



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 250 329 A1

4(51) C 10 C 3/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 C / 291 577 3	(22)	23.06.86	(44)	08.10.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

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

(54)	Verfahren zur Entasphaltierung und/oder Entharzung von ölhaltigen Rückständen mit Lösungsmitteln
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entasphaltierung und/oder Entharzung von ölhaltigen Rückständen mit Lösungsmitteln, das vor allem bei der Herstellung von Schwerölkomponten aus Erdöldestillationsrückständen anwendbar ist. Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens, das die Entasphaltierung und/oder Entharzung von ölhaltigen Rückständen mit einem geringen energetischen Aufwand ermöglicht. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß die Abtrennung des Lösungsmittels von der Öl-Phase im überkritischen Zustand erfolgt und ein Teilstrom dieses überkritischen Lösungsmittels direkt zur Extraktionsstufe geführt, auf den Betriebsdruck der Extraktionsstufe isenthalp entspannt und in diese eingegeben sowie der Hauptstrom des abgetrennten Lösungsmittels auf eine Temperatur unterhalb der Extraktionstemperatur gekühlt und zur Extraktionsstufe rückgeführt wird..

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Entasphaltierung und/oder Entharzung von ölhaltigen Rückständen mit Lösungsmitteln durch Vermischung des Einsatzproduktes mit subkritischem Flüssiglösungsmittel in der Extraktionsstufe, Entnahme der leichten Lösungsmittel-Öl-Phase aus der Extraktionsstufe, deren Aufheizung und Abtrennung des Lösungsmittels von der Öl-Phase im überkritischen Zustand, Entnahme der schweren Asphalt- und/oder Harz-Lösungsmittel-Phase aus der Extraktionsstufe, deren Aufheizung und Abtrennung des Lösungsmittels durch Verdampfen, Entfernung von Restlösungsmittel aus der Öl-Phase und der Asphalt- und/oder Harz-Phase mittels Strippdampf, Kühlung des abgetrennten Lösungsmittels auf einen subkritischen Flüssiglösungsmittels mit einer Temperatur unterhalb der Extraktionstemperatur zur Extraktionsstufe, **gekennzeichnet dadurch**, daß die aus der Extraktionsstufe entnommene leichte Lösungsmittel-Öl-Phase auf einen Zustand mit einem Druck oberhalb des kritischen Druckes des Lösungsmittels und einer Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels gebracht, danach das überkritische Lösungsmittel von der Öl-Phase abgetrennt, anschließend ein Teilstrom dieses Lösungsmittels direkt zur Extraktionsstufe führt, auf den Betriebsdruck der Extraktionsstufe isenthalp entspannt und in diese eingegeben sowie der Hauptstrom des abgetrennten Lösungsmittels in an sich bekannter Weise auf eine Temperatur unterhalb der Extraktionstemperatur gekühlt und zur Extraktionsstufe rückgeführt wird, wobei die Zugabe an subkritischem Flüssiglösungsmittel um die dem Teilstrom entsprechende Menge reduziert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Lösungsmittel-Öl-Phase auf einen Zustand mit einem Druck von 0,2 bis 1,0 MPa oberhalb des kritischen Druckes des Lösungsmittels und einer Temperatur von 5 bis 12 K oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels gebracht wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das von der Öl-Phase abgetrennten überkritische Lösungsmittel auf eine Temperatur oberhalb der Extraktionstemperatur gekühlt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß 0,5 bis 1,5 Masse-Teile des überkritischen Lösungsmittelteilstromes bezogen auf 1 Masse-Teil Einsatzprodukt direkt zur Extraktionsstufe geführt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 und 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Teilstrom vor der Zugabe in die Extraktionsstufe mit einem Anteil des subkritischen Flüssiglösungsmittels vermischt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 und 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Teilstromzugabe in die Extraktionsstufe an einer oder mehreren Stellen erfolgt.
7. Verfahren nach Punkt 1, 4 und 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Extraktionsstufe Gegenstromextraktionskolonnen eingesetzt werden und die Teilstromzugabe zwischen Eintritt des subkritischen Flüssiglösungsmittels und Kolonnenmitte erfolgt.
8. Verfahren nach Punkt 1 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kühlung des überkritischen Lösungsmittels bis auf eine Temperatur oberhalb der Extraktionstemperatur durch Vorwärmung der leichten Lösungsmittel-Öl-Phase erfolgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entasphaltierung und/oder Entharzung von ölhaltigen Rückständen mit Lösungsmitteln, das insbesondere bei der Herstellung von Schwerölkomponten aus Erdöldestillationsrückständen anwendbar ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, ölhaltige Rückstände zur Entasphaltierung und/oder Entharzung mit Hilfe selektiver Lösungsmittel, insbesondere leichtsiedender n-Alkane zu behandeln. So werden beispielsweise Erdöldestillationsrückstände zur Herstellung von schweren Ölkomponten mit Flüssigpropan entasphaltiert und/oder entharzt.

Nach dem allgemein bekannten Verfahren der Entasphaltierung von Erdölvakuumrückstand wird das Einsatzprodukt mit der 3- bis 6fachen Menge Flüssigpropan extrahiert. In der Extraktionsstufe bilden sich eine leichte Propan-Öl-Phase und eine schwere Asphalt-Propan-Phase aus. Diese Phasen werden in getrennten Strängen durch Abtrennung des Propans vom Öl und Asphalt aufgearbeitet. Das erfolgt durch die Prozeßstufen Aufheizung, Propanverdampfung und Propanrestentfernung durch Strippen mit Wasserdampf. Die Propandämpfe werden kondensiert und der Extraktionsstufe wieder zugeführt. Der erforderliche Druck bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion ergibt sich aus dem Dampfdruck des Propans bei der Extraktionstemperatur.

Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe energetische Aufwand in der Extraktionsstufe und in der Stufe der Lösungsmittelabtrennung auf Grund der großen rezirkulierenden Lösungsmittelmengen. Zur Sicherung der geforderten

Schwerölqualität bei der Entasphaltierung von Erdölrückständen wird in der Extraktionsstufe ein Temperaturgradient zwischen den beiden Phasen eingestellt, wodurch eine große Propanmenge auf die Extraktionstemperatur aufgeheizt werden muß. Der energetische Aufwand in der Stufe der Propanabtrennung resultiert aus der erforderlichen Verdampfungsenthalpie. Eine Möglichkeit zur Verminderung des zur Lösungsmittelabtrennung notwendigen energetischen Aufwandes wird von GEARHART und GARWIN vorgeschlagen. Dabei handelt es sich um den ROSE (Residuum oil super-critical extraction)-Prozeß, nach dem die Lösungsmittelabtrennung im Ölstrang des Entasphaltierungs- und/oder Entharzungsverfahrens im überkritischen Bereich erfolgt. Die Prozeßparameter bei der Lösungsmittelabtrennung vom Öl liegen über den kritischen Daten des Lösungsmittels. Die aus der Extraktionsstufe entnommene Lösungsmittel-Öl-Phase wird bis über die kritische Temperatur des Lösungsmittels erhitzt, wobei auch der Prozeßdruck überkritisch sein muß.

Unter diesen Bedingungen trennt sich das überkritische Lösungsmittel als leichtere Komponente weitestgehend vom Öl ab, ohne daß eine Verdampfung eintritt. Das Restlösungsmittel wird anschließend aus dem Öl mittels Strippdampf entfernt. Das überkritische Lösungsmittel wird gekühlt und als Flüssiglösungsmittel der Extraktionsstufe wieder zugeführt.

Der beschriebene ROSE-Prozeß hat den Nachteil, daß der energetische Aufwand nur in der Stufe der Lösungsmittelabtrennung und nicht auch in der Extraktionsstufe vermindert wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Entasphaltierung und/oder Entharzung von ölhaltigen Rückständen, insbesondere Erdöldestillationsrückständen mit Lösungsmitteln, das sich durch einen geringen energetischen Aufwand auszeichnet und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Entasphaltierung und/oder Entharzung von ölhaltigen Rückständen mit Lösungsmitteln unter überkritischen Bedingungen die Prozeßführung mit Hilfe geeigneter Mittel derart zu gestalten, daß die in der Extraktionsstufe aufzuheizende Lösungsmittelmenge vermindert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Entasphaltierung und/oder Entharzung von ölhaltigen Rückständen mit Lösungsmitteln durch Vermischung des Einsatzproduktes mit subkritischem Flüssiglösungsmittel in der Extraktionsstufe, Entnahme der leichten Lösungsmittel-Öl-Phase aus der Extraktionsstufe, deren Aufheizung und Abtrennung des Lösungsmittels von der Öl-Phase im überkritischen Zustand, Entnahme der schweren Asphalt- und/oder Harz-Lösungsmittel-Phase aus der Extraktionsstufe, deren Aufheizung und Abtrennung des Lösungsmittels durch Verdampfung, Entfernung von Restlösungsmittel aus der Öl-Phase und der Asphalt- und/oder Harz-Phase mittels Strippdampf, Kühlung des abgetrennten Lösungsmittels auf einen subkritischen flüssigen Zustand sowie Rückführung des subkritischen Flüssiglösungsmittels mit einer Temperatur unterhalb der Extraktionstemperatur zur Extraktionsstufe ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die aus der Extraktionsstufe entnommene leichte Lösungsmittel-Öl-Phase auf einen Zustand mit einem Druck oberhalb des kritischen Druckes des Lösungsmittels und einer Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels gebracht, danach das überkritische Lösungsmittel von der Öl-Phase abgetrennt, anschließend ein Teilstrom dieses Lösungsmittels direkt zur Extraktionsstufe geführt, auf den Betriebsdruck der Extraktionsstufe isenthalp entspannt und in diese eingegeben sowie der Hauptstrom des abgetrennten Lösungsmittels in an sich bekannter Weise auf eine Temperatur unterhalb der Extraktionstemperatur gekühlt und zur Extraktionsstufe rückgeführt wird, wobei die Zugabe an subkritischem Flüssiglösungsmittel um die dem Teilstrom entsprechende Menge reduziert wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Entasphaltierung und/oder Entharzung von ölhaltigen Rückständen mit Lösungsmitteln ist es vorteilhaft, die Lösungsmittel-Öl-Phase auf einen Zustand mit einem Druck von 0,2 bis 1,0 MPa oberhalb des kritischen Druckes des Lösungsmittels und einer Temperatur von 5 bis 12 K oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels zu bringen und das von der Öl-Phase abgetrennte überkritische Lösungsmittel auf eine Temperatur oberhalb der Extraktionstemperatur zu kühlen, bevor der Teilstrom entnommen wird. Je nach Temperatur handelt es sich dann bei dem Teilstrom um abgekühltes überkritisches Lösungsmittel, wenn die Kühlung bis über die kritische Temperatur erfolgt, oder um unter überkritischem Druck stehendes Flüssiglösungsmittel, wenn die Kühlung bis unter die kritische Temperatur erfolgt. Weiterhin ist es vorteilhaft, als überkritischen Lösungsmittelteilstrom eine Menge von 0,5 bis 1,5 Masse-Teilen bezogen auf 1 Masse-Teil Einsatzprodukt direkt zur Extraktionsstufe zu führen, wobei die Teilstromzugabe an einer oder mehreren Stellen der Extraktionsstufe erfolgen und der Teilstrom vor der Zugabe mit einem Anteil des subkritischen Flüssiglösungsmittels vermischt werden kann. Damit wird die erforderliche Kondensation des durch die Entspannung auf den Extraktionsdruck teilweise entstandenen Lösungsmittelsattdampfes begünstigt. Als Extraktionsstufe verwendet man vorzugsweise Gegenstromextraktionskolonnen, bei denen die Teilstromzugabestelle zwischen Eintritt des subkritischen Flüssiglösungsmittels und Kolonnenmitte liegt. Die Kühlung des überkritischen Lösungsmittels bis auf eine Temperatur oberhalb der Extraktionstemperatur erfolgt vorzugsweise durch Vorwärmung der leichten Lösungsmittel-Öl-Phase und die bis auf eine Temperatur unterhalb der Extraktionstemperatur in an sich bekannter Weise durch Kühlwasser.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine partielle Zugabe von isenthalp entspanntem überkritischem Lösungsmittel mit einer Temperatur oberhalb der Extraktionstemperatur in die Extraktionsstufe möglich ist, ohne daß der Temperaturgradient zwischen subkritischem Flüssiglösungsmittel (Kolonnensumpf) und Einsatzprodukt (Kolonnenkopf) verändert wird, wodurch sich der Aufwand an Heizenergie für die Extraktionsstufe verringert.

Es wurde gefunden, daß beim Vorliegen von überkritischem Lösungsmittel nicht der gesamte rezirkulierende Lösungsmittelstrom auf ein subkritisches Niveau mit einer Temperatur unterhalb der Extraktionstemperatur gebracht werden muß, wie das bei den bekannten Verfahren der Fall ist.

Es tritt somit auch eine Verminderung des Kühlaufwandes ein.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem bekannten ROSE-Prozeß folgende Vorteile:

- Verminderung des Heizenergieaufwandes in der Extraktionsstufe,
- Verminderung des Kühlaufwandes bei der Lösungsmittelabkühlung und -kondensation,
- damit Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Entasphaltierungsverfahrens.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Zur Herstellung einer Schwerölkomponeute wird ein Vakuumdestillationsrückstand aus paraffinbasischem Erdöl mit dem Lösungsmittel Flüssigpropan entasphaltiert.

Der Vakuumdestillationsrückstand hat folgende Kennwerte:

Dichte bei 70 °C:	0,964 g/cm ³
Viskosität bei 100 °C:	372 mm ² /s
Molmasse:	816 g/mol
Flammpunkt:	230 °C

Der Rückstand wird gemäß Figur 1 mit der 4fachen Menge Flüssigpropan entasphaltiert.

Als Extraktionsstufe wird eine Gegenstromextraktionskolonne eingesetzt. Die Extraktion erfolgt bei folgenden Prozeßparametern:

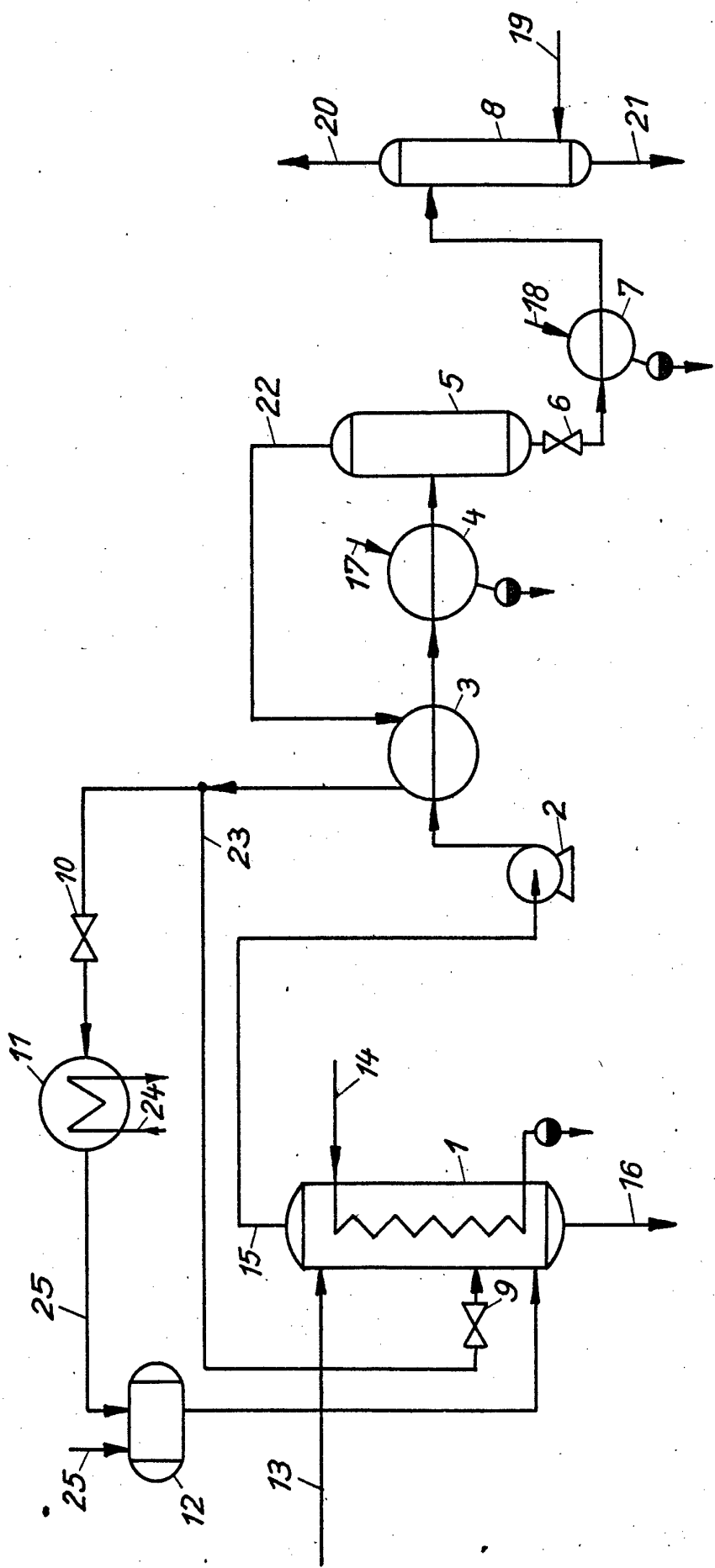
Extraktionstemperatur:	82 °C (Kolonnenkopftemperatur)
Extraktionsdruck:	3,8 MPa
Temperaturgradient:	20 °C (Differenz zwischen Kolonnenkopf- und -sumpftemperatur)

Die am Kopf der Extraktionskolonne anfallende Propan-Öl-Phase wird mit einer Pumpe auf einen Druck von 5,0 MPa und durch Vorwärmung und Aufheizung in Wärmeübertragern auf eine Temperatur von 105 °C gebracht. Damit liegt der Druck 0,8 MPa und die Temperatur 8 K über dem kritischen Punkt. Das überkritische Propan wird in einer Abtreibekolonne von der Öl-Phase abgetrennt.

Die Öl-Phase gelangt nach ihrer Entspannung auf einen Druck von 0,15 MPa in eine Stripperkolonne, wo die Entfernung des Restpropanes aus dem Öl erfolgt. Das überkritische Propan wird durch die Propan-Öl-Phase im Wärmeübertrager auf eine Temperatur von 97 °C gekühlt. Von diesem abgekühlten überkritischen Propan wird ein Teilstrom in einer Menge von 1 Masse-Teil bezogen auf 1 Masse-Teil Rückstand abgezweigt und nach isenthalper Drosselentspannung auf den Extraktionsdruck der Extraktionskolonne an einer Stelle direkt zugegeben. Die Zugabestelle befindet sich zwischen Flüssigpropaneintritt und Kolonnenmitte. Der Hauptstrom des abgekühlten überkritischen Propanes wird entspannt und im Kühler mittels Kühlwasser weiter auf eine Temperatur von 60 °C gekühlt. Das subkritische Flüssigpropan wird dann in einer Menge von 3 Masse-Teilen bezogen auf 1 Masse-Teil Rückstand in die Extraktionskolonne rückgeführt.

Der für die Extraktionskolonne erforderliche Aufwand an Heizdampf wird durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens um 0,16 GJ pro t Rückstand reduziert, das entspricht einer Einsparung von 63 % gegenüber dem ROSE-Prozeß.

Bei der Propankühlung kommt es zu einer Senkung des Verbrauches an Kühlwasser um 0,18 GJ pro t Rückstand, das entspricht einer Einsparung von 27 % gegenüber dem ROSE-Prozeß.



Figur 1