



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **701 901 B1**

(51) Int. Cl.: **C10G 21/00** (2006.01)

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 01570/10

(22) Anmeldedatum: 27.09.2010

(43) Anmeldung veröffentlicht: 31.03.2011

(30) Priorität: 30.09.2009 US 12/570,283

(24) Patent erteilt: 15.12.2014

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.12.2014

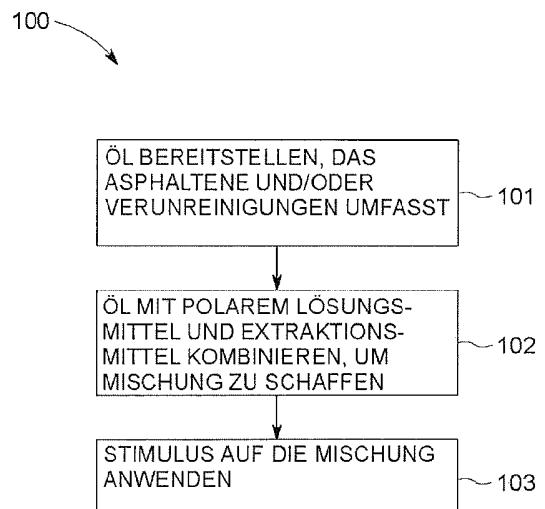
(73) Inhaber:  
General Electric Company, 1 River Road  
Schenectady, New York 12345 (US)

(72) Erfinder:  
John Aibangbee Osaheni,  
Niskayuna, New York 12309 (US)  
Thomas Joseph Fyvie,  
Schenectady, New York 12308 (US)

(74) Vertreter:  
R. A. Egli & Co. Patentanwälte, Horneggstrasse 4  
8008 Zürich (CH)

(54) **Verfahren zum Entasphaltieren und Extrahieren von Kohlenwasserstoffölen.**

(57) Ein Verfahren zum Entasphaltieren und Extrahieren eines Kohlenwasserstofföles aus einem ersten Öl, welches Asphaltene und/oder andere Verunreinigungen umfasst, ist angegeben. Das Verfahren (100) umfasst das Kombinieren des ersten Öls mit einem polaren Lösungsmittel und einem Extraktionsmittel zum Bereitstellen einer Mischung (102) und Anwenden eines Stimulus auf die Mischung (103), sodass mindestens ein Teil irgendwelcher Asphaltene und/oder Verunreinigungen aus dem ersten Öl ausfallen.



## Beschreibung

### Hintergrund

**[0001]** Petroleum ist der Welt Hauptquelle von Kohlenwasserstoffen, die als Kraft- bzw. Brennstoffe und petrochemische Ausgangsmaterialien benutzt werden. Wegen der Anwesenheit von Verunreinigungen wird Rohöl selten in der Form eingesetzt, wie es an der Bohrstelle erzeugt wird, sondern es wird typischerweise in Ölraffinerien in einen weiten Bereich von Kraft- bzw. Brennstoffen und Petrochemikalien umgewandelt, die für ihre beabsichtigten Endanwendungen geeignet sind.

**[0002]** Während Zusammensetzungen von natürlichem Petroleum oder Rohölen signifikant variieren, enthalten alle Rohmaterialien Schwefelverbindungen. Im Allgemeinen liegen Schwefelkonzentrationen in Rohölen im Bereich von etwa 0,5% bis etwa 1,5%, doch können sie bis zu etwa 8% nach oben abweichen. Bei der Verbrennung werden Schwefel enthaltende Verbindungen in Schwefeloxide ( $\text{SO}_x$ ) umgewandelt, die als Umweltverunreinigung angesehen werden. Die katalytische Oxidation von Schwefel und die nachfolgende Reaktion davon mit Wasser kann zur Bildung von Schwefelsäurenebel führen und dadurch auch zu Teilchenemissionen beitragen. Solche Rohmaterialien müssen daher typischerweise entschwefelt werden, um Produkte zu ergeben, die Leistungs-Spezifikationen und/oder Umweltstandards erfüllen.

**[0003]** In Rohölen kann typischerweise ausserdem Vanadium vorhanden sein, hauptsächlich in Form von Porphyrin- und Asphalt-Komplexen. In einigen Rohmaterialien kann in Abhängigkeit von der Quelle des Rohmaterials der Vanadiumgehalt 1200 ppm erreichen und der Porphyrinvanadium-Gehalt von etwa 20% bis etwa 50% des gesamten Vanadiumgehaltes variieren. Das im Rohmaterial vorhandene Vanadium hat eine nachteilige Auswirkung auf Raffinerievorgänge, typischerweise durch Beeinträchtigen der Wirksamkeit von Katalysatoren, die typischerweise beim katalytischen Cracken, Hydrieren und Hydroentschwefeln benutzt werden. Weiter katalysiert in Brennstofföl-Verbrennungsprodukten vorhandenes Vanadium die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid, was zur Bildung sauren Regens führt. Verbrennungsprodukte von Vanadium,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , können an Oberflächen haften, was zur Korrosion führt, die in einigen Anwendungen problematisch sein kann.

**[0004]** Da einige Asphaltenen zur Bildung von Koks neigen und/oder grosse Mengen von Wasserstoff verbrauchen, wird entasphaltiertes Öl typischerweise als ein Ausgangsmaterial beim katalytischen Crackverfahren eingesetzt. Konventionelle Verfahren schliessen den Gebrauch von Propan zum Entasphaltieren der Rohmaterial-Destillationsreste oder ein Restöl-Lösungsmittel-extraktions- (ROSE)-Verfahren ein, das leichte Kohlenwasserstoffe nutzt, ausgewählt aus Propan, n-Butan und p-Pentan. Beide können auch in der Entfernung eines Teiles des asphaltenischen Vanadiums, Stickstoffs und/oder Schwefels resultieren.

**[0005]** Diese konventionellen Verfahren des Entasphaltierens und Entmetallisierens können jedoch suboptimal sein. So erfordern beide sehr grosse Lösungsmittelmengen in Bezug auf das zu behandelnde Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial und erzeugen grosse Asphaltenströme. Zusätzlich können ihre Wirksamkeiten und Ausbeuten in einigen kommerziellen Anwendungen unbefriedigend sein. Schliesslich sind diese konventionellen Verfahren typischerweise nicht in der Lage, Metalle abzutrennen, die nicht vollkommen mit der Asphaltfraktion eliminiert worden sind, z.B. Vanadium.

**[0006]** Wirksame und kosteneffektivere Verfahren zur Entfernung von Asphaltenen und Metallen, z.B. Schwefel und Vanadium, aus Kohlenwasserstoffölen sind daher notwendig.

### Kurze Beschreibung

**[0007]** Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren gemäss dem beiliegenden Anspruch 1 bereitzustellen. Weitere Varianten des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den untergeordneten Ansprüchen 2 bis 10 angegeben.

### Zeichnung

**[0008]** Diese und andere Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden beim Lesen der folgenden detaillierten Beschreibung unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung besser verstanden, in der gleiche Bezugszeichen gleiche Teile in allen Figuren repräsentieren, wobei:

- Fig. 1 ein Flussbild ist, das schematisch eine Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens veranschaulicht;
- Fig. 2 ein Flussbild ist, das schematisch eine andere Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens veranschaulicht;
- Fig. 3 ein Flussbild ist, das schematisch eine andere Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens veranschaulicht;
- Fig. 4 ein Flussbild ist, das schematisch eine andere Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens veranschaulicht;
- Fig. 5 ein Flussbild ist, das schematisch eine andere Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens veranschaulicht;

- Fig. 6 ein Flussbild ist, das schematisch eine andere Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens veranschaulicht und
- Fig. 7 ein Flussbild ist, das schematisch eine andere Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens veranschaulicht.

### Detaillierte Beschreibung

**[0009]** Sofern nicht anders definiert, haben hierin benutzte technische und wissenschaftliche Begriffe die gleiche Bedeutung, wie sie der Fachmann des Gebietes gewöhnlich versteht, zu der diese Erfindung gehört. Die Begriffe «erster», «zweiter» und ähnliche, wie sie hierin benutzt werden, bezeichnen keinerlei Ordnung, Menge oder Bedeutung, sondern sie werden benutzt, ein Element von einem anderen zu unterscheiden. Die Begriffe «ein» und «eine» bezeichnen keine Beschränkung der Menge, sondern bezeichnen die Anwesenheit mindestens eines der genannten Dinge und die Begriffe «vorn», «hinten», «Boden» und/oder «Oberteil» werden, sofern nichts anderes bemerkt, lediglich der Bequemlichkeit der Beschreibung halber benutzt und sie sind nicht auf irgendeine Position oder räumliche Orientierung beschränkt. Sind Bereiche offenbart, dann sind die Endpunkte aller Bereiche, die auf die gleiche Komponente oder Eigenschaft gerichtet sind, einschliesslich und unabhängig kombinierbar (z.B. Bereiche von «bis zu etwa 25 Gew.-% oder, spezifischer, etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%» schliessen die Endpunkte und alle Zwischenwerte der Bereiche von «etwa 0 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%» ein, usw.). Der modifizierende Ausdruck «etwa», der in Verbindung mit einer Menge benutzt wird, schliesst den genannten Wert ein und hat eine Bedeutung, die durch den Zusammenhang diktiert wird (schliesst, z.B., den Fehlergrad ein, der mit der Messung der speziellen Menge zusammenhängt).

**[0010]** Hierin werden Verfahren zum Entasphaltieren und Extrahieren eines Kohlenwasserstofföls bereitgestellt. Die Verfahren umfassen das Bereitstellen eines Öles, das Asphaltene und/oder andere Verunreinigungen umfasst, Kombinieren des Öls mit einem polaren Lösungsmittel und einem Extraktionsmittel, um eine Mischung bereitzustellen und Anwenden eines Stimulus auf die Mischung, sodass mindestens ein Teil irgendwelcher Asphaltene und/oder Verunreinigungen in dem Öl aus dem Öl ausfällt.

**[0011]** Die hierin offenbarten Verfahren können vorteilhafterweise auf irgendein Kohlenwasserstofföl oder eine Mischung eines oder mehrerer Kohlenwasserstofföle angewandt werden, die Asphaltene und/oder andere Verunreinigungen umfassen. Beispielhafte Kohlenwasserstofföle, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, schliessen, ohne darauf beschränkt zu sein, flüssige Öle, die aus Bitumen erhalten sind (häufig als Teersande oder Ölsande bezeichnet), Petroleum, Ölschiefer, Kohle ebenso wie synthetische Rohöle, die durch Verflüssigung von Kohle erzeugt sind, schwere Rohöle und Restöl-Fractionen der Petroleumraffinerie, wie Rückstände oder Fraktionen, ein, die durch atmosphärische und Vakuumdestillation von Rohöl erzeugt sind. In einigen Ausführungsformen werden in den vorliegenden Verfahren Schweröle eingesetzt.

**[0012]** Das durch das vorliegende Verfahren erwünschtermassen entasphaltierte und extrahierte Kohlenwasserstofföl wird mit einem polaren Lösungsmittel vermischt, das keine deutliche Löslichkeit für das Öl aufweist (z.B. ~ <1% des Öls löst sich im Lösungsmittel). Irgendein polares Lösungsmittel kann benutzt werden, und Beispiele geeigneter polarer Lösungsmittel schliessen, ohne darauf beschränkt zu sein, Dialkylether, Ethyletherlösung, 2-Ethylhexylvinylether, Isobornylmethylether, 1,2-Dichlorethylether, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Methyl-2-propenylphenylether, 3,3'-Oxydipropionitril, 2-Cyanethylether, Acetonitril, Nitromethan, Ethanol, Methanol und Ähnliche ein. In einigen Ausführungsformen kann ein Ether erwünschtermassen als das polare Lösungsmittel benutzt werden und, mehr im Besonderen, kann in einigen Ausführungsformen ein Diethylether benutzt werden.

**[0013]** Das Verhältnis des polaren Lösungsmittels zum Schweröl ist erwünschtermassen genügend, sodass die Mischung aus Kohlenwasserstofföl und polarem Lösungsmittel die anfängliche Viskosität des Kohlenwasserstofföls um etwa 30–90% verringert. Verhältnisse des polaren Lösungsmittels zum Kohlenwasserstofföl, von denen man erwartet, dass sie in der Lage sind, die erwünschte Viskosität bereitzustellen, liegen im Bereich von etwa 0,5:1 bis etwa 10:1 oder von etwa 1:1 bis etwa 2:1. Wahlweise kann das benutzte polare Lösungsmittel vollständig oder teilweise zurückgewonnen und für diese oder andere Anwendungen zurückgeführt werden. In Ausführungsformen, wo dies erwünscht ist, kann das polare Lösungsmittel, z.B. durch Verdampfung und nachfolgende Kondensation, zurückgewonnen werden.

**[0014]** Vorteilhafterweise wird zu der Mischung ein Extraktionsmittel hinzugegeben und dieses kann entweder zu dem polaren Lösungsmittel vor dem Vermischen mit dem Kohlenwasserstofföl oder es kann zu der Mischung hinzugegeben werden, nachdem das polare Lösungsmittel und das Kohlenwasserstofföl in Kontakt gebracht wurden oder beides. Geeignete Extraktionsmittel sind erwünschtermassen im Wesentlichen löslich im polaren Lösungsmittel und im Wesentlichen unlöslich im Kohlenwasserstofföl. Geeignete Extraktionsmittel können typischerweise die Ausfällung irgendwelcher Verunreinigungen im Kohlenwasserstofföl erleichtern. Beispiele geeigneter Extraktionsmittel schliessen Lewisäuren, d.h., Metallhalogenide, wie Chloride, Bromide, Iodide, ein. In einigen Ausführungsformen kann (können) das (die) Extraktionsmittel ein Metallchlorid, wie, z.B., Eisen(III)chlorid, umfassen.

**[0015]** Um die Ausfällung der Asphaltene und/oder Verunreinigungen aus dem Kohlenwasserstofföl zu unterstützen, wird auf die Mischung erwünschtermassen ein Stimulus angewendet. Der angewendete Stimulus kann irgendein Stimulus sein, der für diesen Zweck brauchbar ist, und solche Stimuli schliessen erwartetermassen z.B. Erhitzen, Schütteln, Rühren,

Vibrieren, Zentrifugieren, Ultraschallbehandlung, Kombinationen dieser und Ähnliche ein. Weiter kann irgendeine Menge des Stimulus angewendet werden und wirksame Mengen davon werden leicht durch den Fachmann bestimmt. Der Effizienz halber kann die Menge des angewendeten Stimulus nur die Menge sein, die erforderlich ist, zumindest eine teilweise Ausfällung von Asphaltene und/oder Verunreinigungen aus dem Kohlenwasserstofföl zu erzielen, und das fortgesetzte Anwenden des Stimulus über den Punkt hinaus, wenn sich kein Niederschlag mehr aus dem Kohlenwasserstofföl abzuscheiden scheint, ist typischerweise nicht notwendig oder brauchbar.

**[0016]** In einigen Ausführungsformen wird die Mischung erwünschtermassen einem Dekantieren, Zentrifugieren, einer Ultraschallbehandlung, einem Filtrieren oder Kombinationen derselben ausgesetzt, und in einigen Ausführungsformen kann die Mischung einer Periode des Zentrifugierens ausgesetzt werden, die genügt, in der Ausfällung eines beträchtlichen Teiles irgendwelcher Asphaltene und/oder Verunreinigungen im Kohlenwasserstofföl zu resultieren.

**[0017]** Das vorliegende Verfahren entfernt erwünschtermassen einen beträchtlichen Anteil irgendwelcher Asphaltene und/oder Verunreinigungen innerhalb des Kohlenwasserstofföles vor der Anwendung des Verfahrens. Asphaltene sind molekulare Substanzen, die in Rohöl gefunden werden und sie bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ebenso wie aus Spurenmengen von Vanadium und Nickel. Das C:H-Verhältnis beträgt, in Abhängigkeit von der Asphaltquelle, etwa 1:1,2. Asphaltene sind betriebsmässig als die in n-Heptan ( $C_7H_{16}$ ) unlösliche, in Toluol ( $C_6H_5CH_3$ ) lösliche Komponente eines kohlenstoffhaltigen Materials, wie Rohöl, Bitumen oder Kohle definiert. Asphaltene haben, wie gezeigt wurde, eine Verteilung von Molekularmassen im Bereich von 400 u bis 1500 u bei einem Maximum um 750 u herum.

**[0018]** Das vorliegende Verfahren entfernt vorteilhafterweise auch mindestens einen Teil irgendwelcher anderer Verunreinigungen im Kohlenwasserstofföl. Die besonderen Verunreinigungen und deren Konzentration(en) im Kohlenwasserstofföl können von der geografischen Quelle des Kohlenwasserstofföles ebenso wie der Form und vorherigen Behandlung (falls eine solche stattgefunden hat) des Kohlenwasserstofföles abhängen. Typischerweise können solche Verunreinigungen solche einschliessen, die Nickel, Schwefel und/oder Vanadium umfassen, d.h., die Verunreinigungen können irgendwelche Ionen, Salze, Komplexe und/oder Verbindungen umfassen, die Nickel, Vanadium und Schwefel einschliessen. Beispiele von Vanadium umfassenden Verunreinigungen, die durch das vorliegende Verfahren entfernt werden können, schliessen, ohne darauf beschränkt zu sein, Vanadiumporphyrine und -oxide, wie z.B. Vanadiumpentoxid, ein. Beispiele von Nickel umfassenden Verunreinigungen schliessen Nickelporphyrine, -salze usw. ein.

**[0019]** In einer Ausführungsform umfassen die Verunreinigungen organische schwefelhaltige Verbindungen wie Alkylsulfide oder aromatische, Schwefel enthaltende Verbindungen. Solche Ausführungsformen sind besonders vorteilhaft, da konventionelle Verfahren nicht in der Lage sind, sowohl Asphaltene als auch Schwefelverunreinigungen zu entfernen. Beispiel von organischen schwefelhaltigen Verbindungen, die typischerweise Kohlenwasserstofföle verunreinigen können und die erwünschtermassen daraus entfernt werden, schliessen Thiophen und seine Derivate ein. Beispielhafte Derivate von Thiophen schliessen verschiedene substituierte Benzothiophene, Dibenzothiophene, Phenanthrothiophene, Benzonaphthothiophene, Thiophensulfide und Ähnliche ein. In einigen Ausführungsformen wird der anfängliche Schwefelgehalt des Kohlenwasserstofföls durch das vorliegende Verfahren um mindestens etwa 50% oder sogar um mindestens etwa 75% oder sogar um mindestens etwa 90% verringert.

**[0020]** Vorteilhafterweise sind das Anwenden oder Entfernen von Wärme und Druck für die Ausführung des vorliegenden Verfahrens nicht erforderlich. Die Anwendung eines davon oder beider kann jedoch die Ausfällung irgendwelcher Asphaltene und/oder anderer Verunreinigungen innerhalb des Kohlenwasserstofföles erleichtern, und so kann das vorliegende Verfahren dieselben wahlweise einschliessen. Falls erwünscht, kann das Kohlenwasserstofföl, das polare Lösungsmittel und/oder die Mischung auf eine Temperatur gebracht werden, bei der das Lösungsmittel nicht gefriert, typischerweise eine Temperatur von mindestens etwa 10 °C oder von etwa 20 °C bis etwa 50 °C oder sogar von etwa 20 °C bis etwa 35 °C. Das Kohlenwasserstofföl, das polare Lösungsmittel und/oder die Mischung kann auch unter einen Druck von mindestens etwa 1 Atmosphäre oder von etwa 1 Atmosphäre bis etwa 5 Atmosphären oder sogar von etwa 1 Atmosphäre bis etwa 2 Atmosphären gesetzt werden.

**[0021]** Die so aus dem Kohlenwasserstofföl ausgefällten Asphaltene und/oder Verunreinigungen können dann von dem Kohlenwasserstofföl entfernt werden. Obwohl erwartet wird, dass die Mischung in der Lage ist, sich selbst zu trennen, kann die Trennung der Mischung in die flüssige Kohlenwasserstofföl-Phase und die feste Asphaltene/Verunreinigungs-Phase durch die Anwendung eines oder mehrerer Stimuli, wie oben erläutert, gefördert werden.

**[0022]** Nach der Abtrennung können die Schichten durch irgendein geeignetes Extraktionsverfahren oder eine geeignete Extraktionsvorrichtung, wie im Stande der Technik bekannt, wie durch Dekantieren, in einem ansatzweisen Verfahren mittels eines Trenntrichters, durch kontinuierliches Dekantieren oder kontinuierliches Zentrifugieren, wie im Stande der Technik bekannt, getrennt werden. Danach kann das durch das offenbarte Verfahren behandelte Kohlenwasserstofföl zu einem Punkt der Anwendung geliefert werden oder es kann weiterer Behandlung unterworfen werden oder es kann durch eine oder mehrere Stufen des offenbarten Verfahrens noch mal behandelt werden. So kann, z.B., das polare Lösungsmittel aus der Bodenphase zusammen mit den Asphaltene entfernt und weiter durch Verdampfung und Kondensation und Zurückführen entweder zur Verwendung im vorliegenden Verfahren oder für stromabwärts ausgeführte Verfahren getrennt werden. Oder das Kohlenwasserstofföl kann durch das gesamte oder einen Teil des vorliegenden Verfahrens noch einmal behandelt werden. Wie der Fachmann erkennen wird, kann die Anzahl der Anwendungen des Verfahrens von der

erwünschten Reinheit des Endkohlenwasserstoffproduktes abhängen, und ein oder mehrere der kontaktierenden Stufen können wiederholt werden, bis die erwünschte Reinheit im Wesentlichen erzielt ist.

**[0023]** Es wird erwartet, dass das vorliegenden Verfahren billiger und weniger kompliziert ist als konventionelle Verfahren zur Entfernung von Asphaltene und/oder Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffölen, wie, z.B., Hydroentschwefelung, Hydroentmetallisierung oder Metallisierungsverfahren. Weiter macht das vorliegende Verfahren Anwendung von Materialien, die in Massenmengen leicht erhältlich sind. Es wird erwartet, dass das vorliegende Verfahren in der Lage ist, zumindest ähnliche Mengen und erwünschtermassen grössere Mengen von Asphaltene und/oder Verunreinigungen zu entfernen, als solche konventionellen Techniken.

**[0024]** So ist, z.B., das offenbarte Verfahren in der Lage, die gesamten messbaren Mengen von Asphaltene zu entfernen. Weiter ist das Verfahren erwünschtermassen in der Lage, im Wesentlichen die gesamten Schwefelverunreinigungen (z.B. bis zu einem Niveau von weniger als etwa 1 Gew.-%) aus einem Kohlenwasserstofföl zu entfernen, das einen Schwefelgehalt von mehr als 3% hat. Dies ist besonders vorteilhaft, da konventionelle Verfahren zum Entasphaltieren von Kohlenwasserstoffölen nicht auch Schwefelverunreinigungen entfernen können oder zumindest nicht Schwefelverunreinigungen von einem Niveau von mehr als etwa 3% bis zu Niveaus von weniger als 1 Gew.-% entfernen können. Aspekte der vorliegenden Erfindung sind besonders brauchbar für Gasturbinen-Anwendungen, wo es häufig erwünscht ist, den Gehalt an Schwefelverunreinigung von 4 Gew.-% Schwefel (oder mehr) zu weniger als etwa 1 Gew.-% Schwefel zu verringern. Das gegenwärtige Verfahren ist auch in der Lage, im Wesentlichen alle Vanadium umfassende Verunreinigungen (z.B. bis zu einem Niveau von weniger als etwa 10 ppm oder, in einigen Ausführungsformen, weniger als 1 ppm, bezogen auf das Gewicht, Vanadium) aus einem Kohlenwasserstofföl zu, das einen Vanadiumgehalt von mehr als 1200 ppm aufweist.

**[0025]** Bezugnehmend auf Fig. 1 ist eine Ausführungsform des offenbarten Verfahrens zum Entfernen von Asphaltene und/oder Verunreinigungen aus einem Kohlenwasserstofföl in Fließbildform gezeigt. Spezifischer zeigt Fig. 1 Verfahren 100, bei dem ein Kohlenwasserstofföl, das Asphaltene und/oder andere Stufenverunreinigungen umfasst, bei 101 bereitgestellt wird. Die durch Verfahren 100 entfernbaren Verunreinigungen schliessen eines oder mehrere von Asphaltene, Schwefel- und/oder Vanadiumverunreinigungen und Moleküle ein, die Schwefel, Vanadium und Nickel enthalten.

**[0026]** Das Kohlenwasserstofföl wird mit einem polaren Lösungsmittel und einem Extraktionsmittel kombiniert, wie bei Stufe 102 gezeigt. Das polare Lösungsmittel kann irgendein geeignetes polares Lösungsmittel umfassen, in dem das erwünschte Extraktionsmittel löslich ist und kann so von der Auswahl desselben abhängen. Typischerweise schliessen Extraktionsmittel, die in der Lage sind, die Ausfällung von, z.B., Schwefel und Vanadium umfassenden Verunreinigungen zu erleichtern, solche ein, die Lewis-Säuren umfassen und polare Lösungsmittel, in denen sie löslich sind, schliessen Di-alkylether, Ethyletherlösung, 2-Ethylhexylvinylether, Isobornylmethylether, 1,2-Dichlorethylethylether, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Methyl-2-propenylphenylether, 3,3'-Oxydipropionitril, 2-Cyanethylether, Acetonitril, Nitromethan, Ethanol, Methanol ein. Das Verhältnis des polaren Lösungsmittels zum Kohlenwasserstofföl kann von etwa 0,5:1 bis etwa 10:1 oder von etwa 1:1 bis etwa 2:1 betragen.

**[0027]** Auf die Mischung aus Kohlenwasserstofföl, polarem Lösungsmittel und Extraktionsmittel wird in Stufe 103 ein Stimulus angewandt. Es kann irgendein Stimulus benutzt werden, der die Ausfällung von Verunreinigungen aus dem Kohlenwasserstofföl erleichtert, einschliesslich, z.B., Wärme, Schütteln, Rühren, Vibrieren, Zentrifugieren, Ultraschallbehandlung, Filtrieren oder Kombinationen davon. Von diesen können in gewissen Ausführungsformen Zentrifugieren und/oder Ultraschallbehandlung benutzt werden. So kann, z.B., Zentrifugieren bei mindestens etwa 500 U/min oder 2500 U/min oder mehr für mindestens etwa 1 Minute oder 20 Minuten genügen, um die Ausfällung von Verunreinigungen aus dem Kohlenwasserstofföl zu unterstützen.

**[0028]** Eine andere Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens ist in Fig. 2 gezeigt. Wie in Fig. 2 gezeigt, kann das Extraktionsmittel zu einer Mischung hinzugegeben werden, die das Kohlenwasserstofföl und das polare Lösungsmittel umfasst. Mehr im Besonderen umfasst Verfahren 200 das Bereitstellen eines Kohlenwasserstofföls, das erwünschtermassen zu entfernende Asphaltene und/oder Verunreinigungen aufweist, in Stufe 201. Bei Stufe 202 wird das Kohlenwasserstofföl mit einem polaren Lösungsmittel kombiniert, um eine Mischung bereitzustellen, und das Extraktionsmittel wird danach bei Stufe 203 hinzugegeben. Der erwünschte Stimulus wird dann bei Stufe 204 angewendet.

**[0029]** Oder, wie in Fig. 3 gezeigt, kann das Extraktionsmittel mit dem polaren Lösungsmittel vor dem Vermischen derselben mit dem Kohlenwasserstofföl kombiniert werden. Verfahren 300 umfasst das Bereitstellen des Kohlenwasserstofföls, das erwünschtermassen bei Stufe 301 dem vorliegenden Verfahren unterworfen werden soll. Bei Stufe 302 wird das erwünschte polare Lösungsmittel mit dem erwünschten Extraktionsmittel vermischt. Dann wird bei Stufe 303 das Kohlenwasserstofföl mit dem polaren Lösungsmittel/Extraktionsmittel kombiniert, um eine Mischung bereitzustellen. Der erwünschte Stimulus wird bei Stufe 304 auf die Mischung angewandt.

**[0030]** Das vorliegende Verfahren kann auch das Entfernen der ausgefällten Asphaltene und/oder Verunreinigungen aus einer Mischung umfassen, wie in Fig. 4 gezeigt. Mehr im Besonderen und, wie in Fig. 4 gezeigt, umfasst Verfahren 400 das Bereitstellen von Kohlenwasserstofföl bei Stufe 401, das erwünschtermassen dem vorliegenden Verfahren unterworfen wird. Das Kohlenwasserstofföl wird bei Stufe 402 mit dem erwünschten polaren Lösungsmittel und Extraktionsmittel kombiniert, um eine Mischung bereitzustellen. Dann wird bei Stufe 403 ein Stimulus auf die Mischung angewendet und führt dazu, dass mindestens ein Teil der Asphaltene und/oder Verunreinigungen innerhalb des Kohlenwasserstofföls aus

der Mischung ausfallen. Die Ausfällung kann dann aus der Mischung entfernt werden, wie bei Stufe 404 gezeigt, z.B., durch Zentrifugieren und dann Dekantieren usw. der Mischung von der Ausfällung.

**[0031]** In einigen Ausführungsformen mag es erwünscht sein, entweder die Zugabestufe und/oder die Stufe des Anwendens des Stimulus auf die Mischung oder beide zu wiederholen. Die Wiederholung einer oder beider dieser Stufen kann die Menge von Asphaltenen und/oder Verunreinigungen in dem Kohlenwasserstofföl weiter verringern, sodass reinere Fraktionen erhalten werden können oder man mit roheren Qualitäten von Kohlenwasserstoffölen beginnen kann. Eine solche Ausführungsform ist in Fig. 5 gezeigt, wo nach der Entfernung der Ausfällung bei Stufe 504 die Mischung bei Stufe 505 durch das Verfahren zurückgeführt wird, d.h., die Mischung wird sowohl einer zusätzlichen Stufe des Kombinierens der Mischung mit einer weiteren Menge von polarem Lösungsmittel und Extraktionsmittel bei der wiederholten Stufe 502 und der Anwendung des Stimulus bei der wiederholten Stufe 503 unterworfen.

**[0032]** Oder, nachdem die Ausfällung von der Mischung entfernt wurde (Stufe 604 in Verfahren 600), kann das polare Lösungsmittel ebenfalls daraus entfernt werden (Stufe 605), z.B. durch Verdampfen, und Wiederverwenden in dem Verfahren, wie in Fig. 6 gezeigt. Wie gezeigt, schließt Verfahren 600 das Bereitstellen eines Kohlenwasserstofföles, das Asphaltene und/oder Verunreinigung umfasst, bei Stufe 601 und das Kombinieren des Kohlenwasserstofföls mit einem polaren Lösungsmittel/zurückgeführten polaren Lösungsmittel und Extraktionsmittel bei Stufe 602 ein. Bei Stufe 603 wird dann ein Stimulus auf die Mischung angewendet, um die Ausfällung von Asphaltenen und Verunreinigungen aus der Mischung zu erleichtern, und die Ausfällung wird bei Stufe 604 entfernt. Das polare Lösungsmittel kann bei Stufe 605 aus der Mischung entfernt werden, und das zurückgewonnene polare Lösungsmittel wird bei Stufe 606 in das Verfahren zurückgeführt.

**[0033]** Das vorliegende Verfahren resultiert erwünschtermassen in der Bereitstellung von Kohlenwasserstofföl, das im Wesentlichen frei ist von Asphaltenen und/oder anderen Verunreinigungen und bereit zur weiteren Verarbeitung ist und dieses ist ins Auge gefasst und in Fig. 7 gezeigt. Verfahren 700 umfasst bei Stufe 701 das Bereitstellen von Kohlenwasserstofföl, das Asphaltene und Verunreinigungen umfasst, und Kombinieren des Kohlenwasserstofföls mit einem polaren Lösungsmittel und Extraktionsmittel, um bei Stufe 702 eine Mischung bereitzustellen. Dann wird bei Stufe 703 ein Stimulus auf die Mischung angewandt, was in der Ausfällung mindestens eines Teiles irgendwelcher Asphaltene und/oder Verunreinigungen im Kohlenwasserstofföl resultiert. Die ausgefallenen Asphaltene und/oder Verunreinigungen können dann, wie bei Stufe 704 gezeigt, aus der Mischung entfernt werden und das Kohlenwasserstofföl weiterer Verarbeitung unterworfen werden, wie bei Stufe 705 gezeigt.

## Beispiele

**[0034]** Vergleich: 2,77 g Schweröl (HFO) von Saudi wurde in ein Zentrifugenrohr abgewogen. 4,31 g Diethylether (polares Lösungsmittel) wurden hinzugegeben. Das Rohr wurde kräftig geschüttelt, bis der Inhalt gut vermischt und das Öl in dem Diethylether «gelöst» war. Die resultierende Mischung wurde bei 2100 U/min 10 Minuten lang zentrifugiert. Der restliche Diethylether in dem Kuchen am Boden des Röhrchens ebenso wie das Überstehende wurden bei Raumtemperatur zu einem konstanten Gewicht abgetrocknet. Der entfernte Rest betrug 18,7 Gew.-%. Der Schwefel im diethylether-freien Überstehenden wurde durch Röntgenstrahlenfluoreszenz (XRF) gemessen und zu 3,5 Gew.-% Schwefel gefunden. Der restliche Schwefelgehalt ist ähnlich zu dem, der erhalten wird, wenn Petrolether zum Entasphaltieren eingesetzt wird, d.h., dieses konventionelle Verfahren entfernt Schwefelverbindungen aus dem HFO nicht zu irgendeinem deutlichen Ausmass.

**[0035]** Beispiel 1: In ein 15-ml-Zentrifugenröhrchen wurden 0,39 g Eisen(III)chlorid abgewogen. 6 g Diethylether (DEE) wurden zum Auflösen des  $\text{FeCl}_3$  hinzugegeben. Diese Lösung wurde ein Lösungsmittel zum Entasphaltieren und als S- und V-Markierungsmittel. 3,52 g HFO wurden hinzugegeben. Die Mischung wurde kräftig geschüttelt, bis sich das HFO vollständig in der DEE/ $\text{FeCl}_3$ -Lösung «auflösen» schien. Die resultierende Mischung wurde bei 2100 U/min für 10 Minuten zentrifugiert. Der restliche Diethylether im Überstehenden wurde bei Raumtemperatur zu einem konstanten Gewicht abgetrocknet, bevor eine %S-Messung durch XRF ausgeführt wurde. Das rückgewonnene gesamte Überstehende betrug 78% des Ausgangsöls und der Restschwefel betrug 2,35 Gew.-%.

**[0036]** Beispiel 2: In ein 50-ml-Zentrifugenröhrchen wurden 5,0 g Eisen(III)chlorid abgewogen. 10 g Diethylether (DEE) wurde zum Auflösen des  $\text{FeCl}_3$  hinzugegeben. Diese Lösung wurde ein Lösungsmittel zum Entasphaltieren- und als S- und V-Markierungsmittel. 10,0 g HFO wurden hinzugegeben. Die Mischung wurde kräftig geschüttelt, bis sich das HFO vollständig in der DEE/ $\text{FeCl}_3$ -Lösung «auflösen» schien. Die resultierende Mischung wurde bei 2100 U/min für 10 Minuten zentrifugiert. Der restliche Diethylether im Überstehenden wurde bei Raumtemperatur bis zu einem konstanten Gewicht abgetrocknet, bevor eine %S-Messung durch XRF ausgeführt wurde. Der Restschwefel betrug 1,67 Gew.-%.

**[0037]** Während verschiedene Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung hierin gezeigt und beschrieben wurden, sollte klar sein, dass solche Ausführungsformen beispielhaft und nicht als Einschränkung gegeben sind. Zahlreiche Variationen, Änderungen und Substitutionen stehen dem Fachmann zur Verfügung, ohne von der Lehre der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Es ist daher beabsichtigt, dass die Erfindung innerhalb des vollen Geistes und Umfanges der beigefügten Ansprüche interpretiert wird.

**[0038]** Hierin sind Verfahren zum Entasphaltieren und Extrahieren eines Kohlenwasserstofföles angegeben. Die Verfahren 100 umfassen Bereitstellen eines Öles, umfassend Asphaltene und/oder andere Verunreinigungen 101, Kombinieren des Öls mit einem polaren Lösungsmittel und einem Extraktionsmittel zum Bereitstellen einer Mischung 102 und Anwenden

## CH 701 901 B1

eines Stimulus auf die Mischung 103, sodass mindestens ein Teil irgendwelcher Asphaltene und/oder Verunreinigungen in dem Öl aus dem Öl ausfallen.

### Bezugszeichenliste

#### [0039]

- 100 Verfahren
- 101 Stufe
- 102 Stufe
- 103 Stufe
- 200 Verfahren
- 201 Stufe
- 202 Stufe
- 203 Stufe
- 204 Stufe
- 300 Verfahren
- 301 Stufe
- 302 Stufe
- 303 Stufe
- 304 Stufe
- 400 Verfahren
- 401 Stufe
- 402 Stufe
- 403 Stufe
- 404 Stufe
- 500 Verfahren
- 501 Stufe
- 502 Stufe
- 503 Stufe
- 504 Stufe
- 505 Stufe
- 600 Verfahren
- 601 Stufe
- 602 Stufe
- 603 Stufe
- 604 Stufe
- 605 Stufe
- 606 Stufe
- 700 Verfahren

701 Stufe

702 Stufe

703 Stufe

704 Stufe

705 Stufe

#### Patentansprüche

1. Verfahren (100) zum Entasphaltieren und Extrahieren eines Kohlenwasserstofföls aus einem ersten Öl, das Asphaltene und/oder andere Verunreinigungen (101) umfasst, das Verfahren umfassend Kombinieren des ersten Öls mit einem polaren Lösungsmittel und einem Extraktionsmittel, welches Extraktionsmittel im Wesentlichen löslich in dem polaren Lösungsmittel und im Wesentlichen unlöslich in dem ersten Öl ist, zum Bereitstellen einer Mischung (102) und Anwenden eines Stimulus auf die Mischung (103), sodass mindestens ein Teil der genannten Asphaltene und/oder Verunreinigungen aus dem ersten Öl ausfällt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das polare Lösungsmittel Dialkylether, Ethyletherlösung, 2-Ethylhexylvinylether, Isobornylmethylether, 1,2-Dichlorethylethylether, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Methyl-2-propenylphenylether, 3,3'-Oxydipropionitril, 2-Cyanethylether, Acetonitril, Nitromethan, Ethanol, Methanol oder eine Kombination dieser umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Verhältnis des polaren Lösungsmittels zum ersten Öl von etwa 0,5:1 bis etwa 10:1 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Extraktionsmittel eine Lewissäure umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Stimulus Erhitzen, Abkühlen, Schütteln, Rühren, Vibrieren, Zentrifugieren, Ultraschallbehandlung, Filtrieren oder Kombinationen dieser umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Stimulus Zentrifugieren umfasst.
7. Verfahren nach Anspruch 1, worin die genannten anderen Verunreinigungen Schwefel, Vanadium, Nickel oder Kombinationen dieser umfasst.
8. Verfahren nach Anspruch 7, worin die genannten anderen Verunreinigungen Schwefel und Vanadium umfassen.
9. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Verfahren den anfänglichen Schwefelgehalt des ersten Öles auf einen Schwefelgehalt des extrahierten Kohlenwasserstofföls um mindestens 50% verringert.
10. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend das Entfernen der Ausfällung aus der Mischung.

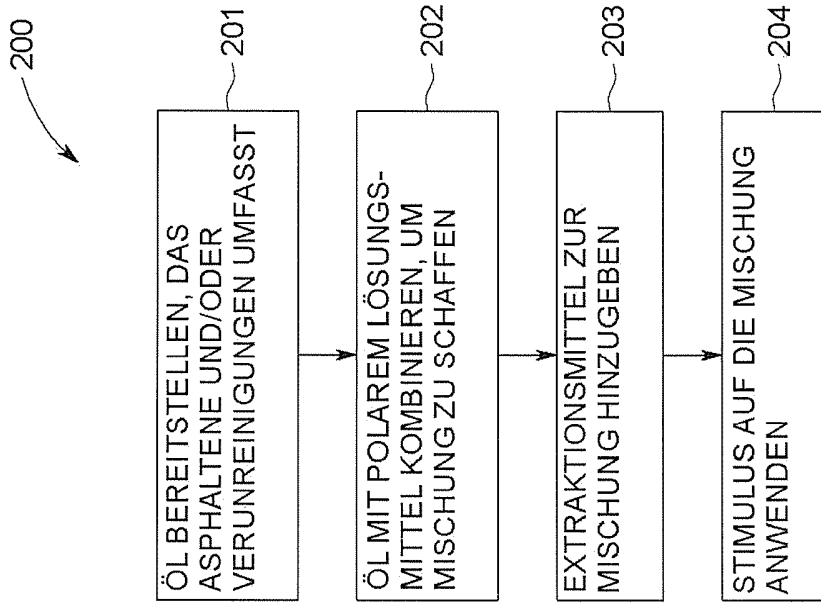


FIG. 1

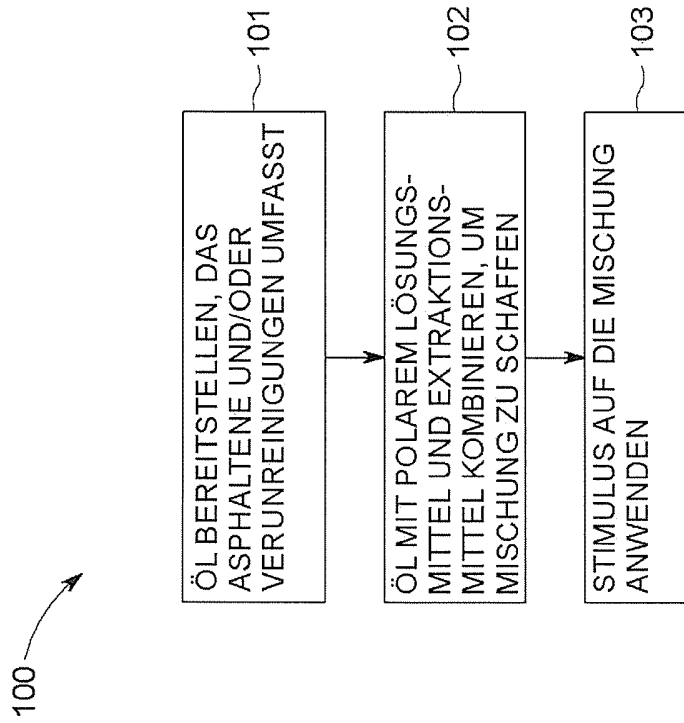


FIG. 2

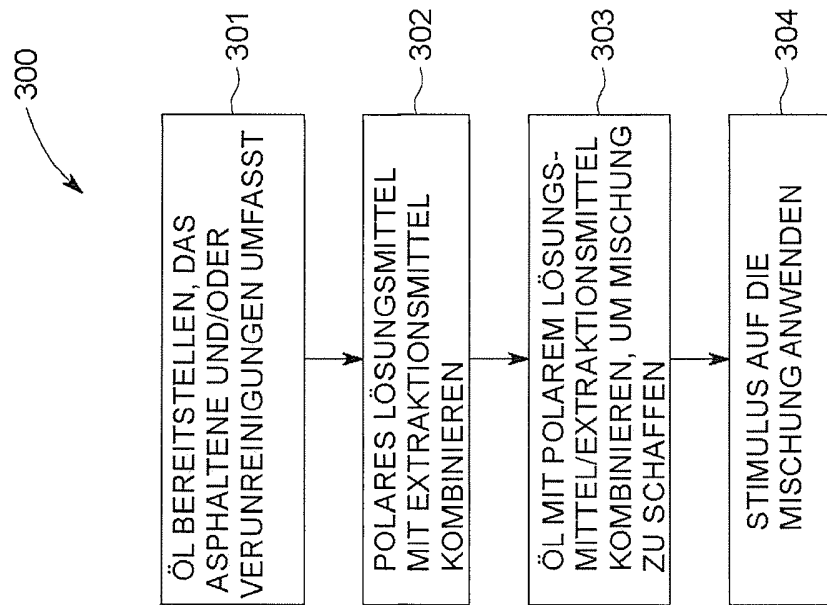


FIG. 3

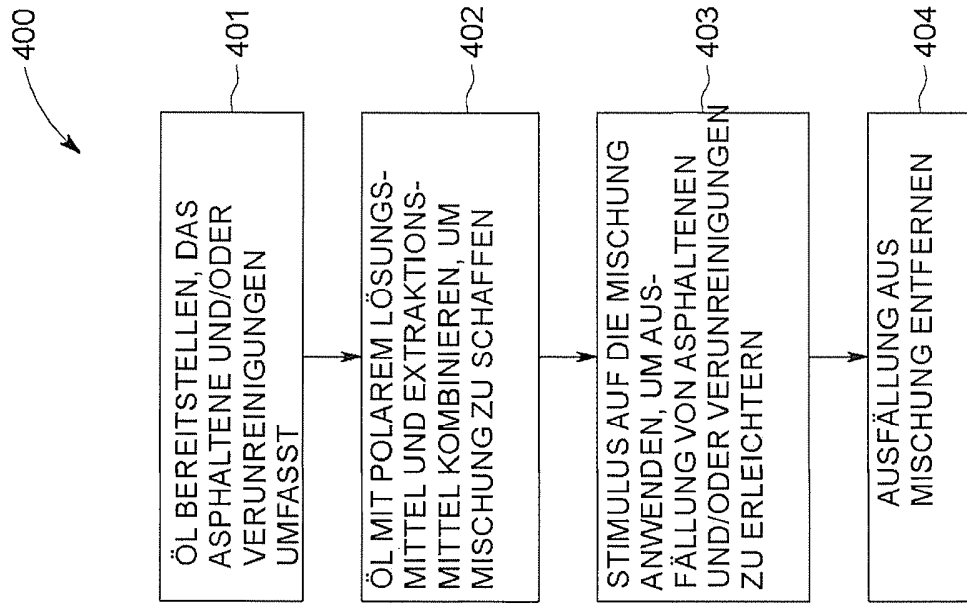


FIG. 4

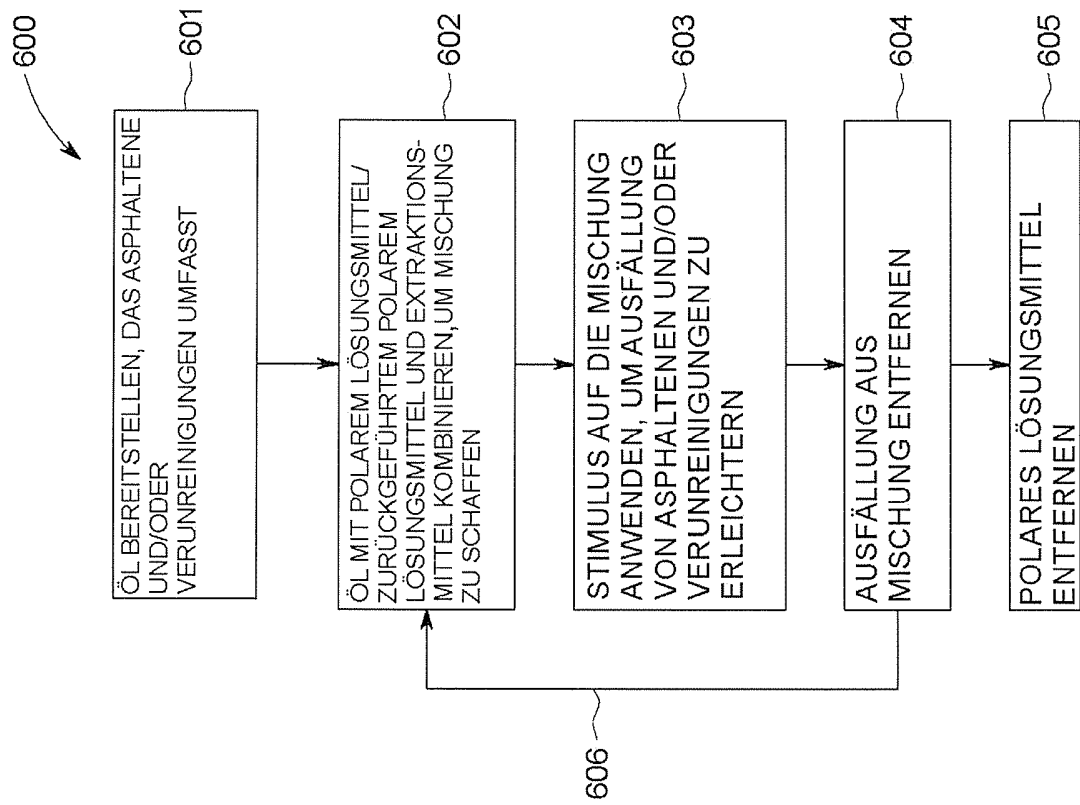


FIG. 6

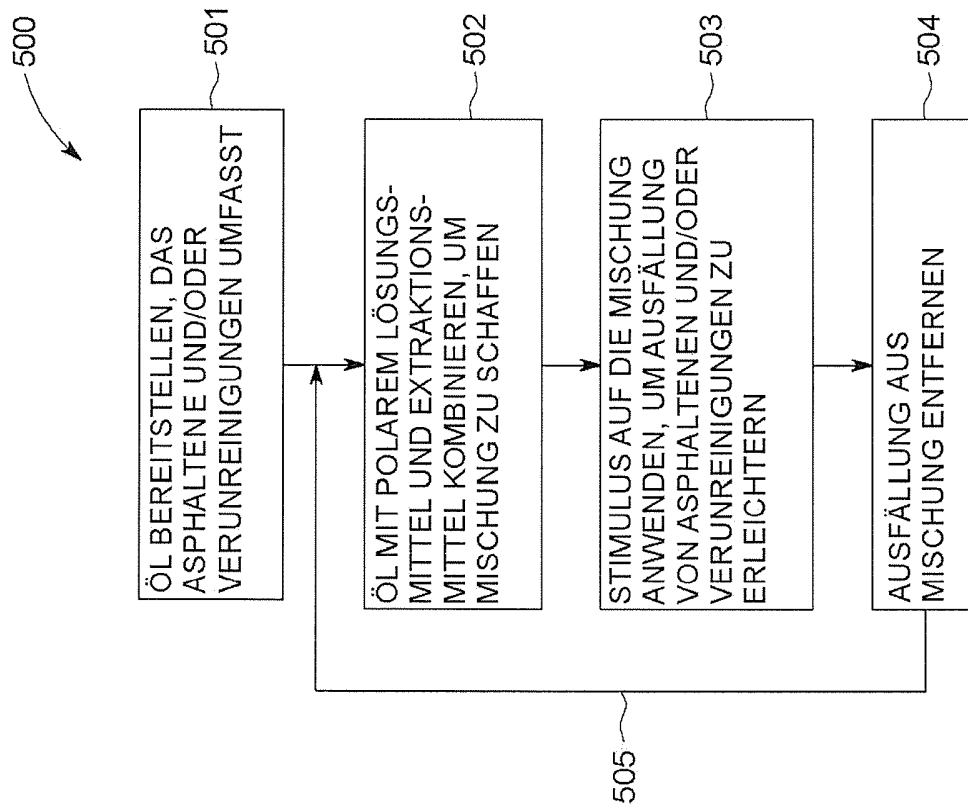


FIG. 5

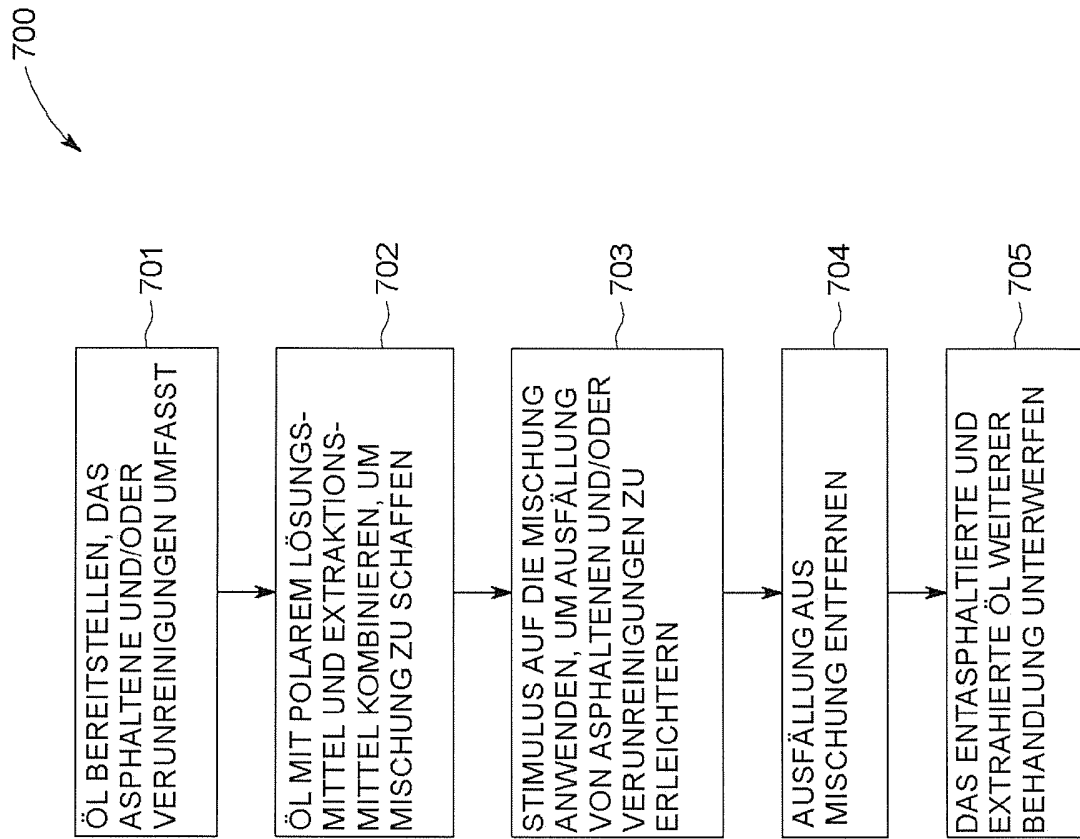


FIG. 7