

27.- Separation of low-  
temperature tars from  
Brown Coal and  
Oil Shales  
with  
Selective Solvents,  
by  
Dr. Ernst Terres,

000357

**Die Zerlegung von Schwelteeren  
aus Braunkohle und Ölschiefer  
mit selektiven Lösungsmitteln**

Von

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

Sonderdruck

Druck von Wilhelm Knapp, Halle (Saale)

000350

000355

## Die Zerlegung von Schwefelereen aus Braunkohle und Olschiefer mit selektiven Lösungsmitteln<sup>1)</sup>.

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

Kurze Übersicht über die Entwicklung der Raffinationsverfahren mit selektiven Lösungsmitteln.

Es sind nun fast 40 Jahre, daß Edelcanu 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 abgetrennt und entfernt. Diese Eigenschaft der Schwefelsäure mag Edelcanu auf den Gedanken gebracht haben, flüssiges Schwefeldioxyd zu verwenden, was gleichzeitig den Vorteil brachte, daß es aus den als Extraktschicht und Raffinatschicht abgetrennten Lösungen wieder ausgetrieben und zurückgewonnen werden konnte, ohne mit den 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 Mineralölfractionen — vom Benzin angefangen bis zum mittelschweren Schmieröl hinauf — unübertroffen. Erst mit den steigenden Anforderungen an die Eigenschaften der Schmieröle, besonders der Autoöle und der schwereren Schmieröle, reicht bei diesen das Lösungsvermögen des flüssigen Schwefeldioxyds für die höhermolekularen unerwünschten Bestandteile und erst recht für asphaltische Schmierölfractionen nicht mehr aus. Die N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij und meine Gesellschaft gingen (1929) dazu über, ein zweites Lösungsmittel einzuführen, das seinerseits vorzugsweise in flüssigem Schwefeldioxyd löslich ist, bei der Raffination infolgedessen in die Extraktschicht geht und dabei gleichzeitig das Lösungsvermögen des flüssigen Schwefeldioxyds erhöht und zu variieren gestattet. Ein typischer Vertreter dieses zweiten Lösungsmittels ist das Benzol, und so entstand das Benzol-SO<sub>2</sub>-Verfahren. Statt Benzol können auch andere Lösungsmittel mit ähnlichen Eigenschaften oder SO<sub>2</sub>-Extrakte der niedrig siedenden Mineralölfractionen verwendet werden.

Schon vorher hatte das Suchen nach anderen Lösungsmitteln mit selektiven Eigenschaften für Mineralöl-Kohlenwasserstoffe begonnen. Im Laufe der Jahre wurde auch eine große Anzahl<sup>2)</sup> geeigneter Lösungsmittel aufgefunden, von denen aber nur sehr wenige Eingang in die Praxis fanden. Bereits im Jahre 1921 wurde von F. Schick bei der Deutschen Erdöl-AG. das Phenol und seine Homologe als geeignetes Lösungsmittel insbesondere für

die Schmierölfractionen 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-Osag, einen Patentschutz auf Furfurol; dieses Lösungsmittel wurde von der Texas Company in die Praxis eingeführt. Von der Standard Oil Co. of Indiana ist um 1930 Clorex, d. i.  $\beta$ - $\beta$ -Dichloräthyläther, als selektives Lösungsmittel zur Schmierölfractionierung verwendet worden, und 1932 haben Max B. Miller und Malcolm H. Tuttle in New York für Rückstandsöle die Kombination Propan-Kresol 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, absieht. Dann kam 1929 die Entparaffinierung mit Propan der Union Oil Co. hinzu. Um die gleiche Zeit entwickelte meine Gesellschaft die Benzol-SO<sub>2</sub>-Entparaffinierung, die mit der Extraktion mit den gleichen Lösungsmitteln, nur in einem anderen Verhältnis, kombiniert wurde. Separator-Nobel bildete ab 1926 (patentiert im Deutschen Reich seit 1931) die Zentrifugen-Entparaffinierung mit Trichloräthylen (Barisol-Prozess) aus, und die Deutsche Erdöl-AG. baute 1937/38 auf ihrem Werk Wilhelmsburg eine Dichloräthan-Entparaffinierungsanlage. Bei diesen Entparaffinierungsverfahren strebte man in erster Linie die Gewinnung von tiefstockenden Ölen aus paraffinhaltigen Schmierölfractionen an und gab sich mit mehr oder weniger ölhaltigen Paraffingatschen zufrieden, deren Ölgehalte je nach den Ausgangsölen und der Viskosität der Fraktionen bis zu 60 vH und mehr betragen. Durch das Repulpen, d. i. die Wiederaufnahme des ölhaltigen Gatsches mit reinem Lösungsmittel bei tiefer Temperatur, und nochmaliger Filtration kommt man bis auf etwa 5—10 vH Öl im Gatsch, bei manchen Mineralölen bzw. Fraktionen davon nicht einmal so tief herunter. Ein zweiter Weg zur Entölung von ölhaltigen Paraffingatschen ist der der Rekrystallisation, 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. ölfreies Hart- und ölfreies Weichparaffin fraktioniert abzuschneiden und damit gleichzeitig den bis jetzt benutzten Schwitzprozeß zu ersetzen.

1) Vortrag, gehalten am 26. Juni 1942 zu Halle (Saale) im Ausschuß für Veredelung und Vorzusage des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins.

2) Die Edelcanu-Gesellschaft hat allein über 25 Lösungsmittelparaffinierungs- und Entasphaltierungs- von Mineralölen eignen, unter Patentschutz.

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

In die Schmelteverarbeitung 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 Schmelteerdstillaten und auch Rohschmelteeren 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 Achsenöl Verwendung fand. Vor etwa sechs Jahren ist dann auf dem gleichen Werk Rositz eine Großversuchsanlage zur Selektivbehandlung von Schmelteerdstillaten mit Phenol erstellt worden.

Alle diese Verfahren befaßten sich nur mit einem Teilvorgang der Gesamtaufarbeitung der Schmelteere. Vor etwa sechs Jahren stellten wir uns die Aufgabe, die Gesamtzerlegung der Schmelteere in Diesclöl, 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 Schmelteeren nach dieser Arbeitsweise eingehen, müssen wir uns mit den Vorgängen bei der Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln vertraut machen.

Selective 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, Furfuröl und Chlorex mit den aromatischen Verbindungen und mit olefinischen Stoffen bis zu einer gewissen Molekülgröße unbegrenzt mischbar, während sie in einem bestimmten Temperaturgebiet naphthenische Kohlenwasserstoffe wenig und paraffinische noch weniger lösen; letztere Schicht ist die Raffinat-schicht, während die spezifisch schwere Lösung in diesen Lösungsmitteln als Extrakt-schicht 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.

Lösungsvermögen und Selektivität ändern sich mit der Temperatur, und zwar nimmt mit steigender Temperatur ersteres 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.

Aber auch bei konstanter Temperatur ändern sich Lösungsvermögen 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 Raffinat-schicht dem Strom des Lösungsmittels entgegengeführt wird; nur das nahezu fertig raffinierte Raffinat kommt mit dem reinen Lösungsmittel zusammen.

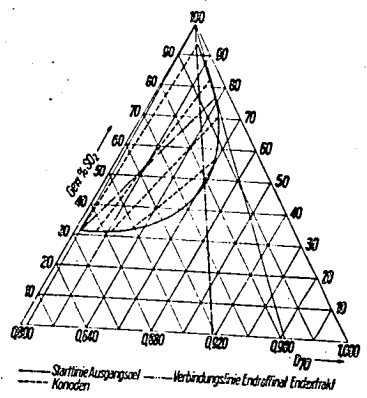


Abb. 1. Braunkohlenschmelteerdstillat, SO<sub>2</sub>-Extraktion bei +40° C.

Diese Verhältnisse lassen sich am eindeutigsten mittels einer graphischen Darstellung übersehen. Hierzu wählt man die Eintragung der Werte für die zusammengehörigen 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 umständig 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 Viskositäts-Dichte-Konstante. 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 Oles zu ermitteln.

Die Spitze des Dreiecks (Abb. 1) stellt das reine Lösungsmittel (100 vH) dar, während die Einteilung der Dreiecksbasis das in Frage kommende Bereich der Dichten (z. B. D<sub>20</sub>) umfaßt. Auf jeder Winkeltellenden von Dreiecksspitze auf Basis gefällt, ist das Verhältnis Raffinat zu Extrakt konstant. Jede Winkeltellende 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 Öles 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 Lösungsmittelmengen und Ausgangsöl, die Raffinat- und Extraktqualität, die Raffinat- und Extraktmenge, das bei der betreffenden Arbeitstemperatur und der angewandten Lösungsmittelmengen 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 eingetretener Gleichgewichte liegen die entsprechenden Werte für Raffinat und Extrakt auf der Kurve, da die Kurve alle nur möglichen heterogenen Lösungen des betreffenden Öles mit dem betreffenden Lösungsmittel darstellt, gleichgültig, ob das Gleichgewicht erreicht ist oder nicht; aber die Verbindungslinien 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-punkt und dem dazugehörigen Raffinat-punkt heißt Konode.

Die Abb. 1 zeigt eine solche Binode für ein Schwefel-terdestillat und flüssiges Schwefeldioxyd als selektives 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 ( $D_{70} = 0,918$ ) eingezeichnet. Man sieht, daß alle mit diesem Ausgangsöl bei Anwendung verschiedener Mengen Lösungsmittel gewonnenen Konoden diese Winkelteilende, d. i. die Startlinie, schneiden. Diese Schnittpunkte auf der Winkelteilenden stellen die Zusammensetzung der Lösungen (Öl—Lösungsmittel) dar, bevor diese in eine Extrakt- und Raffinatphase auseinandergefallen sind; sie stellen infolgedessen die Ausgangsmischung dar und zeigen an, wieviel Lösungsmittel und Öl angesetzt worden sind.

Die Raffinatlösungen liegen auf dem unteren Kurvenast, und das anzustrebende Raffinat entspricht dem äußersten Punkt links außen dieses Kurvenastes; die Extraktlösungen liegen auf dem oberen Kurventeil, und der Extrakt höchster Dichte liegt an dem Berührungspunkt der von der Dreiecksspitze an die Kurve gelegten Tangente. Aus der Abbildung ergibt sich, daß man mit viel 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 ausraffiniert 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 Ö1—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 auch 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 Konodenstrecke von der Winkelteilenden bis zum Extrakt-punkt der Menge Raffinatlösung.

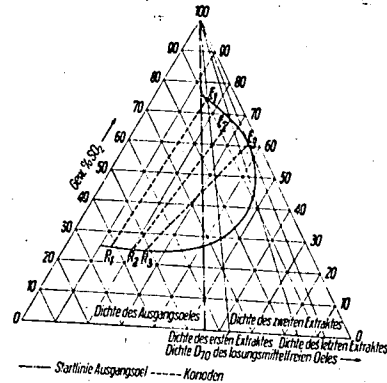


Abb. 2. Isotherme Zerlegung der Extraktlösung durch Ver-ringerung der Lösungsmittelkonzentration.

Ebenso wird die Verbindungslinie, welche das Raffinat niedrigster Dichte mit dem Extrakt höchster Dichte verbindet, durch die Startlinie im Verhältnis der Mengen Endraffinatlösung und Endextraktlösung geteilt, die als Endergebnis der mehrstufigen Zerlegung des Ausgangsöles mit den sich aus dem Schnittpunkt auf der Startlinie ergebenden Mengen Gesamtlösungsmittel und Ausgangsöl erhalten werden.

Auf der Abb. 2 ist schematisch dargestellt, wie eine Konzentrierung der Extrakte erreicht werden kann. Die Raffinat- und Extraktlösungen R1 und E1, welche der obersten Konode zugehören, zeigen, daß mit viel Lösungsmittel immer ein gutes Raffinat (mit niedriger Dichte) erhalten wird, das bei Anwendung von mehr Lösungsmittel unter Umständen, d. h. immer dann, wenn die Konode nicht mit der Winkelteilenden des Punktes R1 zusammenfällt, noch verbessert werden kann. Zu dem Raffinat R1 gehört der Extrakt E1, der noch nicht genügend ausraffiniert 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 an mit steigendem Lösungsmittelgehalt der Lösungen nur homogene Lösungen entstehen. Durch Verminderung des Gehalts der Lösung von E1 an Lösungsmittel tritt aber eine Verschiebung



-10 bis -20° C) der Benzinfraction als Extraktionsmittel höher siedender Fraktionen, z. B. von Schmieröl, und destillative Trennung des leichten Benzinextraktes vom schweren Schmieröl-Extrakt erhalten. Bei den nächsten Fraktionen ist das Raffinat das wertvollere Produkt. Bis zum mittelschweren Maschinenöl etwa genügt flüssige SO<sub>2</sub> als Extraktionsmittel und ist sogar beim Kerosen und Gasöl durch kein anderes wirtschaftlich zu ersetzen. Bei den viskosen Fraktionen ist das Lösungsvermögen von SO<sub>2</sub> nicht mehr ausreichend, und die Extraktion wird mit Benzol-SO<sub>2</sub> oder Furfuröl 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 paraffinreiche Fraktion, eine paraffinarme Fraktion und einen Rückstand. Die paraffinreiche Fraktion ist tiefstockend und praktisch fertiges Dieselöl. Die paraffinarme Fraktion wird selektiv behandelt, und zwar mit SO<sub>2</sub> in ein paraffinisches SO<sub>2</sub>-Raffinat und ein paraffinreiches SO<sub>2</sub>-Extrakt zerlegt; letzterer ist nach Entfernung des Lösungsmittels fertiges Heizöl. Das SO<sub>2</sub>-Raffinat wird von SO<sub>2</sub> befreit, in Dichloräthan gelöst, bei etwa +5° Tafelparaffin und aus dem Filtrat von diesem bei etwa -20° nach Zusatz von etwas SO<sub>2</sub> Weichparaffin abgeschieden. Das paraffinreiche Filtrat wird durch Fraktionierung im Vakuum in Dieselöl und je nach Wunsch beliebig viele bzw. beliebig schwere Schmierölfractionen zerlegt, wobei die schwerste Fraktion als Rückstand erhalten wird. Auch hier sind die Produkte Dieselöl, Schmieröle, Hart- und Weichparaffin verschiedentlich nachzubehandeln.

Die Abb. 6 veranschaulicht die Braunkohlenschwelterzerlegung. Bis nach der SO<sub>2</sub>-Extraktion ist die Behandlung derjenigen des Schieferöles vollkommen gleich; auch die Entparaffinierung des SO<sub>2</sub>-Raffinats ist dieselbe, nur daß das hier anfallende paraffinreiche Filtrat eine Dieselölkomponente darstellt. Eine zweite Dieselölkomponente wird aus dem SO<sub>2</sub>-Extrakt ohne Ausdampfung der SO<sub>2</sub> nach Zumischung der paraffinreichen Mittelölfraction durch Extraktion mit einem leichten Benzinschnitt gewonnen; der in dieser Lösung anfallende Endextrakt ist nach Entfernung der Lösungsmittel fertiges Heizöl. In diesem Zerlegungsschema ist außerdem noch die Verarbeitung des Destillationsrückstands auf Elektrodenkoks vorgesehen.

Die Selektivbehandlung des Schwelteröles umfaßt also drei Phasen:

1. die Extraktion der paraffinhaltigen Fraktion mit SO<sub>2</sub>;
2. die Extraktion des hierbei anfallenden SO<sub>2</sub>-Extraktes nach Zumischung der paraffinreichen Fraktion mittels Benzins, und
3. die fraktionierte Abscheidung von Tafel- und Weichparaffin mit Dichloräthan aus dem SO<sub>2</sub>-Raffinat nach Entfernung der SO<sub>2</sub>.

Diese drei Phasen wollen wir jetzt in einzelnen betrachten.

### Die Zerlegung von Braunkohlenschwelter in ein SO<sub>2</sub>-Raffinat und in einen SO<sub>2</sub>-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

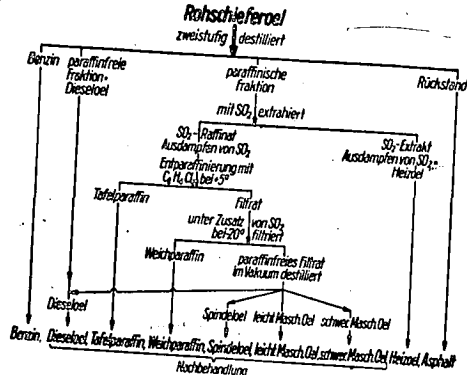


Abb. 5. Zerlegung von Schieferöl.

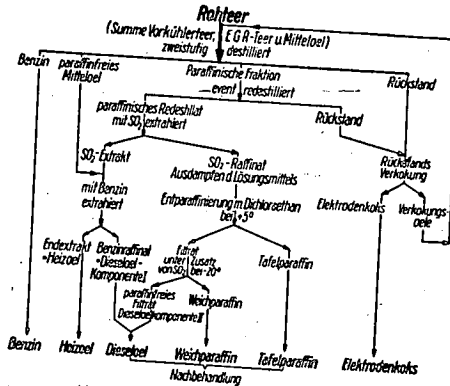


Abb. 6. Zerlegung von Braunkohlenschwelter.

unteren Kurvenast links außen) und den Extrakt mit höchster Dichte zu zerlegen. Verbindet man diese zwei 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 Extraktionssystem 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 bewegendem Flüssigkeitsmengen der einzelnen Querschnitte des Extraktionssystems zueinander in einer einfachen geradlinigen Beziehung.

Auf der Extrakteite 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 Stufe<sup>3)</sup> 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 man in gleicher Weise die nächste Stufe ermitteln usw.

Man sieht, daß die isotherme Zerlegung des Schmelteerdestillats 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

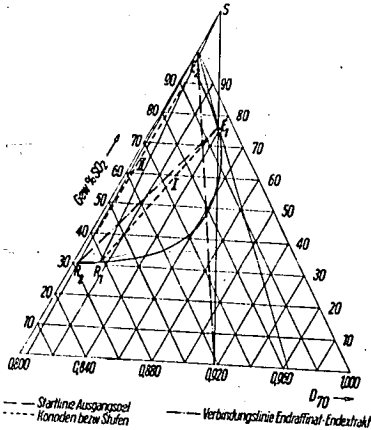


Abb. 7. Braunkohlenschwelterdestillat, SO<sub>2</sub>-Extraktion in zwei Stufen bei +40° C.

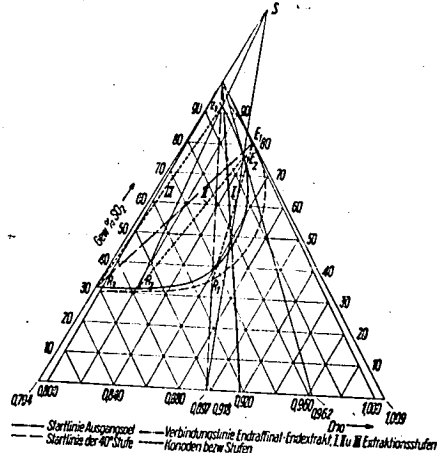


Abb. 8. Braunkohlenschwelterdestillat, SO<sub>2</sub>-Extraktion mit Temperaturgradient in drei Stufen bei +40°, +40° und -10° C.

zwei Geraden, die sich außerhalb des Dreiecks 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 Zwischenstufen experimentell die Werte der in diese Stufe eintretenden und dort mit der Extraktlösung der Vorstufe zur Zerlegung kommenden Zwischenraffinatlösung und ebenso den hierbei entstehenden Extrakt und verbindet die Punkte Zwischenraffinat und den in dieser Stufe entstehenden Extrakt durch eine Gerade, so geht auch 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 immer 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

vorhersehen. Je stärker die Konoden divergieren, um so größer ist die Extraktionswirkung jeder Stufe und um so weniger Stufen sind zur bestmöglichen Zerlegung erforderlich. Bei Mineralschmierölen sind meistens drei bis 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 Schmelteerdestillat 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 Schmelteerzerlegung hat demnach in drei Stufen zu erfolgen: in der -10°-Stufe als erster Stufe, in der der Endextrakt gewonnen wird und das Ausgangsöl eintritt<sup>4)</sup>

<sup>3)</sup> Wo aus dem Weiterfolgenden hervorgeht, erfordert Schmelteer keine dritte Stufe, sondern das Zwischenraffinat R 1 wird gleich mit reinem Lösungsmittel (SO<sub>2</sub>) weiter zerlegt in E 2 und R 2.

<sup>4)</sup> Wie man sieht, kann man auf zwei Wegen den Effekt der -10°-Stufe erreichen, entweder durch Toferkühlen des Endextraktes der 40°-Stufe oder durch gleichzeitige Einführung des Extraktes in die -10°-Stufe, wobei dieses dann mit 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 Ausgangsöl  $D_{70} = 0,918$  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  $-10^\circ$  in die Endextraktlösung E 1 (Extrakt-dichte  $D_{70} = 1,009$ ;  $SO_2$ -Konzentration der Lösung rund 89 Gew.-Proz.) und eine Zwischenraffinatlösung R 1 (Raffinatdichte  $D_{70} = 0,897$  mit einem  $SO_2$ -Gehalt der Lösung von rund 36 Gew.-Proz.) zerlegt. Letztere Zwischenraffinat-lösung R 1 ist der zweiten Stufe mit der 40°-Stufe. Sie wird hier in der zweiten Stufe mit der Extraktlösung der dritten Stufe E 3 (Extrakt-dichte  $D_{70} = 0,878$  mit einem  $SO_2$ -Gehalt dieser Lösung von rund 93 Gew.-Proz.) gemischt, wodurch sie in die Extraktlösung E 2 (Extrakt-dichte  $D_{70} = 0,962$  = Extrakt der zweiten Stufe) und eine zweite Zwischenraffinatlösung R 2 (Raffinatdichte  $D_{70} = 0,820$  und einem  $SO_2$ -Gehalt der Lösung von rund 32 Gew.-Proz.) zerfällt. Diese Zwischenraffinatlösung R 2 wird dann mit reinem Lösungsmittel gemischt und in die Extraktlösung E 3 (Extrakt-dichte  $D_{70} = 0,878$ ) und die Endraffinatlösung R 3 (Raffinatdichte  $D_{70} = 0,794$  und einem  $SO_2$ -Gehalt dieser Lösung von rund 32 Gew.-Proz.) zerlegt. Diese beiden 40°-Stufen werden in ein und demselben 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 Ausgangsöl mit der Dichte  $D_{70} = 0,918$  ein Endraffinat von 0,802 und ein Endextrakt von 0,962 erhalten worden. Bei nachgeschalteter  $-10^\circ$ -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  $-10^\circ$ -Endextrakt in der Dichte anwächst auf  $D_{70} = 1,009$ .

Aus diesen Werten läßt sich die Mehrausbeute an Raffinat durch Hinzufügung der  $-10^\circ$ -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  $-10^\circ$  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  $-10^\circ$ -Stufe weitere 15,7 vH gebracht. Der Extrakt mit 1,009 Dichte ( $D_{70}$ ) hatte nun einen Stockpunkt von  $-30^\circ$  C.

Damit haben wir alles erreicht, was mit flüssigem Schwefeldioxyd als selektivem Lösungsmittel bei diesem Schwelteer zu erreichen ist, es sei denn, daß man noch eine weitere Stufe mit noch tieferer Behandlungstemperatur, z. B.  $-25^\circ$  oder  $-30^\circ$  oder tieferer Temperatur, nachschaltet. Ob dieser Weg zweckmäßig ist oder nicht, hängt von dem dadurch zusätzlich erreichbaren Extraktionseffekt ab und ist vor allem eine wirtschaftliche Frage.

#### Die Zerlegung des $SO_2$ -Extraktes aus Braunkohlenschwelteer mit Benzin.

Der restliche Teil Raffinat, der noch in dem Extrakt von  $-10^\circ$  C verblieben ist, wird in der Benzinwäsche

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

Abb. 9 zeigt die Binode der Benzinwäsche. 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 Benzin — dar. Bei diesem Extraktionsvorgang handelt es sich um

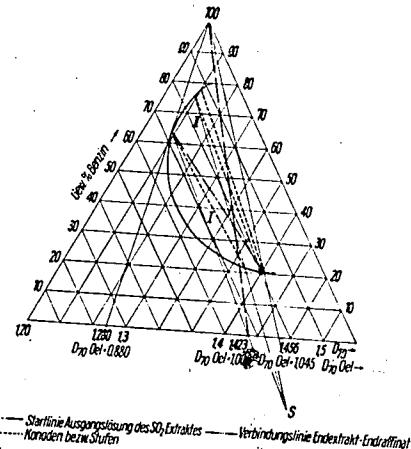


Abb. 9. Braunkohlenschwelteerdestillat, Benzinwäsche des  $SO_2$ -Extraktes in zwei Stufen bei  $-0^\circ$  C.

die Restauswaschung der Raffinatbestandteile aus dem  $SO_2$ -Extrakt.

Diese Benzinextraktion unterscheidet sich von der oben besprochenen  $SO_2$ -Extraktion dadurch, daß das Lösungsmittel Benzin in das Raffinat geht, und dann dadurch, daß der Ausgangsstoff — der End- $SO_2$ -Extrakt in  $SO_2$ -Lösung — in einem Turmmischer von oben nach unten dem aufsteigenden leichteren Benzin entgegengeführt wird; am unteren Ende des Extraktionssystems tritt also der Extrakt der Benzinwäsche aus und im Gegensatz zur  $SO_2$ -Extraktion das Lösungsmittel (Benzin) ein, und am oberen Ende tritt die Raffinatlösung (Benzin) ein, und am unteren Ende tritt der Ausgangsstoff ein. Der obere Kurventeil der Binode stellt die Raffinatlösungen (Benzin) ein, und am unteren Ende tritt der Extrakt ein. Der obere Kurventeil der Binode stellt 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. Aus

einer gegebenen Raffinatlösung kann man hier im Gegensatz zur weiter oben besprochenen SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub>-Lösung des Extraktes aus der SO<sub>2</sub>-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.

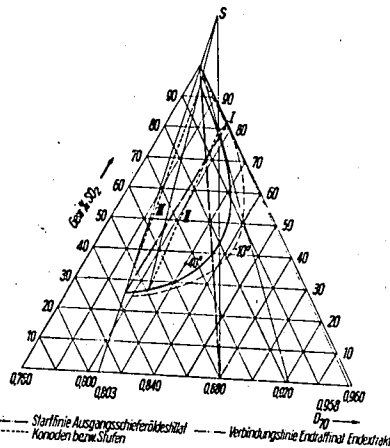


Abb. 10. Schwefelrödestillat, SO<sub>2</sub>-Extraktion der Hauptfraktion in drei Stufen bei + 40°, + 40° und - 10° C.

Der Schnittpunkt der Verbindungslinie Endextrakt und Endraffinat gibt wiederum die Mengen Ausgangs-SO<sub>2</sub>-Extrakt (aus der - 10°-Stufe der SO<sub>2</sub>-Extraktion) und Benzol, die in den Prozeß eingeführt werden, und gleichzeitig wird diese Verbindungslinie durch die Startlinie in dem Verhältnis Raffinatlösung : Extraktlösung geteilt. Mit Hilfe des Punktes S läßt sich feststellen, daß diese Benzinwäse ebenfalls in zwei Stufen durchzuführen ist. Das Endraffinat wird hierbei erhalten mit einer Dichte D<sub>70</sub> = 0,880 und der Endextrakt mit einer Dichte D<sub>70</sub> = 1,045. Der Startextrakt hatte eine Dichte D<sub>70</sub> = 1,009. Hieraus läßt sich berechnen, daß in dieser Benzinwäse eine Aufteilung stattfindet von 21,8 vH Raffinat und 78,2 vH Endextrakt. Da der in diese Benzinwäse eingeführte Ausgangsextrakt 59,6 vH des Ausgangsschwefelerdestillats betrug, kommen zu den in der SO<sub>2</sub>-Extraktion erhaltenen 40,4 vH Raffinat noch weitere 13 vH Teile hinzu. Dieses Benzinraffinat ist die andere, und zwar schwerere Diesellokomponente. Diese Diesellokomponente wird im folgenden mit 1 bezeichnet. Bei Mitextraktion des Mittelloles in dieser Benzinwäse und Senkung der Extraktionstemperatur auf - 10° wird die Benzinraffinatdichte er-

niedrigt und die anfallende Menge Raffinat erhöht. Bei Mitverwendung von Mittelloil kommen noch leichter siedende Bestandteile in das Benzinraffinat.

### Die Zerlegung von Schwefelrödestillat mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Ehe wir zur Betrachtung der Entparaffinierungsphase übergehen, die bei Schwefelöl und Schwefelöl dieselbe ist, wollen wir auch noch kurz die Binode für die SO<sub>2</sub>-Extraktion von Schwefelöl (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 D<sub>70</sub> = 0,803 und ein Endextrakt von der Dichte D<sub>70</sub> = 0,958 erhalten. Das entspricht einer Raffinatausbeute von 50,3 vH aus der paraffinhaltigen Fraktion. Das Gesamtergebnis der Schwefelölzerlegung folgt später.

### Die Abscheidung von Tafelparaffin und Weichparaffin aus den paraffinischen SO<sub>2</sub>-Raffinaten.

Wir kommen nun zur Entparaffinierungsphase. Das SO<sub>2</sub>-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 ölhaltigen Gatsch dar, und man kann ebensogut von einer Entölung 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 Ölfiltrat 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 Hölde 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 Schmierölsynthese und die Oxydation zu Fettsäure — 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 Paraffineigenschaften haben wir mit den Norddeutschen Mineralölwerken Stettin G. m. b. H., Stettin-Pölitz, 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, Siederückstand 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 (D<sub>70</sub>) des Destillationsrückstandes, der bei 300° und 1 mm Druck bleibt, nicht über 0,800;

Anilinpunkt bei Gesamtparaffin im Mittel 109–110° C;  
Anilinpunkt bei Weichparaffin nicht unter 102°;  
Abwesenheit von eigentlichen 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 SO<sub>2</sub>-Raffinats bzw. Nachbehandlung des Gesamt- oder Weichparaffins aus Braunkohlschmelteer 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. 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 vornherein 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 Braunkohlenteerparaffine verschafft als Grundlage für die Führung des Entparaffinierungsprozesses. Inzwischen ist auch auf Anregung von F. Schick, von H. Groß und K. H. Grodde im Laboratorium der Deutschen Erdöl-AG. 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 gibt<sup>5)</sup>. Unsere Untersuchungen, die ich hier bringe, betreffen nur Braunkohlenteerparaffine 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 Braunkohlenteerparaffine.

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

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 angereichert. 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 C<sub>17</sub> bis C<sub>26</sub>.

5) „Öl und Kohle“ 1942, S. 419 ff.

Zahlentafel 1.  
Fraktionierte Zerlegung eines Gesamtparaffins aus einem Braunkohlschmelteer-Redestillat mit Dichloräthan.

Zerlegung des Ausgangsparaffins und jeder Fraktion mit 400 + 200 Vol.-Proz. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Ausgangsparaffin	E.P. °C	D <sub>70</sub>	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>	Bemerkung	E.P. °C	D <sub>70</sub>	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>	Bemerkung	
	100 Gew.-Proz.	Gew.-Proz. Rückstand												Gew.-Proz. Filtrat
bei –10° C	96,0	+ 50,5	0,775 <sub>6</sub>	+ 109,3	(383)	—		4,0	+ 26,5	0,783 <sub>7</sub>	+ 91,3	264	1,440 <sub>0</sub>	C <sub>17</sub> /C <sub>18</sub>
bei 0° C	88,6	+ 51,5	0,775 <sub>5</sub>	+ 110,5	(392)	—		9,4	+ 34,0	0,780 <sub>6</sub>	+ 95,3	292	1,434 <sub>0</sub>	C <sub>19</sub> /C <sub>20</sub>
bei +10° C	71,5	+ 53,5	0,774 <sub>4</sub>	+ 113,3	(418)	—		15,1	+ 40,5	0,778 <sub>5</sub>	+ 98,3	312	1,433 <sub>0</sub>	C <sub>21</sub> /C <sub>22</sub>
bei +20° C	49,2	+ 58,0	0,774 <sub>3</sub>	+ 116,8	(439)	1,433 <sub>0</sub>		22,3	+ 46,5	0,775 <sub>4</sub>	+ 105,0	323	1,432 <sub>0</sub>	C <sub>22</sub> /C <sub>23</sub>
bei +25° C	34,3	+ 58,0	0,773 <sub>2</sub>	+ 119,1	(478)	1,434 <sub>0</sub>		14,9	+ 50,5	0,774 <sub>3</sub>	+ 110,7	347	1,433 <sub>0</sub>	~ C <sub>24</sub>
bei +30° C	25,2	+ 60,0	0,773 <sub>1</sub>	+ 120,2	(552)	1,433 <sub>0</sub>		9,1	+ 53,5	0,774 <sub>2</sub>	+ 113,7	360	1,433 <sub>0</sub>	~ C <sub>25</sub>
bei +40° C	12,6	+ 63,5	0,777 <sub>0</sub>	+ 121,5	(675)	1,434 <sub>0</sub>		12,6	+ 57,0	0,774 <sub>1</sub>	+ 117,1	380	1,434 <sub>0</sub>	~ C <sub>26</sub>

Zahlentafel 2.  
Weichparaffinzerlegung eines Braunkohlenteers mit Dichloräthan.

Zerlegung des Weichparaffins, enthält mit 400+200 Vol.-% Proz. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	100 Gew.-Proz. Weichparaffin	E. P. °C	D <sub>20</sub>	Anlln-punkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>	Be-merkung	Stock-punkt °C		D <sub>20</sub>	Anlln-punkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>	Be-merkung
								Paraffin Gew.-Proz.	Filterat Gew.-Proz.					
bei -20°C	85,3	+31,5	0,768 <sub>5</sub>	+101,5	(204)	—	C <sub>19</sub> /C <sub>20</sub> C <sub>20</sub> C <sub>22</sub>	4,7	+12	0,790 <sub>1</sub>	+87,3	256	1,442 <sub>0</sub>	~ C <sub>18</sub> 1,430 <sub>0</sub>
bei -10°C	87,9	+32,3	0,768 <sub>5</sub>	+102,2	(294)	—		7,4	+20	0,774 <sub>1</sub>	+92,4	296	1,434 <sub>0</sub>	
bei 0°C	71,6	+33,6	0,768 <sub>5</sub>	+103,2	(285)	—		16,3	+25	0,771 <sub>1</sub>	+95,8	310	1,432 <sub>0</sub>	
bei +10°C	43,5	+36,7	0,768 <sub>5</sub>	+105,6	(294)	—		28,1	+29	0,768 <sub>5</sub>	+99,8	283	1,431 <sub>0</sub>	
bei +15°C	20,5	+43,5	0,769 <sub>2</sub>	+108,9	(310)	1,432 <sub>0</sub>		23,0	+32	0,768 <sub>5</sub>	+102,5	288	1,430 <sub>0</sub>	

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 30° 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 Siedepunktserhöhung

Die Zahlentafel 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 ühligartig. 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 C<sub>18</sub>, C<sub>19</sub> und C<sub>22</sub>.

Diese Zusammenhänge zeigen sich noch deutlicher in den nachfolgenden graphischen Darstellungen.

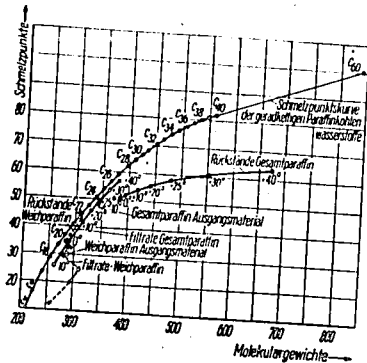


Abb. 11. Fraktionierte Zerlegung von Gesamt- und Weichparaffin aus Braunkohlenteerdestillat.

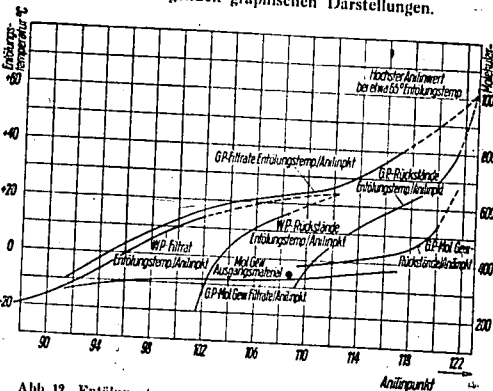


Abb. 12. Entzündungstemperatur und Molekulargewicht über Anilinpunkt bei Gesamt- und Weichparaffin.

niedrig, da man von diesen Stoffen hoher Molekulargewichte im Verhältnis zum Molekulargewicht nur wenig lösen kann, um in dem Gültigkeitsbereich der verdünnten Lösungen zu bleiben, und dementsprechend sind die Streuungen größer. Wir sind in der Regel so vorgegangen, daß wir nur von den Filtraten die Molekulargewichte bestimmten und die für die Rückstände berechneten. Aber auch diese Bestimmungen dürfen keine größere Genauigkeit als ± 5 vH beanspruchen und sind jeweils Mittelwerte einer größeren Zahl Bestimmungen mit geringer Streuung. Bei Mineralölparaffinen geben diese Molekulargewichts-Bestimmungsmethoden Werte, die sich bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnis der Zusammensetzung dieser Paraffine noch nicht eindeutig auswerten lassen; man kann infolgedessen auch nicht sagen, daß diese Bestimmungen bei Mineralölparaffinen unzuverlässig und über die annehmbaren Grenzen ungenau seien.

Abb. 11 zeigt die Schmelzpunktskurve für die geradkettigen Paraffine von C<sub>18</sub> bis C<sub>22</sub> als Funktion der Molekulargewichte. Die parallel damit verlaufende ausgezogene Linie stellt die verschiedenen Filtratfraktionen aus dem untersuchten Gesamtparaffin dar; die punktierte Linie zwischen beiden gibt die Rückstandfraktionen des Weichparaffins, die in ihrem oberen Teil gut an der Kurve der reinen Paraffine liegen, während die beiden letzten Filtratfraktionen desselben weiter abliegen, an. Die zu den Filtratfraktionen des Gesamtparaffins gehörigen Rückstände weichen in ihren Schmelzpunkten mit fortschreitender Extraktion immer mehr von der Kurve der reinen Paraffinkohlenwasserstoffe ab. Man sieht, daß auch ein verhältnismäßig geringer Gehalt an Isoparaffin den Schmelzpunkt überraschend stark drückt, denn dieser Gehalt wird in der Größenordnung von nur 10 vH liegen. Die Schmelzpunkte der Ausgangsstoffe sind als Kreise

Zahlentafel 3. Fraktionierung des Gesamtparaffins aus Schieferöldestillat.

Zerlegung des Ausgangsmaterials und jeder Fraktion mit 400 + 200 Vol.-Proz. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Gesamtparaffin					Bemerkung	Filtrat Gew.-Proz.					Bemerkung
	E. P. °C	D <sub>20</sub>	Anilin-punkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>		E. P. °C	D <sub>20</sub>	Anilin-punkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>	
bei -10 °C	96,6	+46	0,779 <sub>0</sub>	+111,3	(344)	1,434						
bei 0 °C	81,1	+47	0,779 <sub>0</sub>	+112,5	(344)	1,433	0,4	+22	0,785 <sub>0</sub>	+96,3	335	1,433 <sub>0</sub>
bei +10 °C	63,7	+50	0,779 <sub>0</sub>	+115,2	(344)	1,433	9,5	+27,5	0,780 <sub>0</sub>	+100,8	330	1,434 <sub>0</sub>
bei +20 °C	43,8	+53,5	0,780 <sub>0</sub>	+117,2	(342)	1,431 <sub>0</sub>	17,4	+34	0,779 <sub>0</sub>	+105,3	346	1,434 <sub>0</sub>
bei +30 °C	12,9	+62	0,785 <sub>0</sub>	+119,0	(305)	1,437 <sub>0</sub>	19,0	+40	0,778 <sub>0</sub>	+107,9	349	1,434 <sub>0</sub>
							30,9	+50	0,779 <sub>0</sub>	+113,8	357	1,433 <sub>0</sub>

ebenfalls eingetragen; auffallend ist, daß der Schmelzpunkt des Gesamtparaffins in der Kurve der Filtratfraktionen liegt, während nach Herausnahme von nur 4 vH Filtrat derjenige des ersten Rückstandes weit von der Schmelzpunktkurve der Paraffine abrückt. 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 erschen. Bei beiden Ausgangsstoffen schließen

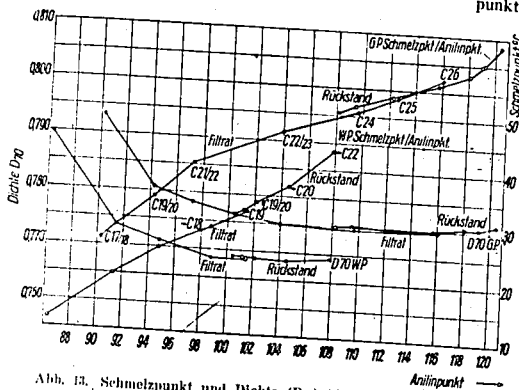


Abb. 12. Schmelzpunkt und Dichte (D<sub>20</sub>) über Anilinpunkt bei Gesamt- und Weichparaffin.

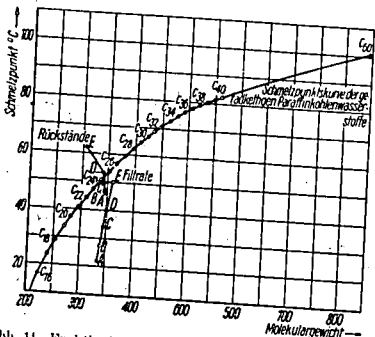


Abb. 14. Fraktionierte Zerlegung des Gesamtparaffins aus Schieferöldestillat.

Die Abb. 12 zeigt die Anilinpunkte der verschiedenen Filtrat- und Rückstandsfraktionen bei den einzelnen Entölungstemperaturen. Beide Kurven des Gesamtparaffins streben mit fortschreitender Entölung und steigenden Anilinpunkten einem Schnittpunkt zu, der bei etwa 65° Entölungstemperatur erreicht würde, und besagt, daß der höchste erreichbare Anilinpunkt der Restfraktion 122,8° C betragen würde. Die entsprechenden Kurven des Weichparaffins zeigen dieselbe Tendenz, und der Schnittpunkt beider Kurven dürfte bei etwa 24° C Entölungstemperatur liegen mit einem Anilinpunkt der letzten Fraktion mit etwa 112,5° C.

Ein zweites Kurvenpaar zeigt die Beziehung Molekulargewicht—Anilinpunkt für das Gesamtparaffin. Hier zeigt sich deutlich in der Richtungsänderung der Rückstandskurve die Anreicherung an Isoparaffinen in den Restfraktionen, während die Filtratkurve entsprechend den fast reinen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen, die sie sind, kontinuierlich gleichmäßig ansteigt. Die Kurven zeigen aber weiter, daß der Anilinpunkt keinen Rückschluß auf die Molekülgröße erlaubt, da ein und derselbe Anilinpunkt verschiedenen Molekulargewichten ent-

sprechend sind. Interessant sind auf derselben Abbildung die Kurven, die die Beziehung Dichte zu Anilinpunkt darstellen. Man sieht, daß die Dichten der Anfangsfraktionen bei beiden Ausgangsparaffinen für Paraffine zu hoch liegen, und die beiden ersten Filtratfraktionen, d. h. etwa 12—14 vH des Ausgangsmaterials, müssen aus beiden durch entsprechende Einstellung der Entölungstemperatur entfernt werden, damit diese Paraffine den früher erwähnten Anforderungen genügen. Für die Praxis ist es von besonderer Bedeutung, daß bei niedriger Temperatur durch Selektivbehandlung mit Dichloräthan der nicht erwünschte Anteil an so leicht siedenden als auch derjenige an zu hoch siedenden Komponenten der Paraffine gemeinsam entfernt werden, d. h. alle Komponenten mit zu hoher Dichte (d. s. Ölanteile in Lösung).

sich die Kurven der Filtratfraktionen an diejenigen der Rückstandsfraktionen an. Auch hier haben die Kohlenwasserstoffe, die in den einzelnen Fraktionen zum Teil ziemlich rein vorliegen, trotz der Verschiedenheit in ihren Schmelzpunkten gleiche Anilinpunkte.

Das Paraffin des Schieferöles zeigt in mancher Beziehung ein ähnliches Verhalten wie Braunkohlenparaffin, obwohl es im allgemeinen dem Verhalten von Mineralölparaffinen

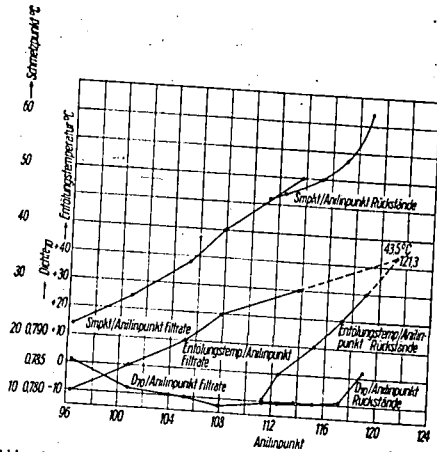


Abb. 15. Schmelzpunkt, Entlösetemperatur und Dichte über Anilinpunkt bei Gesamtparaffin des Schieferöles.

charakter hin, während die letzte Filtratfraktion allein offenbar geradkettiger Natur ist und sich dem Paraffinkohlenwasserstoff  $C_{24}$  nähert. Bei den Rückstandsfraktionen rücken die ersten vier Rückstände immer näher an die Schmelzpunktskurve der reinen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe, aber die Filtratkurve einerseits sowie die Lage des letzten Rückstandes andererseits verbieten, daraus auf geradkettige Paraffine zu schließen. Der hohe Schmelzpunkt des letzten Rückstandes von 62° C und das niedrige Molekulargewicht von 305 sind überraschend und deuten auf zyklische Struktur; hierfür spricht auch das Ansteigen von Dichte und Brechungsindex.

Auch für dieses Schieferölparaffin sind die Beziehungen Schmelzpunkt—Anilinpunkt, Entlösetemperatur—Anilinpunkt und Dichte—Anilinpunkt in Abb. 15 graphisch dargestellt. Sie zeigen im wesentlichen dieselben Beziehungen wie die entsprechenden Kurven der Braunkohlenparaffine.

Aus diesen Paraffinzerlegungen ergibt sich, daß die Braunkohlenparaffine infolge ihres hohen Gehaltes an geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen für die Oxydation zu Fettsäure das geeigneteres Ausgangsmaterial darstellen, während das Braunkohlenweichparaffin und die Mineralölparaffine infolge ihres höheren Gehaltes an Isoparaffinen und bei letzteren infolge ihres Gehaltes an zyklischen Kohlenwasserstoffen sich besser als Ausgangsmaterial für die Schmierölsynthesen eignen sollten. Hierauf ist meines Wissens, offenbar als Folge der bisherigen Un-

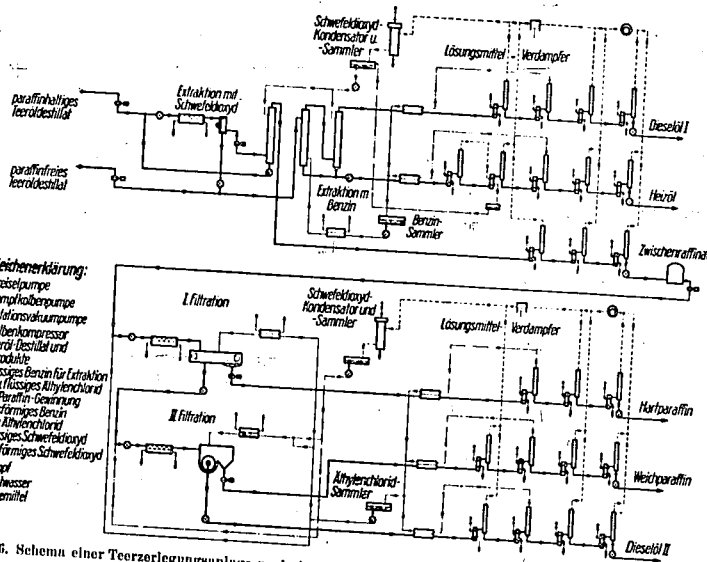


Abb. 16. Schema einer Teerzerlegungsanlage nach dem Verfahren der Edelenau-Gesellschaft m. b. H., Buzlin.

entspricht; das Schieferöl gehört auch ohne Zweifel zu den Mineralölen. Die doppelte Destillation (einmal beim Schwelvorgang und dann die Destillation des Schieferöles selbst) hat eine größere Gleichmäßigkeit in den Gang der Kurven gebracht, als es bei Mineralölparaffinen gewöhnlich der Fall ist; wie Abb. 14 zeigt, weichen die einzelnen Fraktionen auch trotz dieser zweifachen Destillation noch sehr von denen der Braunkohlenparaffine ab. Die vier ersten Filtratfraktionen (Zahlentafel 3 und Abb. 14) haben zu niedrige Schmelzpunkte und weisen auf Isoparaffin-

kenntnis der Zusammensetzung von Paraffinen dieser verschiedenen Ausgangsmaterialien, noch nicht hingewiesen worden.

**Fließschema der Zerlegung von Braunkohlenschwelter mit Ausbeutezahlen der einzelnen Zerlegungsprodukte.**

Wir wollen nun zum technischen Teil übergehen. Abb. 16 zeigt ein vereinfachtes Fließschema der Schwelterzerlegung, das aber das Wesentliche der Arbeitsweise veranschaulicht.

Das paraffinhaltige Teerdestillat wird mit einer Kolbenpumpe in die Anlage gedrückt und mit der vorletzten Extraktlösung der SO<sub>2</sub>-Extraktion in einer Kreiselpumpe gemischt. Das Gemisch wird in einem Kühler auf etwa -10° C gekühlt, wobei Phasenbildung eintritt und Paraffin auskristallisiert. Die Phasen werden in einer Zentrifuge getrennt, wobei der Endextrakt der SO<sub>2</sub>-Extraktion anfallt, der anschließend der Benzinwäsche zugeführt wird, während die paraffinhaltige Raffinatphase in einem Turmischer, der die früher erwähnten zwei Stufen darstellt, isotherm bei 40° mit flüssigem Schwefeldioxyd weiter extrahiert wird. Die hier anfallende Extraktlösung dient zur Erstextraktion des Ausgangsdestillats, wie bereits erwähnt. Die Raffinatlösung mit den paraffinischen Bestandteilen geht zur Verdampferstation, wo dreistufig das Schwefeldioxyd abgetrieben wird. Dieses SO<sub>2</sub>-Raffinat wird in einem Tank gespeichert und geht von da zur Entparaffinierung.

Die Extraktlösung aus der Zentrifuge, also der Endextrakt der SO<sub>2</sub>-Extraktion, geht ohne Ausdampfung der SO<sub>2</sub> mit Zentrifugentemperatur gemeinsam mit der paraffinfreien Mittelölfraktion zur Benzinwäsche. Das Gemisch fließt im Gegenstrom dem Benzin von -10° von oben nach unten in einem Turmischer entgegen. Die vorzugsweise das Benzin enthaltende Raffinatlösung tritt oben aus dem Turmischer aus und wird in einem zweiten Turmischer zur Entfernung der letzten Reste von Kerosin mit SO<sub>2</sub> nachgewaschen. Diese Raffinatlösung zum Ausstreiben von Benzin und SO<sub>2</sub> der Verdampferstation zugeführt, die in diesem Fall fünfstufig arbeitet. Bemerkenswert ist hierbei, daß die im ersten Verdampfer anfallenden SO<sub>2</sub>-Brüden zum Heizen des zweiten Kondensatordruckverdampfers benutzt werden. Der vom Lösungsmittel befreite Extrakt ist fertiges Heizöl.

Die Raffinat-Verdampferstationen haben je einen Kondensatordruckverdampfer, die Extrakt-Verdampferstation dagegen einen Hochdruck- und einen Kondensatordruckverdampfer. Das Benzin der benzinhaltigen Lösungen wird in dem nächstfolgenden Verdampfer ausgedampft und bei Ausnutzung der Kondensationswärme und eines Teiles seiner fühlbaren Wärme zur Vorwärmung in den Vorwärmern kondensiert und in einem Benzinsammler gesammelt, um von neuem seinen Weg in die Anlage anzutreten. Es folgen dann die SO<sub>2</sub>-Verdampfer bei Niederdruck, deren SO<sub>2</sub>-Dämpfe in Kompressoren auf Kondensatordruck gebracht werden und ebenso wie die SO<sub>2</sub>-Dämpfe aus den Vakuumverdampfern, die mittels Rotationsvakuumumpfen und Kompressoren

ebenfalls auf Kondensatordruck gebracht werden, in Kondensatoren verflüssigt und im SO<sub>2</sub>-Sammler zur Rückkehr in die Anlage gesammelt werden.

Das bei der SO<sub>2</sub>-Extraktion erhaltene und gespeicherte paraffinhaltige SO<sub>2</sub>-Raffinat wird der Entparaffinierungsanlage zugeführt, mit Dichloräthan verdünnt und in Kratzkühlern auf die Filtrationstemperatur des Tafelparaffins gekühlt. Die Abtrennung dieses Tafelparaffins geschieht in besonders ausgebildeten Bandzellenfiltern, in denen der Filterkuchen mit reinem Lösungsmittel ölfrei gewaschen wird. Das hier anfallende Tafelparaffin wird in einer dreistufigen Verdampferstation von Dichloräthan befreit. Die aus dem Bandzellenfilter abfließende Filtratlösung erhält einen geringen Zusatz flüssiger SO<sub>2</sub>, fließt durch einen Tiefkühler einem Trommelzellenfilter zu, in welchem die Abtrennung des Weichparaffins bei etwa -20° C vorgenommen wird. Als Waschmittel dient das kalte Lösungsmittelgemisch gleicher Zusammensetzung; das gebrauchte Waschmittel geht zur Vorverdünnung des SO<sub>2</sub>-Raffinats in den Betrieb zurück. Das Weichparaffin wird einer vier-

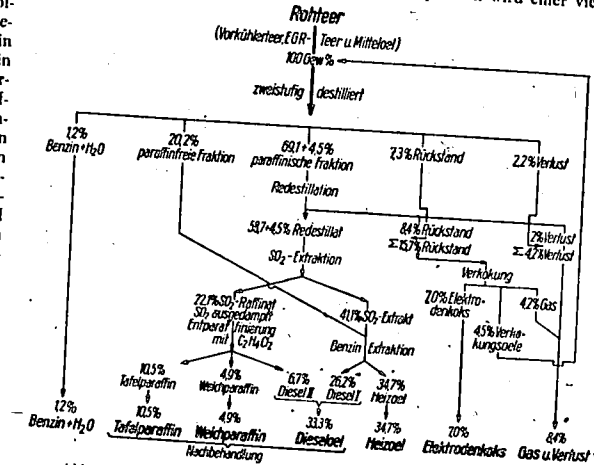


Abb. 17. Zerlegung von Braunkohlenschwelger durch Destillation und Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln.

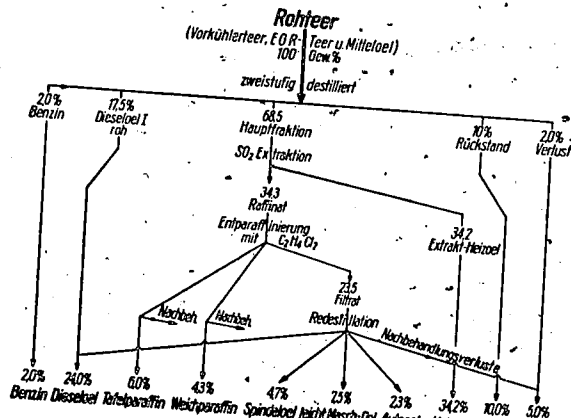


Abb. 18. Zerlegung von Schieferöl durch Destillation und Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln.

Zahlentafel 4.

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

Die Ausdampfung des Dichloräthan-SO<sub>2</sub>-Gemisches geschieht in analoger Weise wie die der Benzin-SO<sub>2</sub>-Gemische im Extraktionsteil.

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

Ich 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<sup>\*)</sup> 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 auf Elektrodenkoks verkokt, wobei die hierbei anfallenden Verkokungsöle mit dem Rohteer gemeinsam destilliert werden.

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

Aus 100 kg Rohteer entstehen bei dieser Aufarbeitung:

- 1,2 kg Benzin und Wasser,
- 10,5 kg Tafelparaffin,
- 4,9 kg Weichparaffin,
- 33,3 kg Diesöl,
- 34,7 kg Heizöl,
- 7,0 kg Elektrodenkoks,
- 8,4 kg Gas- und Verlust.

**Die Aufarbeitung von Schieferöl.**

Abb. 18 bringt die entsprechende Aufarbeitung von Schieferöl. Es ist hierfür das Schieferöl des Puertollano-Ölschiefers aus Spanien ausgewählt, das besonders eingehend untersucht worden ist; aber das hier gebrachte Ergebnis gilt im Prinzip auch für Schwelter aus Ölschiefer anderer 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:

\*) Elektro-Gasreinigungsteer.

Das destillativ anfallende Diesöl entspricht in Stockpunkt und seinen anderen Eigenschaften einem guten Diesöl. 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 Diesöl 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.
Diesöl	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 Nachbehandlungs-verluste	5,05	"

**Zahlenangaben über die Zerlegung verschiedener Braunkohlenschweltere und Eigenschaften der daraus gewonnenen Diesel- und Heizöle.**

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

Es gibt, wie die erste Kolonne zeigt, mitteldeutsche Schweltere, die bis zu 50 vH und mehr Diesöl und entsprechend weniger Heizöl liefern, aber es gibt nur wenige Braunkohlenvorkommen, die solche Schweltere geben; bei dem Teer I hätte das Heizöl noch weiter ausraffiniert werden können, wodurch die Ausbeute an Diesöl 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 Diesölkomponenten, die eine aus der Entölung des SO<sub>2</sub>-Raffinats, die andere aus der Benzinwäsche des SO<sub>2</sub>-Extraktes. Die erstere weist Cetenzahlen, im Motor gemessen, zwischen 60 bis 75 auf, je nach der Beschaffenheit des Teerdestillats, das zur Verarbeitung kommt. Die Diesölkomponente aus der Benzinwäsche ist niedriger und liegt



Zahlentafel 5.

	Aus mitteldeutschen Schwelteeren				Healaches Gebiet	Sudetendeutsches Gebiet	Druckvergaugenteer
	I	II	III	IV			
$D_{20}$	0,815	0,837	0,857	0,868	0,840	0,870	0,845
Viskosität $^{\circ}E/20$	1,7	1,57	1,71	2,07	1,0	2,0	1,64
Stockpunkt $^{\circ}C$	-15	-17	-16	-21	-18	-22	-10
Kreosotgehalt	< 0,5	0	0,5	0	0,5	—	—
Cetenzahl (Motor)	58	55	55	48	40,5	40	50
Oberer Heizwert kcal/kg	10800	10580	10640	—	10690	10100	—
Hierzu gehören folgende Heizöle:							
$D_{20}$	0,996	1,030	1,025	1,020	1,000	1,030	1,020
Viskosität $^{\circ}E/50$	3,5	2,57	3,1	3,18	1,97	5,67	1,85
Stockpunkt $^{\circ}C$	-25	-25	-27	< -25	-20	-13	< -30
Kreosotgehalt	20	~ 50	36	28	55	34	53
Unterer Heizwert kcal/kg	8750	8560	8600	8700	8580	8660	—

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 ( $D_{20}$ ) 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-Diesöl dann mit höherer Gesamtausbeute erhalten wird. Der obere Heizwert dieser Diesöle liegt um 10600 bis 10800 und der untere Heizwert um etwa 1000 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 Diesöle aus Schwelteeren der der Zahlentafel 4 entsprechenden verschiedenen Braunkohlenvorkommen.

Das Heizöl nach unserer Arbeitsweise findet als Marineheizöl Verwendung und entspricht den an dieses gestellten Anforderungen. Vor allen Dingen wird der Forderung entsprechen, daß die Dichte über 1 liegt und der untere Heizwert 8500 kcal/kg nicht unterschreitet. Die Verkokungszahl liegt zwischen 1,4 und 2,5 und bleibt unter dem festgesetzten Höchstwert von 3,0. Der Stockpunkt ist ohne Schwierigkeit 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 Heizöles ist in den gestellten Anforderungen nicht vorgesehen.

#### Schlußbetrachtung.

Es sei hier nicht verschwiegen, daß die Übertragung des geschilderten Zerlegungsverfahrens in den technischen Maßstab nicht ohne Schwierigkeiten abgegangen ist. Es sind nicht nur Braunkohlenschwelteere sehr verschieden vom Mineralöl, sondern sie sind auch unter sich verschieden. Hinzu kommt zum Teil eine große Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, der leicht Ausscheidungen hervorruft kann. Diese Schwierigkeiten sind nach und nach überwunden worden. Das SO<sub>2</sub>-Raffinat ist heute ein überraschend helles Produkt und leicht zu entparaffinieren. Das Heizöl, in dem sich die gesamten Kresote anreichern und je nach dem Kreosotgehalt des Ausgangsteeres im Endextrakt 30–60 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 Entwicklungen sind eine Gemeinschaftsarbeit des größeren Teiles des chemischen und technischen Stabes meiner Gesellschaft. Wenn ich auch nicht alle Beteiligten hier nennen kann, so seien doch die besonderen Leistungen hervorgehoben der Herren Dr. Karl Fischer für den chemischen Teil und Dipl.-Ing. Alfred Hoppe für den technischen Teil. Die Deutsche Erdöl-AG. hat unter Aufwand erheblicher Mittel eine Großversuchsanlage von 50 t Tagesleistung auf ihrem Werk Rositz erstellt, und die Durchführung der Versuche ist durch die großzügige Unterstützung durch die Werksleitung im besonderen Maße gefördert worden. Allen beteiligten Kreisen sei hier für ihre Mitarbeit und Förderung aufrichtig gedankt.