

19. Jan. 1944

360001029 ^{me}

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14554

We/Hö

Ludwigshafen a. Rh., den 10. Januar 1944.

Verfahren zum Entparaffinieren von Ölen.

*Herrn Regierungskopie
Zentrum
Bund 4/5*

Man führt die Entparaffinierung von paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffen, wie Teerölen, Mineralölen oder deren Fraktionen oder Rückständen üblicherweise derart durch, dass man die Öle mit Lösungsmitteln vermischt und die so erhaltene homogene Lösung auf tiefe Temperaturen abkühlt. Dabei scheidet sich das Paraffin in kristallisierter Form aus und kann nun durch Absitzenlassen oder Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise verflüssigtes Propan, aliphatische Alkohole, Gemische von Benzol mit Schwefeldioxyd, Benzol-Aceton-Gemische, ferner Halogenkohlenwasserstoffe oder ihre Mischungen untereinander oder mit anderen Lösungsmitteln, insbesondere Gemischen von Dichloräthan mit Benzol oder Methylenchlorid.

Bei diesen bekannten Arbeitsweisen ergeben sich jedoch verschiedene Nachteile. Das Absitzenlassen des Paraffins erfordert sehr lange Zeit, und man braucht daher sehr grosse Lagergefässe, in denen die Öllösung während des Absitzenlassens ruhen kann. Zentrifugen haben sich gut bewährt, da sie eine gute Trennung des Paraffins von der Öllösung ermöglichen, und da das Paraffin durch Auswaschen mit dem Lösungsmittel auch gut von anhaftendem Öl befreit werden kann. Zentrifugen können jedoch nicht in beliebiger Grösse gebaut werden, sodass für die Verarbeitung grosser Ölmengen eine entsprechend grosse Anzahl Zentrifugen erforderlich ist, deren Beschaffung jedoch vielfach auf Schwierigkeiten stösst. Bei der Anwendung von Filtervorrichtungen, beispielsweise Filterpressen, Bandzellenfiltern oder Tauchwaschfiltern, ergeben sich vielfach Schwierigkeiten dadurch, dass je nach der Art des behandelten Öles und des verwendeten Lösungsmittels die Paraffinkristalle schlecht ausgebildet sind und dann die Poren des Filters leicht verstopfen, sodass die Filterleistung entsprechend gering ist. Ausserdem erhält man vielfach Paraffinmassen,

sogenannte Paraffingatsche, in denen dem Paraffin mehr oder minder erhebliche Mengen Öl anhaften, die durch Nachwaschen mit Lösungsmitteln, wenn überhaupt, nur schwer zu entfernen sind. Diese Verfahren liefern daher meist ein stark ölhaltiges Paraffin, dessen technische Verwendung beschränkt ist. Andererseits gehen die dem Paraffin anhaftenden Ölmengen für die Weiterverarbeitung verloren, wodurch insbesondere bei der Verwendung der als Filtrat erhaltenen Öle als Schmieröle deren Eigenschaften ungünstig beeinflusst werden.

Die Lösungsmittel üben hierbei eine ganz verschiedene Wirkung aus. Einige Lösungsmittel, zu denen beispielsweise Aceton, Acetonitril, Methanol, Isobutylalkohol, Methylacetat und Dichloräthan gehören, fördern zwar die gute Ausbildung der Paraffinkristalle, ergeben also hohe Filterleistungen, besitzen aber ein schlechtes Auswaschvermögen und liefern daher Gatsche mit sehr hohem Ölgehalt. Andere Lösungsmittel, beispielsweise Benzol und Methylenchlorid, besitzen zwar ein gutes Waschvermögen, sodass ein verhältnismässig ölfreies Paraffin erhalten wird, beeinflussen aber die Bildung der Paraffinkristalle ungünstig und ergeben daher schlechte Filterleistungen. Aus diesem Grunde hat man vielfach Gemische von Lösungsmitteln beider Arten verwendet, z.B. die ~~oben erwähnten Benzol-Aceton- oder Dichloräthan-Methylenchlorid-Gemische~~. Auch solche Gemische genügen meist nicht allen Anforderungen hinsichtlich der Filterleistung und der Ölfreiheit der Gatsche.

Es wurde nun gefunden, dass man die genannten Nachteile vermeidet, wenn man als Lösungsmittel Tetrahydrofuran zusammen mit solchen Lösungsmitteln verwendet, die die Ausbildung der Paraffinkristalle begünstigen, also gute Filterleistungen ermöglichen, aber ein geringes Waschvermögen besitzen. Beispielsweise kann man Tetrahydrofuran zusammen mit Ketonen, wie Aceton oder Methyläthylketon, oder mit aliphatischen Alkoholen, wie Methanol, Äthanol, Propanol, Butylalkohol oder Amylalkohol, oder mit Nitrilen, wie Acetonitril, oder mit Estern, z.B. Äthyl-, Propyl- oder Isobutylacetat oder den entsprechenden Propionaten, oder mit Halogenkohlenwasserstoffen, wie Dichloräthan, verwenden. Selbstverständlich muss man bei

der Auswahl dieser Lösungsmittel darauf achten, dass ihre Mischungen mit Tetrahydrofuran auch bei den tiefen Temperaturen, bei denen die Entparaffinierung vorgenommen wird, homogen bleiben, und dass auch die Lösung des Öles in den Lösungsmittelgemischen sich bei tiefen Temperaturen nicht entmischt. Das Mengenverhältnis von Tetrahydrofuran zu dem anderen Lösungsmittel richtet sich nach dessen Eigenschaften. Gute Ergebnisse erhält man beispielsweise mit Gemischen von 80-90 % Tetrahydrofuran und 20-10 % Acetonitril, oder von 50-70 % Tetrahydrofuran, 15-10 % Acetonitril und 40-15 % Isobutylalkohol, oder von 60-90 % Tetrahydrofuran und 40-10 % Methanol, oder von 30-60 % Tetrahydrofuran, 15-35 % Methanol und 10-30 % Toluol, oder von 30-60 % Tetrahydrofuran, 5-20 % Methanol und 60-20 % Dichloräthan. Mischungen von Tetrahydrofuran mit Leichtbenzin oder Benzol sind dagegen nicht brauchbar, denn sie ergeben ausserordentlich schlecht filtrierende Paraffingatsche.

Das Verfahren ist auf beliebige paraffinhaltige Öle anwendbar. Besonders wertvoll ist es für die Verarbeitung von Schmieröldestillaten oder -rückständen, die aus Mineralölen oder Erzeugnissen der Druckhydrierung von kohlenstoffhaltigen Stoffen, z.B. Kohlen, Teeren oder Mineralölen, gewonnen wurden.

Vorteilhaft löst man das zu entparaffinierende Öl in dem Lösungsmittelgemisch, z.B. in einem Verhältnis von 1:3 bis 1:5, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, z.B. bei etwa 40-60°. Dann kühlt man die Lösung allmählich, z.B. innerhalb 1-3 Stunden, auf die gewünschte Temperatur, z.B. auf etwa -20° bis +10°, wobei das Paraffin auskristallisiert. Das Gemisch kann nun ohne Schwierigkeiten durch Filtrieren zerlegt werden, z.B. in Filterpressen, fortlaufend arbeitenden Trommelfiltern, Tauchwaschfiltern oder Bandzellenfiltern. Dabei scheidet sich auf dem Filter ein ölhaltiger Paraffinkuchen ab, der mit frischem Lösungsmittelgemisch leicht praktisch ölfrei gewaschen werden kann. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches das paraffinfreie Öl und aus dem Paraffinkuchen ebenfalls durch Abdestillieren des noch anhaftenden Lösungsmittelgemisches praktisch ölfreies Paraffin. Die beim Waschen des ölhaltigen Paraffinkuchens erhaltenen ölhaltigen Filtrate werden vorteilhaft

O.Z.14554

- 4 -

zum Auflösen neuer Mengen des zu entparaffinierenden Rohöles verwendet.

Die neuen Lösungsmittelgemische können auch in Verbindung mit mehrstufigen Arbeitsweisen angewandt werden. Beispielsweise kann man die Lösung des zu entparaffinierenden Öles zunächst verhältnismässig schwach abkühlen, wobei sich Hartparaffin ausscheidet. Dieses kann dann durch Filtervorrichtungen abgetrennt werden, z.B. solchen, die aus einer Anzahl von fortlaufend bewegten Filterflächen oder Nutschen bestehen, in denen nacheinander im Kreislauf die Beschickung mit der zu filtrierenden Flüssigkeit, das Absaugen, Waschen, Trocknen und die Abnahme des Filterkuchens erfolgen. Vorteilhaft kann man in dieser Stufe nach dem Verfahren des Patents

(Anmeldung I 75 994 IVd/120) Filterflächen aus Drahtsieben verwenden. Das in dieser Stufe erhaltene Filtrat kann dann auf tiefere Temperaturen gekühlt werden, wobei sich etwa noch vorhandene Reste des Hartparaffins zusammen mit Weichparaffin ausscheiden, die erneut abfiltriert werden können, z.B. auf Drehtrommelfiltern. Häufig ist es jedoch vorteilhafter, wenn man die Lösung des zu behandelnden Öles nach dem Verfahren des Patents

(Anmeldung I 76 456 IVd/23b) von vornherein auf tiefe Temperaturen abkühlt und dadurch das gesamte Paraffin zusammen mit gewissen Ölmengen abscheidet, dieses Gemisch abfiltriert und mit frischem Lösungsmittel ölfrei wäscht, und nun das Gemisch aus praktisch ölfreiem Hart- und Weichparaffin und anhaftendem Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Lösungsmittelmengen, bei weniger tiefen Temperaturen erneut zerlegt, wobei man Filtervorrichtungen beliebiger Art oder, da es sich nicht mehr um die grossen Stoffmengen wie bei der Behandlung des gesamten zu entparaffinierenden Öles handelt, auch mit Zentrifugen arbeiten kann. Hierbei wird das Weichparaffin gelöst, und es verbleibt ein praktisch ölfreies Hartparaffin, das für die meisten technischen Zwecke, z.B. für die Verarbeitung auf Schmieröle oder die Oxydation zu Fettsäuren, ohne weiteres geeignet ist. Das Weichparaffin im Filtrat dieser Stufe lässt sich entweder durch Abkühlen auf tiefe Temperaturen und z.B. durch Filtrieren des dabei auskristallisierten Weichparaffins oder auch unmittelbar durch Abdestil-

lieren des Lösungsmittels gewinnen.

Beispiel 1.

5 kg eines mit Schwefelsäure vorraffinierten, 15 % Paraffin enthaltenden Schmieröles werden in 15 kg eines Gemisches aus 85 % Tetrahydrofuran und 15 % Acetonitril bei 60° gelöst und gleichmässig innerhalb 2 Stunden auf -20° abgekühlt. Das dabei auskristallisierte Paraffin wird auf einem mit Filtertuch bespannten, 0,85 m² grossen Filter bei 100 mm Hg Unterdruck filtriert. Die Filtrationszeit beträgt 50 Sek. Durch den Paraffinkuchen werden anschliessend weitere 15 kg des obigen auf -20° gekühlten Lösungsmittelgemisches gesaugt. Dieses Durchsaugen dauert etwa 150 Sek. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels vom gewaschenen Paraffin werden 850 g eines 85-90 %igen Paraffins mit dem Erstarrungspunkt 56° erhalten. Aus dem ersten Filtrat werden durch Abdestillieren des Lösungsmittels 4,1 kg Öl mit dem Stockpunkt -22° gewonnen.

Beispiel 2.

5 kg eines 10 % Paraffin enthaltenden Schmieröles werden in 15 kg eines Gemisches aus 25 % Methanol, 45 % Tetrahydrofuran und 30 % Toluol bei 60° gelöst und gleichmässig innerhalb 2 Stunden auf -20° abgekühlt. Das dabei auskristallisierte Paraffin wird auf einem mit Filtertuch bespannten, 0,85 m² grossen Filter bei 100 mm Hg Unterdruck filtriert. Die Filtrationszeit beträgt 30 Sek. Durch den Paraffinkuchen werden anschliessend weitere 15 kg des obigen, auf -20° gekühlten Lösungsmittels gesaugt. Dieses Durchsaugen dauert etwa 90 Sek. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels vom gewaschenen Paraffin werden etwa 500 g eines 85 %igen Paraffins mit dem Erstarrungspunkt 56° erhalten. Aus dem ersten Filtrat werden durch Abdestillieren des Lösungsmittels etwa 4,5 kg Öl mit dem Stockpunkt -19° gewonnen.

Wenn man die Waschung des Paraffins mit 15 kg des nur auf +5° gekühlten Lösungsmittels durchführt, verbleiben auf dem Filter 350 g Hartparaffin; es zeigt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen Paraffingehalt von 95-97 % und den Erstarrungspunkt 61°. Das Filtrat aus der Waschung wird anschliessend auf -20° gekühlt und erneut filtriert. Die auf dem Filter verbleibende Weichparaffinmenge beträgt 150 g; es hat einen

O.Z. 14554

- 6 -

Paraffingehalt von 85 % und den Erstarrungspunkt 35° . Das aus dem ersten Filtrat durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnene Öl hat den Stockpunkt -19° .

Beispiel 3.

5 kg eines 10 % Paraffin enthaltenden Schmieröles werden in 15 kg eines Gemisches aus 15 % Methanol, 40 % Tetrahydrofuran und 45 % Dichloräthan bei 60° gelöst und gleichmässig innerhalb 2 Stunden auf -20° abgekühlt. Das dabei auskristallisierte Paraffin wird auf einem mit Filtertuch bespannten, $0,85 \text{ m}^2$ grossen Filter bei 100 mm Hg Unterdruck filtriert. Die Filtrationszeit beträgt 35 Sek. Durch den Paraffinkuchen werden anschliessend weitere 15 kg des obigen, auf -20° gekühlten Lösungsmittels gesaugt. Dieses Durchsaugen dauert etwa 100 Sek. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels vom gewaschenen Paraffin werden etwa 500 g eines 85 %igen Paraffins mit dem Erstarrungspunkt 57° erhalten. Aus dem ersten Filtrat werden durch Abdestillieren des Lösungsmittels etwa 4,5 kg Öl mit dem Stockpunkt -22° gewonnen.

Wenn man die Waschung des Paraffins mit 15 kg des nur auf $+5^{\circ}$ gekühlten Lösungsmittels durchführt, so verbleiben auf dem Filter etwa 360 g Hartparaffin; es zeigt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen Paraffingehalt von 95-97% und den Erstarrungspunkt 61° . Das Filtrat aus der Waschung wird anschliessend auf -20° gekühlt und erneut filtriert. Die auf dem Filter verbleibende Weichparaffinmenge beträgt etwa 140 g; es hat einen Paraffingehalt von 85 % und den Erstarrungspunkt 32° . Das aus dem ersten Filtrat durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnene Öl hat den Stockpunkt -22° .

Patentanspruch.

Verfahren zum Entparaffinieren von Ölen durch Abkühlung in Gegenwart von Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Tetrahydrofuran zusammen mit solchen Lösungsmitteln verwendet, die eine gute Ausbildung der Paraffinkristalle bewirken, aber ein geringes Auswaschvermögen besitzen.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber