringerung der Qualität der Extraktöle durch Alkoholgehalt des Extraktionsbenzins..	4
5.) Welchen Einfluss hat der Wassergehalt des Methylalkohols auf die Extraktion der Harze?	5
6.) Verteilung des extrahierten Harzes im Benzin/Methylalkohol.....	6
7.) Absetzgeschwindigkeit der Erde bei der Entfernung der Harze mit Benzin/Methylalkohol..	6
8.) Wiederholte Regeneration einer gebrauchten Erde mit Benzin/Methylalkohol 70:30 und Raffination mit dieser regenerierten Erde.....	7
9.) Bedeutung der Laboratoriumsergebnisse für die Praxis.....	9
10.) Versuchsteil.....	12

-.-.-.-.-.-

Z E A - Bericht Nr. 20/41.

Zur Regeneration von Bleicherden.

Einleitung.

In dem ZEA-Bericht Nr. 7/41 haben wir festgestellt, dass für eine Entfernung der an die Bleicherde adsorbierten Harze nicht ein Lösungsmittel, in dem diese Harze leicht löslich sind, genügt. Die Harze müssen vielmehr zuerst von der Erde "verdrängt" werden, d.h. die Adsorptionskraft der Erde zu diesen Harzen muss verringert werden. Sind die Harze dann nicht mehr so fest adsorbiert, so kann man sie mit einem Lösungsmittel entfernen. Als "Verdränger" eignet sich am besten Methylalkohol, während als Lösungsmittel Benzin benutzt wird. Diese Erkenntnisse machten eine Reihe weiterer Arbeiten erforderlich.

1. Ist die grössere Wasserempfindlichkeit eines Gemisches von Methylalkohol/Benzin gegenüber Äthylalkohol/Benzin ein Nachteil ?

Es ist bekannt, dass schon geringste Wassermengen einen Zerfall der Methylalkohol-Benzinmischung bewirken, eine Erscheinung, die besonders im Zusammenhang mit der Verwendung von Methylalkohol als Treibstoffzusatz oft untersucht wurde. Äthylalkohol kann dagegen soviel Wasser aufnehmen, bis sein Gehalt 94% unterschreitet, erst dann tritt bei Zimmertemperatur Entmischung auf. Der Wassergehalt der ölhaltigen Filterkuchen bedingt, dass infolge der grossen Wasserempfindlichkeit des Systems Methylalkohol/Benzin in der Praxis bei der Regenerierung stets sofort Entmischung auftritt. Eine Extraktion der Harze mit homogener Mischung ist unmöglich. Unsere Ergebnisse im ZEA-Bericht Nr. 7/41 hatten gezeigt, dass trotz der Entmischung eine ausgezeichnete Entfernung der Harze erfolgt, was ja auch verständlich ist, da nur das Benzin und nicht das Gemisch Harz löst.

Zum Beweis, dass die Entmischung ohne Einfluss auf die Extraktionsfähigkeit ist, führten wir noch folgende Versuche durch:

Eine entölte LL-Erde (s. Seite 2) wurde einmal zuerst mit Methylalkohol allein behandelt und dann Benzin zugegeben, während der zweite Versuch umgekehrt durchgeführt wurde. Als Vergleich diente eine normale Harzextraktion mit homogenem Gemisch. Die Zahlen der Tabelle I zeigen, dass bei allen 3 Versuchen praktisch die gleiche Harzmenge extrahiert werden konnte und somit eine Trennung von Methylalkohol und Benzin bei der Entfernung der Harze keinerlei Nachteile besitzt.

Tabelle I

Extraktion der Harze mit Benzin/Methylalkohol.

Versuch Nr.	Art der Zugabe d. Lösungsmittels	Extrahierte Harzmenge %			
		1. Waschg.	2. Waschg.	3. Waschg.	Gesamt
1	Als homogenes Gemisch	8,13	1,04	0,30	9,47
2	Zuerst CH <sub>3</sub> OH dann Benzin	7,47	1,34	0,40	9,21
3	Zuerst Benzin dann CH <sub>3</sub> OH	7,75	1,27	0,31	9,33

2. Quantitative Zusammensetzung des zur Regenerierung erforderlichen Gemisches.

In der Zusammenstellung Benzin/Methylalkohol war das wirksamste Gemisch für eine Entfernung der Harze gefunden worden. Die Zusammensetzung war analog der bisher vorgeschlagenen Arbeitsweise mit Benzin/Aethylalkohol für die im ZEA-Bericht Nr. 7/41 beschriebenen Versuche beim Verhältnis 1 : 1 geblieben. Es war deshalb zu prüfen, ob diese Zusammensetzung den Erfordernissen wirklich am besten entspricht. Da Benzin das eigentliche Lösungsmittel der Harze ist, muss das Mengenverhältnis so gewählt werden, dass möglichst viel Benzin und nur die unbedingt zur Verdrängung erforderliche Menge Methylalkohol angewandt wird. Technisch würde jede Verringerung der Alkoholmenge den Vorteil bieten, dass man dann auch weniger Alkohol zu konzentrieren hat und sich die Alkoholverluste verringern. Für die Versuche zur Ermittlung der besten Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches wurde eine LL-Erde aus der Raffination eines im Separator bei 80° mit 5% Schwefelsäure gesäuerten Zylinderöles 4,0 Ostmark mit Benzin entölt und dann die Harze mit einem Gemisch Benzin-Methylalkohol von jeweils verschiedener Zusammensetzung entfernt. Die ölfreie Erde hatte noch einen "Ölgehalt" von 0,5%, wobei zu bemerken ist, dass sich bei erschöpfender Extraktion in der Benzinextraktmenge bereits Harze befinden, so dass die Erde als ölfrei gelten kann. Tabelle II gibt einen Überblick über die extrahierten Harzmengen.

Tabelle II

Einfluss der Zusammensetzung des Lösungsmittels  
auf die extrahierte Harzmenge einer entölten  
Filtererde.

Versuch Nr.	Lösungsmittel		Extrahierte Harzmenge %			Ins- ge- samt	Extrahierte Harzmenge in % d. Gesamt- harzes.
	Benzin %	CH <sub>3</sub> OH %	1. Waschg.	2. Waschg.	3. Waschg.		
1	20	80	5,07	1,43	0,65	7,15	74
2	40	60	6,72	1,45	0,37	8,54	88
3	50	50	7,75	1,24	0,56	9,55 <sup>+</sup> )	98
4	60	40	8,06	1,03	0,30	9,39	97
5	70	30	8,13	1,04	0,30	9,47	97,5
6	80	20	7,66	1,22	0,36	9,24	95
7	90	10	5,56	2,05	0,76	8,37	87
8	95	5	5,93	1,35	0,49	7,77	80
9	99	1	3,17	1,60	0,89	5,66	58
10	99,5	0,5	1,83	1,47	0,82	4,12	42,5
11	99,9	0,1	0,47	0,43	0,37	1,27	13

+) 4. Waschung 0,15% , Gesamtharzmenge = 9,7% = 100%

Die Versuchsergebnisse bestätigen unsere Vermutungen. Nicht nur bei einem Verhältnis von 1 : 1 (Versuch 3) wird die grösste Gesamtharzmenge extrahiert, sondern der Extraktanfall wird auch nicht geringer, wenn man den Anteil des Methylalkohols um die Hälfte auf 25% senkt. Betrachtet man die bei der ersten Waschung extrahierte Harzmenge, so erkennt man das Ansteigen der extrahierten Harzmenge mit wachsendem Benzingeht bis zu einem Verhältnis Benzin : Methylalkohol = 70 : 30 (Versuch 5). Erhöht sich der Benzingeht auf 80% (Versuch 6), so genügen die 20% Methylalkohol nicht mehr, um eine völlige Verdrängung der Harze zu erzielen, und die Harzmenge der 1. Waschung sowie die gesamte extrahierte Harzmenge wird etwas geringer. Wird der Benzinanteil zu gering (Versuch 1 + 2), so tritt ebenfalls ein Absinken der Harzmenge ein, da dann das Harz zwar verdrängt, aber nicht mehr gelöst wird. Nach diesen Ergebnissen wird für die Regeneration ein Gemisch von 70% Normalbenzin und 30% Methylalkohol vorgeschlagen.

### 3. Einfluss geringer Alkoholmengen im Benzin auf die Extrahierbarkeit der Harze.

Aus den Versuchen 9 - 11 der Tabelle II geht hervor, dass schon sehr geringe Mengen Alkohol eine beträchtliche Verdrängerwirkung ausüben, ohne natürlich das Maximum an extrahierbarer Harzmenge zu erreichen. Enthält das Benzin nur 0,5% Alkohol, so werden bereits fast 45% der gesamten Harzmenge gelöst. Bei einem Gehalt von 0,1% Alkohol lösen sich noch 13% der Harzmenge. Wie wichtig diese Erkenntnis für die Extraktion einwandfreier Raffinate ist, zeigt die folgende Überlegung:

Nach Abrechnung des Wassergehaltes bestehen die Filterkuchen im Durchschnitt aus 40% Öl und 60% Erde mit adsorbiertem Harz. Der Harzgehalt, berechnet auf entölte Erde, beträgt rund 10%. Von diesem Harz lösen sich 40% bzw. 13%, wenn das Extraktionsbenzin einen Gehalt von 0,5 bzw. 0,1% Methylalkohol aufweist. Das jeweils anfallende Extraktöl würde also 5,7 bzw. 1,9% Harz enthalten. Diese Zahlen haben sich aus der erschöpfenden Behandlung einer entölte Erde ergeben. In der Praxis wird diese Menge nicht erreicht, da man mit geringeren Lösungsmittelmengen extrahiert und der Ölgehalt des Benzins bei der Entölung die Löslichkeit der Harze herabsetzt.

### 4. Verringerung der Qualität der Extraktöle durch Alkoholgehalt des Extraktionsbenzins.

Um einen Masstab für den Einfluss von Benzinen mit verschiedenen Alkoholgehalten im Betrieb zu gewinnen, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der ölhaltige Filterkuchen drei Mal mit 200 Gew.% dieser Benzine extrahiert wurden. Diese Benzinmenge entspricht den zur Zeit üblichen Bedingungen bei der Extraktion. Zur Abrundung ist in dieser Versuchsreihe alkoholhaltiges Benzin, feuchtes Benzin sowie Benzin, das gleichzeitig Wasser und Alkohol enthält, untersucht worden. Extrahiert wurde gebrauchte Erde aus der Raffination von leichtem Maschinenöl in Whr. sowie aus der Nass- und Trockenraffination in Wgr. (Tabelle III).

Aus der Tabelle III geht die starke Farbverschlechterung der Extraktöle schon bei geringen Wasser- und Alkoholmengen im Extraktionsbenzin klar hervor. Bereits 0,2% Wasser im Benzin genügen, um Extraktöle zu erhalten, die nicht mehr als Raffinat angesprochen werden können. Sind im Benzin sowohl 0,1% Methylalkohol als auch 0,1% Wasser enthalten, so tritt eine erhebliche Farbverschlechterung des Extraktöles gegenüber dem Raffinat ein.

5. Welchen Einfluss hat der Wassergehalt des Methylalkohols auf die Extraktion der Harze ?

Wir haben gezeigt, dass Wasser eine erhebliche Verdrängerwirkung besitzt, so dass feuchtes Benzin in der Lage ist, die Harze zu extrahieren. Wenn also Wasser eine Verdrängereigenschaft aufweist, musste untersucht werden, ob es überhaupt erforderlich ist, wasserfreien Methylalkohol zur Regenerierung zu benutzen oder ob man eine sorgfältige Konzentration des wässrigen Methylalkohols sparen kann. Der Einwand, dass wasserfreier Methylalkohol benutzt werden muss, um ein homogenes System Benzin/Methylalkohol zu erhalten, ist nach dem im Abschnitt 1 Gesagten hinfällig. Eine Versuchsreihe mit Methylalkohol verschiedener Konzentration bei gleichem Verhältnis der beiden Komponenten und gleichen Versuchsbedingungen ergibt, dass trotz der Verdrängerwirkung des Wassers die extrahierte Harzmenge mit steigendem Wassergehalt des Alkohols sinkt.

T a b e l l e IV.

Abhängigkeit der extrahierten Harzmenge vom Wassergehalt des Alkohols (Benzin/CH<sub>3</sub>OH = 1 : 1)

Versuch Nr.	Konz.d. CH <sub>3</sub> OH %	Extrahierte Harzmenge %			
		1. Waschg.	2. Waschg.	3. Waschg.	Gesamt
1	100	7,79	1,29	0,46	9,57
2	98	7,50	1,44	0,55	9,49
3	95	7,21	1,53	0,48	9,22
4	90	6,20	1,55	0,65	8,40
5	80	5,31	1,35	0,66	7,32

Es ist also unbedingt erforderlich, mit konzentriertem Methylalkohol zu arbeiten, da der Alkohol durch den Wassergehalt der Erde sonst zu stark verdünnt wird. Wird z.B. ein Filterkuchen zur Extraktion angeliefert, so beträgt der Wassergehalt nach der Entölung rund 6,5%. Bei einer Extraktion mit 350 Gew.% Benzin/Methylalkohol 70 : 30 wird durch diese Feuchtigkeit der Methylalkohol auf 95,5%, bei 160% auf 90% verdünnt. Die letztere Verdünnung bedeutet bereits eine erhebliche Verschlechterung der maximalen Extraktionsfähigkeit des Gemisches und macht evtl. eine Waschung mehr erforderlich, als wenn - in der Praxis zwar unmöglich - absolut trockene Erde vorgelegen hätte.

6. Verteilung des extrahierten Harzes im Benzin/Methylalkohol.

Aus dem im Abschnitt 1 Gesagten geht hervor, dass in der Praxis eine Entfernung der Harze mit einem Gemisch Methylalkohol/Benzin 70 : 30, ohne dass eine Entmischung dieses Systems eintritt, unmöglich ist. Man erhält stets eine dunkelgefärbte Benzinschicht und eine erheblich hellere Alkoholschicht. Da nur Benzin das Lösungsmittel für das Harz ist, war zu untersuchen, in welchem Verhältnis sich das Harz in dem getrennten Gemisch Methylalkohol/Benzin verteilt. Wir haben deshalb eine entölte Erde mit dem Lösungsmittelgemisch behandelt und die überstehende Benzinlösung quantitativ entfernt. Dann wurde die gleiche Menge frisches Normalbenzin hinzugegeben, nach der Extraktion das Benzin abermals entfernt und so ein drittes Mal verfahren.

Aus den Daten der Tabelle V ersieht man, dass praktisch das gesamte Harz im Benzin gelöst worden ist (Versuch 2). Die geringe Differenz gegenüber einer Extraktion, bei der jedes Mal der Methylalkohol mit abgedampft wurde (Versuch 1), ist nicht auf eine Löslichkeit der Harze im Methylalkohol zurückzuführen, sondern auf eine geringe Löslichkeit des Benzins im Alkohol, das dann seinerseits kleine Mengen der Harze löst.

T a b e l l e V

Verteilung des Harzes in der Benzin- bzw. Alkoholschicht.

Versuch Nr.	Lösungsmittel- schicht	Extrahierte Harzmenge %			
		1. Waschg.	2. Waschg.	3. Waschg.	Ins- gesamt
1	Benzin+Alkohol	8,13	1,04	0,30	9,47
2	Benzin	6,88	1,93	0,62	9,43

Dieses Ergebnis ist für die Praxis ausserordentlich wertvoll und wird im Abschnitt 9 näher besprochen.

7. Absetzgeschwindigkeit der Erde bei der Entfernung der Harze mit Benzin/Methylalkohol.

Die Absetzgeschwindigkeit wird von einer Anzahl Faktoren beeinflusst. Am meisten wirkt sich das Verhältnis zwischen Lösungsmittel und zu extrahierender ölfreier Erde aus. Eine Versuchsreihe in dieser Hinsicht kann sich jedoch auf 2 Verhältnisse beschränken, die sich aus dem Mengenanfall im Betriebe ergeben. Bei der Entölung von 4000 kg Erde ist mit einem Anfall von rund 2400 kg entölter Erde zu rechnen. Diese kann entweder allein oder mit einer zweiten gleichen Menge entölter Erde in dem zur Regeneration bestimmten Extrakteur vom Harz befreit werden, d.h. entweder man

behandelt 2400 kg mit rd. 11000 Liter Lösungsmittel, d.h. 350 Gew.% Lösungsmittel, oder bei der Extraktion der doppelten Erdemenge 4800 kg mit rd. 9500 Liter, d.h. 160 Gew.% Lösungsmittel. In der Absetzgeschwindigkeit besteht nun nicht nur zwischen diesen beiden Lösungsmittelverhältnissen ein Unterschied, sondern auch bei ein und demselben Lösungsmittelverhältnis wird die Erde je nach ihrem Wassergehalt verschieden rasch absetzen. Es wurden deshalb Versuche mit entölter, wasserfreier Erde durchgeführt sowie entölter Erde, deren Wassergehalt 5, 7,5, 10, 15 und 20% beträgt. In der Praxis ist bei normalen Arbeiten mit einem Wassergehalt von rund 7,5% der entölten Erde zu rechnen.

Betrachtet man die Absetzgeschwindigkeit bei jeweils gleichem Wassergehalt, jedoch verschiedenem Lösungsmittelverhältnis (Anlage Ia), so erkennt man, dass die Geschwindigkeit bei einem Zusatz von nur 160 Gew.% Lösungsmittel derart verlangsamt wird, und zwar gleichmässig, einerlei ob trockene oder feuchte Erde zur Extraktion kommt, dass eine Verarbeitung einer doppelten Menge entölter Erde um ein Vielfaches länger dauern würde, als eine Verarbeitung einzelner Chargen entölter Erde hintereinander.

Den Einfluss des Wassergehaltes erkennt man aus einem Vergleich der verschiedenen Erden beim gleichem Lösungsmittelverhältnis. Die Unterschiede werden vor allem deutlich, wenn 350 Gew.% Lösungsmittel angewandt werden. Die absolut trockene Erde setzt sich direkt spontan ab, während schon 5% Wasser eine deutliche Verlangsamung bewirkt.

Durch Erhöhung des Alkoholanteils im Gemisch auf 50% wird die Absetzgeschwindigkeit herabgesetzt. Vor allem verhindert der höhere Alkoholgehalt eine stärkere Verdünnung des Alkohols und damit eine erwünschte rasche und vollständige Trennung in Benzin und Alkohol. (S. Seite 9). Bei einem Wassergehalt der entölten Erde von 5% trennen sich nur 3% des Benzins vom Alkohol, während das andere im Alkohol gelöst bleibt.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 40° bewirkt im Gegensatz zur Erfahrung bei der Entölung keine Steigerung der Absetzgeschwindigkeit. (Sämtliche Einzelheiten siehe Anlage Ia und Ib).

8. Wiederholte Regeneration einer gebrauchten Erde mit Benzin/Methylalkohol 70 : 30 und Raffination mit dieser regenerierten Erde:

Bei Fertigstellung des ZEA-Berichtes Nr. 7/41 war eine Versuchsreihe, in der die Erde mit dem vorgeschlagenen Benzin/Methylalkoholgemisch wiederholt regeneriert wurde, noch nicht abgeschlossen, sodass sie erst im Rahmen dieses Berichtes besprochen werden kann.

Wir hatten bereits früher gezeigt, dass der Wechsel der Ölqualität von Venezuela auf Reitbrook bzw. Ostmark keinen Unterschied in der Regenerierfähigkeit der Erden bedingt. Inzwischen ist in der Raffination die Separatorensäuerung eingeführt, die eine qualitative Veränderung der Säureharze gegenüber der Agiteursäuerung verursacht. Auch die Filterkuchen aus der Raffination dieser Sauer-

Öle lassen sich jedoch regenerieren. Wir weisen aber darauf hin, dass für eine Regeneration die Neutralisationszahl des Saueröles möglichst niedrig sein soll und der Wunsch der Zeitersparnis bei der Separatorensäuerung nicht dazu verleiten darf, Öle mit zu hoher Neutralisationszahl zu raffinieren. Bei Verwendung von 25%igem Ammoniak als Neutralisationsmittel würde die in den Prozess eingebrachte Wassermenge die Aktivität der Erde so stark herabsetzen, dass keine guten Farben erhalten werden können. Auch bei der Verwendung von Magnesit bedeutet die hohe Neutralisationszahl einen Nachteil, weil die regenerierte Erde dann im Verhältnis viel Neutralisationsmittel enthält.

Da die Erden aus der Raffination eines im Separator gesäuerten Öles mit Benzin/Aethylalkohol 1 : 1 zu regenerieren sind, konnte die Erde zum Vergleich auch mit Benzin/Methylalkohol 70 : 30 regeneriert werden. Wir haben die Regenerierung so vorgenommen, wie sie später in der Praxis zu erfolgen hat (s. Seite 9), d.h. nach der Entölung wird nur einmal das Gemisch Benzin/Alkohol zugegeben und dann mit Benzin allein weiter extrahiert (s. Versuchsteil).

Nach dreimaliger Regeneration war die Erde noch voll aktiv, wie die in Tabelle VI zusammengefassten Zahlen zeigen. Diese Aktivität ist umso bemerkenswerter, als das Saueröl bei der ersten Raffination eine ungünstig hohe N.Z. von 2,5 hatte, und deshalb die Erde schon zu Beginn erheblich mit dem Neutralisationsmittel "verdünnt" wurde.

Die praktisch unveränderten Unionfarben, vor allem auch beim 24-Stunden-Test, bewiesen gleichzeitig die Eignung des Gemisches Benzin/Methylalkohol und der Benzinextraktion zur Entfernung der Harze.

Tabelle VI.

Raffination von schwerem Maschinenöl (Separator gesäuert) mit regenerierter V.L.-Erde.  
Regenerierungsgemisch: Benzin/Methylalkohol 70:30.

Saueröl N.Z.	Neutralisationsmittel		Erde %	N.Z. des Raff.	Unionfarben <sup>+</sup> )				
	Art	%			A	5	10	24	
2,5	{	Kalk	0,21	5	0,0	-4	-4	+4	+4
		Magnesit	0,21	5	0,0	-4	+4	+4	+4
1,5	{	Kalk	0,11	4,5	0,02	-4	+4	+4	+4
		Magnesit	0,13	4,5	0,02	4	-4½	+4½	+4½
		1 x reg.							
1,0	{	Kalk	0,08	5	0,02	-4	-4	+4	-4½
		Magnesit 2 x reg.	0,09	5	0,03	+4	-4½	-4½	+4½
1,1	{	Kalk	0,09	5	0,02	-4	-4	+4	+4
		Magnesit 3 x reg.	0,1	5	0,03	4	4	-4½	-4½

+ ) stabilisiert

Anmerkung: Es wird z.Zt. geprüft, inwieweit die Regenerierfähigkeit einer Magnesit-Erde auf d. Löslichkeit v. Magnesiumsalzen in Alkohol zurückzuführen ist.

## 9. Bedeutung der Laboratoriumsergebnisse für die Praxis.

Die Auswertung der in den vorhergehenden Abschnitten zusammengestellten Laboratoriumsversuche ergibt für die Praxis eine Reihe wichtiger Folgerungen:

### a) Zusammensetzung des Extraktionsgemisches:

Wir schlagen für den Betrieb ein Gemisch von Benzin/Methylalkohol 70 : 30 vor, da dieses Gemisch nicht nur die grösste Extraktionsfähigkeit besitzt, sondern auch ein schnelleres Absetzen der Erde als bei einer Extraktion mit gleichen Teilen Benzin und Alkohol bewirkt.

### b) Arbeitsweise bei der Regeneration:

Die entölte Erde aus einer Charge, d.h. rund 2400 kg wird im Regenerationsextrakteur mit rund 11000 Liter Benzin/Methylalkohol behandelt, d.h. man fügt zu der in den Extrakteur gebrachten Erdaufschlammung soviel Benzin und Alkohol hinzu, bis diese Menge und das Lösungsmittelverhältnis erreicht ist.

Die Extraktion der Harze bei 40° vorzunehmen, wie z.B. jetzt die Entölung der Erde erfolgt, ist nicht angebracht, da bei höherer Temperatur die Trennung von Benzin und Alkohol infolge stärkerer gegenseitiger Löslichkeit nur verlangsamt wird. Wegen der geringen Absetzgeschwindigkeit bedeutet eine gleichzeitige Verarbeitung von 2 Chargen entölter Erde in einem Extrakteur bei der Regenerierung keine Durchsitzerhöhung, sondern eine bedeutende Verlängerung der Extraktionszeit.

Nur bei der ersten Waschung erfolgt eine Zugabe von Benzin/Alkohol. Es wird nur die Benzinschicht abgezogen. Bei den folgenden Waschungen wird ohne weitere Alkoholzugabe nur die jeweils abgelassene Benzinmenge ersetzt. Im Vergleich zur bisher vorgeschlagenen Arbeitsweise einer dreimaligen Extraktion mit Benzin/Äthylalkohol 1:1 verringert sich die für eine Regeneration benötigte Alkoholmenge dadurch sowie durch die andere Zusammensetzung des Gemisches auf 20% der bisher erforderlichen Menge.

Die Extraktionszeit wird durch die vorgeschlagene Arbeitsweise auf ungefähr 1/3 herabgesetzt. Das weitaus die meiste Zeit beanspruchende Absetzen der Erde in der Alkoholschicht braucht nicht mehr abgewartet zu werden, sondern es wird nur die sich rasch trennende Benzinschicht abgelassen. Eine Regeneration nach dieser Arbeitsweise dürfte nicht über 5 - 6 Stunden dauern, während beim Abziehen der Alkoholschicht (3 Waschungen) mindestens 15 Stunden erforderlich wären. In diesen Zahlen ist die für ein Einstellen der Erde auf den richtigen Wassergehalt sowie für das Abfüllen der Erde erforderliche Zeit nicht enthalten. Wir weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, dass ein Absetzen der Erde in der Alkoholschicht erheblich langsamer erfolgt als ein Absetzen in der gleichen Menge Normalbenzin.

Ein Versuch im Betrieb muss entscheiden, ob man nach diesen Erkenntnissen nicht mit Vorteil auch kontinuierlich arbeiten kann. Eine Regeneration wäre folgendermassen vorzunehmen:

Man füllt die zur 1. Waschung benötigte Menge Benzin/Methylalkohol ein und rotiert. Nach beendeter Rotation lässt man 15 Minuten absitzen und zieht dann das Benzin, z.B. die ersten beiden Klappen, ab, während man gleichzeitig durch ein im Extrakteur noch anzubringendes Verteilerrohr von unten die gleiche Menge Benzin durch die im Methylalkohol aufgeschlämmte Erde spült.

Ein Laboratoriumsversuch in einem Extraktionsapparat hat gezeigt, dass mit grossen Mengen Benzin gewaschen werden kann, ohne dass die Erdeaufschlämmung zu stark aufgewirbelt wird.

c) Aufarbeitung der Lösungsmittel:

1) Benzin:

Die aus dem Extrakteur direkt abgezogene Benzinmenge enthält noch Methylalkohol und kann deshalb nicht sofort im Benzinverdampfer abgetrieben werden. Um diesen Alkohol zu entfernen, schlagen wir vor, zunächst den Spalter als Wäscher zu benutzen, d.h. er wird mit 2500 Liter Wasser gefüllt und das Benzin mit diesem Wasser gewaschen. Die entsprechenden Leitungen sind ohne grosse Veränderung einzubauen. Das gewaschene Benzin wird oben im Spalter mit dem Schwenkrohr abgezogen und über den Wasserabscheider in den Konti-Verdampfer gepumpt. Dieses Benzin enthält weniger Alkohol, als wenn es, wie vorgesehen, aus der Spaltung des gesamten Benzinalkoholgemisches stammt. Bewährt sich diese Arbeitsweise, so wäre ein wirksamerer Wäscher für den Spalter einzubauen.

Der wichtigste Teil der Benzinwiedergewinnungsanlage ist der Wäscher für das destillierte, noch Spuren Alkohol enthaltende Benzin. Dieser Wäscher muss das Benzin quantitativ vom Alkohol befreien. Würde das nicht der Fall sein, und der Alkoholgehalt im Extraktionsbenzin auf 0,1% oder sogar darüber ansteigen, so hat das erhaltene Extraktöl keine Raffinatqualität mehr. Wir werden noch prüfen, welche Analysenmethode zur laufenden Benzinkontrolle benutzt werden soll, um auch geringste Alkoholmengen festzustellen.

2) Alkohol:

Nach der letzten Waschung, d.h. nach dem Ablassen der Benzinlösung, wird die über der Erde stehende Schicht Alkohol in den Spalter gepumpt, während die Hauptmenge des sich nur langsam von der Erde trennenden Alkohols im Extrakteur verdampft wird. Es ist zu prüfen, ob für ein derartiges Verdampfen, das nicht zu lange Zeit in Anspruch nehmen darf, der vorgesehene Kühler ausreichend ist.

Von dem Kühler fliesst der Alkohol, wie vorgesehen, in den Spalter. In diesem befindet sich das aus der Waschung des direkt abgezogenen Benzins stammende Wasser, das diesen Alkohol verdünnt. Es scheidet sich noch eine geringe Benzinmenge ab, dessen Alkoholgehalt etwas höher ist als in der Hauptmenge des Benzins. Dieses Benzin wird ebenfalls im Konti-Verdampfer abgetrieben.

Die Konzentration des verdünnten Alkohols wird durch die Verwendung von Methylalkohol an Stelle von Äthylalkohol ausserordentlich erleichtert, da Methylalkohol kein azeotropes Gemisch mit Wasser bildet. Die Rektifikationskolonne, wie sie für die Herstellung von wasserfreiem Alkohol erforderlich ist, wird in dieser Grösse für eine Konzentration des Methylalkohols nicht benötigt. Die Verwendung einer kleineren Kolonne würde bei den sehr begrenzten Raumverhältnissen eine Platzersparnis bedeuten und zugleich eine bedeutende Verringerung der zur Konzentration nötigen Energie.

d) Anfall der extrahierten Harze:

Nach dem Fliessschema sollen die Harze in dem Alkoholverdampfer anfallen, während sich nur geringe Mengen im Konti-Verdampfer abscheiden. Es wird sich aber praktisch das gesamte Harz im Konti-Verdampfer abscheiden, da, wie wir gezeigt haben, der Methylalkohol nur Spuren Harz enthält. Der Harzbehälter B 12 muss also nicht an den Alkohol-, sondern an den Benzinverdampfer angeschlossen werden. Wegen der grossen Viskosität der Harze sind sämtliche Leitungen sowie die Harzbehälter zu beheizen.

Wird Magnesit als Neutralisationsmittel benutzt, so löst der Methylalkohol Mg-Salze, vor allem Magnesiumsulfat. Diese Salze fallen mit geringsten Harzmengen bei der Konzentration des Methylalkohols an. Sie werden zusammen mit dem zurückbleibenden Wasser aus der Anlage entfernt. Eine entsprechende Abflussleitung ist vorzusehen.

e) Entölung der Bleicherde:

Das Ziel, bei der Entölung Extraktöle zu erhalten, die den entsprechenden Raffinaten vollkommen gleichwertig sind, kann nur erreicht werden, wenn einwandfreies, d.h. trockenes und alkoholfreies Extraktionsbenzin zur Verfügung steht. Wird die Bleicherde regeneriert, so fällt das zur Zeit angewandte Dämpfen der Erde nach beendeter Entölung fort. Dieses Ausdämpfen bringt den grössten Teil Wasserdampf in die Benzinwiedergewinnung. Selbst wenn dieses Ausdämpfen nicht mehr erfolgt, wird für die Befreiung des Öles von Lösungsmittelresten direkter Dampf angewandt werden müssen. Das Extraktionsbenzin wird also auch später feucht anfallen und muss in den Wasserabscheidern möglichst vom Wasser befreit werden. Der Rest muss durch längeres Absitzen entfernt werden. Für geringe Mengen ist unter Umständen ein Salztrockner vorzusehen. Zur Zeit enthält unser Benzin immer über 0,2% und oft sogar erheblich mehr Wasser.

Versuchsteil  
=====

zu Abschnitt 1:

Eine II-Erde aus der Raffination von Cylinderöl Ostmark (Separatorsäuerung) wurde mit trockenem N-Benzin entölt. Die entölte Erde wurde 1 Std. im Vacuum bei 80° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Diese trockene Erde war das Ausgangsmaterial für alle Harzbestimmungen. 3 g der Erde werden mit 50 ccm des Lösungsmittels, das für die Entfernung der Harze angewandt werden soll, 2 Min. bei Zimmertemperatur behandelt. Man filtriert dann durch einen Filtertiegel G 3 und wiederholt diese Waschung noch zweimal. Die einzelnen Waschungen werden getrennt abgedampft (Wasserbad) und das Harz 20 Min. im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Die extrahierte Harzmenge wird auf ölfreie trockene Erde berechnet.

zu Abschnitt 2:

Versuchsausführung wie im Abschnitt 1.

zu Abschnitt 3:

Versuchsausführung wie im Abschnitt 1.

zu Abschnitt 4:

Je 80 g des betreffenden Filterkuchens werden dreimal mit 200 ccm Benzin mit den entsprechenden Zusätzen bei Zimmertemperatur in einem Becherglas kräftig gerührt. Nach jeder Waschung wird auf der Nutsche abgesaugt. Das Benzin/Erdeverhältnis entspricht den üblichen Arbeitsbedingungen im Betrieb. Das Lösungsmittel wird abgedampft, und das Öl unter Vacuum von Spuren des Lösungsmittels befreit.

zu Abschnitt 5:

Versuchsausführung wie im Abschnitt 1.

zu Abschnitt 6:

3 g entölte Erde werden mit 50 ccm Benzin/Methylalkohol 70:30 behandelt und die dunkelgefärbte Benzinschicht quantitativ abgetrennt. Das gleiche Volumen frisches Benzin wird wieder zugegeben und erneut kräftig geschüttelt, und der Vorgang nochmals wiederholt. Die abgezogenen Benzinlösungen werden getrennt abgedampft und das Harz 20 Min. bei 105° im Trockenschrank getrocknet.

zu Abschnitt 7:

7 g entölte Erde werden mit 30 ccm Lösungsmittel entsprechend einem Verhältnis von 350 Gew.% bzw. 21 g Erde mit 42 ccm Lösungsmittel gleich 160 Gew.% Lösungsmittel in eine 50 ccm Mensur mit Schliffstopfen gefüllt. Alle Ansätze wurden gleichmässig eine Minute geschüttelt. Nach Beendigung wird sofort mit dem Ablesen der sich klar absetzenden Lösungsmittelschicht begonnen. Die angegebenen Werte sind Durchschnittszahlen, da wiederholte gleiche Versuche nie scharf reproduzierbare Werte ergeben.

zu Abschnitt 8:

Ein aus dem Betrieb entnommenes Saueröl (Separatorsäuerung) wurde im Laboratorium mit Kalk bzw. Magnesit als Neutralisationsmittel mit den im Betrieb üblichen Prozentsätzen raffiniert. Magnesit wurde in äquivalenter Menge vom Kalk angewandt. Der Magnesit enthaltende Filterkuchen wurde entölt. Zur Entfernung der Harze wird einmal 350 Gew.% Benzin/Alkohol 70:30 zugegeben, das Benzin abgezogen und die entfernte Benzinmenge dreimal durch frisches Benzin ersetzt. Dann wird scharf abgesaugt und 2 Std. bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Die trockene Erde wird auf einen Wassergehalt von 12% eingestellt und abermals zur Raffination benutzt. Als Blindwert dient jeweils eine Vergleichsraffination mit Kalk.

Bei der Bestimmung des Harzgehaltes einer Magnesit enthaltenden Erde ist zu beachten, dass Magnesiumsulfat in Methylalkohol löslich ist. Man löst deshalb die extrahierten Harze nochmals in getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff, filtriert von dem ungelösten Mg-Sulfat ab und dampft ein.

Z E A - W h r .

3 Anlagen !



Anlage I zum ZEA-Bericht Nr. 20/41

T a b e l l e III

Verschlechterung der Unionfarben der Extraktöle durch geringe Mengen Wasser oder Alkohol im Extraktionsbenzin.

Unionfarbe:	Trafo-Öl			CY 2			L. Masch.öl P		
	Ausg.	nach 5 <sup>h</sup>	nach 10 <sup>h</sup>	Ausg.	nach 5 <sup>h</sup>	nach 10 <sup>h</sup>	Ausg.	nach 5 <sup>h</sup>	nach 10 <sup>h</sup>
Raffinat	1 $\frac{1}{8}$	+1 $\frac{1}{8}$	+1 $\frac{1}{8}$	+3	+3	-3 $\frac{1}{8}$	-2 $\frac{1}{8}$	3	+3
Extraktöl mit trock. Benzin	+1 $\frac{1}{8}$	-2	-2	-4	-4	+4	-2 $\frac{1}{8}$	-3	+3 $\frac{1}{8}$
" " + 0,1% CH <sub>3</sub> OH	-2	-2	-2	+4	-4 $\frac{1}{8}$	4 $\frac{1}{8}$	+3	-3 $\frac{1}{8}$	+3 $\frac{1}{8}$
" " + 0,5% "	-2 $\frac{1}{8}$	-2 $\frac{1}{8}$	-2 $\frac{1}{8}$	-6	-7	+7	-5	-6	+6
" " + 0,1% H <sub>2</sub> O	2	+2	+2	-4	4	+4	+3	+3 $\frac{1}{8}$	+4
" " + 0,2% H <sub>2</sub> O	2	-2 $\frac{1}{8}$	-2 $\frac{1}{8}$	-5	5	-6	4 $\frac{1}{8}$	-5	-5
" " + 0,1% H <sub>2</sub> O + 0,1% CH <sub>3</sub> OH	-2	-2	+2	-4 $\frac{1}{8}$	+4 $\frac{1}{8}$	-5	+3 $\frac{1}{8}$	-4	-4 $\frac{1}{8}$

Anlage I a zum ZEA-Bericht Nr. 20/41

Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit von der Lösungsmittelmenge, der Zusammensetzung des Lösungsmittels und dem Wassergehalt der Erde.

Lösungsmittel: Benzin/CH<sub>3</sub>OH 70:30  
 Lösungsmittelmenge: 1.) 350 Gew.%  
 2.) 160 Gew.%  
 Temperatur: 20°

Wassergehalt der Erde: %	0		5		7,5		10		15		20	
	Lösungsmittel- menge: %		%		%		%		%		%	
	350	160	350	160	350	160	350	160	350	160	350	160
	Klare Menge Lösungsmittel in % d. Gesamtlösg.m.menge											
5 Sek.:	33,5	0	10	0	-	-	-	-	-	-	-	-
1 Min.:	36,5	0,1	16	0	8	-	3,3	0	6,8	0	6,7	-
2 " :	40 <sup>+</sup>	4,0	27	0	13	-	10	0	11	0	15	-
3 " :	41,5	11	37	0	20	-	15	0	18	0	21	-
4 " :	43	16	38,5	2,0	27	-	20	0	23	0	26	-
5 " :	45	17	40	3,0	30	-	23	2,4	26	0	30	-
10 " :	48	20	43,5	7,0	37	-	30	6,0	35	3,5	35	-
20 " :	50	23	46,5	13	41	-	37	11	38	10	38	-
30 " :	50	24	46,5	16	41	-	37	14	40	16	40	-
40 " :	50	25	46,5	18	41	-	37	16	40	18	40	-
60 " :	50	26	46,5	19	41	-	38	19	40	20	40	-
15 Std.:	51,5	26,5	46,5	19	42	-	39	21	39	19,5	39	-

<sup>+</sup> Nach 2Min. hat sich die gesamte Benzinmenge abgetrennt.

.....

Anlage I b zum ZEA-Bericht Nr. 20/41

Lösungsmittel: Benzin/CH<sub>3</sub>OH 1:1  
 Lösungsmittel-  
 menge: 350 Gew.%  
 Temperatur: 20°

<u>Wassergehalt der Erde: %</u>	<u>0</u>	<u>5</u>	<u>7,5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>	<u>20</u>
	Klare Lösungsmittelmenge in % des gesamten Lösungsmittels.					
5 Sek.:	3,3	1,6	1,6	0	0	0
1 Min.:	27	10	6	0,7	1,6	1,6
2 Min.:	41	16	12	1,6	2,1	4,0
3 " :	43	20	18	1,6	2,8	4,5
4 " :	45	21	25	1,6	3,0	6,0
5 " :	47	26	28	2,1	4,6	6,5
10 " :	50	36,5	35	4,6	6,5	10,5
20 " :	51	40	40	7,7	11	13,5
30 " :	52	40	40	9,5	13	15
40 " :	52,5	41	40	11	14	16
60 " :	53	41	40	-	15	16,5
15 Std.:	56	42	41	20	20	21

Bei einem Wassergehalt der Erde von 0 und 5% trennt sich nur eine Benzinschicht von 3% des gesamten Benzins ab. Alles andere Benzin bleibt im Alkohol gelöst.

-.---.--