

Beiträge zur Gewinnung und Charakterisierung von Erdölprodukten. IV

Vereinfachte Lösungsmittelaufarbeitung in Entparaffinierungsanlagen durch gaschromatographische Analyse

VON SIEGFRIED GIPP und GÜNTHER HEINZE

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Anwendung der gaschromatographischen Analyse kann die auf Grund der Azeotropie schwierige destillative Trennung der bei der Entparaffinierung von Mineralölschnitten angewandten ternären Gemische vermieden werden. Es wird gezeigt, daß die Anwesenheit von Wasser keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmungsmethode und auf den Entparaffinierungsvorgang hat.

Anlagen zur Entparaffinierung von Schmierölschnitten mit selektiv wirkenden Lösungsmittelgemischen wie Aceton-Benzol-Toluol oder Methyläthylketon-Benzol-Toluol erfordern einen großen Aufwand bei der Aufarbeitung der umlaufenden Lösungsmittel. Eine destillative Trennung des aus dem entparaffinierten Öl und dem Gatsch abgetriebenen Lösungsmittelgemischs in seinen Komponenten und deren Mischen auf das für eine optimale Prozeßführung notwendige Verhältnis ist apparativ aufwendig und belastet die Kosten der Entparaffinierung. Die Siedepunkte der reinen Lösungsmittel sind in Tab. 1 angeführt¹⁾.

Durch das paraffinhaltige Öl, die Lösungsmittel, Stripperdampf, Leckstellen usw. wird ständig Wasser in den Prozeß eingeschleppt, und das ternäre Lösungsmittelsystem weitet sich zu einem quarternären aus.

Die Schwierigkeiten bei der destillativen Trennung sind aus Tab. 2 zu erkennen, in welcher die z. Z. bekannten azeotropen Gemische für die erwähnten Lösungsmittel zu-

Tabelle 1
Siedepunkt der
Lösungsmittel

	Siedepunkt bei 760 Torr in °C
Aceton	56,18
Methyläthyl- keton	79,60
Benzol	80,09
Wasser	100,00
Toluol	110,73

¹⁾ J. TIMMERMANS, Physico-chemical Constants of pure organic Compounds, Elsevier Publ. New York 1950.

sammengestellt sind²⁾. Bei der destillativen Trennung des Systems Wasser-Aceton-Benzol-Toluol erhält man Aceton (Sdp. 56,2 °C), ein azeotrop siedendes Gemisch Wasser-Benzol (69,2°), Benzol (80,1°) und Toluol (110,7°). Die Trennung des Systems Wasser-Methyläthylketon-Benzol-Toluol ist schwieriger, da die Siedepunkte des Azeotrops Methyläthylketon-Benzol (78,3°C) von Methyläthylketon (79,6 °C) und von Benzol (80,1 °C) sehr eng beieinander liegen. Das Wasser wird vorher bei 68,9 °C durch das ternäre Azeotrop Wasser-Methyläthylketon-Benzol entfernt.

Tabelle 2
Zusammensetzung und Siedepunkt azeotroper Gemische

	Zusammensetzung des Azeotrops in Gew.-%	Siedepunkt des Azeotrops in °C
Aceton-Benzol	kein Azeotrop	—
Aceton-Wasser	kein Azeotrop	—
Aceton-Toluol	kein Azeotrop	—
Methyläthylketon-Benzol	44:56	78,33
Methyläthylketon-Wasser	88,7:11,3	73,41
Methyläthylketon-Toluol	kein Azeotrop	—
Benzol-Wasser	91,17:8,83	69,25
Benzol-Toluol	kein Azeotrop	—
Toluol-Wasser	86,5:13,5	84,1
Methyläthylketon-Benzol-Wasser	17,5:73,6:8,9	68,9

Durch eine Analysenmethode, die eine schnelle Bestimmung der Zusammensetzung des abgetriebenen Lösungsmittelgemisches mit genügender Genauigkeit ermöglicht, kann eine Auftrennung des quarternären Gemisches in seine Komponenten unterbleiben. In diesem Falle erfolgt das Einstellen des richtigen Mischungsverhältnisses durch Zumischen reiner Lösungsmittel. Diese Ergänzungen der umlaufenden Lösungsmittel sind auch bei der destillativen Trennung zur Deckung der Verluste innerhalb des Prozesses notwendig.

Zur Bestimmung der Lösungsmittelzusammensetzung erschien die Gaschromatographie am geeignetsten. Es wurden verschiedene Aceton-Benzol-Toluol-Gemische wechselnder Zusammensetzung in einer 2-m-Säule bei 100 °C an Polyäthylenglykol auf Sterchamol getrennt. Die quantitative Auswertung der erhaltenen Peaks geschah durch Multiplikation der Breite in der halben Höhe mit der Höhe (Abstand der Peakspitze von der Nulllinie), die in erster Näherung die Fläche des Peaks ergibt. Aus der Beziehung zwischen Gesamtfläche und Fläche einer Komponente ergibt sich deren

²⁾ Azeotropic Data, Publ. by Amer. Chem. Soc., Washington 1952.

Anteil in Volumenprozent. Die an Hand verschiedener Testgemische erhaltenen Werte sind in Tab. 3 aufgeführt. Diese Werte weichen im Mittel um 0,4–0,9% von den theoretischen ab. Die höheren Abweichungen sind auf die schlechte Ablesbarkeit der Breite der Peaks zurückzuführen, da sich Ablesefehler von $\pm 0,1$ mm in diesem Bereich von 1–5 mm stark bemerkbar machen. Durch ein geeignetes Auswertegerät sollte es möglich sein, den

Tabelle 3
Gaschromatographische Analyse von Aceton-Benzol-Toluol-Gemischen

Abb.	ABT vorgegebene Werte	ABT gefundene Werte	Mittlere absolute Abweichung in %
1	20:40:40	{ 20,2:40,0:39,8 19,7:41,2:39,1 20,7:38,3:41,0	0,40 0,97 0,70
2	30:35:35	{ 29,8:34,0:36,2 29,2:34,5:36,3	0,50 0,75 1,25
3	40:30:30	{ 41,5:30,2:28,2 40,3:29,5:30,2	0,90 0,35 0,95
4	30:25:45	{ 30,0:25,0:44,1 31,0:24,2:44,8	0,95 0,40 0,55
5	30:45:25	{ 28,3:47,5:24,2 30,1:45,3:24,6	0,90 1,40 0,60
6	30:35:35 (mit H ₂ O gesätt.)	{ 30,0:35,5:34,5 28,9:34,8:36,3	0,55 0,35 0,90

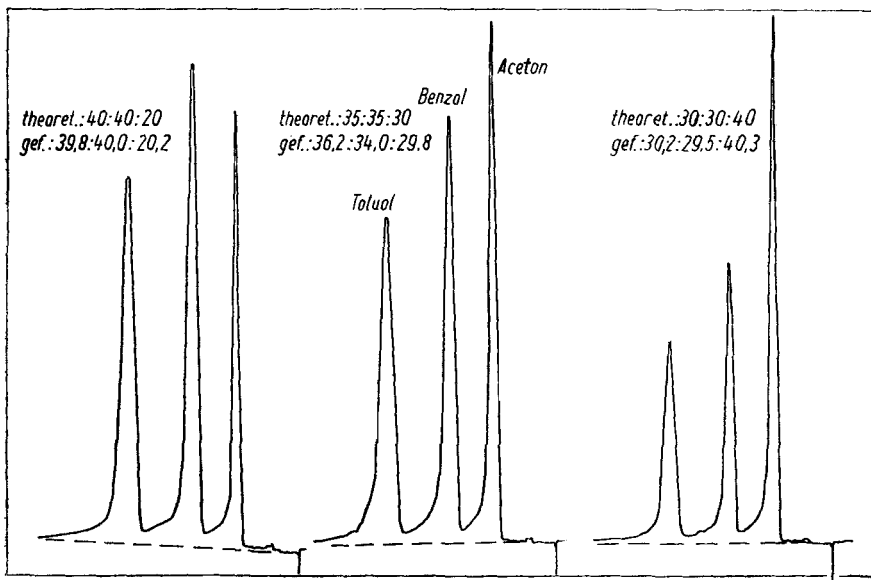
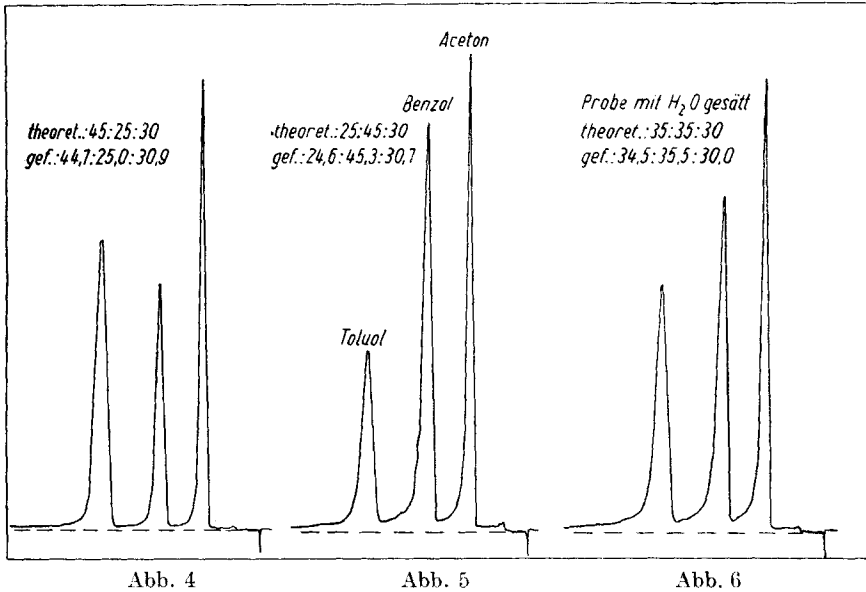


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 3

methodischen Fehler unter $\pm 1\%$ für jede Komponente zu senken. Abweichungen in dieser Größenordnung haben keinen Einfluß auf die Qualität der bei der Entparaffinierung erhaltenen Produkte.



Das letzte der in Tab. 3 angeführten ABT-Gemische wurde bei $+25^\circ\text{C}$ mit Wasser gesättigt und anschließend in den Gaschromatographen eingespritzt. Man erkennt aus Abb. 6, daß die geringen im Aceton-Benzol-Toluol-Gemisch löslichen Wasseranteile keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung haben, da das Wasser im oberen Teil der Trennsäule zurückgehalten wird. Tab. 4 zeigt die Löslichkeit von Wasser in den zur Entparaffinierung verwendeten Lösungsmitteln. Der Wassergehalt wurde durch Titration nach KARL-FISCHER bestimmt. Durch Verwendung von Pyridin an Stelle von Methanol gelang es, den bei dieser Bestimmungsmethode störenden Einfluß der Ketone zu umgehen³⁾. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Wasser in Benzol zeigt Abb. 7. Diese Kurve wurde nach der Trübungspunktmethode aufgenommen. Bei der vorliegenden Größenordnung ist die Übereinstimmung beider Methoden (0,07% nach Titration, 0,05 nach Trübungspunkt) bei $+25^\circ\text{C}$ befriedigend. Über den Einfluß von Wasser, in Anteilen bis zu maximal 0,5%, auf die Selektivität des Lösungs-

³⁾ E. EBERIUS, Wasserbestimmung mit KARL-FISCHER-Lösung, Verlag Chemie, Weinheim 1954, S. 76–78.

mittels, d. h. auf eine mögliche Änderung des Verhältnisses der paraffin-fällenden Komponente (Ketone) zur öllösenden (Aromaten) können z. Z. noch keine Aussagen gemacht werden.

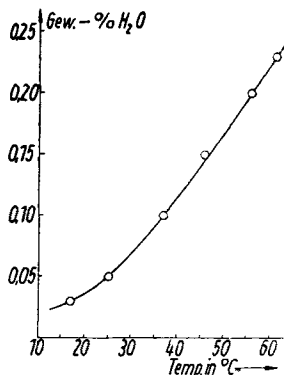


Abb. 7. Löslichkeit von Wasser in Benzol

Tabelle 4
Löslichkeit von Wasser in Entparaffinierungslösungsmitteln bei 25°C

	Löslichkeit von Wasser	
	in Vol.-%	in Gew.-%
Aceton	unbegrenzt mischbar	unbegrenzt mischbar
Methyläthylketon	10,08	12,20
Benzol	0,061	0,069
Toluol	0,045	0,052
Aceton-Benzol-Toluol (30:35:35 Vol.-%)	0,758	0,891
Methyläthylketon-Benzol- Toluol (40:30:30 Vol.-%)	0,618	0,728

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Zusammensetzung eines in einer Entparaffinierungsanlage umlaufenden Lösungsmittelgemisches wie Aceton (oder Methyläthylketon)-Benzol-Toluol auf gaschromatographischem Wege schnell und mit ausreichender Genauigkeit kontrolliert werden kann. Mit Hilfe eines geeigneten Auswertegerätes und entsprechender Tabellen beträgt die für eine Doppelbestimmung benötigte Zeit nur wenige Minuten. Diese Methode ermöglicht es, auf eine destillative Trennung des aus dem entparaffinierten Öl und dem Gatsch abgetriebenen Lösungsmittelgemischs zu verzichten. In den Prozeß eingeschlepptes Wasser scheidet sich als zweite Phase ab, da das Aceton-Benzol-Toluol-Gemisch bei Raumtemperatur maximal 0,75% und das Methyläthylketon-Benzol-Toluol-Gemisch maximal 0,62% Wasser löst. Die Einstellung des benötigten Mischungsverhältnisses erfolgt durch Zumischen reiner Lösungsmittel.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1962.