

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14 820.

Ludwigshafen/Rh., den 22. Juni 1944
We/Wg.

Vorläufig geheim

Verfahren zur Verarbeitung von paraffinhaltigen Ölen.

Bei der Entparaffinierung von paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffölen wird im allgemeinen das Öl mit dem Mehrfachen seiner Menge, z.B. dem 3- bis 6fachen oder noch mehr, eines Lösungsmittels verdünnt, das bei tiefen Temperaturen die öligen Anteile in Lösung hält, das Paraffin aber nur schlecht oder gar nicht löst. Die Lösung wird dann auf tiefe Temperaturen gekühlt, z.B. auf -15 oder -20° oder noch tiefer, wobei sich das Hart- und gegebenenfalls auch das Weichparaffin in fester Form ausscheidet. Es wird dann durch Filtrieren oder Zentrifugieren von der Lösung getrennt. In den meisten Fällen wird der so gewonnene Paraffingatsch noch gewaschen, um die anhaftenden Ölanteile möglichst weitgehend zu entfernen. Auch für dieses Auswaschen sind grosse Lösungsmittelmengen erforderlich, die in der Regel ebenfalls ein Mehrfaches der ursprünglich behandelten Ölmenge betragen. Man erhält auf diese Weise das entparaffinierte Öl als Lösung in grossen Mengen Lösungsmittel, und auch der Paraffingatsch oder das daraus durch Waschen gewonnene weitgehend ölfreie Paraffin enthält noch beträchtliche Mengen Lösungsmittel. Aus beiden Erzeugnissen muss man das Lösungsmittel durch Destillation zurückgewinnen. Infolge der grossen Mengen des Lösungsmittels entstehen hierdurch erhebliche Kosten, die oft den Hauptanteil an den gesamten Unkosten der Entparaffinierung ausmachen.

Es wurde nun gefunden, dass man die Entparaffinierung von Ölen wesentlich verbessern kann, wenn man in der vom Paraffingatsch abgetrennten Lösung des entparaffinierten Öles eine Schichtentrennung herbeiführt.

Die Zerlegung in Schichten kann in verschiedener Weise bewirkt werden. Beispielsweise kann man die Lösung des entparaffinierten Öles auf wesentlich tiefere Temperaturen kühlen, als bei der Entparaffinierung angewandt wurden. Im allgemeinen ist es jedoch

vorteilhafter, der Lösung solche Mengen eines ölfällend wirkenden Stoffes zuzusetzen, dass die Bildung von zwei Schichten eintritt. Die ölfällend wirkenden Stoffe sollen bei den für die Schichtenbildung angewandten Temperaturen ein möglichst geringes Lösungsvermögen für das Öl haben, aber in dem für die Entparaffinierung verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löslich sein. Ob ein Stoff diesen Bedingungen genügt, kann leicht durch einige Vorversuche ermittelt werden. Besonders gut eignen sich bei gewöhnlicher Temperatur gas- oder dampfförmige Stoffe, z.B. Schwefeldioxyd oder Ammoniak, oder niedrigsiedende Flüssigkeiten, wie Methanol, da sie aus den bei der Schichtentrennung gebildeten Flüssigkeitsschichten leicht durch Destillation entfernt werden können. Die Schichtentrennung wird mit diesen Stoffen bei der gleichen Temperatur wie die Entparaffinierung oder auch bei einer tieferen oder etwas höheren Temperatur durchgeführt.

Im folgenden wird die Ausführungsform des Verfahrens näher erläutert, bei der unter Zusatz eines ölfällend wirkenden Stoffes gearbeitet wird.

Die bei der Schichtentrennung gebildete obere Schicht besteht in der Hauptsache aus Öl, verhältnismässig wenig Lösungsmittel und geringen Mengen des zugesetzten Stoffes. Sie kann von dem Lösungsmittel und dem zugesetzten Stoff ohne grosse Unkosten durch Destillation befreit werden. Die untere Schicht besteht aus verhältnismässig wenig Öl, grossen Mengen Lösungsmittel und dem übrigen Teil des zugesetzten Stoffes. Sie wird von dem zugesetzten Stoff durch Destillation befreit, die wiederum wegen der geringen Menge dieses Stoffes nur geringe Kosten verursacht. Die in den beiden Schichten enthaltenen Öle sind chemisch erheblich voneinander verschieden. Das in der lösungsmittelärmeren Schicht enthaltene Öl hat ein niedrigeres spezifisches Gewicht, einen höheren Viskositätsindex und einen niedrigeren Kokstest (nach Conradson) als das Öl aus der lösungsmittelreicheren Schicht. Es findet also bei der Schichtentrennung eine Zerlegung nach Art einer selektiven Extraktion statt.

Aus der lösungsmittelärmeren (oberen) Schicht gewinnt man durch Destillation, die, wie erwähnt, keine grossen Kosten verursacht, ein hochwertiges Öl mit tiefem Stockpunkt. Die Lö-

sungsmittelreichere (untere) Schicht kann in verschiedener Weise weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann man sie ebenfalls durch Destillation von dem Lösungsmittel befreien; diese Destillation verursacht allerdings wegen der grossen Lösungsmittelmenge erhebliche Kosten; man hat dabei aber den Vorteil, dass ein paraffinfreier Extrakt gewonnen wird, der ohne weiteres z.B. zum Stellen von Asphalten verwendbar ist; er unterscheidet sich dadurch von den bei technisch üblichen Extraktionsverfahren gewonnenen Extrakten, die stets Paraffin enthalten und daher für die Vermischung mit Asphalten ungeeignet sind. In vielen Fällen, insbesondere wenn man die zu behandelnden Öle vor der Entparaffinierung sorgfältig von Asphalt- und Harzstoffen befreit, z.B. durch vorsichtige Destillation oder durch Raffination mittels Schwefelsäure oder mittels selektiver Lösungsmittel oder durch Behandlung mit verflüssigten, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie Propan, ist es vorteilhaft, wenn man die lösungsmittelreichere Schicht, ohne sie von dem Lösungsmittel zu befreien, lediglich nach Entfernung des ölfällend wirkenden Stoffes, ganz oder teilweise in das zu entparaffinierende Rohöl zurückführt, wo sie - gegebenenfalls neben frisch zugeführtem Lösungsmittel - zu dessen Verdünnung vor der Entparaffinierung dient.

Einige Ausführungsformen des Verfahrens seien anhand der beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. In diesen sind der Übersichtlichkeit halber entsprechende Teile mit den gleichen Bezugszeichen bezeichnet.

Bei der in Abb. 1 dargestellten Arbeitsweise gelangt das zu entparaffinierende Rohöl durch die Leitung 1 in eine Mischvorrichtung 2, in der es mit einer Lösung von entparaffiniertem Öl in grossen Mengen Lösungsmittel, die durch die Leitung 3 zugeführt wird, und mit durch die Leitung 4 kommendem frischem Lösungsmittel vermischt wird. Es gelangt dann, gegebenenfalls über eine Heizvorrichtung 5, in einen Kühler 6 und wird dort z.B. auf -20° gekühlt. Mit dieser Temperatur gelangt die Masse auf das Filter 7, auf dem der Paraffingatsch abgetrennt wird. Dieser wird über die Leitung 8 in eine Destillationsanlage 9 geführt und dort vom Lösungsmittel befreit. Die Lösungsmitteldämpfe werden verdichtet und in die Leitung 4 zurückgeführt. Der Gatsch wird bei 10 abgezogen. Die von dem Filter 7 abfliessende Lösung des entparaffinierten Öles gelangt über die Leitung 11 in die Mischvorrichtung 12 und wird hier mit geringen Mengen

von Ammoniak oder einem anderen Stoff der genannten Art versetzt, der durch die Leitungen 13 und 14 zugeführt wird. Die Masse gelangt dann, erforderlichenfalls nach weiterer Kühlung im Kühler 15, in den Abscheider 16 und trennt sich hier in zwei Schichten. Die obere Schicht wird über die Leitung 17 in die Destillationsvorrichtung 18 geführt. Aus dieser gelangen die Dämpfe in den Kühler 19, aus dem das Ammoniak oder dgl. in die Leitung 14 gelangt, während das Lösungsmittel in die Leitung 4 zurückgeführt wird. Das entparaffinierte Öl fließt unten bei 20 aus der Destillationsvorrichtung 18 ab. Die untere Flüssigkeitsschicht aus dem Abscheider 16, von der erforderlichenfalls ein Teil durch die Leitung 21 abgezogen und für sich verarbeitet werden kann, gelangt über die Leitung 22 in die Destillationsvorrichtung 23, in der das Ammoniak oder dgl. verdampft wird. Es wird durch die Leitung 13 in die Mischvorrichtung 12 zurückgeführt. Die unten aus der Destillationsvorrichtung 23 abfließende Lösung, die aus verhältnismässig wenig Öl, aber grossen Lösungsmittelmengen besteht, gelangt in die Leitung 3 und wird so ohne weitere Destillation dem Kreislauf wieder zugeführt.

Wenn man den auf dem Filter abgeschiedenen Paraffingatsch mit Lösungsmittel waschen will, geschieht dies zweckmässig im Gegenstrom. Man kann dann vorteilhaft nach der in Abb. 2 dargestellten Arbeitsweise verfahren. Die Filtereinrichtung 7 besteht in diesem Fall aus einer Anzahl hintereinander angeordneter Filter A - D. Das Rohöl wird wie bei der Arbeitsweise nach Abb. 1 durch eine Leitung 1 zugeführt und in einer Mischvorrichtung 2 mit einer lösungsmittelreichen Lösung von entparaffiniertem Öl aus der Leitung 3 vermischt und, gegebenenfalls nach Erwärmen in der Heizvorrichtung 5, im Kühler 6 gekühlt. Die Masse gelangt dann auf das Filter A und wird hier zerlegt. Das Filtrat gelangt entweder wie bei der Arbeitsweise nach Abb. 1 unmittelbar über das Ventil 24 und die Leitung 11 in einen Kühler 27 und weiter in eine Mischvorrichtung 12, oder, wenn das Filter A als Grobfilter ausgebildet ist und z.B. aus Drahtgewebe besteht, es wird über das Ventil 25 und die Leitung 26 dem Feinfilter A' zugeführt, dort nochmals filtriert und gelangt erst dann über die Leitung 11 und den Kühler 27 in die Mischvorrichtung 12. Hier wird es mit Ammoniak oder dgl. aus den Leitungen 13 und 14 vermischt und dann in den Abscheider 16 geführt. Die hier gebildete obere Flüssigkeitsschicht

gelangt über die Leitung 17 in die Destillationsvorrichtung 18. Die Dämpfe passieren einen Kühler 19, aus dem das Ammoniak oder dgl. durch die Leitung 14 in die Mischvorrichtung 12 zurückgeführt wird, während das Lösungsmittel in die Sammelleitung 4 gelangt.

Die untere Schicht aus dem Abscheider 16 kann in verschiedener Weise weiterverarbeitet werden. Beispielsweise gelangt sie über das Ventil 28 und die Leitung 22 in die Destillationsvorrichtung 23, in der das Ammoniak oder dgl. entfernt wird, das durch die Leitung 13 in die Mischvorrichtung 12 zurückgeführt wird. Die lösungsmittelreiche Lösung von entparaffiniertem Öl gelangt über die Leitung 29 in die Mischvorrichtung 30 und wird dort mit dem aus der Stufe A und gegebenenfalls der Stufe A' durch die Leitung 31 abgeführten Paraffingatsch und mit dem durch die Leitung 32 kommenden Filtrat der Stufe C vermischt. Die Masse gelangt nun durch die Leitung 33 auf das Filter B. Das hier gebildete Filtrat wird in die Leitung 3 und durch diese in die Mischvorrichtung 2 geführt. Das Paraffin gelangt vom Filter B über die Leitung 34 in die Mischvorrichtung 35, wird hier mit Filtrat aus dem Filter D vermischt und gelangt dann über die Leitung 36 auf das Filter C. Das hier gebildete Filtrat wird über die Leitung 32 in die Mischvorrichtung 30 zurückgeführt. Vom Filter C gelangt das Paraffin über die Leitung 37 in die Mischvorrichtung 38, wird hier mit frischem Lösungsmittel aus der Sammelleitung 4 und Leitung 39 vermischt und gelangt dann über die Leitung 40 auf das Filter D, dessen Filtrat durch die Leitung 41 in die Mischvorrichtung 35 zurückgeführt wird. Auf dem Filter D verbleibt eine Mischung von Paraffin und Lösungsmittel, die über die Leitung 42, das Ventil 43 und die Leitung 8 der Destillationsvorrichtung 9 zugeführt werden kann, wo sie vom Lösungsmittel befreit wird, das in die Sammelleitung 4 zurückgeführt wird.

Gewünschtenfalls kann das auf dem Filter D gesammelte Paraffin weiter zerlegt werden, z.B. nach dem Verfahren des Patents (Patentanmeldung I (O.Z. 14 816 vom 21.6.1944)). Zu diesem Zweck wird die Masse über die Leitung 42 und das Ventil 44 einer Heizvorrichtung 45 zugeführt, dort z.B. auf 10° erwärmt und dann in der Mischvorrichtung 46 mit Lösungsmittel aus der Sammelleitung 4 vermischt. Die Mischung gelangt über die Leitung 47 auf das Filter E und kann hier mit ebenfalls auf 10° erwärmtem Lösungsmittel aus der mit Heizvorrichtung 48 versehenen Leitung 49 nachgewaschen wer-

den. Auf dem Filter verbleibt ein ölfreies Hartparaffin, das über die Leitung 50 in die Destillationsvorrichtung 51 geführt wird. Hier wird das Lösungsmittel abdestilliert, dessen Dämpfe in die Sammelleitung 52 gelangen und von dort in die Leitung 4 geführt werden. Das von Lösungsmittel befreite Hartparaffin wird bei 53 abgezogen. Das Filtrat aus dem Filter E wird in der Kühlvorrichtung 54 z.B. auf 0° gekühlt und gelangt mit dieser Temperatur auf das Filter F. Das hier abgeschiedene Paraffin kann mit Lösungsmittel nachgewaschen werden, das aus der Leitung 55 kommt und im Kühler 56 ebenfalls auf 0° gekühlt wird. Das gewaschene Paraffin wird über die Leitung 57 einer Destilliervorrichtung 58 zugeführt, aus der das Lösungsmittel ebenfalls in die Sammelleitung 52 geführt wird, während das Paraffin bei 59 abgezogen wird. Das Filtrat aus dem Filter F wird in der Kühlvorrichtung 60 z.B. auf -20° gekühlt und gelangt nun auf das Filter G. Das hier abgeschiedene Paraffin kann ebenfalls mit Lösungsmittel aus der Leitung 61 nachgewaschen werden, das im Kühler 62 ebenfalls auf etwa -20° gekühlt wird. Das Filtrat aus dem Filter G gelangt über die Leitungen 63 und 39 zurück in die Mischvorrichtung 38. Das auf dem Filter G verbleibende Paraffin, das praktisch ölfreies Weichparaffin darstellt, wird über die Leitung 64 in die Destilliervorrichtung 65 geleitet und hier vom Lösungsmittel befreit, das ebenfalls in die Leitung 52 geführt wird. Das Weichparaffin wird bei 66 abgezogen.

Die untere Schicht aus dem Abscheider 16 kann auch in der Weise aufgearbeitet werden, dass man sie über das Ventil 67 und die Leitung 21 in eine Destillationsvorrichtung 68 führt und sie hier vom Lösungsmittel befreit. Das Öl kann dann durch die Leitung 69 abgezogen werden. Die Lösungsmitteldämpfe gelangen in einen Kühler 70, aus dem das Ammoniak oder dgl. durch die Leitung 71 in die Leitung 14 geführt wird, während das Lösungsmittel über die Leitung 72 in die Sammelleitung 4 gelangt.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

In der in Abb. 2 dargestellten Vorrichtung wird ein aus ostmärkischem Rohöl gewonnenes und durch Phenolbehandlung raffiniertes Schmieröldestillat, das die nachstehenden Eigen-

schaften hat:

D ₅₀	0,890
Viskosität bei 50°	5,4° E
" " 99°	1,66° E
Flammpunkt	227°
Stockpunkt	38°
Conradsontest	0,325
Paraffingehalt	10 %

in der Mischungsvorrichtung 2 im Gewichtsverhältnis 1 : 3,2 mit einem Gemisch aus 90 Gew.% Dichloräthan und 10 Gew.% Benzol vermischt, in der Heizvorrichtung 5 auf 60° erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist und dann in der Kühlvorrichtung 6 auf -20° gekühlt. Das ausgeschiedene Paraffin wird auf dem Filter A abfiltriert und in der oben beschriebenen Weise in den Filterstufen B, C und D ölfrei gewaschen. Das Filtrat vom Filter A wird über die Leitung 11 und den Kühler 27, wo es auf -30° abgekühlt wird, in die Mischvorrichtung 12 geführt und dort mit 14,5 Gew.% (berechnet auf die Menge des Filtrats) flüssigem Schwefeldioxyd vermischt. Im Abscheider 16 trennt sich die Mischung in zwei Schichten. Die obere Schicht wird in der Destillationsvorrichtung 18 vom Schwefeldioxyd und vom Lösungsmittel befreit, die untere Schicht gelangt in die Destilliervorrichtung 23, wird dort vom Schwefeldioxyd befreit und dient dann als Waschflüssigkeit für den in der Filterstufe A gewonnenen Paraffingatsch, indem sie über die Leitung 29 der Mischvorrichtung 30 zugeführt wird.

Sobald sich der Kreislauf der Lösungsmittel eingespielt hat, ergeben sich folgende Verhältnisse: In die Mischvorrichtung 2 gelangen auf einen Teil frisch zugeführten Rohöls durch die Leitung 3 6,05 Teile Lösungsmittel und 0,9 Teile Öl. Das Filtrat aus der Filterstufe A besteht aus 1,5 Teilen Öl und 4,05 Teilen Lösungsmittel. Die obere Schicht aus dem Abscheider 16 besteht aus 0,9 Teilen Öl, 0,45 Teilen Lösungsmittel und 0,2 Teilen Schwefeldioxyd, die untere Schicht aus 0,6 Teilen Öl, 3,6 Teilen Lösungsmittel und 0,6 Teilen Schwefeldioxyd. Der aus der Filterstufe A in die Mischvorrichtung 30 gelangende Paraffingatsch enthält 0,1 Teil Paraffin, 0,3 Teile Öl und 2 Teile Lösungsmittel. Aus der Leitung 20 gewinnt man 0,9 Teile eines hochwertigen Öles mit folgenden Eigenschaften:

d_{20}	0,914
Viskosität bei 38°	13,33° B
" " 99°	1,76° B
Viskositätsindex	58
Kokstest	0,45
Stockpunkt	-18°

und aus der Leitung 10 0,1 Teil Paraffin mit folgenden Eigenschaften:

d_{70}	0,79
Anilinpunkt	121°
Schmelzpunkt	57 - 58°
Paraffingehalt nach der Butanon-Methode	85 %.

Bei dieser Arbeitsweise sind auf 1 Teil des zu entparaffinierenden Öles 1,45 Teile des Gemisches aus Dichloräthan und Benzol und 0,8 Teile Schwefeldioxyd zu destillieren, insgesamt also 2,25 Teile. Führt man dagegen die Entparaffinierung ohne Anwendung von Schwefeldioxyd durch, so benötigt man zur Entparaffinierung der gleichen Menge Öl 3,2 Teile des Gemisches aus Dichloräthan und Benzol, die durch Destillation wiedergewonnen werden müssen.

Beispiel 2.

1 Teil eines aus ostmärkischem Rohschmieröl gewonnenen, nicht raffinierten Schmierölestillats wird in der in Abb. 2 dargestellten Vorrichtung bei 60° mit 3,1 Teilen eines Gemisches aus 70 Teilen Dichloräthan, 20 Teilen Tetrahydrofuran und 10 Teilen Methanol vermischt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, und dann auf -20° gekühlt und in der Filterstufe A filtriert. Das Paraffin wird in der beschriebenen Weise in den Filterstufen B, C und D ölfrei gewaschen, während das Filtrat aus dem Filter A in der Mischvorrichtung 12 bei -30° mit 10 Teilen Ammoniak versetzt wird. Im Abscheider 16 bilden sich zwei Schichten, von denen die obere in der Destillationsvorrichtung 18 vom Ammoniak und Lösungsmittel befreit wird. Die untere Schicht kann in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise vom Ammoniak befreit und in den Kreislauf zurückgeführt werden. Man kann sie aber auch in die Destillationsvorrichtung 68 führen und dort vom Ammoniak und Lösungsmittel befreien. Hierbei erhält man aus der Leitung 10

0,1 Teil Paraffin mit den in Beispiel 1 angegebenen Eigenschaften,
aus der Leitung 20 0,76 Teile Raffinatöl mit folgenden Eigenschaften:

d_{20}	0,906
Viskosität bei 38°	12,51° E
" " 99°	1,839° E
Viskositätsindex	92
Stockpunkt	-18°
Kokstest	0,35

und aus der Leitung 69 0,14 Teile eines paraffinfreien Extrakts
mit folgenden Eigenschaften:

d_{20}	0,995
Viskosität bei 38°	67,8° E
" " 99°	2,53° E
Viskositätsindex	-55
Stockpunkt	-15°
Kokstest	0,683.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Entparaffinierung von paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffölen durch Verdünnen mit Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen und Abkühlen, dadurch gekennzeichnet, dass man in der vom Paraffingatsch abgetrennten Lösung des entparaffinierten Öles eine Schichtentrennung herbeiführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichttrennung durch Abkühlung auf wesentlich tiefere Temperaturen als bei der Entparaffinierung herbeigeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Schichttrennung ausreichende Mengen eines ölfällend wirkenden Stoffes zugesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die lösungsmittelreichere Schicht, gegebenenfalls nach Entfernung des ölfällend wirkenden Stoffes, ganz oder teilweise in das zu behandelnde Rohöl zurückgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der abgeschiedene Paraffingatsch mit dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch im Gegenstrom gewaschen wird, wobei die bei der Schichttrennung des Filtrats gebildete lösungsmittelreichere Schicht, gegebenenfalls nach Entfernung des ölfällend wirkenden Stoffes, in diese Gegenstromwaschung, zweckmässig in deren erste Stufe, zurückgeführt wird.

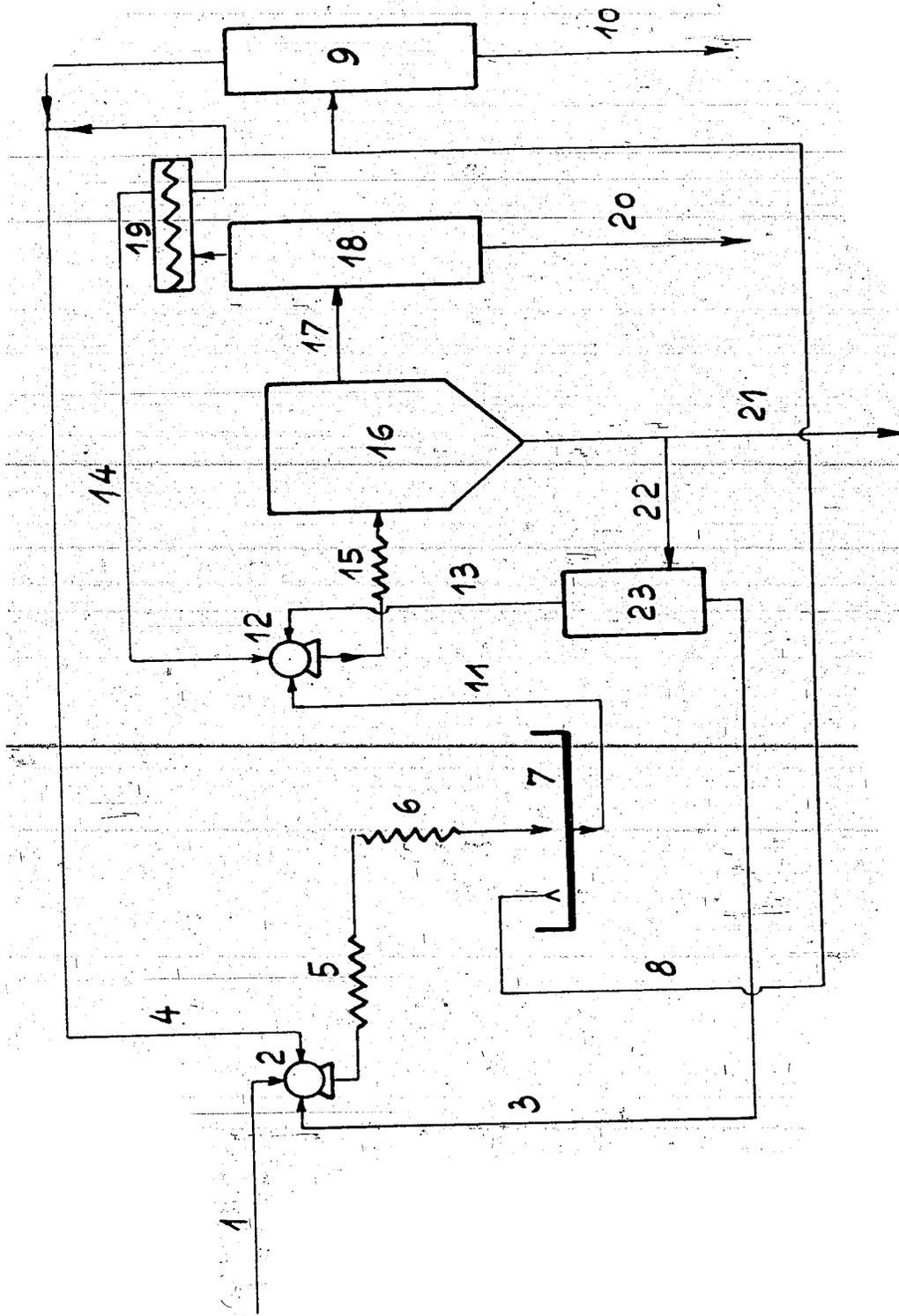


Abb. 1

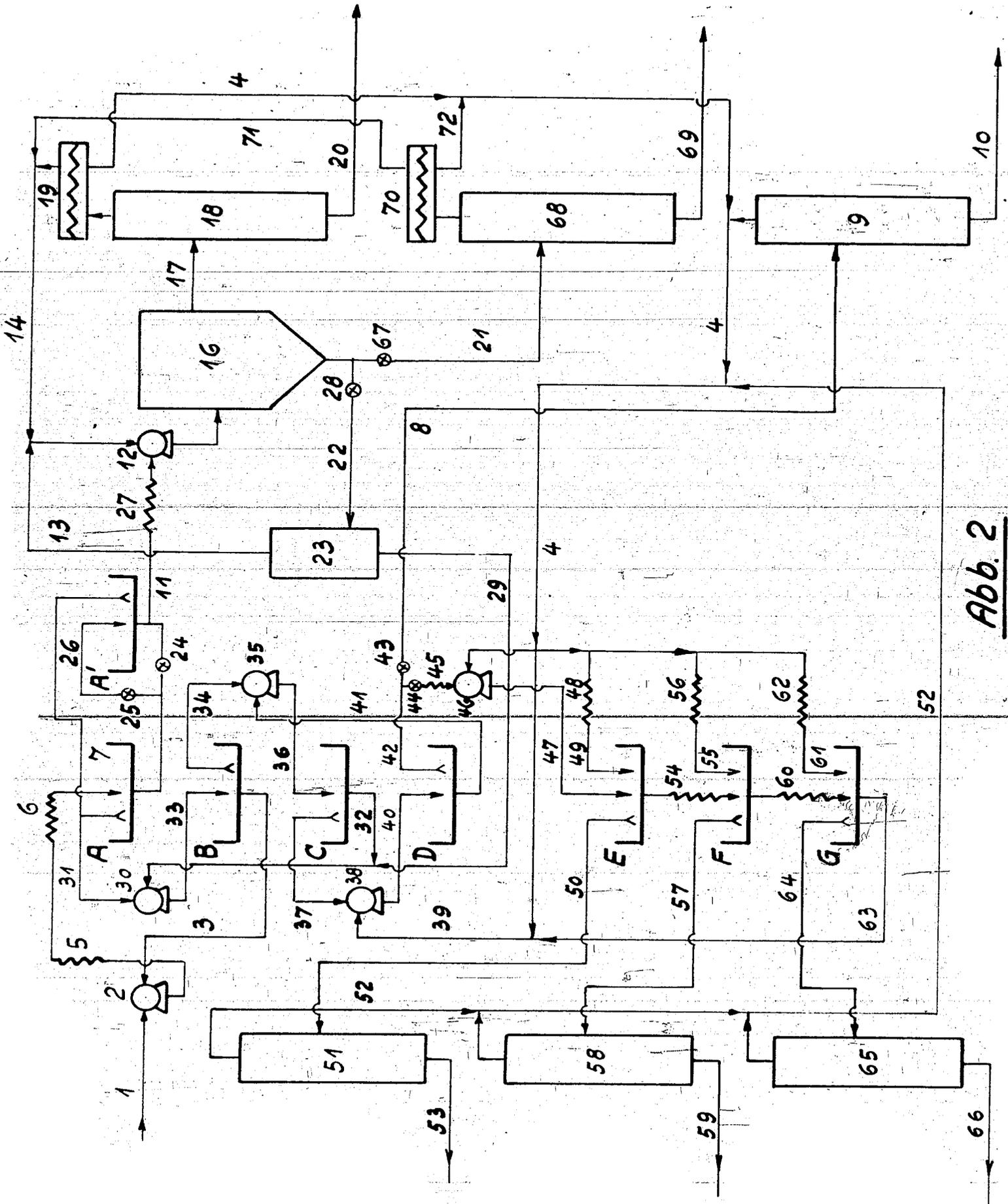


Abb. 2