

9. Januar 1942.
Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

Entparaaffinierung von Vakuum-Rückstandsöl in
Lützkendorf.

Um bei der Wiedereinbetriebnahme der Propanentparaaffinierung mit den mit Rührwerk versehenen Kühlern von der Entasphaltierung unabhängig zu sein, wurde in der Zeit vom 8. bis 13. Januar 1942 etwa 360 obm entasphaltiertes und entarates Öl erzeugt und eingelagert. Zur Entparaaffinierung wurde dieses Öl wieder mit der vorgesehenen Menge Propan vermischt. Im folgenden sind die während dieser Entparaaffinierungsperiode vorgenommenen Versuche beschrieben und zeitmäßig zusammengestellt.

14. 1. 1942 Beginn der Entparaaffinierung.

Die gewählten Bedingungen waren folgende:

- 1) Verdünnungsverhältnis 3:1 unter Zugabe von Kaltpropan zur Kühlocharge während der Kühlung, so daß das Verdünnungsverhältnis konstant blieb.
- 2) Rührung: 15 Touren in einem Kühler
24 " im anderen Kühler.
- 3) Kühlbedingungen: Absaugen gleicher Mengen Propan pro Zeiteinheit und damit absolut gleichmäßige Kühlung von 1°/Min. während der ganzen Kühlperiode.

Die Temperaturen während der Kühlung wurden an 2 Stellen im Kühler laufend gemessen. Hierbei zeigte sich, daß das Zusatzpropan und der Kühlerinhalt an seiner oberen Meßstelle übereinstimmende Temperatur aufweist, sodaß der Wärmeübergang zwischen dem Ersatzpropan und den aufsteigenden Propan-dämpfen vollkommen ist.

Die Temperatur im unteren Teil des Kühlers lag etwa 4 bis 5° höher als die an der Oberfläche gemessene. Trotz späterer Erhöhung der Rührerdrehzahl blieb diese Differenz erhalten, sodaß anzunehmen ist, daß die höhere Temperatur des unteren Elementes darauf zurückzuführen ist, daß infolge zu geringer Eintauchtiefe dieses Elementes durch Abstrahlung nach außen ein Meßfehler eintritt.

199281

Filterleistung: ca. 30 Ltr./m²/h. Ein Unterschied in der Leistung zwischen Rühren mit 15 Touren und 24 Touren konnte hierbei nicht festgestellt werden.

15. 1. 1942 Abstellung der Anlage morgens 6 Uhr infolge Verstopfung eines Ölschiebers am Kühler der Paraffinleitung zwischen der Paraffinüberdruckpumpe und der Paraffin-Kolonne.
16. 1. 1942 Das Freimachen der verstopften Paraffinleitung erforderte den Einbau verschiedener Flanschen in die vorher aus einem Stück geschweißte Leitung von ca. 50 m Länge.
17. 1. 1942 Wiederaufnahme der Entparaffinierung. Da bei Laboratoriums-
18. 1. 1942 versuchen festgestellt worden war, daß sehr schnelle Rührung oder rasche Kühlung gleichmäßige Kristalle liefert, wurde die mechanische Rührung durch zusätzliche Gasrührung verstärkt. Außerdem wurde etwas rascher gekühlt. Die Gasrührung unterblieb später wieder, da das mikroskopische Bild Vorhandensein von überwiegend schleimigen Flocken zeigte, was auf die Gasrührung zurückgeführt wurde.

Die Leistung betrug am 17. und 18. 1. 1942 20 Ltr./m²/h.

19. 1. 1942 Da die an zwei Tagen gleichgebliebene Leistung von ca. 20 Ltr./m²/h im Laufe des 19. 1. 1942 auf ca. 12 Ltr./m²/h ohne äußeren Grund sank, wurde beschlossen, die Produktion zu unterbrechen und einige grundsätzliche Versuche durchzuführen, diese genauestens mikroskopisch zu untersuchen und Filtrationszeitbestimmungen und damit Leistungsbestimmungen mit dem Laborhandfilter durchzuführen. Das Laborhandfilter war ein Saugzellenfilter und der Arbeitsweise des Drehfilters weitgehend angepaßt. Durch Variation der Bedingungen hinsichtlich der Kühlung, der Rührung während des Kühlprozesses und der Größe der einzelnen Charge sollten die günstigsten Bedingungen rasch ermittelt werden in der Hoffnung, den durch diese Versuche bedingten Zeitverlust durch die erkannten günstigsten Fahrbedingungen und die damit verknüpfte Leistungssteigerung wieder aufzuholen. Die einzelnen Versuchen sollten mehrmals wiederholt werden, um bezüglich ihrer Reproduzierbarkeit eine gewisse Sicherheit zu haben.

Als Varianten kommen in Betracht

- 1) Kühlgeschwindigkeit
- 2) Rührgeschwindigkeit
- 3) Eintauchtiefe des Rührers in die zu kühlende Lösung.

In einem Fall sollte der Kühler ~~ganz~~ eintauchen, im andern Fall nur zum Teil, um hierdurch noch eine intensivere Durchmischung zu erhalten.

Zu 1. Die Kühlgeschwindigkeit wurde in der Weise variiert, daß einmal pro Zeiteinheit gleiche Mengen Propan abgesaugt wurden, im andern Fall wurde zu Beginn der Kühlung größere Mengen Propan abgesaugt als der durchschnittlich abzusaugenden Menge entsprach.

Zu 2. Die Tourenzahl wurde geändert zwischen 15, 24, 45, 70 und zuletzt 60 Touren. (Bei 70 Touren war die Motorleistung zu gering.)

20.-25.1.1942

Das Ergebnis von etwa 35 Versuchen war nicht befriedigend, insofern, als grundsätzliche Unterschiede bzw. Verbesserungen in der Filterleistungen zu Gunsten einer bestimmten Fahrweise nicht zu erkennen waren. Der Einfluß der schnelleren Rührung und einer damit verbundenen besseren Temperaturverteilung war unklar, da fast alle Chargen mit verhältnismäßig gleicher Leistung auf dem Handfilter filtrierte, der der schnelleren Kühlung schien sich dagegen ungünstig auf die Filterleistung auszuwirken. Im weiteren Verlauf der Produktion wurde daher ausschließlich an der langsamen und gleichmäßigen Kühlung festgehalten. Da für die Rührung mit 70 Touren der Motor zu schwach war, wurde nach Anfertigung einer neuen Reibenscheibe die Tourenzahl auf 50 erniedrigt und später alle weiteren Versuche mit diesem Rührer durchgeführt.

Zur weiteren Verbesserung des Rühreffektes wird z. Zt. in Leuna ein neuer Rührer gebaut, der sich von den alten Rührern dadurch unterscheidet, daß er einen größeren Durchmesser erhält und bis zum Boden des Kühlers rührt und außerdem durch Verlängerung der Achse und Anbringen entsprechender Rührelemente an den Verlängerungsstücken auch die Anteile des Kühlerinhaltes erfaßt, die bisher einer Rührung nicht zugänglich waren.

Als positives Ergebnis konnte bei diesen Versuchen festgestellt werden, daß eine unvollkommene Mischung von Öl und Propan zu unfiltrierbaren Lösungen führt. Dies konnte auch bildmäßig erkannt werden und zwar sowohl nach der anerkannten Methode der Mikrophotographie als nach der in Winterhall entwickelten. Es ließen sich in solchen Fällen nach beiden Methoden nur amorphe Paraffinteilchen feststellen. Um diesen Übelstand mit Sicherheit auszuschließen, wurde die Schaltung so abgeändert, daß die Propan-Öllösung ca. 1 Stunde lang der Temperatur von 60° ausgesetzt war, während sie zuvor nur wenige Sekunden bei dieser Temperatur gehalten wurde. Seit dem Ergreifen dieser Maßnahmen wurden derart ungünstige Paraffinstrukturen nicht mehr beobachtet.

26.1. bis
7. 2. 1942

In Auswertung der durch diese durchgeführten Versuche erhaltenen Erfahrungen wurde ab 26.1. der Rest des Tanks in laufendem Betrieb mit 2-3 Filtern durchfiltriert, wobei die Durchsatzleistung pro Tag zwischen 15 und 30 cbm entparaffiniertem Öl schwankte, d.h. die durchschnittliche Leistung pro m² / h war 10-20 Ltr. entparaffiniertes Öl. An paraffiniertem Öl wurden bis jetzt ca. 300 cbm erzeugt.

Auch während dieser Periode wurden noch einige Änderungen getroffen, wie Erhöhung des Verdünnungsverhältnisses auf 4:1 und Herstellen der Kühlchargen durch Eindicken einer stark verdünnten Lösung, so daß im Endzustand ein Verdünnungsverhältnis 3 bis 4:1 erhalten wurde. Damit konnte ohne Zusatzpropan gearbeitet werden. Durch genauestes Verfolgen und Bestimmen des Verdünnungsverhältnisses war nämlich festgestellt worden, daß das Verhältnis Öl zu Propan während des Kühlprozesses stark schwankte, während das Verdünnungsverhältnis der warmen Lösung stets konstant war. So wurde z.B. als Verdünnungsverhältnis beim Auffüllen des Warmlösungsgefäßes folgende Verdünnungsverhältnisse innerhalb einer Stunde erhalten:

Zeit	Verdünnungsverhältnis
4 ³⁵	4,79 : 1
4 ⁵⁰	4,36 : 1
5 ⁰⁵	4,52 : 1
5 ²⁰	4,44 : 1
5 ³⁵	4,22 : 1

Beim Kühlprozeß wurden dagegen folgende Verdünnungsverhältnisse ermittelt:

Versuch I			Versuch II			Versuch III		
Zeit	Temp.	Verd.- Verhältnis	Zeit	Temp.	Verd.- Verhältnis	Zeit	Temp.	Verd.- Verhältnis
030	+ 29	1,2 : 1	1930	+ 26	5,2 : 1	320	+ 31	6,7 : 1
040	+ 12	2,45 : 1	1940	+ 11	3,8 : 1	340	+ 16	7,7 : 1
050	0	2,29 : 1	1950	0	3,19 : 1	350	+ 1	8,0 : 1
100	- 8	2,56 : 1	2000	- 8	3,09 : 1	400	- 11	4,37 : 1
120	-33	0,87 : 1	2010	-18	2,77 : 1	420	- 21	6,73 : 1
130	-40	4,17 : 1	2020	-29	2,65 : 1	420	- 31	3,59 : 1

Wenn auch nicht anzunehmen ist, daß die extrem herausfallenden Analysenzahlen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, so wäre immerhin möglich, daß gewisse Konzentrationsschwankungen, die sich auf den Kristallisationsprozeß ungünstig auswirken, auftreten dadurch, daß das Zusatzpropan ^{sich} nicht gleichmäßig mit der übrigen Lösung sich vermischt. Es ist zu erwarten, daß diese Erscheinung nicht mehr auftritt, wenn der in Leuna angefertigte größere Rührer eingebaut werden kann. Um vorläufig diesen Einfluß auszuschalten, wurde zum Schluß der Fahrperiode die Kaltlösung durch Eindicken einer verdünnten Lösung ohne Zusatz von Ersatzpropan hergestellt. Auf die Leistung der Filter hatte aber diese Maßnahme keinen verbessernden Einfluß gezeigt.

Die Erhöhung des Verdünnungsverhältnisses von 3:1 auf 4:1 wurde deshalb vorgenommen, weil sich ergeben hatte, daß im Laboratorium alle Chargen mit etwas größerer Verdünnung bessere Leistung auf den Handfilter zeigten. Eine eindeutige Verbesserung der technischen Filterleistung konnte auch durch diese Aufnahme nicht festgestellt werden.

Weitere Maßnahmen zur Erhöhung der Filterleistung
durch Impfen u. dergl.

Bei der Durchsicht der bis jetzt photographisch aufgenommenen (ca. 150) Kühlchargen zeigte sich, daß alle Lösungen mit Ausnahme derjenigen, bei der eine unzureichende Mischung von Propan und E1 vorlag, die gewünschte Maiskonstruktion aufwies. Neben diesen gut ausgebildeten Kristallen zeigen die Bilder nach der Wintershall Methode mehr oder weniger offenbar amorphe Teilchen, die nach der amerikanischen Methode nicht oder nur schwer zu erkennen sind. Überwiegen diese amorphen Flocken, so ergibt sich auch auf dem Handfilter eine mäßige Filterleistung. Sie sind also wohl für die schlechte Filterleistung verantwortlich zu machen. Es wurde daher versucht, die Zahl der sich bildenden Maiskörner durch Erhöhen der Paraffinkonzentration zu vergrößern und dadurch das amorph anfallende Paraffin zurückzudrängen. Auf diese Weise konnten tatsächlich auch technische Chargen hergestellt werden, die im Laboratorium filter ausgezeichnet filtrierten und deren mikroskopisches Bild nur noch wenig amorphe Schwebeteilchen aufwies. Leider ergaben auch diese Chargen auf dem technischen Drehfilter keine erhöhte Leistung. Dagegen wurde beobachtet, daß sich trotz der Paraffinanreicherung nur ein dünner Paraffinkuchen bei schlechter Filtrationsleistung ausbildete, während der größte Teil des Paraffines in der Wanne zurückblieb und sich dort allmählich anreicherte. Das Austragen dieses angereicherten Paraffines gelang erst dann, wenn die Zufuhr von Frischprodukt abgestellt wurde. Es bildete sich in diesem Falle bei ebenfalls schlechter Filterleistung ein bis zu 2 bis 3 cm dicker poröser Kuchen aus. Wurde in diesem Zustand wieder Frischprodukt zugegeben, so verschwand der Kuchen fast augenblicklich. Eine Erklärung für dieses Phänomen steht vorläufig noch aus.

Um zu gut filtrierbarem Paraffin zu kommen, wurde ferner folgender Versuch zunächst im Laboratorium durchgeführt. Von einer Charge mit ausgesprochener Maiskonstruktion wurde ein kleiner Rest im Kühlgefäß zurückbehalten und dieser mit einer neuen Charge zusammen abgekühlt. Die so erhaltene kalte Lösung war jedoch völlig unfiltrierbar und zeigte auch mikroskopisch ein entsprechend

schlechtes Bild mit fast ausschließlich amorpher Paraffinstruktur. Das Impfen einer warmen Lösung hat sich demnach als schädlich herausgestellt. Um die durch diesen Versuch erkannte Schädlichkeit des Verbleibens eines Restbestandes im Kühler bei der technischen Kühlung auszuschalten, wurde der Kühler von diesem Zeitpunkt an nach seinem Abdrücken zum Filtereisebehälter jeweils mit einem C_3H_8 Kaltpropan sauber gespült. Nach dem erwähnten negativen Versuch erscheint nur eine Impfung einer in der Nähe des Trübungspunktes befindlichen Lösung möglich, was in der Großapparatur mit den vorhandenen Einrichtungen z. Zt. nicht möglich ist. Da bereits jetzt das Paraffin überwiegend in der erwünschten Keilstruktur anfällt, erscheint es fraglich, ob durch zusätzliche Impfung auch die amorphen Teilchen in den erwünschten kristallinen Zustand übergeführt werden können, zumal es noch nicht geklärt ist, ob es sich bei diesen amorphen Teilchen tatsächlich um Paraffin handelt. Es kann z. B. angenommen werden, daß diese amorphen Teilchen kein Paraffin, sondern Harzstoffe sind, die ähnlich wie Paraffin in Propan bei -40° aus ihrer Lösung ausfallen.

Es wird deshalb z. Zt. die Entparzung bei höherer Temperatur durchgeführt, um diese Stoffe nach Möglichkeit bei der Entparaffinierung fern zu halten.

ges. Eisenhut