



(11)

EP 2 011 848 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.06.2017 Patentblatt 2017/23

(51) Int Cl.:
C10G 7/00 ^(2006.01) **C10G 27/04** ^(2006.01)
C10G 53/14 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08012226.0**

(22) Anmeldetag: **07.07.2008**

(54) **VERFAHREN ZUM STABILISIEREN VON HEIZÖL ODER DIESELÖL, INSBESONDERE AUS DER DEPOLYMERISATION VON KOHLENWASSERSTOFFHALTIGEN RÜCKSTÄNDEN, ODER VON PYROLYSEÖL**

METHOD FOR STABILISING HEATING OIL OR DIESEL OIL, PARTICULARLY FROM DEPOLYMERISATION OF RESIDUE CONTAINING HYDROCARBONS, OR PYROLYSIS OIL

PROCÉDÉ DE STABILISATION D'HUILE DE CHAUFFAGE OU D'HUILE DIESEL, EN PARTICULIER À PARTIR DE LA DÉPOLYMERISATION DE RÉSIDUS CONTENANT DES HYDROCARBURES, OU D'HUILE DE PYROLYSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **05.07.2007 DE 102007031461**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.2009 Patentblatt 2009/02

(73) Patentinhaber: **Wagels, Dieter**
52511 Geilenkirchen (DE)

(72) Erfinder:
• **Sappok, Manfred**
47918 Toenisvorst (DE)

• **Wagels, Dieter**
52511 Geilenkirchen (DE)

(74) Vertreter: **Schumacher, Horst et al**
Grosse - Schumacher - Knauer - von
Hirschhausen
Patent- und Rechtsanwälte
Frühlingstrasse 43 A
45133 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
CN-A- 1 446 883 DE-B3-102005 010 151
GB-A- 839 552 US-A- 2 002 902
US-A- 2 726 194 US-A- 3 597 173
US-A- 4 584 064

EP 2 011 848 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1. Danach betrifft die Erfindung zunächst ein Verfahren zum Stabilisieren von Heizöl und Dieselöl, welches, insbesondere nach Depolimerisieren von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen, durch fraktionierte Destillation gewonnen wurde.. Daneben dient das Verfahren zum Stabilisieren von Pyrolyseölen, so dass diese nach dem Stabilisierungsprozess als Brennstoff in mit Schweröl betriebenen Aggregaten (Maschinen) eingesetzt werden können.

TECHNOLOGISCHER HINTERGRUND

[0002] Durch Depolimerisation von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen gewonnenes Heiz- und Dieselöl ist aus der DE 10 2005 010 151 B3 bekannt. Die Depolimerisation der kohlenwasserstoffhaltigen Rohmaterialien erfolgt dadurch, dass das Rohmaterial, wie Kunststoff oder Altölm, in einem auf Spalttemperatur beheizten Reaktor in flüssiger oder breiiger Konsistenz in einem vorbeheizten Zustand unter Druck eingespritzt wird. Aus dem indirekt über die Mantelfläche auf z.B. 420°C Innentemperatur beheizten Reaktor wird eine dampfförmige Fraktion abgezogen, aus der durch fraktionierte Destillation auf direktem Wege eine Diesel- oder Heizölfraktion gewonnen wird. Der in dem Reaktor anfallende Feststoff wird kontinuierlich abgezogen und weiterverarbeitet. Es hat sich herausgestellt, dass sich insbesondere bei diesem Gewinnungsverfahren für Heizöl und Dieselöl ein zunächst sehr klares Produkt ergibt, welches sich allerdings nach einiger Zeit einfärbt, bis es fast schwarz aussieht. Zwar wird dadurch die Verwendbarkeit als Diesel- oder Heizkraftstoff nicht beeinträchtigt, dennoch wird eine solche Färbung des Produktes von den Kunden nicht akzeptiert.

[0003] Bei Motorölen ist eine Viskositätserrhöhung die auch mit Dunkelfärbung verbunden sein kann, aufgrund einer so genannten Öloxidation bekannt, für die es allerdings keine Ölbehandlung gibt. Vielmehr wird der Austausch so veränderter Öle propagiert. Bei Motorkraftstoffen, insbesondere wenn sie durch Cracken oder Pyrolyse hergestellt werden, kann die Lagerstabilität, durch Zugabe von Antioxiationsmitteln, wie unter dem Markennamen "Kerobit" der Firma BASF bekannt, verbessert werden. Dadurch sollen die von freien Radikalen an den Enden von Kohlenwasserstoffketten begünstigten Polymerisationsreaktionen unterbunden werden. Derartige Additive sind zumeist aber gesundheitsgefährdend.

[0004] Bei der Pyrolyse, insbesondere von Gummi und anderen nachwachsenden Rohstoffen wird ein Pyrolyseöl erzeugt. Unter Pyrolyse versteht man die Erhitzung von organischen Stoffen unter Sauerstoffabschluss. Eine Abgrenzung der Pyrolyse gegenüber einer Thermolyse unternimmt M.Krapf in Z. Angew. Chemie

98, 1986, 413 - 429. Der Pyrolyseprozess findet im Falle der so genannten Hochtemperaturpyrolyse statt bei Temperaturen zwischen 600°C und 800°C. Das so hergestellte Produktöl (Pyrolyseöl) hat das gleiche Problem wie durch Depalimerisation gewonnene Produkte, denn auch das Pyrolyseöl wird durch das Vorhandensein ungesättigter Kohlenwasserstoffe dunkel verfärbt.

[0005] Um es für den Einsatz in Schwermotoren tauglich zu machen, ist ein weiterer Verfahrensschritt notwendig.

[0006] US-A-3597173 offenbart ein Verfahren zum Stabilisieren von zwischen 24°C und 399°C siedenden Erdöldestillaten wobei gummiartige während Lagerung stark verringert wird. Das Verfahren beinhaltet die Bildung von löslichem und unlöslichem Gummi und Schlamm durch Oxidation und/oder Peroxidation; anschließend eine Abscheidung von unlöslichem Gummi und Schlamm durch ein Absetzkörper, Zentrifugierung oder Filtration; und anschließend eine drucklose Destillation oder eine Vakuumdestillation für die Entfernung des löslichen Gummis und Schlamms.

[0007] GB839552A offenbart ein Verfahren zum Stabilisieren von zwischen 38°C und 649°C siedenden Erdöldestillaten wobei Gummiartige während Lagerung verhindert wird. Das Verfahren beinhaltet das Bestrahlen des Erdöldestillates in Gegenwart von einem Sauerstoff enthaltenden Gas zur Bildung von löslichem und unlöslichem Gummi und Schlamm; und anschließend eine Abscheidung von löslichem und unlöslichem Gummi und Schlamm in einem Destillationschritt.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0008] Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die dunkle Färbung von Diesel- und Heizöl, insbesondere wenn es durch Depolimerisation von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen gewonnen worden ist, oder von Pyrolyseöl auf einfachem Wege zu entfernen. Insbesondere sollen aufwendige Hydrierprozesse vermieden werden. Zur Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen, zunächst ein Dunkelfärben des Diesel-, Heiz- oder Pyrolyseöls (nachfolgend gemeinsam auch als Ausgangsöl bezeichnet), insbesondere unter Sauerstoffzutritt, zu gestatten oder zu fördern und nachfolgend das dunkel verfärbte Ausgangsöl einer Destillation bzw. erneuten Destillation (nachfolgend auch als Entfärbungsdestillation bezeichnet) zu unterziehen. Es wurde festgestellt, dass durch dieses Verfahren ein helles und klares Produkt ohne Trübung entsteht und dieses Produkt auch langfristig klar und hell bleibt. Auf diese Weise konnten Eigenschaftswerte eines Dieselkraftstoffes nach DIN EN 590 und Eigenschaftswerte für Heizöl nach DIN 51603/, erreicht werden, jedenfalls soweit der enthaltene Schwefel auf entsprechende Grenzen reduziert wurde.

[0009] Der Einfärbprozess des Ausgangsöls kann weitgehend unterbunden oder sehr stark verlangsamt werden, wenn das Ausgangsöl z.B. unter Schutzgas

und/oder bei Dunkelheit in einem Tank, vorzugsweise unter Ausschluss von Luftzutritt und bei nicht zu hohen Temperaturen gelagert wird. Der Alterungs- oder Einfärbprozess schreitet dann nur äußerst langsam voran, oder wird gestoppt. Gestattet man z.B. Luftzutritt in einen Ausgangsöltank, so kann es einige Wochen z.B. 2 oder 3 Wochen dauern, bis eine deutliche Farbveränderung eintritt. Es kann also sinnvoll sein, das frische hergestellte Ausgangsöl entsprechend zu lagern, um den Alterungsprozess hinauszuzögern.

[0010] Um die erfindungsgemäße Behandlung des Ausgangsöls zu beschleunigen, wird eine oxidative Behandlung, z.B. mit Luft durchgeführt. Wenn man das Ausgangsöl z.B. sprudeind mit Luft durchströmt, kann sich die Dunkelfärbung in wenigen Sekunden einstellen.

[0011] Die Enrfärbungsdestillation kann in einem so genannten Dünnschichtverdampfer durchgeführt werden. Bei der Dünnschichtverdampfung wird das verfärbte Ausgangsöl in einem, auf Unterdruck gehaltenen, Dünnschichtverdampfer als Dünnschicht über eine etwa 180 bis 240 Grad C, vorzugsweise bei 200 bis 230 Grad C heiße Verdampferfläche geleitet und nachfolgend die dabei dampfförmig anfallende Komponente insbesondere als Diesel- oder Heizöl kondensiert. Die Dünnschichtverdampfung erfolgt unter einem Druck von absolut etwa 1 bis 500 mbar, vorzugsweise von 2 bis 100 mbar.

[0012] Durch die Erfindung können, u. a., unerwartet hohe Anteile des verfärbten Ausgangsöls als dauerhaft klares Produkt erzielt werden.

[0013] Die gleiche Verfahrensweise bei den gleichen Prozessparametern kann man also sowohl bei der Entfärbung von Diesel- oder Heizöl als auch bei der Entfärbung bzw. Reinigung von Pyrolyseöl anwenden, auch bei Letzterer wird eine Klarfärbung des Pyrolyseöls erzielt und das somit hergestellte Nutzprodukt ist verwertbar in Verbrennungsmotoren. Es bleibt dauerhaft klar.

[0014] Die vorgenannten sowie die beanspruchten und in den Ausführungsbeispielen beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Bauteile unterliegen in ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption sowie den übrigen Verfahrensbedingungen keinen besonderen Ausnahmereingungen, so dass die in dem Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können

[0015] Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, sowie aus der nachfolgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels für durch Depolymerisation gewonnenes Heizöl mit anschließender Bidestillation durch Dünnschichtverdampfung.

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL

[0016] Ein gemäß DE 10 2005 010 151 B3 aus Altöl gewonnenes verfärbtes Heizöl wurde in einem VDL 70 Dünnschichtverdampfer mit 4dm² - WRS auf 210 Grad C bei 5,2 mbar verdampft. Dabei fiel ein flüssiger Rückstand von 4,5% und ein Kondensationsverlust von 1,0%

an. 94.5% fielen als dauerhaft klares Bidestillat an. Durch eine Erhöhung der Verdampfertemperatur auf 220 Grad C wurde der Flüssigrückstand auf 1,1% gesenkt, und es fielen 97,9% als dauerhaft klares Bidestillat an

Patentansprüche

1. Verfahren zum Stabilisieren von Heizöl und Dieselöl, welches durch fraktionierte Destillation gewonnen wurde, oder von Pyrolyseöl, das bei der Pyrolyse von Gummi oder organischen Stoffen gewonnen wurde, indem zunächst ein Dunkelfärben des Dieselöls, Heizöls oder des Pyrolyseöls gestattet oder gefördert wird, indem eine oxidative Behandlung des Dieselöls, Heizöls oder des Pyrolyseöls durchgeführt wird und nachfolgend das dunkel verfärbte Dieselöl, Heizöl oder Pyrolyseöl einem Destillationschritt unter Befreiung von der Dunkelverfärbung unterzogen wird, indem die Destillation in einem Dünnschichtverdampfer durchgeführt wird, wobei das verfärbte Dieselöl, Heizöl oder Pyrolyseöl in einem auf Unterdruck gehaltenen Dünnschichtverdampfer als Dünnschicht über eine etwa 180 bis 240 Grad C heiße Verdampferfläche geleitet und nachfolgend die dabei dampfförmig anfallende Komponente als Diesel- oder Heizöl kondensiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zu stabilisierende Heizöl oder Dieselöl durch fraktionierte Destillation der Dampfphase aus einem Depolymerisierungsprozess von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen gewonnen wurde.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dunkelfärbung während einer Zwischenlagerungsphase vor dem die Dunkelverfärbung entfernenden Destillieren des Heiz- oder Dieselöls durch Verhinderung von Licht- und/oder Luftzutritt oder durch Lagerung unter Schutzgasatmosphäre verlangsamt oder gestoppt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die oxidative Behandlung unter oxidativer Atmosphäre, insbesondere mit Sauerstoff, vorzugsweise mit Luft erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** während der Dunkelverfärbphase das Dieselöl oder Heizöl einer intensiven Durchmischung, vorzugsweise einer Durchsprudlung, mit mindestens einem oxidativ wirkenden Fluid unterzogen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verfärbte Diesel- oder Heizöl in einem, auf Unterdruck gehaltenen,

Dünnschichtverdampfer als Dünnschicht über eine etwa 200 bis 230 Grad C heiße Verdampferfläche geleitet und nachfolgend die dabei dampfförmig anfallende Komponente als Diesel- oder Heizöl kondensiert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dünnschichtverdampfung unter einem Druck von absolut etwa 1 bis 500 mbar, vorzugsweise von 2 bis 100 mbar erfolgt.

Claims

1. Method for stabilising heating oil or diesel oil recovered by fractional distillation, or pyrolysis oil recovered from rubber or organic substances by first permitting or stimulating a dark discolouration of the diesel oil, heating oil or pyrolysis oil, by conducting an oxidising treatment of the diesel oil, heating oil or pyrolysis oil and then subjecting the darkened diesel oil, heating oil or pyrolysis oil to a distillation step in which the dark discolouration is removed, by carrying out the distillation in a thin-film evaporator, wherein the discoloured diesel oil, heating oil or pyrolysis oil is passed as a thin film over a hot evaporator surface maintained at about 180 to 240 degrees C in a thin-film evaporator under conditions of partial vacuum and the vapour-phase component which forms thereby is condensed as diesel oil or heating oil.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the heating oil or diesel oil to be stabilised was recovered from a depolymerisation process of residue containing hydrocarbons by fractional distillation of the vapour phase.
3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the darkening process is retarded or stopped during an intermediate storage phase before the distillation of the heating oil or diesel oil to remove the dark colouration by preventing its exposure to light and/or air or by storing it in a barrier gas atmosphere.
4. Method according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the oxidising treatment takes place in an oxidising atmosphere, particularly with oxygen, preferably with air.
5. Method according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the diesel oil or heating oil is subjected to vigorous mixing, preferably a bubbling process with at least one oxidising fluid.
6. Method according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the discoloured diesel oil or heating oil is passed as a thin film over an evaporator surface at a heat of about 200 to 230 degrees C in a thin-

film evaporator under conditions of partial vacuum and the vapour-phase component which forms thereby is then condensed as diesel oil or heating oil.

7. Method according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the thin film evaporation takes place under an absolute pressure of about 1 to 500 mbar, preferably 2 to 100 mbar.

Revendications

1. Procédé de stabilisation de fioul domestique et de gazole, obtenus par distillation fractionnée, ou d'huile de pyrolyse, issue de la pyrolyse de caoutchouc ou de matières organiques, lequel consiste à autoriser voire favoriser d'abord un assombrissement dudit gazole ou fioul domestique ou de ladite huile de pyrolyse en soumettant le gazole, le fioul domestique ou l'huile de pyrolyse à un traitement d'oxydation, pour ensuite soumettre le gazole, le fioul domestique ou l'huile de pyrolyse, lequel est désormais de couleur sombre, à une étape de distillation faisant en sorte que sa coloration sombre disparaisse, ladite distillation étant à cet effet mise en oeuvre dans un évaporateur à couche mince, en introduisant le gazole, le fioul domestique ou l'huile de pyrolyse, lequel présente une coloration altérée, dans un évaporateur à couche mince mis sous pression négative où il/elle passe, sous forme d'une couche mince, à travers une surface d'évaporation dont la température est comprise entre 180 et 240 °C, pour ainsi obtenir un constituant en phase vapeur lequel est ensuite récupéré, par condensation, sous forme de gazole ou de fioul domestique.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le fioul domestique ou le gazole, lesquels doivent être stabilisés, ont été obtenus par distillation fractionnée de la phase vapeur issue d'un processus visant à dépolymériser des résidus contenant des hydrocarbures.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, pendant une phase d'entreposage laquelle précède la distillation du fioul domestique ou du gazole visant à faire disparaître sa coloration sombre, l'assombrissement est ralenti ou arrêté par mise à l'abri de la lumière ou de l'air ou par stockage sous atmosphère protectrice.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit traitement d'oxydation est réalisé sous atmosphère oxydante, notamment au moyen d'oxygène, de préférence au moyen d'air.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 bis 4, **caractérisé en ce que**, pendant la phase d'assombris-

sement, le gazole ou le fioul domestique est soumis à un processus de mélange intensif, de préférence à un barbotage, au moyen d'au moins un fluide à action oxydante.

5

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le gazole ou le fioul domestique, lequel présente une coloration altérée, est introduit dans un évaporateur à couche mince mis sous pression négative où il passe, sous forme d'une couche mince, à travers une surface d'évaporation dont la température est comprise entre 200 et 230 °C, pour ainsi obtenir un constituant en phase vapeur lequel est ensuite récupéré, par condensation, sous forme de gazole ou de fioul domestique.

10

15

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'évaporation en couche mince est réalisée à une pression absolue d'environ 1 à 500 mbar, de préférence comprise entre 2 et 100 mbar.

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102005010151 B3 [0002] [0016]
- US 3597173 A [0006]
- GB 839552 A [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M.KRAPF.** Z. Angew. Chemie, 1986, vol. 98, 413-429 [0004]