



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 242 632 A1

4(51) C 10 G 45/02  
C 10 G 49/20

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 10 G / 282 807 5 | (22) | 13.11.85 | (44) | 04.02.87 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

---

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (71) | VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt, 1330 Schwedt, DD                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| (72) | Limmer, Heinz, Dipl.-Chem.; Franke, Hermann, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Sommer, Holm, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wallach, Dagobert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Zimmermann, Gerhard, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Andruschka, Bernd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Anders, Klaus, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Rodewald, Dieter, Dipl.-Chem.; Schütter, Hartmut, Dipl.-Ing., DD |

---

|      |                                                                            |
|------|----------------------------------------------------------------------------|
| (54) | Verfahren zur Erhöhung des Gebrauchswertes von Kohlenwasserstofffraktionen |
|------|----------------------------------------------------------------------------|

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von schweren Kohlenwasserstofffraktionen mit dem Ziel, die für die Weiterverarbeitung unerwünschten Inhaltsstoffe zu entfernen. Erfindungsgemäß erfolgt die Behandlung derart, daß die schweren Kohlenwasserstofffraktionen mit Wasserstoffüberträgern und gegebenenfalls unter Zusatz einer niedrigsiedenden Komponente vermischt und bei Temperaturen von 473 bis 773 K und Drücken zwischen 5 und 40 MPa unter überkritischen Bedingungen über einen bestimmten Zeitraum in einer Reaktionszone behandelt werden.

### Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Erhöhung des Gebrauchswertes von Kohlenwasserstofffraktionen, insbesondere von schweren Rückständen aus der Erdölverarbeitung, wie Recyclingöle, Kokeröle, Vakuumrückstände und andere Rückstandsfraktionen aus der Kohleveredlung oder der thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese Kohlenwasserstofffraktionen ohne Zugabe von Katalysatoren und ohne Zugabe von Wasserstoffgas in Gegenwart einer Menge von 5 bis 100 Vol.-%, bezogen auf die Kohlenwasserstofffraktion, mit unter Normalbedingungen flüssigen Wasserstoffüberträgern und gegebenenfalls unter Zusatz einer niedrigsiedenden Komponente vermischt und bei Temperaturen von 473 bis 773 K und Drücken zwischen 5 und 40 MPa unter überkritischen Bedingungen über einen Zeitraum von 20 bis 500 Minuten in einer Reaktionszone behandelt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Wasserstoffüberträger Hydroaromaten, Alkylaromaten, Alkenoaromaten, technische Kohlenwasserstofffraktionen und deren Gemische mit aromatischen Verbindungen verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die verwendeten Wasserstoffüberträger einen Lösungsparameter nach Hildebrand von mindestens 3,5 besitzen.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Wasserstoffüberträger bzw. die leichtsiedende Zusatzkomponente nach der Behandlung abgetrennt, hydriert und im Kreislauf gefahren wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Wasserstoffüberträger im Reaktionsprodukt verbleibt.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei Verwendung hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen der Mischung vor der Behandlung 1 bis 30 Vol.-% einer Zusatzkomponente, die unter den Reaktionsbedingungen überkritisch ist, hinzugefügt werden.
7. Verfahren nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei der Zusatzkomponente vorzugsweise um sauerstoffhaltige Verbindungen handelt.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von schweren Kohlenwasserstofffraktionen wie Recyclingöle, Kokeröle, Vakuumrückstände und andere Rückstandsfraktionen, mit dem Ziel, unerwünschte oder die Verarbeitung belastende Inhaltsstoffe zu entfernen.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Schwere Kohlenwasserstofffraktionen, insbesondere Recyclingöle und Rückstände aus unterschiedlichen Verarbeitungsprozessen des Erdöls oder der Kohleverflüssigung enthalten häufig noch erhebliche Anteile unerwünschter Komponenten, wie z. B. Asphaltene, komplex gebundene Metalle, gumähnliche Produkte sowie Schwefel-Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen. Solche Inhaltsstoffe beeinträchtigen den Einsatz dieser Kohlenwasserstofffraktionen als schwere Heizöle oder Visbreakereinsatzprodukte, da einerseits die Emission von Schwefeldioxid die Umwelt stark belastet und andererseits die Bildung von Harzen und Koks weiterverarbeitende Verfahren negativ beeinflusst. Werden diese Fraktionen katalytisch gereinigt, dann werden die Katalysatoren durch die Anwesenheit von Schwefelverbindungen, durch Ablagerung von Metallen sowie durch Koksbildung rasch deaktiviert. Deshalb sind diese Verfahren mit hohen ökonomischen Aufwendungen verbunden (DE-PS 1007308, DE-PS 1418448 und DRP 720825).

Vakuumrückstände aus der Kohlehydrierung sind wegen der hohen Feststoffkonzentration grundsätzlich nur energetisch zu nutzen oder über eine partielle Oxidation zur Herstellung von Wasserstoff oder Synthesegas geeignet. Eine katalytische Behandlung ist wenig erfolgreich.

Weitere Verbreitung hat die Abtrennung der Asphaltene mit Hilfe von Propen, Propan, Butan, Pentan und Hexan gefunden, wobei die Asphaltene ausgefällt werden (DE-PS 845089, DD-PS 85819, DE-PS 1795080 und DE-PS 2024343). Auch die Entasphaltierung mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen unter überkritischen Extraktionsbedingungen, wobei auch andere Lösungsmittel im Gemisch verwendet werden können, ist bekannt (SU-PS 113325, DD-PS 50829). Die gleichzeitige Abtrennung von Asphaltenen und die Entfernung von Schwefelverbindungen beschreibt die Patentschrift DE-PS 2202526. Hier wird Wasserdampf bei höheren Temperaturen mit der Kohlenwasserstofffraktion gemischt und die entstandene Emulsion, die alle unerwünschten Verunreinigungen enthalten soll, abgetrennt.

Gemäß DE-OS 3433529 wird ein Verfahren beschrieben, wonach mit dem Extraktionsmittel, welches zum Teil aus Phenolen besteht, polare organische Verbindungen, die Schwefel oder Sauerstoff enthalten, aus dem Rückstand extrahiert werden und sich dann in flüssigen Zielprodukten anreichern. Daraus ergeben sich für die Flüssigprodukte zusätzliche Entschwefelungsstufen, die z. B. die kostengünstige Produktion schwefelarmer, umweltfreundlicher Heizöle erschweren. Mit US-PS 4469587 wird ein Verfahren beansprucht, demzufolge eine kontrollierte Umwandlung von Harzen und Asphaltenen in Rohölen mittels Wasserdampf und Wasserstoffen in Gegenwart von Ammoniak und einem Katalysator vorgenommen wird. Nachteilig ist dabei die Verwendung von Katalysatoren und Wasserstoff, weil der Wasserstoff dabei nur unter Anwendung einer beachtlichen Volumenarbeit auf Reaktionsdruck (20 MPa) gebracht werden kann.

Die Verwendung von Alkali- oder Erdalkalimetallen zur Entfernung von Schwefelverbindungen wird in einer Vielzahl von Patenten beschrieben (US-PS 3728252, DE-PS 2116158, DE-PS 3208822, DE-PS 2326293 und DE-PS 2326696). Alle Verfahren weisen jedoch wesentliche Nachteile auf. Einerseits werden die Asphaltene aus den Rückstandsfraktionen abgetrennt, so daß gegebenenfalls bis zu 30 Ma.-% der Kohlenwasserstoffe einer unmittelbaren stoffwirtschaftlichen Nutzung entzogen werden. Andererseits erfordert der Einsatz von eigens dafür hergestellten Katalysatoren und deren Regenerierung zusätzliche Verfahrensstufen. Bei Anwendung von Alkalimetallen zur Entschwefelung verbleiben anorganische Anteile im Rückstand, die bei einer kalorischen Nutzung verstärkte Ölaschekorrosion auslösen können.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Nachteile der vorgenannten Verfahren zu beseitigen und insbesondere die Ausbeute an Destillatölen bei der Behandlung von Rückstandsfractionen ohne wesentlichen zusätzlichen Energieaufwand zu erhöhen und unerwünschte, die weitere Bearbeitung der gewonnenen Destillatöle störende Verbindungen oder Inhaltsstoffe zu entfernen.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird, besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Behandlung von schweren Kohlenwasserstofffraktionen, insbesondere von Rückstandsfractionen, das es ermöglicht, die im Rückstand enthaltenen Asphaltene weitestgehend in Destillatöle umzuwandeln sowie Schwefel- und Stickstoffverbindungen oder andere unerwünschte Inhaltsstoffe zu entfernen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß man die schwere Kohlenwasserstofffraktion mit 5 bis 100 Vol.-%, bevorzugt 30–50 Vol.-% einer Wasserstoffüberträgerflüssigkeit mischt und diese Mischung bei Drücken zwischen 5 und 40 MPa und Temperaturen zwischen 473 und 773 K, bevorzugt um 673 K, über einen Zeitraum von 20 bis 600 Minuten in einem Reaktor, z. B. einem Rohrreaktor, behandelt. Als Wasserstoffüberträger sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere solche Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische günstig, die einen Lösungsparameter nach Hildebrand/1/ von  $\geq 3,5$  besitzen. Dementsprechend eignen sich für die Behandlung von schweren Kohlenwasserstofffraktionen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Alkenoaromaten, Hydroaromaten und Alkylaromaten, Gemische dieser Kohlenwasserstoffe und technische Kohlenwasserstofffraktionen, die durch eine hydrierende Behandlung gewonnen worden sind, wie z. B. hydrokatalytisch behandelte Rückstandsfractionen. Selbst sehr hochsiedende Kohlenwasserstofffraktionen, die zwar einen Lösungsparameter = 3,5 aber keine Anteile enthalten, die sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen in einem superkritischen Zustand befinden, sind bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise dann besonders geeignet, wenn man der Mischung noch 1 bis 30 Vol.-% einer Komponente oder eines Komponentengemisches zusetzt, die bzw. das unter den Reaktionsbedingungen überkritisch ist, wobei die Verwendung von sauerstoffhaltigen Komponenten sich als besonders vorteilhaft erwiesen hat.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bei Anwendung der beschriebenen Verfahrensweise der Asphaltengehalt der behandelten schweren Kohlenwasserstofffraktionen in einem signifikanten Umfang unter Bildung von Destillatölen abgebaut wird und die Zielprodukte gleichzeitig weitestgehend von Schwefel- und Stickstoffverbindungen befreit werden.

Die bei Anwendung dieses Verfahrens gebildeten Reaktionsprodukte Schwefelwasserstoff und Ammoniak begünstigen gleichzeitig den Abbau der Asphaltene im Destillatöl.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird so gestaltet, daß die zu behandelnden Kohlenwasserstofffraktionen mit dem Wasserstoffüberträger vermischt, die erhaltene Mischung auf Druck gebracht, aufgeheizt und in einem Reaktor, bevorzugt einem Rohrreaktor, bei den genannten Bedingungen behandelt wird. Anschließend wird das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise in Fraktionen getrennt, so z. B. durch Druckabsenkung oder Temperaturerhöhung des Reaktionsproduktes bzw. durch klassische Destillation. Diese Trennung ist zweckmäßig, um den Wasserstoffüberträger wiederzugewinnen, der anschließend entweder direkt entsprechend der erfindungsgemäßen Behandlung zurückgeführt oder vor seiner erneuten Verwendung ggf. in Gegenwart eines Katalysators hydriert wird. Steht der Wasserstoffüberträger kostengünstig in großen Mengen zur Verfügung, kann dieser auch im Reaktionsprodukt verbleiben. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet die stoffwirtschaftliche Nutzung von Asphaltenen, einen sich dadurch ergebenden Destillatölgewinn und den Anfall weitestgehend entschwefelter Produkte, die als umweltfreundliche Heizöle oder als Chemierohstoffe eingesetzt werden können.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

100 ml eines Vakuumrückstandes (Tab. 1) aus der primären Rohöldestillation mit einem Asphaltengehalt von 9 Ma.-% einem Schwefelgehalt von 3 Ma.-% und einem Stickstoffgehalt von 0,1 Ma.-% wurden mit 50 ml einer technischen Tetralinfraktion, die einen Lösungsparameter von Hildebrand von 5,5 besaß, vermischt und in einem Rohrreaktor bei 30 MPa und 703 K über einen Zeitraum von 30 Minuten behandelt. Danach wurde rasch abgekühlt und entspannt. Nach Abtrennung der Tetralinfraktion wurde im Rückstand ein Asphaltengehalt von 0,6 Ma.-%, ein Schwefelgehalt von 0,03 Ma.-% und ein Stickstoffgehalt von 0,02 Ma.-% gefunden.

### Beispiel 2

100 ml eines Vakuumrückstandes (Tab. 1) aus der primären Rohöldestillation mit einem Asphaltengehalt von 9 Ma.-%, einem Schwefelgehalt von 3 Ma.-% und einem Stickstoffgehalt von 0,1 Ma.-% wurden mit 50 ml der gemäß Beispiel 1 abgetrennten Tetralinfraktion vermischt und unter den gleichen Bedingungen behandelt. Nach Abtrennung der Tetralinfraktion betrug der Asphaltengehalt im Rückstand 2,4 Ma.-%, der Schwefelgehalt 0,1 Ma.-% und der Stickstoffgehalt 0,05 Ma.-%.

### Beispiel 3

100 ml eines Vakuumrückstandes (Tab. 1) aus der primären Rohöldestillation wurden mit 60 ml einer technischen hydrokatalytisch behandelten Kohlenwasserstofffraktion (Tab. 3) aus dem bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Olefinen anfallenden Flüssigprodukt, die einen Lösungsparameter nach Hildebrand von 4,8 aufwies, vermischt. Diese Mischung besaß einen Asphaltengehalt von 6,2 Ma.-%, einen Schwefelgehalt von 2,02 Ma.-% und einen Stickstoffgehalt von 0,06 Ma.-%. Dieser Mischung wurden 10 ml Isopropanol hinzugefügt und anschließend eine Behandlung gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Nach dem Abtrennen der Isopropanolfraction besaß der Rückstand einen Asphaltengehalt von 0,4 Ma.-%, einen Schwefelgehalt von 0,02 Ma.-% und einen Stickstoffgehalt von 0,01 Ma.-%.

1 J. H. Hildebrand, R. L. Skott „The Solubility of Nonelectrolytes“ 3. Ed. Reinhold, N. Y. 1950

**Beispiel 4**

100 ml eines Vakuumrückstandes (Tab. 1) aus der primären Rohöldestillation wurden mit 50 ml eines Hydrospalrückstandes aus der Vakuumdestillat-Hydrospeftung mit einem Lösungsparameter nach Hildebrand von 4,1 vermischt. Die Mischung besaß einen Asphaltengehalt von 6 Ma.-%, einen Schwefelgehalt von 2,3 Ma.-% und einen Stickstoffgehalt von 0,06 Ma.-% und wurde anschließend unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen behandelt. Danach wurde ein Asphaltengehalt von 4 Ma.-%, ein Schwefelgehalt von 2 Ma.-% und ein Stickstoffgehalt von 0,05 Ma.-% gefunden.

**Beispiel 5**

100 ml eines Vakuumrückstandes (Tab. 1) aus der primären Rohöldestillation wurden mit 50 ml eines Hydrospalrückstandes aus der Vakuumdestillat-Hydrospeftung mit einem Lösungsparameter nach Hildebrand von 4,1 vermischt. Die Mischung besaß einen Asphaltengehalt von 6 Ma.-%, einen Schwefelgehalt von 2,3 Ma.-% und einen Stickstoffgehalt von 0,06 Ma.-%. Dieser Mischung wurden 10 ml Isopropanol zugefügt und anschließend gemäß der im Beispiel 1 genannten Bedingungen behandelt. Nach dem Abtrennen der Isopropanolfraction wurde ein Asphaltengehalt von 0,3 Ma.-%, ein Schwefelgehalt von 0,03 Ma.-% und ein Stickstoffgehalt von 0,02 Ma.-% gefunden.

**Beispiel 6**

100 ml eines Visbreakerrückstandes (Tab. 2) mit einem Asphaltengehalt von 13,5 Ma.-% und einem Schwefelgehalt von 4,2 Ma.-% wurden mit 50 ml einer technischen Tetralinfraktion, die einen Lösungsparameter nach Hildebrand von 5,5 besaß, vermischt und in einem Rohrreaktor bei 30 MPa und 703 K 45 Minuten lang behandelt. Nach Abtrennung der Tetralinfraktion wurde im Rückstand ein Asphaltengehalt von 1,2 Ma.-% und ein Schwefelgehalt von 0,08 Ma.-% gefunden.

**Tabelle 1 Kenndaten eines Vakuumrückstandes**

|                  |         |       |
|------------------|---------|-------|
| Erweichungspunkt | °C      | 45    |
| Penetration      | 1/10 mm | 185   |
| Brechpunkt       | °C      | -11°C |
| Asphaltene       | Ma.-%   | 9     |
| Schwefel         | Ma.-%   | 3     |
| Stickstoff       | Ma.-%   | 0,1   |

**Tabelle 2 Kenndaten eines Visbreakerrückstandes**

|                   |         |      |
|-------------------|---------|------|
| Erweichungspunkt  | °C      | 60   |
| Penetration       | 1/10 mm | 80   |
| Brechpunkt        | °C      | -8   |
| Asphaltene        | Ma.-%   | 13,5 |
| Toluenunlösliches | Ma.-%   | 0,32 |
| Aschegehalt       | Ma.-%   | 0,07 |

**Tabelle 3 Kenndaten einer hydrierten Pyrolyseölfraction**

|              |                   |        |
|--------------|-------------------|--------|
| Dichte 20 °C | g/cm <sup>3</sup> | 0,896  |
| Siedebeginn  | °C                | 80     |
| Siedeende    | °C/Vol.-%         | 535/96 |
| Aromaten     | Vol.-%            | 35     |
| Naphthene    | Vol.-%            | 60     |
| Paraffine    | Vol.-%            | 5      |
| Schwefel     | Ma.-%             | 0,02   |
| MM           |                   | 179    |