

(19)



(11)

EP 4 424 796 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.09.2024 Patentblatt 2024/36

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10G 1/00^(2006.01) C10G 29/28^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23159665.1**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C10G 1/002; C10G 29/28; C10G 2300/201

(22) Anmeldetag: **02.03.2023**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **OMV Downstream GmbH**
1020 Wien (AT)

(72) Erfinder: **MASTALIR, Matthias**
1020 Wien (AT)

(74) Vertreter: **SONN Patentanwälte GmbH & Co KG**
Riemergasse 14
1010 Wien (AT)

(54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG EINES SYNTHETISCHEN ROHÖLSTROMS

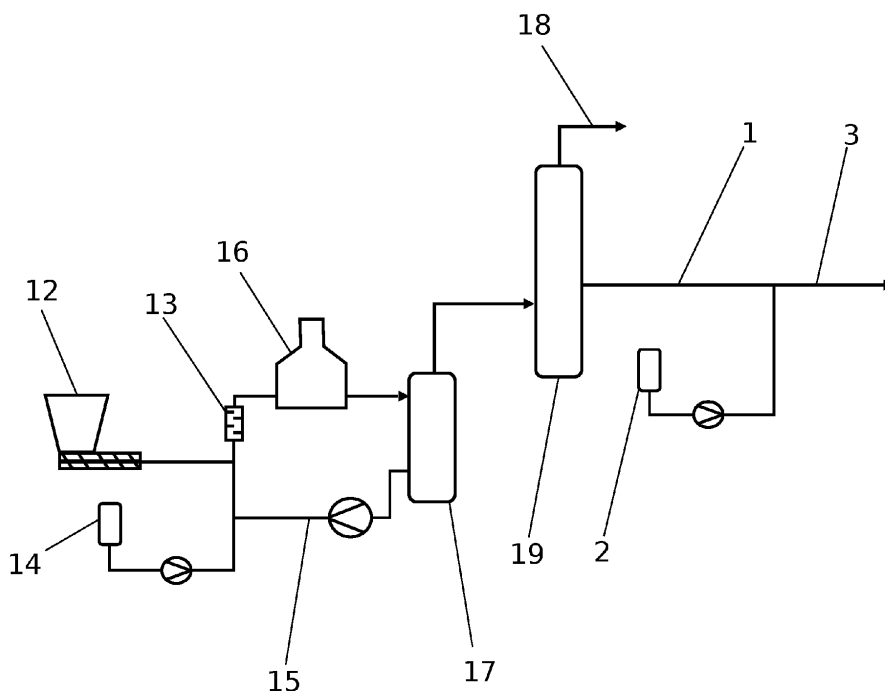
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines synthetischen Rohölstroms (1), das Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen des synthetischen Rohölstroms (1), wobei der synthetische Rohölstrom (1) Dienverbindungen enthält und eine Dien-Zahl von mindestens 0,1 g/100g aufweist;
- Inkontaktbringen des synthetischen Rohölstroms (1) mit einem Schwefel-Strom (2) enthaltend mindestens ei-

ne Schwefelverbindung, um ein Gemisch zu bilden, wodurch zumindest ein Teil der Dienverbindungen in Dien-freie Produkte umgesetzt wird; und

- daraus Erhalten eines synthetischen Rohöl-Produktstroms (3), wobei die Dien-freien Produkte im synthetischen Rohöl-Produktstrom (3) gelöst vorliegen.

Weiters betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms (3) aus einem organischen Material.

**Fig.1**

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Reinigung eines synthetischen Rohölstroms sowie Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms aus einem organischen Material.

[0002] Synthetisches Rohöl, teilweise auch als Syncrude bezeichnet, kann aus unterschiedlichen Prozessen gewonnen werden. Beispielsweise kann es sich bei synthetischem Rohöl um Schieferöl handeln, welches durch Pyrolyse aus Ölschiefer gewonnen wird. Eine weitere Quelle ist aus Ölsand gewonnene Kohlenwasserstoffe, insbesondere Bitumen, aus welchen durch Upgrading synthetisches Rohöl erhalten werden kann. Darüber hinaus kann synthetisches Rohöl auch aus Kunststoffmaterial, beispielsweise Kunststoffabfall, durch Cracken hergestellt werden.

[0003] Synthetische Rohöle enthalten typischerweise unterschiedliche Verunreinigungen, welche nachteilige Auswirkungen auf Raffinierungsprozesse und Raffinerieanlagen haben können bzw. das Rohöl auch gänzlich ungeeignet für gewisse Raffinierungsprozesse machen können. Art und Gehalt der Verunreinigungen können dabei je nach Quelle und Verfahren zur Gewinnung des synthetischen Rohöls stark variieren.

[0004] Ein besonders großes Problem bei der Weiterverarbeitung von synthetischen Rohölen stellt die sogenannte Gum-Bildung dar. Pyrolyseöle enthalten in der Regel unterschiedliche chemische Verbindungen, die dazu neigen können, Ablagerungen zu bilden. Solche Ablagerungen können in der Folge Raffinerieanlagen verstopfen oder anderweitig schädigen, den Reinigungsaufwand erhöhen und die Lebensdauer von Anlagen verkürzen.

[0005] Das Problem der Gum-Bildung im Zusammenhang mit synthetischen Rohölen ist noch nicht zufriedenstellend gelöst. Es besteht weiterhin ein Bedarf an Methoden, die Tendenz zur Gum-Bildung von synthetischen Rohölen zu vermindern. Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren zur Verfügung zu stellen, um die Gum-Bildung von synthetischen Rohölen zu vermindern.

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Reinigung eines synthetischen Rohölstroms, das Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen des synthetischen Rohölstroms, wobei der synthetische Rohölstrom Dienverbindungen enthält und eine Dien-Zahl von mindestens 0,1 g/100g aufweist;
- Inkontaktbringen des synthetischen Rohölstroms mit einem Schwefel-Strom enthaltend mindestens eine Schwefelverbindung, um ein Gemisch zu bilden, wodurch zumindest ein Teil der Dienverbindungen in Dien-freie Produkte umgesetzt wird; und
- daraus Erhalten eines synthetischen Rohöl-Produktstroms, wobei die Dien-freien Produkte im synthetischen Rohöl-Produktstrom gelöst vorliegen.

[0007] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms aus einem organischen Material, vorzugsweise Kunststoffmaterial, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen des organischen Materials, wobei das organische Material Dienverbindungen aufweist;
- Zufügen einer schwefelhaltigen Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Schwefelverbindung, um ein Gemisch zu bilden;
- Zuführen des Gemisches in einen Depolymerisationsreaktor und Depolymerisieren des organischen Materials, wobei zumindest ein Teil der Dienverbindungen mit der mindestens einen Schwefelverbindung reagiert und in Dien-freie Produkte umgesetzt wird; und
- daraus Erhalten eines synthetischen Rohöl-Produktstroms, wobei die Dien-freien Produkte im synthetischen Rohöl-Produktstrom gelöst vorliegen.

[0008] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms aus einem organischen Material, vorzugsweise Kunststoffmaterial, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen des organischen Materials, wobei das organische Material Dienverbindungen und zumindest eine Schwefelquelle aufweist;
- Zuführen des organischen Materials in einen Depolymerisationsreaktor und Depolymerisieren des organischen Materials, wobei aus der mindestens einen Schwefelquelle eine Schwefelverbindung erhalten wird und wobei zumindest ein Teil der Dienverbindungen mit der Schwefelverbindung reagiert und in Dien-freie Produkte umgesetzt wird; und
- daraus Erhalten eines synthetischen Rohöl-Produktstroms, wobei die Dien-freien Produkte im synthetischen Rohöl-Produktstrom gelöst vorliegen.

[0009] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung hat sich herausgestellt, dass synthetische Rohöle insbesondere dann vermehrt zur Gum-Bildung neigen, wenn sie einen hohen Gehalt an Dienverbindungen aufweisen. Reaktive Diene können also als Gum-Bildner wirken und zu schädlichen Ablagerungen in Raffinerieanlagen führen. Beispielsweise können Diene teilweise Diels-Alder-Reaktionen eingehen und dadurch zu Vernetzungen zwischen Molekülen und schlussendlich zu Ablagerungen führen. Außerdem können Diene mit Katalysatoren in Hydrieranlagen stabile Komplexe bilden. Es hat sich im Rahmen der Erfindung daher als günstig herausgestellt, den Dien-Gehalt von synthetischen Rohölen zu reduzieren.

[0010] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird dies dadurch erreicht, dass der synthetische Rohölstrom mit einem Schwefel-Strom enthaltend mindestens eine

Schwefelverbindung umgesetzt wird, um die Dienverbindungen in lösliche Dien-freie Produkte zu überführen. Die Dien-freien Produkte können danach im Rohölstrom gelöst vorliegen. Die Reaktionsprodukte müssen vor einer Weiterverarbeitung, beispielsweise in einer Hydrieranlage, daher nicht entfernt werden. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es daher, vereinfacht gesagt, problematische Dienverbindungen in einem einzigen Schritt zumindest teilweise unschädlich zu machen, ohne dass weitere Aufreinigungsschritte zur Entfernung der Dienverbindungen bzw. Reaktionsprodukte davon erforderlich wären. Stattdessen können die Dien-freien Produkte einfach im synthetischen Rohöl-Produktstrom verbleiben. Der synthetische Rohöl-Produktstrom weist dabei einen geringeren Dien-Gehalt auf und neigt daher in der Folge weniger zur Gum-Bildung. Der "synthetische Rohöl-Produktstrom" kann auch als "gereinigter synthetischer Rohölstrom" bezeichnet werden.

[0011] Die Verwendung von schwefelhaltigen Verbindungen zur Entfernung von Olefinen aus Kohlenwasserstoffprodukten ist in allgemeiner Form aus dem Stand der Technik bekannt. So beschreibt die WO 2021/021449 A1 Verfahren zur Entfernung von Olefinen aus leichten Kohlenwasserstoffströmen durch Mercaptanisierung mit Schwefelwasserstoff in Anwesenheit eines Katalysators. Dabei sollen Olefine in Mercaptane überführt werden, die anschließend in einem sogenannten MEROX Prozessschritt oxidiert und schließlich abgetrennt werden sollen. Die WO 2021/021449 A1 bezieht sich jedoch weder auf die Behandlung von synthetischen Rohölen, noch auf die im Zusammenhang mit der Gum-Bildung besonders problematischen Dienverbindungen.

[0012] Die vorliegende Erfindung beruht zudem auf einem vollkommen anderen Ansatz. Es hat sich herausgestellt, dass in einem synthetischen Rohölstrom enthaltene Dienverbindungen durch die Umsetzung mit Schwefelverbindungen direkt in Dien-freie Produkte überführt werden können, die im synthetischen Rohölstrom löslich sind und darin verbleiben können. Somit ist es sogar möglich, den erhaltenen synthetischen Rohöl-Produktstrom direkt weiterzuverarbeiten, beispielsweise in einer Hydrieranlage, ohne dass zusätzliche Reinigungs- oder Abtrennungsschritte erforderlich wären.

[0013] Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms aus einem organischen Material werden Schwefelverbindungen dem organischen Material bereits vor der Depolymerisation zugefügt bzw. ist eine Schwefelquelle bereits im organischen Material enthalten. Dies ermöglicht es, Dienverbindungen bereits während der Pyrolyse in Dien-freie Produkte zu überführen, welche im daraus erhaltenen synthetischen Rohöl-Produktstrom gelöst vorliegen. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass die hohen Temperaturen während der Depolymerisation auch für die Umsetzung der Dienverbindungen genutzt werden können und dass keine spätere separate Zugabe von Schwefelverbindungen erforderlich ist.

[0014] Besonders vorteilhaft ist es, wenn im organi-

schen Material bereits eine Schwefelquelle enthalten ist. In diesem Fall kann die Schwefelverbindung durch die hohen Temperaturen während der Depolymerisation freigesetzt werden. Wenn also ein organisches Material gewählt bzw. zusammengestellt wird, welches neben den Dienverbindungen bereits eine Schwefelquelle enthält, hat dies den Vorteil, dass keine gesonderte Zugabe einer schwefelhaltigen Zusammensetzung erforderlich ist.

[0015] Bei der Schwefelquelle kann es sich um jegliche Substanz handeln, aus der während der Depolymerisation eine Schwefelverbindung wie hierin definiert, also etwa ein Thiol oder Schwefelwasserstoff, erhalten werden kann. In einer Ausführungsform kann es sich bei der Schwefelquelle um elementaren Schwefel handeln. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Schwefelquelle um schwefelhaltige Polymere, vorzugsweise um vulkanisierte Kunststoffe. Aus solchen Schwefelquellen können unter den Bedingungen der Depolymerisation unter anderem Schwefelwasserstoff aber auch Mercaptane entstehen, die in der Folge mit den im organischen Material enthaltenen Dienverbindungen reagieren können, wie hierin beschrieben.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Konzentration der Schwefelquelle (vorzugsweise der schwefelhaltigen Polymere, insbesondere der vulkanisierten Kunststoffe) im organischen Material mindestens 0,05 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 2 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt die Konzentration von 0,05 bis 60 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,1 bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,2 bis 40 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,5 bis 35 Gew.-%, mehr bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-%, mehr bevorzugt von 2 bis 25 Gew.-%, mehr bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, mehr bevorzugt von 10 bis 15 Gew.-%. Höhere Konzentrationen der Schwefelquelle haben den Vorteil, dass während der Depolymerisation eine größere Menge an Schwefelverbindungen erhalten wird und dass die Reaktion mit den Dienverbindungen daher noch begünstigt wird.

[0017] In der Folge werden bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reinigung eines synthetischen Rohölstroms und der erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms aus einem organischen Material gemeinsam beschrieben. So gelten in Bezug auf ein Verfahren beschriebene bevorzugte Ausführungsformen, beispielsweise für den Dien-Gehalt oder für die Schwefelverbindungen, auch für die anderen Verfahren als bevorzugt.

[0018] Bei den im synthetischen Rohölstrom bzw. im organischen Material enthaltenen Dienverbindungen handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen enthaltend konjugierte oder kumulierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, insbesondere konjugierte Koh-

lenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Solche Verbindungen neigen insbesondere zur Gum-Bildung, beispielsweise durch Diels-Alder Reaktionen, und können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders gut entfernt werden.

[0019] Die Fachperson ist mit Methoden zur Bestimmung der Dien-Zahl vertraut. Vorzugsweise wird die Dien-Zahl gemäß dem Standard ASTM UOP326-07 bestimmt.

[0020] Der synthetische Rohölstrom weist eine Dien-Zahl von mindestens 0,1 g/100g auf, bevorzugt mindestens 0,2 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 0,3 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 0,4 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 0,5 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 0,6 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 0,7 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 0,8 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 0,9 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,0 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,1 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,2 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,3 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,4 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,5 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,6 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,7 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,8 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 1,9 g/100g, mehr bevorzugt mindestens 2,0 g/100g. Vorzugsweise weist der synthetische Rohölstrom bzw. das organische Material eine Dien-Zahl im Bereich von 0,1 g/100g bis 15 g/100g auf, mehr bevorzugt von 1,0 g/100g bis 12 g/100g, insbesondere von 1,5 g/100g bis 10 g/100g. In Bezug auf das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms aus einem organischen Material ist es ebenfalls bevorzugt, wenn das organische Material eine Dien-Zahl von mindestens 0,1 g/100g aufweist. Es ist insbesondere bevorzugt, wenn das organische Material eine Dien-Zahl aufweist, wie hier für den synthetischen Rohölstrom beschrieben, d.h. die als für den synthetischen Rohölstrom beschriebenen bevorzugten Werte gelten auch für das organische Material als bevorzugt.

[0021] Der synthetische Rohöl-Produktstrom weist vorzugsweise eine geringere Dien-Zahl auf als der synthetische Rohölstrom bzw. das organische Material. Vorzugsweise weist der synthetische Rohöl-Produktstrom eine Dien-Zahl von weniger als 5 g/100g auf, mehr bevorzugt weniger als 4 g/100g, mehr bevorzugt weniger als 3 g/100g, mehr bevorzugt weniger als 2 g/100g, mehr bevorzugt weniger als 1,5 g/100g, mehr bevorzugt weniger als 1 g/100g, mehr bevorzugt weniger als 0,9 g/100g, mehr bevorzugt weniger als 0,8 g/100g, mehr bevorzugt weniger als 0,7 g/100g, mehr bevorzugt weniger als 0,6 g/100g, mehr bevorzugt weniger als 0,5 g/100g. Vorzugsweise weist der synthetische Rohöl-Produktstrom eine Dien-Zahl im Bereich von 0,01 g/100g bis 5g/100g auf, mehr bevorzugt von 0,1 g/100g bis 2 g/100g, insbesondere von 0,2 g/100g bis 1 g/100g.

[0022] Die mindestens eine Schwefelverbindung ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Thiolen, Thioketonen, Thioethern, Thiocarbonsäu-

ren, Mercaptocarbonsäuren, und Schwefelwasserstoff. Besonders bevorzugt sind insbesondere Thiole. Thiole können in einer Additionsreaktion mit Dienen reagieren und Thioether bilden, welche im synthetischen Rohölstrom gelöst bleiben können. Das Dien ist somit entfernt und kann beispielsweise keine Diels-Alder Reaktionen mehr eingehen, welche zur Gum-Bildung führen könnten. Auf ähnliche Weise können auch die übrigen genannten Schwefelverbindungen mit Dienen zu löslichen Dien-freien und wenig reaktiven Produkten reagieren. Schwefelwasserstoff ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zwar ebenfalls als Schwefelverbindung geeignet. Allerdings hat Schwefelwasserstoff den Nachteil, dass bei der Additionsreaktion mit einem Dien ein freies Thiol entsteht, das selbst wiederum weiter reagieren kann und daher auch in gewissem Maß zur Vernetzung von Molekülen und zur Bildung von Ablagerungen beitragen kann. Als ganz besonders vorteilhaft haben sich daher Thiole, Thioketone, Thioether, Thiocarbonsäuren und Mercaptocarbonsäuren erwiesen.

[0023] Besonders bevorzugt ist es, wenn die mindestens eine Schwefelverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylmercaptan, Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, iso-Propylmercaptan, Phenylmercaptan, Ethandithiol, Propandithiol, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thioessigsäure, Mercaptoessigsäure, Cystein, Methionin, Thioharnstoff und Schwefelwasserstoff. Aus den oben angeführten Gründen ist unter den genannten Verbindungen Schwefelwasserstoff weniger bevorzugt. Die übrigen genannten Verbindungen haben hingegen allesamt den Vorteil, dass bei der Reaktion mit Dienen keine freien Thiole gebildet werden, welche unerwünschte weitere Reaktionen eingehen können. Im Zusammenhang mit der Erfindung ist es daher besonders bevorzugt, wenn die mindestens eine Schwefelverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylmercaptan, Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, iso-Propylmercaptan, Phenylmercaptan, Ethandithiol, Propandithiol, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thioessigsäure, Mercaptoessigsäure, Cystein, Methionin und Thioharnstoff.

[0024] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Inkontaktbringen des synthetischen Rohölstroms mit dem Schwefel-Strom bei einer Temperatur von mindestens 80 °C, vorzugsweise mindestens 100 °C, mehr bevorzugt mindestens 120 °C, mehr bevorzugt mindestens 140 °C, mehr bevorzugt mindestens 160 °C, mehr bevorzugt mindestens 180 °C, mehr bevorzugt mindestens 200 °C, mehr bevorzugt mindestens 220 °C, mehr bevorzugt mindestens 240 °C erfolgt. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn das Inkontaktbringen des synthetischen Rohölstroms mit dem Schwefel-Strom bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 450 °C, vorzugsweise von 100 bis 400 °C, mehr bevorzugt von 120 bis 350 °C, mehr bevorzugt von 140 bis 300 °C, mehr bevorzugt von 160 bis 260 °C, mehr bevorzugt von 180 bis 220 °C erfolgt. Eine höhere Temperatur kann die Reaktion zwischen den Dienverbindungen und den Schwefelverbin-

dungen begünstigen und daher zu einer noch stärkeren Reduktion des Dien-Gehalts führen.

[0025] Vorzugsweise erfolgt das Inkontaktbringen des synthetischen Rohölstroms mit dem Schwefel-Strom bei der angegebenen Temperatur für eine Dauer von mindestens 0,5 Minuten, bevorzugt mindestens 1 Minute, mehr bevorzugt mindestens 2 Minuten, noch mehr bevorzugt mindestens 5 Minuten, am meisten bevorzugt mindestens 12 Minuten. Das Vorsehen einer längeren Dauer ermöglicht einen vollständigeren Ablauf der Reaktionen zwischen den Dienverbindungen und den Schwefelverbindungen, sodass der Dien-Gehalt noch stärker reduziert werden kann. Insbesondere ist es daher bevorzugt, wenn die Dauer zwischen 0,5 und 180 Minuten, bevorzugt zwischen 1 und 120 Minuten, mehr bevorzugt zwischen 2 und 60 Minuten, noch mehr bevorzugt zwischen 5 und 30 Minuten, am meisten bevorzugt zwischen 12 und 20 Minuten beträgt.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Inkontaktbringen in Anwesenheit mindestens eines Radikalstarters und/oder Katalysators. Die Anwesenheit eines Radikalstarters und/oder eines Katalysators kann die Addition von Schwefelverbindungen an Doppelbindungen begünstigen und so zu einer noch gründlicheren Entfernung von Dien-Verbindungen führen. Insbesondere hat ein Radikalstarter und/oder ein Katalysator den Vorteil, dass eine geringere Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss und dass die Reaktionen der Dien-Verbindungen daher auch rasch ablaufen, wenn das Inkontaktbringen des synthetischen Rohölstroms mit dem Schwefel-Strom bei geringeren Temperaturen erfolgt. Vorzugsweise ist der mindestens eine Radikalstarter und/oder Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus UV-Licht, Azobis(isobutyronitril), Dibenzoylperoxid, Aminverbindungen und Schwermetallsalzen.

[0027] Vorzugsweise beträgt die Konzentration der Schwefelverbindungen im Schwefel-Strom mindestens 0,01 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 2 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. Eine höhere Konzentration von Schwefelverbindungen kann dabei die Reaktion mit Dienverbindungen begünstigen.

[0028] Es ist weiters bevorzugt, wenn die Konzentration der Schwefelverbindungen in dem aus dem synthetischen Rohölstrom und dem Schwefel-Strom gebildeten Gemisch mindestens 0,05 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 1 Gew.-% beträgt. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn die Konzentration der Schwefelverbindungen in dem aus dem synthetischen Rohölstrom und dem Schwefel-Strom gebildeten Gemisch im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,2 bis 2 Gew.-% liegt.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das volumetrische Mischverhältnis zwischen dem synthetischen Rohölstrom und dem Schwefel-Strom von 1000:1 bis 10:1, vorzugsweise 200:1 bis 50:1. Ein Mischverhältnis in diesem Bereich hat sich als besonders gut

geeignet herausgestellt, da es eine ausreichende Konzentration an Schwefelverbindungen gewährleisten kann, ohne den synthetischen Rohölstrom übermäßig zu verdünnen.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reinigung eines synthetischen Rohölstroms bzw. zur Herstellung eines synthetischen Rohölstroms aus einem organischen Material wird der synthetische Rohöl-Produktstrom einer Flüssig-Gas-Trennung zugeführt. Vorzugsweise wird dabei zumindest ein Teil unverbrauchter Schwefelverbindungen über die Gasphase abgetrennt. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass der Schwefelgehalt im synthetischen Rohöl-Produktstrom reduziert wird, auch wenn hohe Mengen der Schwefelverbindungen eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn zumindest ein Teil der über die Gasphase abgetrennten Schwefelverbindungen in den Schwefel-Strom rückgeführt wird. So kann eine noch bessere Nutzung der Schwefelverbindungen erfolgen. Außerdem ermöglicht dies eine höhere Konzentration an Schwefelverbindungen im Gemisch aus synthetischen Rohölstrom und Schwefel-Strom, was wiederum die Reaktion der Dienverbindungen begünstigt.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reinigung eines synthetischen Rohölstroms bzw. zur Herstellung eines synthetischen Rohölstroms aus einem organischen Material wird der synthetische Rohöl-Produktstrom einer Hydrierungsanlage zugeführt. Es hat sich herausgestellt, dass die Reduktion des Dien-Gehalts im synthetischen Rohölstrom insbesondere im Zuge einer Hydrierung in einer Hydrierungsanlage besonders vorteilhaft ist, da Diene in solchen Anlagen stabile Komplexe mit Katalysatoren bilden können. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahren in Kombination mit einer Hydrierung kann somit die Lebensdauer der Hydrierungsanlagen und insbesondere der eingesetzten Katalysatoren erheblich verbessern.

[0032] Im Zusammenhang mit der Erfindung wird unter einem "synthetischen Rohölstrom" vorzugsweise ein Stoffstrom enthaltend ein synthetisches Rohöl oder eine Fraktion eines synthetischen Rohöls verstanden. Vorzugsweise besteht der synthetische Rohölstrom aus synthetischem Rohöl oder einer Fraktion davon. Im Rahmen der Erfindung ist es besonders bevorzugt, wenn der synthetische Rohölstrom ein Pyrolyseöl oder eine Fraktion davon aufweist, insbesondere daraus besteht. Vorzugsweise ist das Pyrolyseöl ein aus Biomasse, insbesondere Holz, und/oder Kunststoff gewonnenes Pyrolyseöl. Als besonders geeignet hat sich das erfindungsgemäße Verfahren erwiesen, wenn der synthetische Rohölstrom ein aus der Depolymerisation von Biomasse oder Kunststoffmaterial, insbesondere Kunststoffmaterial, gewonnenes Kohlenwasserstoffgemisch ist. Vorzugsweise handelt es sich beim synthetischen Rohölstrom daher um ein Kunststoffpyrolysat oder um eine Fraktion davon, oder um ein Biomasse-, insbesondere Holzpyrolysat, oder um eine

Fraktion davon. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch ebenfalls gut für andere synthetische Rohöle und Fraktionen davon geeignet. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen weist der synthetische Rohölstrom daher Schieferöl oder upgegradetes Bitumen auf, vorzugsweise besteht er daraus.

[0033] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Reinigung eines synthetischen Rohölstroms wird der synthetische Rohölstrom daher durch Depolymerisation von Kunststoffmaterial, insbesondere von Kunststoffabfall, erzeugt. Die Fachperson ist mit der Herstellung eines synthetischen Rohölstroms durch Depolymerisation von Kunststoffmaterial vertraut. Solche Verfahren sind beispielsweise aus der WO 2012/149590 A1 und der US 6,060,631 A bekannt. Ebenso ist es für das Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms aus einem organischen Material bevorzugt, wenn das organische Material Kunststoffmaterial, insbesondere Kunststoffabfall ist.

[0034] Vorzugsweise weist das Kunststoffmaterial Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamid (PA), Styrol-Acrylnitril (SAN) und/oder Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) auf. Die erfindungsgemäßen Verfahren haben sich als besonders gut geeignet erwiesen, um Pyrolyseöle aus den genannten Kunststoffmaterialien zu reinigen.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform der Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms aus einem organischen Material erfolgt das Depolymerisieren des organischen Materials bei einer Temperatur von mindestens 250 °C, vorzugsweise mindestens 300 °C, mehr bevorzugt mindestens 350 °C. Vorzugsweise erfolgt das Depolymerisieren des organischen Materials bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 550 °C, vorzugsweise von 300 bis 500 °C, mehr bevorzugt von 350 bis 450 °C, mehr bevorzugt von 400 bis 440 °C. Es hat sich gezeigt, dass diese Temperaturen sowohl zur Depolymerisation des organischen Materials, insbesondere Kunststoffmaterials, gut geeignet sind und gleichzeitig die Reaktion der Diene mit Schwefelverbindungen fördern.

[0036] Sämtliche hierin genannten Parameter beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf SATP-Bedingungen nach IUPAC ("Standard Ambient Temperature and Pressure"), insbesondere auf eine Temperatur von 25 °C und einen Druck von 101.300 Pa.

[0037] Sämtliche Prozent-Angaben (%) hierin beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf Gewichtsprozent.

[0038] Sämtliche hierin angegebenen Mischverhältnisse beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf volumetrische Mischverhältnisse, d.h. auf Volumenverhältnisse (Volumen:Volumen).

[0039] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgende Figur illustriert, auf welche sie selbstverständlich nicht eingeschränkt ist.

[0040] Figur 1 zeigt ein Verfahrens fließ schema einer

bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reinigung eines synthetischen Rohölstroms.

[0041] In der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform wird der synthetische Rohölstrom 1 durch Depolymerisation von Kunststoffmaterial gewonnen. Das Kunststoffmaterial wird einem Extruder 12 kompaktiert, entgast und geschmolzen. Die aus dem Extruder 12 austretende Kunststoffschmelze wird in einem statischen Mischer 13 mit einem externen Lösungsmittel 14, vorzugsweise Schweröl, und/oder mit bereits gecracktem Kunststoffmaterial, welches als Recyclingstrom 15 rückgeführt wird, vermischt, um die Viskosität der Kunststoffschmelze zu reduzieren. Das resultierende Gemisch wird in einen Depolymerisationsreaktor 16 eingebracht, in welchem das Kunststoffmaterial depolymerisiert wird, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 440 °C. Gecracktes Kunststoffmaterial wird als Kopfprodukt einer Kolonne 17 gewonnen. Nach Abtrennung eines Gasstroms 18 in einer weiteren Kolonne 19 wird der synthetische Rohölstrom 1 gewonnen, wobei der synthetische Rohölstrom 1 eine Dien-Zahl von mindestens 0,1 g/100g aufweist. Anschließend wird der synthetische Rohölstrom 1 mit einem Schwefel-Strom 2 enthaltend mindestens eine Schwefelverbindung, vorzugsweise ein Thiol, in Kontakt gebracht. Zumindest ein Teil der im synthetischen Rohölstrom 1 enthaltenen Dienverbindungen reagiert mit den Schwefelverbindungen und wird zu dienfreien Produkten umgesetzt. Daraus wird ein synthetischer Rohöl-Produktstrom 3 erhalten, in welchem die dienfreien Produkte gelöst vorliegen.

Patentansprüche

- Verfahren zur Reinigung eines synthetischen Rohölstroms (1), das Verfahren umfassend die folgenden Schritte:
 - Bereitstellen des synthetischen Rohölstroms (1), wobei der synthetische Rohölstrom (1) Dienverbindungen enthält und eine Dien-Zahl von mindestens 0,1 g/100g aufweist;
 - Inkontaktbringen des synthetischen Rohölstroms (1) mit einem Schwefel-Strom (2) enthaltend mindestens eine Schwefelverbindung, um ein Gemisch zu bilden, wodurch zumindest ein Teil der Dienverbindungen in dienfreie Produkte umgesetzt wird; und
 - daraus Erhalten eines synthetischen Rohöl-Produktstroms (3), wobei die dienfreien Produkte im synthetischen Rohöl-Produktstrom (3) gelöst vorliegen.
- Das Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Inkontaktbringen des synthetischen Rohölstroms (1) mit dem Schwefel-Strom (2) bei einer Temperatur von mindestens 80 °C erfolgt.

3. Das Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Inkontaktbringen in Anwesenheit mindestens eines Radikalstarters und/oder Katalysators erfolgt, vorzugsweise wobei der mindestens eine Radikalstarter und/oder Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus UV-Licht, Azobis(isobutyronitril), Dibenzoylperoxid, Aminverbindungen und Schwermetallsalzen. 5
4. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Konzentration der Schwefelverbindungen in dem aus dem synthetischen Rohölstrom (1) und dem Schwefel-Strom (2) gebildeten Gemisch mindestens 0,05 Gew.-% beträgt. 10
5. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Konzentration der Schwefelverbindungen in dem aus dem synthetischen Rohölstrom (1) und dem Schwefel-Strom (2) gebildeten Gemisch im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-% liegt. 15
6. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das volumetrische Mischverhältnis zwischen dem synthetischen Rohölstrom (1) und dem Schwefel-Strom (2) von 1000:1 bis 10:1 beträgt. 20
7. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der synthetischen Rohölstrom (1) durch Depolymerisation von Kunststoffmaterial, insbesondere von Kunststoffabfall, erzeugt wird. 25
8. Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms (3) aus einem organischen Material, vorzugsweise Kunststoffmaterial, umfassend die folgenden Schritte: 30
 - Bereitstellen des organischen Materials, wobei das organische Material Dienverbindungen aufweist;
 - Zufügen einer schwefelhaltigen Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Schwefelverbindung, um ein Gemisch zu bilden;
 - Zuführen des Gemisches in einen Depolymerisationsreaktor (16) und Depolymerisieren des organischen Materials, wobei zumindest ein Teil der Dienverbindungen mit der mindestens einen Schwefelverbindung reagiert und in Dien-freie Produkte umgesetzt wird; und
 - daraus Erhalten eines synthetischen Rohöl-Produktstroms (3), wobei die Dien-freien Produkte im synthetischen Rohöl-Produktstrom (3) gelöst vorliegen. 35
9. Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Rohöl-Produktstroms (3) aus einem organischen Material, vorzugsweise Kunststoffmaterial, umfassend die folgenden Schritte: 40
 - Bereitstellen des organischen Materials, wobei das organische Material Dienverbindungen und zumindest eine Schwefelquelle aufweist;
 - Zuführen des organischen Materials in einen Depolymerisationsreaktor (16) und Depolymerisieren des organischen Materials, wobei aus der mindestens einen Schwefelquelle eine Schwefelverbindung erhalten wird und wobei zumindest ein Teil der Dienverbindungen mit der Schwefelverbindung reagiert und in Dien-freie Produkte umgesetzt wird; und
 - daraus Erhalten eines synthetischen Rohöl-Produktstroms (3), wobei die Dien-freien Produkte im synthetischen Rohöl-Produktstrom (3) gelöst vorliegen. 45
10. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die mindestens eine Schwefelverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Thiolen, Thioketonen, Thioethern, Thiocarbonsäuren, Mercaptocarbonsäuren, und Schwefelwasserstoff. 50
11. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die mindestens eine Schwefelverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylmercaptan, Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, iso-Propylmercaptan, Phenylmercaptan, Ethandithiol, Propandithiol, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thioessigsäure, Mercaptoessigsäure, Cystein, Methionin und Thioharnstoff. 55
12. Das Verfahren gemäß einer der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Kunststoffmaterial Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamid (PA), Styrol-Acrylnitril (SAN) und/oder Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) aufweist.
13. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei das Depolymerisieren des organischen Materials bei einer Temperatur von mindestens 250 °C erfolgt.
14. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei das Depolymerisieren des organischen Materials bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 550 °C erfolgt.
15. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei der synthetische Rohöl-Produktstrom (3) enthaltend die Dien-freien Produkte einer Hydrierungsanlage zugeführt wird.

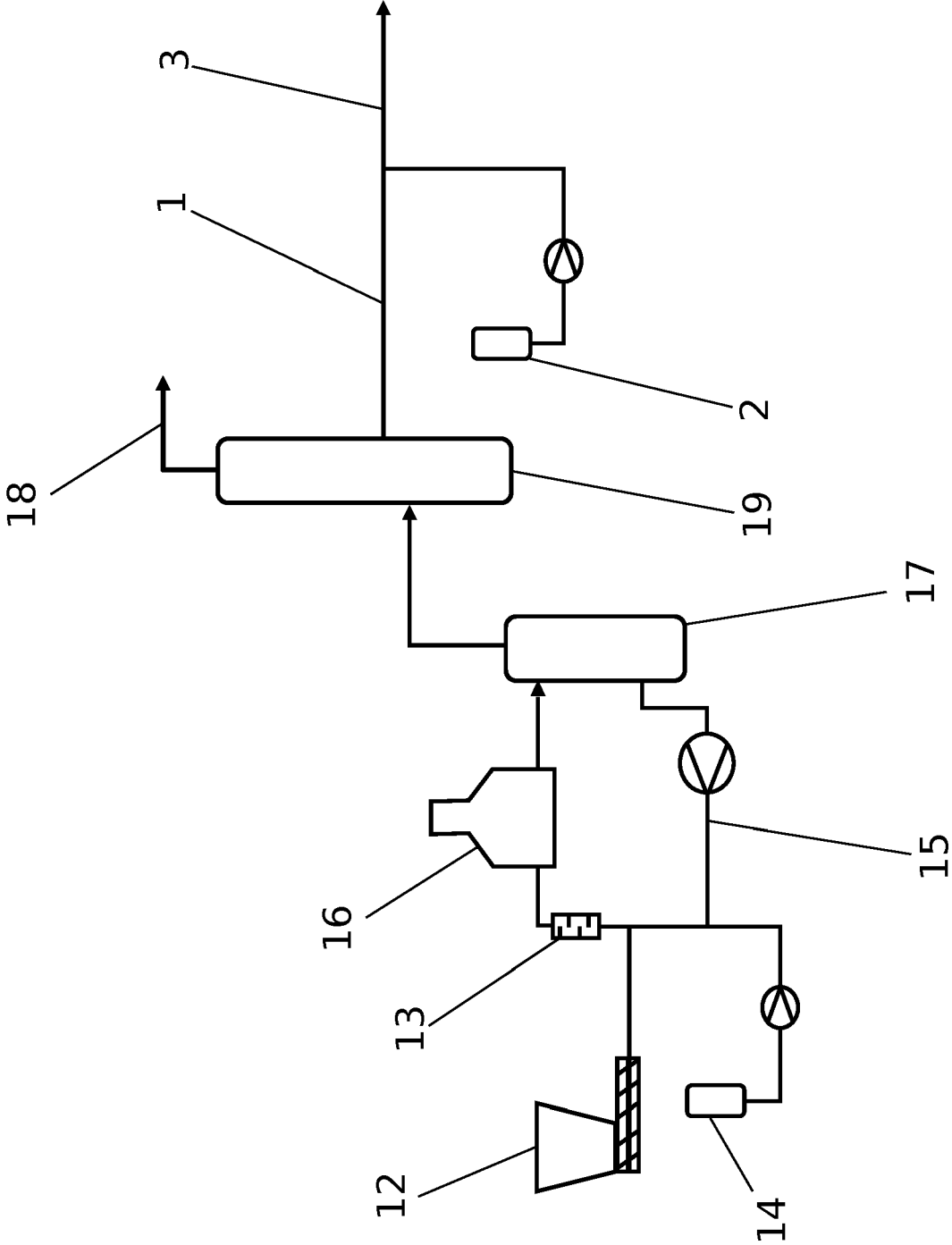


Fig.1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 15 9665

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

2

EPO FORM 1503 03.82 (F04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	WO 2021/204818 A1 (TOTAL RES & TECHNOLOGY FELUY [BE]) 14. Oktober 2021 (2021-10-14) * Seite 13, Zeile 30 - Seite 14, Zeile 8; Ansprüche 1,3,7,10 *	1-15	INV. C10G1/00 C10G29/28
Y	WO 2021/201932 A1 (CHEVRON USA INC [US]) 7. Oktober 2021 (2021-10-07) * Absatz [0008]; Ansprüche 24,28 *	1-15	
Y	US 4 059 504 A (BAUER WILLIAM V) 22. November 1977 (1977-11-22) * Spalte 2, Zeile 17 - Zeile 46; Anspruch 1 *	1-15	
X	US 3 238 269 A (DESMOND HOLMES PETER ET AL) 1. März 1966 (1966-03-01) * Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 13; Ansprüche 1,5; Beispiele 1,2 *	1-6,10,11	
Y	* Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 8; Anspruch 1 *	1-15	
X	US 3 595 780 A (ADAMS CHARLES T ET AL) 27. Juli 1971 (1971-07-27) * Ansprüche 1,8,10; Beispiel 2 *	1-6,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C10G
Y		1-15	
X	US 5 417 844 A (BOITIAUX JEAN-PAUL [FR] ET AL) 23. Mai 1995 (1995-05-23) * Ansprüche 1-8,10 *	1-7,10-12	
X	US 4 734 540 A (GATTUSO MARK J [US] ET AL) 29. März 1988 (1988-03-29) * Spalte 7, Zeile 24 - Zeile 65; Anspruch 1 *	1-7,10-12	
	* Spalte 4, Zeile 9 - Zeile 25 *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 10. Juli 2023	
		Prüfer Deurinck, Patricia	
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 : nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 23 15 9665

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-07-2023

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2021204818 A1	14-10-2021	EP 4133028 A1	15-02-2023
		EP 4133029 A1	15-02-2023
		EP 4133030 A1	15-02-2023
		EP 4133036 A1	15-02-2023
		EP 4133037 A1	15-02-2023
		KR 20230010195 A	18-01-2023
		KR 20230010196 A	18-01-2023
		KR 20230010197 A	18-01-2023
		KR 20230010198 A	18-01-2023
		KR 20230010199 A	18-01-2023
		WO 2021204817 A1	14-10-2021
WO 2021201932 A1	07-10-2021	WO 2021204818 A1	14-10-2021
		WO 2021204819 A1	14-10-2021
		WO 2021204820 A1	14-10-2021
		WO 2021204821 A1	14-10-2021
		BR 112022011784 A2	11-10-2022
		CA 3164220 A1	07-10-2021
US 4059504 A	22-11-1977	CN 114867825 A	05-08-2022
		EP 4127102 A1	08-02-2023
		JP 2023519064 A	10-05-2023
		KR 20220156804 A	28-11-2022
		WO 2021201932 A1	07-10-2021
		US 4059504 A	22-11-1977
US 3238269 A	01-03-1966	BE 856951 A	14-11-1977
		DE 2732705 A1	26-01-1978
		FR 2359197 A1	17-02-1978
		JP S5312904 A	06-02-1978
		NL 7707827 A	24-01-1978
US 3595780 A	27-07-1971	US 4059504 A	22-11-1977
		BE 626134 A	10-07-2023
		GB 1002823 A	02-09-1965
		NL 135913 C	10-07-2023
		NL 286744 A	10-07-2023
US 3595780 A	27-07-1971	US 3238269 A	01-03-1966
		BE 749300 A	22-10-1970
		CA 937885 A	04-12-1973
		DE 2021087 A1	12-11-1970
		FR 2049083 A1	26-03-1971
		GB 1301351 A	29-12-1972
		JP S5027045 B1	04-09-1975
		NL 7006259 A	03-11-1970
		US 3595780 A	27-07-1971
US 3595780 A	27-07-1971	ZA 702885 B	27-01-1971

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

55

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 23 15 9665

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-07-2023

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5417844 A	23-05-1995	AT E99354 T1	15-01-1994
		DE 69100881 T2	28-07-1994
		EP 0466567 A1	15-01-1992
		FR 2664610 A1	17-01-1992
		JP 3002756 B2	24-01-2000
		JP H04226592 A	17-08-1992
		US 5417844 A	23-05-1995
US 4734540 A	29-03-1988	KEINE	

15

20

25

30

35

40

45

50

EPO FORM P0461

55

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- WO 2021021449 A1 **[0011]**
- WO 2012149590 A1 **[0033]**
- US 6060631 A **[0033]**