



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 270 314 A1

4(51) C 10 G 1/04
B 01 J 23/76

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 G / 306 331 2	(22)	25.08.87	(44)	26.07.89
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD				
(72)	Wallach, Dagobert, Dr. rer. nat.; Zimmermann, Gerhard, Prof. Dr. habil.; Anders, Klaus, Prof. Dr. sc. nat.; Sommer, Holm, Dr. rer. nat.; Kunze, Peter, Dr. rer. nat.; Becker, Karl, Dr. sc. nat.; John, Heino, Dr. rer. nat., DD				
(54)	Verfahren zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen				

(55) Erdölrückstände, Behandlungsverfahren, Asphalten-Abbau, Einwegkatalysator, Destillatölgewinnung, Reaktivlösungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen aus der Erdölverarbeitung und/oder der Kohleverflüssigung mit dem Ziel des Abbaus der Asphaltene, Präasphaltene und der Destillatölgewinnung. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß diese Rückstände mit einem Reaktivlösungsmittel und einem Einwegkatalysator, der Zink-, Mangan- und Eisenverbindungen insbesondere als Oxide, Hydroxide und Sulfate enthält, vermischt und in einer Reaktionszone bei 5 bis 40 MPa und 473 bis 773 K bis zu 200 Minuten behandelt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen aus der Erdölverarbeitung und der Kohleverflüssigung in Gegenwart von Reaktivlösungsmitteln und Einwegkatalysatoren bei 5 bis 50 MPa, 473 bis 773 K und während eines Zeitraums von 30 bis 200 Minuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß Katalysatoren verwendet werden, die eine Kombination von Zink-, Mangan- und Eisenverbindungen, insbesondere als Oxide, Hydroxide und Sulfate, enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der verwendete Katalysator 13 bis 30 Ma.-% Zinkverbindungen, 0,1 bis 3 Ma.-% Manganverbindungen, 3 bis 10 Ma.-% Eisenverbindungen und 5 bis 20 Ma.-% Schwefel als Sulfat enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Einwegkatalysator in solchen Mengen zugegeben wird, daß seine Konzentrationen im Einsatzprodukt 0,2 bis 5 Ma.-%, bevorzugt aber 0,5 bis 2,5 Ma.-%, bezogen auf den kohlenwasserstoffhaltigen Rückstand, betragen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der verwendete Einwegkatalysator ein Abprodukt aus der Lithoponeherstellung ist, das durch Trocknung gewonnen wurde.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das eingesetzte Reaktivlösungsmittel 20 bis 100 Ma.-% Alkenaromaten, Hydroaromaten, Alkylaromaten und/oder deren Mischungen und gegebenenfalls sauerstoffhaltige Verbindungen, wie z. B. Alkohole, enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen aus der Erdölverarbeitung und/oder Kohleverflüssigung, bei dem insbesondere asphaltenreiche und hochsiedende Inhaltsstoffe in wertvolle Destillatöle überführt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Hochsiedende kohlenwasserstoffhaltige Rückstände aus der Erdölverarbeitung und der Kohleverflüssigung fallen in allen Industrieländern in unterschiedlich großen Mengen an. Sie enthalten häufig größere Mengen an Präasphaltenen, Asphaltenen, komplex gebundene Metalle und Heteroatomverbindungen des Schwefels, Stickstoffs und Sauerstoffs. Deshalb treten bei der stoffwirtschaftlichen Nutzung solcher kohlenwasserstoffhaltigen Rückstände große Schwierigkeiten auf, so daß sie weitgehend nur einer energetischen Verwertung zugeführt werden. Bei einer katalytischen Verarbeitung solcher Rückstände erfolgt durch Ablagerung von gebundenen Metallen, durch Koksbildung aus den Asphaltenen und Präasphaltenen und durch die Heteroverbindungen eine rasche Desaktivierung der verwendeten teuren Katalysatoren, was mit hohen ökonomischen Aufwendungen verbunden ist (DE-OS 1 007 308, DE-OS 1 418 448). Hoch feststoffhaltige Rückstände z. B. aus der Kohlehydrierung sind nach diesem Verfahren nicht verarbeitbar. Es wird eine Vielzahl von Entasphaltierungsverfahren, insbesondere die Abtrennung der Asphaltene mit paraffinischen Fällungsmitteln unter Normal- und überkritischen Bedingungen zur Reinigung der schweren kohlenwasserstoffhaltigen Rückstände vorgeschlagen (DE-OS 845 089, DD-PS 85 819, DE-OS 1 795 080, DE-OS 2 024 343, SU-PS 113 325 und DD-PS 50 829).

Alle diese genannten Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß die Asphaltene nur ausgefällt und abgetrennt werden, ohne sie in destillierbare Verbindungen zu überführen. Damit gehen sie jedoch einer stoffwirtschaftlichen Nutzung verloren. Den gleichen Nachteil weist das in der DE-OS 3 433 529 beschriebene Verfahren auf, bei dem Rückstände in einem Gemisch von hydroaromatischen Verbindungen und Phenolen extrahiert werden, um die in den kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen enthaltenen Öle zu gewinnen. Die Asphaltene verbleiben im Extraktionsrückstand.

Weiterhin sind Verfahren bekannt, bei denen asphaltenreiche Rückstände mit Reaktivlösungsmitteln unter überkritischen Bedingungen in Abwesenheit von Wasserstoffgas und Katalysatoren behandelt werden (DD-PS 282 807, DD-PS 282 809, DD-PS 282 810, DD-PS 282 811 und DD-PS 282 812). Mit diesem Verfahren ist es möglich, einen Teil der in den kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen enthaltenen Asphaltene und Präasphaltene in Destillatöle abzubauen und entsprechend die Ölausbeute zu steigern. Jedoch liegen die Asphaltenabbauraten nach den genannten Verfahren je nach Art des verwendeten Reaktivlösungsmittels bei etwa 50 bis 80 Ma.-%.

Weiterhin wird in der DE-OS 3 442 506 von einem Verfahren zur Aufarbeitung von kohlenstoffhaltigen Abfällen und Biomassen berichtet, bei dem derartige Abfälle, denen Kohle- und Erdölprodukte zugemischt sein können, in Gegenwart von Wasserstoff und/oder wasserstoffübertragenden Verbindungen gegebenenfalls unter Verwendung von Wegwerfkatalysatoren bei Temperaturen von 342 bis 873 K und Drücken von 0,1 bis 60 MPa behandelt werden. Aus den Reaktionsparametern geht hervor, daß diese Behandlung auch außerhalb des überkritischen Zustandes durchgeführt wird, wobei keine stoffwandelnden Reaktionen von Asphaltenen in Richtung Destillatöle beschrieben werden.

Bei den verwendeten katalytisch wirksamen Komponenten handelt es sich um allgemein bekannte Wegwerfkatalysatoren, die für die Kohle- und Schwerölhydrierung eingesetzt werden, insbesondere um teilweise dotierte kohlestämmige Materialien, die bei der Herdofenverkokung und Kohlevergasung anfallen. Außerdem besitzen diese eisenhaltigen Kontakte wie Luxmassen u. ä. eine geringere Aktivität, was große Katalysatorkonzentrationen erfordert. Dies ist besonders auf die hohe Dichte dieser Materialien und der damit verbundenen Sinkgeschwindigkeiten zurückzuführen. Die Verwendung von kommerziell geträgerten

Katalysatoren (P. A. Herten, W. R. Jackson und F. P. Lankins, Fuel [1985], Vol. 64, 9, 1251-1259) für den Abbau von Asphaltenen und ähnlichen Komponenten scheitert an der Verfügbarkeit und den hohen Kosten für die Herstellung und kann nur von theoretischem Interesse sein.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen der Erdölverarbeitung und/oder der Kohleverflüssigung, das eine stoffwirtschaftliche Nutzung dieser Materialien bei geringem Rückstandsanfall ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe besteht darin, kohlenwasserstoffhaltige Rückstände der Erdölverarbeitung und/oder der Kohleverflüssigung mit hohem Gehalt an Asphaltenen und Präasphaltenen mit einem speziellen Einwegkatalysator in Gegenwart von Reaktivlösungsmitteln unter Bildung von Destillatölen zu behandeln.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die kohlenwasserstoffhaltigen Rückstände mit einem Einwegkatalysator, der aus einer Kombination aus Zink-, Mangan- und Eisenverbindungen, insbesondere der Oxide, Hydroxide und Sulfate besteht, vermischt und dieses Gemisch mit einem Reaktivlösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das Alkylaromaten, Hydroaromaten, Alkenaromaten und/oder deren Mischungen und gegebenenfalls sauerstoffhaltige Verbindungen wie Alkohole enthält, bei 5 bis 40 MPa und 473 K bis 783 K bis zu 200 Minuten behandelt werden. Dabei hat es sich als günstig erwiesen, 0,2 bis 5 Ma.-%, günstiger aber 0,5 bis 2,5 Ma.-% des Einwegkatalysators zuzusetzen. Das Reaktivlösungsmittel wird in bekannter Weise zwischen 5 und 50 Ma.-%, bezogen auf den kohlenwasserstoffhaltigen Rückstand, zugesetzt. Das so erhaltene Gemisch wird auf Druck gebracht, aufgeheizt und anschließend in einer Reaktionszone unter den genannten Prozeßbedingungen umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird danach in Fraktionen getrennt, die in bekannter Weise verarbeitet werden können. Das eingesetzte Reaktivlösungsmittel kann gegebenenfalls zurückgewonnen und nach Aufhydrierung wiederverwendet werden. Der Einwegkatalysator verbleibt im Rückstand.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bereits bei Verwendung geringer Mengen des Einwegkatalysators der genannten Zusammensetzung der Molmassenabbau der in den kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen enthaltenen Präasphaltenen und Asphaltene zu destillierbaren Produkten wesentlich günstiger bezüglich der Ausbeute an Destillatölen verläuft, als dies nur mit dem Reaktivlösungsmittel ohne Katalysator unter den gleichen Bedingungen erreicht wird. Das Verfahren liefert kaum gasförmige Kohlenwasserstoffe als unerwünschte Nebenprodukte.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die stoffwirtschaftliche Verarbeitung von Rückständen der Erdölverarbeitung und/oder der Kohleverflüssigung mit relativ hohem Gehalt an Asphaltenen und Feststoffen und/oder öllöslichen Aschen, die sonst einer stoffwirtschaftlichen Nutzung nur mit großem technischen Schwierigkeiten zugänglich sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist kostengünstig, weil es sich bei dem Einwegkatalysator um ein Abprodukt der Industrie handelt. Die Gesamtökonomie kann durch Verwendung von Reaktivlösungsmittelgemischen, die bei erdöl- oder carbochemischen Prozessen kostengünstig anfallen, noch verbessert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

1000g eines Rückstandes aus der Kohlehydrierung mit einem Siedebeginn 615K und einem Gehalt an n-Heptanunlöslichen (Asphaltene) von 16,2 Ma.-% wurden mit 300g einer Mischung aus Tetralin/Toluen (7:1) als Reaktivlösungsmittel 60 Minuten bei einer Temperatur von 700K und einem Druck von 215 MPa einer Reaktionszone behandelt. Nach Abtrennung von 300ml einer Fraktion, die das Reaktivlösungsmittel enthält, besaß der Rückstand einen Asphaltengehalt von 5,2 Ma.-%.

Beispiel 2:

1000g eines Rückstandes aus der Kohlehydrierung mit einem Siedebeginn 615K und einem Gehalt an n-Heptanunlöslichen (Asphaltene) von 16,2 Ma.-% wurden mit 300g einer Mischung aus Tetralin/Toluen (1:7) als Reaktivlösungsmittel und 1,25 Ma.-% eines Einwegkatalysators (Zusammensetzung entsprechend Tabelle 1) vermischt und 60 Minuten bei einer Temperatur von 700 K und einem Druck von 22 MPa in einer Reaktionszone behandelt. Nach Abtrennung von 300ml einer Fraktion, die das Reaktivlösungsmittel enthält, besaß der Rückstand einen Asphaltengehalt von 1,5 Ma.-%.

Beispiel 3:

1000g eines Rückstandes aus der Kohlehydrierung mit einem Siedebeginn 615K und einem Gehalt an n-Heptanunlöslichen (Asphaltene) von 16,2 Ma.-% wurde mit 300g einer hydrierten Pyrolyseölfraction (Siedende 488K) als Reaktivlösungsmittel und 1,25 Ma.-% eines Einwegkatalysators (Zusammensetzung entsprechend Tabelle 1) vermischt und 60 Minuten bei einer Temperatur von 700K und einem Druck von 22 MPa in einer Reaktionszone behandelt. Nach Abtrennung von 300ml einer bis 490K siedenden Fraktion besaß der Rückstand einen Asphaltengehalt von 1,0 Ma.-%.

Tabelle 1: Zusammensetzung der verwendeten Einwegkatalysatoren

Ma.-% (als Element gerechnet)	Beispiel 2	Beispiel 3
Zink	19,3	24,4
Mangan	0,1	0,5
Eisen	5,9	5,4
Schwefel	15,3	11,8
Natrium	1,2	0,9
Aluminium	0,1	0,4
Calcium	17,2	7,4