



 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **90118450.7**

 Int. Cl.⁵: **C10G 73/04**

 Anmeldetag: **26.09.90**

 Priorität: **06.10.89 DE 3933376**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.91 Patentblatt 91/15

 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

 Anmelder: **RÖHM GMBH**
Kirschenallee
W-6100 Darmstadt(DE)

 Erfinder: **Müller, Michael, Dr.**
Pater-Delp-Strasse 32
W-6140 Bensheim 3(DE)
Erfinder: **Pennewiss, Horst, Dr.**
De-La-Fosse-Weg 21
W-6100 Darmstadt(DE)

 **Verfahren zur Entparaffinierung von wachshaltigen Erdölprodukten.**

 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lösungsmittel-Entparaffinierung von paraffinhaltigen Erdölprodukten unter Verwendung mindestens eines zur Entparaffinierung geeigneten Lösungsmittels und eines polymeren Entparaffinierungs- Hilfsmittels auf Polyacrylatbasis, in dem man die zu entparaffinierenden Produkte mit dem Lösungsmittel und mit dem polymeren Entparaffinierungsmittel mischt, die erhaltene Mischung abkühlt und das abgeschiedene Wachs abtrennt, wobei man als Entparaffinierungs-Hilfsmittel ein Polymergemisch bestehend aus
I) einem Polymerisat P-1 aus Estern der Acrylsäure mit C10-C40-Alkanolen und
II) einem Polymerisat P-2 aus Estern der Methacrylsäure mit Alkanolen, die einen Anteil von mehr als 10 Gew.-% an verzweigten Alkanolen aufweisen,
verwendet wird, mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten I) und II) 1 : 20 bis 20 : 1 beträgt.

EP 0 421 256 A1

GEGENSTAND DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entparaffinierung, insbesondere zur Lösungsmittel-Entparaffinierung von wachshaltigen Erdölprodukten unter Verwendung von Entparaffinierungshilfsmitteln (Dewaxing Aids) auf Polyacrylatbasis.

5

Stand der Technik

Das Vorkommen von paraffinischen Wachsen in Erdöl und in Erdölprodukten erschwert die Handhabung ganz erheblich, vorwiegend wegen der Neigung der Wachse zum Kristallisieren unterhalb bestimmter von Fall zu Fall verschiedener Temperaturen. (Vgl. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, 10 Bd. 20, S. 548 ff, Verlag Chemie 1981). Leichterem Erdölfractionen kann das Wachs durch einfaches Abkühlen auf die

Kristallisationstemperatur der Wachse und Abpressen über Filter entzogen werden.

Das technisch vorwiegend angewendete Verfahren zur Entparaffinierung von wachshaltigen Ölen arbeitet 15 mit Lösungsmitteln, meistens niedrigsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan usw., Ketonen wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon u.ä., ferner aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol, Xylol u.ä. sowie Gemischen von Lösungsmitteln. Auch hier wird das wachshaltige Öl, das mit dem Lösungsmittel vermischt worden war, abgekühlt, bis sich das Wachs in Form feiner Partikel niederschlägt. Die abgeschiedenen Wachspartikel werden auf einen Wachs-Separator, 20 d.h. auf eine Filtrvorrichtung aufgegeben und so vom Öl und dem der Wachsentfernung dienenden Lösungsmittel abgetrennt.

Schwierigkeiten bei der praktischen Durchführung bereitet die keineswegs konstante Durchsatzkapazität bei der Filtration, die u.a. von der Kristallstruktur des abzutrennenden Wachses bestimmt wird. Diese wird von verschiedenen Parametern bei der Durchführung, am stärksten aber von der Art und Weise des 25 Kühlens beeinflusst. Die Art der Wachse, deren Kristallgröße und -tracht, geben Anlaß zu einer relativ großen Variationsbreite bezüglich der Textur und Permeabilität des Filterkuchens, die natürlich eine Anpassung der Filtrationsbedingungen erforderlich macht. Gefürchtet ist die Ausbildung sehr feiner Wachs-Kristallite, die sich sehr schwer filtrieren lassen und teilweise durch die Filter wandern, um dann im Öl Trübungen zu verursachen. Die Technik hat zur Verbesserung der Filtration allgemein, insbesondere der Filtrationsge- 30 schwindigkeit und der Ölausbeute Entparaffinierungs-Hilfsmittel (Dewaxing Aids) entwickelt, die den Ölen während des Entparaffinierungsprozesses zugesetzt werden.

Derartige Entparaffinierungshilfsmittel sind in der Regel Polymere z.B. vom Typ der α -Olefinocopolymere (OCP), der Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) und der Polyalkyl(meth)acrylsäureester von C2-C20-Alkoholen. In der US-A 4 451 353 wird ein Entparaffinierungsverfahren vorgeschlagen, bei dem wachshaltige 35 Öl-Destillate mit einem Lösungsmittel (Dewaxing Solvent) und einem Entparaffinierungshilfsmittel (Dewaxing Aid) auf Polyacrylat-Basis gemischt werden, das Gemisch abgekühlt wird, so daß sich ein dünner Brei aus festen Wachspartikeln bildet und durch Filtration Trennung von Wachs und den flüssigen Anteilen aus entparaffiniertem Öl und Lösungsmittel vorgenommen wird. Das Entparaffinierungs-Hilfsmittel besteht dabei aus:

40 A. einem Polyacrylat und

B. einem n-Alkylmethacrylat-Polymeren, wobei die Komponenten (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 100 bis 100 : 1 angewendet werden.

Ansprüche und Beschreibung der US-A lassen keinen Zweifel daran zu, daß die Methacrylat-Komponente aus Estern von im wesentlichen linearen, also unverzweigten Alkoholen mit 10 bis 20 Kohlenstoffato- 45 men bestehen solle.

Der Fachmann mußte demnach von einer besonderen Eignung dieser Gruppe von Methacrylsäureestern als "Dewaxing Aids" ausgehen. Die bestehenden Modellvorstellungen über die Wirkweise derartiger polymerer "Dewaxing Aids" versuchen zwar plausible Erklärungen für den Einfluß des Polymerzusatzes auf das Kristallisationsverhalten der Wachse zu geben. Sie bieten aber keine Auswahlregeln für bestimmte Polyme- 50 risatzzusammensetzungen an. (Vgl. etwa Ullmann, loc.cit. Bd. 20, Verlag Chemie 1981).

Es bestand daher nach wie vor die Aufgabe, wirkungsvollere "Dewaxing Aids" möglichst auf der Basis an sich bekannter Ausgangsstoffe zur Verfügung zu stellen, die andererseits keine wesentlichen Änderungen bei der Durchführung der Entparaffinierungstechnologie von Erdölen bzw. Erdölprodukten mit sich bringen sollten. Nach den vorliegenden Ergebnissen kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe wesentlich beitragen.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Lösungsmittel-Entparaffinierung von paraffinhaltigen Erdölprodukten, insbesondere Mineralöldestillaten unter Verwendung mindestens eines zur Entparaffinierung geeigneten Lösungsmittels und eines polymeren Entparaffinierungs-Hilfsmittels (Dewaxing Aid) auf Polyacrylatbasis, wobei man die zu entparaffinierenden Produkte mit dem Lösungsmittel und dem polymeren Entparaffinierungsmittel mischt, die erhaltene Mischung abkühlt und das abgeschiedene Wachs abtrennt, dadurch gekennzeichnet,

daß man als Entparaffinierungs-Hilfsmittel ein Polymergemisch bestehend aus:

- I) einem Polymerisat P-1 aus Estern der Acrylsäure mit C10 - C40-Alkoholen und
 - II) einem Polymerisat P-2 aus Estern der Methacrylsäure mit Alkanolen, die einen Anteil von mehr als 10 Gew.-% an verzweigten Alkanolen aufweisen, verwendet, mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten I) und II) im Gemisch 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt.
- Im allgemeinen liegt die Zusatzmenge an den Polymerisaten P1 und P2 bei 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die wachshaltigen Substrate.

Das vorliegende Verfahren schließt vorteilhaft unmittelbar an dem Stand der Technik, beispielsweise in der US-A 4 451 353 angegebenen an.

Hinsichtlich der zur Entparaffinierung geeigneten wachshaltigen Substrate auf Erdölbasis ist keine ausgesprochene Limitierung des Verfahrens zu erkennen, jedoch kommen unter praktischen Gesichtspunkten insbesondere wachshaltige Destillatöle infrage, insbesondere solche mit Siedebereich ca. 300 bis ca. 600 Grad C, einer Dichte von ca. 0.08 - 0.09 g/cc bei 15 Grad C, einer Viskosität von ca. 10 - 20 cSt/100 Grad C einem "Pour Point" von ca. 30 - 50 Grad C und einem Wachsegehalt (trocken) von ca. 10 - ca. 25 Gew.-%. Von besonderer Bedeutung sind Destillatöle derjenigen Fraktionen, die Schmieröle und Spezialöle im Siedebereich 300 - 600 Grad C einschließen, insbesondere solche mit einem mittleren Siedepunkt von ca. 400 - 450 Grad C.

Die erfindungsgemäß zur Lösungsmittel-Entparaffinierung eingesetzten Lösungsmittel L entsprechen ebenfalls den üblicherweise verwendeten (siehe Stand der Technik).

Es handelt sich z.B. um:

- aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt < 150 Grad C, darunter die selbstkühlenden Gase wie Propan, Propylene, Butan, Pentan, ferner Isooctan, u.ä.. aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Toluol, Xylol
- Ketone wie z.B. Aceton, Dimethylketon, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylisobutylketon, gegebenenfalls auch halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Dichlorethan oder N-Alkylpyrrolidone wie N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon.

Vorteilhaft sind auch Gemische von Lösungsmitteln, beispielsweise von Ketonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Methylethylketon/Toluol oder Methylisobutylketon/Toluol.

Der Zusatz an Lösungsmitteln L bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,5 - 10 Volumteile, vorzugsweise 2 - 7 Volumteile bezogen auf das zu entparaffinierende Substrat.

40

Die Polymerisate P-1 und P-2

Die Ausgangsmonomeren für die Polymerisation P-1 und P-2 (die in der Technik bereits für die Herstellung von Polyalkyl(meth)acrylaten (PMMA) verwendet werden) sind an sich bekannt. Die Polymerisation der Monomeren kann ebenfalls in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

Die Polyalkylacrylate P1 sind aus Acrylestern von C10-C40-Alkanolen aufgebaut, insbesondere aus Acrylestern von C18-C24-Alkanolen, z.B. vom Typ des Behenylalkohols. Das Molekulargewicht M liegt vorteilhaft im Bereich 10 000 bis 1 500 000, vorzugsweise 50 000 bis 500 000. Die Bestimmung kann mittels Gelpermeationschromatographie vorgenommen werden. (Vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 18, pg. 209, 749, J. Wiley 1982).

Charakteristisch für die Polyalkylmethacrylate P-2 ist, daß diese zu mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 15 Gew.-% Ester der Methacrylsäure mit **verzweigten** Alkylresten enthalten.

Im allgemeinen handelt es sich bei den Polymerisaten P-2 um Ester von C1-C40-Alkanolen, mit Bevorzugung der Ester von C10-C24, insbesondere C12-C18-Alkoholen. Das Polymerisat P-2 kann dabei 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1 - 15 Gew.-% C1-C9-Alkylmethacrylate enthalten. Besonders genannt seien Alkanole mit C12-C18-Kohlenwasserstoffresten, z.B. mit mittlerer C-Zahl = 14, beispielsweise Mischungen aus ® DOBANOL 25L (Produkt der Shell AG) und Talgfettalkohol, ferner Mischungen aus Talgfettalkohol und anderen Alkoholen, z.B. i-Decylalkohol.

Das Molekulargewicht M (s. oben) liegt im allgemeinen im Bereich 3 000 bis 500 000, vorzugsweise 50 000 bis 300 000.

Vorteilhafterweise wird die radikalische Polymerisation in einem mit dem zu entparaffinierenden Substrat kompatiblen Lösungsmittel, wie z.B. in Mineralöl vorgenommen. Man verwendet übliche Polymerisationsinitiatoren wie z.B. Peroxyverbindungen, insbesondere Peroxide wie z.B. tert. Butylperpivalat, tert. Butylperoctoat, tert. Butylperbenzoat u.ä. in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Monomeren (vgl. Th. Völker, H. Rauch-Puntigam, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967).

Ebenfalls in an sich bekannter Weise können den Ansätzen Molekulargewichtsregler, insbesondere Schwefelregler spezielle Mercaptane wie z.B. Dodecylmercaptan in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Monomeren, zugesetzt werden.

Zweckmäßigerweise arbeitet man unter einem Schutzgas wie z.B. CO₂.

Man geht zweckmäßig so vor, daß man die Monomeren in einem geeigneten mit Rührer ausgestatteten Polymerisationsgefäß im Lösungsmittel löst, gegebenenfalls zusammen mit Regler und Initiator und zunächst entgast, beispielsweise mittels CO₂-Schnee, und anschließend erwärmt. Als Anhalt können z.B. 80 ± 10 Grad C gelten. Der Initiator kann fallweise auch der erwärmten Mischung zugesetzt werden. Gegebenenfalls wird weiteres Monomeres und Initiator sowie Regler zudosiert. Die Temperatur steigt in der Regel weiter an, beispielsweise auf 140 ± 10 Grad C. Gegebenenfalls können durch Wärmezufuhr und/oder weitere Initiatorzugabe für die Nachpolymerisation geeignete Bedingungen hergestellt werden. Die Gesamtpolymerisationsdauer liegt im allgemeinen unter 12 Stunden.

Die Polymerkomponenten P-1 und P-2 können vorteilhafterweise als separat hergestellte Präparationen zur Anwendung kommen. Man mischt sie dann in den oben genannten Gewichtsverhältnissen und den beabsichtigten Anteilen den zu entparaffinierenden Substraten zu, entweder in Substanz oder in einem kompatiblen Lösungsmittel wie wachsfreiem Mineralöl oder einem der Lösungsmittel bzw. -gemische L, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß der Trübungspunkt der zu entparaffinierenden Öle überschritten wird, beispielsweise durch Erwärmen auf 50 - 120 Grad C. Die Zugabe der Polymerisate P-1 und P-2 kann gemeinsam oder separat vorgenommen werden. Die Zugabe kann vor dem Abkühlen oder während des Abkühlens, dann aber in gekühlten Lösungsmitteln geschehen. Das Abkühlen kann beispielsweise in Anlehnung an US-A 3 773 650 geschehen. Vorteilhaft setzt man das Gemisch der Polymerisate P-1 und P-2 zusammen mit dem Entparaffinierungs-Lösungsmittel L in einer Kühlzone und bei einer Temperatur zu, die auf den "Pour Point" des zu gewinnenden entparaffinierten Öls abgestimmt ist.

Der Kühlungsschritt bewirkt die Bildung eines leichtflüssigen Breis, der neben festen Wachs-Partikeln entparaffiniertes Öl und Lösungsmittel L enthält. Die Wachs-Partikel enthalten in der Regel Polymerisat P-1 und P-2. Die Temperatur, auf die abgekühlt werden muß, hängt von der Art des zu entparaffinierenden Substrats und der gesamten Vorgehensweise ab. Im allgemeinen arbeitet man bei der Entparaffinierung im Temperaturbereich 0 Grad C bis -50 Grad C, im Falle der Anwendung eines Lösungsmittelgemischs L aus einem Keton und einem arom. Kohlenwasserstoff ist die Entparaffinierungstemperatur bei -10 Grad C bis -30 Grad C anzusetzen.

40

Besondere Wirkungen

Ganz unerwarteterweise geht aus den gewonnenen Ergebnissen mit den Mischungen aus den Polymerisaten P-1 und P-2 hervor, daß bei Verwendung von PAMA-Mischkomponenten mit mehr oder weniger hohen Verzweigungsgraden der Alkylreste deutlich bessere Wirksamkeit und ausgeprägtere synergistische Effekte auftreten als mit im wesentlichen linearen Poly-alkyl(meth)acrylaten. Die Befunde wurden an den unterschiedlichsten Entparaffinierungslösungsmitteln und paraffinhaltigen Substraten d.h. "Feedstocks" gewonnen, wie durch die folgenden Beispiele belegt wird, so daß allgemeine Gültigkeit angenommen werden kann.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Bestimmung der spezifischen Viskosität η_{sp}/c geschieht nach DIN 7745 in Chloroform als Lösungsmittel bei 20 Grad C.

55

BEISPIELE

A. Herstellung der Polymerisate P-1 und P-2

Beispiel 1

Herstellung eines Poly(behenylacrylates) P-1

5

In einem 100 l-Rührkessel werden 51 kg Behenylacrylat (C18-C24-Acrylat), 9 kg 100 N-Öl und 0,051 kg Dodecylmercaptan vorgelegt, mit CO₂-Eis entgast und auf 70 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,191 kg t-Butylperpivalat und 0,115 kg t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 1 Stunde nach Erreichen der Temperaturspitze von 134 Grad C wird mit 0,077 kg Dodecylmercaptan und 0,051 kg t-Butylperbenzoat versetzt und bei 130 Grad C 3 Stunden lang nachpolymerisiert.

Mw (GPC, PMMA-Eichung) = 560 000 g/mol
 η_{sp}/c (CHCl₃, 20 Grad C) 48 ml/g

15 Beispiel 2

Herstellung von Poly(C12-C18-alkylmethacrylat) P-2-1

20 In einem 150 l-Rührkessel werden 2,967 kg eines C12-C18-Alkylmethacrylates (mittlere C-Zahl 14, 17,9 % verzweigt, z.B. auf Basis einer Mischung aus Dobanol 25 L ® der Shell und Talgfettalkohol), 26,7 kg 100 N-Öl und 0,083 kg t-Butylperoctoat vorgelegt, mit CO₂-Eis entgast und auf 85 Grad C erwärmt. Innerhalb von 3,5 Stunden werden dann 37,033 kg C12-C18-Alkylmethacrylat und 0,0741 kg t-Butylperoctoat zudosiert. 2 Stunden nach Zulaufende werden erneut 0,08 kg t-Butylperoctoat zugegeben. Nach weiteren

25 5 Stunden wird mit 33,3 kg 100 N-Öl verdünnt.
 Mw (GPC, PMMA-Eichung) = 410 000 g/mol
 η_{sp}/c (CHCl₃, 20 Grad C) 65 ml/g
 Gew.-Anteil verzweigter Ester 17,9 %

30

Beispiele 3 - 5

Herstellung von Poly(C12-C18-alkylmethacrylaten) mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden der Alkylreste.

35

Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben. Statt Dobanol/Talgfettalkohol werden andere Alkoholgemische eingesetzt. Die folgende Tabelle faßt die Eigenschaften der Polymeren zusammen.

40

45

Beispiel	Alkylreste C-Zahl	Gew.-Anteil verzweigter Ester %	η_{sp}/c (20 Grad C CHCl ₃)	
3	13 - 18	27,2	62	P-2-2
4	13 - 18	38,9	64	P-2-3
5	12 - 18	46,7	63	P-2-4
Vergleichsbeispiel	12 - 18	0	61	V-2-1

50

Beispiel 6

55

Herstellung eines Copolymeren aus i-C10-Methacrylat und Talgfettmethacrylat P-2-5

In einem 100 l Rührkessel werden 37 kg 100 N-Öl, 4,111 kg eines Methacrylsäureesters eines Alkoholgemisches aus 57,9 Gew.-% Talgfettalkohol und 42,1 Gew.-% i-Decylalkohol vorgelegt und auf 85

Grad C erwärmt. Anschließend wird durch Zugabe von CO₂-Eis entgast und 0,016 kg Dodecylmercaptan und 0,032 kg t-Butylperoctoat werden zugegeben. Innerhalb von 3,5 Stunden werden dann weitere 58,889 kg des Methacrylsäureesters, 0,236 kg Dodecylmercaptan und 0,177 kg t-Butylperoctoat zudosiert. 2 Stunden nach Zulaufende werden erneut 0,126 kg t-Butylperoctoat zugegeben. Nach weiteren 5 Stunden ist

5 die Polymerisation beendet.

η_{sp}/c (CHCl₃, 20 Grad C) 22 ml/g

Gew.-Anteil verzweigter Ester = 45,2 %

10 Beispiel 7

Herstellung von Poly(CI-C18-alkylmethacrylat) P-2-6

15 In einem 100 l-Rührkessel werden 1,976 kg C12-C18-Alkylmethacrylat (mittlere C-Zahl 14, 17,9 verzweigt, z.B. auf Basis einer Mischung aus Dobanol 25 L ® der Shell und Talgfettaikohol), 0,0297 kg Methylmethacrylat, 17,8 kg 100 N-Öl und 0,0551 kg t-Butylperoctoat vorgelegt, mit CO₂-Eis entgast und auf 85 Grad C erwärmt. Innerhalb von 3,5 Stunden werden dann 24,664 kg C12-C18-Alkylmethacrylat, 6,223 kg von Methylmethacrylat und 0,0494 kg t-Butylperoctoat zudosiert. 2 Stunden nach Zulaufende werden erneut

20 0,053 kg t-Butylperoctoat zugegeben. Nach weiteren 5 Stunden wird mit 22,18 kg 100 N-Öl verdünnt.

η_{sp}/c (CHCl₃, 20 Grad C) = 34 ml/g

Gew.-Anteil verzweigter Ester = 14,5 %

25 Vergleichsbeispiel 2

Herstellung eines unverzweigten Poly(C16-18-Alkylmethacrylates) V2-2

30 In einem 150 l-Rührkessel wurden 4,889 kg C16-C18-Alkylmethacrylat (z.B. auf Basis Alfol 1618 S ®-Alkohol der Condea), 44,0 kg 100 N-Öl und 0,172 kg t-Butylperoctoat vorgelegt. Nach dem Entgasen mit CO₂-Eis wird auf 85 Grad C erwärmt. Anschließend werden innerhalb von 3,5 Stunden 51,111 kg C16-C18-Alkylmethacrylat und 0,153 kg t-Butylperoctoat mittels einer Dosierpumpe zugegeben. 2 Stunden nach Zulaufende werden erneut 0,112 kg t-Butylperoctoat zugegeben. Nach weiteren 5 Stunden ist die Polymeri-

35 sation abgeschlossen.

Mw (GPC, PMMA-Eichung) = 220 000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl₃, 20 Grad C) = 44 ml/g

Gew.-Anteil verzweigter Ester = 0 %

40

B. Durchführung eines Labor-Filtrationstests zur Bestimmung von Ölausbeute und Filtrationsrate

Die Filtrationsapparatur besteht aus einem Stahlfilter mit Deckel und Kühlmantel und wird mit Hilfe eines Kryostaten im Umlauf gekühlt. Es wird Filtertuch aus der Entparaffinierungsanlage der entsprechen-

45 den Raffinerie verwendet. Das Filtrervolumen beträgt 100 ml. Der Filter ist über einen Glasaufsatz mit 2-Wegehahn mit einem Meßzylinder verbunden. Mittels einer Öl-Drehschieberpumpe, einem Druckminderventil und einem Manometer kann ein definiertes Vakuum an die Filtrationsapparatur angelegt werden. Das zu entparaffinierende Mineralöldestillat wird in der Wärme (oberhalb des Cloud Point) mit den Entparaffinierungs-Lösungsmitteln versetzt und gerührt bis eine klare Lösung resultiert. Diese wird unter

50 Zuhilfenahme eines Kryostaten mit Temperatursteuerung mit definierter Geschwindigkeit auf die gewünschte Filtrationstemperatur abgekühlt. Der Filter wird auf diese Temperatur vorgekühlt.

Sämtliche Filtrationsbedingungen wie Lösungsmittel: Feedstock-Verhältnis, Verhältnis der Lösungsmittel bei Gemischen, Abkühlraten und Filtrationstemperatur entsprechen den in der jeweiligen Raffinerie angewandten Bedingungen. Da das Arbeiten mit Propan im Labor problematisch ist, wurde in solchen

55 Fällen Isooctan anstelle von Propan eingesetzt.

Nach Erreichen der Filtrationstemperatur wird das Gemisch in den vorgekühlten Filter überführt und Vakuum wird angelegt. Das Filtratvolumen wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen und die Filtrationsrate F wird als Steigung der linearen Auftragung von $V/2S^2$ gegen t/V bestimmt, wobei V das Filtratvolumen,

t die Zeit in sec. und S die Filterfläche in cm^2 ist.

- Nach Abdestillieren der Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers, gegebenenfalls azeotrop unter Zuhilfenahme eines weiteren Lösungsmittels wird das erhaltene entparaffinierte Öl zur Gewichtskonstanz getrocknet und gravimetrisch die blausbeute bestimmt. Die Bestimmung des Ölgehalts im abfiltrierten Paraffin erfolgt nach ISO 2908.
- 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Beispiel 8						
Entparaffinierung von Heavy Neutral 95 einer spanischen Raffinerie						
Lösungsmittel = Isooctan, HN 95 : Lösungsmittel = 1 : 4 (Gew.). Abkühlung von +60 Grad C auf +5 Grad C erfolgte unter Rühren durch Einstellen in ein 0 Grad C Kältebad und von +5 Grad C auf -20 Grad C durch Einstellen in ein -22 Grad C Kältebad. Anschließend wurde weitere 20 Minuten gerührt, dann filtriert.						
Dewaxing Additive				Entparaffinierung		
Polyalkylacrylat	Polyalkylmethacrylat	% verzweigt	Mischungsverhältnis	Filterbarkeit F (cm ² /s)	Filtrationszeit (sec.)	Ölausbeute %
-	-	-	-	1,1 x 10 ⁻²	2460	73,7
P-1	-	-	-	9 x 10 ⁻²	300	83,0
P-1	P-2-1	17,9	1 : 1	26 x 10 ⁻²	90	83,9
P-1	P-2-1	17,9	2 : 1	47 x 10 ⁻²	70	85,4
P-1	P-2-2	27,2	1 : 1	48 x 10 ⁻²	60	84,6
P-1	P-2-3	38,9	1 : 1	70 x 10 ⁻²	40	84,7
P-1	V-2-1	0	1 : 1	18 X 10 ⁻²	150	83,7

Beispiel 3						
Entparaffinierung von Bright Stock 95 einer spanischen Raffinerie						
Lösungsmittel: Isooctan						
Bedingungen der Laborexperimente wie in Beispiel 8 beschrieben						
Polyalkylacrylat	Dewaxing Additive			Entparaffinierung		
	Polyalkylmethacrylat	% verzweigt	Mischungsverhältnis	Filterbarkeit F (cm ² /s)	Filtrationszeit (sec.)	Ölausbeute %
-	-	-	-	0,09 x 10 ⁻²	3 300	83
P-1	-	-	-	14 x 10 ⁻²	180	83,4
-	P-2-1	17,9	-	4 x 10 ⁻²	480	82,8
P-1	P-2-1	17,9	1 : 1	24 x 10 ⁻²	90	83,2
P-1	P-2-1	17,9	3 : 1	25 x 10 ⁻²	120	83,2
P-1	P-2-1	17,9	5 : 1	28 x 10 ⁻²	90	83,4
P-1	P-2-1	17,9	10 : 1	23 x 10 ⁻²	120	83,3
P-1	P-2-2	27,2	1 : 1	28 x 10 ⁻²	90	82,8
P-1	P-2-3	38,9	1 : 1	23 x 10 ⁻²	90	82,6
P-1	P-2-6	14,5	1 : 1	23 x 10 ⁻²	100	83,3
-	V-2-2	0	-	4 x 10 ⁻²	420	82,9
P-1	V-2-2	0	1 : 1	14 x 10 ⁻²	180	82,8
P-1	V-2-1	0	1 : 1	22 x 10 ⁻²	140	82,8

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Beispiel 10									
Entparaffinierung von 500 N Feedstock einer deutschen Raffinerie									
Lösungsmittel Ethylmethylether : Toluol = 1 : 1 (Vol). Das Verhältnis Feedstock zu Lösungsmittel betrug 1:3. Abgekühlt wurde von + 70 Grad C auf -17 Grad C mit 3,5 Grad C/min., bei -17 Grad C erfolgte die Filtration									
Dewaxing Additive					Entparaffinierung				
Polyacrylat	Polymethacrylat	% verzweigt	Mischungsverhältnis	Dosierung	Filterbarkeit F (cm ² /s)	Filtrationszeit (sec.)	Ölausbeute %	Ölgehalt des Paraffins %	
-	-	-	-	-	1,5 x 10 ⁻²	1 100	42,4	63,4	
P-1	-	-	-	250	3,6 x 10 ⁻²	420	57,3	-	
-	P-2-1	17,9	-	500	3,6 x 10 ⁻²	480	57,4	58	
P-1	P-2-1	17,9	1 : 1	250	1,8 x 10 ⁻²	840	43,2	-	
P-1	P-2-1	17,9	1 : 1	500	1,4 x 10 ⁻²	1 260	44,9	-	
P-1	P-2-1	17,9	2 : 1	250	4,1 x 10 ⁻²	420	57,1	-	
P-1	P-2-1	17,9	2 : 1	500	3,8 x 10 ⁻²	440	57,5	-	
P-1	P-2-1	17,9	1 : 2	250	4,1 x 10 ⁻²	420	58,1	-	
P-1	P-2-1	17,9	1 : 2	500	4,5 x 10 ⁻²	380	59,2	55,3	
P-1	P-2-1	17,9	1 : 3	250	3,6 x 10 ⁻²	480	53,5	-	
P-1	P-2-2	27,2	1 : 1	500	3,95 x 10 ⁻²	420	57,2	56	
P-1	P-2-3	38,9	1 : 1	500	3,9 x 10 ⁻²	420	55,1	-	
P-1	P-2-4	46,1	1 : 1	250	3,5 x 10 ⁻²	480	55,4	-	
P-1	P-2-5	45,2	1 : 1	250	3,1 x 10 ⁻²	540	54,8	-	
P-1	P-2-5	45,2	1 : 1	500	3,8 x 10 ⁻²	420	58,0	-	
P-1	P-2-5	45,2	1 : 1	250	3,4 x 10 ⁻²	540	53,2	-	
P-1	P-2-5	45,2	1 : 1	500	4,2 x 10 ⁻²	420	58,1	-	
P-1	P-2-5	45,2	1 : 1	250	3,6 x 10 ⁻²	420	55,6	-	
P-1	V-2-2	0	1 : 1	500	2,8 x 10 ⁻²	600	54,5	-	
P-1	V-2-2	0	-	500	2,2 x 10 ⁻²	660	43,5	-	
P-1	V-2-1	0	1 : 1	500	3,6 x 10 ⁻²	420	55,9	-	

Ansprüche

5

1. Verfahren zur Lösungsmittel-Entparaffinierung von paraffinhaltigen Erdölprodukten unter Verwendung mindestens eines zur Entparaffinierung geeigneten Lösungsmittels und eines polymeren Entparaffinierungs-Hilfsmittels auf Polyacrylatbasis, wobei man die zu entparaffinierenden Produkte mit dem Lösungsmittel und mit dem polymeren Entparaffinierungsmittel mischt, die erhaltene Mischung abkühlt und das abgeschiedene

10

Wachs abtrennt,

dadurch gekennzeichnet,

daß man als Entparaffinierungs-Hilfsmittel ein Polymergemisch bestehend aus

I) einem Polymerisat P-1 aus Estern der Acrylsäure mit C10-C40-Alkanolen und

II) einem Polymerisat P-2 aus Estern der Methacrylsäure mit Alkanolen, die einen Anteil von mehr als 10

15

Gew.-% an verzweigten Alkanolen aufweisen,

verwendet, mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten I) und II) 1 : 20 bis 20 : 1 beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten I) und II) 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt.

20

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate P-1 aus Acrylestern von C18-C24-Alkanolen aufgebaut sind.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate P-2 aus Estern der Methacrylsäure mit C1-C40-Alkanolen aufgebaut sind.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat P-2 zu mindestens 80

25

Gew.-% aus Estern der Methacrylsäure mit C10-C24-Alkanolen aufgebaut ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat P-2 bis zu 20 Gew.-% aus Estern der Methacrylsäure mit C1-C9-Alkanolen aufgebaut ist.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 8450

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	US-A-4 451 353 (BRIENS et al.) * Insgesamt * -----	1	C 10 G 73/04
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	28 Dezember 90	DE LA MORINERIE B.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			