

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 978 552 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.09.2004 Patentblatt 2004/36 (51) Int Cl.⁷: **C10G 29/06, C10G 45/26**

(21) Anmeldenummer: **99114579.8**

(22) Anmeldetag: **24.07.1999**

(54) Verfahren zum katalytischen Entfernen von Metallverbindungen aus Schwerölen

Process for the catalytic removal of metal compounds from heavy oils

Procédé d'élimination de composés métalliques à partir d'huiles lourdes

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **06.08.1998 DE 19835479**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.02.2000 Patentblatt 2000/06

(73) Patentinhaber: **ANDERSEN, Kjeld
D-25588 Mehlbek (DE)**

(72) Erfinder: **ANDERSEN, Kjeld
D-25588 Mehlbek (DE)**

(74) Vertreter: **Schaeffer, Michael
Harmsen - Utescher,
Rechtsanwälte - Patentanwälte,
Alter Wall 55
20457 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-89/08138 **US-A- 3 733 259**
US-A- 4 381 993 **US-A- 4 446 012**

EP 0 978 552 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum katalytischen Entfernen von Metallverbindungen aus Schwerölen.

[0002] Ein großer Teil der bekannten Weltölvreserven liegt in Form von sogenannten Schwerölen vor; als Beispiel sei darauf hingewiesen, daß nur für Venezuela die Menge an gewinnbarem Schweröl auf 270 Milliarden Barrel geschätzt wird.

[0003] Schweröle enthalten in der Regel Metallverbindungen, und zwar oft in großen Mengen, und zwar insbesondere Vanadium und Nickel. Aufgrund dieser Metallverbindungen ist die Verwertung von Schwerölen im allgemeinen auf den Einsatz als Brennstoff beschränkt.

[0004] Es gibt eine ganze Reihe von kommerziellen Verfahren zur Reduktion bzw. zum Aufkonzentrieren von Metallen in Schwerölen. Diese Verfahren können unterteilt werden in thermische Verfahren wie Visbreaking, Coking, delayed Coking zusammen mit mildem Hydrotreating oder Überführung in Brenngase, und andererseits in katalytische Prozesse wie Hydrocracking und katalytisches Cracking.

[0005] Bei thermischen Verfahren werden Temperaturen von mehr als 500°C benötigt; außerdem führen diese Verfahren zur Produktion großer Mengen von Koks. Bei den thermischen Verfahren werden die Metalle in dem sich bildenden Koks aufkonzentriert. In den katalytischen Verfahren ist der Bedarf an Wasserstoff unter hohem Druck sehr groß und die Kosten für die Anlagen sind daher ebenfalls hoch. Da die Metalle überwiegend auf den Katalysatoren niedergeschlagen werden, ist auch der Verbrauch an Katalysatoren sehr groß.

[0006] Speziell zur Entfernung von Metallverbindungen aus Schwerölen werden Verfahren unter Einsatz von superkritischem Wasser kommerziell durchgeführt, die darauf basieren, daß in der Nähe des kritischen Punktes des Wassers (374,1°C; 221·10⁵ Pa (218,3 atm)) die Eigenschaften des Wassers sich als Funktion von Temperatur und Druck sehr schnell ändern. Dieses "superkritische Wasser" hat völlig andere Lösungseigenschaften als normales Wasser; besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Lösungsverhalten gegenüber nichtpolaren organischen Verbindungen wie beispielsweise schweren Kohlenwasserstoffen stark ansteigt, denn diese sind unter superkritischen Bedingungen in Wasser löslich. Dies ist für chemische Reaktionen von großer Bedeutung, da bei den Reaktionen von Schwerölen in Wasser nur eine Phase existiert. Es gibt bei der Behandlung von Schwerölen mit Wasser allerdings einen begrenzenden Faktor, denn Schweröle enthalten Verbindungen, die sehr schnell Koks bilden. Die Temperaturobergrenze muß daher in der Regel unter 440°C liegen, um eine übermäßige Koksbildung zu verhindern, die zum Verstopfen der Reaktorsysteme führen würde. Verfahren zum Entfernen bzw. Aufkonzentrieren von Metallverbindungen aus Schwerölen in

Gegenwart von Wasser nahe dem kritischen Punkt sind beispielsweise in den US-Patenten 3983027, 3453206, 3733259, 3586621, 4446012 oder 4743357 beschrieben. In diesen Verfahren finden sich die Metalle aus dem unbearbeiteten Schweröl nach der Behandlung in nicht umgewandelter Form meist im schwersten Anteil des abfließenden Ölproduktes. Dies läßt sich anhand der Brechungseigenschaften der Organometallverbindungen feststellen.

[0007] Im US-Patent 4446012 wird beispielsweise ein nichtkatalytisches Verfahren beschrieben, bei dem als Speisung Boscan Schweröl aus Venezuela bei einer Temperatur von 410°C und einem Druck von 140·10⁵ Pa (140 bar) eingesetzt wurde, das eine Dichte (API) von 10,3 und einen Vanadium- und Nickelgehalt von 1500 bzw. 100 ppm aufwies. Nach der Behandlung mit Wasser bei superkritischen Bedingungen wurde das abfließende Öl in zwei Fraktionen getrennt, und zwar eine mit einem Siedepunkt unter 343°C und löslich in Pentan, die 64,6 Gew.-% der Ausgangsfraktion ausmachte und die leichte Fraktion nach Umwandlung darstellte, und eine zweite Fraktion mit einem Siedepunkt von über 343°C, unlöslich in Pentan, die 22,2 Gew.-% Ausgangsfraktion darstellte und als Schwerfraktion bezeichnet wurde. Das unbehandelte schwere Ausgangsöl enthielt ursprünglich etwa 15 Gew.-%, die der Definition als leichte Fraktion entsprachen. Nach der Behandlung fanden sich in der leichten Fraktion Vanadium- bzw. Nickelgehalte von 7,8 ppm bzw. 1,2 ppm, während in der schweren Fraktion eine Aufkonzentrierung an Vanadium bzw. Nickel auf 5900 ppm bzw. 600 ppm erfolgt war.

[0008] Es ist daher möglich und bekannt, Metallverbindungen in den schweren Fraktionen von Schweröl aufzukonzentrieren, wenn das Öl mit Wasser in der Nähe des kritischen Punktes behandelt wird.

[0009] Ein Nachteil dieser bekannten Verfahren besteht allerdings darin, daß eben der Großteil der Metalle sich in der schweren Fraktion ansammelt, was bedeutet, daß diese Schwerfraktion in spezieller und aufwendiger Weise weiter behandelt werden muß, bevor sie in irgendeiner Weise kommerziell eingesetzt werden kann. Derartige mit Metallen angereicherte Fraktionen stellen auch unter Aspekten des Umweltschutzes ein schwieriges Problem dar.

[0010] Weiterhin wird in US-A- 4 381 993 ein Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen beschrieben, bei dem die Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur zwischen 260 und 455 °C mit einem Wasser- und Kohlenmonoxid-haltigen Gas in Gegenwart eines Katalysators behandelt werden, der eine Nichtedelmetallkomponente aus der Gruppe VIII des Periodensystems, aktiviertes Aluminiumoxid und eine Phosphorkomponente enthält. Die Verwendung eines Gases zur Behandlung der Kohlenwasserstoffe macht dieses Verfahren kostspielig. Weiterhin ist Kohlenmonoxid giftig, so daß seine Verwendung eine Gefahrenquelle darstellt.

[0011] Es besteht daher noch ein Bedarf an Verfahren

zum katalytischen Entfernen von Metallverbindungen aus Schweröl, das die Probleme der vorbekannten Verfahren vermeidet.

[0012] Zur Lösung wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein Katalysator mit einem Gehalt an einem Metall der Gruppe IVB und einem Metall der Gruppe IA des Periodensystems bei Temperaturen zwischen 300 bis 500 °C und einem Druck zwischen $101 \cdot 10^5$ Pa und $304 \cdot 10^5$ Pa (100 bis 300 atm) eingesetzt wird und bei dem mit Kaliumcarbonat imprägniertes Zirkonoxid in Form von Granulat oder Tabletten als Festbettkatalysator im Reaktor eingesetzt wird.

[0013] Völlig überraschend wurde jetzt festgestellt, daß sich Schwermetallverbindungen aus Schwerölen mit hervorragenden Ausbeuten, einer wirksamen Verringerung der Metallgehalte und unter Vermeidung des Übertritts der Metallverbindungen in die Schwerfraktion des abfließenden Öls entfernen lassen, wenn ein bestimmter Katalysatortyp eingesetzt wird.

[0014] Katalysatoren aus Verbindungen der Gruppe IVB und IA des Periodensystems sind an sich aus der EP 0 402 405 bekannt, allerdings zur Verwendung in Gasifizierungsverfahren für organische Stoffe. Als Verbindung aus der Gruppe IVB wird vorzugsweise Zirkonoxid eingesetzt, das bei den relativ hohen Temperaturen stabil ist. Die bevorzugt eingesetzte Verbindung aus der Gruppe IA ist Kaliumcarbonat, das aber durch andere Kaliumsalze ersetzt werden kann. Ebenso lassen sich andere Metallverbindungen der Gruppe IA bzw. Gruppe IVB verwenden, wobei das Verhältnis der Verbindungen der Gruppe IA zu der Gruppe IVB etwa im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,5 : 1 liegen sollte.

[0015] Die Erfindung bietet den Vorteil, daß eine wirksame Metallentfernung stattfindet und keine Anreicherung der Metallverbindungen in der Schwerfraktion des abfließenden Öls erfolgt. Die separate Behandlung und Entsorgung dieser Schwerphase entfällt daher.

[0016] Die Erfindung wird nunmehr anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

[0017] In einen Reaktor mit einem Volumen von 0,5 l und mit einem Festbettkatalysator aus Zirkonoxid, das mit Kaliumcarbonat imprägniert war, wurden Wasser und Schweröl im Gewichtsverhältnis 2 : 1 eingebracht. Die Dichte des Schweröles (API) betrug 10,8; der Vanadium- bzw. Nickelgehalt lag bei 790 bzw. 85 ppm.

[0018] Die katalytische Demetallisierung erfolgte bei einem Druck von $225 \cdot 10^5$ Pa (225 bar) und einer Temperatur von 480°C während einer Zeitspanne von 30 Minuten, wobei die Öleinspeisung (LHSV) 1000 ml/h betrug.

[0019] Die abfließende Ölfraktion wurde nicht aufgetrennt, sondern von dieser Gesamtfraktion eine Metallanalyse durchgeführt, die einen Gehalt an Vanadium bzw. Nickel von 6 ppm bzw. 2 ppm ergab.

[0020] Die Ausbeute betrug mehr als 99% in bezug

auf Metallentfernung.

[0021] Die Vanadium- und Nickelbestimmungen erfolgten in an sich bekannter Weise durch Atomabsorptionspektroskopie.

5

Beispiel 2

[0022] In einem Reaktor mit einem Volumen von 0,5 l und mit einem Festkatalysator aus Zirkonoxid, das mit Kaliumcarbonat imprägniert war, wurde ein Rückstand aus einer Erdöldestillation unter atmosphärischem Druck und Wasser im Gewichtsverhältnis 0,9 : 1 eingebracht. Der Destillationsrückstand wies eine Dichte (API) von 12,6 und einen Vanadingehalt von 7,0 ppm und einen Nickelgehalt von 2,0 ppm auf. Die Demetallisierung erfolgte bei einem Druck von $225 \cdot 10^6$ Pa (225 bar) und einer Temperatur von 460°C während einer Zeitspanne von 30 Minuten.

[0023] Die abfließende Fraktion wurde nicht in eine leichte und eine schwere Fraktion aufgetrennt, sondern von der Gesamtfraktion eine Metallanalyse gemacht, die einen Gehalt an Vanadin bzw. Nickel von 0,2 bzw. 0,1 ppm ergab.

[0024] Dieses Beispiel zeigt, daß auch Fraktionen mit einem relativ bescheidenen Gehalt an Organo-Metallverbindungen erfindungsgemäß behandelt werden können, wobei eine praktisch vollständige Entfernung der störenden Organo-Metallverbindungen, insbesondere Vanadin- und Nickelverbindungen erfolgt.

[0025] Besonders ist hervorzuheben, daß bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch bei Verwendung unterschiedlicher Ausgangsfractionen praktisch keine Koksbildung erfolgt, während die Metallverbindungen in effizienter Weise abgetrennt werden.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Entfernung von Metallverbindungen aus Schwerölen, bei dem ein Katalysator mit einem Gehalt an einem Metall der Gruppe IVB und einem Metall der Gruppe IA des Periodensystems bei Temperaturen zwischen 300 bis 500 °C und einem Druck zwischen $101 \cdot 10^5$ Pa und $304 \cdot 10^5$ Pa (100 bis 300 atm) eingesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** mit Kaliumcarbonat imprägniertes Zirkonoxid in Form von Granulat oder Tabletten als Festbettkatalysator im Reaktor eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 400 bis 500°C und einem Druck zwischen $151 \cdot 10^5$ Pa und $253 \cdot 10^5$ Pa (150 bis 250 atm) erfolgt.

50

55

Claims

1. A method for the catalytic elimination of metal compounds from heavy oils, in which a catalyst containing a metal from group IVB and a metal from group IA of the periodic table is used at temperatures between 300 to 500 °C and a pressure between 101×10^5 Pa and 304×10^5 Pa (100 to 300 atm), **characterised in that** potassium-carbonate-impregnated zirconium oxide in the form of granulate or pellets is used in the reactor as a fixed-bed catalyst. 5
2. A method according to Claim 1, **characterised in that** the reaction takes place at temperatures between 400 to 500 °C and a pressure between 151×10^5 Pa and 253×10^5 Pa (150 to 250 atm). 15

Revendications

20

1. Procédé d'élimination catalytique de composés métalliques d'huiles lourdes, selon lequel on utilise un catalyseur contenant un métal du groupe IVB et un métal du groupe IA de la classification périodique des éléments, à des températures comprises entre 300 et 500 °C et à une pression comprise entre $101 \cdot 10^5$ Pa et $304 \cdot 10^5$ Pa (100 à 300 atm), **caractérisé en ce qu'il utilise de l'oxyde de zirconium imprégné de carbonate de potassium, se présentant sous forme de granulés ou de pastilles, en tant que catalyseur à lit fixe dans le réacteur.** 25
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la conversion a lieu à des températures comprises entre 400 et 500 °C et à une pression comprise entre $151 \cdot 10^5$ Pa et $253 \cdot 10^5$ Pa (150 à 250 atm). 35

40

45

50

55