



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **234 437 A1**4(51) C 10 G 73/32
C 10 G 73/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 G / 273 014 6	(22)	04.02.85	(44)	02.04.86
(71)	VEB Hydrierwerk Zeitz, 4900 Zeitz 2, DD				
(72)	Albrecht, Bernd, Dipl.-Ing.; Spiegel, Hans-Ulrich, Dipl.-Ing.; Kalb, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing.; Misselwitz, Gerd; Turek, Josef, DD				
(54)	Verfahren zur zweistufigen Entparaffinierung von Mineralölen und Kohlenwasserstoffgemischen				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur zweistufigen Entparaffinierung von Mineralölen und Kohlenwasserstoffgemischen in Kristallisatoren mit Hilfe selektiver Lösungsmittel und durch eine zweistufige Filtration. Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur zweistufigen Entparaffinierung von insbesondere Schmierölkomponenten, das sich durch geringe Energiekosten und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit auszeichnet. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß das Einsatzprodukt vor und/oder während der Regenerativkühlung durch Filtrat aus der 1. Filtrationsstufe zunächst mit Lösungsmittel und dann mit Filtrat aus der 2. Filtrationsstufe verdünnt, die entstandene Paraffin-Öl-Lösungsmittel-Suspension in Kristallisatoren auf eine Zwischentemperatur abgekühlt, danach durch ein verdampfendes Kältemittel auf eine Endtemperatur tiefgekühlt und der Paraffingatsch in einer zweistufigen Filtration jeweils vom Filtrat abgetrennt wird, wobei das Filtrat der 2. Stufe als letzte partielle Verdünnung für das Einsatzprodukt während der Regenerativkühlung verwendet wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur zweistufigen Entparaffinierung von Mineralölen und Kohlenwasserstoffgemischen durch Verdünnung des Einsatzproduktes mit Lösungsmittel und Abkühlung des Einsatzprodukt-Lösungsmittel-Gemisches in Kristallisatoren durch Filtrat in der Regenerativkühlung und anschließend durch Kältemittel in der Tiefkühlung, Trennung des Paraffingatsches vom Filtrat durch zweistufige Filtration, Zuführung des Filtrates der 1. Filtrationsstufe (Filtrat I) zur Regenerativkühlung und Rückführung des Filtrates der 2. Filtrationsstufe (Filtrat II) in den Entparaffinierungsprozeß sowie destillative Abtrennung des Lösungsmittels vom entparaffinierten Öl und Paraffingatsch, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Einsatzprodukt vor und/oder während der Regenerativkühlung zunächst mit Lösungsmittel und danach im weiteren Verlauf der Regenerativkühlung mit Filtrat II verdünnt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Einsatzprodukt in hintereinandergeschalteten Regenerativkristallisatoren durch im Gegenstrom geführtes Filtrat I gekühlt, dabei vor und/oder während der Regenerativkühlung an 1 bis 4 verschiedenen Stellen zunächst mit insgesamt 0,6 bis 3,6 Masseteilen Lösungsmittel und anschließend an 1 bis 2 Stellen dieses Abkühlprozesses mit 0,6 bis 1,4 Masseteilen Filtrat II jeweils bezogen auf 1 Masseteil Einsatzprodukt verdünnt, wobei die partielle Verdünnung mit Filtrat II vor dem letzten und/oder den letzten beiden Regenerativkristallisatoren erfolgt, und die entstandene Paraffin-Öl-Lösungsmittel-Suspension auf eine Zwischentemperatur von 10 bis -5°C gekühlt, danach diese Suspension in Kristallisatoren durch ein verdampfendes Kältemittel auf eine Endtemperatur von -15 bis -35°C tiefgekühlt und dann einer ersten Filtrationsstufe bei einer Filterwäsche mit 0,2 bis 0,5 Masseteilen Lösungsmittel bezogen auf 1 Masseteil Einsatzprodukt zugeführt wird, wo der Paraffingatsch I vom Filtrat I abgetrennt, anschließend der Paraffingatsch I mit 0,2 bis 0,8 Masseteilen Lösungsmittel bezogen auf 1 Masseteil Einsatzprodukt angemaischt und einer zweiten Filtrationsstufe zugeführt wird, wo bei einer Filterwäsche mit 0,1 bis 0,4 Masseteilen Lösungsmittel bezogen auf 1 Masseteil Einsatzprodukt der Paraffingatsch II vom Filtrat II abgetrennt, danach das Filtrat II als Verdünnung dem Kristallisationsprozeß während der Regenerativkühlung zugegeben und in bekannter Weise destillativ aus dem Filtrat I das entparaffinierte Öl sowie aus der Paraffingatschlösung II der Paraffingatsch gewonnen wird.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur zweistufigen Entparaffinierung von Mineralölen und Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere Schmierölen in Kristallisatoren mit Hilfe selektiver Lösungsmittel und durch eine zweistufige Filtration.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Schmierölkomponten zur Absenkung ihres Stockpunktes zu entparaffinieren. Bei den klassischen Verfahren, die mit Hilfe selektiver Lösungsmittel arbeiten, wird das Einsatzöl an verschiedenen Stellen des Kristallisationsprozesses mit Lösungsmittel verdünnt, gleichzeitig wird die entstehende Suspension, bestehend aus Lösungsmittel, Öl und Paraffinkristallen, abgekühlt. Als selektive Lösungsmittel kommen häufig Gemische aus zwei Komponenten, wie Aceton/Toluen, Methylethylketon/Toluen oder Methylethylketon/Methylisobutylketon zum Einsatz.

Als Kristallisatoren werden meist Schaberkristallisatoren eingesetzt.

Die Kühlung der Suspension erfolgt zunächst durch kaltes Filtrat der ersten Filtrationsstufe (Filtrat I) im Gegenstrom und danach die Tiefkühlung durch ein verdampfendes Kältemittel, beispielsweise Ammoniak. Die Verdünnung des Einsatzproduktes wird während der Kühlung an verschiedenen Stellen des Abkühlprozesses vorgenommen. Sie dient hauptsächlich der Absenkung der Viskosität des Paraffin-Öl-Lösungsmittel-Gemisches während des Abkühl- und Kristallisationsprozesses. Üblich sind zwei bis sechs Verdünnungen. Die Paraffinkristalle werden in einer mehrstufigen, meist zwei- bis vierstufigen Filtration abgetrennt. In der ersten Stufe fällt als Filtrat I das Lösungsmittel-Öl-Gemisch an, das zur Abtrennung des entparaffinierten Schmieröles destillativ aufgearbeitet wird. Der Paraffingatsch der ersten Stufe wird beim zweistufigen Verfahren nochmals mit Lösungsmittel angemaischt und der zweiten Filtrationsstufe zugeführt.

In der zweiten Filtrationsstufe fällt ein Maischfiltrat (Filtrat II) und ein ölärmere, lösungsmittelhaltiger Paraffingatsch an, der destillativ aufgearbeitet wird. Dabei entsteht ein Paraffingatsch, der noch Ölmengen von 20 bis 40 Ma.-% enthält.

Beim klassischen Verfahren wird das Einsatzprodukt bzw. die Einsatzprodukt-Lösungsmittel-Mischung während der Regenerativkühlung durch das Filtrat I mit Lösungsmittel und während der Tiefkühlung durch das Kältemittel mit Filtrat II verdünnt.

Nach BRASCHNIKOW ist bekannt, das technologische Regime der Entparaffinierung mit einer zweistufigen Filtration derart zu gestalten, daß das Einsatzöl vor der Regenerativkristallisation mit Lösungsmittel und die Paraffin-Öl-Lösungsmittel-Mischung beim Durchströmen der Ammoniak-Kristallisatoren mit Filtrat II verdünnt werden.

Es ist nach SEQUEIRA u. a. weiterhin bekannt, vor der Regenerativkristallisation mit einer Lösungsmittelmenge, während der Regenerativkristallisation mit zwei Mengenströmen, vor und während der Tiefkühlung in den Ammoniakkristallisatoren mit je einem Mengenstrom, wobei diese Mengenströme aus einem Gemisch aus Lösungsmittel und Filtrat II bestehen, sowie nach der Tiefkühlung mit einer Filtrat II-Menge zu verdünnen. Das Prinzip dieses Verfahrens ist eine Verdünnung des Einsatzproduktes mit Lösungsmittel-Filtrat II-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung und Temperaturen. In DE-OS 2827494 wird beschrieben, zu entparaffinierende Schmierölkomponten vor und während der Regenerativkristallisation sowie vor der Tiefkühlung jeweils mit Lösungsmittel zu verdünnen und die gekühlte Suspension in einer ersten Filtrationsstufe in Filtrat I und Paraffingatsch I zu trennen. Der Paraffingatsch I wird mit Lösungsmittel angemaischt und in einer zweiten Filtrationsstufe in Filtrat II und lösungsmittelhaltigen Paraffingatsch II getrennt. Das Filtrat II wird vollständig der gekühlten Suspension hinter den Ammoniakkristallisatoren, also vor der ersten Filtrationsstufe zugegeben.

Wie auch andere bekannte Verfahren hat dieses Entparaffinierungsverfahren den Nachteil, daß sowohl für die Verdünnung des Einsatzproduktes während der Regenerativkühlung als auch während der Tiefkühlung viel Lösungsmittel eingesetzt wird, obwohl die Verdünnung der Suspension während der Tiefkühlung keine entscheidende Viskositätsabsenkung mehr bewirkt und den Kristallisationsprozeß nur noch unwesentlich beeinflusst. Die Verdünnung während und nach der Tiefkühlung erhöht aber entscheidend den Lösungsmittelanteil der Suspension und damit die Energiekosten bei der destillativen Abtrennung des Lösungsmittels vom entparaffinierten Öl.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur zweistufigen Entparaffinierung von Mineralölen und Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere Schmierölkomponenten, das sich durch geringe Energiekosten auszeichnet und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch eine geeignete technologische Prozeßführung bei der Verdünnung und Abkühlung des Einsatzproduktes in Kristallisatoren die zur Entparaffinierung, insbesondere zur Paraffinkristallisation erforderliche Lösungsmittelmenge zu reduzieren.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur zweistufigen Entparaffinierung von Mineralölen und Kohlenwasserstoffgemischen, das auf der Verdünnung des Einsatzproduktes mit Lösungsmittel und Abkühlung des Einsatzprodukt-Lösungsmittel-Gemisches in Kristallisatoren durch Filtrat in der Regenerativkühlung und anschließend durch Kältemittel in der Tiefkühlung, Trennung des Paraffingatsches vom Filtrat durch zweistufige Filtration, Zuführung des Filtrates der 1. Filtrationsstufe (Filtrat I) zur Regenerativkühlung und Rückführung des Filtrates der 2. Filtrationsstufe (Filtrat II) in den Entparaffinierungsprozeß sowie destillativen Abtrennung des Lösungsmittels vom entparaffinierten Öl und Paraffingatsch basiert, im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß das Einsatzprodukt vor und/oder während der Regenerativkühlung zunächst mit Lösungsmittel und danach im weiteren Verlauf der Regenerativkühlung mit Filtrat II verdünnt wird.

Bei der Ausführung des Verfahrens ist es vorteilhaft, daß das Einsatzprodukt in hintereinandergeschalteten Regenerativkristallisatoren durch im Gegenstrom geführtes Filtrat I gekühlt, dabei vor und/oder während der Regenerativkühlung an 1 bis 4 verschiedenen Stellen zunächst mit insgesamt 0,6 bis 3,6 Masseteilen Lösungsmittel und anschließend an 1 bis 2 Stellen dieses Abkühlprozesses mit 0,6 bis 1,4 Masseteilen Filtrat II, jeweils bezogen auf 1 Masseteil Einsatzprodukt verdünnt, wobei die partielle Verdünnung mit Filtrat II vor dem letzten und/oder den beiden letzten Regenerativkristallisatoren erfolgt, und die entstandene Paraffin-Öl-Lösungsmittel-Suspension auf eine Zwischentemperatur von 10 bis -5°C gekühlt, danach diese Suspension in Kristallisatoren durch ein verdampfendes Kältemittel auf eine Endtemperatur von -15 bis -35°C tiefgekühlt und dann einer ersten Filtrationsstufe bei einer Filterwäsche mit 0,2 bis 0,5 Masseteilen Lösungsmittel bezogen auf 1 Masseteil Einsatzprodukt zugeführt wird, wo der Paraffingatsch I vom Filtrat I abgetrennt, anschließend der Paraffingatsch I mit 0,2 bis 0,8 Masseteilen Lösungsmittel bezogen auf 1 Masseteil Einsatzprodukt angemischt und einer zweiten Filtrationsstufe zugeführt wird, wo bei einer Filterwäsche mit 0,1 bis 0,4 Masseteilen Lösungsmittel bezogen auf 1 Masseteil Einsatzprodukt der Paraffingatsch II vom Filtrat II abgetrennt, danach das Filtrat II als Verdünnung dem Kristallisationsprozeß während der Regenerativkühlung zugegeben und in bekannter Weise destillativ aus dem Filtrat I das entparaffinierte Öl sowie aus der Paraffingatschlösung II der Paraffingatsch gewonnen wird. Es wurde gefunden, daß die für den Kristallisationsprozeß erforderliche Lösungsmittelmenge durch die Zugabe von Filtrat II reduziert werden kann, wenn Filtrat II in der erfindungsgemäß beschriebenen Weise dem Einsatzprodukt-Lösungsmittel-Gemisch zugegeben wird. Der Einsatz des Filtrates II erfolgt dadurch gezielt zur günstigen Beeinflussung des Kristallisationsverlaufes bei gleichzeitiger Einsparung von Lösungsmittel.

Überraschenderweise zeigte sich, daß der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auftretende Verlauf der Abkühlgeschwindigkeit über die einzelnen Kristallisatoren, insbesondere am Beginn der Paraffinausscheidung günstiger ist als bei den bekannten Verfahren des Standes der Technik. Obwohl die Gesamtverdünnung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geringer wird, ergeben sich annähernd die gleichen Produktausbeuten und -qualitäten wie bei den bekannten Verfahren. Da die reduzierte Gesamtverdünnung, verursacht durch den Einsatz einer geringeren Lösungsmittelmenge beim Kristallisationsprozeß, einen geringeren Lösungsmittelanteil im Filtrat I bewirkt, kommt es zur Absenkung des Energieverbrauches in der Stufe der destillativen Abtrennung des Lösungsmittels vom entparaffinierten Öl. Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bekannten zweistufigen Entparaffinierungsverfahren folgende Vorteile:

- Reduzierung der zur Kristallisation erforderlichen Lösungsmittelmenge,
- Verbesserung des Verlaufes der Abkühlgeschwindigkeit über die Kristallisatorkaskade, insbesondere am Beginn der Paraffinausscheidung,
- Einsparung von Wärmeenergie bei der destillativen Abtrennung des Lösungsmittels, damit Senkung der Energiekosten und Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Entparaffinierungsverfahrens.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Zur Herstellung einer Schmierölkomponente wird ein hydriertes Vakuumdestillat entparaffiniert. Dieses Destillat hat folgende Kennwerte:

Dichte bei 20°C	= 877 kg/m^3
Viskosität bei 100°C	= $7,7\text{ mm}^2/\text{s}$
Stockpunkt	= 40°C
Flammpunkt	= 244°C

Das Destillat wird erfindungsgemäß in 7 hintereinander geschalteten Schaberkristallisatoren entparaffiniert, wobei die ersten 5 Kristallisatoren durch im Gegenstrom geführtes Filtrat I und die letzten 2 Kristallisatoren durch verdampfendes Ammoniak gekühlt werden.

Das technologische Schema ist in Figur 1 abgebildet. Als selektives Lösungsmittel wird ein Gemisch aus Methylethylketon und Toluol im Verhältnis 1:1 verwendet. Folgende Parameter werden eingestellt:

1. Verdünnung Zugabe: Eintritt 1. Kristallisator
Menge: 0,5 Masseteile Lösungsmittel
2. Verdünnung Zugabe: Eintritt 2. Kristallisator
Menge: 0,5 Masseteile Lösungsmittel

Daraus ergeben sich insgesamt 1,0 Masseteile Lösungsmittel.

3. Verdünnung Zugabe: Eintritt 4. Kristallisator
Menge: 1,0 Masseteile Filtrat II
(jeweils bezogen auf 1 Masseteil Einsatzöl)

Die entstehende Paraffin-Öl-Lösungsmittel-Suspension wird am Austritt des 5. Kristallisators auf eine Zwischentemperatur von 3°C abgekühlt. Das regenerativ kühlende Filtrat I tritt mit einer Temperatur von -20°C ein. Die Kühlung der Suspension bis auf eine Endtemperatur von -21°C erfolgt in zwei Kristallisatoren durch verdampfendes Ammoniak (Verdampfungstemperatur = -40°C). In Figur 2 ist der Temperaturverlauf über den Strömungsweg durch die Kristallisatorkaskade aufgetragen. Der Verlauf der Abkühlungsgeschwindigkeit über die einzelnen Kristallisatoren ist in Figur 3 dargestellt. Die Suspension wird dann einer ersten Filtrationsstufe zugeführt, wo bei einer Filterwäsche mit 0,3 Masseteilen Lösungsmittel bezogen auf 1 Masseteil Einsatzöl der Paraffingatsch I vom Filtrat I abgetrennt, anschließend dieser mit 0,5 Masseteilen Lösungsmittel angemaischt und einer zweiten Filtrationsstufe zugeführt wird, wo bei einer Filterwäsche mit 0,2 Masseteilen Lösungsmittel der Paraffingatsch II vom Filtrat II abgetrennt wird. Das Filtrat II wird als 3. Verdünnung eingesetzt. Filtrat I und Paraffingatschlösung II werden destillativ aufgearbeitet. Folgende Produkte fallen an:

entparaffiniertes Öl: Ausbeute = 77,0 Ma.-%, Stockpunkt -13°C,
Paraffingatsch: Ausbeute = 23,0 Ma.-%, Ölgehalt = 25 Ma.-%.

Die für das gesamte Entparaffinierungsverfahren aufgewendete Lösungsmittelmenge beträgt 2,0 Masseteile bezogen auf 1 Masseteil Einsatzöl.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Ausführungsbeispiel werden die Ergebnisse der Entparaffinierung nach dem aus dem Stand der Technik bekannten konventionellen Verfahren mit zweistufiger Filtration gegenübergestellt.

Das Destillat gemäß Ausführungsbeispiel wurde mit dem gleichen Lösungsmittel in der gleichen Schaberkristallisatorkaskade entparaffiniert.

Folgende Parameter werden eingestellt:

1. Verdünnung Zugabe: Eintritt 1. Kristallisator
Menge: 0,5 Masseteile Lösungsmittel
2. Verdünnung Zugabe: Eintritt 2. Kristallisator
Menge: 0,5 Masseteile Lösungsmittel
3. Verdünnung Zugabe: Eintritt 4. Kristallisator
Menge: 0,8 Masseteile Lösungsmittel

Daraus ergeben sich insgesamt 1,8 Masseteile Lösungsmittel.

4. Verdünnung Zugabe: Eintritt 6. Kristallisator
Menge: 1,0 Masseteile Filtrat II
(jeweils bezogen auf 1 Masseteil Einsatzöl)

Die entstehende Paraffin-Öl-Lösungsmittel-Suspension trat mit -2°C aus dem 5. Kristallisator und mit -22°C aus dem 7. Kristallisator aus.

Der Temperaturverlauf ist in Figur 2 und der Verlauf der Abkühlungsgeschwindigkeit in Figur 3 dargestellt.

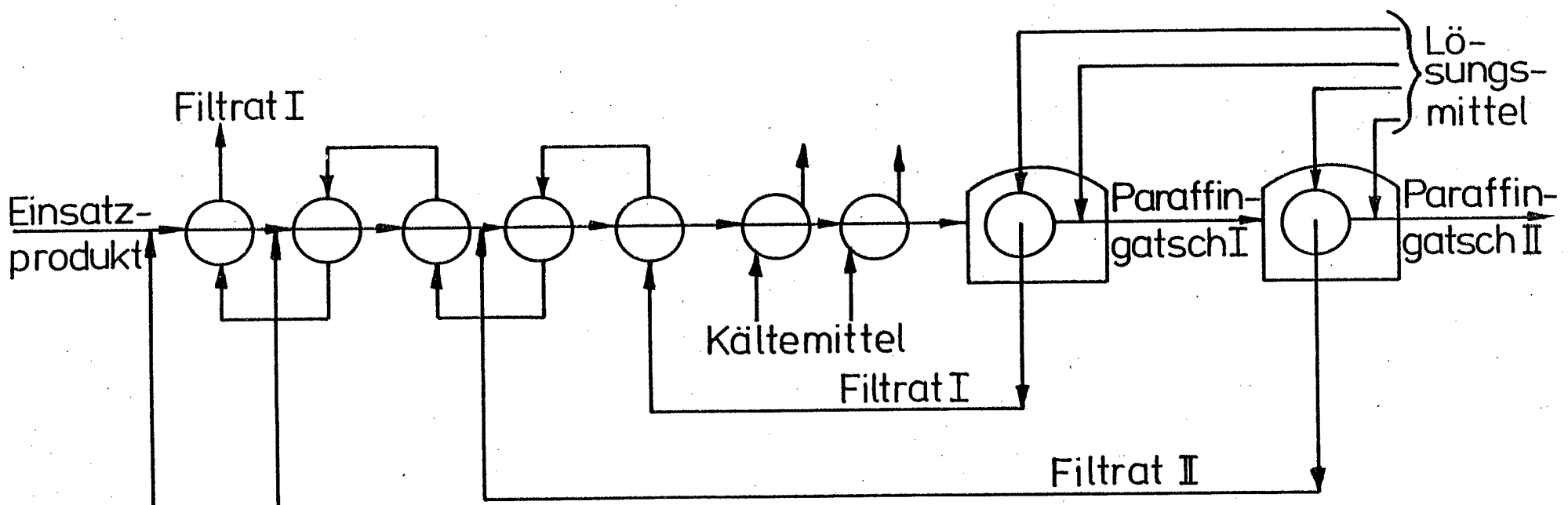
Die Suspension gelangte in die erste Filtrationsstufe, wo bei einer Filterwäsche mit 0,2 Masseteilen Lösungsmittel bezogen auf 1 Masseteil Einsatzöl die Trennung in Paraffingatsch I und Filtrat I erfolgte. Der Paraffingatsch I wurde dann mit 0,5 Masseteilen Lösungsmittel angemaischt und der zweiten Filtrationsstufe zugeführt, wo bei einer Filterwäsche mit 0,2 Masseteilen Lösungsmittel das Filtrat II vom Paraffingatsch II abgetrennt wurde.

Nach der destillativen Abtrennung des Lösungsmittels fielen als entparaffiniertes Öl und Paraffingatsch in Menge und Qualität annähernd die gleichen Produkte wie im Ausführungsbeispiel an. Die für das gesamte Entparaffinierungsverfahren aufgewendete Lösungsmittelmenge betrug 2,7 Masseteile bezogen auf 1 Masseteil Einsatzöl. Damit wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Ausführungsbeispiel gegenüber dem konventionellen Verfahren eine Lösungsmittelmenge von ca. 26% eingespart.

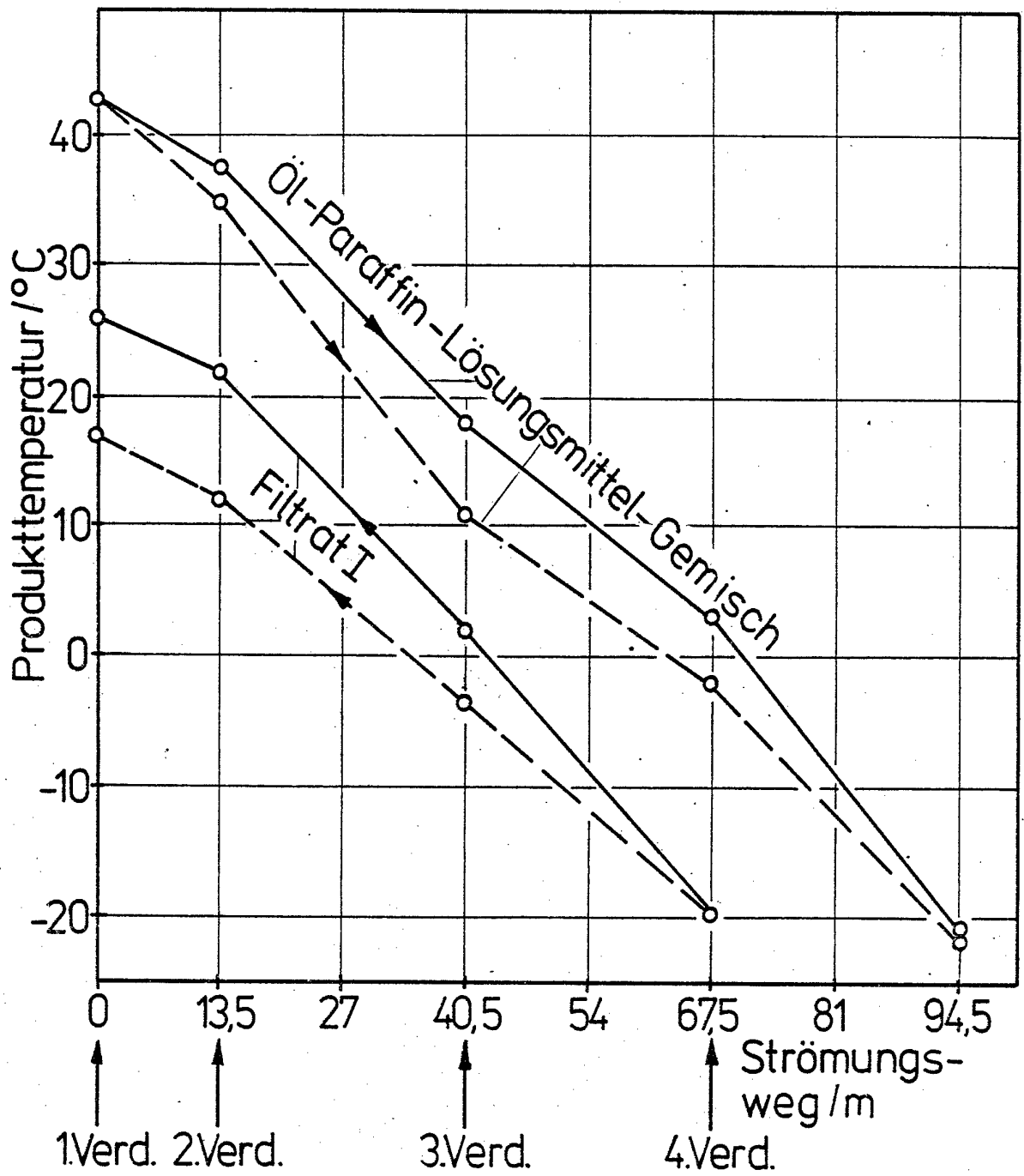
Regenerativ kühlung
und Kristallisation

Tiefkühlung

Filtration

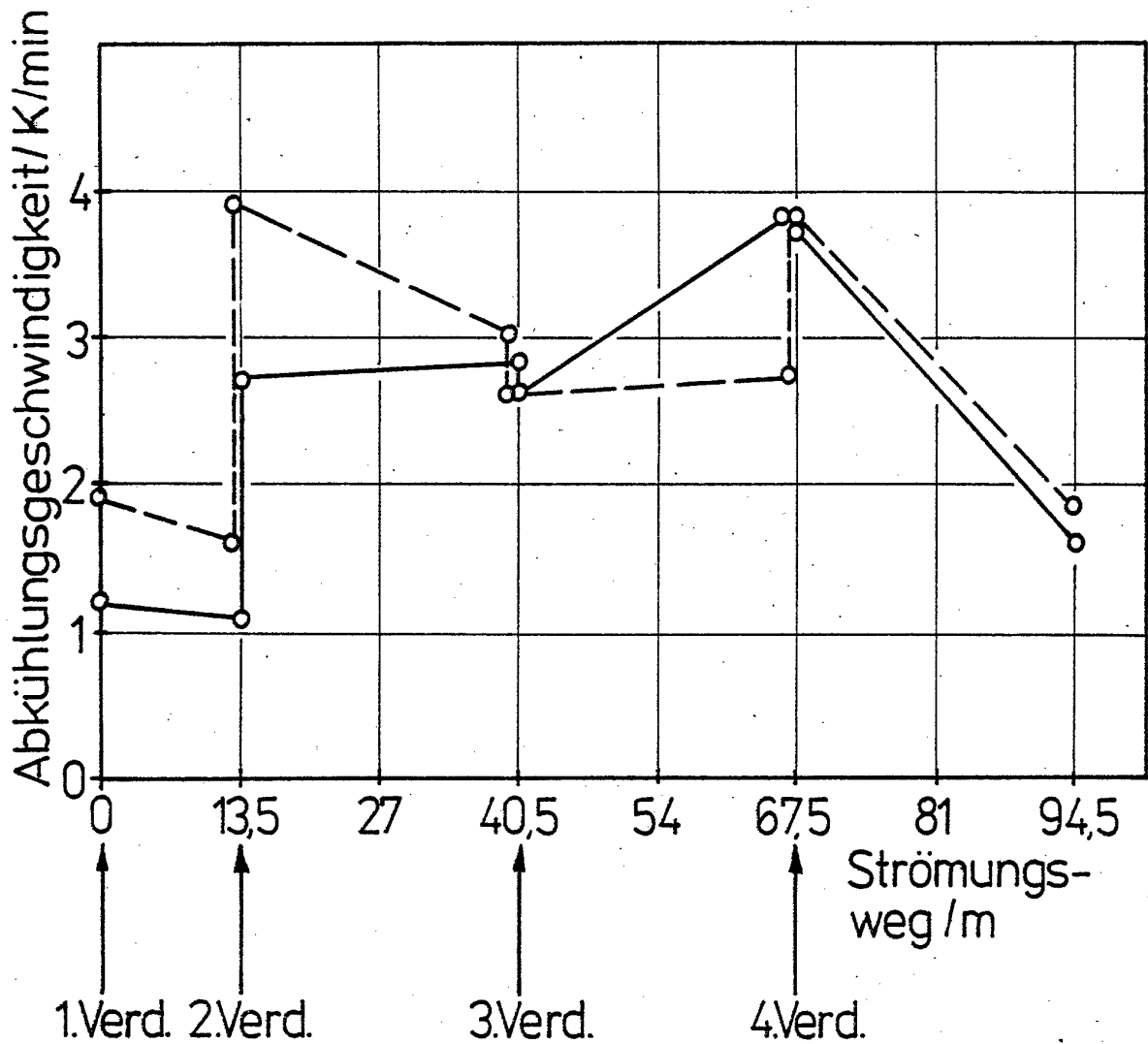


Figur 1



- erfindungsgemäße Fahrweise - Beispiel 1 mit 3 Verdünnungen
- - -○ Vergleichsfahrweise mit 4 Verdünnungen

Figur 2



- erfindungsgemäße Fahrweise - Beispiel 1 mit 3 Verdünnungen
- - -○ Vergleichsfahrweise mit 4 Verdünnungen

Figur 3