

Beiträge zur Gewinnung und Charakterisierung von Erdölprodukten. III

## **Zur Lösungsmittellentparaffinierung von Mineralölschnitten**

VON SIEGFRIED GIPP, GÜNTHER HEINZE UND EBERHARD LEIBNITZ

Mit 2 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Der Einfluß von Lösungsmittel, Verdünnungsverhältnis und Waschmittelmenge auf Quantität und Qualität der bei einem Entparaffinierungsprozeß anfallenden Öle und Gatsche wird durch Untersuchungen an Schmierölfractionen aus Tuimasinsker Erdöl, vornehmlich Neutralöl I, gezeigt.

---

Die in einer Raffinerie nach Vakuumdestillation und Solventraffination anfallenden Schmierölfractionen aus paraffin- oder gemischtbasischen Rohölen sind auf Grund ihres hohen Stockpunktes als Schmieröle ungeeignet. Zur Erniedrigung des Stockpunktes müssen den Ölen die hochstockenden Bestandteile, hauptsächlich Paraffinkohlenwasserstoffe, entzogen werden. Da die Viskositäts-Temperatur-Eigenschaften, die Verdampfbarkeit, die Oxydationsbeständigkeit usw. bei entparaffinierten Ölen ungünstiger sind als bei paraffinhaltigen, wird man die Entparaffinierung nur so weit treiben, wie es zur Erzielung des gewünschten Stockpunktes unbedingt notwendig ist, damit möglichst viel von den schmier-technisch günstigen Eigenschaften der Paraffine dem Öl erhalten bleiben.

Alle modernen Entparaffinierungsverfahren arbeiten mit einem Lösungsmittelgemisch zur Verdünnung des paraffinhaltigen Öls. Dieses Gemisch setzt sich zusammen aus einer selektiven Komponente (Ketone, Alkohole, Schwefeldioxyd, 1,2-Dichloräthan), welche eine sehr geringe Löslichkeit für Paraffine besitzt, und einem Lösungsmittel (Aromaten) in dem Öl und selektive Komponente praktisch unbegrenzt löslich sind. Durch Variation ihrer Zusammensetzung gestatten diese selektiven Lösungsmittelgemische eine weitgehende Anpassung an die Natur des Öls und die geforderten Stockpunkte. Je kleiner der Entparaffinierungsgradient, d. h. die Spanne zwischen Filtriertemperatur und Ölstockpunkt, und je geringer der Ölgehalt der anfallenden Gatsche ist, um so besser ist

die Selektivität. Bei den Solventverfahren (Benzin, Propan) nutzt man den hohen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit für Paraffine mit einer Kettenlänge größer als  $C_{18}$  aus. Dabei hat man zur Erreichung tiefer Ölstockpunkte nur die Entparaffinierungstemperatur als einzige Variationsmöglichkeit.

In Hinblick auf einen Einsatz sowjetischer Rohöle aus Tuimasy und Romaschkino zur Schmierölerzeugung wurde das Verhalten von Vakuumdestillaten bei der Entparaffinierung mit selektiven Lösungsmittelgemischen untersucht.

Die Durchführung der Versuche geschah in einem Klimaschrank<sup>1)</sup>, welcher eine stufenlose Regelung der Temperatur bis  $-80^{\circ}\text{C}$  gestattete. Das paraffinhaltige Öl wurde mit dem entsprechenden Lösungsmittel gemischt und bis zur homogenen Lösung erwärmt. Nach dem Abkühlen auf  $+20^{\circ}\text{C}$  wurde die Mischung in das kombinierte Abkühl- und Filtriergefäß gegeben, welches aus einem zylindrischen Messingbehälter mit doppeltem Boden von 24 cm Durchmesser und 15 cm Höhe bestand. Durch einen schmalen Messingring und 4 Senkkopfschrauben wird an den oberen, als Siebplatte ausgebildeten Boden ein Papierfilter dicht angepreßt. Bei einem Ansatz von 1000 g paraffinhaltigem Öl und einer Filterfläche von  $380\text{ cm}^2$  betrug die Belastung 1,32 g paraffinhaltiges Öl plus der dem jeweiligen Verdünnungsverhältnis entsprechenden Menge Lösungsmittel. Die Abkühlgeschwindigkeit lag im Bereich von  $+20^{\circ}$  bis  $-45^{\circ}$  bei  $45^{\circ}\text{C}$  pro Stunde. Zum Absaugen des Gemisches aus Lösungsmittel und entparaffiniertem Öl mündete seitlich ein Rohr in den Raum zwischen Siebplatte und Boden und führte durch eine Öffnung des Klimaschranks nach außen. Infolge des bereits auf die gewünschte Temperatur abgekühlten Filterbodens schied sich sofort eine dünne Schicht Paraffin ab, die in Verbindung mit dem eingeschlossenen Luftpolster (die Saugleitung konnte durch einen Hahn geschlossen werden) ein Durchlaufen der Lösung durch das Filter verhinderte.

### 1. Reproduzierbarkeit

Zur Festlegung der Reproduzierbarkeit wurden 10 Tuimasinsker Neutralöl I-Proben bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit einem Aceton-Benzol-Toluol-Gemisch (30:35:35) im Gewichtsverhältnis 1:4 entparaffiniert und der nach dem Filtrieren zurückbleibende Paraffingatsch mit 0,5 Teilen ebenfalls auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühltem Lösungsmittel gewaschen. Öl und Gatsch wurden vom Lösungsmittel befreit, die letzten Spuren mit überhitztem Wasserdampf ausgeblasen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Tab. 1

<sup>1)</sup> S. GIPP, Acta chim. Hung. **31**, 85–100 (1962).

zeigt die bei den 10 Parallelversuchen erhaltenen Ergebnisse und die mittleren Abweichungen. Der Verlust betrug im Durchschnitt 0,7 ( $\pm 0,9$ )%.

Tabelle 1  
Angaben zur Reproduzierbarkeit der Entparaffinierungsversuche

	paraffinhaltiges Öl	entparaffiniertes Öl	Gatsch
Ausbeute in %	—	89,1 $\pm$ 0,7	10,2 $\pm$ 1,0
Brechung bei 70°	1,4895 $\pm$ 0,0001	1,4956 $\pm$ 0,0005	1,4385 $\pm$ 0,0024
Dichte in g/cm <sup>3</sup> bei 70°	0,8781 $\pm$ 0,0002	0,8897 $\pm$ 0,0003	0,7867 $\pm$ 0,0015
Stockpunkt in °C	+ 31,2 $\pm$ 0,6	+ 1,8 $\pm$ 0,8	—
Ep <sub>rot</sub> in °C	—	—	55,5 $\pm$ 0,8
Ölgehalt in %	—	—	8,91 $\pm$ 0,05

### 2. Der Einfluß des Verhältnisses Öl zu Lösungsmittel auf den Entparaffinierungsprozeß

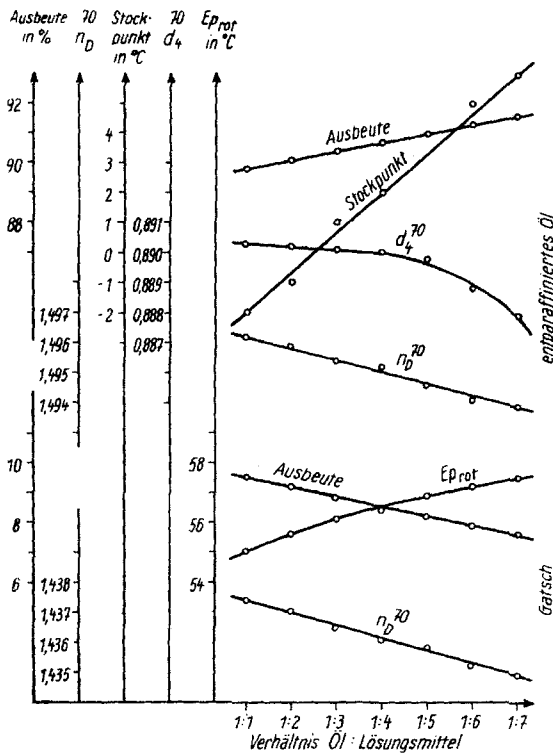


Abb. 1. Ausbeute und Kennzahlen von Öl und Gatsch in Abhängigkeit vom Verdünnungsverhältnis

Eine Entparaffinierung von oberhalb 400 °C siedenden Schmierölfractionen ist ohne vorherige Verdünnung nicht möglich, da das auskristallisierende Paraffin sämtliches Öl in seinem Kristallfilz einschließt und ein Absaugen unmöglich macht. Werden dem paraffinhaltigen Öl zunehmende Mengen an Lösungsmittel zugesetzt, so steigt der abfiltrierte Ölanteil laufend, da ständig mehr paraffinische Anteile (Weichparaffine, Alkyl-naphthene) in Lösung bleiben. Aus Abb. 1 ist dies am Ansteigen des Stockpunktes und Ab-

fallen von Dichte und Refraktion des entparaffinierten Öls deutlich zu erkennen. Zwangsläufig sinkt die Gatschausbeute mit zunehmender Verdünnung durch die Entfernung der Weichparaffine. Parallel dazu fällt die Refraktion, während der Erstarrungspunkt ansteigt. Zwischen den beiden Extremen wenig Öl mit niedrigem Stockpunkt und hohe Ölausbeute mit hohem Stockpunkt ist ein Verdünnungsverhältnis von 1:4 als am günstigsten anzusehen. Für die gleichzeitige Gewinnung eines tiefstockenden Öls und eines hochschmelzenden, ölarmen Paraffins besteht somit nur die Möglichkeit der Durchführung eines 2stufigen Verfahrens. In der ersten Stufe muß das Öl mit möglichst wenig Lösungsmittel verdünnt und entparaffiniert werden. Die untere Grenze liegt hier an der Leistungsfähigkeit der zum Einsatz kommenden Filter. Kein oder nur geringes Nachwaschen ermöglicht die Gewinnung eines tiefstockenden Öls. Gegebenenfalls kann man Filtrat und Waschöl getrennt führen, dann ist ersteres auf jeden Fall tiefstockend. In der zweiten Stufe wird der stark öl- und weichparaffinhaltige Gatsch in möglichst viel Lösungsmittel gelöst, entölt und stark gewaschen. Da die Abkühlung großer Lösungsmittelmengen ein ökonomisches Problem ist, hängt die Rentabilität der zweiten Stufe von einem möglichst 100proz. Wärmeaustausch ab. Aus der zweiten Stufe erhält man ein ölarmses Paraffin, dessen Erstarrungspunkt vom eingesetzten Siedeschnitt abhängig ist. Das Ablauföl sollte getrennt von der ersten Stufe aufgearbeitet werden, da dadurch eine stärkere Differenzierung der zur Verfügung stehenden Grundöle erreicht wird und trotz eines apparativen Mehraufwandes ein ökonomischer Vorteil entsteht.

### 3. Abhängigkeit der Öl- und Gatschqualität von der Menge des Waschlösungsmittels

Die Eigenschaften der bei der Entparaffinierung anfallenden Gatsche werden entscheidend von der Menge des Waschlösungsmittels beeinflusst. Zweckmäßigerweise wird zum Waschen das gleiche Lösungsmittel verwendet wie zum Lösen des paraffinhaltigen Öls. Beim Waschen des Gatsches überlagern sich zwei Effekte. Mit steigender Waschmittelmenge wird einmal der Ölgehalt des Gatsches geringer, zum anderen nimmt der Anteil des im Waschmittel löslichen Paraffins zu. Wendet man zu wenig Lösungsmittel an, so ist die Ölausbeute unbefriedigend und der Ölgehalt unnötigerweise hoch. Wird zuviel gewaschen, so wird ein Teil des Paraffins gelöst, und der Stockpunkt des entparaffinierten Öls steigt wieder an, eine Erscheinung, die es unter allen Umständen zu vermeiden gilt. Die optimale Menge an Waschlösungsmittel für einen bestimmten Entparaffi-

nierungsprozeß ergibt sich als Kompromiß zwischen diesen beiden Randbedingungen.

Die Abhängigkeit der Ausbeute und Kennzahlen von Öl und Gatsch bei der Entparaffinierung von Tuimasinsker Neutralöl I mit einem

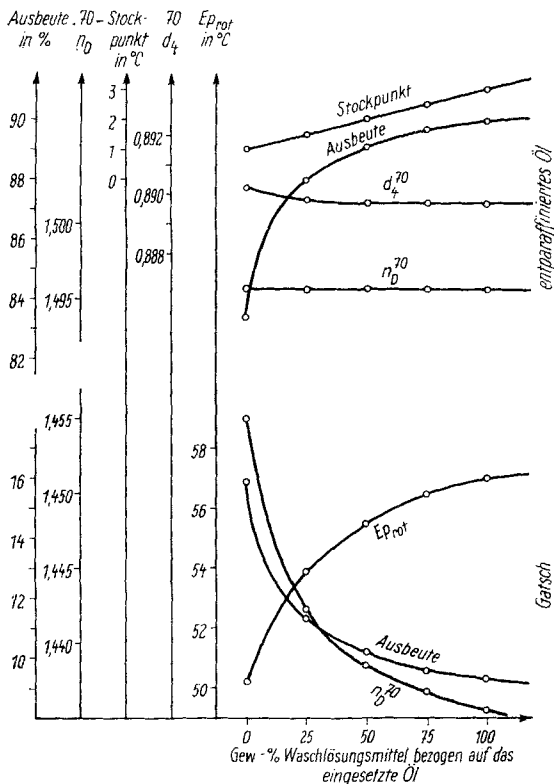


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausbeute und Eigenschaften von Öl und Gatsch von der Menge der Waschflüssigkeit

und durch den Anstieg des Erstarrungspunktes von 50,2 °C auf 57 °C. Für die hier beschriebenen Laborversuche zur Entparaffinierung wurde eine Menge von 60 Gewichtsprozent Waschlösungsmittel als am günstigsten angesehen und bei allen weiteren Versuchen angewandt. Diese Menge wurde jeweils geteilt in 3 Portionen auf den Gatschkuchen gegeben.

#### 4. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Entparaffinierung

Neben dem bei den vorangegangenen Untersuchungen benutzten, seit 1927 bekannten Aceton-Benzol-Toluol-Gemisch (ABT 7<sup>2)</sup><sup>3)</sup>) sind noch eine

<sup>2)</sup> F. W. HALL, 2. Welterdölkongreß, Paris 1937, II, S. 15.

<sup>3)</sup> L. C. STRANG, Science of Petroleum, Oxford 1938, III, S. 1962.

Reihe anderer Lösungsmittelgemische für den Entparaffinierungsvorgang von starkem Interesse. Im besonderen sind dies Methyläthylketon-Aromaten-Gemische (Mäk, BT), da die Öllöslichkeit der aliphatischen Ketone bei gleichbleibender oder besser werdender Selektivität gegenüber Paraffin mit steigender Kettenlänge zunimmt. SLUGINA<sup>4)</sup> schlägt aus diesem Grund die Verwendung von Methylisobutylketon zur Entparaffinierung vor, da bei diesem Keton ein Aromatenzusatz gänzlich unterbleiben kann. Der Vorteil eines solchen, nur mit einem Lösungsmittel arbeitenden Verfahrens liegt auf der Hand. Ferner wurden einige Chlorkohlenwasserstoffe untersucht, bei denen das abgeschiedene Paraffin auf Grund des großen Dichteunterschiedes auf der Lösung schwimmt und unter Umgehung der Filtration in Zentrifugen abgetrennt werden kann.

Die bei der Entparaffinierung von Tuimasinsker Neutralöl I bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit den verschiedenen Lösungsmitteln bzw. -gemischen erhaltenen Ausbeuten und die wichtigsten Kennzahlen der entparaffinierten Öle und Gatsche sind in Tab. 3, geordnet nach dem Stockpunkt der entparaffinierten Öle, zusammengestellt. Der paraffinfällende Charakter der untersuchten Lösungsmittel nimmt von oben nach unten zu. Dies drückt sich beim Öl neben dem Absinken des Stockpunktes durch die Zunahme von Refraktion und Dichte und beim Gatsch durch eine Abnahme des Erstarrungspunktes und einen Anstieg der Refraktion aus. Für das genannte Öl erwiesen sich Gemische aus 25–35% Aceton bzw. 40–60% Methyläthylketon mit Benzol und Toluol als geeignet. Der Prozentsatz des Methyläthylketons muß bedeutend höher liegen, da es gegenüber Aceton stärkere öllösende Eigenschaften besitzt. Dies ist am besten aus den Versuchen 19 und 21 zu erkennen, bei denen reines Methyläthylketon bzw. Aceton zur Verdünnung angewandt wurde. Der Zusatz von Toluol zum Benzol ergibt sich aus der Notwendigkeit, den Gefrierpunkt des Lösungsmittelgemisches unter die technisch übliche Entparaffinierungstemperatur von  $-25$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$  zu senken.

Die untersuchten Chlorkohlenwasserstoffgemische erwiesen sich in der vorliegenden Zusammensetzung als ungeeignet. Die Verwendung von Dichloräthan unter Zusatz von etwa 40% Benzol oder 50% Methylchlorid erscheint möglich, obgleich die beginnende Zersetzung des Dichloräthans bei Temperaturen oberhalb  $135^{\circ}\text{C}$  ein sorgfältiges Arbeiten verlangt.

## 5. Abhängigkeit der Paraffineigenschaften vom eingesetzten Lösungsmittel

Die Weiterverarbeitung der bei der Entparaffinierung anfallenden Gatsche zu einem Handelsparaffin erfordert als nächsten Schritt eine Ent-

<sup>4)</sup> S. P. SLUGINA, Chemie u. Technologie der Brennstoffe 1, 42–45 (1957).

Tabelle 3. Entparaaffinierung von Tuimasinsker NÖ I bei  $-10^{\circ}\text{C}$  unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel  
 (geordnet nach dem Stockpunkt der entparaaffinierten Öle)

Lösungsmittel	Mischungsverhältnis	Ausbeute in %		Kennzahlen der entparaaff. Öle			Kennzahlen der Gatsche	
		Öl	Gatsch	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Stockpkt. in $^{\circ}\text{C}$	$n_D^{20}$	$E_{\text{rot}}$ in $^{\circ}\text{C}$
1. Schwefelkohlenstoff	100	94,8	5,2	1,4944	0,8835	+14	1,4377	60,1
2. Trichloräthylen-Benzol	50:50	93,4	6,6	1,4928	0,8852	+12	1,4378	58,2
3. Methylenchlorid-Benzol	50:50	92,0	8,0	1,4939	0,8840	+7	1,4370	57,3
4. Chloroform	100	90,0	10,0	1,4940	0,8875	+6,5	1,4370	55,7
5. Trichloräthylen-Methylenchlorid	66,7:33,3	90,4	9,6	1,4949	0,8879	+6	1,4389	56,1
6. MäK BT	30:35:35	91,7	8,3	1,4945	0,8888	+6	1,4359	57,8
7. ABT	20:35:45	91,4	8,6	1,4932	0,8890	+4,5	1,4361	58,2
8. MäK BT	40:40:20	91,0	9,0	1,4949	0,8889	+4	1,4387	55,5
9. ABT	25:35:40	90,8	9,2	1,4945	0,8895	+3	1,4375	57,4
10. ABT	30:30:40	90,4	9,6	1,4950	0,8896	+2	1,4374	56,1
11. ABT	30:35:35	90,2	9,8	1,4956	0,8897	+2	1,4375	56,2
12. ABT	35:35:30	90,0	10,0	1,4959	0,8899	+1	1,4382	55,7
13. MäK-Toluol	60:40	90,0	10,0	1,4959	0,8890	$\pm 0$	1,4349	55,8
14. Aceton-Toluol	40:60	89,8	10,2	1,4961	0,8900	$\pm 0$	1,4397	55,1
15. Dichloräthan-Benzol	80:20	86,2	11,8	1,4963	0,8876	-4	1,4427	52,9
16. Dichloräthan-Methylenchlorid	66,7:33,3	84,5	15,0	1,4964	0,8899	-5	1,4428	51,2
17. MäK-Benzol	90:10	88,3	11,7	1,4980	0,8906	-9	1,4440	51,1
18. Dichloräthan	100	86,0	14,0	1,4977	0,8921	-10	1,4418	51,9
19. Methyläthyketon	100	88,1	11,9	1,4979	0,8931	-12,5	1,4385	53,0
20. Methylenchlorid-Aceton	50:50	85,0	15,0	1,4982	0,9014	-11	1,4391	51,0
21. Aceton	100	47,5	52,5	1,5210	0,9276	-19,5	1,4665	38,6
22. Dichloräthan-Methanol	50:50	32,4	67,6	1,5115	0,9200	-20	1,4760	37,1

ölung. Zweckmäßigerweise wird diese Entölung als 2. Stufe mit dem gleichen Lösungsmittel durchgeführt. Die Art und Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches hat, wie aus Tab. 3 hervorgeht, einen großen Einfluß auf Quantität und Qualität des Primärgatsches. Um die Auswirkungen des angewendeten Lösungsmittels auf das Endprodukt Paraffin zu zeigen, wurden die Gatsche unter den gleichen Bedingungen wie bei Entparaffinierung entölt, d. h. bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit einem Verhältnis von Gatsch : Lösungsmittel = 1 : 4. Dies geschah, um keine weitere Fraktionierung der paraffinischen Bestandteile durchzuführen und nur die öligen Anteile abzutrennen. Die entölte Gatsche wurden anschließend mit 5% Bleicherde „Montana 100“ gebleicht. In Tab. 4 sind die aus Tuimasinsker Neutralöl I mit verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Paraffine nach ihrem Ölgehalt geordnet. Man erkennt, daß Chlorkohlenwasserstoffe in den vorliegenden Mischungsverhältnissen völlig ungeeignet sind. Die mit reinem Methyläthylketon erhaltenen Ergebnisse sind gut, wenn man

Tabelle 4

Paraffingewinnung aus den unter Verwendung der verschiedensten Lösungsmittel bei  $-10^{\circ}\text{C}$  erhaltenen Tuimasinsker Gatschen

Gatsch aus	Lösungsmittel	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ in $\text{g}/\text{cm}^3$	$E_{\text{Prot}}$ in $^{\circ}\text{C}$	Ölgehalt in %	Farbe
NÖ I	Aceton-Benzol-Toluol (30:35:35)	1,4350	0,7790	57,6	0,34	weiß
	Schwefelkohlenstoff	1,4358	0,7883	63,5	1,0	weiß
	Methyläthylketon	1,4360	0,7870	54,2	1,7	schwach gelblich
	Chloroform	1,4352	0,7876	58,5	3,0	weiß
	Dichloräthan-Methylenchlorid (2:1)	1,4345	0,7916	54,0	11,1	gelb
NÖ II	1, 2-Dichloräthan	1,4399	0,8081	53,4	11,4	hellgelb
	Aceton-Benzol-Toluol (30:35:35)	1,4514	0,8096	61,5	13,4	hellbraun
	Dichloräthan-Methylenchlorid (2:1)	1,4588	0,8236	59,8	26,4	braun
SÖ	Aceton-Benzol-Toluol (30:35:35)	1,4588	0,8182	64,5	0,36	dunkelgelb
	Dichloräthan-Methylenchlorid (2:1)	1,4632	0,8303	59,2	7,7	hellbraun



bedenkt, daß sie ohne Aromatenzusatz erhalten wurden. Bei einem Aromatenanteil von etwa 60% lassen sich die gleichen bzw. bessere Resultate als mit dem Aceton-Benzol-Toluol-Gemisch erreichen. Abschließend ist festzustellen, daß aus Tuimasinsker Neutralöl I und Schweröl mit einem Aceton (oder Methyläthylketon)-Benzol-Toluol-Gemisch aus dem bei der Entparaffinierung anfallenden Gatsch ein ölarmes weißes Hartparaffin bzw. gelbes mikrokristallines Wachs zu gewinnen ist. Die Entölung des Neutralöl II-Gatsches unter dem für ein Hartparaffin geforderten Wert von 1% ist ökonomisch nicht vertretbar. Am zweckmäßigsten ist dieser Gatsch als Einsatzprodukt für Crackprozesse oder als schwere Heizölkomponente zu verwenden.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. medizin. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juni 1962.