

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 489 371 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91120570.6**

51 Int. Cl.⁵: **C10G 21/00, C07C 15/00**

22 Anmeldetag: **29.11.91**

30 Priorität: **03.12.90 DE 4038458**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.92 Patentblatt 92/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **TUDAPETROL
MINERALÖLERZEUGNISSE NILS HANSEN KG
Heilholtkamp 11
W-2000 Hamburg 60(DE)**

72 Erfinder: **Hansen, Nils
Marienhöhe 34
W-2085 Quickborn(DE)**

74 Vertreter: **Siewers, Gescha, Dr.
Rechtsanwälte Dres. Harmsen, Utescher pp.
Adenauerallee 28
W-2000 Hamburg 1(DE)**

54 **Flüssige Kohlenwasserstoffgemische mit hohen ein- und zweikernigen Aromatenanteilen.**

57 Die Erfindung betrifft überwiegend naphthenisch-aromatische Kohlenwasserstoffgemische, die durch einen hohen Gehalt an im wesentlichen ein- und zweikernigen Aromaten und einem PAH-Gehalt von unter 0,03 % gekennzeichnet sind sowie Verfahren zu deren Herstellung mittels Trennung durch überkritische Gase.

EP 0 489 371 A1

Die Erfindung betrifft flüssige Kohlenwasserstoffgemische, im folgenden als KW-Mischungen abgekürzt, mit einem hohen Anteil an ein- und zweikernigen Aromaten.

Bei der fraktionierten Destillation von Rohöl verbleibt nach dem Destillieren der Heizölfractionen ein Rückstand, der neben Bitumen und Wachs sogenannte Schweröle enthält, die einen Siedebereich von über 350 ° C aufweisen. Diese Schweröle werden in der Regel in einer Solvent-Raffination weiterverarbeitet, wobei als Lösungsmittel überwiegend Furfurol oder flüssiges Schwefeldioxid eingesetzt werden. Bei der Solvent-Raffination erhält man ein Solvent-Raffinat, das in der Regel zu Spindel- oder Schmierölen weiterverarbeitet wird sowie einen Extrakt, der in dem jeweils verwendeten Lösungsmittel gelöst ist. Durch geeignete Änderung von Druck und Temperatur kann man den Extrakt vom Lösungsmittel trennen; diese Extrakte werden in der Fachsprache als Aromatenextrakte bezeichnet.

Gemische mit einem hohen Anteil an Aromaten lassen sich aber nicht nur bei der direkten Aufbereitung des Rohöles gewinnen, sondern fallen auch als Nebenprodukte bei der katalytischen Reformierung von straightrun-Benzinfraktionen mit anschließender Aromatenextraktion aus dem Reformat an sowie bei der Herstellung von Pyrolysebenzin und Ölvergasungsbenzin, die bei der Erzeugung von Ethylen oder Synthesegas oder Stadtgas aus Erdölfractionen in erheblichen Mengen als Nebenprodukte vorliegen. Auch aus dem Crackteer, also einem Rückstand von katalytischem und thermischen Cracken, können aromatenreiche Extrakte gewonnen werden.

Diese Aromatenextrakte enthalten bis über 40 % aromatische Bestandteile, bei denen zwar Verbindungen mit ein oder zwei aromatischen Ringen überwiegen, bei denen aber auch vielkernige Verbindungen, und zwar insbesondere solche mit vier bis sieben oder mehr Ringen vorkommen. Die Aromatenextrakte werden beispielsweise in der Druckfarbenindustrie als Bestandteil für Druckfarben und als Weichmacher bei der Gummi- und Kautschukverarbeitung verwendet. Für diese Anwendungszwecke ist der hohe Aromatengehalt ausschlaggebend; bei einem geringen Aromaten- und einem zu hohen Paraffingehalt solcher Zusätze verschlechtert sich die Verträglichkeit bei der Druckfarbenherstellung mit den verwendeten Harzen und Rußen und in der Kautschukindustrie führt ein verringerten Aromatengehalt zur Gefahr des Ausschwitzens des Weichmacheröles aus der Gummi- und Kautschukmischung während der Vulkanisation.

Ein relativ hoher Aromatengehalt wird daher von der Industrie für diese Extrakte gefordert, da sonst ihre technische Anwendbarkeit beschränkt ist. Auf der anderen Seite haben aber in jüngerer

Zeit durchgeführte Untersuchungen ergeben, daß die Aromatenextrakte auch einen überraschend hohen Anteil an polycyclischen Verbindungen enthalten können; im Schnitt kann etwa mit 3 % Polycyklen gerechnet werden. Der Gehalt kann aber auch, je nach Herkunft des Ursprungsmaterials auf 40 bis 50 % ansteigen.

Unter polycyclischen Aromaten (englisch polycyclic aromatic hydrocarbons, abgekürzt PAH) versteht man aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehreren kondensierten Ringsystemen; im nachfolgenden werden unter PAH Polyzyklen mit mindestens vier Ringsystemen und insbesondere solche mit vier bis sieben Ringsystemen verstanden. PAHs haben sich zu einem großen Teil als Cancerogene oder zumindest Cocancerogene herausgestellt. Als klassische cancerogene Substanzen gelten beispielsweise Benzo(a)pyren, Benzo(a)fluoranthene (b,j,k) und Benzo(a)anthracen. Die cancerogenen Eigenschaften dieser Verbindungen scheinen an die Anwesenheit sogenannter Bay-Regionen geknüpft zu sein, ausführlichere Untersuchungen liegen von Lowe et al in "Accounts Chem. Res. 17 (1984)", 362 ff., vor. Es ist aber auch bekannt, daß PAHs nicht nur Cancerogene sind, sondern daß sie auch mutagene Effekte auslösen können und außerdem teilweise phototoxisch sind. Die Verwendung von Aromatenextrakten ist daher zunehmend kritisiert worden; seit dem 1. November 1990 sind diese Substanzen in der BRD kennzeichnungspflichtig.

Es ist bereits versucht worden, die Aromatenextrakte durch andere Kohlenwasserstoffe zu ersetzen, aber wie bereits ausgeführt, haben sich Ersatzöle mit einem geringeren Aromatengehalt nicht bewährt. Erfolgreiche Substitute sind bislang nur die in der Patentanmeldung P 39 38 620 beschriebenen Kohlenwasserstoffmischungen aus bestimmten Mineralölschnitten und Inden-Cumaronharzen, die als im wesentlichen PAH-frei angesehen werden könnten. Allerdings sind derartige Produkte aufgrund ihrer Herstellung teurer als die bisher verwendeten Sumpffdestillate und Extrakte, die außerordentlich preisgünstig waren. Bei den in der Gummi- bzw. Kautschukindustrie und in der Druckfarbenindustrie benötigten großen Mengen an Extrakten bildet bereits ein geringer Preisunterschied einen wichtigen Faktor; andererseits führt die Kennzeichnungspflicht für PAH-haltige Aromatenextrakte zu einer deutlichen Verunsicherung bei den Verarbeitern und Abnehmern.

Es besteht daher noch ein Bedarf nach flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen überwiegend naphthenisch-aromatischen Charakters, die einen hohen Aromatengehalt an ein- oder zweikernigen Aromaten und einen äußerst niedrigen PAH-Gehalt aufweisen.

Erfindungsgemäß werden nun flüssige, über-

wiegend naphthenischaromatische Kohlenwasserstoffgemische vorgeschlagen, die durch einen hohen Gehalt an ein- und zweikernigen Aromaten und einen PAH-Gehalt unter 0,03 % gekennzeichnet sind.

Die erfindungsgemäß beanspruchten KW-Mischungen können durch Extraktion der üblicherweise verwendeten Aromatenextrakte mittels überkritischer Gase hergestellt werden. Die Stofftrennung unter Verwendung von Gasen als Lösungsmittel wird in steigendem Maße angewendet, da die Dichte von Gasen in der Nähe der kritischen Temperatur bei annähernd kritischem Druck Werte annimmt, die mit denen von Flüssigkeiten vergleichbar sind. Gase im überkritischen Zustand und Flüssigkeiten in dem unterkritischen Bereich nahe der kritischen Temperatur haben daher wesentliche Eigenschaften eines Lösungsmittels und können zur Stofftrennung verwendet werden. Einzelheiten über Extraktionsverfahren mit überkritischen Gasen können beispielsweise der Veröffentlichung von Penninger et al in "Supercritical fluid technology", Elsevier, Amsterdam, 1985, entnommen werden. Die Verwendung von überkritischen Gasen, insbesondere überkritischem CO₂ ist auch bereits in der Erdölchemie eingeführt; so ist beispielsweise von G. Brunner die Gasextraktion von Ölschiefer in "Preprint Symp. High Pressure Chemical Engineering", Erlangen, 1984, 311 bis 316, beschrieben worden oder die Verwendung von überkritischem CO₂ von Ikematsu et al in EPS 00 86 576 zum Entasphaltieren von Kohlenwasserstoffen oder von Siegfried et al in EPS 0241636 die Verwendung von superkritischem CO₂ zur Abtrennung von Phenolen und Basen aus Steinkohlenteerölen.

Trotz der Kenntnis, daß man prinzipiell superkritische Gase zur Extraktion von Ölfractionen einsetzen kann, war es überraschend, daß sich die an und für sich chemisch nahe verwandten und auch in ihren physikalischen Daten zum Teil überschneidenden cyclischen Aromaten auf diese Weise hervorragend trennen lassen. Aromatenextrakte verschiedener Herkunft werden mittels überkritischer Gase in zwei Phasen getrennt, wobei sich eine PAH-reiche Phase bildet, deren Lösungsvermögen in den verwendeten überkritischen Gasen relativ gering ist. Die andere Phase umfaßt im wesentlichen Paraffine, Naphthene und Aromaten mit ein oder zwei Ringen, für die das verwendete überkritische Gas ein gutes selektives Lösungsmittel ist. In dieser ersten Stufe kann reines CO₂ als überkritisches Gas oder eine Mischung von CO₂ und Propan im Mischungsverhältnis von 20 bis 100 Gewichtsprozent CO₂ und 0 bis 80 Gewichtsprozent Propan eingesetzt werden. Der Druck beträgt etwa 100 bis 400 bar bei einer Temperatur von 50 bis 150 ° C. Es hat sich herausgestellt, daß an die erste Stufe der Trennung vorzugsweise noch eine

zweite Stufe angeschlossen wird, um eine weitere Trennung der PAH-haltigen Phase vorzunehmen. Bei dieser zweiten Phase besteht das überkritische Gas aus 50 bis 100 Gewichtsprozent Kohlendioxid, 0 bis 50 Gewichtsprozent Propan und 1 bis 15 Gewichtsprozent Ethanol, da sich durch Zugabe von Schleppmitteln wie Ethanol die Verteilungsfaktoren von Stoffen zwischen den Phasen beeinflussen lassen, wie bereits Brunner in "Fluid phase equilibrium" (1983, S. 289 bis 398, gezeigt hat. Die Extraktion wird im Gegensatz zur ersten Stufe bei einer Temperatur von etwa 30 bis 130 ° C bei einem Druck von 250 bis 350 bar durchgeführt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Aromatenextrakte verschiedener Provenienz verarbeiten, so daß im Ergebnis der PAH-Gehalt unter 0,005 % im Endprodukt liegt. Druck, Temperatur und die Zusammensetzung des verwendeten überkritischen Gases variieren in Abhängigkeit von dem eingesetzten Ausgangsmaterial, wobei bei einem Gehalt an höher siedenden Aromaten der Anteil am Propan der Gasmischung erhöht wird, da die kritische Temperatur von CO₂ Propanmischungen mit steigendem Propananteil gradlinig bis zur kritischen Temperatur des Propan selbst ansteigt. Außerdem ist bekannt, daß auch komprimierte Gase Stoffgemische nach den Molmassen oder der Flüchtigkeit der Substanzen auftrennen oder daß polare Stoffe mit steigender Polarität schlechter gelöst werden, so daß sich der für die jeweilige Extraktion notwendige Druck je nach Zusammensetzung des Ausgangsmaterials variieren läßt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand des Fließschema in Abbildung 1 näher erläutert. Der Aromatenextrakt, also das Edukt E wird mit einer ersten Trennstufe zugeführt, wobei es vor der Zuführung bereits mit der in der zweiten Stufe an PAH-Verbindungen reduzierten Fraktion P2 vermischt werden kann. Der ersten Trennstufe wird die überkritische Gasmischung GM1 zugeführt; bei folgender Phasentrennung kann als "Sumpf" der ersten Stufe das Produkt 1 als PAH-angereicherte Fraktion abgezogen und am Kopf das erwünschte Endprodukt als PAH-freie Fraktion P abgenommen werden. Das Produkt P1 wird zusammen mit der überkritischen Gasmischung GM2 in eine zweite Trennstufe überführt, aus der sich nach Phasentrennung ein an PAH-reduziertes Produkt als Fraktion P2 nehmen läßt, die zur Stufe 1 zurückgeführt und mit dem Edukt vermischt wird. Die an PAH-angereicherte Fraktion P3 wird in der zweiten Stufe entnommen und besteht zu über 90 % nur aus PAH.

Das gewünschte Endprodukt P ist eine Fraktion, die einen hohen Gehalt an ein- oder zweikernigen Aromaten, meist 20 bis über 40 %, und einen äußerst niedrigen PAH-Gehalt von etwa unter 0,03 % aufweist, bestimmt nach dem Verfahren von

Prof. Grümmmer, veröffentlicht in "Fresenius, Analytische Chemie", 1983, Band 314, S. 29 bis 36. Demgegenüber besteht die Fraktion P3 fast ausschließlich aus polycyclischen Aromaten, die als hochgradig cancerogen anzusehen sind. Es muß daher vermieden werden, daß dieses Produkt in die Umwelt gelangt. Aus diesen Gründen wird diese Fraktion durch Behandlung mit überkritischen Wasser entsorgt, mit dem die polycyclischen Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur in Kohlendioxid und Wasser gespalten werden.

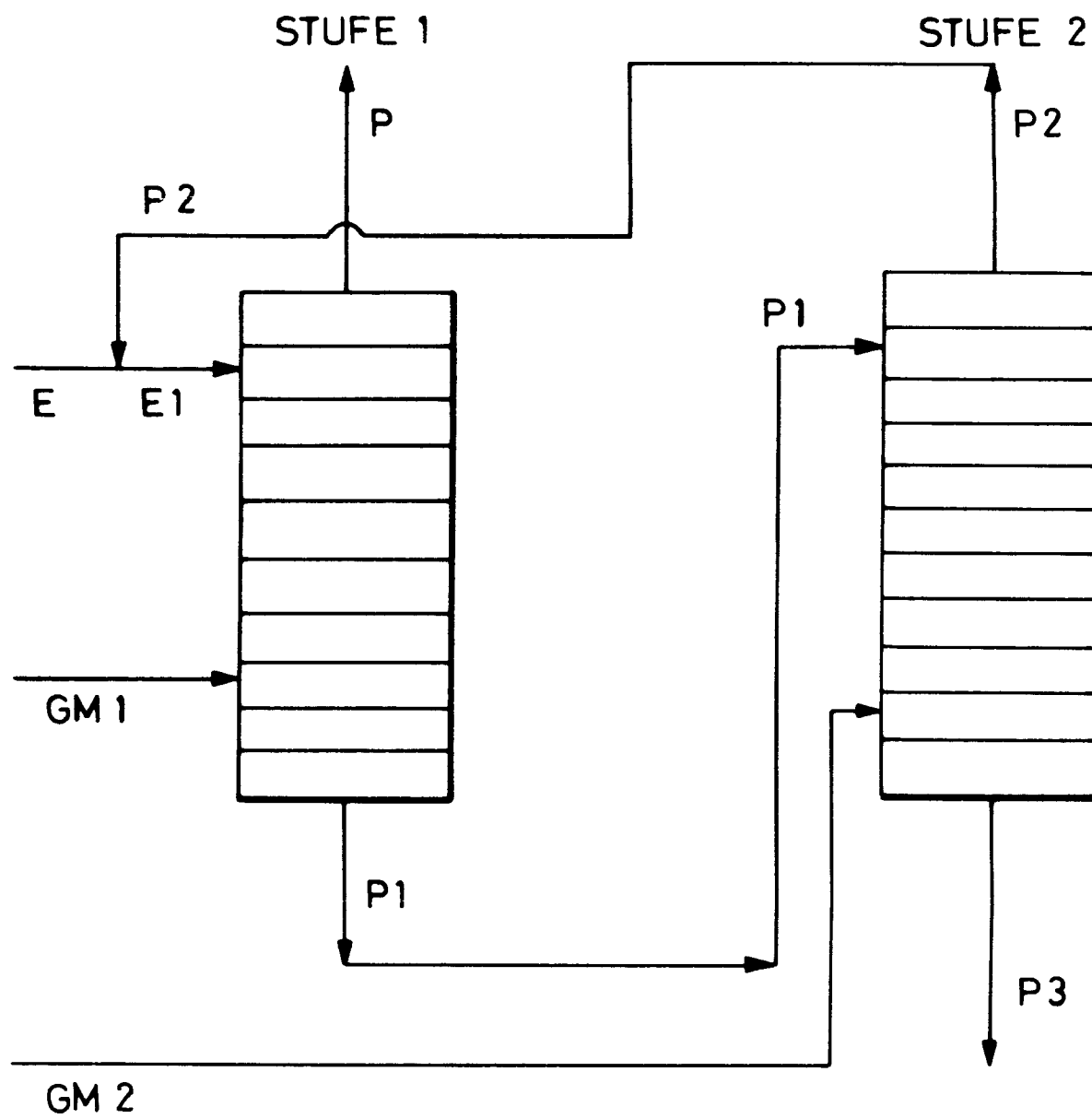
5

10

Patentansprüche

1. Überwiegend naphthenisch-aromatische Kohlenwasserstoffgemische, gekennzeichnet durch einen Gehalt an im wesentlichen ein- oder zweikernigen Aromaten in Mengen von etwa 20 bis 40 Gewichtsprozent und einem PAH-Gehalt von unter 0,03 Gewichtsprozent. 15
20
2. Verfahren zur Herstellung der Kohlenwasserstoffgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Aromatenextrakte einer Extraktion mit überkritischen Gasen unterzogen werden. 25
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion zweistufig durchgeführt wird. 30
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion der ersten Stufe mit CO₂ gegebenenfalls unter Zusatz von Propan und in der zweiten Stufe mit CO₂ gegebenenfalls unter Zusatz von Propan und / oder Ethanol erfolgt. 35
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion der ersten Stufe bei einem Druck zwischen etwa 100 bis 400 bar und einer Temperatur von 50 bis 150 ° C erfolgt. 40
6. Verfahren nach Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion in der zweiten Stufe bei 250 bis 350 bar und einer Temperatur von etwa 30 bis 130 ° C erfolgt. 45
7. Verfahren nach Anspruch 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die PAH-haltige Fraktion der zweiten Stufe einer weiteren Behandlung mit überkritischem Wasser überzogen wird. 50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 0570

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P, A	EP-A-0 417 980 (BP OILTECH GMBH) ---		C 10 G 21/00
A	US-A-3 350 470 (UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA) ---		C 07 C 15/00
A	US-A-3 927 136 (TEXACO) ---		
D, A	EP-A-0 086 576 (NIPPON OIL) ---		
D, A	EP-A-0 241 636 (RUTGERSWERKE AG) ---		
D, A	DE-A-3 938 620 (DAHLEKE) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 G C 07 C C 08 L C 08 K C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-01-1992	Prüfer DE HERDT O.C.E.
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 : mündliche 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	