

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 372 276
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89121255.7

(51) Int. Cl.⁵: C10M 175/00, //A62D3/00

(22) Anmeldetag: 17.11.89

(30) Priorität: 25.11.88 DE 3839799

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.90 Patentblatt 90/24(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE(71) Anmelder: RWE- ENTSORGUNG
AKTIENGESELLSCHAFT
Kruppstrasse 5
D-4300 Essen 1(DE)

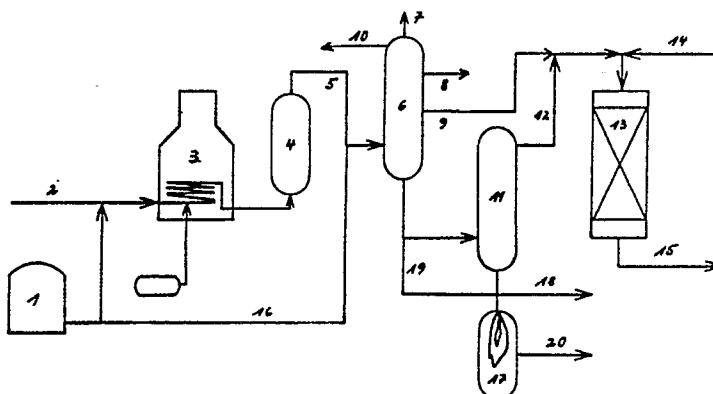
(72) Erfinder: Keim, Karl-Heinz
Höhenring 31
D-5357 Swisttal-Heimerzheim(DE)
Erfinder: Seifried, Peter, Dr.
Oppelner Strasse 40
D-5047 Wesseling(DE)
Erfinder: Hammer, Hartmut, Dr.
Leyboldstrasse 21
D-5000 Köln 1(DE)
Erfinder: Wehn, Ralf, Dr.
Oberheidkamper Strasse 41
D-5060 Bergisch-Gladbach(DE)

(74) Vertreter: Schupfner, Gerhard D. et al
Müller, Schupfner & Gauger Karlstrasse 5
Postfach 14 27
D-2110 Buchholz/Nordheide(DE)

(54) Verfahren zur Aufarbeitung kontaminierter Öle.

(57) Verfahren zur Aufarbeitung von kontaminierten Ölen durch thermische Behandlung und destillative Abtrennung der enthaltenen Chlorverbindungen sowie hydrierender Raffination derselben.

Figure



Verfahren zur Aufarbeitung kontaminierter Öle

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung kontaminierter Öle durch thermische Behandlung in einer thermischen oder katalytischen Crackstufe, destillative Aufarbeitung des Produkts und anschließende hydrierende Behandlung von Destillatfraktionen.

Die Fachwelt hat sich während des letzten Jahrzehnts zunehmend mit der umweltschonenden Wiederaufarbeitung kontaminierter gebrauchter Öle befaßt, die auch unter dem Begriff "Altöle" bekannt sind, obgleich "kontaminierte gebrauchte Öle" als übergeordneter Begriff anzusehen ist.

Obgleich eine genaue Definition des Begriffs "Altöl" fehlt (s. beispielsweise Kapitel 1, K. Müller "Altölverwertung", Erich Schmidt Verlag, Berlin 1982), handelt es sich im weitesten Sinne um bereits gebrauchte, nicht mehr direkt wiedereinsatzbare Schmiermittel und Funktionsflüssigkeiten überwiegend auf Erdölbasis, jedoch auch solche auf Kohleteer, pflanzlicher, tierischer oder synthetischer Basis. Es kann sich bei diesen Materialien auch um Stoffe handeln, die bei Normaltemperatur fest oder halbfest sind.

Die neuwertigen Schmiermittel und Funktionsflüssigkeiten enthalten zahlreiche Additive, wie z.B. Korrosionsinhibitoren, Oxidationsinhibitoren, Schauminhibitoren, Detergentien, Dispergentien, Metalldeaktivatoren, Farbstabilisatoren, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunktniedriger, Verschleißkontrolladditive, Emulgatoren u.a.

Durch diese Additive gelangen Verbindungen des Sauerstoffs, Schwefels, Stickstoffs, Phosphors, von Metallen wie z.B. von Schwermetallen aber auch sonstigen Metallen, Halogene, Silikone, zahlreiche Kunststoffe und andere Verbindungen in die genannten Öle.

Während der Verwendung neuwertiger Öle als Schmiermittel und Funktionsflüssigkeiten treten durch physikalische Vorgänge, wie z.B. erhöhte Temperatur, Abrieb, aber auch durch chemische Vorgänge wie z.B. Oxidation, Veränderungen der Additive ein, so daß in einem gebrauchten Öl auch die Folgeprodukte dieser Umsetzungen und Veränderungen vorliegen, wie feinverteilte Metalle, Stoffe mit asphaltenartiger bzw. harzartiger Konsistenz und andere Folgeprodukte durch chemische Veränderung der Additive u.a.

Häufig werden in Sammelstellen kontaminierte Öle ganz unterschiedlicher Herkunft gemeinsam gesammelt, so daß das Gemisch auch zahlreiche Lösungsmittel, Wasser und Feststoffe enthalten kann. Besondere Bedeutung kommt bei Altölen bzw. den genannten Gemischen dem Gehalt an chlorierten Verbindungen zu, insbesondere an Polychlordiphenylen, -terphenylen, Polychlordiphenyl-

methanen und anderen chlorhaltigen Beimengungen.

Aufgrund dieser Chlorverbindungen aber auch der Metalle bzw. Metallverbindungen, ist die Verbrennung der Altöle sehr problematisch, da die Bildung toxischer Stoffe wie von Dioxinen oder von Polychlordibenzofuranen und deren Emissionen in die Umwelt nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

Aufgrund der sehr großen Mengen an Altölen und deren Bedeutung als Rohstoff ist die Verbrennung als sog. Energierecycling d.h. die Wärmegewinnung durch Verbrennen ebenfalls nicht als optimal anzusehen, da wasserstoffreiche Stoffe, die für andere Verwendungen z.B. als Kraftstoff oder Einsatzprodukt für Olefinanlagen von großer Bedeutung sind, in H_2O und CO_2 umgewandelt werden.

Es sind daher zahlreiche Verfahren entwickelt worden, um gebrauchte Altöle zu wiederverwendbaren Ölen aufzuarbeiten.

Die Wiederaufarbeitung gebrauchter Öle wird häufig als Zweitraffination bezeichnet.

Das klassische Verfahren ist das Schwefelsäureverfahren, bei dem Altöle mit 96 %iger Schwefelsäure behandelt werden. Hierbei setzen sich sog. Säureharze ab. Anschließend wird neutralisiert und das so behandelte Öl destilliert. Üblicherweise wird diese Behandlung wiederholt. Es verbleiben Öle, die noch immer Verunreinigungen enthalten, dunkel gefärbt sind und einen unangenehmen Geruch besitzen. Sie sind daher nur schlecht wiederverwertbar. Zudem bereitet die Entsorgung der Säureharze große Probleme.

Eine Verbesserung stellt das Schwefelsäure/Bleicherde-Verfahren dar, bei dem nach der Schwefelsäurebehandlung mit Bleicherde behandelt wird und anschließend in Vakuum destilliert wird (R. Meixlsperger in W. Kumpf, K. Maas, H. Straub: Müll und Abfallbeseitigung, 395, Nr. 4010).

Im Selectropropan- H_2SO_4 -Verfahren wird der Schwefelsäurebehandlung eine Propan-Extraktion vorgeschaltet (R. Dutrian und D.V. Quang in Chemical Engineering 79 (1972) S.4).

Ein moderneres Verfahren, in dem eine Raffination mit Wasserstoff erfolgt, ist das KTI-Verfahren (R.F. Westerduin in: Polytechnisch tijdschrift/proces-techniek 34 (1979) S.5). Bei diesem Verfahren erfolgen zunächst eine Vakuumdestillation, anschließend eine Hochvakuumdestillation. Anschließend wird bei etwa 50 bar und 300-350 °C mit Wasserstoff behandelt.

Es ist offensichtlich, daß trotz dieser Verfahren sowohl aus Umweltgründen als auch aus wirtschaftlichen Gründen dringend Lösungen erforderlich

sind, nach denen auf technisch einfache Weise unter Schonung der Umwelt die großen Mengen an Altöl aufgearbeitet werden können.

Zur direkten Aufarbeitung von Altölen gemeinsam mit Rohöl in Raffinerien heißt es in: K. Müller, Altölverwertung, Verlag Erich Schmidt, Berlin 1982 auf Seite 101: "Die von den ursprünglichen Stoffeigenschaften her naheliegende Möglichkeit, Altöle Rohölen vor deren Verarbeitung in Raffinerien zur Erhöhung des Schmierstoffanteils zuzumischen, kann wegen der in Altölen vorhandenen typischen Verunreinigungen und den damit verbundenen negativen Auswirkungen auf Katalysatoren und Prozessrührung bei der Verarbeitung von Rohölen vollständig ausgeschlossen werden.

Aus diesen Gründen sind für die Aufarbeitung von Altölen zu hochwertigen Grundölen spezielle zweitraffinationsverfahren erforderlich."

Entgegen diesem Vorurteil ist es der Anmelderin überraschend gelungen, ein Verfahren zu entwickeln, das bereits großtechnisch mit großem Erfolg in einer Raffinerie angewandt wird und das es erlaubt, im Rahmen der konventionellen Raffinerietechnologie Altöle mit hervorragenden Ergebnissen aufzuarbeiten dadurch gekennzeichnet, daß eine thermische Behandlung des kontaminierten Öls, bestehend aus einer thermischen oder katalytischen Krackstufe durchgeführt wird, dass die destillative Abtrennung Chlorverbindungen enthaltender Destillate und dass eine hydrierende Raffination der Chlorverbindungen enthaltenden Destillate erfolgt.

Es ist allgemein bekannt, daß übliche Verfahrensschritte in Raffinerien atmosphärische Destillation, Vakuumdestillation, Krackverfahren, Raffinationsverfahren und Reformierverfahren sind. Als Krackverfahren werden thermisches Kracken, katalytisches Kracken und Hydrocracken angewandt. Das thermische Kracken hat den Vorteil, daß schwere, relativ stark verunreinigte Öle eingesetzt werden können.

Übliche thermische Krackverfahren sind das Visbreaken, das bei relativ niedrigen Temperaturen von ca. 400-500 °C durchgeführt wird, ferner das normale thermische Kracken bei etwa 500-600 °C und das Koken, das bei ca. 500 °C durchgeführt wird. Katalytische Krackverfahren werden im allgemeinen im Festbett, Fließbett oder Wirbelbett bei etwa 400-500 °C durchgeführt. Auch diese Krackverfahren sind erfindungsgemäss als thermische Behandlungsstufe geeignet.

Die Raffination von Raffinerieströmen dient der Entfernung der Heteroatome, vor allem Stickstoff und Schwefel, die in den Rohfraktionen in Form von Verbindungen vorliegen. Obgleich Raffinationsverfahren auch aus chemischen Umsetzungen bestehen können, wie beispielsweise der Oxidation von stark riechenden Mercaptanen zu wenig rie-

chenden Disulfiden, ist die Raffination durch Hydrieren in Gegenwart von schwefelfesten Katalysatoren, die als Metallkomponenten meist Kombinationen von Ni, Co, Mo und W enthalten, das am meisten angewandte Verfahren. Hierbei fallen die Heteroatome S, N und O als H₂S, NH₃ und H₂O an. Ungesättigte Verbindungen werden in gesättigte Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Die hydrierende Raffination kann bei ganz unterschiedlichen Bedingungen angewandt werden, typisch sind beispielsweise 25-100 bar und 300-400 °C, jedoch auch wesentlich höhere Drucke bis z.B. 300 bar können angewandt werden.

Im üblichen Raffineriebetrieb werden Sumpfprodukte aus der atmosphärischen Destillation, aus der Vakuumdestillation oder Gemische aus beiden in thermischen Krackanlagen gespalten.

Die Untersuchungen der Anmelderin haben zu dem Ergebnis geführt, daß eine Verarbeitung kontaminierter Öle nicht möglich ist, wenn man diese, auch in vorgereinigter Form, wie beispielsweise nach Wasserabscheidung und Filtrieren, direkt in eine Destillationsstufe, sei es atmosphärisch oder unter Vakuum einsetzt, da in den Kolonnen aufgrund der im Vergleich zu Rohölfractionen geringen thermischen Stabilität von Altölen sehr bald Verkokung und Ablagerung von unterschiedlichen Materialien in einem Umfang eintreten, daß die Destillationen abgestellt und gereinigt werden müssen. Setzt man jedoch die kontaminierten Öle zunächst in eine thermische, aus einer thermischen oder katalytischen Krackstufe bestehende Behandlungsstufe ein, so lässt sich unter Beachtung weiterer erfinderischer Merkmale überraschend ein einwandfreier Betrieb durchführen, obgleich das gesamte Krackprodukt anschließend in die Destillationen eingesetzt wird.

Die Untersuchungen der Anmelderin haben ergeben, daß beim Erhitzen kontaminierter Öle wie Altölen neben der Bildung von Chlorwasserstoff erhebliche Mengen an Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure gebildet werden können.

Setzt man beispielsweise nach einer groben Wasserabtrennung kontaminiertes Öl wie z.B. Altöl ohne Vorreinigung in einen Visbreaker ein der unter Standardbedingungen von ca. 10 bar und 20 min. Verweilzeit und bei einer Temperatur bis ca. 450 °C betrieben wird, so erfolgen erhebliche chemische Umwandlungen die zur HCl-Abspaltung und Bildung der Carbonsäuren führen können. Der Ablauf dieser Umwandlungen ist im einzelnen nicht bekannt.

Obgleich der Einsatz in einen Visbreaker als thermische Krackstufe eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, sind erfindungsgemäss auch andere thermische oder katalytische Krackverfahren mit sehr guten Ergebnissen anwendbar, auch wenn diese, wie dem Fachmann

bekannt ist, unter ganz unterschiedlichen Bedingungen betrieben werden.

Über Kopf der dem Visbreaker nachgeschalteten atmosphärischen Destillationskolonne oder an einem oberen Seitenabzug werden die Carbonsäuren, überwiegend als Essigsäure abgezogen, ferner entweicht HCl.

Es ist erfindungsgemäß von Vorteil, die Kopftemperatur der Destillationskolonne auf über 150 °C zu halten, bevorzugt bei > 180 °C um Korrosion zu unterbinden. Diese kann durch Regulierung der Abnahmemengen eingestellt werden.

Vorteilhaft setzt man dem Kondensationssystem am Kopf Korrosionsschutzadditive zu um auch dort Korrosion zu vermeiden. Der Gasölschnitt mit üblicherweise einem Siedebereich von 170-360 °C, der jedoch nach Bedarf auch davon abweichend geschnitten werden kann, enthält noch chlorhaltige Verbindungen. Wird der Sumpf der atmosphärischen Destillation einer Vakuumdestillation unterzogen, so erhält auch das Vakuumdestillat noch chlorhaltige Verbindungen.

Das Destillat das in der atmosphärischen Destillation leichter siedet als Gasöl kann jedoch frei von kritischen chlorhaltigen Komponenten wie Polychlorbi- und -terphenylen oder Polychlordiphenylmethanen gewonnen werden, ebenso der Sumpf der Vakuumdestillation.

Erfindungsgemäß werden nunmehr Gasöl und/oder Vakuumdestillat einer hydrierenden katalytischen Raffination unterworfen, wobei sich die hydrieraktiven Metalle insbesondere Kombinationen von Ni/Co/Mo und Wolfram auf üblichen Trägern befinden wie amorphen oder kristallinen Zeolithen, Al₂O₃, Aluminiumsilikaten, SiO₂ und ähnlichen.

Die hydrierende Raffination kann in einem weiten Druckbereich von 25-300 bar und 280-500 °C erfolgen. Eine bevorzugte Fahrweise sind 25-100 bar und 280-400 °C, besonders bevorzugt sind 30-70 bar und 300-380 °C.

Die erhaltenen Produkte sind völlig chlorfrei und können wie übliche Raffinerieschnitte eingesetzt bzw. weiterverarbeitet werden.

Bevorzugt wird der thermischen oder ggfs. katalytischen Krackstufe eine Base zugesetzt, insbesondere NaOH. Es können vorteilhaft 20-40 Mol-% Grammatom Chlor im Einsatzprodukt eingesetzt werden, NaOH kann jedoch in weiten Grenzen variiert werden bis zu stöchiometrischen oder auch überstöchiometrischen Mengen. Weniger vorteilhaft ist eine Menge die kleiner ist als 20 Mol-% pro Grammatom Chlor.

Die eingesetzte Menge an kontaminiertem Öl wie z.B. Altöl kann > 0 bis 35 Gew.-% des Gesamteinsatzes in die thermische Behandlungsstufe betragen, bevorzugt > 0 - 20 Gew.-% und besonders bevorzugt > 0 - 15 Gew.-%.

Bei höheren Mengen als 35 Gew.-% können

starke Koksbildung und starkes Schäumen auftreten. Um das Schäumen im gesamten Anwendungsbereich herabzusetzen bzw. zu unterbinden, kann Entschäumer zugesetzt werden. Hierbei können die dem Fachmann bekannten, für solche Zwecke geeigneten Entschäumer eingesetzt werden. Für den Fall, daß keine Vakuumdestillation durchgeführt werden soll, kann der Sumpf der atmosphärischen Destillation beispielsweise direkt einer Vergasung zugeführt werden. Hierbei nimmt der in der Vergasung anfallende Ruß die Asche der kontaminierten Öle weitgehend auf.

Zur näheren Erläuterung dient beispielhaft die Figur.

Aus Tank 1 wurden 10 Gew.-% eines aus zahlreichen Komponenten bestehenden Altöls zusammen mit 90 Gew.-% Vakuumrückstand 2 aus einer Vakuumdestillationseinheit einer Raffinerie, in Visbreaker 3 eingesetzt. Nachgeschaltet ist zur Erhöhung der Verweilzeit ein Soaker 4. Die thermischen Krackeinheiten sind beispielhaft. Auch andere thermische oder katalytische Kracker können erfindungsgemäß mit sehr guten Ergebnissen eingesetzt werden. Das Krackprodukt gelangt nunmehr über 5 in die atmosphärische Destillation 6. Über 7 wird Leichtbenzin abgenommen, über 10 Essigsäure, bzw. Essigsäure enthaltendes Wasser, bei 8 ein Naphthaschnitt und bei 9 ein Chlorverbindungen enthaltender Gasöl-(Mittelöl-)Schnitt.

Das Sumpfprodukt wird in Vakuumdestillation 11 eingesetzt.

Vakuumdestillat gelangt über 12 in Hydrierreaktor 13. Über 9 kann Gasöl auch direkt in 13 eingesetzt werden. Über 14 wird Wasserstoff zugesetzt.

Aus dem Hydrierreaktor wird ein Kohlenwasserstoffprodukt über 15 abgezogen, das völlig chlorfrei ist.

Die Anlage wurde in der geschilderten Weise 16 Wochen störungsfrei betrieben.

Zum Vergleich wurde Altöl aus 1 über 16 direkt nach 6 gefahren. Nach 2 Wochen lagen in der Kolonne insbesondere im heißen Teil so starke Verkokungen, sowie Anbackungen von Aminverbindungen vor, daß die Destillation abgestellt werden mußte. Dies bestätigt die auf Seite 4 zitierte Aussage aus der Referenz K. Müller, "Altölverwertung" von Seite 101.

Die vorliegende Erfindung stellt daher erstmalig ein Verfahren bereit, das es erlaubt im üblichen Raffineriebetrieb ohne betriebliche Störungen große Mengen kontaminierter Öle zu verarbeiten, wobei einwandfreie der üblichen Weiterverarbeitung zuführbare Kohlenwasserstoffströme erhalten werden.

Das Sumpfprodukt der Vakuumdestillation 11 kann einer Vergasung, beispielsweise einer Shell- oder Texacovergasung 17 zugeführt werden oder

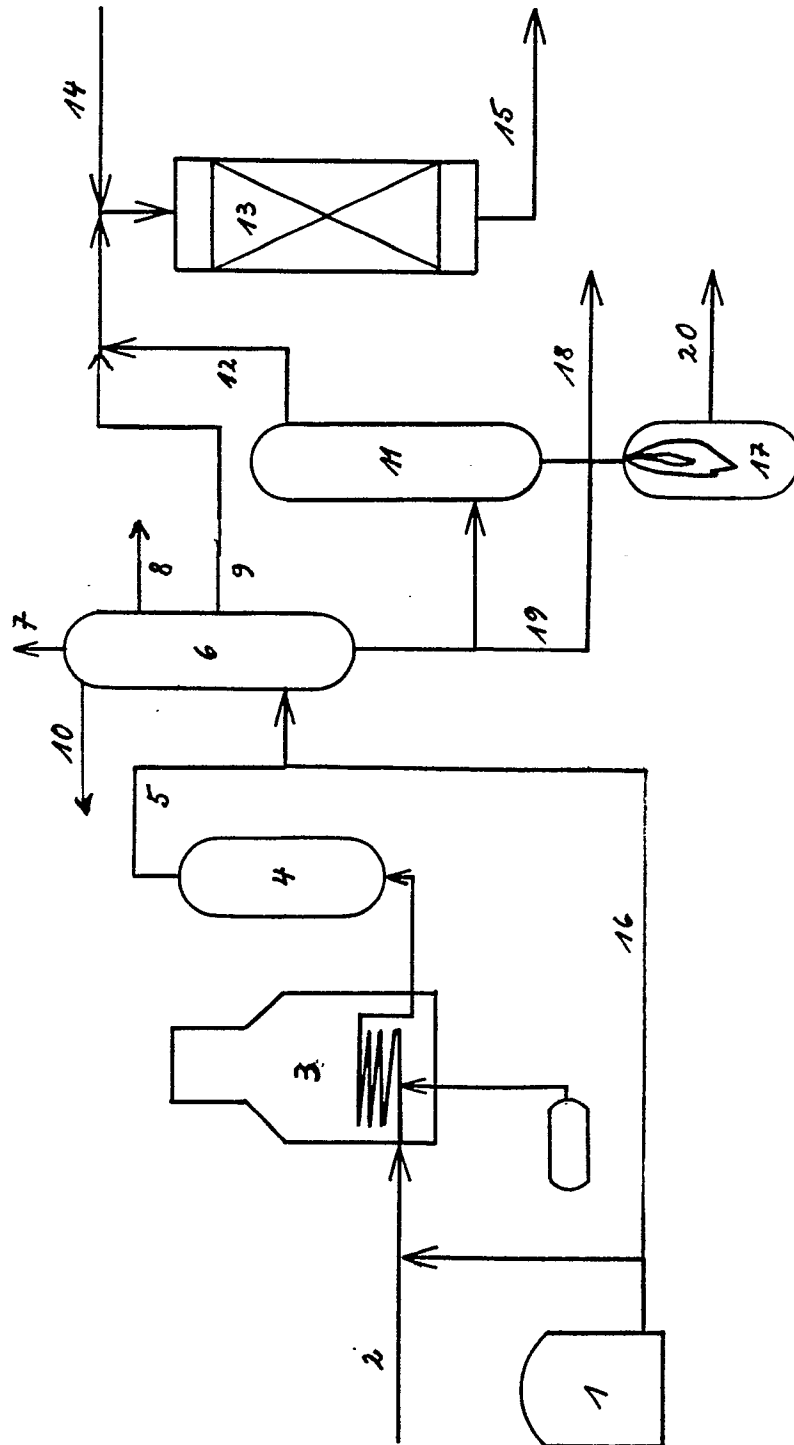
als schweres Heizöl über 18 abgezogen werden. Das Sumpfprodukt der Kolonne 6 kann über 19 auch direkt 17 oder 18 zugeführt werden. Über 20 wird Synthesegas abgenommen.

5

Ansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von kontaminierten Ölen, dadurch gekennzeichnet, daß eine thermische Behandlung des kontaminierten Öles bestehend aus einer thermischen oder katalytischen Krackstufe durchgeführt wird, daß die destillative Abtrennung Chlorverbindungen enthaltender Destillate und daß eine hydrierende Raffination der Chlorverbindungen enthaltenden Destillate erfolgt. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die destillative Aufarbeitung aus einer atmosphärischen Destillation und anschließend einer Vakuumdestillation besteht. 15
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasöl-Fraktion aus der atmosphärischen Destillation und das Vakuumdestillat einer hydrierenden katalytischen Behandlung unterworfen werden. 20
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kopftemperatur der atmosphärischen Destillation auf $> 150^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $> 180^{\circ}\text{C}$ gehalten wird. 25
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß der thermischen Behandlungsstufe eine Base zugesetzt wird. 30
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß der thermischen Behandlungsstufe NaOH zugesetzt wird. 35
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrierende Behandlung bei 25-300 bar und $280-500^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei 25-100 bar und $300-400^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt bei 30-70 bar und $320-380^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird. 40
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß als thermische Behandlungsstufe Visbreaking angewandt wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an kontaminiertem Öl bezogen auf den Gesamteinsatz in die thermische Behandlungsstufe $> 0-35$ Gew.-%, bevorzugt $> 0-20$ Gew.-% und besonders bevorzugt $> 0-15$ Gew.-% beträgt. 45
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß der Sumpf der atmosphärischen Destillation und/oder der Sumpf der Vakuumdestillation einer Vergasungsanlage zur Erzeugung von Synthesegas zugeführt wird. 50

Figur





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 12 1255

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 302 335 (ADOLF SCHMIDS ERBEN AG) * Patentansprüche 1,4,5-9; Spalte 33, Zeile 7 - Spalte 21, Zeile 8; Seite 9, Zeilen 4-20 * ---	1-10	C 10 M 115/00 // A 62 D 3/00
X	GB-A-2 022 131 (DEGUSSA) * Patentansprüche 1-12 * ---	1-8	
X	DE-A-3 405 858 (EXXON) * Patentansprüche 1-11 * -----	1-3,7-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-03-1990	Prüfer RO TSAERT L.D.C.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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	