



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 267 259 A1

4(51) C 10 G 21/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 G / 311 249 2

(22) 24.12.87

(44) 26.04.89

(71) VEB Hydrierwerk Zeitz, Zeitz 2, 4900, DD

(72) Albrecht, Bernd, Dipl.-Ing.; Wochnik, Michael; Junghans, Werner, Dipl.-Chem.; Thieme, Frank; Wagner, Gerhard, DD

(54) Verfahren zur Raffination von Mineralölen mit Phenol

(55) Raffination, Mineralöl, Phenol, Wasser, Extraktion, Erstarrungspunkt, Phenolkristallphase, Raffinatphase, Schmelzpunkt, Stripddampf

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raffination von Mineralölen mit Phenol. Es ist anwendbar bei der Verarbeitung von entparaffinierten Schmierölkomponenten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die Raffinatlösung bis unterhalb des Erstarrungspunktes des Phenols abgekühlt, die sich bildende Phenolkristallphase von der Raffinatphase abgetrennt, die Phenolkristallphase bis oberhalb des Schmelzpunktes des Phenols erwärmt und in die Extraktionsstufe zurückgeführt sowie die Raffinatphase mittels Stripddampf von den Phenolresten befreit wird. Damit wird eine Senkung des energetischen Aufwandes und eine Erhöhung der Raffinatausbeute bei gleicher Raffinatqualität erreicht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Raffination von Mineralölen mit Phenol durch Extraktion des Einsatzöles mit Phenol, mit oder ohne Wasser als Antisolvent, Entnahme der Raffinat- und Extraktlösung aus der Extraktionsstufe sowie Entfernung des Phenols aus der Raffinat- und Extraktlösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung des Phenols aus der Raffinatlösung derart vorgenommen wird, daß die anfallende Raffinatlösung bis auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes des Phenols abgekühlt, die sich bildende Phenolkristallphase von der Raffinatphase abgetrennt, die Phenolkristallphase bis auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Phenols erwärmt und in die Extraktionsstufe zurückgeführt sowie die Raffinatphase in an sich bekannter Weise aufgeheizt und mittels Strippedampf von den Phenolresten befreit wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anfallende Raffinatlösung bis auf eine Temperatur von 30 bis 15°C abgekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenolkristallphase von der Raffinatphase durch Filtration abgetrennt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenolkristallphase bis auf eine Temperatur von 60 bis 90°C erwärmt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenolkristallphase dem Phenolhauptstrom zugemischt und das Gemisch der Extraktionsstufe zugeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raffination von Mineralölen mit Phenol, das insbesondere bei der Verarbeitung von entparaffinierten Schmierölkomponenten anwendbar ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Mineralöle und Kohlenwasserstoffgemische zur Entaromatisierung, insbesondere bei der Herstellung von Schmierölen mit Hilfe des selektiven Lösungsmittels Phenol zu raffinieren.

Bei der Schmieröherstellung werden die Mineralöle entweder zuerst raffiniert und danach entparaffiniert oder sie werden erst dem Entparaffinierungsprozeß und dann dem Raffinationsprozeß unterworfen. Die vorherige Entparaffinierung macht sich bei solchen Mineralölkomponenten erforderlich, die einen hohen Stockpunkt haben und aus denen Paraffine bei der Raffination ausstocken könnten, da die Raffinationstemperaturen unterhalb des kritischen Mischpunktes zwischen Mineralöl und Phenol liegen müssen. Auch dann, wenn mit der Raffination ein exakt vorgegebener Viskositätsindex des Raffinates erreicht werden muß, wählt man die Verfahrensfolge Entparaffinierung → Selektivraffination.

Hauptprozeß des Raffinationsverfahrens ist die Extraktionsstufe, innerhalb der das Mineralöl und das selektive Lösungsmittel Phenol mit oder ohne dem Antisolvent Wasser, das zur Einstellung der Lösungsmittelselektivität dient, innig vermischt und Raffinat- und Extraktlösung nach erfolgtem Stoffaustausch wieder getrennt werden. Als Extraktionsstufe werden meistens Extraktionskolonnen eingesetzt, wobei das Phenol im oberen, das Einsatzöl im mittleren oder unteren und bei Verwendung des Antisolventes Wasser dieses im unteren Teil der Kolonne zugeführt wird.

Aus den in der Extraktionsstufe anfallenden Raffinat- und Extraktlösungen werden nach Abtrennung des Phenols und bei Verwendung von Antisolvent des Wassers das Raffinat und der Extrakt gewonnen. Das erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren zur Mineralölraffination durch die apparate- und energieaufwendigen Prozeßstufen Aufheizung in Röhrenöfen, Phenolverdampfung in Flashkolonnen und Phenolrestentfernung in Stripperkolonnen.

Eine Möglichkeit zur Verminderung des zur Lösungsmittelabtreibung notwendigen energetischen Aufwandes wird in DE-AS 2058446 beschrieben. Dabei handelt es sich um ein Verfahren zur Rückgewinnung von Tetramethylensulfon-, Dihydrothiophendioxid- oder Glykol-Lösungsmittel bei der Aromatenextraktion von Kohlenwasserstoffgemischen, nach dem man die anfallende Raffinatlösung mit einem zusätzlichen Anteil des gleichen Lösungsmittels vermischt, danach kühlt, die sich dabei bildende Raffinatphase von der Lösungsmittelphase, die der Extraktlösung zugegeben wird, trennt und schließlich die Raffinatphase mit Wasser extrahiert, wobei das Raffinat und ein Wasser-Lösungsmittel-Gemisch anfallen und dieses Gemisch destillativ in Wasser und Lösungsmittel getrennt wird.

Nachteil dieses Aromatenextraktions-Verfahrens ist der hohe apparative Aufwand und die Nichtanwendbarkeit bei der Schmierölraffination. Die beschriebene extraktive Trennung der Raffinatphase mit Wasser anstelle der üblichen Dampfstrippung ist so nicht möglich, da bei den zur Schmierölraffination eingesetzten Lösungsmitteln eine Lösungsmittelphase anfallen würde, die noch Raffinatanteile enthält. Das würde zu erheblichen Ausbeuteverlusten an Raffinat führen. Außerdem würde das Raffinat nicht lösungsmittelfrei werden. Des weiteren hat das beschriebene Verfahren den Nachteil, daß das Wasser-Lösungsmittel-Gemisch zusätzlich destillativ getrennt werden muß, wozu ein hoher apparativer Aufwand erforderlich ist.

Nach DD-PS 247464 wird das Lösungsmittel Phenol aus der anfallenden Raffinatlösung durch Vermischung der Raffinatlösung mit 3 bis 20Ma.-% Antisolvent Wasser, Trennung der Mischung in Raffinat- und Antisolventphase und Zuführung der Antisolventphase zur Extraktionsstufe und/oder Extraktlösung sowie durch Aufheizung und Dampfstrippung der Raffinatphase

entfernt. Nachteil dieser Lösung ist, daß bei einer Raffination in der Extraktionsstufe ohne Anwendung von Antisolvent die Antisolventphase zur Extraktlösung zugegeben und zusammen mit dieser destillativ aufgearbeitet werden muß, was einen zusätzlichen energetischen Aufwand erfordert. Geringe Ausbeuteverluste treten bei diesem Verfahren dann auch auf. Eine Steigerung der Raffinatausbeute kann mit diesem Verfahren jedoch nicht erreicht werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Raffination von Mineralölen, insbesondere entparaffinierten Schmierölkomponten mit Phenol, das sich durch einen geringen energetischen Aufwand und eine hohe Raffinatausbeute auszeichnet und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Raffination von Mineralölen mit Phenol das Phenol vom Raffinat ohne Verdampfungsstufe abzutrennen und die Stofftrennung in der Extraktionsstufe zu verbessern.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Raffination von Mineralölen mit Phenol durch Extraktion des Einsatzöles mit Phenol, mit oder ohne Wasser als Antisolvent, Entnahme der Raffinat- und Extraktlösung aus der Extraktionsstufe sowie Entfernung des Phenols aus der Raffinat- und Extraktlösung im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die Entfernung des Phenols aus der Raffinatlösung derart vorgenommen wird, daß die anfallende Raffinatlösung bis auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes des Phenols, vorzugsweise auf 30 bis 15°C abgekühlt, die sich bildende Phenolkristallphase von der Raffinatphase, vorzugsweise durch Filtration abgetrennt, die Phenolkristallphase bis auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Phenols, vorzugsweise auf 60 bis 90°C erwärmt und in die Extraktionsstufe zurückgeführt sowie die Raffinatphase in an sich bekannter Weise aufgeheizt und mittels Stripddampf von den Phenolresten befreit wird. Bei der Verwendung von Extraktionskolonnen wird die erwärmte Phenolphase vorteilhafterweise dem Phenolhauptstrom zugemischt und das Gemisch dem oberen Teil der Extraktionskolonne zugeführt.

Es wurde gefunden, daß bei der erfindungsgemäßen Mineralölraffination mit Phenol die Kühlung der Raffinatlösung und die Trennung der sich bildenden Suspension zu einer Raffinatphase mit einem geringen und damit ausstripbaren Phenolanteil sowie zu einer raffinathaltigen Phenolphase, deren Rückführung in die Extraktionsstufe wie ein selektives Lösungsmittel möglich ist, führen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Rückführung der raffinathaltigen Phenolphase in die Extraktionsstufe eine Erhöhung der Raffinatausbeute bei der Mineralölraffination bewirkt. Durch diese Rückführung geht ein zusätzlicher Anteil aus dem Einsatzöl in die Raffinatlösung über. Damit wirkt die rückgeführte Phenolphase selektivitätsverbessernd, und die Löslichkeit bestimmter wertvoller Mineralölbestandteile im Phenol wird geringer. Der noch in der Raffinatphase enthaltene Phenolanteil kann durch Aufheizung und Dampfstrippung abgetrennt werden, so daß eine Phenolverdampfung aus der Raffinatlösung, für die nach den Verfahren des Standes der Technik ein hoher energetischer Aufwand erforderlich ist, entfällt.

Im Vergleich mit dem Verfahren nach DD-PS 247 464 reduziert sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der energetische Aufwand um den Anteil, der zur Destillation der Antisolventphase erforderlich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bekannten Verfahren zur Raffination von Mineralölen folgende Vorteile:

- Senkung des energetischen Aufwandes,
- Erhöhung der Raffinatausbeute bei gleicher Raffinatqualität,
- Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Raffinationsverfahrens.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Zur Herstellung einer Schmierölkomponten wird ein entparaffiniertes Vakuumdestillat aus paraffinbasischem Erdöl mit Phenol und unter Verwendung des Antisolvents Wasser raffiniert.

Das Vakuumdestillat hat folgende Kennwerte:

Dichte bei 50°C:	0,870 g/cm ³ ,
Viskosität bei 50°C:	22,5 mm ² /s,
Stockpunkt:	-23°C,
Flammpunkt:	205°C.

Die Extraktion erfolgt in einer Siebbodenextraktionskolonne. Das Vakuumdestillat wird in den mittleren, das Phenol in den oberen und das Antisolvent in den unteren Teil der Kolonne zugegeben.

Die am Kopf der Extraktionskolonne anfallende Raffinatlösung mit einem Phenolgehalt von 14 Ma.-% wird mittels Kühlwasser von 80°C bis auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt.

Die Abtrennung der sich dann bildenden Phenolkristallphase von der Raffinatphase erfolgt mit Hilfe eines Drehtrommelfilters. Die Phenolkristallphase, die einen Raffinatgehalt von 9 Ma.-% hat, wird anschließend mittels Heizdampf auf eine Temperatur von 80°C erwärmt und dem Phenolhauptstrom zugemischt und das Gemisch in den oberen Teil der Extraktionskolonne zugeführt.

Die Raffinatphase mit einem Phenolgehalt von 5 Ma.-% wird aufgeheizt und mittels Stripddampf von den Phenolresten befreit.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer Energieeinsparung von 88 000 kJ pro t Raffinatlösung im Vergleich zu dem bekannten Verfahren der Phenolverdampfung aus der Raffinatlösung. Die erhaltene Raffinatausbeute beträgt 71 Ma.-% bezogen auf das Vakuumdestillat und liegt damit um 2 Ma.-% über dem Ausbeutewert, der nach dem Raffinationsverfahren gemäß Stand der Technik erreicht wird.