

Pru

Die Zerlegung von Schwelteeren aus Braunkohle und Ölschiefer mit selektiven Lösungsmitteln

Von

Prof. Dr.-Ing. Ernst Terres,

Edeleuna-Gesellschaft m. b. H., Berlin

Verlag

Verlag

Die Zerlegung von Schwefeleren aus Braunkohle und Ölschiefer mit selektiven Lösungsmitteln¹⁾.

Von Prof. Dr.-Ing. Ernst Terres, Edeleanu-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

Kurze Übersicht über die Entwicklung der Raffinationsverfahren mit selektiven Lösungsmitteln.

Es sind nun fast 40 Jahre, daß Edeleanu als erster versucht hat, eine Raffination von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln durchzuführen. Bis dahin kannte man nur die destillative Zerlegung von Mineralölen in Fraktionen verschiedenen Siedebereichs; zur weiteren Raffination dieser Fraktionen diente Schwefelsäure. Hierdurch wurden die darin vorhandenen unerwünschten Bestandteile als unverwertbarer Säureteer abgeschieden und entfernt. Diese Eigenschaft der Schwefelsäure mag Edeleanu auf den Gedanken gebracht haben, flüssiges Schwefeldioxyd zu verwenden, was gleichzeitig den Vorteil brachte, daß es aus den als Extraktlicht und Raffinatschicht abgetrennten Lösungen wieder ausgetrieben und zurückgewonnen werden konnte, ohne mit den in ihm gelösten Stoffen in eine chemische Reaktion getreten zu sein. Es hat sich damals und bis in die zweite Hälfte der zwanziger Jahre ausschließlich um die Raffination von Leuchtpetroleum gehandelt, aus dem die aromatischen und die geringen Mengen olefinischer Bestandteile entfernt wurden. Gegen Ende der zwanziger Jahre fand diese Raffination mit selektiven Lösungsmitteln auch Anwendung auf Schmieröle. Flüssiges Schwefeldioxyd ist auch heute noch als selektives Lösungsmittel für alle Mineralölfraktionen — vom Benzin angefangen bis zum mittelschweren Schmieröl hinauf — ununterbrochen. Erst mit den steigenden Anforderungen an die Eigenschaften der Schmieröle, besonders der Autogas- und der schwereren Schmieröle, reichte bei diesen das Lösungsvermögen des flüssigen Schwefeldioxyds für die höhermolekularen unerwünschten Bestandteile und erst recht für asphaltische Schmierölfraktionen nicht mehr aus. Die N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij und meine Gesellschaft gingen (1929) dazu über, ein zweites Lösungsmittel einzuführen, das sicheres vorzugsweise in flüssiger Schwefeldioxyd löslich ist, bei der Raffination infolgedessen in die Extraktlicht geht und dabei gleichzeitig das Lösungsvermögen des flüssigen Schwefeldioxyds erhöht und zu verfeinern gestattet. Ein typischer Vertreter dieses zweiten Lösungsmittels ist das Benzol, und so entstand das Benzol-SO₂-Verfahren. Statt Benzol können auch andere Lösungsmittel mit ähnlichen Eigenschaften oder SO₂-Extrakte der niedrig siedenden Mineralölfraktionen verwendet werden.

Schon vorher hatte das Suchen nach anderen Lösungsmitteln mit selektiven Eigenschaften für Mineralöle Kohlenwasserstoffe begonnen. Im Laufe der Jahre wurde auch eine große Anzahl²⁾ geeigneter Lösungsmittel aufgefunden, von denen aber nur sehr wenige Eingang in die Praxis fanden. Bereits im Jahre 1921 wurde von F. S. Hick bei der Deutschen Erdöl AG. das Phenol und seine Homologe als geeignetes Lösungsmittel insbesondere für

die Schmierölraffination gefunden, das erst gegen 1930 von der Standard Oil Co. of New Jersey als neu aufgefunden technisch verwertet wurde. Bei diesem Lösungsmittel mit großem Lösungsvermögen wird umgekehrt die selektive Eigenschaft durch Zugabe von geringen Prozentsätzen Wasser variiert. Im Jahre 1923 nahm Eichwald bei der Stern-Sonneborn AG., der heutigen Rhenania-Ossag, einen Patentschutz auf Furfurole; dieses Lösungsmittel wurde von der Texas Company in die Praxis eingeführt. Von der Standard Oil Co. of Indiana ist um 1930 Clorex, d. i. β - β -Dichlordiäthyläther, als selektives Lösungsmittel zur Schmierölraffination verwendet worden, und 1932 haben Max B. Miller und Malcolm H. Tuttle in New York für Rückstandsöle die Kombination Propan-Kesol mit ihrem Duosol-Prozeß eingeführt, nachdem bereits 1929 Propan als Entasphaltierungs- und Entparaffinierungsmittel von der Union Oil Co. of California und das Prinzip des Duosol-Prozesses von der Bataafschen Petroleum Mij. (Professor van Dijk) unter Schutz gestellt worden waren. Das sind die wenigen Lösungsmittel, die sich für die Extraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln in der Technik bewährt haben, wobei das Chlorex von Anfang an zurücktrat und nur in wenigen Anlagen in USA. Verwendung findet.

Ende der zwanziger Jahre wurde auch die Entparaffinierung mit selektiven Lösungsmitteln durchgeführt. Das erste Verfahren war 1928 das Benzol Aceton Verfahren der Texas Co., wenn man von der alten Arbeitsweise, bei der Benzin als Lösungsmittel benutzt wird, absteht. Dann kam 1929 die Entparaffinierung mit Propan der Union Oil Co. hinzu. Um die gleiche Zeit entwickelte meine Gesellschaft die Benzol-SO₂ Entparaffinierung, die mit der Extraktion mit den gleichen Lösungsmitteln nur in einem anderen Verhältnis kombiniert wurde. Separat. Nobel bildete ab 1926 (patentiert im Deutschen Reich seit 1931) die Zentrifugen Entparaffinierung mit Trichloroäthylen (Benzol-Prozeß) aus, und die Deutsche Erdöl AG. baute 1937/38 auf ihrem Werk Wilhelmsburg eine Dichloroäthan Entparaffinierungsanlage. Bei diesen Entparaffinierungsverfahren strebte man in erster Linie die Gewinnung von tiefstockenden Ölen aus paraffinartigen Schmierölfraktionen an und gab sich mit mehr oder weniger ölhaltigen Paraffinsätschen zufrieden, deren Ölgehalt je nach den Ausgangsölen und der Viskosität der Fraktionen bis zu 60% und mehr betragen. Durch das Reulpen, d. i. die Wiederaufnahme des ölhaltigen Gatsches mit reinem Lösungsmittel bei tiefer Temperatur, und nachmaliger Filtration kommt man bis auf etwa 5–10% Öl im Gatsch, bei manchen Mineralölen bzw. Fraktionen öfen nicht einmal so tief herunter. Ein zweiter Weg zur Entölung von ölhaltigen Paraffinsätschen ist die der Rekristallisation, d. i. vollständige Auflösung des ölhaltigen Gatsches in frischem Lösungsmittel, Abkühlen dieser Lösung auf Entparaffinierungstemperatur und Auskristallisieren des Paraffins mit nachfolgender Filtration. Erst die neuere Entwicklung, über die wir später noch sprechen, hat sich die Aufgabe gestellt, bei der Entparaffinierung direkt ölfreies Gesamtparaffin bzw. ätzreines Hart- und ölarmes Weichparaffin fraktioniert abzuscheiden und damit gleichzeitig den bis jetzt benutzten Schwitzprozeß zu ersetzen.

1) Vortrag gehalten am 26. Juni 1932 zu Halle (Saale) im Aussch. für Verschmelzung und Verwertung des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins.

2) Die Edeleanu-Gesellschaft hat allein über 23 Lösungsmittel und Lösungsmittelgruppen, die sich für die Extraktion, Entparaffinierung und Entasphaltierung von Mineralölen eignen, unter Patentschutz.

Mit dieser chemisch-physikalischen Entwicklung hielt die apparative Ausgestaltung der Anlagen Schritt.

In die Schmelteerverarbeitung fand die Anwendung der selektiven Lösungsmittel frühzeitig Eingang, aber sie blieb in Teilverfahren stecken. So sei an die Spritwäsche von E. Graefe bei den Riebeck'schen Montanwerken zur Entfernung von Kresosoten, Harz- und Asphaltstoffen aus Schmelteerdestillaten und auch Rohschmelteern erinnert, die bereits 1911 eingeführt wurde. Während des Weltkrieges 1916 ist bei der Deutschen Erdöl-AG. auf ihrem Werk Rositz auch eine Anlage zur Extraktion von Braunkohlenteerdestillat und seine Zerlegung in ein paraffinisches Raffinat und einen paraffinfreien Extrakt mittels flüssigen Schwefeldioxyds von meiner Gesellschaft gebaut worden; das Raffinat wurde zur Paraffingewinnung weiterverarbeitet, während der Extrakt damals als Achenöl Verwendung fand. Vor etwa sechs Jahren ist dann auf dem gleichen Werk Rositz eine Großversuchsanlage zur Selektivbehandlung von Schmelteerdestillaten mit Phenol erstellt worden.

Alle diese Verfahren befassen sich nur mit einem Teilvorgang der Gesamtaufarbeitung der Schmelteere. Vor etwa sechs Jahren stellten wir uns die Aufgabe, die Gesamtzerlegung der Schmelteere in Dieselöl, Heizöl, Tafelparaffin und Weichparaffin in einem kontinuierlichen Arbeitsgang zu lösen, gestützt auf unsere langjährigen Erfahrungen im Bau und Betrieb von Extraktions- und Entparaffinierungsanlagen auf dem Mineralölgebiet. Über dieses Arbeitsverfahren will ich heute berichten.

Die Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln und ihre Darstellung in Dreieckskoordinaten.

Ehe wir auf die eigentliche Zerlegung von Schmelteern nach dieser Arbeitsweise eingehen, müssen wir uns mit den Vorgängen bei der Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln vertraut machen.

Selektive Lösungsmittel haben, wie schon ihr Name sagt, die Eigenschaft, nur mit Mineralöl bzw. Teerölbestandteilen bestimmter chemischer Struktur unbegrenzt mischbar zu sein, während sie anders gebaute Bestandteile in einem bestimmten Temperaturgebiet nicht oder nur wenig lösen, sie bilden also mit Mineralölen bzw. Teerölen in diesem Temperaturgebiet zwei flüssige Schichten, die sich voneinander trennen lassen. So sind flüssiges Schwefeldioxyd, Phenol, Furfural und Chloroform mit den aromatischen Verbindungen und mit olefinischen Stoffen bis zu einer gewissen Molekulgröße unbegrenzt mischbar, während sie in einem bestimmten Temperaturgebiet naphthenische Kohlenwasserstoffe wenig, und paraffinische noch weniger lösen; letztere Schicht ist die Raffinatschicht, während die spezifisch schwerer lösung in diesen Lösungsmitteln als Extrakttschicht bezeichnet wird. Bei Propan liegen die Verhältnisse umgekehrt, Propan geht als paraffinischer Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines der oben genannten selektiven Lösungsmittel in einem bestimmten Temperaturgebiet vorzugsweise in das Raffinat.

Lösungsomogen und Selektivität ändern sich mit der Temperatur und zwar nimmt mit steigender Temperatur erstere zu und letzteres ab, es besteht für jedes selektive Lösungsmittel und ein bestimmtes, aus paraffinischen, olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch eine Temperatur unbegrenzter Mischbarkeit oberhalb deren keine Phasentrennung mehr eintritt.

Man kann bei konstanter Temperatur wiederum die Lösungsmengen und Selektivität in gleichem Sinne, wie bei steigender Temperatur in dem Maße, in dem sich das selektive Lösungsmittel mit den darin löslichen Stoffen anreichert. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Extraktion in mehreren Stufen und im Gegenstrom durchzuführen. Das Ziel der Extraktion ist, die Raffinat-Kohlen-

wasserstoffe möglichst frei von Extraktbestandteilen und den Extrakt möglichst konzentriert und frei von Raffinatbestandteilen zu erhalten; das Raffinat muß also mit möglichst niedriger und der Extrakt mit möglichst hoher Dichte anfallen. Dieses Ziel erreicht man gewöhnlich nicht in mehrstufiger isothermer Arbeitsweise, sondern man muß gleichzeitig mit Temperaturgradient arbeiten. Je näher die Temperatur auf der Raffinatseite an der Temperatur unbegrenzter Mischbarkeit mit dem reinen Lösungsmittel liegt, d. h. je höher sie ist, um so reiner wird das Raffinat, und je tiefer die Temperatur auf der Extraktseite liegt, um so selektiver ist das Lösungsmittel bzw. die Extraktlösung gegen die Raffinat-Kohlenwasserstoffe und um so konzentrierter wird der Extrakt erhalten.

Der Gegenstrom wird in der Weise geführt, daß das Ausgangsöl zuerst mit der vorletzten Extraktlösung behandelt und die dabei entstehende Raffinatschicht dem Strom des Lösungsmittels entgegengeführt wird; nur das nahezu fertig raffinierte Raffinat kommt mit dem reinen Lösungsmittel zusammen.

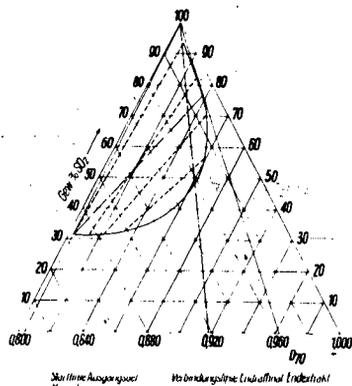


Abb. 1. Dreiecksdiagramm zur Darstellung der Extraktion bei 20°C.

Die in Abb. 1 dargestellten Kurven zeigen die Konzentrationsänderungen bei der Extraktion. Die Darstellung oben zeigt die Eintragung der Werte für die zusammengesetzten Raffinate und Extrakte in Dreieckskoordinaten, wie es Hunter und Nash zuerst getan haben.

Die hier zu betrachtenden Lösungen bestehen alle aus Lösungsmittel, Raffinat und Extrakt. Da die beiden letzteren nur unvollständig und ungenau nebeneinander zu bestimmen sind, wählt man nach dem Vorbild von Hunter und Nash eine additive Eigenschaft, die gleichzeitig ein Maß für das vorhandene Verhältnis von Raffinat zu Extrakt ist, eine solche Größe ist die Dichte oder bei Schmierölen auch die Viskositätsdichtekonstante. Durch diesen Kunstgriff gestaltet sich die Analyse der einzelnen Phasen und deren Eintragung in die Dreieckskoordinaten sehr einfach. Man hat nur den Gehalt der Lösung an Lösungsmittel und die Dichte des lösungsmittelfreien Öles zu ermitteln.

Die Spitze des Dreiecks (Abb. 1) stellt das reine Lösungsmittel (100%) dar, während die Eintragung der Dreiecksbasis das in Frage kommende Bereich der Dichten (z. B. D_{70}) umfaßt. Auf jeder Winkelteilenden von Dreiecksbasis auf Basis gefällt, ist das Verhältnis Raffinat zu Extrakt konstant. Jede Winkelteilende stellt infolgedessen alle Lösungen des gleichen Verhältnisses

Extrakt zu Raffinat, d. h. Lösungen der Ölkomponente mit konstanter Dichte in dem Bereich von 0 bis 100 vH Lösungsmittel, dar. Zur Darstellung einer Lösung eines Oles braucht man nur den Prozentgehalt an Lösungsmittel auf der Winkelteilenden, die seiner Dichte entspricht, einzuzichnen.

Man erhält für jede Phasenbildung zwei zusammengehörige Werte, einen, der die Raffinatlösung, und einen, der die zugehörige Extraktlösung darstellt. Trägt man die bei Anwendung verschiedener Lösungsmittelmengen und bei Variierung der Dichte der Ölkomponente durch entsprechende Zumischung von artigenem Raffinat oder Extrakt zum Ausgangsöl erhaltenen zusammengehörigen Raffinat- und Extraktlösungen auf, so erhält man eine Kurve. Es ist dies eine Isotherme. Innerhalb der Kurve liegt das Phasengebiet, außerhalb das Gebiet homogener Lösungen.

Aus einer solchen Isotherme lassen sich alle wünschenswerten Angaben über das Verhältnis von Lösungsmittelmenge und Ausgangsöl, die Raffinat- und Extraktqualität, die Raffinat- und Extraktmengen, das bei der betreffenden Arbeitstemperatur und der angewandten Lösungsmittelmenge erreichbare beste Raffinat und der Extrakt mit höchst erreichbarer Dichte und weiter die Ausbeute an diesen beiden ablesen bzw. errechnen. Erforderlich ist natürlich für die Auswertung, daß die eingetragenen Raffinat- und Extraktlösungen auch wirklich dem Gleichgewichtszustand bei der Arbeitstemperatur entsprechen. Auch bei noch nicht eingetrettem Gleichgewicht liegen die entsprechenden Werte für Raffinat und Extrakt auf der Kurve, da die Kurve alle nur möglichen heterogenen Lösungen des betreffenden Oles mit dem betreffenden Lösungsmittel darstellt, gleichgültig, ob das Gleichgewicht erreicht ist oder nicht, aber die Verbindungslinie zwischen zusammengehörigen Raffinat und Extrakt punkten haben andere Neigungswinkel, wenn sie im Gleichgewicht sind, als wenn sie es nicht sind.

Eine solche Kurve heißt Binode und die Verbindungslinie zwischen einem Extrakt- und einem dazu gehörenden Raffinatpunkt heißt Konode.

Die Abb. 1 zeigt eine solche Binode mit einer schwach veränderlichen und flüssige Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel. Für die experimentell im Gleichgewichtszustand ermittelten Werte der Raffinat- und Extraktlösungen sind die Konoden eingezeichnet. Außerdem ist die Winkelteilende entsprechend der Dichte des Ausgangsöles ($D_0 = 0,918$) eingezeichnet. Man sieht, daß alle nur diesem Ausgangsöl bei Anwendung verschiedener Mengen Lösungsmittelgehalt von Konoden diese Winkelteilende in die strahlige Scheibe schneiden. Diese Schnittpunkte auf der Winkelteilenden stellen die Zusammensetzung der Lösungen (Öl Lösungsmittel) dar, bevor dieselben eine Extrakt- und Raffinatphase zueinandergefallen sind. Es stellen infolgedessen die Ausgangsmischung dar und zeigen an, wieviel Lösungsmittel und Öl angesetzt worden sind.

Die Konoden liegen auf einer immer tieferen Extraktanzunehmende Raffinatkonzentration, d. h. auf einer Punkt links außen des Kurvenastes, die Extraktlösungen liegen auf dem oberen Kurventeil, um der Extrakt höchster Dichte liegt an dem Berührungspunkt der von der Dreiecks Spitze an die Kurve gelegten Tangente. Aus der Abbildung ergibt sich, daß man mit viel Öl Lösungsmittel in der Ausgangsmischung immer zu einem guten Raffinat kommt und zwar ist die Dichte des letzteren um so niedriger, je mehr Lösungsmittel im Verhältnis zum Öl zur Anwendung gekommen ist, aber die zugehörigen Extrakte sind nicht genügend ausfallend und enthalten noch viel Raffinatbestandteile.

Die Verbindungslinie zwischen dem Punkt des Raffinats niedrigster Dichte und dem Punkt des Extraktes höchster Dichte schneidet die Winkelteilende des Ausgangsöles, und der Schnittpunkt auf dieser Winkelteilenden stellt die Zusammensetzung der hypothetischen Ausgangsmischung Öl—Lösungsmittel dar, aus der sich ergibt, mit wieviel Lösungsmittel die Zerlegung in das gewünschte Endraffinat und den gewünschten Endextrakt durchgeführt werden kann. Diese Zerlegung ist, da der gewünschte Extrakt und das gewünschte Raffinat keine sich entsprechenden Punkte auf den Binoden sind, nur in mehreren isothermen Stufen zu erreichen.

Durch die Winkelteilende, welche die Ausgangslösungen darstellt, d. h. die Startlinie, wird aber jede Konode in zwei Teile zerschnitten. Die dadurch entstehenden beiden Konodenstrecken sind proportional den Mengen Extrakt- und Raffinatlösungen, die dieser Konode zugehören, und zwar entspricht das Konodenstück vom Raffinatpunkt bis zur Winkelteilenden der Menge Extraktlösung und die andere Konodenteilstrecke von der Winkelteilenden bis zum Extrakt punkt der Menge Raffinatlösung.

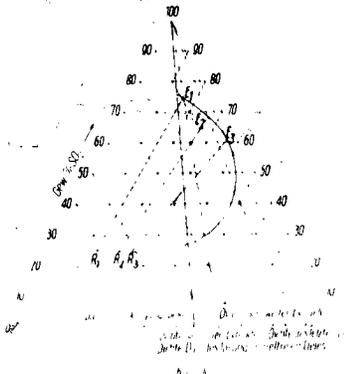


Abb. 1. Binode und Konode für die Lösung des Oles in flüssiger Schwefelkohlenstoff.

Es ist die Verbindungslinie, welche die höchste Dichte mit dem Extrakt verbindet, die durch die Startlinie im Verhältnis der Menge Endraffinatlösung und Endextraktlösung geht, die als Endergebnis der mehrfachen Zerlegung des Ausgangsöles mit den sich an dem Schnittpunkt auf der Startlinie ergebenden Mengen Gesamtlösungsmittel und Ausgangsöl erhalten werden.

Auf der Abb. 1 ist schematisch dargestellt, wie eine Konzentrierung der Extrakte erreicht werden kann. Die Raffinate- und Extraktlösungen R1 und E1, welche der obersten Konode zugehören, zeigen, daß mit viel Lösungsmittel immer ein gutes Raffinat (mit niedriger Dichte) erhalten wird, aber Anwendung von mehr Lösungsmittel unter Umständen d. h. immer dann, wenn die Konode nicht auf der Winkelteilenden des Punktes R1 zusammenfällt, noch verbessert werden kann. Zu dem Raffinat R1 gehört der Extrakt E1, der noch nicht genügend ausfallend ist und entsprechend seiner Dichte noch viel Raffinatbestandteile enthält, mit mehr Lösungsmittel ist eine weitere Zerlegung dieses Extraktes E1 nicht zu erreichen, da vom Punkte E1 ein mit steigendem Lösungsmittelgehalt der Lösungen nur homogenere Lösungen entstehen. Durch Veränderung des Gehalts der Lösung von E1 an Lösungsmittel tritt aber eine Verschiebung

des Punktes E 1 auf seiner Winkelteilenden in das Phasengebiet ein, und es findet ein erneuter Zerfall des Extraktes E 1 in ein neues Raffinat und einen neuen — konzentrierten — Extrakt statt. So zerfällt die Extraktlösung E 1 auf der Abbildung durch Verringerung des SO₂-Gehalts der Lösung — sei es isotherm oder bei höherer Temperatur und Wiederabkühlen auf die isotherme Arbeitstemperatur — von etwa 75 vH auf 60 vH in die neue Raffinatlösung R 2 und die neue Extraktlösung E 2 mit höherer Extraktichte als E 1. Die Extraktlösung E 2 kann durch weiteren Entzug von Lösungsmittel weiter zerlegt werden; durch Verminderung des SO₂-Gehalts von etwa 67 vH auf etwa 57 vH (siehe Abb. 2) zerfällt die Extraktlösung E 2 in die neue Raffinatlösung R 3 und die neue Extraktlösung E 3. Mit E 3 ist man am Ende der Extraktlösungszerlegung durch Verminderung des Lösungsmittelgehalts, da E 3 dem Berührungspunkt der von der Dreiecksspitze an die Kurve gelegten Tangente entspricht und den für dieses Ausgangsöl bei der betreffenden Arbeitstemperatur dichtesten Extrakt darstellt. Die Raffinat-

mit Extraktlösung E 2 mit etwa 67 Gew.-Proz. SO₂ gemischt, wobei ein isothermer Zerfall in Extraktlösung E 3 (61 Gew.-Proz. SO₂) und eine Raffinatlösung R 3 eintritt; die Raffinatlösung R 3 mit etwa 25 Gew.-Proz. SO₂ (nach Abbildung) wird mit der Extraktlösung E 1 mit etwa 75 Gew.-Proz. SO₂ gemischt und zerfällt in die Raffinatlösung R 2 und die Extraktlösung E 2; die Raffinatlösung R 2 wird dann mit reinem Lösungsmittel in die Raffinatlösung R 1 und die Extraktlösung E 1 mit etwa 75 Gew.-Proz. SO₂ zerlegt.

Die auf die weiter oben geschilderte Weise bei bestimmten Ausgangsöle aufgestellten Binoden sind charakteristisch für das betreffende Öl und das betreffende Lösungsmittel. Die Abb. 3 zeigt drei verschiedene Binoden, eingezeichnet in dasselbe Koordinatendreieck. Die Kurve links (I) entspricht einem Braunkohlenschwelterdestillat, die mittlere (II) einem Schieferöldestillat und die Kurve rechts (III) einem langen Schnitt eines paraffinischen Schmieröles. Alle drei Ausgangsöle haben die gleiche Dichte von 0,918, und die Kurven sind vergleichbar.

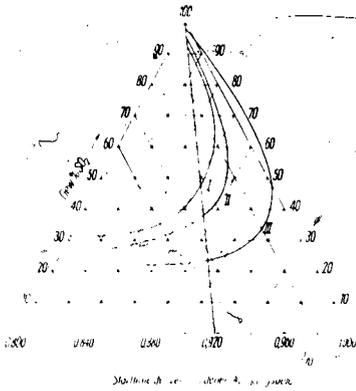


Abb. 3. Extraktlösung bei isothermer Arbeitstemperatur. Die Kurven zeigen den Zerfall des Extraktes E 1 in die Raffinatlösung R 2 und die Extraktlösung E 2, die Raffinatlösung R 2 in die Raffinatlösung R 3 und die Extraktlösung E 2 in die Raffinatlösung R 3 und die Extraktlösung E 3.

lösungsgehalt R 2 können umgekehrt, d. h. durch weitere Verdünnung mit Lösungsmittel ebenfalls wieder in ein neues Raffinat und Extraktlösung zerlegt werden. Der Endraffinatlösung schließlich R 1 bzw. eine mit noch niedriger Dichte wäre. Man kann also durch stufenweise Verminderung des Lösungsmittelgehalts der Extraktlösung und stufenweise Verdünnung der Raffinatlösungen eine Zerlegung des Ausgangsöles in die gewünschte Endraffinat- und Endextraktlösung durchführen. Von dieser Zerlegung der Extraktlösung durch Lösungsmittelentzug macht z. B. die Praxis beim Backwash-Verfahren Gebrauch, bei dem auf der Extraktseite im Gebiet konzentrierter Extrakte eine weitere Steigerung der Extraktichte und eine neue Mischung einer Raffinatphase dadurch erzwingen wird, daß ein Teil des Extraktes aus dem Extraktionssystem herausgenommen, ein Teil des Lösungsmittels daraus verdunstet und nach Abkühlung auf die Temperatur des Extraktionssystems wieder in dieses zurückgeführt wird. Aber auch der üblichen Arbeitsweise bei der Extraktion liegen diese Zusammenhänge zugrunde, man dampft zwar in der Praxis das Lösungsmittel nicht teilweise aus, wie es oben geschildert wurde, sondern man setzt den Lösungsmittelgehalt herunter durch Zumischnung lösungsmittelfreien Ausgangsöles oder lösungsmittellärmerer Raffinatlösungen zu den lösungsmittelreicheren Extraktlösungen. Man arbeitet in der Praxis, um bei Abb. 2 zu bleiben, wie folgt: Das Ausgangsöl wird

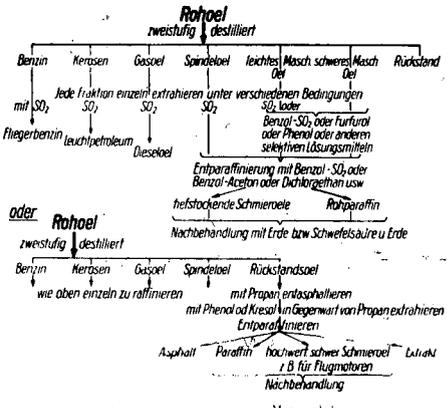


Abb. 4. Zerlegungsplan von Mineralöl.

mit einem Lösungsmittel extrahiert, die Extraktlösung E 1 mit einem Lösungsmittel gemischt, wobei ein isothermer Zerfall in Extraktlösung E 3 (61 Gew.-Proz. SO₂) und eine Raffinatlösung R 3 eintritt; die Raffinatlösung R 3 mit etwa 25 Gew.-Proz. SO₂ (nach Abbildung) wird mit der Extraktlösung E 1 mit etwa 75 Gew.-Proz. SO₂ gemischt und zerfällt in die Raffinatlösung R 2 und die Extraktlösung E 2; die Raffinatlösung R 2 wird dann mit reinem Lösungsmittel in die Raffinatlösung R 1 und die Extraktlösung E 1 mit etwa 75 Gew.-Proz. SO₂ zerlegt.

Anarbeitungschemen für Mineralöl-Schmieröl und Braunkohlenschwelter

In den Abb. 4, 5 u. 6 sieht man in veranschaulichter Form die Anarbeitungschemen für jeden dieser drei Ausgangsöle.

Zunächst die Anarbeitung für Mineralöl (Abb. 4). Die Mineralöl wird destillativ in der atmosphärischen und anschließend in der Vakuumstufe in Fraktionen aufgeteilt. Jede dieser Fraktionen bedarf einer Raffination. Bei den Benzenen ist der Extrakt der wertvollere Teil, Extrakte mit etwa 95 vH Aromaten haben Oktanzahlen von etwa 92 bis 95 und werden als Komponente bei der Herstellung von Flugbenzin oder zur Gewinnung von Benzol und Homologen verwendet. Diese hohe Konzentration der Extrakte wird durch Tieftemperaturextraktion der Benzinfraktion mit SO₂ allein oder zusammen mit einem Hilfslösungsmittel (z. B. Propan) bis zu 60° C her unter oder durch Benetzung der SO₂-Extrakte (von

— 10 bis — 20° C) der Benzinfraktion als Extraktionsmittel höher siedender Fraktionen, z. B. von Schmieröl, und destillative Trennung des leichten Benzinextraktes vom schweren Schmierölextrakt erhalten. Bei den nächsten Fraktionen ist das Raffinat das wertvollere Produkt. Bis zum mittelschweren Maschinenöl etwa genügt flüssige SO₂ als Extraktionsmittel und ist sogar beim Kerosen und Gasöl durch kein anderes wirtschaftlich zu ersetzen. Bei den viskoserer Fraktionen ist das Lösungsvermögen von SO₂ nicht mehr ausreichend, und die Extraktion wird mit Benzol-SO₂ oder Furfurol oder Phenol usw., d. h. mit Lösungsmitteln geringerer Selektivität, aber größerem Lösungsvermögen für die zu entfernenden Stoffe, durchgeführt. Außerdem sind bei allen paraffin- oder gemischtbasischen Ölen diese höheren Fraktionen zu entparaffinieren zur Gewinnung von tiefstockenden Ölen sowie Rohparaffin. Alle Produkte erfordern je nach den Ansprüchen an Farbe und Stabilität eine mehr oder weniger starke Nachbehandlung mit Schwefelsäure und Erde oder eines davon.

Oder man arbeitet bei der Destillation des Mineralrohöles auf ein längeres oder kürzeres Rückstandsöl, das dann entsphaltet, extrahiert, entparaffiniert und nachbehandelt werden muß, um z. B. ein Flugmotorenöl zu erhalten.

Die Abb. 5 zeigt die Aufarbeitung von Schieferöl, bestehend aus einer destillativen Zerlegung des Rohöles in zwei Stufen in Benzin, eine paraffinfreie Fraktion, eine paraffinhaltige Fraktion und einen Rückstand. Die paraffinfreie Fraktion ist tiefstockend und praktisch fertiges Dieselloil. Die paraffinhaltige Fraktion wird selektiv behandelt, und zwar mit SO₂ in ein paraffinisches SO₂-Raffinat und einen paraffinfreien SO₂-Extrakt zerlegt; letzterer ist nach Entfernung des Lösungsmittels fertiges Heizöl. Das SO₂-Raffinat wird von SO₂ befreit, in Dichloräthan gelöst, bei etwa + 5° Tafelparaffin und aus dem Filtrat von diesem bei etwa 20° nach Zusatz von etwas SO₂ Weichparaffin abgeschieden. Das paraffinfreie Filtrat wird durch Fraktionierung im Vakuum in Dieselloil und je nach Wunsch beliebig viele bzw. beliebig schwere Schmierölfraktionen zerlegt, wobei die schwerste Fraktion als Rückstand erhalten wird. Auch hier sind die Produkte Dieselöl, Schmieröle, Hart- und Weichparaffin verschieden stark nachzubehandeln.

Die Abb. 6 veranschaulicht die Braunkohlenschwelterzerlegung. Bis nach der SO₂-Extraktion ist die Behandlung derjenigen des Schieferöles vollkommen gleich, auch die Entparaffinierung des SO₂-Raffinats ist dieselbe, nur daß das hier anfallende paraffinfreie Filtrat eine Dieselloilkomponente darstellt. Eine zweite Dieselloilkomponente wird aus dem SO₂-Extrakt ohne Verdampfung der SO₂ nach Zuzugabe der paraffinfreien Mittelloilfraktion durch Extraktion mit einem leichten Benzinschnitt gewonnen, der in dieser Braunkohlenschwelterzerlegung als nach Entfernung der Lösungsmittel fertiges Heizöl. In diesem Zerlegungsschema ist außerdem noch die Verarbeitung des Destillationsrückstands auf Elektrodienkoks vorgesehen.

Die Selektivbehandlung des Schwelteres umfaßt also drei Phasen:

1. die Extraktion der paraffinhaltigen Fraktion mit SO₂,
2. die Extraktion des leichten anfallenden SO₂-Extraktes nach Zuzugabe der paraffinfreien Fraktion mittels Benzins, und
3. die fraktionierte Abcheidung von Tafel- und Weichparaffin mit Dichloräthan aus dem SO₂-Raffinat nach Entfernung der SO₂.

Diese drei Phasen wollen wir jetzt im einzelnen beachten.

Die Zerlegung von Braunkohlenschwelter in ein SO₂-Raffinat und in einen SO₂-Extrakt.

Kehren wir zu diesem Zweck zu der Binode für Schwelterdestillat zurück. Die in Abb. 7 dargestellte Kurve ist bei 40° C aufgenommen worden. Wir haben bereits gelernt, daraus die Ausgangsmischung Öl-Lösungsmittel, die Mengen der zusammengehörigen Extrakt- und Raffinatlösungen sowie die Qualität der lösungsmittelfreien Raffinate und Extrakte zu entnehmen. Man kann aber noch mehr daraus ableiten.

Das Ziel der Extraktion ist, das Ausgangsöl unter den angewandten Bedingungen in das beste Raffinat (auf dem

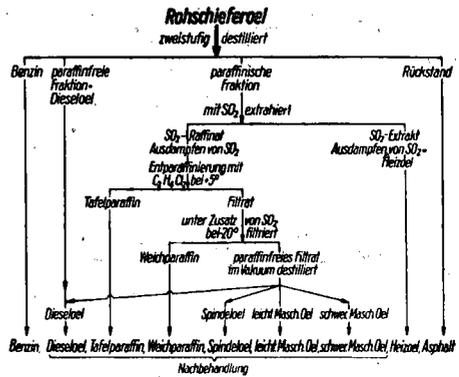


Abb. 5. Zerlegung von Schieferöl.

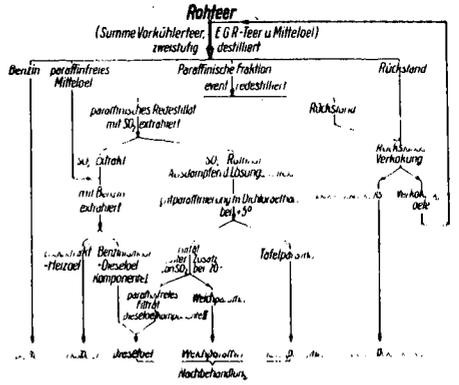


Abb. 6. Zerlegung von Braunkohlenschwelter.

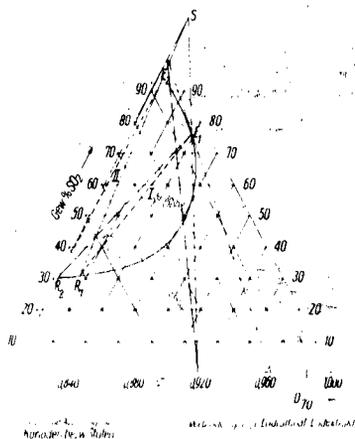
... (Kohlenschnitt links außen) und der Extrakt ... höchste, Dichte zu zerlegen. Verbindet man diese ... Punkte, so gibt uns der Schnittpunkt dieser Linie mit der Startlinie, wie wir bereits gesehen haben, die für diese Zerlegung des Ausgangsöles notwendige und ausreichende Menge Lösungsmittel, in diesem Fall rund 100 Gewichtsteile Öl + 250 Gewichtsteile Lösungsmittel. Wir wissen bereits, daß diese Zerlegung in das genannte Raffinat und den Extrakt höchster Dichte nur in mehreren Stufen zu erreichen ist. Wir können nun weiter die für diese Zerlegung erforderliche Anzahl Stufen theoretisch ermitteln sowie die Zusammensetzung von Extrakt- und Raffinatlösung in jeder Stufe. Die zu diesen Feststellungen erforderlichen Unterlagen können wir konstruktiv ermitteln.

Es ist klar, daß die Summe Ausgangsöl + Lösungsmittel gleich ist der Summe Raffinatlösung + Extraktlösung, denn die letzteren entstehen aus den ersteren beiden oder, anders ausgedrückt, die in der Zeiteinheit aus dem Extrakionsystem austretenden Mengen Raffinatlösung und Extraktlösung sind gleich den eintretenden Mengen Ausgangsöl und Lösungsmittel.

Es stehen aber auch weiter die sich in der Zeiteinheit im Gegenstrom bewegenden Flüssigkeitsmengen der einzelnen Querschnitte des Extrakionsystems zueinander in einer einfachen geradlinigen Beziehung.

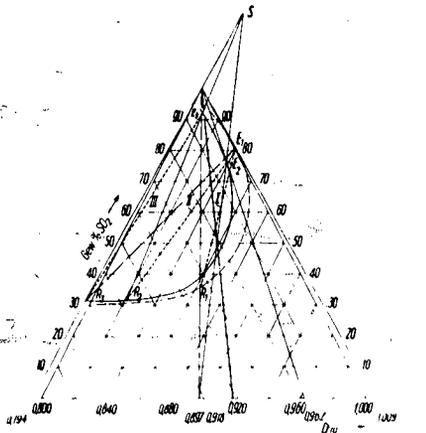
Auf der Extraktseite tritt die Endextraktlösung aus und das Ausgangsöl ein; auf der Raffinatseite tritt die Endraffinatlösung aus und das reine Lösungsmittel ein.

Es gehören also zusammen die Endraffinatlösung (auf dem linken Kurvenast) und das reine Lösungsmittel (Spitze des Dreiecks) sowie das lösungsmittelfreie Ausgangsöl (Schnittpunkt der Startlinie mit der Dreiecksbasis) und die Endextraktlösung (Tangentenberührung an der Binode). Verbindet man diese Punkte miteinander, so erhält man



der ersten Stufe gemischt und in Endextrakt E 1 und ein Zwischenraffinat R 1 getrennt. Dieses Zwischenraffinat ist durch die durch den Endextrakt gegebene Konode festgelegt. Dieses Zwischenraffinat R 1 wird in der zweiten Stufe mit dem Zwischenextrakt aus der dritten Stufe³⁾ gemischt und ebenso in ein Raffinat und einen Extrakt (nämlich obigen vorletzten Extrakt) zerlegt. Der Lagepunkt dieses Extraktes auf der Binode ist zunächst unbekannt; man weiß aber, daß er der Schnittpunkt der Verbindungslinie des genannten Zwischenraffinats mit Punkt S auf der Binode sein muß. Ermittelt man ihn auf diese Weise, so gibt die Konode dieses Punktes wieder das zugehörige Raffinat, und nun kann in gleicher Weise die nächste Stufe ermittelt usw.

Man sieht, daß die isotherme Zerlegung des Schweltee-destillats bei 40° C bei gegebenem Verhältnis Ausgangsöl und Lösungsmittel in das bestmögliche Raffinat und den spezifisch schwersten Extrakt in zwei Stufen möglich ist. Das ließ sich auch schon aus der Neigung der Konoden



sehen, die sich aufwärts bis Dreieck in dem Punkt S schneiden. Dies trifft aber nicht nur für die Endstufen, sondern auch für jede Zwischenstufe der Extraktion zu.

Bestimmt man für die erste Stufe ein bestimmtes Verhältnis der beiden Stoffe zueinander und fort mit der Extraktion der Stoffe, so zerlegen konstanten Zwischenraffinatmenge und ebenso den hierbei entstehenden Extrakt und verbindet die Punkte Zwischenraffinat und den in dieser Stufe entstehenden Extrakt durch eine Gerade, so geht diese Gerade durch den Punkt S. Diese Tatsache läßt sich mathematisch begründen, und man kann beweisen, daß es so sein muß. Für uns genügt es, zu wissen, daß es so ist. Wir können also den Punkt S näher ermitteln aus den Punkten für Endraffinatlösung und der Dreiecksspitze, der Endextraktlösung und dem Schnittpunkt der Startlinie mit der Dreiecksbasis. Weiter können wir dann mit dem Punkt S die Anzahl Stufen ermitteln, die theoretisch notwendig sind, um aus einem bestimmten Ausgangsöl und einer bestimmten Menge Lösungsmittel das gewünschte Endraffinat und den gewünschten Endextrakt zu erhalten.

Die Extraktion geht wie folgt im Gegenstrom vor sich: Der vorletzte Extrakt E 2 und das Ausgangsöl werden in

vorherigen. Je stärker die Konoden divergieren, umso größer ist die Extraktionswirkung jeder Stufe und um so weniger Stufen sind zur bestmöglichen Zerlegung erforderlich. Bei Mineralschmelzen sind meistens drei, vier und sogar mehr Stufen zur Zerlegung in Endraffinat und Endextrakt erforderlich.

In der Praxis führt man die Extraktion jedoch mit einem Temperaturgradienten durch. So kann man den Endextrakt von 40° weiter zerlegen durch Abkühlen auf tiefere Temperatur. Das zeigt die Abb. 8. Das Schweltee-destillat wird bei 40° C und bei 10° C zerlegt. Dazu ist die 10° Binode aufzustellen. Der spezifisch schwerste Extrakt ergibt sich wieder aus dem Berührungspunkt der von der Dreiecksspitze an die Binode gelegten Tangente.

Die Schwelteezerlegung hat demnach in drei Stufen zu erfolgen: in der 10° Stufe als erster Stufe, in der der Endextrakt gewonnen wird und das Ausgangsöl eintritt⁴⁾

3) Wie aus dem Weiterfolgenden hervorgeht, erfordert die Schwelteezerlegung keine dritte Stufe, sondern das Zwischenraffinat R 1 wird gleich mit reinem Lösungsmittel (80%) weiter zerlegt in E 2 und R 2.

4) Wie man sieht, kann man auf zwei Wegen den Effekt der 10° Stufe erreichen, entweder durch Tieferkühlen des Endextraktes der 40° Stufe oder durch gleichzeitige Einführung des Ausgangsöls in die 10° Stufe, wobei dieses dann mit dem Extrakt der 40° Stufe in den Endextrakt (10°) und ein Zwischenraffinat zerlegt wird.

und durch Zumischen der Endextraktlösung der 40°-Stufe zerlegt wird, und aus zwei weiteren Stufen bei +40° C. Dabei wird erst in der dritten Stufe, aus der die Endraffinatlösung austritt, das reine Lösungsmittel zugeführt.

Es wird also in der ersten Stufe das Ausgangsgöl $D_{70} = 0,918$ gemischt mit Endextrakt E 2 der 40°-Stufe (Extrakt-dichte $D_{70} = 0,962$, SO_2 -Gehalt der Extraktlösung rund 77 Gew.-Proz.) und bei -10° in die Endextraktlösung E1 (Extrakt-dichte $D_{70} = 1,009$; SO_2 -Konzentration der Lösung rund 89 Gew.-Proz.) und eine Zwischenraffinatlösung R1 (Raffinat-dichte $D_{70} = 0,897$ mit einem SO_2 -Gehalt der Lösung von rund 36 Gew.-Proz.) zerlegt. Letztere Zwischenraffinat-lösung R1 ist der Ausgangsstoff für die 40°-Stufe. Sie wird hier in der zweiten Stufe mit der Extraktlösung der dritten Stufe E3 (Extrakt-dichte $D_{70} = 0,878$ mit einem SO_2 -Gehalt dieser Lösung von rund 93 Gew.-Proz.) gemischt, wodurch sie in die Extraktlösung E2 (Extrakt-dichte $D_{70} = 0,962 =$ Extrakt der zweiten Stufe) und eine zweite Zwischenraffinatlösung R2 (Raffinat-dichte $D_{70} = 0,820$ und einem SO_2 -Gehalt der Lösung von rund 32 Gew.-Proz.) zerfällt. Diese Zwischenraffinatlösung R2 wird dann mit reinem Lösungsmittel gemischt und in die Extraktlösung-E3 (Extrakt-dichte $D_{70} = 0,878$) und die Endraffinatlösung R3 (Raffinat-dichte $D_{70} = 0,794$ und einem SO_2 -Gehalt dieser Lösung von rund 32 Gew.-Proz.) zerlegt. Diese beiden 40°-Stufen werden in ein und denselben Turmmischer, der entsprechend dimensioniert ist, ohne Unterteilung in die einzelnen Stufen durchgeführt.

Vergleichen wir nun die bei diesen Behandlungen erhaltenen Dichten für Raffinat und Extrakt als Maßstab für den Extraktionseffekt.

Bei ausschließlich isothermer Behandlung bei 40° waren aus dem Ausgangsgöl mit der Dichte $D_{70} = 0,918$ ein Endraffinat von 0,802 und ein Endextrakt von 0,962 erhalten worden. Bei nachgeschalteter -10°-Stufe ist das Endraffinat auf 0,794 verbessert worden dadurch, daß das im Endextrakt bei +40° noch enthaltene Weichparaffin bei der Tieftemperaturstufe nun ebenfalls ins Raffinat überging, wobei der 10° Endextrakt in der Dichte anwächst auf $D_{70} = 1,009$.

Aus diesen Werten läßt sich die Mehrausbeute an Raffinat durch Hinzufügung der 10°-Stufe berechnen.

Bei rein isothermer Behandlung bei +40° in zwei Stufen sind erhalten worden: 27,5 vH Raffinat mit der Dichte $D_{70} = 0,802$ und ein Extrakt mit einem Stockpunkt von +20° C.

Bei zweistufiger Behandlung bei +40° und nachgeschalteter einstufiger Behandlung bei -10° sind erhalten worden als Endergebnis: 40,4 vH Endraffinat mit der Dichte $D_{70} = 0,794$, d. h. rund 13 vH mehr Raffinat als bei rein isothermer Behandlung bei +40°, dabei haben die beiden 40° Stufen, 24,7 vH (infolge der eingetretenen Verschiebung in der Dichte des Endraffinats) und die 10° Stufe weitere 15,7 vH gebracht. Der Extrakt mit 1009 Dichte (D_{70}) hatte nun einen Stockpunkt von 30° C.

Damit haben wir alles erreicht was mit flüssigem Schwefeläoxyd als alleinige Lösungsmittel bei diesem Schweltee zu erreichen ist, es sei denn, daß man noch eine weitere Stufe mit noch tieferer Behandlungstemperatur, z. B. 25° oder 30° oder tieferer Temperatur, nachschaltet. Ob dieser Weg zweckmäßig ist oder nicht, hängt von dem dadurch zusätzlich erreichbaren Extraktionserfolg ab und ist vor allem eine wirtschaftliche Frage.

Die Zerlegung des SO_2 Extraktes aus Braunkohlen-schweltee mit Benzol.

Der restliche Teil Raffinat, der noch in dem Extrakt von +10° C verblieben ist, wird in der Benzolwäsche

dieses Extraktes herausgenommen. Im technischen Betrieb wird in dieser Benzolwäsche das destillativ abgetrennte, paraffinfreie Mittelöl mitextrahiert und ebenfalls in Raffinat und Extrakt zerlegt; hierdurch gestalten sich die Extraktionsverhältnisse in der Benzolwäsche etwas günstiger. Bei unseren jetzigen Betrachtungen sehen wir hiervon ab und extrahieren nur den -10° C-Endextrakt ohne Ausdampfung des Lösungsmittels (SO_2) direkt mit einer leicht siedenden Benzinfraktion. Auch für diese Phase der Gesamterzeugung haben wir die entsprechende Binode aufgestellt, allerdings nicht bei -10° C, sondern bei 0° C; dadurch ist die Dichte (D_{70}) des Endextraktes etwas niedriger, d. h. 1,045 gegenüber etwa 1,060 bei -10° C.

Abb. 9 zeigt die Binode der Benzolwäsche. Diese Kurve liegt mit dem Phasengebiet nach rechts, und der Raffinatanteil der Kurve liegt oben. Die Dreiecksbasis stellt die Dichte (D_{70}) der SO_2 -haltigen Lösungen und die Dreiecksspitze das reine Lösungsmittel — in diesem Fall Benzol — dar. Bei diesem Extraktionsvorgang handelt es sich um

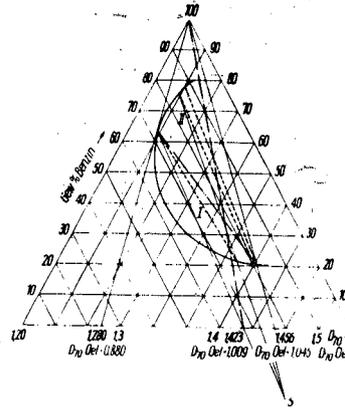


Abb. 9. Braunkohlgeschwefeldestillat-Benzolwäsche des SO_2 Extraktes in zwei Stufen bei 0° C.

die Kaltwaschung der Raffinatbestandteile aus dem SO_2 Extrakt.

Diese Benzolwäsche unterscheidet sich von der oben besprochenen SO_2 Extraktion dadurch, daß das Lösungsmittel Benzol in das Raffinat geht und dann, da durch, daß der Ausgangsstoff der End SO_2 Extrakt in SO_2 Lösung in einem Turmmischer von oben nach unten dem aufsteigenden leichteren Benzol entgegengeführt wird; am unteren Ende des Extraktionssystems tritt also der Extrakt der Benzolwäsche aus und im Gegensatz zur SO_2 Extraktion das Lösungsmittel (Benzol) ein, und am oberen Ende tritt die Raffinatlösung der Benzolwäsche aus und der Ausgangsstoff ein. Der obere Kurvenanteil der Binode stellt die Raffinatlösungen und der untere Kurvenanteil die Extraktlösungen dar. Das Raffinat mit der niedrigsten Dichte wird hier durch die von der Dreiecksspitze an die Binode gelegte Tangente gefunden während der Extrakt höchster Dichte auf dem äußersten Ende des unteren Kurvenastes rechts außen liegt. Mit viel Lösungsmittel erhält man hier im Gegensatz zur SO_2 Extraktion immer einen Extrakt von hoher Dichte, aber ein Raffinat, das noch viel Extraktbestandteile enthält; mit wenig Lösungsmittel erhält man ein Raffinat von niedriger Dichte und einen Extrakt mit viel Raffinatbestandteilen. App.

einer gegebenen Raffinatlösung kann man hier im Gegensatz zur weiter oben besprochenen SO₂-Extraktion durch Entfernung von Lösungsmittel einen Zerfall in eine neue Raffinatlösung (eines Raffinats von niedrigerer Dichte als das der Ausgangslösung) und eine zugehörige Extraktlösung (eines Extraktes entsprechender Dichte), und dementsprechend kann man durch Behandlung eines Extraktes mit steigenden Mengen Lösungsmittel die Dichte des Extraktes erhöhen. Diesen Besonderheiten trägt Lage und Gestalt der Binode Rechnung. Es kommen bei dieser Extraktion Endextrakt und reines Lösungsmittel in der untersten Stufe zusammen, und am anderen Ende des Extraktionssystems (oberer Teil des Turmmischers) verläßt das Endraffinat in Benzinlösung das System im Gegenstrom mit der eintretenden SO₂-Lösung des Extraktes aus der SO₂-Extraktionsphase, d. i. der Ausgangslösung. Zur Ermittlung des Punktes S sind daher hier zu verbinden der Schnittpunkt der Winkelteilenden mit der Dreiecksbasis (Ausgangslösung) mit dem Berührungspunkt der Tangente auf der Binode, d. i. das Endraffinat, und der Lagepunkt des Endextraktes mit dem reinen Lösungsmittel (Dreiecksspitze). Diese beiden Geraden schneiden sich im Punkt S.

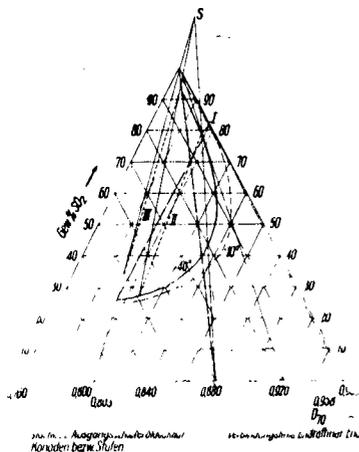


Abb. 10. Schieferöldestillat. SO₂-Extraktion der Hauptextrakt in drei Stufen bei 40°, 10° und 10°C.

Der Schnittpunkt der Verbindungsline Endextrakt und Endraffinat gibt wiederum die Mengen Ausgangs- (O₂-Extrakt) (aus der 10° Stufe der SO₂-Extraktion) und Benzol, die in den Prozeß eingeführt werden, und gleichzeitig wird diese Verbindungsline durch die Startlinie in den Verhältnis Raftmatlösung : Extraktlösung geteilt. Mit Hilfe des Punktes S läßt sich feststellen, daß diese Benzinwäsche ebenfalls in zwei Stufen durchzuführen ist.

Das Endraffinat wird hierbei erhalten mit einer Dichte D₇₀ 0,880 und der Endextrakt mit einer Dichte D₇₀ 1,045. Der Startextrakt hatte eine Dichte D₇₀ 1,009.

Hieraus läßt sich berechnen, daß in dieser Benzinwäsche eine Abreinigung stattfindet von 21,8 vH Raffinat und 78,2 vH Endextrakt. Da der in diese Benzinwäsche eingeführte Ausgangsextrakt 59 vH des Ausgangsschweleerdestillat betrug, kommen zu dem in der SO₂-Extraktion erhaltenen 40,4 vH Raffinat noch weitere 13 vH Teile hinzu. Dieses Benzinfraffinat ist die andere, und zwar schwerere Dieselölkomponente. Diese Dieselölkomponente wird im folgenden mit I bezeichnet. Bei Mitextraktion des Mittelöles in dieser Benzinwäsche und Senkung der Extraktionstemperatur auf 10° wird die Benzinfraffinatdichte er-

niedrig und die anfallende Menge Raffinat erhöht. Bei Mitverwendung von Mittelöl kommen noch leichter siedende Bestandteile in das Benzinfraffinat.

Die Zerlegung von Schieferöldestillat mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Ehe wir zur Betrachtung der Entparaffinierungsphase übergehen, die bei Schweleer und Schieferöl dieselbe ist, wollen wir auch noch kurz die Binode für die SO₂-Extraktion von Schieferöl (Abb. 10) vornehmen. Diese Extraktion wird ebenfalls in zwei Stufen bei 40° und einer nachgeschalteten Stufe bei -10° durchgeführt. Es wird dabei ein Endraffinat mit der Dichte D₇₀ = 0,803 und ein Endextrakt von der Dichte D₇₀ = 0,958 erhalten. Das entspricht einer Raffinatausbeute von 50,3 vH aus der paraffinhaltigen Fraktion. Das Gesamtergebnis der Schieferölzerlegung folgt später.

Die Abscheidung von Tafelparaffin und Weichparaffin aus den paraffinischen SO₂-Raffinaten.

Wir kommen nun zur Entparaffinierungsphase.

Das SO₂-Raffinat wird zunächst durch Ausdampfen vom Lösungsmittel, d. i. dem Schwefeldioxyd, befreit. Es besteht dann aus praktisch 50 und sogar mehr Gew.-Proz. Gesamtparaffin; es stellt also eigentlich einen sehr ähaltigen Gatsch dar, und man kann ebensogut von einer Enthaltung wie von einer Entparaffinierung sprechen. Es wird nun gleichzeitig bei der Paraffinabscheidung eine Unterteilung in Tafelparaffin von 50/52°C oder 52/54°C bzw. je nach Wunsch noch höherem Schmelzpunkt und in Weichparaffin von 25 bis 30°C oder auch höherem Schmelzpunkt durchgeführt, wobei gleichzeitig ein tiefstockendes Öllfiltrat erhalten wird. Als Lösungsmittel wird Dichloräthan mit oder ohne Schwefeldioxyd in der Weichparaffinstufe benutzt. Die Tafelparaffinabscheidung wird je nach dem gewünschten Schmelzpunkt bei +5 oder +10° und die Weichparaffinabscheidung bei etwa 20° durchgeführt. Der Stockpunkt des Endfiltrates liegt dann bei 15°C und darunter. Das Tafelparaffin ist praktisch ölfrei; die Paraffinbestimmung nach Holdc ergibt 98 bis 99 vH, das Weichparaffin enthält zwischen 10 bis 14 vH Stoffe mit höherer Dichte, als den rein paraffinischen Kohlenwasserstoffen zukommt. Der Punkt der Ölfreiheit ist hier ungenau, da zwischen den leicht schmelzenden Weichparaffinen und den flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffen ein kontinuierlicher Übergang besteht.

Die Anforderungen, die die neuen Verwendungszwecke die Schmelzsynthese und die Oxydation zu Fett säuren an Paraffin stellen, weichen von der bisherigen Beurteilung des Paraffins in einigen Punkten wesentlich ab. Zur Feststellung der Kennzeichnung der für die genannten Synthesen in Frage kommenden Paraffinenschaften haben wir mit den Norddeutschen Mineralölwerken Stettin G. m. A. H. Stettin Politz und dem I. G. Laboratorium in Ludwigshafen in Austausch gestanden und in langwierigen Versuchen die Aufarbeitungsbedingungen und Eigenschaften der erhaltenen Paraffine geändert, bis die erhaltenen Proben den gestellten Anforderungen entsprachen.

Das Tafelparaffin entspricht ohne weiteres diesen Anforderungen, und zwar in bezug auf Ölfreiheit, Dichte, Molekülgröße, Siedebereich, Siedruckstand und Anilinpunkt. Etwas anders verhält es sich beim Gesamtparaffin und beim Weichparaffin. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Paraffins sind folgende Kennzeichen als Richtlinie gewonnen worden:

Siedebeginn nicht unter 150°C bei 1 mm Druck (d. s. etwa 300°C bei 760 mm);

Siedende nicht wesentlich über 300°C bei 1 mm Druck, Dichte (D₇₀) des Destillationsrückstandes, der bei 300°C und 1 mm Druck bleibt, nicht über 0,806;

Anllpunkt bei Gesamtparaffin im Mittel 109–110° C.
 Anllpunkt bei Weichparaffin nicht unter 102°.
 Abwesenheit von ringförmigen Kohlenwasserstoffen für die Fettsäuresynthese.

Durch entsprechende Anpassung der Arbeitsbedingungen bei der Paraffinabscheidung und durch Ausbildung besonderer Filter ist es gelungen, diese Anforderungen in vollem Umfang zu erfüllen. Es hat sich gezeigt, daß sowohl die leicht siedenden Anteile, d. h. die unter 150° C. bei 1 mm Sieden, als auch diejenigen mit zu hoher Dichte, die den Destillationsrückstand bei 300° und 1 mm Druck bilden, bei einer Entölung bei etwa -10° in das erste Entölungsfiltrat gehen bzw. bei der Entparaffinierung bei dieser Temperatur in Lösung bleiben. Man hat es in der Hand, durch entsprechende Wahl der Entparaffinierungstemperatur die unerwünschten Bestandteile des Gesamtparaffins und Weichparaffins im Filtrat zurückzuhalten. Läuft man Gefahr, daß der Stockpunkt des Filtrats dabei zu hoch wird und damit je nach der Menge der in der Benzinwäsche anfallenden anderen Dieselölkomponente mit dem tieferen Stockpunkt auch der Stockpunkt der Mischung beider Dieselölkomponenten über den zulässigen Wert ansteigt, so muß das Paraffin mit Lösungsmittel bei der gewünschten Temperatur für sich ein zweites Mal entölt werden, wobei das anfallende Filtrat in das Heizöl gegeben werden kann.

Die Abtrennung der Paraffinanteile durch Entparaffinierung des SO₂-Raffinats bzw. Nachbehandlung des Gesamt- oder Weichparaffins aus Braunkohlenschwelteren bei verschiedenen Temperaturen mit Dichloräthan erfolgt bei einigermaßen einheitlichen Stoffen, wie z. B. den Braunkohlenparaffinen, ziemlich scharf nach dem Schmelzpunkt der Paraffinkomponenten, d. h. in diesem Fall auch nach Molekülgröße. Bei Paraffingemischen aus geradkettigen Paraffinen, Isoparaffinen und zyklischen Verbindungen ist für die Trennung ebenfalls in erster Linie der Schmelzpunkt bestimmend, weshalb zyklische Verbindungen mit gleichen Schmelzpunkten, aber anderen Molekulargewichten als die Paraffine, mit diesen gemeinsam in demselben Filtrat abgeschieden werden. So kommt es, daß, wie wir später sehen werden, bei der Nachbehandlung von Paraffin, das bei -20° C. gewonnen worden war, mit Dichloräthan bei -10° die niedrig siedenden (Paraffinkohlenwasserstoffe) und die höchst siedenden (meist zyklischen) Anteile gemeinsam in dasselbe Filtrat gehen. So werden aus einem Gesamtparaffin, das z. B. durch Entparaffinierung bei -20° C. gewonnen wurde, durch Nachbehandlung bei 10° C. nur Weichparaffinanteile, und zwar die niedrig schmelzenden bis zu dem 20°

Schmelzpunkt, in Lösung gebracht; durch Nachbehandlung bei -5° C. werden alle Anteile Weichparaffin mit Schmelzpunkten bis zu etwa 25° C. abgetrennt, oder falls die Entparaffinierungstemperatur von vorn herein auf diese Nachbehandlungstemperaturen eingestellt wird, bleiben diese Weichparaffinanteile in Lösung.

In sorgfältigen systematischen Versuchen der fraktionierten Zerlegung der Paraffinproben mit Dichloräthan als Lösungsmittel haben wir uns zunächst einen Einblick in die Zusammensetzung und Natur der Braunkohlentparaffine verschafft als Grundlage für die Führung des Entparaffinierungsprozesses. Inzwischen ist auch auf Anregung von F. Schick, von H. Groß und K. H. Grode im Laboratorium der Deutschen Erdöl-A.G. eine sehr gute Arbeit mit ähnlicher Fragestellung durchgeführt worden und in „Öl und Kohle“ erschienen, die sich besonders mit Mineralölparaffinen befaßt und interessante Einblicke in die Natur der Paraffine gibt³⁾. Unsere Untersuchungen, die ich hier bringe, betreffen nur Braunkohlenparaffine und Schieferölparaffin. Mineralölparaffine verschiedener Mineralöle, die wir untersucht haben, verhalten sich abweichend und bestehen — je nach Herkunft der Öle — nur zum kleineren Teil aus geradkettigen und verzweigten Paraffinen. Bei diesen Mineralölparaffinen zeigt die Fraktionierung mit Dichloräthan nicht den gleichmäßigen Gang in bezug auf Schmelzpunkt, Molekulargewicht, Dichte usw. wie die einheitlicheren Braunkohlenparaffine.

Nachstehend bringe ich Ihnen eine fraktionierte Zerlegung dieser Art für ein Gesamtparaffin und ein Weichparaffin aus Braunkohlenschwelteren.

Die Zahlentafel 1 bezieht sich auf ein Gesamtparaffin eines hessischen Braunkohlenteeres, das nur bei -15° C. abgeschieden wurde und dementsprechend den niedrig schmelzenden Teil des Weichparaffins nicht mehr enthielt.

Das hier gezeigte Gesamtparaffin ist in sieben Fraktionen plus einen Rückstand zerlegt worden. Die jeweils als Filtrat gewonnenen Fraktionen bestehen fast nur aus geradkettigen Paraffinen, und wie man sieht, läßt sich durch Zerlegung in verschiedenen Temperaturstufen zwischen -10° und +40° bei diesem ziemlich einheitlichen Material eine Aufteilung nach Molekülgröße erreichen. Die Isoparaffine haben sich im Rückstand an gereichert. Dieses Gesamtparaffin besteht zu 87,4 vH aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen, und sicher könnte der 12,6 prozentige Rückstand noch weiter zerlegt werden. Die geradkettigen Kohlenwasserstoffe umfassen die Molekülgrößen von C₁₇ bis C₂₈.

3) „Öl und Kohle“ 1942, S. 419 ff.

Zahlentafel 1
 Fraktionierte Zerlegung des Gesamtparaffins aus einem Braunkohlenteer
 Rückfiltrat mit Dichloräthan

Zerlegung des Ausgangsmaterials und jeder Fraktion mit 400 + 200 Vol.-Proz. C ₂ H ₄ O ₂	Ausgangsparaffin		D ₂₀	Anllpunkt °C	Mol. Gew.	n _D ²⁰	b. Messung	Gew.-Proz. Filtrat	K P °C		D ₂₀	Anllpunkt °C	Mol. Gew.	n _D ²⁰	b. Messung
	100 Gew. Proz.	100							K P °C	D ₂₀					
bei -10° C.	98,0	+ 80,5	0,775,0	+ 109,9	(383)	—	—	4,0	20,0	0,783,3	+ 91,3	264	1,440	—	C ₁₇ /C ₁₈
bei 0° C.	86,6	+ 51,5	0,775,0	+ 110,5	(392)	—	—	9,4	+ 34,0	0,780,0	+ 95,3	292	1,434	—	C ₁₉ /C ₂₀
bei +10° C.	71,5	+ 53,5	0,774,0	+ 113,3	(418)	—	—	15,1	+ 40,5	0,778,0	+ 98,3	312	1,433	—	C ₂₁ /C ₂₂
bei +20° C.	49,2	+ 56,0	0,774,0	+ 116,8	(439)	1,433	—	22,3	+ 46,5	0,775,0	+ 105,0	323	1,432	—	C ₂₃ /C ₂₄
bei +25° C.	34,3	+ 58,0	0,775,0	+ 119,1	(478)	1,434	—	14,9	+ 50,5	0,774,0	+ 110,7	347	1,435	—	C ₂₅
bei +30° C.	25,2	+ 60,0	0,776,0	+ 120,2	(552)	1,433	—	9,1	+ 53,5	0,774,0	+ 113,7	300	1,435	—	C ₂₇
bei +40° C.	12,6	+ 63,3	0,777,0	+ 121,5	(675)	1,434	—	12,6	+ 57,0	0,774,0	+ 117,1	380	1,434	—	C ₂₈

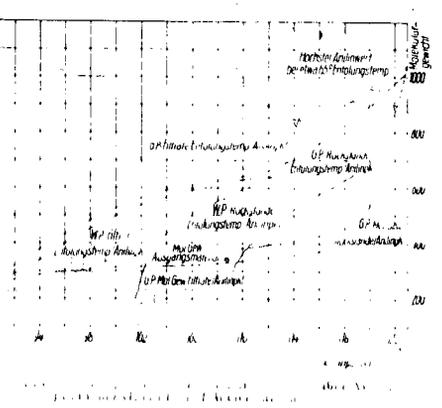
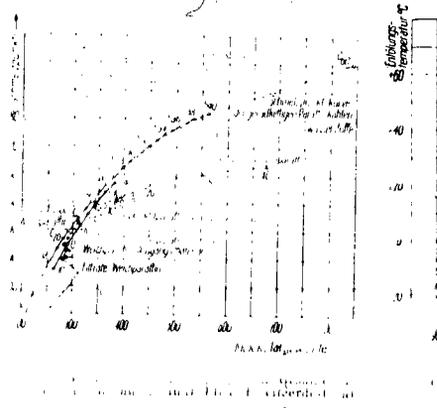
Zahlenfabel 2.

Weichparaffinzerlegung eines Braunkohlenteers mit Dichlorathan.

Zerlegung des Weichparaffins, enthält mit 400 + 200 Vol.-Proz. C ₂ H ₄ Cl ₂	100 Gew.-Proz. Weichparaffin	E. P. °C	D ₂₀	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n _D	Bemerkung	Stockpunkt °C	D ₂₀	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n _D	Bemerkung
	Paraffin Gew.-Proz.												
bei -20°C	95,3	31,5	0,768 ₀	+ 101,5 (294)	—	—	4,7	+ 12	0,790 ₀	+ 87,3	256	1,442 ₀	—
bei -10°C	87,9	+ 32,3	0,768 ₀	+ 102,2 (294)	—	—	7,4	+ 20	0,774 ₀	+ 92,4	296	1,434 ₀	—
bei 0°C	71,6	33,8	0,768 ₀	+ 103,2 (285)	—	—	16,3	+ 25	0,771 ₀	+ 95,8	310	1,432 ₀	—
bei +10°C	43,5	+ 36,7	0,768 ₀	+ 105,6 (294)	—	—	28,1	+ 29	0,768 ₀	+ 99,8	283	1,431	~ C ₁₅
bei +15°C	20,5	+ 43,5	0,769 ₀	+ 108,9 (310)	—	1,432 ₀	C ₂₂	+ 32	0,768 ₀	+ 102,5	288	1,430	~ C ₁₅

Die Bestimmung der Molekulargewichte ist bei Paraffinen außerordentlich schwierig und gelingt in der Regel nur bei verhältnismäßig chemisch-eindeutigen Stoffen und solchen Gemischen, die nicht weit über 40° schmelzen; nur bei einheitlichen Stoffen sind auch bei höherem Schmelzpunkt bei sorgfältigem Arbeiten noch zuverlässige Werte zu erhalten. Am besten eignet sich hierzu die Gefrierpunktmethode mit Benzol als Lösungsmittel. Die Siedepunktmethode gibt auch bei einheitlichen Stoffen leicht größere Streuungen. Bei Paraffingemischen aus Paraffinen verschiedener Molekülgröße und damit verschiedenen Schmelzpunktes und verschiedener Löslichkeit tritt bei der Gefrierpunktmethode leicht ein Auskristallisieren von Paraffin ein und fälscht die Bestimmung; bei der Siedepunktmethode ist die Siedepunkterhöhung

Die Zahlenfabel 2 enthält die Ergebnisse, die mit einem Weichparaffin aus einem Braunkohlenteerdestillat des mitteldeutschen Reviers erhalten wurden. Es ist in fünf Temperaturstufen zwischen -20° und +15° in fünf Filtratfraktionen und einen Rückstand zerlegt worden. Die erste Fraktion ist zweifellos noch ölhaltig. Aber auch die zweite und dritte Fraktion haben niedrigere Schmelzpunkte, als den Molekulargewichten von geradkettigen Paraffinen entsprechen, und dürften Paraffine mit verzweigten Ketten sein. Dagegen entsprechen die beiden letzten Fraktionen sowie der Rückstand mit großer Annäherung den geradkettigen Kohlenwasserstoffen C₁₈, C₁₉ und C₂₂. Diese Zusammenhänge zeigen sich noch deutlicher in den nachfolgenden graphischen Darstellungen.



... die Bestimmung der Molekulargewichte...
 ... in dem Molekulargewichtsbereich der...
 ... Lösungen zu bleiben, und dementsprechend sind die...
 ... Streuungen größer. Wir sind in der Regel so vorgegangen...
 ... daß wir nur von den Filtraten die Molekulargewichte...
 ... bestimmen und die für die Rückstände berechneten. Aber...
 ... auch diese Bestimmungen dürfen keine größere Genauigkeit...
 ... beanspruchen und sind jeweils Mittelwerte...
 ... einer großen Zahl Bestimmungen mit geringer Streuung...
 ... Bei Mineralparaffinen geben diese Molekulargewichts...
 ... Bestimmungsmethoden Werte, die sich bei dem derzeitigen...
 ... Stand unserer Kenntnis der Zusammensetzung dieser...
 ... Paraffine noch nicht eindeutig auswerten lassen, man...
 ... kann mitbedenken auch nicht sagen, daß diese...
 ... Bestimmungen bei Mineralparaffinen unzuverlässig und...
 ... über die annehmbaren Grenzen ungenau seien.

... die Molekulargewichte...
 ... C₁₅ bis C₂₂ als Filtrat...
 ... Molekulargewicht. Die paraffin...
 ... Linie stellt die verschiedenen Filtratfraktionen...
 ... unterschieden Gesamtparaffin dar, die...
 ... zwischen beiden gibt die Rückstand...
 ... paraffins die in ihrem oberen Teil...
 ... reinen Paraffine liegen während die...
 ... fraktionen desselben weiter...
 ... Die zu den...
 ... Filtratfraktionen des Gesamtparaffins...
 ... Rückstände weichen in ihren...
 ... schmelzpunkten mit fort...
 ... schreitender Extraktion immer...
 ... der Kurve der...
 ... reinen Paraffinkohlenwasserstoffe...
 ... ab. Man sieht, daß auch...
 ... ein verhältnismäßig geringer...
 ... Schmelzpunkt überraschend stark...
 ... drückt. Denn dieser...
 ... Gehalt wird in der Größenordnung...
 ... von nur 10%...
 ... Die Schmelzpunkte der Ausgangs...
 ... stoffe sind als Kreise

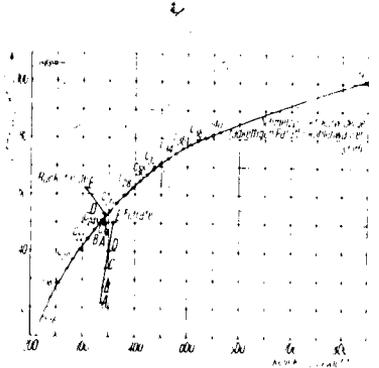
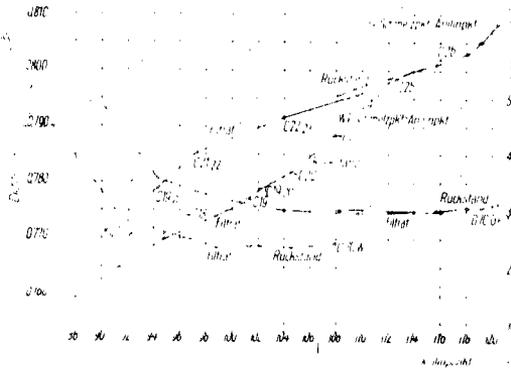
Zahlentafel 3. Fraktionierung des Gesamtparaffins aus Schieferöldestillat.

Zerlegung des Ausgangsmaterials und jeder Fraktion mit 100 + 200 Vol. Proz. C ₁ H ₁ Cl ₁	Gesamtparaffin					Bemerkung	Filtrat Gew. Proz.					Bemerkung
	E. P. °C	D ₂₀	Anilinpunkt °C	Mol. Gew.	n _D		E. P. °C	D ₂₀	Anilinpunkt °C	Mol. Gew.	n _D	
100 Gew. Proz.	45	0,778	+ 109,9	343	1,435							
Rückstand Gew. Proz.												
bei 10 °C	96,6	0,779	+ 111,3	(344)	1,434	9,4	22	0,785	+ 96,3	335	1,439	
bei 0 °C	81,1	0,779	+ 112,5	(344)	1,433	9,5	+ 27,5	0,780	+ 100,8	339	1,434	
bei -10 °C	63,7	0,779	+ 115,2	(344)	1,433	17,4	34	0,779	+ 105,3	346	1,434	
bei +20 °C	43,8	+ 53,5	0,780	+ 117,2	(342)	1,431	19,9	+ 40	0,778	+ 107,9	349	1,434
bei 30 °C	12,9	62	0,785	+ 119,0	(305)	1,437	30,9	50	0,779	+ 113,8	357	1,433

ebenfalls eingetragen; auffallend ist, daß der Schmelzpunkt des Gesamtparaffins in der Kurve der Filtratfraktionen liegt, während nach Herausnahme von nur 20% Filtrat derjenige des ersten Rückstandes weit von der Schmelzpunktkurve der Paraffine abrukt. Der Schmelzpunkt des Ausgangsweichparaffins liegt dagegen entsprechend seinem höheren Gehalt an nicht geradkettigen paraffinischen Stoffen wesentlich weiter von der Kurve der geradkettigen Paraffine ab.

sprechen kann. (Das tritt in der nächsten Abb. 13 noch deutlicher in Erscheinung.) Beim Weichparaffin gehen die Molekulargewichte der Filtratfraktionen als Funktion des Anilinpunktes durch ein schwaches Maximum und diejenigen der Rückstandsfraktionen durch ein schwaches Minimum, und es ist deshalb auf eine Auswertung im Rahmen dieses Vortrages verzichtet worden.

Aus Abb. 13 ist die Beziehung Schmelzpunkt zu Anilinpunkt zu ersicht. Bei beiden Ausgangsstoffen schließen



Die Kurven für D₂₀ und Anilinpunkt liegen bei den einzelnen Entnahmetemperaturen beide Kurven des Gesamtparaffins, jedoch sind die Kurven der Filtrat- und ständigen Anilinpunkte in einem schwachen Maximum und einem Minimum für die Filtratfraktionen und in einem Minimum für die Rückstandsfraktionen. Die Kurve der Weichparaffine liegt ebenfalls in der Mitte und der Schwartpunkt beider Kurven der Filtrat- und Rückstandsfraktionen liegt bei einer Entnahmetemperatur von etwa 10°C. Entnahmetemperatur höherer mit einem Anilinpunkt der letzten Fraktion übereinstimmend.

Die Kurve für die Filtratfraktionen zeigt die Beziehung Molekulargewicht - Anilinpunkt für das Gesamtparaffin. Hier zeigt sich deutlich in der Richtungsänderung der Rückstandsfraktion die Verschiebung der Paraffine zu den Resten. Die Kurve zeigt die Filtratfraktionen auf der rechten Seite, geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen, die sie mit kontinuierlich gleichmäßig ansteigt. Die Kurven zeigen aber weiter daß der Anilinpunkt keinen Rückschluß auf die Molekulargröße erlaubt, da ein und derselbe Anilinpunkt verschiedenen Molekulargewichten ent-

sprechen kann. (Das tritt in der nächsten Abb. 13 noch deutlicher in Erscheinung.) Beim Weichparaffin gehen die Molekulargewichte der Filtratfraktionen als Funktion des Anilinpunktes durch ein schwaches Maximum und diejenigen der Rückstandsfraktionen durch ein schwaches Minimum, und es ist deshalb auf eine Auswertung im Rahmen dieses Vortrages verzichtet worden.

Aus Abb. 13 ist die Beziehung Schmelzpunkt zu Anilinpunkt zu ersicht. Bei beiden Ausgangsstoffen schließen sich die Kurven für D₂₀ und Anilinpunkt. Die Kurve der Weichparaffine liegt ebenfalls in der Mitte und der Schwartpunkt beider Kurven der Filtrat- und Rückstandsfraktionen liegt bei einer Entnahmetemperatur von etwa 10°C. Entnahmetemperatur höherer mit einem Anilinpunkt der letzten Fraktion übereinstimmend. Die Kurve der Weichparaffine liegt ebenfalls in der Mitte und der Schwartpunkt beider Kurven der Filtrat- und Rückstandsfraktionen liegt bei einer Entnahmetemperatur von etwa 10°C. Entnahmetemperatur höherer mit einem Anilinpunkt der letzten Fraktion übereinstimmend.

Zahlentafel 4.

	Mitteldeutsche Teere				Heizöles Gebiet	Sudeten-deutsches Gebiet	Druck- verzugs- teer
	I	II	III	IV			
Rohteer zerlegt in							
Benzin	2,0	2,5	1,5	1,8	2,7	1,5	- getoppt
Tafelparaffin	11,5	7,7	12,3	14,0	7,6	3,5	
Weichparaffin		6,0	6,4	6,8	3,6	2,0	} 5,9
Dieselöl	47,6	36,5	29,2	32,7	29,8	25,1	
Heizöl	17,4	24,3	34,0	30,0	39,8	33,9	} 63,4
Rückstand	16,5	18,0	12,6	10,2	10,1	27,7	
Destillationsverluste	5,0	5,0	4,0	4,5	6,4	6,3	2,1

stufen Verdampferstation zugeführt, in der es von den Lösungsmitteln befreit wird. Die vom Trommelfilter abfließende paraffinfreie Filtratlösung wird ebenfalls in einer vierstufigen Verdampferstation von den Lösungsmitteln befreit und stellt dann die Dieselölkomponente II dar.

Die Ausdampfung des Dichlorathan-SO₂-Gemisches geschieht in analoger Weise wie die der Benzin-SO₂-Gemische im Extraktionsteil.

Die Produkte, die die Anlage verlassen, werden mit Ausnahme des Heizöles einer Nachbehandlung unterworfen, und zwar die Dieselölkomponenten und das Weichparaffin einer Bleicherdebehandlung und das Tafelparaffin einer Schwefelsäure- und Bleicherdebehandlung, um es auf weiße Farbe zu bringen.

Ihli zeige nun noch je eine Aufarbeitung von Braunkohlenschwelter und von Schieferöl mit Angabe der Zerlegungsprodukte und der Ausbeutezahlen.

Aus Abb. 17 geht die Zerlegung eines mitteldeutschen Braunkohlenschwelters hervor. Der Rohteer, bestehend aus dem Vorkühlersteer, EGR-Teer*) und Mittelöl, wird in einer zweistufigen Destillationsanlage atmosphärisch und im Vakuum destillativ zerlegt in die geringen Anteile Benzin und Wasser ein paraffinfreies Mittelöl, eine paraffinhaltige Fraktion und einen Destillationsrückstand. Die paraffinhaltige Fraktion wird einer Redestillation unterworfen um weißes Tafelparaffin erzeugen zu können. Die beiden Destillationsrückstände der Erstdestillation und der Redestillation werden am Elektrodenkoks verkokt, wobei die hierbei anfallenden gasförmigen Verkokungssteine mit dem Rohteer gemeinsam destilliert werden.

Die paraffinfreie und die paraffinhaltigen Fraktionen werden, wie vorhin geschildert, mit selektiven Lösungsmitteln in Dieselöl, Heizöl, Tafelparaffin und Weichparaffin zerlegt.

- 100 kg Rohsteer zerlegt in bei der Destillation
- 12 kg Benzin und Wasser
- 10,5 kg Tafelparaffin
- 4,9 kg Weichparaffin
- 13,3 kg Dieselöl
- 34,7 kg Heizöl
- 7,0 kg Elektrodenkoks
- 8,4 kg Gas und Verkokungssteine

Die Aufarbeitung von Schieferöl

Es bringt die entsprechende Aufarbeitung des Schieferöls. Es ist hierin das Schieferöl des Pfortenwerkes in Spanien ausgewählt, das besonders eingehend untersucht worden ist, aber das hier gebrachte Ergebnis gilt im Prinzip auch für Schwelter aus Ob- oder unterer Vorkommen.

Der Rohteer wird ebenfalls zweistufig destilliert, das dabei erhaltene Destillat läßt sich leichter aufarbeiten, als Schwelterdestillate aus Braunkohle. Das Arbeitsschema ist früher schon besprochen worden.

Das destillativ anfallende Dieselöl entspricht in Stockpunkt und seinen anderen Eigenschaften einem guten Dieselöl. Nur die Hauptfraktion von 68,5 Gew.-Proz. wird mit flüssigem Schwefeldioxyd etwa zur Hälfte in Raffinat und Extrakt getrennt, und dieses Ergebnis von Versuchen in größerem Maßstab entspricht vollkommen den Schlussfolgerungen aus den Binoden. Das Filtrat der Raffinatentparaffinierung enthält außer Dieselöl nur Schmieröl der verschiedensten Viskosität vom Spindelöl bis zum Flugmotorenöl. Diese Gewinnung von Schmierölen ist der grundlegende Unterschied gegenüber Braunkohlesteer. Das Autoöl hat 12°E/50 und kann weiter in ein 6°E/50 und ein 18°E/50 im Verhältnis 2:1 zerlegt werden.

Die Gesamtzerlegung gibt zahlenmäßig folgendes Bild: 100 kg Rohschwelöl gaben:

- Benzin 2,0 Gew.-Proz.
- Dieselöl 24,0 "
- Tafelparaffin 6,0 "
- Weichparaffin 4,3 "
- Spindelöl 4,7 "
- leichtes Schmieröl 7,5 "
- Autoöl 2,25 "
- Heizöl 34,2 "
- Pech 10,0 "
- Destillat und Nachbehandlung
verluste 3,05

Zahlenangaben über die Zerlegung

mittlerer Braunkohlenschwelter und Eigenschaften der daraus gewonnenen Diesel- und Heizöle.

Die Zahlentafel 4 zeigt die Ergebnisse einiger Schwelter von Braunkohlen verschiedener Provenienz.

Es gibt wie die erste Kolonne zeigt mitteldeutsche Schwelter, die bis zu 50% und mehr Dieselöl und entsprechend weniger Heizöl liefern, aber es gibt nur wenig Braunkohlenvorkommen, die solche Schwelter geben, bei dem Teer I hatte das Heizöl noch weiter ausfiltriert werden können, wodurch die Ausbeute an Dieselöl noch hätte erhöht und die Dichte des Heizöles über 1,0 gebracht worden wäre. Allgemein ist zu diesen Rohteerzerlegungen zu sagen, daß die destillative Zerlegung in einer Versuchsapparatur durchgeführt wurde, die gegenüber dem Großbetrieb zu hohe Destillationsverluste und auch zu hohe Werte für die Destillationsrückstände lieferte. Wie Vergleiche mit Großversuchen zeigten, sind günstigere Ergebnisse im Großbetrieb zu erwarten.

Nun noch ein Wort über die Eigenschaften der verschiedenen bei dieser Art der Schwelterzerlegung erhaltenen Produkte.

Nach dem Verarbeitungsschema entstehen zwei Dieselölkomponenten, die eine aus der Entolung des SO₂-Raffinats die andere aus der Benzinwäsche des SO₂-Extraktes. Die erstere weist Cetanzahlen, im Motor gemessen, zwischen 60 bis 75 auf, je nach der Beschaffenheit des Teerdestillats, das zur Verarbeitung kommt. Die Dieselölkomponente aus der Benzinwäsche ist niedriger und liegt

* Elektro-Verkokungssteine

Zahlentafel 5.

	Aus mitteldeutschen Schwelteeren				Hessisches Gebiet	Sudetendeutsches Gebiet	Druckvergäsaerteer
	I	II	III	IV			
D ₂₀	0,815	0,837	0,857	0,868	0,840	0,878	0,845
Viskosität °E 20	1,7	1,57	1,71	2,07	1,6	2,0	1,64
Stockpunkt °C	-15	-17	-18	-21	-18	-22	-10
Kreosotgehalt	0,5	0	0,5	0	0,5	—	—
Cetenzahl (Motor)	58	55	55	48	46,5	40	50
Oberer Heizwert kcal/kg	10 800	10 580	10 640	—	10 680	10 100	—
Hierzu gehören folgende Heizöle:							
D ₂₀	0,996	1,030	1,025	1,029	1,006	1,039	1,020
Viskosität °E 50	3,5	2,57	3,1	3,18	1,97	5,67	1,85
Stockpunkt °C	-25	-25	-27	-25	-20	-13	-30
Kreosotgehalt	29	~50	36	28	55	34	53
Unterer Heizwert kcal/kg	8 750	8 560	8 600	8 700	8 580	8 660	—

zwischen 35 und 45. Die Cetenzahlen des Gemisches aus beiden liegen bei mitteldeutschen Schwelteeren zwischen 48 bis 55 durchschnittlich, bei sudetendeutschen Teeren um 40. Die mittlere Dichte (D₂₀) der Dieselmischungen liegt zwischen 0,800 und 0,850 und die Viskosität bei 20°, unterhalb 2° E. 20. Man kann die selektive Zerlegung auch so leiten, daß ein 4° E. 20 Dieselöl dann mit höherer Gesamtausbeute erhalten wird. Der obere Heizwert dieser Diesellole liegt um 10 600 bis 10 800 und der untere Heizwert um etwa 10 000 kcal/kg. Die Anforderungen, die vom Reichswirtschaftsministerium und vom Oberkommando des Heeres und der Marine gestellt werden, werden in allen Einzelheiten gehalten.

Zahlentafel 5 gibt eine Zusammenstellung der fertigen Diesellole aus Schwelteeren der der Zahlentafel 4 entsprechenden verschiedenen Braunkohlenvorkommen.

Das Heizöl nach unserer Arbeitsweise findet als Marineheißöl Verwendung und entspricht den an dieses gestellten Anforderungen. Vor allen Dingen wird der Forderung entsprochen, daß die Dichte über 1 liegt und der untere Heizwert 8500 kcal/kg nicht unterschreitet. Die Viskosität soll liegt zwischen 1,5 und 2,5 und bleibt unter dem fest gesetzten Höchstwert von 3,0. Der Stockpunkt ist ohne Schwereer unter 20°C zu senken, obwohl nur ein Stockpunkt von 0°C vorgeschrieben ist. Der Kreosotgehalt richtet sich nach dem Kreosotgehalt des Ausgangsteeres. Eine Begrenzung des Kreosotgehaltes des fertigen Heizöls ist in den gestellten Anforderungen nicht vorzusehen.

2. Erprobung des Heizöls

Die Erprobung des Heizöls erfolgt, daß es sich in jedem geschlossenen Kreislaufverhältnis in einem beliebigen Maßstab in allen Schwierigkeiten anzuwenden ist. Es sind mit einer Braunkohlenschicht sehr verschiedenen vom Mineralöl sondern sie sind auch unter sich verschieden. Hinzu kommt zum Teil eine große Empfindlichkeit gegen Luftverunreinigungen. Diese Schwierigkeiten hier vorzufen kann. Diese Schwierigkeiten sind nach und nach überwunden worden. Das SO₂-Raffinat ist heute ein über raschend gutes Produkt und leicht zu entparaffinieren. Das Heizöl, indem sich die gesamten Kreosote annehmen und je nach dem Kreosotgehalt der Ausgangsteer sind indextakt 36-60 vH ausmachen, wird hierdurch besonders stabil und mischt sich in jedem Verhältnis mit anderen Heizölen

Die Eigenschaften entsprechen den Vorschriften der Marine. Apparativ war neben einigen anderen neuen Apparaturteilen ganz neu die Anwendung des geschlossenen Bandzellenfilters. Auch hier waren erst erhebliche Schwierigkeiten im Betrieb, die in gemeinsamer Arbeit mit dem Erbauer, der Maschinenfabrik-Buckau R. Wolf AG., die auch die Trommelzellenfilter früher mit uns entwickelt hatte, überwunden wurden. Heute ist die Filtration auf dem Bandzellenfilter wohl der demonstrativste Teil der gesamten Apparatur und verursacht praktisch überhaupt keine Störung mehr.

Die Paraffine, besonders das Tafelparaffin, werden ölfrei erhalten und fallen in höherer Ausbeute an als bei der alten Arbeitsweise; sie sind trotzdem diesen in allen Eigenschaften vollkommen gleichwertig, besonders in der Farbe bei wesentlich kleinerem Verbrauch an Schwefelsäure und Erde bei der Nachbehandlung. Dabei können je nach Einstellung der Filtriertemperaturen die Anforderungen an die Schmelzpunkte weitgehend variiert und dadurch jede Anpassung an den Markt und an Spezialverwendungszwecke erreicht werden.

Ich bin damit am Ende meiner Darlegungen. Ich habe versucht in großen Zügen einen Überblick in das reichlich verwickelte Gebiet der Raffination mit selektiven Lösungsmitteln zu geben, insbesondere in ihrer Anwendung auf die Zerlegung der Schwelteere. Obwohl ich aus einem reichlichen Material nur das Wesentliche ausgewählt habe konnte ich leider nicht mehr einschränken ohne Gefahr zu laufen, dem Überblick seine Vollständigkeit zu nehmen.

Diese Arbeiten und deren Ertrag sind ein Gemeinschaftsarbeit des gesamten Teams des Chemischen und technischen Abteilungs der Gesellschaft. Wenn ich auch nicht alle Beteiligten hier nennen kann, so seien doch die besonderen Leistungen hervorgehoben den Herren Dr. Karl Fischer für den chemischen Teil und Th. Ing. Alfred Hoppe für den technischen Teil. Die Deutsche Lufthansa hat unter Aufwand erheblicher Mittel eine Großversuchsanlage von 50 t Tagesleistung auf ihrem Werk Rositz erstellt, die die Durchführung der Versuche ist durch die großzügige Unterstützung durch die Werkleitung im besonderen Maß gefördert worden. Allen beteiligten Kreisen sei hier für ihre Mitarbeit und Förderung aufrichtig gedankt.