

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79103509.0

51 Int. Cl.³: C 10 G 69/06

22 Anmeldetag: 19.09.79

30 Priorität: 21.09.78 DE 2840987

71 Anmelder: **Linde Aktiengesellschaft, Abraham-Lincoln-Strasse 21, D-6200 Wiesbaden (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.04.80
Patentblatt 80/7

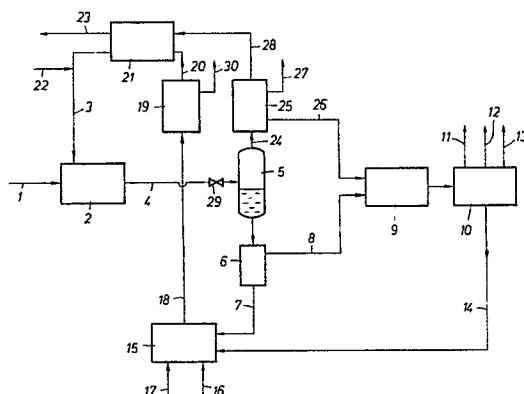
72 Erfinder: **Dorner, Armin, Strasserberg 4e, D-8023 Baierbrunn (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE DE FR GB IT NL SE

74 Vertreter: **Schaefer, Gerhard, Dr., Linde Aktiengesellschaft Zentrale Patentabteilung, D-8023 Höllriegelskreuth (DE)**

54 Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffen.

57 Das Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffen kann bei der thermischen Spaltung (9) schwerer Kohlenwasserstoffe, die einer hydrierenden Vorbehandlung (2) unterzogen werden, angewendet werden. Der Pyrolyserückstand (14) der thermischen Spaltung (9) wird durch partielle Oxidation (15) vergast. Der dabei gebildete Wasserstoff wird abgetrennt (19, 21) und der hydrierenden Vorbehandlung (2) zugeführt. Bei einer Abtrennung polymerer Bestandteile des Pyrolyserückstandes (14) werden nur diese vergast, während die nicht polymeren Komponenten zur Hydrierung (2) zurückgeführt werden.



1

5

10 Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffen, bei dem die Kohlenwasserstoffe zunächst hydriert und anschließend thermisch gespalten werden.

Für die Herstellung von Olefinen sind als Einsatz für eine thermische Spaltung leichte Kohlenwasserstoffe wie Äthan oder Propan oder Kohlenwasserstoffgemische mit einem Siedepunkt unterhalb 200 °C, beispielsweise Naphtha, besonders geeignet. Sie führen zu einer hohen Ausbeute und ergeben wenig unerwünschte Nebenprodukte.

Da jedoch ein großer Bedarf an Olefinen besteht, der zu einer Verknappung oder Preissteigerung dieser günstigen Einsätze führen kann, wird seit einiger Zeit der Versuch unternommen, Verfahren zu entwickeln, die auch die günstige Verwertung eines höhersiedenden Einsatzmaterials erlauben.

Die Verwendung höhersiedender Einsätze bringt grundsätzlich das Problem mit sich, daß die Olefinausbeute abnimmt und flüssige Spaltprodukte anfallen, deren Anteil mit steigendem Siedebereich des Einsatzes stark zunimmt. Die flüssigen Spaltprodukte werden im allgemeinen in eine unter 200 °C siedende Fraktion und eine

1 über 200 °C siedende Fraktion aufgetrennt. Die tiefer-
siedende Fraktion stellt einen hochoktanigen Treibstoff
dar und enthält wertvolle Komponenten wie Benzol, Toluol
und Xylol. Die über 200 °C siedende Fraktion bildet da-
5 gegen ein unerwünschtes Produkt, das hochkondensierte
Aromaten, polymere Verbindungen und Schwefelverbindungen
enthält. Der Anteil dieser nachfolgend als Rückstand be-
zeichneten Fraktion liegt bei der Spaltung von Naphtha
im Bereich von etwa 1 bis 5 Gew-% der Gesamtprodukte und
10 steigt bei der Verwendung von Gasöl in die Größenordnung
von 30 Gew-% und bei noch schwereren Einsätzen wie Vakuum-
gasöl oder Rohöl bzw. Rohölrückstände auf noch höhere Werte.
Der im Einsatzmaterial enthaltene Schwefel reichert sich
im Rückstand in solchen Mengen an, daß die Verfeuerung nur
15 dieses Brennstoffes ohne Zumischung schwefelarmer Brenn-
stoffe zu einem unvertretbar stark verschmutzten Abgas
führt. Die Mischung mit schwefelarmen Brennstoffen ist je-
doch mit weiteren Problemen verbunden, weil der Rückstand
nur begrenzt mit Rohöldestillaten mischbar ist und deshalb
20 nur teilweise mit ihnen verschnitten werden kann. Eine weite-
re unerwünschte Eigenschaft dieser Fraktion ist darin zu
sehen, daß sie nur bedingt lagerungs- und transportfähig ist.

Die Herstellung von Olefinen durch Spaltung von
Kohlenwasserstoffgemischen mit einem Siedebereich oberhalb
25 von 200 °C, wie beispielsweise Gasöl oder Vakuumgasöl, ist
wirtschaftlich nicht vertretbar, falls keine Vorkehrungen
zur Herabsetzung der anfallenden Mengen des Rückstandes ge-
troffen werden oder falls diese Fraktion nicht anderweitig
einer wirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden kann.

30 Zur Lösung dieses Problems ist es bereits aus der
DE-OS 21 64 951 bekannt, das Einsatzmaterial vor der thermi-
schen Spaltung in Anwesenheit von Wasserstoff katalytisch
zu hydrieren. Die hydrierende Vorbehandlung führt zu einer
Verringerung des Gehaltes an polyaromatischen Verbindungen,
35 die im wesentlichen für die Bildung des Rückstandes verant-

1 wortlich sind. Darüber hinaus findet auch eine Entschwefelung des Einsatzmaterials statt. Bei Anwendung dieses bekannten Verfahrens wird zwar die Menge der über 200 °C siedenden flüssigen Spaltprodukte gegenüber Verfahren ohne
5 vorherige Hydrierung verringert, doch fallen aufgrund der verwendeten höhersiedenden Einsatzmaterialien trotzdem erhebliche Mengen an Rückstand an.

Darüber hinaus ist auch bereits vorgeschlagen worden (Patentanmeldung P 28 05 721.8), die über 200 °C
10 siedenden Spaltprodukte dadurch aufzuarbeiten, daß die polymeren Bestandteile dieser Fraktion, die etwa 20 Gew-% ausmachen, abgetrennt werden. Während die polymerfreie Fraktion ein gut verwertbares Heizöl darstellt, bilden die polymeren Rückstände dagegen ein wirtschaftlich gering be-
15 wertetes Produkt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten, daß keine Produkte anfallen, deren Siedebereich über dem von Benzin liegt.

20 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß mindestens ein Teil des Rückstandes der thermischen Spaltung durch eine partielle Oxidation zu einem Gasgemisch umgesetzt wird.

Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung wird aus der Rückstandsfraktion ein im wesentlichen aus Kohlen-
25 oxiden und Wasserstoff bestehendes Gasgemisch erzeugt, das - gegebenenfalls nach einer Reinigung und/oder Zerlegung in seine einzelnen Bestandteile - für eine Reihe verschiedener Prozesse verwendbar ist, beispielsweise als Reduktionsgas, Synthesegas oder Heizgas. Aus dem gering bewerteten
30 Rückstand der thermischen Spaltung wird damit also ein vielseitig verwertbares und wirtschaftlich interessantes Gasgemisch hergestellt.

Die partielle Oxidation kann mit Luft, mit Sauerstoff oder mit anderen an Sauerstoff angereicherten Gasen
35 oder Gasgemischen durchgeführt werden. Darüber hinaus ist

1 es günstig, als zusätzliches Vergasungsmittel noch Wasserdampf zuzuführen.

In einer günstigen Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden, nach ihrer Abtrennung aus der
5 Rückstandsfraktion, nur die polymeren Bestandteile dieser Fraktion zu dem Gasgemisch umgesetzt. Durch diese Maßnahme wird die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens erhöht, da lediglich eine geringe Menge von etwa 20 % der Rückstandsfraktion in die partielle Oxidation gelangt, was die
10 Verwendung kleinerer Bauteile und die Bereitstellung geringerer Mengen an sauerstoffhaltigem Oxidationsmittel und gegebenenfalls Wasserdampf zur Folge hat. Der polymerfreie Anteil der Rückstandsfraktion kann entweder direkt als Heizöl verwertet oder erneut als Einsatzmaterial für die
15 Hydrierung verwendet werden.

Falls die von den polymeren Verbindungen befreite Rückstandsfraktion erneut in die Hydrierstufe eingeführt wird, lassen sich besonders hohe Ausbeuten hinsichtlich der gewünschten Verfahrensprodukte erzielen, weil die
20 gereinigte Rückstandsfraktion in der Hydrierung und nachfolgenden thermischen Spaltung ähnliche Produkte ergibt wie das frische Einsatzmaterial.

Zu den in der Hydrierstufe erfolgenden Reaktionen wird Wasserstoff benötigt. Dazu kann der bei der thermischen
25 Spaltung erzeugte Wasserstoff nach seiner Abtrennung von den übrigen Spaltprodukten direkt verwendet werden. Hierdurch können aber im allgemeinen nur etwa 10 bis 30 % des Wasserstoffbedarfs gedeckt werden. Zur weiteren Abdeckung des Wasserstoffbedarfs aus unmittelbaren Verfahrensprodukten
30 wird deshalb in einer weiteren Ausbildung der Erfindung aus dem bei der partiellen Oxidation gebildeten Gasgemisch eine wasserstoffreiche Fraktion abgetrennt und der Hydrierung zugeführt. Bei einer derartigen Verfahrensführung ist der durch eine externe Versorgung zu deckende Wasserstoffbedarf besonders gering. Darüber hinaus ist es günstig,

1 daß ein Teil des Gasgemisches im Prozeß selbst wieder ver-
wertet werden kann, so daß keine Vorkehrungen für einen
Export von Gas zu gesonderten Anlagen erforderlich sind.
Das bei der Trennung des Gasgemisches anfallende Restgas
5 läßt sich beispielsweise als Heizgas verwenden.

Da die Hydrierung im allgemeinen unter Wasser-
stoffüberschuß durchgeführt wird, ergibt sich als Hydrier-
produkt eine flüssige Fraktion aus Kohlenwasserstoffen
und eine gasförmige Fraktion, die im wesentlichen aus
10 Wasserstoff besteht und daneben noch leichte Kohlenwasser-
stoffe und gasförmige Verunreinigungen wie Schwefelwasser-
stoff enthält. Während die leichten Kohlenwasserstoffe
aus der gasförmigen Fraktion einen günstigen Einsatz für
die thermische Spaltung darstellen, wird der überschüssi-
15 ge Wasserstoff nach seiner Abtrennung auf einer Rückfüh-
rungsbasis wieder der Hydrierstufe zugeführt. Für diese
Verfahrensführung ist eine Gaszerlegung erforderlich, in
der eine Abtrennung des Wasserstoffs sowie der Verunreini-
gungen von den leichten Kohlenwasserstoffen vorgenommen
20 wird. Da auch das bei der partiellen Oxidation anfallende
Gasgemisch einer Zerlegung unterzogen werden muß, um den
Wasserstoff für die Hydrierung abzutrennen, ist es in wei-
terer Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens günstig,
dieses Gasgemisch gemeinsam mit der nach der Hydrierung
25 anfallenden gasförmigen Fraktion zu zerlegen, um die
Kosten für Investitionen und Betrieb einer verfahrensgemä-
ßen Anlage zu senken.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren
anhand zweier Ausführungsbeispiele, die in den Figuren
30 schematisch dargestellt sind, näher erläutert. Beide
Figuren zeigen eine Verfahrensführung, bei der ein schweres
Kohlenwasserstoffgemisch zunächst hydriert und anschließend
thermisch gespalten wird. Die bei dem Verfahren anfallen-
den schweren Rückstände werden mittels partieller Oxidation
35 in ein wasserstoffreiches Gas umgesetzt, wobei der Wasser-

1 stoff nach seiner Reinigung der Hydrierstufe zugeführt
wird.

Über Leitung 1 wird das Einsatzmaterial, beispielsweise ein Vakuumdestillat, einer Hydrierstufe 2 zugeführt. Die Hydrierung kann unter Verwendung üblicher schwermetallresistenter Katalysatoren mit Elementen der VI-VIII. Nebengruppe des Periodensystems oder deren Mischungen in elementarer, oxidischer oder sulfidischer Form auf einem Träger aus Kieselsäure, Kieselsäure/Tonerde oder auf
10 Zeolithbasis durchgeführt werden. Günstige Hydrierbedingungen liegen vor, wenn bei einem Druck zwischen 10 und 300 bar, vorzugsweise zwischen 15 und 150 bar, bei Temperaturen zwischen 100 und 500 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 400 °C und bei einer stündlichen Raumgeschwindigkeit zwischen 0,2 und 10 l.l/h gearbeitet wird.
15

Der für die Hydrierung erforderliche Wasserstoff wird der Hydrierstufe 2 über Leitung 3 zugeleitet. Das Hydrierprodukt gelangt über Leitung 4 zum Entspannungsventil 29, in dem es auf den Druck der thermischen Spaltung, vorzugsweise auf einen Druck zwischen 1 und 4 bar, entspannt wird. Anschließend strömt das Hydrierprodukt in einen Abscheider 5 und wird dort in eine im wesentlichen aus Wasserstoff bestehende gasförmige Fraktion und in ein flüssiges Hydrierprodukt zerlegt. Die flüssige
20 Fraktion gelangt in eine Fraktioniereinrichtung 6, in der ein schwerer Rückstand vom Hydrierprodukt abgetrennt und über Leitung 7 abgezogen wird, während eine leichtere, im Benzinbereich siedende Fraktion über Leitung 8 abgezogen wird.

30 Diese Fraktion gelangt in die thermische Spaltstufe 9 und wird dort in ein olefinreiches Gasgemisch gespalten. Die Spaltung wird dabei vorteilhaft in einem Röhrenofen bei Temperaturen zwischen 700 und 1000 °C, einer Verweildauer zwischen 0,01 und 1 sec. und einer
35 Dampfverdünnung von 0,2 bis 4,0 kg Wasserdampf pro kg Koh-

1 lenwasserstoffe durchgeführt. Das heiße Spaltgas wird an-
schließend abgekühlt und einer Zerlegungseinheit 10 zuge-
leitet. Hier werden die einzelnen Spaltprodukte isoliert
und getrennt voneinander abgezogen, was durch die Leitun-
5 gen 11, 12, 13 angedeutet ist. Der bei der Zerlegung an-
fallende über 200 °C siedende Pyrolyserückstand wird über
Leitung 14 abgezogen und in eine Vorrichtung 15 eingespeist.

In dieser Vorrichtung 15 werden die Rückstände
aus den Leitungen 7 und 14 mittels partieller Oxidation
10 zu einem wasserstoffreichen Gasgemisch umgesetzt. Als Ver-
gasungsmittel werden über Leitung 16 Wasserdampf und über
Leitung 17 Luft oder Sauerstoff zugeführt.

Das bei der partiellen Oxidation gebildete Roh-
gas wird über Leitung 18 abgezogen. Es besteht im wesent-
15 lichen aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid; wenn Sauerstoff
über Leitung 17 zugeführt wird, oder aus Wasserstoff, Koh-
lenmonoxid und Stickstoff, sofern über Leitung 17 Luft als
Vergasungsmittel eingesetzt wird. Daneben enthält das Roh-
gas noch Verunreinigungen, insbesondere Schwefelwasserstoff.
20 Deshalb wird das Gas einer Entschwefelung 19 unterzogen,
wobei über Leitung 30 der abgetrennte Schwefelwasserstoff
entfernt wird.

Das entschwefelte Gas wird anschließend über
Leitung 20 einer Zerlegungseinheit 21 zugeführt, in der der
25 Wasserstoff abgetrennt wird. Die Zerlegungseinheit 21 kann
beispielsweise eine mit Molekularsieben arbeitende Druck-
wechsel-Adsorptionsanlage sein. Der abgetrennte Wasserstoff
wird über Leitung 3 abgezogen und in die Hydrierstufe 2
zurückgeführt. Zur Deckung des Wasserstoffbedarfs für die
30 Hydrierung wird über Leitung 22 weiterer Wasserstoff zuge-
führt, der zumindest teilweise aus der Zerlegungsstufe 10
stammen kann. Das im wesentlichen aus Kohlenmonoxid oder
im Falle der partiellen Oxidation mit Luft aus Kohlenmon-
oxid und Stickstoff bestehende Restgas wird über Leitung 23
35 abgezogen.

1 Die im Abscheider 5 anfallende gasförmige Fraktion
besteht im wesentlichen aus überschüssigem Wasserstoff aus
der Hydrierung 2 und enthält daneben auch leichte Kohlen-
wasserstoffe, die bei der Hydrierung entstanden sind, so-
5 wie Verunreinigungen, insbesondere Schwefelwasserstoff.
Diese Fraktion wird über Leitung 24 in eine Reinigungsstu-
fe 25 eingespeist, in der die leichten Kohlenwasserstoffe
abgetrennt und über Leitung 26 der thermischen Spaltung 9
zugeführt werden. Daneben wird in dieser Reinigungsstufe
10 Schwefelwasserstoff abgetrennt und über Leitung 27 abge-
zogen. Das gereinigte Gas wird anschließend über Leitung 28
in die Reinigungsstufe 21 eingeführt und dort gemeinsam
mit dem über Leitung 20 zugeführten Gasgemisch einer wei-
teren Reinigung unterzogen.

15 Das in der Figur 2 dargestellte Verfahren unter-
scheidet sich von dem der Figur 1 in drei Punkten.

Der erste Unterschied besteht darin, daß das im
Abscheider 5 anfallende flüssige Hydrierprodukt nicht zer-
legt wird, sondern über Leitung 31 vollständig in die
20 thermische Spaltung 8 geführt wird.

Der zweite Unterschied zum Verfahren der Figur 1
besteht darin, daß die in der Zerlegungseinheit 10 anfallen-
de, über 200 °C siedende Rückstandsfraktion nicht vollstän-
dig der partiellen Oxidation 15 zugeführt wird. Statt dessen
25 wird diese über Leitung 32 abgezogene Fraktion in eine Be-
handlungseinheit 33 eingespeist, in der die polymeren Be-
standteile der Fraktion abgetrennt werden, beispielsweise
durch eine Lösungsmittlextraktion. Die polymerfreie Frak-
tion wird über Leitung 34 abgezogen und gemeinsam mit
30 frischem Einsatzmaterial zur Hydrierung 2 zurückgeführt.
Die polymeren Bestandteile der schweren Fraktion werden
über Leitung 35 abgezogen und der partiellen Oxidation 15
zugeführt.

35

1 Der dritte Unterschied zum Verfahren der Figur 1
besteht in der gemeinsamen Aufarbeitung des bei der partiel-
len Oxidation anfallenden Gases und der gasförmigen Fraktion
aus dem Abscheider 5 in einer Reinigungseinheit 36.

5 Es ist nicht erforderlich, daß die drei aufge-
zeigten Unterschiede in der Verfahrensführung gemeinsam
durchgeführt werden. Vielmehr ist es auch möglich, jeden
dieser Unterschiede für sich alleine oder in beliebigen
Kombinationen zu verwirklichen. Die jeweils bevorzugte Ver-
10 fahrungsführung richtet sich dabei nach den jeweils im
speziellen Fall gegebenen Voraussetzungen, die nicht nur
von der Wahl des verwendeten Einsatzmaterials, sondern auch
von den gewünschten Verfahrensprodukten und von äußeren be-
triebstechnischen Voraussetzungen abhängen können.

15

20

25

30

35

1

5

10

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffen, bei dem die Kohlenwasserstoffe zunächst hydriert und anschließend thermisch gespalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil des Rückstandes der thermischen Spaltung durch eine partielle Oxidation zu einem Gasgemisch umgesetzt wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die partielle Oxidation in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Abtrennung polymerer Bestandteile des Rückstandes der thermischen Spaltung durchgeführt wird, daß die polymeren Bestandteile zu dem Gasgemisch
- 30 umgesetzt, und daß die restlichen Bestandteile des Rückstandes der thermischen Spaltung erneut der Hydrierung zugeführt werden.

35

1 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Gasgemisch eine wasserstoffreiche Fraktion abgetrennt und der Hydrierung zugeführt wird.

5

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrierprodukt in eine flüssige und eine gasförmige Fraktion getrennt wird, daß aus der gasförmigen Fraktion eine wasserstoffreiche und eine kohlenwasserstoffreiche Fraktion abgetrennt werden, daß die wasserstoffreiche Fraktion der Hydrierung und die kohlenwasserstoffreiche Fraktion der thermischen Spaltung zugeführt wird und daß die Zerlegung des Gasgemisches und der gasförmigen Fraktion des Hydrierproduktes gemeinsam erfolgt.

15

20

25

30

35

1/2

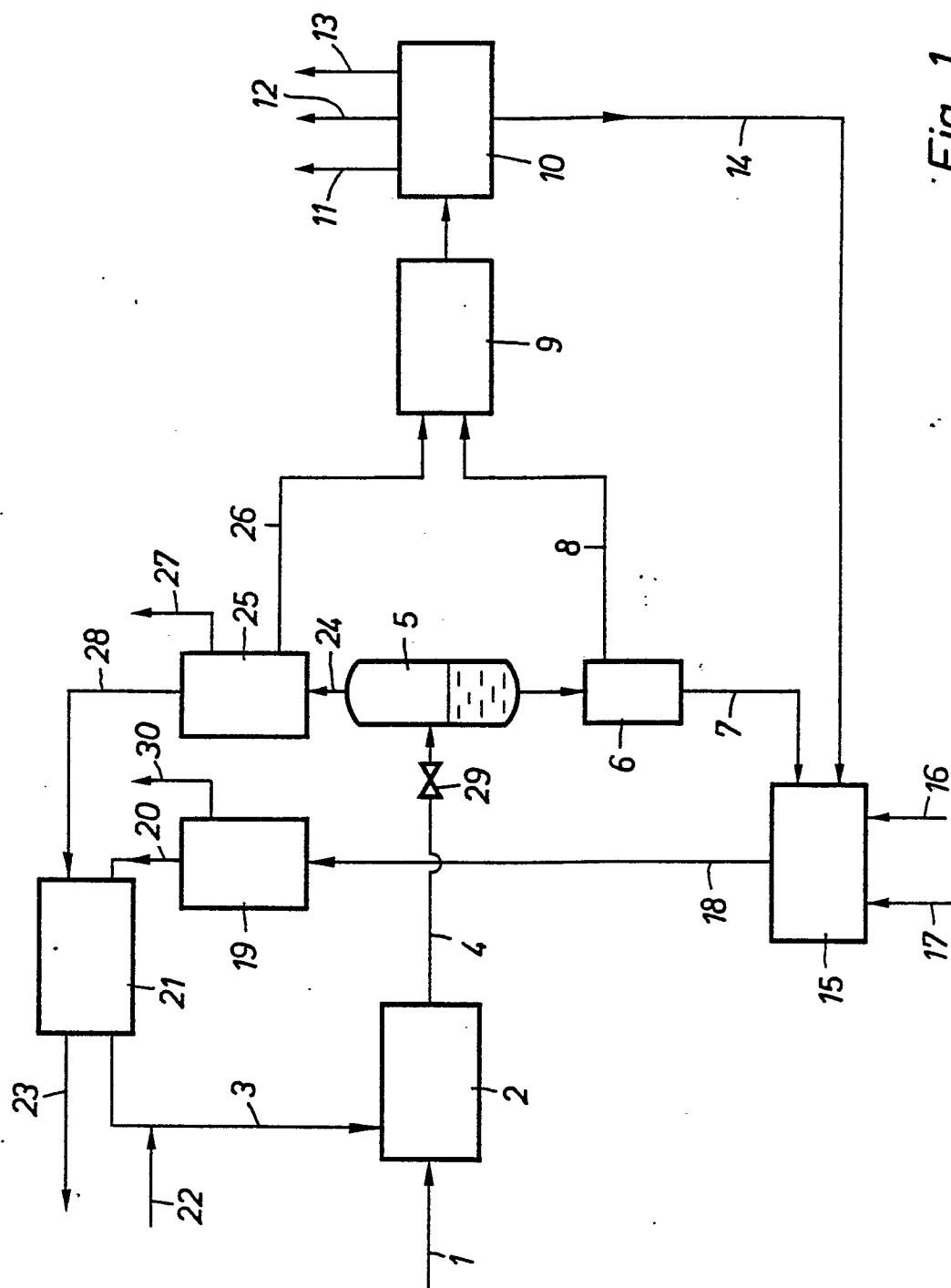


Fig. 1

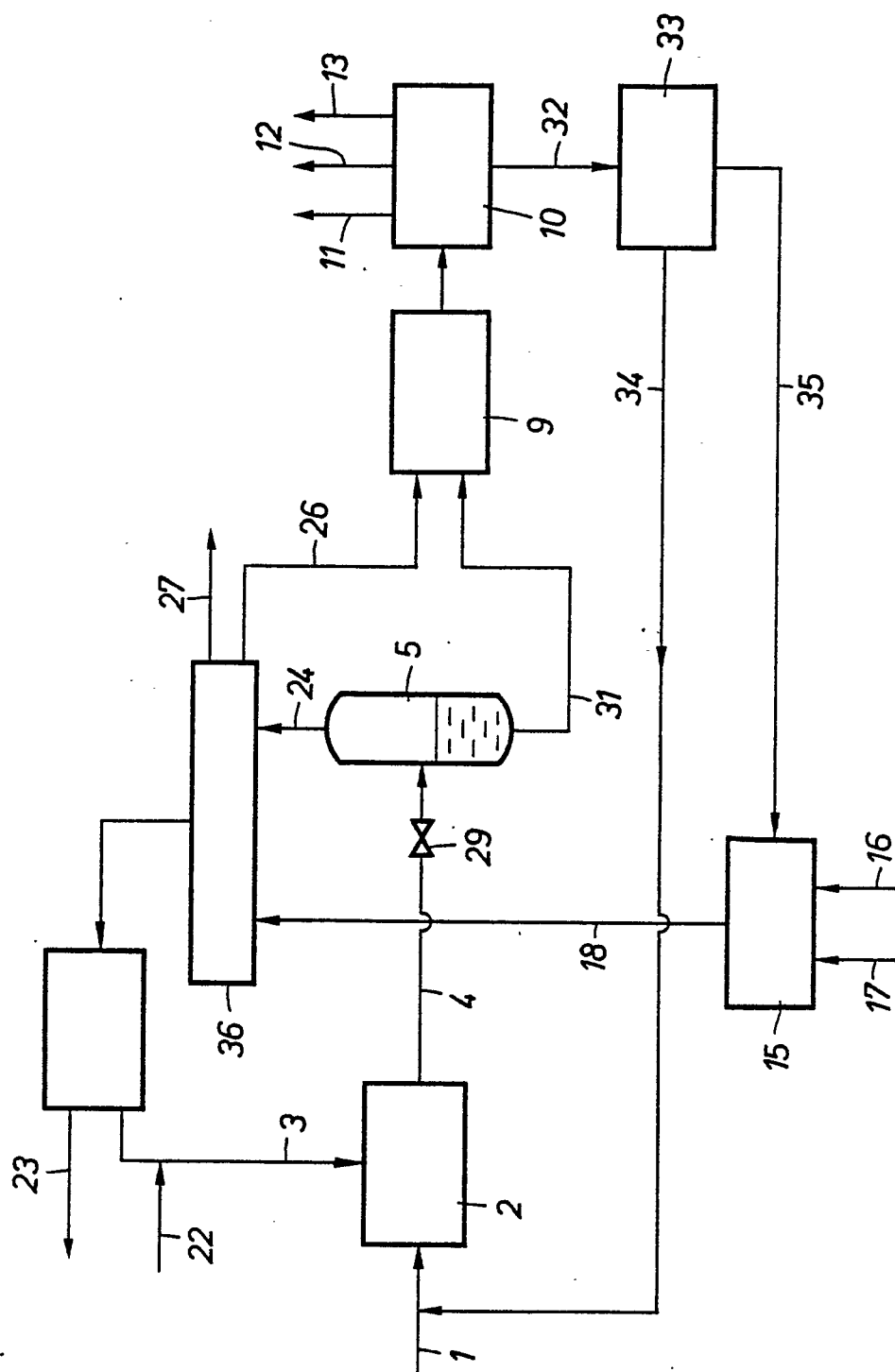


Fig. 2

0009236



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 79 10 3509

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D, A	<u>DE - A - 2 164 951</u> (BP.) -- <u>FR - A - 1 318 919</u> (TEXACO) * Abbildung; Seite 5, rechte Spalte, letzter Absatz * -- A <u>US - A - 3 380 910</u> (GRIFFITHS) ----	1	C 10 G 69/06
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 10 G 69/06 69/02 69/00 9/00 9/14 45/00 C 01 B 3/36
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	13-12-1979	MICHIELS	