

17. Juni 1942. El/Le.

6

Zurück an

Über den Ölgehalt von Paraffingatsch
aus Neutralölen.

Über den Ölgehalt des bei den verschiedenen Entparaffinierungs-Verfahren anfallenden Gatsches ist in der Literatur wenig zu finden, sodass ein Vergleich der verschiedenen Verfahren hinsichtlich der Qualität des Paraffingatsches nicht möglich ist. Wir wissen, dass das Sharples-Verfahren bei einstufiger Fahrweise einen Gatsch mit ca. 60 % Öl erzeugt und ähnliche Verhältnisse werden wohl auch beim Barisolverfahren herrschen. Das von Herrn Dr. Werner in Oppau ausgeübte und auf die Apollo Mineralöl-Raffinerie in Pressburg übertragene Barisolverfahren liefert erst in 3 Stufen ein Paraffin, das praktisch ölfrei ist (3 - 5 % Öl). Das Paraffin der ersten Stufe enthält wie auch beim Sharples-Prozess noch erhebliche Mengen Öl. Über den Ölgehalt des Paraffingatsches, der beim Benzol-Aceton-Verfahren anfällt, konnten bis jetzt noch keine näheren Angaben gefunden werden. Das in Lützkendorf ausgeübte Propan-Entparaffinierungs-Verfahren liefert, soweit jetzt zu überblicken ist, bei sog. Neutralölen (d.i. Maschinenöldestillate von ca. 3 1/2 - ca. 8° E bei 50°) ohne Anwendung von Filterhilfe, wie Parafflow oder Petrolatum, Paraffingatsche von Schmelzpunkt 45 - 53° C, meist solche von 51-52° aus Neutralölen von 5 - 6° E bei 50°. Man könnte nun geneigt sein, diese Gatsche als relativ ölfrei zu betrachten, da reines Handelsparaffin, sog. Tafelparaffin von Schmelzpunkt 50 - 51° höchstens 2 - 3 % Öl enthält. Eine laufende Untersuchung des Paraffins in Lützkendorf auf Ölgehalt ergab, jedoch, dass das dort anfallende Paraffin von Schmelzpunkt 50-51° noch sehr beträchtliche Mengen Öl (50-60 %) enthält. Es schien daher zweckmässig, sowohl die Öle, die in Lützkendorf zur Verarbeitung kommen, wie auch dort angefallene Paraffingatsche in Ludwigshafen einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Im Folgenden sind zunächst die Untersuchungsergebnisse einer Reihe von Neutralölen zusammengestellt:

Tabelle 1 u. Kurvenblatt

204180

Tabelle 1.

Einsatzöl aus	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	Probe 1	Probe 2	Probe 6	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀	E ₂₀
Datum	19.3	20.3	21.3	21.3	23.3	23.3 10h	24.3	25.3	27.3	28.3	29.3	30.3	31.3	1.4	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.8	8.4	9.4	10.4	11.4
Farbe	dunkel- grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün	dkl. grün
d ₅₀	0,890	0,889	0,889	0,890	0,894	0,889	0,890	0,890	0,889	0,89	0,891	0,890	0,890	0,890	0,890	0,890	0,890	0,889	0,890	0,890	0,889	0,889	0,890	0,890
Stockpunkt	+ 33	+32	+30	+32	+33	+31	+31	+31	+31	+37	+36	+37	+36	+37	+36	+36	+37	+37	+38	+38	+37	+37	+38	+31
Flammpunkt	6	6	6	6	6	6	6	6	6	230	6	6	6	6	6	228	6	6	6	6	6	6	6	6
Viskosität b. 50 in°E	5,99	5,99	5,93	5,96	6,80	5,05	5,95	5,86	5,95	6,63	6,60	6,53	6,40	6,35	6,35	6,40	6,57	6,65	6,7	6,55	6,52	6,55	6,55	5,99
Paraff.gehalt n.Holde	9	9	9	9	9,2	9	9	9	8,9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	8,8	9	9	9	9	9
Schmelzpkt. d. Holde- Paraffins	57	57	57	58	58	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57
H ₂ O-Gehalt	0	0	0	0	3 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kippfilter-Versuche.																								
Verd. Verh.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Filterzeit in Min.	0	0	0	0	0	3 1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Knöchendicke	0	0	0	0	0	2 cm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Stockpunkt Filtrat	0	0	0	0	0	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Schmelzpunkt Paraffin- gatsch	0	0	0	0	0	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ölgehalt n. Holde	0	0	0	0	0	46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Schmelzpunkt d. Holde- Paraffins	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
										K-710					K-711					K-713				
																				K-715				

Tabelle 1 bzw. Kurvenblatt 1 lässt erkennen, dass das Naturalöl vom 19.3.1942 bis zum 27.3.1942 von ganz gleichmässiger Beschaffenheit war. Vom 27.3. bis 10.4.42 kam dann ein Öl mit höherem Stockpunkt zur Verarbeitung, das gleichzeitig etwas höher viskos war, d.h. in der Siedekurve etwas höher lag. Ab 11.4.42 entsprach das Öl wiederum der ersten Ölarart.

Die techn. Ausbeuten an Gatsch waren in der Zeit vom 19.3. - 27.3.1942 18 - 19 %. Der Schmelzpunkt des Gatsches lag konstant bei 51°C. Die techn. Gatsch-Ausbeute in der Zeit vom 27.3. - 10.4.42 war entsprechend dem hohen Stockpunkt des Ausgangsmaterials höher, sie lag bei ca. 22 - 23 %. Der Schmelzpunkt dieses Gatsches war ebenfalls etwas höher, bei 52-53°C.

Von den eingegangenen Ölen wurden mit Hilfe des Kippfilters in Lützkendorf folgende Öle entparaffiniert

- 1) Öl vom 23.3.42
- 2) " " 31.3.42
- 3) " " 4.4.42
- 4) " " 5.4.42
- 5) " " 5.4.42 + 0,1 % Parafflow als Filterhilfe.

und die erhaltenen Gatsche auf ihren Ölgehalt untersucht. Die Untersuchung wurde nach Holde sowohl mit Aether-Alkohol, als auch mit Butanon durchgeführt. Ausserdem wurde jeweils der Schmelzpunkt des Holde-Paraffins bestimmt.

Die Ergebnisse dieser 5 Versuche sind in der Tabelle 2 zusammengefasst (Paraffinbestimmung bzw. Ölgehalt nach der Butanmethode).

Tabelle 2.

Produkt	23.3.42	31.3.42	4.4.42	5.4.42	5.4.42
d ₅₀ Eingangsl	0,889	0,890	0,890	0,890	0,890
Stockpunkt	+ 31	+ 36	+ 37	+ 37	+ 37
Visc./50° in °E	5,95	6,5	6,6	6,7	+ 6,7
" 50 v. entp. Öl					
Lützkendf.	7,2 °E	8,0 °E	8,2 °E	8,3 °E	8,3 °E
Kippfilterwerte					
Verd. Verhältnis	2,6	2,6	2,5	2,3	2,4
Filtrierzeit in Min.	3 1/2	3 1/2	2 1/4	1 1/4	1 1/2
Kuchendicke	3 cm	4 cm	3 cm	1 1/2 cm	1,2 cm
Stockpkt. Filtrat	-16	-16	-19	-15	-18
Schmelzpkt. d. Gatsches	48	47	51	51	58
Ölgehalt d. Gatsches	58	59,3	55,1	51	12
Schmelzpkt. d. Holde-Paraffins	58,2	58,1	58,6	58,8	58,8
Versuchs-Nr.	K-710	K-711	K-712	K-715	K-716

Es ist zu erkennen, dass das reine Paraffin (nach Butanonmethode isoliert) in allen Fällen etwa den gleichen Schmelzpunkt hatte, sodaß anzunehmen ist, dass das Paraffin der untersuchten Öle etwa das gleiche mittlere Molekulargewicht aufweist.

Bringt man nun bei den 5 Gatschen die jeweiligen Schmelzpunkte mit dem ermittelten Ölgehalt in Beziehung, so erhält man die in Kurvenblatt 2 aufgezeichnete Kurve. Diese wird in grosser Annäherung Gültigkeit haben für alle in Lützkendorf zur Verarbeitung gelangenden Öle mit 6 bis 6,6°E bei 50°C und einem Stockpunkt von 32-37°C. Für Öle geringer oder höherer Viskosität gilt diese Kurve nicht.

Wie aus Tabelle II ausserdem ersichtlich, ist Zugabe von 0,1 % Paraffin als Filterhilfe ausserordentlich wirksam, da das Paraffin bedeutend ölfreier anfällt als ohne Paraffin. Dementsprechend steigt auch der Schmelzpunkt des Gatsches.

Weitere Kippfilterversuche wurden mit Rückstandsparaffin statt Paraffin als Filterhilfe durchgeführt, um die für Lützkendorf anzuwendende Arbeitsweise zu bestimmen. Zu einem Lützkendorfer Neutralöl mit folgenden Eigenschaften

η_{50} : 0,891

Viskosität : 6,1°E

Stockpunkt : + 33

wurden jeweils 0, 0,5, 1, 2 und 3 % Rückstandsparaffin zugesetzt und diese Mischungen im Kippfilter entparaffiniert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3 zu finden.

Tabelle 3.

Vers.No.	K-721	K-717	K-718	K-719	K-720	K-720
Einwage	400 g Öl	400 g Öl	400 g Öl	400 g Öl	400 g Öl	400 g Öl
		0,5% Petro-	1% Petro-	2% Petro-	3% Petro-	0,1% Pa-
		latum	latum	latum	latum	raffin
Verd. Verh.	2,4	2,6	2,4	2,1	2,8	2,8
Filtrierzeit	3 Min.	3 Min.	3 1/2 Min.	3 1/2 Min.	2 1/2 Min.	2 1/2 Min.
Filtrat	67	74,0	85,5	85	85	87
% Waschfiltrat	18	13,5	4,3	5	4,5	4,5
% Paraffin	15	12,5	10,2	10	10,5	9,5
Schmelzpunkt						
Paraffin-Gatsch	52,5	54,2	56,6	57	56,2	57,8
Ölgehalt n. Holde	38	20	7	6	7,3	7,5
Schmelzpunkt Holde Paraffin.	57,6	56,9	57,4	57,2	56,8	58

Diese Zahlen führen zu der in Kurvenblatt III wiedergegebenen Kurve.

Hiernach wäre zwischen 1 und 2 % Petrolatumsatz ein Optimum zu erwarten, doch genügen sicher bereits 1 % Petrolatumsatz, während 0,5 % noch zu wenig ist und mehr als 1 1/2 % offenbar in verschlechternder Weise wirkt. Zum Vergleich ist noch ein Punkt für

0,1 % Paraffin eingezeichnet, der erkennen lässt, dass Petrolatumsatz mindestens ebenso wirksam ist als Paraffin.

Zweistufige Kippfilterversuche.

Zur Bestimmung, ob es möglich ist, mit einem zweistufigen Verfahren ähnlich der Zeitzer Arbeitsweise, oxydationsfähiges Paraffin aus Lützkendorfer Neutralöl zu erhalten, wurden mehrere zweistufige Versuche im Kippfilter durchgeführt. Das Paraffin der ersten Stufe wurde hierbei mit 150 % Vol. Propan von 40° auf ursprüngliches Einsatzoil bezogen angemischt und die Maische wieder filtriert. Waschoil wurde weder in der ersten, noch in der zweiten Stufe verwendet. Die Ergebnisse sind folgender Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4.

	K-731	K-734	K-735
Einfüllung	600 g Neutralöl wie 731 + 1 % Petrolatum		wie 731
Filtrat-Stufe I	521 g	520 g	518 g
" " II	17 g	19 g	18 g
Paraffin II	60 g	58 g	62 g
<u>Eigenschaften</u>			
Stockpunkt Filtrat I	-15	-13	-15
" " II	-2	-4	-4
Schmelzpkt. Paraff. II	56	56,8	56
Ölgehalt	7,2 %	6,4 %	7,0 %
d ₇₀	0,794	0,796	0,798
Anilinpunkt " "	+ 116	+ 116,5	+ 116,5

In der Aktennotiz Dr. Hofeditz vom 15. Januar 1932 sind einige Hinweise gegeben für den Reinheitsgrad des für die Oxydation bzw. für Schmierölsynthese benötigten Paraffins. Hierbei wird entweder der Schmelzpunkt des Paraffins mit der Dichte bei 70° in Beziehung gebracht oder die Siedehöhe einzelner Fraktionen und den Schmelzpunkt mit dem jeweiligen Anilinpunkt. Für die Oxydation sollen die Paraffine mit Schmelzpunkt zwischen 50 und 60° eine Maximaldichte von 0,778 bis 0,786 bei 70° aufweisen, für die Schmierölsynthese sollen in den Paraffinfraktionen die Daten der Paraffine folgende sein:

Fraktion	d_{70} nicht über	Anilinpunkt
340-380	0,765	101
380-415	0,775	110
415-440	0,785	112
440-470	0,795	115
470-500	0,800	121

Um zu prüfen, in wie weit die im Kippfilter erhaltenen Paraffine diesen Anforderungen entsprechen, wurden die 3 Paraffinanfälle vereinigt und im Vakuum in Fraktionen zerlegt.

Das vereinigte Paraffin-Ausgangsmaterial hatte folgende Eigenschaften:

d_{70} 0,798

Schmelzpunkt 56,4

Anilinpunkt 116,5

Ölgehalt nach Holde: 7,3 %

Die erhaltenen Fraktionen hatten folgende Siedehöhen b. 1 mm Hg und Eigenschaften:

	%	Schmelzpunkt	Anilinpunkt	d_{70}
210 - 240	29,3	53,5	109	0,782
240 - 270	47,7	57,5	113	0,790
270 - 300	14,7	60,0	116	0,797
401 - 330	3,0	62,5	"	"
330 - 360	3,0	63,5	"	"
Rückstand	2,3	"	"	"

Trägt man die erhaltenen spez. Gewichte der Paraffin-Fractionen gegen den Anilinpunkt bzw. gegen den Schmelzpunkt dieser Fractionen auf, (s. Kurvenblatt 4), so erhält man im ersten Fall (a) eine Kurve, die nur wenig abweicht von der Idealkurve. Im zweiten Fall (b) dagegen zeigen namentlich die höheren Paraffin-Fractionen stark abweichende Werte von den Idealwerten. Ob diese Abweichungen allerdings auf einen in den höheren Fraktionen steigenden Ölgehalt zurückgeführt werden muss, in der Literatur ist nämlich der Schmelzpunkt verschiedener reiner Paraffine wie folgt angegeben.

	d_{70}	Schmelzpunkt
Tricosan $C_{23}H_{48}$	0,7814	48
Pentacosan $C_{25}H_{52}$	0,788	54
Hexacosan $C_{26}H_{54}$	0,7918	56

d. h. für einen gegebenen Schmelzpunkt liegen die korrespondierenden Dichten bei 70 wesentlich höher als bei den von Herrn Dr. Hofeditz angegebenen Paraffinen.

bezw. ob sie strukturell bedingt sind, ist noch die Frage.

Diese Daten führen zu der in Tab. 11a 4. Fall b punkt-gestrichelten Kurve. Legt man diese Kurve als richtig zugrunde, so würde das zur Untersuchung gelangte Paraffin als absolut rein zu betrachten sein.

Zur Prüfung, wie weit das in 2. Stufen zu erhaltende Paraffin, das auch noch in seinen Destillatfraktionen von gelber Farbe war, sich weiter reinigen lässt, insbesondere um festzustellen, ob man durch eine Nachreinigung noch mit einer beträchtlichen Senkung der Dichte bei 70° wird rechnen können, wurden die wieder vereinigten Destillat-Paraffine mit 5 % Al Cl₃ bei 110° raffiniert, der erhaltene Schlamm abgetrennt und das so erhaltene Paraffin mit 3 % Bleicheerde bei 160° behandelt. Bei einem Verlust von ca. 6 % = 7 % wurde so ein rein weisses Paraffin erhalten mit folgenden Eigenschaften:

d. n. : 0,8655
Schmelzpunkt: 57°
Ölgehalt: 2,5 %
Schmelzpunkt
d. Holde Paraffins : 57,2° C.

Es war also noch eine beträchtliche Lichtestärkung aufgetreten, weshalb wohl angenommen werden darf, dass man durch die 2-stufige Entparaffinierung mit anschließender Al Cl₃ Raffination aus den Lützkendorfer Neutralölen zu einem oxydationsfähigen Paraffin wird gelangen können.

Aus diesen Versuchen ist zu schliessen, dass die bei der in Lützkendorf angewandten einstufigen Fahrweise und ohne Anwendung von Filterhilfe aus Neutralölen anfallenden Gatsche noch erhebliche Mengen an Öl (40 - 60 %) enthalten, obwohl ihr Schmelzpunkt schon bei 51-53° C liegt.

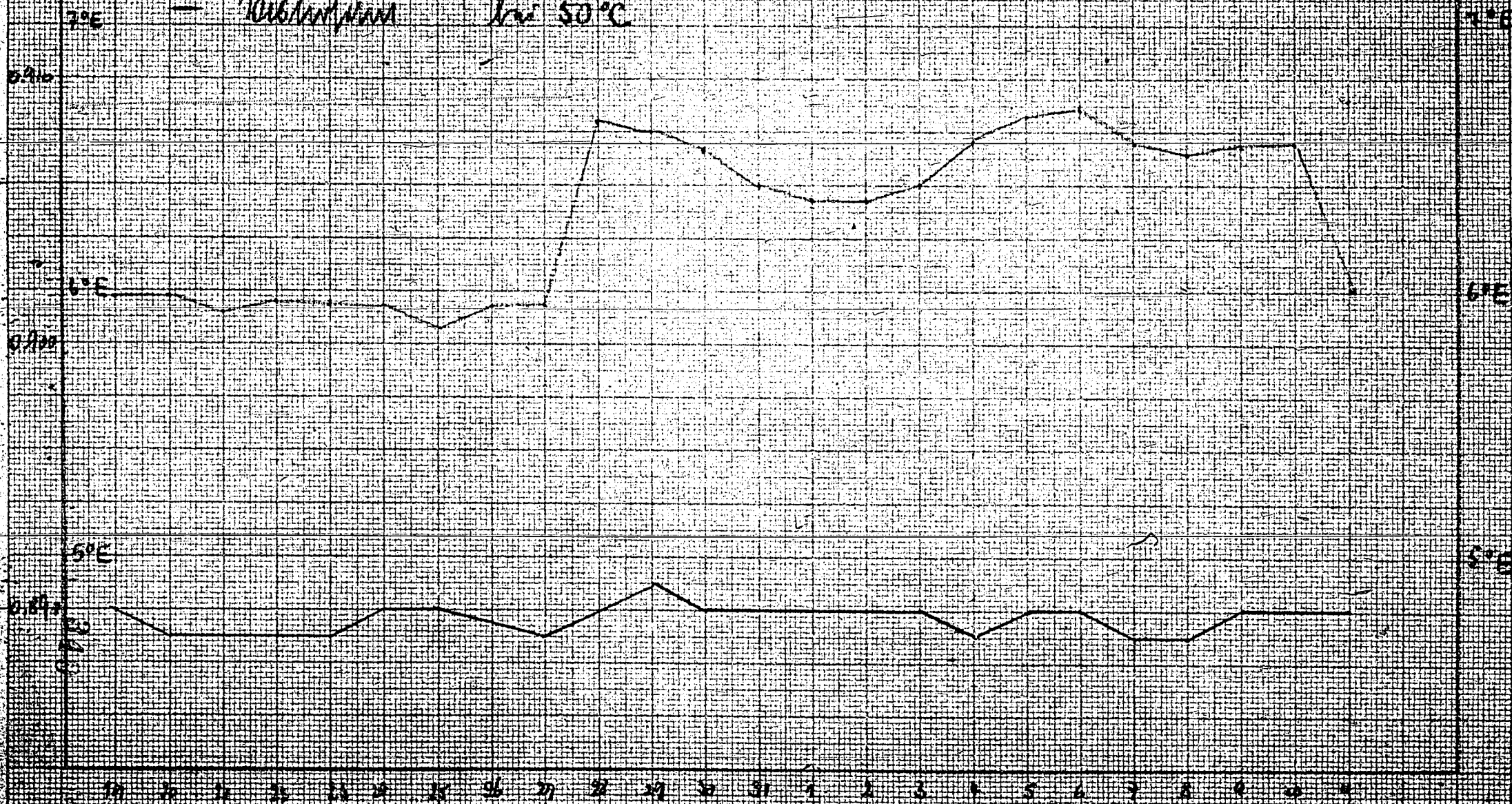
Bei Anwendung von Filterhilfe (0,1 % Paraffin bzw. 1 % Petroleum auf Einsatzöl bezogen) fällt der Ölgehalt im Paraffingatsch beträchtlich.

Bei Anwendung einer 2-stufigen Fahrweise ähnlich der in Zeitz ausgeübt wurden auf dem Kippfilter ohne Anwendung von Waschpropan in den beiden Stufen sehr reine Gatsche erhalten, deren Verwendung sowohl für die Schmierölsynthese als auch für die Oxydation, bei letzterer gegebenenfalls nach einer Nachraffination mit Al Cl₃, möglich sein wird.

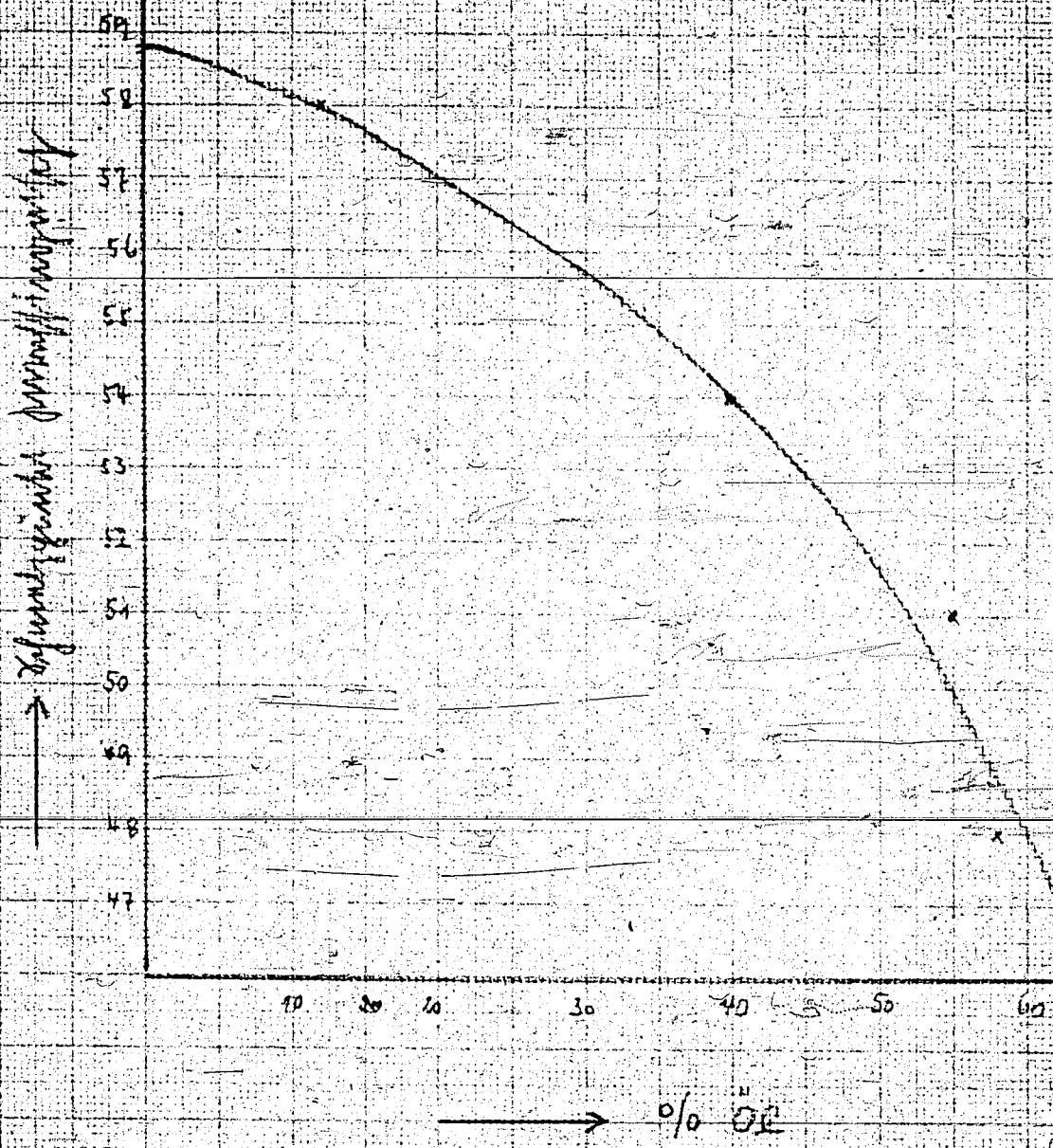
ger. Einnut.

Vorbereitung für Farben mit Längsmessung - 20 19.3 - 11.4.42

— Typs. Gummiflex bei 50°C
— Wulfschleim bei 50°C

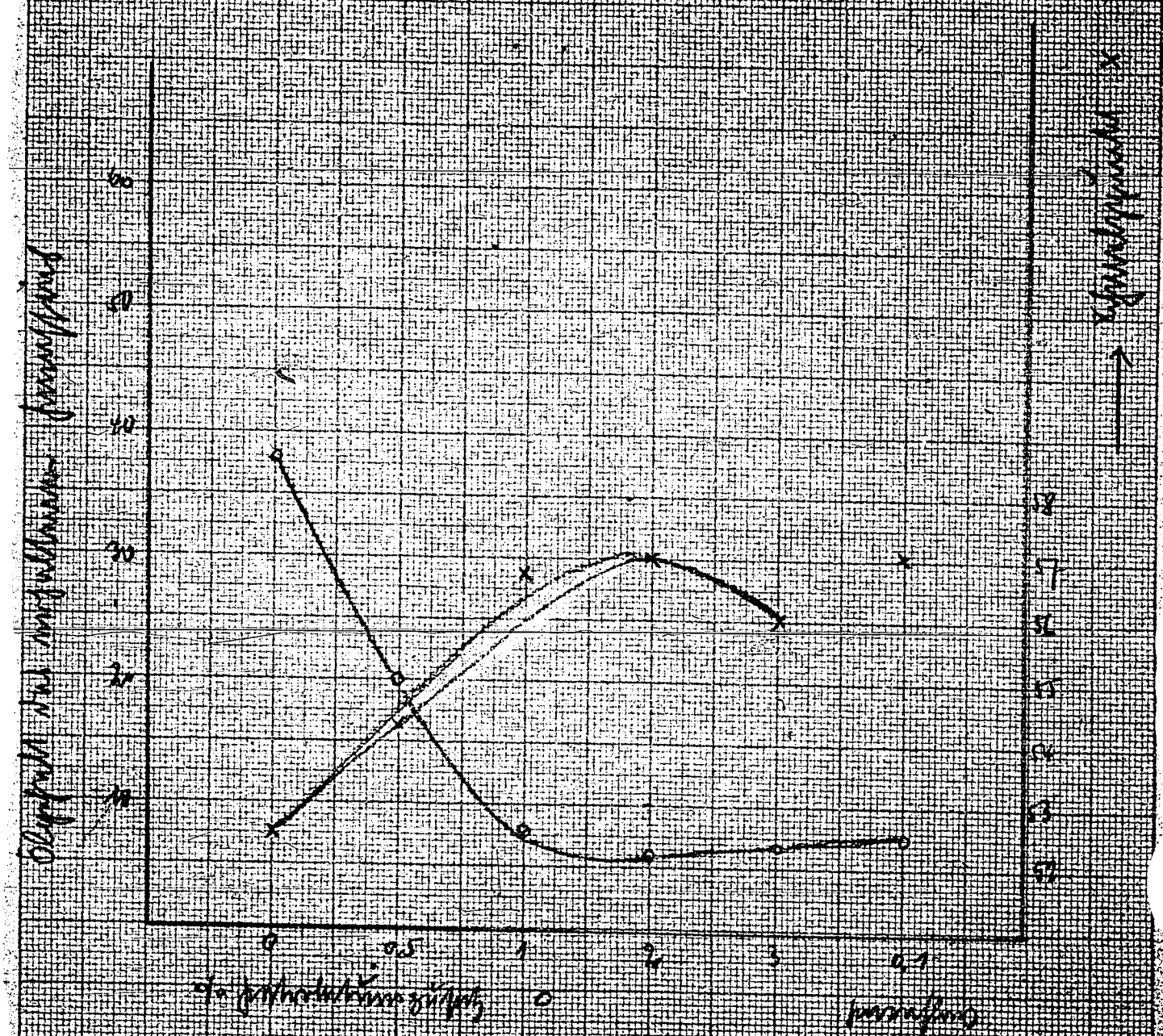


Kümmen



350

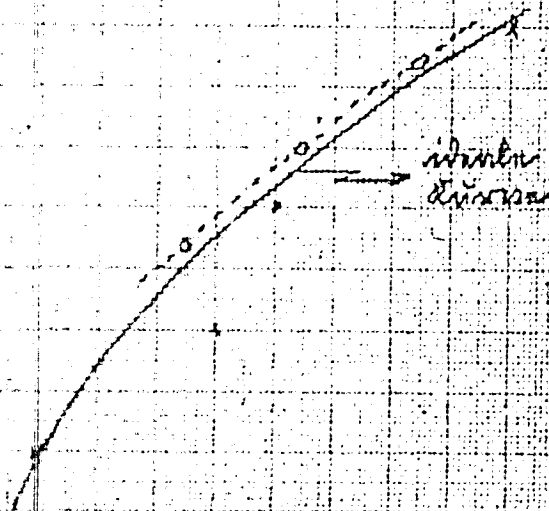
Einfluß von Mangandioxyd auf die
 Oxidation in katalytischer Reaktion
 bei 200°C. & 100°C. bei verschiedenen
 Konzentrationen



Fall a

Fall b

351



790

710

440



Abnahme

Abnahme