

19. Jan. 1944.

360001020

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Geheim

Unser Zeichen: O.Z. 14425

We/Hö

Ludwigshafen a.Rh., den 9. Oktober 1943.

Verfahren zur Entparaffinierung von Kohlenwasserstoffölen.

*Arbeitsanweisung
-
M. Schmidt
Schweizer*

Es ist bekannt, zur Entparaffinierung von Kohlenwasserstoffölen, ^{wie Mineralölen,} Teeren oder ihren Fraktionen, diese in Lösungsmitteln, wie Dichloräthan, Methylenchlorid, Aceton, Methyläthylketon, Benzol oder Gemischen dieser Stoffe, zu lösen, durch Abkühlen, z.B. auf -10 bis -20° , das Paraffin auskristallisieren zu lassen und dieses mittels Zentrifugen oder Filtriervorrichtungen, wie Filterpressen, Trommelfiltern oder Bandzellenfiltern, abzutrennen. Zentrifugen sind teuer und häufig nicht in der für die Verarbeitung grosser Ölmengen erforderlichen Anzahl oder Grösse zu beschaffen. Man benutzt daher vielfach Filtriervorrichtungen zum Abtrennen des auskristallisierten Paraffins, und zwar bisher ausnahmslos unter Verwendung von Filtertüchern als Filtermaterial. Diese haben den Nachteil, dass die Filtrationsgeschwindigkeit verhältnismässig gering ist, wodurch zur Entparaffinierung einer bestimmten Menge Öl eine grosse Anzahl von Filtriervorrichtungen notwendig wird. Ausserdem treten oft Verstopfungen der Filterporen ein, die dann eine Filtration überhaupt unmöglich machen und eine umständliche Reinigung der Filtertücher erfordern.

Es wurde nun gefunden, dass bei Verwendung von Drahtsieben geeigneter Maschenweite an Stelle von Filtertüchern die oben angeführten Nachteile vermieden werden. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung von Drahtsieben aus Kupfer, Messing, korrosionsfesten Stählen oder ähnlichen Werkstoffen mit einer Maschenweite zwischen etwa 400 und 2500 Maschen je cm^2 . Unter sonst gleichen Bedingungen ist bei Anwendung von Drahtsieben die Filtrationsgeschwindigkeit 3 bis 5 mal so gross wie bei Anwendung von Filtertüchern. Verstopfungen treten nicht auf, wodurch sich die bei Filtertüchern notwendige umständliche

539/540

/.

Reinigung erübrigt. Diese Eigenschaften der Drahtsiebe, ebenso wie ihre lange Haltbarkeit machen sie besonders für die Filtration des Paraffins im fortlaufenden Betrieb, z.B. auf Bandzellenfiltern oder Trommelfiltern, hervorragend geeignet.

Die neue Arbeitsweise ermöglicht eine erhebliche Verbesserung der an sich bekannten Entparaffinierung im fortlaufenden Betrieb durch mehrstufige Gegenstromwäsche. Bei dieser Arbeitsweise wird bekanntlich das bei tiefen Temperaturen ausgeschiedene Paraffin fortlaufend auf umlaufenden Bandzellenfiltern oder mittels Trommelfiltern abfiltriert und das abfiltrierte, noch auf dem Filter befindliche stark ölhaltige Paraffin durch Hindurchsaugen von frischem Lösungsmittel ölfrei gewaschen. Der bisher übliche Gebrauch von Filtertüchern bedingt hierbei sehr geringe Filtriergeschwindigkeiten sowohl beim ersten Abfiltrieren, als auch beim Hindurchsaugen des zum Waschen dienenden Lösungsmittels und damit die Verwendung umfangreicher und kostspieliger Filtriereinrichtungen.

Dieser Nachteil lässt sich vermeiden, wenn man das Abfiltrieren des Paraffins in zwei Stufen zerlegt, und zwar in eine Grobfiltration und eine Feinfiltration. Die Grobfiltration arbeitet in der oben geschilderten Weise mit Drahtsieben als Filtermaterial, die etwa 99 bis 99,5 % des gesamten abgeschiedenen Paraffins zurückhalten. Die Feinfiltration geschieht mit Filtertüchern, die ^{die} in der Grobfiltration durchgelaufene Paraffinmenge zurückhalten. Die Vorrichtung zur Feinfiltration braucht nur klein zu sein, da die im Filtriergut enthaltene Paraffinmenge klein und daher auch bei Verwendung von Filtertüchern die Filtriergeschwindigkeit genügend gross ist. Das in der Feinfiltration abfiltrierte Paraffin wird zweckmässig mit dem in der Grobfiltration abgeschiedenen Paraffin zur gemeinsamen Weiterbehandlung, insbesondere zur Auswaschung, vereinigt.

Als Vorteil der Zerlegung des Filtriervorganges in zwei Stufen, von denen die erste mit Drahtsieben, die zweite mit Filtertüchern als Filtermaterial arbeitet, ergibt sich eine wesentlich erhöhte Filtriergeschwindigkeit und damit eine entsprechende Vereinfachung der Vorrichtungen.

Die Wäsche des noch ölhaltigen Paraffins führt man zweckmässig in der Vorrichtung zur Grobfiltration durch. Die Verwendung von Drahtsieben gewährleistet auch hierbei eine hohe Filtriergeschwindigkeit. Dass dabei geringe Mengen Paraffin durch die Drahtsiebe hindurchlaufen, bedeutet keinen Nachteil, da die Waschflüssigkeit entweder zum Waschen weiterer Paraffinmengen oder zur Entparaffinierung neuer Ölmengen verwendet wird und deshalb nicht paraffinfrei zu sein braucht.

Man kann die Filtriergeschwindigkeit noch weiter bedeutend erhöhen, wenn man die noch stark ölhaltigen Paraffinkuchen der ersten Filtrationsstufen vom Filter abnimmt, in der Waschflüssigkeit aufschlämmt und erneut filtriert. Nach einem solchen Aufschlämmen wird eine 3 bis 5 mal so hohe Filtriergeschwindigkeit erzielt wie beim Hindurchsaugen der Waschflüssigkeit durch den festen Kuchen. Löst man beispielsweise 5 kg eines vorraffinierten, 15 % Paraffin enthaltenden Schmieröls in 20 kg eines Lösungsmittelgemisches, das aus 35 Gew.-% Aceton, 60 Gew.-% Benzol und 5 Gew.-% Toluol besteht, bei 30° auf, kühlt die Lösung innerhalb 1 1/2 Stunden auf -20° ab und filtriert das auskristallisierte Paraffin auf einem 0,85 m² grossen Drahtsiebfilter bei -20° mit 100 mm Hg Unterdruck ab, so beträgt die Filtrationszeit 26 Sekunden. Wird der stark ölhaltige Paraffinkuchen auf dem Filter belassen, mit weiteren 20 kg Lösungsmittel überschichtet und wie oben filtriert, so beträgt die Filtrationszeit jetzt 55 Sekunden. Wird der Paraffinkuchen aber vor dem Filtrieren in den weiteren 20 kg Lösungsmittel aufgeschlämmt, so beträgt die Filtrationszeit unter sonst gleichen Bedingungen nur 10 Sekunden. Unter Filtrationszeit ist dabei die Zeit von der Aufgabe der zu filtrierenden Lösung bis zum plötzlichen Abfall des Vakuums durch Einsaugen von Luft zu verstehen.

Ist der Paraffinkuchen auf die oben beschriebene Weise weitgehend ölfrei gewaschen, dann ist bei weiteren Waschungen gegenüber dem noch stark ölhaltigen Paraffinkuchen die Filtriergeschwindigkeit wesentlich grösser. So findet man beispielsweise in der ersten Waschstufe, also bei der Wäsche eines noch stark ölhaltigen Paraffinkuchens, eine Filtriergeschwindigkeit von z.B. 30 Sekunden und in der letzten Waschstufe, also bei der Wäsche des schon weitgehend ölfreien Paraffins, eine Filtrationsgeschwindigkeit von nur 5 Sekunden. Wegen der hohen Filtriergeschwindigkeit

in den letzten Stufen ist es nicht mehr notwendig, den Paraffinkuchen in ihnen vorher im Lösungsmittel aufzuschlämmen, sondern man erzielt jetzt auch beim Hindurchsaugen des Lösungsmittels durch den auf dem Filter belassenen Paraffinkuchen hohe Filtriergeschwindigkeiten. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Waschwirkung, gemessen an der Reinheit des erhaltenen Paraffins, beim Hindurchsaugen des Lösungsmittels durch den festen Kuchen grösser ist, als wenn man den Paraffinkuchen vorher im Lösungsmittel aufschlämmt und dann filtriert. So erzielt man bei dem oben beschriebenen Beispiel im ersten Fall ein 59 %iges Paraffin, im zweiten Fall ein nur 49 %iges Paraffin.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse verfährt man bei den Waschungen vorteilhaft wie folgt:

Man schlämmt den durch Filtration durch Drahtsiebe erhaltenen Paraffinkuchen, solange er infolge seines Ölgehalts verhältnismässig schlecht filtrierbar ist, im Lösungsmittel auf, erzielt damit eine schnelle Filtration, verzichtet aber auf die beste Waschwirkung. Sobald der Ölgehalt gering und das Paraffin gut filtrierbar geworden ist, saugt man das Lösungsmittel durch den festen Kuchen, und erzielt so bei grosser Filtriergeschwindigkeit eine sehr gute Waschwirkung.

Die durch Anwendung von Drahtsieben sowie durch Aufschlämmen des Paraffinkuchens erzielte hohe Filtriergeschwindigkeit macht die Anwendung einer mehrstufigen Gegenstromwäsche ohne grosse und daher kostspielige Vorrichtungen möglich, während sie bisher wegen der grossen zu filtrierenden Mengen bei den durch Verwendung von Filtertüchern bedingten langen Filtrierzeiten unwirtschaftlich war. Hinzu kommt, dass die erheblich bessere Ausnutzung des Lösungsmittels eine Ersparnis an Lösungsmiteleinsetzung und an Energieverbrauch zur Rückgewinnung des Lösungsmittels mit sich bringt.

Im nachstehenden wird eine beispielsweise Ausführungsform des Verfahrens unter Benutzung einer solchen Vorrichtung an Hand der beiliegenden schematischen Zeichnung beschrieben:

Das zu entparaffinierende Rohöl wird bei 30

bis 40° in einem beheizten Rührbehälter 1 in dem Filtrat der zweiten Stufe gelöst, das durch die Leitung 2 zugeführt wird. Die Lösung, bestehend aus Öl, Paraffin und Lösungsmittel, wird in einem Kühler 3 auf -20° gekühlt, wobei Paraffin auskristallisiert. Dieses wird in der ersten Filtrierstufe (A) der Filtriervorrichtung 4 über Drahtsieben abfiltriert. Eine besonders geeignete Vorrichtung für die Grobfiltration besteht im wesentlichen aus mehreren übereinander gelagerten und zweckmässig um eine senkrechte Achse drehbaren ring- oder kreisförmigen Filterflächen aus Drahtsieben.

Demgemäss besteht die Filtriervorrichtung⁴ aus waagerechten, ringförmigen, übereinanderstehenden Filterflächen aus Drahtsieben geeigneter Maschenfeinheit, die durch eine gemeinsame, vertikal stehende Welle 5 mit bestimmter Geschwindigkeit, z. B. einer Umdrehung je Minute, gedreht werden. Die Filterflächen sind in Zellen unterteilt. Der Unterdruck jeder Zelle wird von einem nicht eingezeichneten Steuerkopf ähnlich wie bei den bekannten Band- oder Trommelzellenfiltern geregelt. Durch eine nicht gezeichnete Kühlung oder Isolierung kann die ganze Vorrichtung auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Die Filterflächen bilden die einzelnen Trennstufen einer mehrstufigen Gegenstromwäsche.

~~Das Filtrat der Stufe A, das infolge Anwendung der~~
Drahtsiebe noch 0,5 bis 1 % suspendiertes Paraffin (bezogen auf die Gesamtmenge des auskristallisierten Paraffins) enthält, wird in der nachgeschalteten Feinfiltration 6 von dem Rest des Paraffins befreit. Zur Feinfiltration können die üblichen mit Filtertuch bespannten Vorrichtungen, z.B. Filterpressen, verwendet werden. Statt mittels einer Feinfiltration können die im Filtrat noch vorhandenen Paraffinreste auch durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Das Filtrat der Feinfiltration gelangt über die Heizvorrichtung 7 in die Destillationsanlage 8, wo das Lösungsmittel entfernt wird, während das Paraffin mit dem der Stufe A vereinigt wird, das durch ein feststehendes Messer von der in Drehung befindlichen Filterfläche fortlaufend abgehoben wird. Das Abheben des Paraffins von den Drahtsieben kann leicht und ohne Verstopfungsgefahr durchgeführt werden. Das Paraffin wird fortlaufend mit dem Filtrat der dritten Stufe (C) in einem Mischer
./a

9, z.B. einer Pumpe; aufgeschlämmt. Die erhaltene Aufschlämmung wird in der zweiten Stufe (B) wieder filtriert. Das Filtrat dieser Stufe wird über die Heizvorrichtung 10 geleitet und, wie oben beschrieben, fortlaufend zum Lösen von weiterem Rohöl verwendet.

Das Paraffin der zweiten Stufe wird wieder kontinuierlich abgehoben und in der Vorrichtung 11 in dem Filtrat der vierten Stufe (D) aufgeschlämmt und danach in der dritten Stufe (C) filtriert. Dieser Vorgang wiederholt sich, wie aus dem Schema ersichtlich, fortschreitend bis zur fünften Stufe (E). Das Paraffin dieser Stufe wird nicht mehr abgehoben, sondern nach dem Absaugen der Lösung, das infolge der hier herrschenden grossen Filtrationsgeschwindigkeit auf einem Viertel oder der Hälfte der Filterfläche beendet ist, mit dem frischen, aus den Destillationsanlagen 8 und 12 über den Kühler 13 kommenden Lösungsmittel über eine bestimmte Strecke des Filters berieselt. Dies ist die sechste oder Waschstufe (F). Nun wird das Paraffin wieder abgehoben und geschmolzen und in der Destillationsanlage 12 von dem Lösungsmittel befreit.

Die Filtrationszeiten in den einzelnen Stufen von A bis F verhalten sich ungefähr wie $1:1/2:1/3:1/4:1/5:1/5$. Die Grösse der Filterflächen kann diesen Filtrationszeiten angepasst werden. Man kann jedoch auch die Filterflächen in allen Stufen gleichgross bemessen und die Anzahl der Waschstufen je Filterfläche verändern. Im Schema sind so z.B. die Waschstufen E und F auf einer einzigen Filterfläche untergebracht.

Die obenstehend beschriebene Vorrichtung ist wesentlich kleiner als die üblichen Filtriervorrichtungen zur Entparaffinierung. Ausserdem braucht man weniger Lösungsmittel im Umlauf zu halten, wodurch ein Teil der Kühl- und Destillationsanlagen eingespart wird.

Die in den späteren, vor allem in der letzten Waschstufe durchgelaufenen Paraffinmengen sind wesentlich grösser als in den ersten Stufen. So beträgt die durchgelaufene Paraffinmenge in der letzten Stufe (F) 7 bis 10 %, bezogen auf das gesamte Paraffin. Da die durchgelaufene Paraffinmenge zum grössten Teil aus Weichparaffin besteht, lässt sich durch Abfiltrieren oder Abzentrifugieren in einer zusätzlichen Trenn-

vorrichtung 14 eine getrennte Gewinnung dieser Weichparaffine ermöglichen.

Beispiel.

5 kg eines vorraffinierten, 15 Gew.-% Paraffin enthaltenden Schmieröls werden in 20 kg Lösungsmittel, bestehend aus 70 Gew.-% Dichloräthan und 30 Gew.-% Methylenchlorid bei 30° gelöst und dann gleichmässig auf -20° abgekühlt. Das auskristallisierte Paraffin wird bei der gleichen Temperatur und bei 100 mm Hg Unterdruck über ein 0,85 m² grosses Filter filtriert.

Besteht das Filter aus einem Drahtsieb mit etwa 900 Maschen je cm², so beträgt die Filtrationszeit etwa 26 Sekunden. Filtriert man dagegen durch eines der für die Schmierölfiltration üblichen Filtertücher, so beträgt die Filtrationszeit etwa 135 Sekunden, d.h. mehr als das Fünffache.

Die durch das Drahtsieb durchgelaufene Paraffinmenge beträgt nur etwa 0,5 bis 1 %, bezogen auf das gesamte aus dem Öl durch Abkühlung ausgeschiedene Paraffin. Diese geringe Paraffinmenge im Filtrat, die sich als leichte Trübung zu erkennen gibt, kann leicht und mit grosser Geschwindigkeit mittels Filtertuch wie üblich abfiltriert oder durch eine Zentrifuge abzentrifugiert werden.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Entparaffinierung von Kohlenwasserstoffölen durch Zusatz selektiver Lösungsmittel und Abtrennung des bei tiefen Temperaturen auskristallisierten Paraffins durch Filtrieren, dadurch gekennzeichnet, dass als Filtermaterial Drahtsiebe verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Filtrat einer Nachfiltration mit Filtertüchern unterworfen oder zentrifugiert wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das auf dem Drahtsieb abfiltrierte, noch stark ölhaltige Paraffin ebenfalls unter Benutzung von Drahtsieben als Filtermaterial im stufenweisen Gegenstrom mit dem Lösungsmittel wäscht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die stufenweise Gegenstromwäsche in den ersten Stufen durch Aufschlämmen des Paraffinkuchens im Lösungsmittel und erneutes Abfiltrieren, in den späteren, vor allem in der letzten Waschstufe, durch Hindurchsaugen des Lösungsmittels durch den festen Paraffinkuchen vornimmt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

360001028

