

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **86100910.8**

51 Int. Cl.⁴: **C 10 G 21/00**

22 Anmeldetag: **23.01.86**

30 Priorität: **02.05.85 DE 3515699**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.11.86 Patentblatt 86/45

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **Krupp Koppers GmbH**
Altendorfer Strasse 120
D-4300 Essen 1(DE)

72 Erfinder: **Vollmer, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Ing.**
Dahliefhof 13
D-4300 Essen(DE)

72 Erfinder: **El-Muzeini, Mohammed Scherief, Dipl.-Ing.**
Brieger Strasse 14
D-4030 Ratingen(DE)

72 Erfinder: **Preusser, Gerhard, Dr. Dipl.-Ing.**
Lönsberg 24
D-4300 Essen 1(DE)

72 Erfinder: **Coenen, Hubert, Dr. Dipl.-Ing.**
Wortbergrode 13
D-4300 Essen(DE)

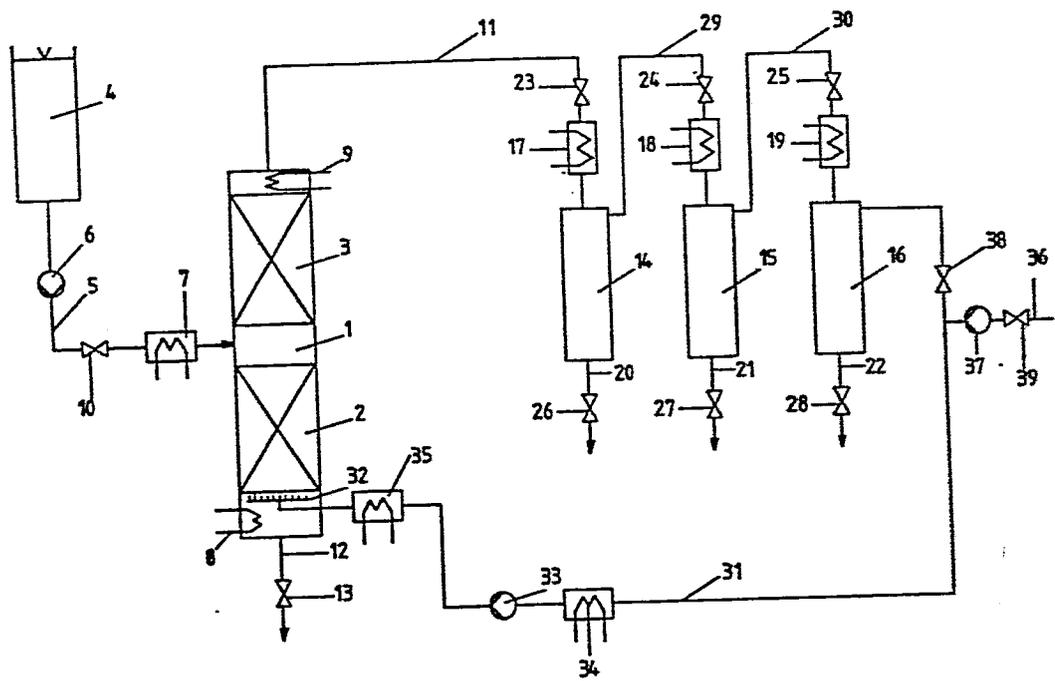
64 **Verfahren zur Entmetallisierung von Schwerölen, schweren Erdölfractionen und/oder Rückständen der Erdöidestillation.**

57 Bei diesem Verfahren wird das Einsatzprodukt über Leitung (5) einer Extraktion in Extraktionskolonne (1) unter Verwendung von C₃- bis C₇-Paraffinen sowie deren Gemischen als Lösungsmittel unterworfen, wobei die Extraktion unter überkritischem Druck und überkritischer Temperatur des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt wird. Aus der dabei anfallenden beladenen Lösungsmittelphase in Leitung (11) werden die extrahierten und von den Verunreinigungen befreiten.

Kohlenwasserstoffe durch Druck - und/oder Partialdrucker-niedrigung und/oder Temperaturänderung in einer oder mehreren Stufen 14, 15, 16 abgetrennt.

EP 0 199 892 A1

./...



Essen, den 30. April 1985
N 4950/7d Dr.Ha/W.

KRUPP KOPPERS GMBH, ALTENDORFER STRASSE 120, 4300 ESSEN 1

Verfahren zur Entmetallisierung und Entasphaltierung von Schwerölen, schweren Erdölfraktionen und/oder Rückständen der Erdöldestillation.

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entmetallisierung und Entasphaltierung von Schwerölen, schweren Erdölfraktionen und/oder Rückständen der Erdöldestillation durch Extraktion unter Verwendung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel.

10 In den letzten Jahren hat die Umwandlung von schweren Einsatzprodukten, wie Schweröl, schwere Erdölfraktionen und/oder Rückstände der Erdöldestillation, in marktgängige Produkte, wie Benzin oder Mitteldestillate, wegen der stark gestiegenen Rohölpreise sowie
15 des stetig steigenden Förderanteils an schwerem Rohöl für die Betreiber der Erdölraffinerien eine immer größere ökonomische Bedeutung gewonnen. Zur Zeit hängt deshalb die Wirtschaftlichkeit der modernen Raffinerien stark davon ab, in welchem Umfang die weiter oben genannten schweren Einsatzprodukte in marktgängige
20 Produkte umgewandelt werden können.

Die heute in der Raffinerietechnik angewandten Konversionsprozesse zur Umwandlung schwerer Produkte in leichte Produkte lassen sich in drei Hauptkategorien einteilen, nämlich thermisches
20 Cracken, katalytisches Cracken und katalytisches Hydrocracken, zu dem auch die hydrierende katalytische Entschwefelung zu rechnen ist. Dabei sind im allgemeinen die katalytischen Verfahren den thermischen überlegen, weil sie die besonders erwünschten Produkte Benzin und Dieselkraftstoff in höheren Ausbeuten liefern.
25 fern.

- Bei der Verarbeitung derartiger schwerer Einsatzprodukte tritt jedoch das Problem der Katalysatordeaktivierung auf Grund der in ihnen enthaltenen Metalle und Asphalte auf. Trotz der positiven Entwicklung in den vergangenen Jahren auf dem Katalysatoren-
- 5 sektor bzw. der Anwendung modifizierter Konversionsverfahren bleibt das Problem der Metalle und Asphalte in diesen Einsatzprodukten als negativer Faktor bei deren wirtschaftlicher Konvertierung bestehen.
- 10 Die Verwendung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen im überkritischen Bereich zum Zwecke der Entasphaltierung von Erdölrohstoffen ist zwar bereits aus einer Reihe von Literaturstellen bekannt, wie z.B. UdSSR-Urheberschein Nr. 113 325 oder Zeitschrift "Petroleum", August 1960, Seite 298 - 300. Eine gleichzeitige Entmet-
- 15 tallisierung der Einsatzprodukte wird in diesen Veröffentlichungen jedoch nicht vorgeschrieben. In der Zeitschrift "Hydrocarbon Processing", Mai 1976, Seite 125 - 128, wird ferner ein insbesondere mit flüssigem Pentan arbeitendes Extraktionsverfahren beschrieben, bei dem zum Zwecke der Energieeinsparung die Auf-
- 20 arbeitung der beladenen Lösungsmittelphase teilweise unter überkritischen Bedingungen erfolgt. Hierbei soll neben einer Entasphaltierung auch eine gewisse Entmetallisierung der Einsatzprodukte erreicht werden, so daß eine katalytische Weiterverarbeitung der entsprechend behandelten Einsatzprodukte möglich sein
- 25 soll, ohne daß die weiter oben geschilderten Schwierigkeiten auftreten.
- Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zur gleichzeitigen Entmetallisierung und Entasphaltierung derartiger schwerer Einsatzprodukte zu schaffen, das sich
- 30 gegenüber den bekannten Verfahren durch eine höhere Ausbeute sowie eine bessere Produktqualität auszeichnet.

Das der Lösung dieser Aufgabe dienende Verfahren der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion unter Verwendung von C_3 - bis C_7 -Paraffinen sowie deren Gemischen als Lösungsmittel unter überkritischem Druck und über-

5 kritischer Temperatur des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt wird, wobei der Extraktionsdruck 400 bar und die Extraktionstemperatur 350°C nicht übersteigt und anschließend aus der aus der Extraktionsstufe abgezogenen beladenen Lösungsmittelphase die extrahierten Kohlenwasserstoffe durch Druck- oder Partialdruckernie-

10 drigung und/oder Temperaturänderung in einer oder mehreren Stufen abgetrennt werden, worauf das von den Kohlenwasserstoffen befreite Lösungsmittel nach entsprechender Wiederverdichtung und Wiedereinstellung der Extraktionstemperatur in die Extraktionsstufe zurückgeführt wird.

15

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens können dabei bei einer praktisch vollständigen Entasphaltierung Extraktausbeuten bis zu 90 % sowie Entmetallisierungsgrade bis zu 93 % erzielt werden. Im Gegensatz zu den bisher üblichen Lösungsmittlextraktionen wurde

20 bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im überkritischen Temperaturbereich eine Ausbeutesteigerung mit abfallender Extraktionstemperatur beobachtet.

Welcher Extraktionsdruck und welche Extraktionstemperatur innerhalb

25 des weiter oben genannten Bereiches beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangt, richtet sich nach dem jeweils verwendeten Lösungsmittel, wobei der Extraktionsdruck und die Extraktionstemperatur selbstverständlich nicht unter dem kritischen Druck p_K und der kritischen Temperatur T_K des verwendeten Lösungsmittels liegen dürfen.

30 Dagegen können diese Werte ohne weiteres überschritten werden.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die T_K - und p_K -Werte für verschiedene unter das erfindungsgemäße Verfahren fallende Normal- und Iso-Paraffine.

	<u>Normalparaffine</u>	T_K ($^{\circ}\text{C}$)	p_K (bar)
	Propan C_3H_8	96,7	42,4
	Butan C_4H_{10}	152,05	38,0
5	Pentan C_5H_{12}	196,45	33,7
	Hexan C_6H_{14}	234,25	29,7
	Heptan C_7H_{16}	267,05	27,3
	<u>Iso-Paraffine</u>	T_K ($^{\circ}\text{C}$)	p_K (bar)
10	2 -Methylpropan C_4H_{10}	134,95	36,5
	2 -Methylbutan C_5H_{12}	187,25	33,8
	22 -Dimethylpropan C_5H_{12}	160,65	32,0
	2 -Methylpentan C_6H_{14}	224,35	30,1
15	3 -Methylpentan C_6H_{14}	231,25	31,2
	22 -Dimethylbutan C_6H_{14}	215,55	30,8
	23 -Dimethylbutan C_6H_{14}	225,85	31,3
	2 -Methylhexan C_7H_{16}	257,18	27,3
	3 -Methylhexan C_7H_{16}	262,04	28,14
20	3 -Ethylpentan C_7H_{16}	267,42	28,91
	22 -Dimethylpentan C_7H_{16}	247,29	27,73
	23 -Dimethylpentan C_7H_{16}	264,14	28,07
	24 -Dimethylpentan C_7H_{16}	246,58	27,37
	33 -Dimethylpentan C_7H_{16}	263,19	29,46
25	223-Trimethylbutan C_7H_{16}	257,96	29,55

Weitere Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den vorliegenden Unteransprüchen sowie aus der nachfolgenden Erläuterung des in der Abbildung dargestellten Fließschemas.

Bei der im Fließschema dargestellten Anlage besteht die Extraktionskolonne 1 aus einem Abtriebsteil 2 und einem Verstärkerteil 3, die beide mit Einbauten versehen sein können, wie sie in der Extraktionstechnik üblich sind. Selbstverständlich muß die Extraktionskolonne 1 konstruktiv so ausgeführt werden, daß sie ein Arbeiten im überkritischen Bereich ermöglicht. Das aufzuarbeitende schwere Einsatzprodukt wird aus dem Behälter 4 über die Leitung 5 in den mittleren Teil der Extraktionskolonne 1 eingeleitet. Die erforderliche Druckeinstellung wird dabei über den Kompressor 6 und die Temperatureinstellung über den Wärmeaustauscher 7 vorgenommen. Das Ventil 10 dient der Regelung der Einsatzproduktmenge. Im Sumpf der Extraktionskolonne 1 ist der Wärmeaustauscher 8 und am Kopf der Wärmeaustauscher 9 installiert. Die beladene Lösungsmittelphase wird über die Leitung 11 und der Extraktionsrückstand über die Leitung 12 aus der Extraktionskolonne 1 abgezogen. Der Wärmeaustauscher 8 dient dabei der Austreibung des im Extraktionsrückstand gelösten Restlösungsmittels, während der Wärmeaustauscher 9 der Einstellung des Rücklaufes dient, durch den die in der Extraktionskolonne 1 aufsteigende beladene Lösungsmittelphase von Verunreinigungen befreit wird. Durch das Ventil 13 kann der Abzug des Extraktionsrückstandes über die Leitung 12 geregelt werden. Aus der über die Leitung 11 abgezogenen beladenen Lösungsmittelphase können je nach Einsatzproduktzusammensetzung beliebige Fraktionen abgeschieden werden. Im Falle der im Fließschema dargestellten Anlage ist die Abscheidung von drei Fraktionen vorgesehen. Diesem Zwecke dienen die drei hintereinander angeordneten Abscheiderkolonnen 14, 15 und 16, die nacheinander von der Lösungsmittelphase durchflossen werden. Die Wärmeaustauscher 17, 18 und 19 dienen dabei der für die Abscheidung der jeweiligen Fraktion erforderlichen Temperatureinstellung, wobei der Abzug der einzelnen Fraktionen, die jeweils bestimmte entmetallisierte und entasphalтиerte Reinprodukte enthalten, über die Leitungen 20, 21 und 22

erfolgt, die den Abscheiderkolonnen 14, 15 und 16 zugeordnet sind. Die Ventile 23, 24 und 25 regeln die Druckreduzierung bei der Zufuhr zu den einzelnen Abscheiderkolonnen 14, 15 und 16, während der Abzug aus diesen Kolonnen über die Ventile 26, 27 und 28 gesteuert wird. Die Abscheidung der einzelnen Fraktionen in diesen Kolonnen basiert auf dem Prinzip der Dichteänderung. Die Leitung 29 verbindet die Abscheiderkolonne 14 mit der Abscheiderkolonne 15 und die Leitung 30 die Abscheiderkolonne 15 mit der Abscheiderkolonne 16.

Das von den extrahierten Kohlenwasserstoffen befreite Lösungsmittel wird über die Leitung 31 zur Extraktionskolonne 1 zurückgeführt und über den Verteiler 32 von unten in diese Kolonne wieder eingeleitet. Die erforderliche Wiederverdichtung erfolgt hierbei über den Kompressor 33, während die Wärmeaustauscher 34 und 35 der Wiedereinstellung der Extraktionstemperatur dienen. Etwaige Lösungsmittelverluste können durch die Zufuhr von frischem Lösungsmittel über die Leitung 36 ausgeglichen werden, wobei der Kompressor 37 für eine entsprechende Vorverdichtung des frischen Lösungsmittels in der Leitung 36 sorgt. Die Ventile 38 und 39 dienen der Regulierung der Lösungsmittelströme in den dazugehörigen Leitungen.

Der über die Leitung 12 abgezogene Extraktionsrückstand enthält die Asphaltene, in denen die Metallbestandteile des Einsatzproduktes angereichert sind. Dieser Extraktionsrückstand kann als fester oder flüssiger Brennstoff verwertet werden. Er kann aber auch durch Partialoxidation in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt werden, das sowohl für Hydrier- und Cracking-Prozesse als auch für Syntheszwecke eingesetzt werden kann. Eine weitere Verwertungsmöglichkeit für den Extraktionsrückstand besteht darin, diesen als Ersatz für die sogen. Petrolkohle in der Metall- und Zementindustrie einzusetzen. Bei Vermischung mit Schweröl kann dieser Rückstand gegebenenfalls auch als asphaltartiges Material im Straßenbau und für Isolierzwecke genutzt werden.

- Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in der Weise variiert werden, daß anstelle der im Fließschema vorgesehenen drei Abscheiderkolonnen 14 bis 16 für die Aufarbeitung des Extraktes mehr oder weniger als drei Abscheiderkolonnen eingesetzt werden.
- 5 Das Fließschema zeigt nur die für die Verfahrenserläuterung unbedingt notwendigen Anlageteile, während alle erforderlichen Meß- und Regeleinrichtungen sowie sonstige Hilfsaggregate nicht dargestellt sind.
- 10 Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele belegt.

Beispiel 1:

- 15 Mit iso-Butan als Lösungsmittel wurden 1 kg/h Vakuumrückstand einer Erdöldestillation kontinuierlich durch Gegenstromextraktion bei einem Druck von 80 bar und einer Temperatur von 140°C extrahiert, wobei das Lösungsmittelverhältnis $L = 6$ betrug. Zur Erhöhung des Ent-
- 20 metallisierungsgrades wurde in der Extraktionskolonne ein Rücklauf durch Erhöhung der Kopftemperatur auf 150°C erzeugt, der einen Strippeffekt auf die entgegenströmende beladene Gasphase ausübt. Der eingesetzte Vakuumrückstand enthielt Metallgehalte von 25 ppm Fe, 77 ppm Ni, 182 ppm V und 13 % Konradson-Koks. Durch die extraktive
- 25 Behandlung konnten aus dem Einsatz 58 % Ausbeute mit 1,1 ppm Fe, 5,5 ppm Ni, 8,2 ppm V und 4,9 % Konradson-Koks gewonnen werden. Der Entmetallisierungsgrad beträgt damit 96 %.

Beispiel 2

Mit iso-Butan als Lösungsmittel wurden 1 kg/h Vakuumrückstand einer Erdöldestillation kontinuierlich durch Gegenstromextraktion bei einem Druck von 100 bar und einer Temperatur von 150°C extrahiert, wobei das Lösungsmittelverhältnis $L = 6$ betrug. Zur Erhöhung des Entmetallisierungsgrades wurde in der Extraktionskolonne ein Rücklauf durch Erhöhung der Kopf-temperatur auf 163°C erzeugt, der einen Strippeffekt auf die entgegenströmende beladene Gasphase ausübt. Der eingesetzte Vakuumrückstand enthielt Metallgehalte von 25 ppm Fe, 77 ppm Ni, 182 ppm V und 13 % Konradson-Koks. Durch die extraktive Behandlung konnten aus dem Einsatz 65 % Ausbeute mit 1,8 ppm Fe, 8,6 ppm Ni, 12,1 ppm V und 5,9 % Konradson-Koks gewonnen werden. Der Entmetallisierungsgrad beträgt damit 93 %.

15

Beispiel 3

Mit n-Heptan als Lösungsmittel wurden 1 kg/h Vakuumrückstand einer Erdöldestillation kontinuierlich durch Gegenstromextraktion bei einem Druck von 40 bar und einer Temperatur von 280°C extrahiert, wobei das Lösungsmittelverhältnis $L = 4,1$ betrug. Zur Erhöhung des Entmetallisierungsgrades wurde in der Extraktionskolonne ein Rücklauf durch Erhöhung der Kopf-temperatur auf 295°C erzeugt, der einen Strippeffekt auf die entgegenströmende beladene Gasphase ausübt. Der eingesetzte Vakuumrückstand enthielt Metallgehalte von 25 ppm Fe, 77 ppm Ni, 182 ppm V und 13 % Konradson-Koks. Durch die extraktive Behandlung konnten aus dem Einsatz 89 % Ausbeute mit 1,5 ppm Fe, 27,8 ppm Ni, 69 ppm V und 10,2 % Konradson-Koks gewonnen werden. Der Entmetallisierungsgrad beträgt damit 51 %.

30

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entmetallisierung und Entasphaltierung von Schwerölen, schweren Erdölfractionen und/oder Rückständen der Erdöldestillation durch Extraktion unter Verwendung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion unter Verwendung von C₃- bis C₇-Paraffinen sowie deren Gemischen als Lösungsmittel unter überkritischem Druck und überkritischer Temperatur des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt wird, wobei der Extraktionsdruck 400 bar und die Extraktionstemperatur 350°C nicht übersteigt und anschließend aus der aus der Extraktionsstufe abgezogenen beladenen Lösungsmittelphase die extrahierten Kohlenwasserstoffe durch Druck- oder Partialdruckerniedrigung und/oder Temperaturänderung in einer oder mehreren Stufen abgetrennt werden, worauf das von den Kohlenwasserstoffen befreite Lösungsmittel nach entsprechender Wiederverdichtung und Wiedereinstellung der Extraktionstemperatur in die Extraktionsstufe zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Extraktionsstufe mit einer oder mehreren Kolonnen gearbeitet wird
3. Verfahren nach den Ansprüch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer mehrstufigen Aufarbeitung der beladenen Lösungsmittelphase je nach Einsatzproduktzusammensetzung beliebige Fraktionen abgeschieden werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion unter Verwendung von iso-Butan oder n-Heptan sowie deren Gemischen als Lösungsmittel durchgeführt wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE-A-2 004 035 (ESSO) * Ansprüche 1,2,3; Seite 6, Abschnitt 1; Seite 7, Abschnitt 2 - Seite 8, oberer Teil; Seite 12, Tabelle II; Seite 13, oberer Teil; Figur 1 *	1,2,3	C 10 G 21/00
X	--- US-A-4 354 922 (DERBYSHIRE et al.) * Ansprüche 1,5,7 *	1,2	
A	--- US-A-3 658 695 (VAN POOL) * Anspruch 1, Spalte 2, Zeilen 3-7 *	1,4	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 10 G
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-06-1986	Prüfer DE HERDT O.C.E.
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	