



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **279 492 A1**

4(51) C 10 G 19/02

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung voröffentlicht

| | | | | | |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 10 G / 325 049 3 | (22) | 16.01.89 | (44) | 06.06.90 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

| | |
|------|--|
| (71) | VEB Hydrierwerk Zeitz, Zeitz 2, 4900, DD |
| (72) | Albrecht, Bernd, Dipl.-Ing.; Wochnik, Michael; Fiedler, Helmut, Dipl.-Ing., DD |

(54) **Verfahren zur Entchlorierung leichtsiedender Mineralölkomponenten**

(55) Entchlorierung; Mineralölkomponenten; Altöle; chlorhaltige Destillatfraktionen; wäßrige Natriumphenolatlösung; Sumpfhase; Ölphase; wäßrige Phase; phenolische Phase

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entchlorierung leichtsiedender Mineralölkomponenten, das vor allem bei der Nachbehandlung von aus Altölen stammenden chlorhaltigen Destillatfraktionen anwendbar ist. Das erfindungsgemäße Verfahren ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die Mineralölkomponente unter bestimmten Bedingungen mit einer wäßrigen Natriumphenolatlösung vermischt, danach die von der Mineralölkomponente abgetrennte Sumpfhase abgekühlt und in Ölphase, wäßrige Phase und phenolische Phase aufgetrennt wird. Vorteil des Verfahrens ist der geringe Aufwand an Energie und an leicht verfügbaren Hilfsstoffen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entchlorierung leichtsiedender Mineralölkomponenten, insbesondere solcher im Siedebereich zwischen 80 und 400°C, durch Behandlung der chlorhaltigen Mineralölkomponente mit einem alkalihaltigen Mittel und anschließende Phasentrennung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mineralölkomponente mit 0,05 bis 0,20 Masseteilen einer wäßrigen Natriumphenolatlösung bezogen auf 1 Masseteil Mineralölkomponente bei einer Temperatur zwischen 100 und 125°C, einem Druck zwischen 1,5 und 2,5 bar und einer Reaktionszeit zwischen 1 und 3 Stunden innig vermischt, danach die behandelte Mineralölkomponente von der spezifisch schwereren Sumpffphase getrennt und die Sumpffphase auf eine Temperatur zwischen 40 und 60°C abgekühlt wird sowie die dadurch entstehenden Produkte Ölphase, wäßrige Phase und phenolische Phase voneinander getrennt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mineralölkomponente mit einer wäßrigen 55- bis 62%igen Natriumphenolatlösung innig vermischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zu der Sumpffphase bei ihrer Abkühlung auf eine Temperatur zwischen 40 und 60°C 0,03 bis 0,1 Masseteile Wasser bezogen auf 1 Masseteil Mineralölkomponente zugegeben werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ölphase zu der chlorhaltigen Mineralölkomponente rückgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entchlorierung leichtsiedender Mineralölkomponenten, insbesondere solcher im Siedebereich zwischen 80 und 400°C, das vor allem bei der Nachbehandlung von aus Altölen stammenden chlorhaltigen Destillatfraktionen anwendbar ist.

Charakteristik des bekanntesten Standes der Technik

Es ist bekannt, chlorhaltige organische Flüssigkeiten zum Zwecke der Entchlorierung mit Reagenzien zu behandeln. Insbesondere die bei der Aufarbeitung oder Regenerierung von industriellen Abfallölen in der Destillationsstufe anfallenden leichtsiedenden Mineralölkomponenten erfordern eine Nachbehandlung, da sich in diesen Fraktionen die chlorhaltigen Verbindungen anreichern.

So werden beispielsweise nach DE-OS 3621175 Kohlenwasserstofföle zur Enthlogenisierung mit Alkali- oder Erdalkalialkoholaten behandelt. Bekannt sind weiterhin der Einsatz von Kalium- und Natriumhydroxid (DE-OS 2818521), Alkali- oder Erdalkalicarbonat (US-PS 4246255), Erdalkalioxiden (US-PS 4447262) oder dispergierten Alkalimetallen (DEGUSSA-Verfahren) als Reagenzien. Ein spezielles Anwendungsgebiet der Entchlorierung bildet die Entfernung von polychlorierten Biphenylen (PCB) aus Mineralölkomponenten, insbesondere aus Transformatorenölen und Altölen.

Beim DEGUSSA-Verfahren erfolgt die Aufarbeitung von Altölen mit feinverteiltem metallischen Natrium, was zur Entfernung der organischen Chlorverbindungen, insbesondere zur Zerstörung der PCB-Anteile führt.

Weitere bekannte Entchlorierungsverfahren verwenden Lösungsmittel zur Behandlung der Mineralölkomponenten, so werden nach DE-OS 3427878 Alkohole und nach DE-OS 3311879 Dimethylformamid oder Furfural eingesetzt. Auch die Verwendung von Adsorberharzen (DE-PS 3401866), Kieselgel (DD-PS 258025), Bleicherden, Tonerden, aktiviertem Siliciumdioxid oder Aluminiumhydroxid, Kalk (US-PS 4612404) oder Molekularsieben (US-PS 3862900) zur Entchlorierung von Mineralölen ist bekannt.

Bei dem gemäß DE-OS 3621175 vorgeschlagenen Verfahren zur Enthlogenisierung von Kohlenwasserstoffölen werden die Öle mit Alkalialkoholaten, beispielsweise Natriumethylhexylat bei Temperaturen zwischen 120 und 400°C vermischt. Danach erfolgt die Abtrennung der Reaktionsprodukte (Alkalihalogenide) vom behandelten Öl. Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens ist, daß das verwendete Alkoholat im Öl lösbar ist. Nachteile des Verfahrens sind die Verwendung spezieller Reagenzien, die schwer verfügbar sind und in Erdölraffinerien nicht zum üblichen Hilfsstoffsortiment gehören sowie der hohe Energieaufwand infolge der hohen Behandlungstemperaturen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Entchlorierung leichtsiedender Mineralölkomponenten, das sich durch einen geringen Aufwand an leicht verfügbaren Hilfsstoffen und Energie auszeichnet und damit geringe Verarbeitungskosten aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Entchlorierung der Mineralölkomponenten unter Verwendung von in Erdölraffinerien üblicherweise vorhandenen Hilfsstoffen in technisch einfacher Verfahrensweise durchzuführen.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Entchlorierung leichtsiedender Mineralölkomponenten, insbesondere solcher im Siedebereich zwischen 80 und 400°C, durch Behandlung der chlorhaltigen Mineralölkomponente mit einem alkalihaltigen Mittel und anschließende Phasentrennung im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die Mineralölkomponente mit 0,05 bis 0,20 Masseteilen einer wäßrigen, vorzugsweise 55- bis 62%igen Natriumphenolatlösung bezogen auf 1 Masseteil Mineralölkomponente bei einer Temperatur zwischen 100 und 125°C, einem Druck zwischen 1,5 und 2,5 bar und einer Reaktionszeit zwischen 1 und 3 Stunden innig vermischt, danach die behandelte Mineralölkomponente von der spezifisch schwereren Sumpffphase getrennt und die Sumpffphase auf eine Temperatur zwischen 40 und 60°C abgekühlt wird sowie die dadurch entstehenden Produkte Ölphase, wäßrige Phase und phenolische Phase voneinander getrennt werden. Bei der Abkühlung der Sumpffphase auf eine Temperatur zwischen 40 und 60°C werden ihr vorteilhafterweise 0,03 bis 0,1 Masseteile Wasser bezogen auf 1 Masseteil Mineralölkomponente zugegeben. Dadurch wird die Phasentrennung verbessert. Die Ölphase wird vorzugsweise zu der chlorhaltigen Mineralölkomponente rückgeführt.

Die Herstellung der wäßrigen Natriumphenolatlösung erfolgt aus Natronlauge und Phenol.

Überraschenderweise zeigte sich, daß mit dem vorgeschlagenen Verfahren eine Entchlorierung der Mineralölkomponente bei Erreichung hoher Produktausbeuten durch Rückführung der entstehenden Ölphase möglich ist. Die erforderlichen Rohstoffe Natronlauge und Phenol gehören zum Hilfsstoffsortiment einer üblichen Erdölraffinerie. Phenol dient als selektives Lösungsmittel für Raffinationsprozesse, Natronlauge wird für Neutralisationsprozesse verwendet.

Bei der Kontaktierung der Natriumphenolatlösung und der Mineralölkomponente kommt es nach dem Absetzen zur Ausbildung einer Sumpffphase, in der auch die Reaktionsprodukte (beispielsweise Natriumchloride) enthalten sind. Die Sumpffphase zerfällt nach Abkühlung in drei Schichten. Die leichte Ölphase enthält neben der Mineralölkomponente noch 3 bis 10% Phenol. Um eine weitere Aufarbeitungsstufe zu vermeiden (beispielsweise das Auswaschen des Phenols mit Wasser), wird diese Ölphase zweckmäßigerweise dem chlorhaltigen Einsatzprodukt wieder zugeführt. Die spezifisch schwerere wäßrige Phase enthält ebenfalls gelöstes Phenol (8 bis 15%) und die Hauptmenge der Reaktionsprodukte. Die spezifisch schwerste phenolische Phase enthält Wasser (25 bis 35%) und Mineralöl (3 bis 8%) sowie einen Teil der Reaktionsprodukte. Sie kann innerhalb der Erdölraffinerie in geringen Anteilen dem Phenol wieder zugemischt werden. Dadurch wird der Wassergehalt des Phenols nur unwesentlich verändert.

Somit verbleibt lediglich die wäßrige Phase als Abfallprodukt und damit ein geringer Phenolanteil als Hilfsstoffverlust.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den Verfahren des Standes der Technik folgende Vorteile:

- Kostengünstiges Verfahren durch Verwendung von in Erdölraffinerien verfügbaren Hilfsstoffen,
- Erreichung einer hohen Produktausbeute durch teilweise Phasenrückführung,
- Minimalanfall von Abprodukten.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Bei der Regenerierung eines Industrialtöles fällt in der Destillationsstufe eine chlorhaltige Benzinfraktion mit folgenden Kennwerten an:

| | |
|----------------------|---------------------------|
| Dichte bei 20°C: | 0,783 g/cm ³ , |
| Viskosität bei 20°C: | 1,09 mm ² /s, |
| Siedebeginn: | 100°C, |
| Siedende: | 250°C, |
| Chlorgehalt: | 3%. |

Zwecks Absenkung des Chlorgehaltes wird die Benzinfraktion mit wäßriger 60%iger Natriumphenolatlösung behandelt. Dazu wird die Benzinfraktion mit 0,11 Masseteilen der Natriumphenolatlösung bezogen auf 1 Masseteil Benzin bei einer Temperatur von 120°C, einem Druck von 2 bar und einer Reaktionszeit von 2,5 Stunden innig vermischt. Danach erfolgt die Abtrennung der derart behandelten Benzinfraktion von der spezifisch schwereren Sumpffphase. Die Sumpffphase wird auf eine Temperatur von 50°C abgekühlt, wobei es zur Ausbildung von drei Phasen kommt. Benzinphase, wäßrige Phase und phenolische Phase werden voneinander getrennt.

Die behandelte Benzinfraktion fällt mit einer Ausbeute von 0,74 Masseteilen und einem Chlorgehalt von 1,4% an.

Die Menge der Sumpffphase beträgt 0,37 Masseteile bezogen auf 1 Masseteil Benzin.

Die nach der Abkühlung der Sumpffphase entstehenden Produkte fallen wie folgt an:

| | |
|--|-----------------|
| Benzinphase: | 0,24 Masseteile |
| Wasserphase: | 0,05 Masseteile |
| Phenolphase: | 0,08 Masseteile |
| (jeweils bezogen auf 1 Masseteil Benzin) | |

Die Benzinphase enthält 5,5% Phenol und wird deshalb zum Einsatzprodukt in den Prozeß zurückgeführt.