

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79103765.8

(51) Int. Cl.³: C 10 G 69/06

(22) Anmeldetag: 03.10.79

(30) Priorität: 06.10.78 DE 2843792

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.04.80 Patentblatt 80/8

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

(71) Anmelder: Linde Aktiengesellschaft
D-6200 Wiesbaden(DE)

(72) Erfinder: Wernicke, Hans-Jürgen, Dr.
Sudetenstrasse 86
D-8190 Wolfsrathausen(DE)

(72) Erfinder: Kreuter, Walter, Dr.
Winterstrasse 29
D-8122 Penzberg(DE)

(72) Erfinder: Schliebener, Claus, Dr.
Hugo-Hoffmann-Strasse 36
D-8021 Strasslach(DE)

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

(54) Verfahren zum Spalten von schweren Kohlenwasserstoffen.

(57) Das Verfahren zum Spalten von schweren Kohlenwasserstoffen sieht eine hydrierende Vorbehandlung und eine nachfolgende thermische Spaltung des Einsatzes vor. Die Hydrierung wird dabei unter Bedingungen durchgeführt, bei denen nur ein Teil des Einsatzes zu leicht siedenden Komponenten umgesetzt wird. Das Hydrierprodukt wird in eine leichte und eine schwere Fraktion zerlegt, wobei nur die schwere Fraktion zwecks Gewinnung von Olefinen thermisch gespalten wird. Die leichteren Komponenten des Hydrierprodukts können als Benzin, Dieselmotortreibstoff oder Heizöl verwertet werden.

EP 0 009 807 A1

1

5

10

Verfahren zum Spalten von schweren
Kohlenwasserstoffen

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Spalten von schweren Kohlenwasserstoffgemischen durch Hydrierung und nachfolgende thermische Spaltung.

Für die Spaltung von Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Olefinen sind leichte Einsatzmaterialien, d.h. Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt unterhalb von 200°C, wie beispielsweise Naphtha, besonders geeignet. Sie führen zu hohen Spaltausbeuten und ergeben wenig unerwünschte Nebenprodukte.

Der große Bedarf derartiger günstiger Spalteinsätze kann zu einer Verknappung oder Preissteigerung dieser Stoffe führen. Es wird deshalb seit einiger Zeit der Versuch unternommen, Verfahren zu entwickeln, die auch die günstige Verwertung eines höher siedenden Einsatzmaterials erlauben.

Die Verwertung höher siedender Einsätze führt grundsätzlich zu geringeren Ausbeuten an wertvollen Spaltprodukten, während gleichzeitig in zunehmenden Maße eine nur schwer verwertbare über 200°C siedende Kohlenwasserstofffraktion anfällt. Daneben entstehen noch weitere Schwierigkeiten dadurch, daß höher siedende Einsätze zu verstärkten Koks- und Teerbildungen in der Spaltanlage führen. Diese Produkte, die sich an den Wänden der Leitungselemente, beispielsweise Rohrleitungen

1 und Wärmetauscher, ablagern, bedingen damit eine Verschlech-
terung der Wärmeübertragung und führen außerdem zu Querschnitts-
verengungen. Es ist deshalb erforderlich, häufiger Entfernun-
gen dieser Ablagerungen durchzuführen als bei einer Verwendung
5 leichter Kohlenwasserstoffe.

Zur Lösung dieses Problems ist in der DE-OS 21 64 951
ein Verfahren beschrieben, bei dem der Einsatz vor seiner
thermischen Spaltung katalytisch hydriert wird. Durch diese
Vorbehandlung wird der Gehalt an aromatischen Verbindungen,
10 die im wesentlichen zu den unerwünschten Spaltprodukten führen,
im Einsatzmaterial verringert. Darüberhinaus findet auch eine
Entschwefelung des Einsatzmaterials statt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren
der genannten Art so auszugestalten, daß es unter besonders
15 günstigen wirtschaftlichen Bedingungen betrieben werden kann.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Hydrierung
unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen nur ein Teil
des Kohlenwasserstoffgemisches zu leicht siedenden Produkten
umgesetzt wird, worauf das Hydrierprodukt in eine leichte und
20 eine schwere Fraktion zerlegt und nur die schwere Fraktion
der thermischen Spaltung zugeführt wird.

Bei der Hydrierung eines schweren Kohlenwasserstoffge-
misches werden nicht nur die schweren Bestandteile, insbe-
sondere die polyaromatischen Verbindungen, hydriert oder
25 hydrierend gespalten, sondern daneben erfolgt auch eine Iso-
merisierung von n-Alkanen und n-Alkylketten. Bei der Hydrie-
rung wird damit einerseits zwar erst ein für eine thermische
Spaltung geeignetes Produkt erzeugt, andererseits werden
aber bei der Isomerisierung, die mit steigender Hydrocrack-
30 schärfe bei der Hydrierung zunimmt, gleichzeitig Produkte ge-
bildet, die nur zu geringen Steigerungen der Spaltausbeuten
führen und wegen ihres hohen Wasserstoffverbrauchs die Wirt-
schaftlichkeit des Verfahrens begrenzen.

Es wurde deshalb untersucht, ob sich bei einer Zer-
35 legung des Hydrierprodukts in Fraktionen unterschiedlicher

1 Siedebereiche in den einzelnen Fraktionen eine Verteilung der
Komponenten erreichen läßt, bei der die eine Fraktion im Ver-
gleich zum unzerlegten Hydrierprodukt einen verbesserten Ein-
satz für die thermische Spaltung und die andere Fraktion
5 günstige Eigenschaften für einen anderen Verwertungszweck auf-
weist.

Dabei wurde gefunden, daß der Isomerisierungsgrad der
höhersiedenden Bestandteile des Hydrierprodukts im Vergleich
zu dem der tiefersiedenden Komponenten unerwartet gering ist.

10 Nach der Abtrennung der stärker isomerisierten leicht
siedenden Komponenten führt der verbleibende schwere Siede-
schnitt bei der thermischen Spaltung zu überraschend hohen
Olefinausbeuten, die denen von Naphtha gleichkommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist unter anderem den
15 Vorteil auf, daß die thermische Spaltung unter besonders
günstigen Bedingungen durchgeführt werden kann. Während näm-
lich bei bekannten Verfahren der DE-OS 21 64 951 das gesamte
Hydrierprodukt, das einen relativ weiten Siedebereich umfaßt,
in die thermische Spaltung gelangt, wird beim erfindungsge-
20 mäßen Verfahren hierzu ein wesentlich engerer Siedeschnitt
verwendet, wodurch sich die Spaltbedingungen besser optimie-
ren lassen.

Neben der hohen Ausbeute an wertvollen Produkten bei der
thermischen Spaltung des schweren Siedeschnitts ist auch der
25 Anteil des nur schwer verwertbaren, über 200°C siedenden Pyro-
lyseheizöls überraschend gering. Es lag in allen Versuchen
mit hydrierten Vakuumgasölschnitten unter 20 Gew.-% der Spalt-
produkte und damit unterhalb des Bereichs einer konventionel-
len Spaltung von atmosphärischem Gasöl. Bei der thermischen
30 Spaltung eines unhydrierten Vakuumgasöls fallen dagegen bis
zu 40 Gew.-% Pyrolyseheizöl an.

Die Ursache der hohen Spaltausbeuten wird in der chemi-
schen Struktur des hydrierten Vakuumgasöl-Siedeschnitts ge-
sehen, die im wesentlichen aus gering isomerisierten Paraffinen
35 und aus Naphthenen besteht, die beide zu hohen Olefinausbeuten

1 führen. Um den Anteil dieser Bestandteile in der hochsieden-
den Fraktion des Hydrierprodukts möglichst groß zu halten,
ist es günstig, die Hydrierung unter milden Bedingungen durch-
zuführen. Dann werden nämlich die hochsiedenden Naphthene und
5 Paraffine nur zu einem geringen Teil isomerisiert und damit
weitgehend unverändert belassen, während aus den polyaromati-
schen Verbindungen, die beispielsweise in Vakuumgasöl bis zu
45 Gew.-% ausmachen, hauptsächlich Naphthene erzeugt werden.

Die thermische Spaltung der im Vergleich zu herkömm-
10 lichen Spalteinsätzen schwereren Fraktion wirft keine be-
sonderen technischen Probleme auf. Es ist jedoch erforderlich,
gegenüber herkömmlichen Anlagen die Dampfverdünnung zu erhöhen.

Die abgetrennten niedrigsiedenden Komponenten des
Hydrierprodukts, die nicht der thermischen Spaltung zugeführt
15 werden, bestehen aus Benzinfraktionen, die sich als schwefel-
arme Vergaser- oder Turbinenkraftstoffe eignen oder mit anderen
als Kraftstoff geeigneten Raffinerieerzeugnissen verschnitten
werden können. Daneben fallen - sofern diese Komponenten nicht
bereits in der schweren Fraktion belassen werden - Mittelde-
20 stillate an, die den Anforderungen an Heizöl der Spezifikation
EL und Dieseltreibstoff genügen. Diese Fraktionen sind durch
ihren geringen Schwefelgehalt besonders wertvoll. Sie können
aber auch mit anderen schwefelreichen Erzeugnissen verschnitten
werden, um diese wirtschaftlich verwertbar zu machen.

25 Selbstverständlich hängt die Qualität des Hydrierpro-
dukts wesentlich von den Reaktionsbedingungen der Hydrierung
ab. Dabei ist es günstig, die Hydrierung so zu steuern, daß die
unerwünschten polyaromatischen Verbindungen des Einsatz- Kohlen-
wasserstoffgemisches weitgehend hydriert werden, dagegen der
30 Gehalt an monoaromatischen Verbindungen kaum verändert wird. Da
der größte Anteil der Monoaromaten bei der Zerlegung des
Hydrierprodukts in die leicht siedende Fraktion gelangt, wer-
den dessen motorische Eigenschaften verbessert. Außerdem wird
bei einer derartigen Verfahrensführung nicht unnötig Wasserstoff
35 für die Monoaromatenhydrierung verbraucht.

1 Ein günstiges Hydrierprodukt ergibt sich beispielsweise bei einer Hydrierung unter milden Bedingungen, d.h. bei Temperaturen zwischen 350 und 400°C, einem Druck zwischen 80 und 150 bar und bei Raumgeschwindigkeiten von mehr als 1 l/l Katalysatormaterial und Stunde bei der Verwendung von üblichen Hydrier- oder Hydrocrackkatalysatoren. Bei der Verwendung von Gasöl als Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch lassen sich sogar Raumgeschwindigkeiten von mehr als 2 l/l Katalysatormaterial und Stunde einhalten.

10 Eine unter derartigen Bedingungen durchgeführte Hydrierung führt zu einem geringen Wasserstoffverbrauch, der beispielsweise bei einer Vakuumgasöl-Hydrierung bei einer Umsetzung von 40 Gew.-% der Kohlenwasserstoffe zu niedrig siedenden Komponenten unterhalb von 150 Nm³ pro Tonne Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch liegt. Günstige Hydrierbedingungen liegen im allgemeinen vor, wenn der Wasserstoffverbrauch zwischen 100 und 250 Nm³ je Tonne Kohlenwasserstoff liegt.

Bei einer derartigen Hydrierung wird stets auch ein Teil der im Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenen Paraffine und Naphthene umgesetzt, d.h. isomerisiert oder hydrierend gespalten. Der Hauptanteil dieser Produkte gelangt bei der Zerlegung des Hydrierprodukts in die niedrig siedende Fraktion und verbessert aufgrund der Isomerisierung deren motorische Eigenschaften.

25 Es hat sich als günstig erwiesen, in die Fraktion mit den tiefersiedenden Bestandteilen entweder die unter 200°C oder die unter 340°C siedenden Bestandteile aufzunehmen. Wird der Schnitt bei 200°C durchgeführt, ergibt sich eine Benzinfraktion, die ihrerseits wiederum in eine Leichtbenzin- und in eine Schwerbenzinfraktion zerlegt werden kann. Der Schnitt unter 340°C enthält darüberhinaus noch Kerosin und Heizöl der Spezifikation EL bzw. Dieselkraftstoff.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Beispiele näher erläutert.

35 In allen Fällen wurde von einem Vakuumgasöl mit einem

1 Siedebereich zwischen 340 und 580°C ausgegangen, dessen Dichte
(bei 15°C) 0,913 g/ml betrug. Es setzt sich zu 85,78 Gew.% aus
Kohlenstoff, 12,14 Gew.% aus Wasserstoff, 1,94 Gew.% aus
Schwefel und 0,14 Gew.% aus Stickstoff zusammen. 47,8 Gew.%
5 der Kohlenwasserstoffe lagen als Paraffine und Naphthene vor,
19,2 Gew.% als Monoaromaten und 33,0 Gew.% als Polyaromaten.
Der Anteil an Asphaltinen lag unter 0,05 Gew.%.

Beispiel 1:

Zunächst wurde zu Vergleichszwecken eine Probe des
10 Vakuumgasöls ohne Hydrierung thermisch gespalten. Bei einer
Dampfverdünnung von 1 kg Wasserdampf pro kg Vakuumgasöl und
mit einer Verweilzeit von 0,2 Sec. wurde es in einem Spalt-
rohr umgesetzt. Die Austrittstemperatur lag bei 830°C. Bei
dieser thermischen Spaltung bildet sich ein Spaltprodukt, das
15 9,3 Gew.% Methan, 18,5 Gew.% Äthylen und 10,3 Gew.% Propylen
enthielt. 33,5 Gew.% des eingesetzten Vakuumöls fielen als über
200°C siedendes Pyrolyseheizöl an.

Beispiel 2:

Ein Vakuumgasöl mit den gleichen Eigenschaften wie im
20 Beispiel 1 wurde bei 380°C unter einem Druck von 100 bar und bei
einer Raumgeschwindigkeit von 1,2 Liter je Liter Katalysator-
material und Stunde hydriert. Für die Hydrierung wurde ein Kata-
lyikator verwendet, der als hydrierwirksame Komponenten Nickel
und Molybdän auf einem sauren Träger enthielt.

25 Bei einer Hydrierung wurden 145 Nm³ Wasserstoff je Tonne
eingesetzten Vakuumgasöls umgesetzt.

Bei einer Hydrierung ergab sich ein Produkt, das zu
59,7 Gew.% über 340°C siedende Bestandteile enthielt. Darüber-
hinaus wurden 40,3 Gew.% unter 340°C siedende Produkte gewonnen,
30 die destillativ abgetrennt und anschließend weiter zerlegt wur-
den. Dabei fielen (bezogen auf das gesamte Hydrierprodukt),
2,0 Gew.% H₂S, 0,2 Gew.% NH₃, 0,3 Gew.% gasförmige Kohlenwasser-
stoffe mit 1-4 Kohlenstoffatomen und 37,8 Gew.% flüssige Kohlen-
wasserstoffe an. Die flüssigen Produkte wurden in eine Leicht-
35 benzinfraktion (C₅-Kohlenwasserstoffe bis 82°C), die 0,7 Gew.%

1 des Hydrierprodukts ausmachte, in eine Schwerbenzinfraction (82-180°C), die 6,4 Gew.-% ausmachte und in eine zwischen 180 und 340°C siedende Fraction aus Kerosin und entschwefeltem Heizöl EL (30,7 Gew.-%) zerlegt. Die wesentlichen Eigenschaften 5 dieser drei Fractionen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

		C5-82°C	82-180°C	180-340°C
Dichte (15°C)	g/ml	0,698	0,779	0,850
10 C:H	g/g	6,03	6,71	6,80
S	Gew. ppm	15	135	480
ROZ clear		83	71	
ROZ + 0,15 g Pb		89	76	
Cetanzahl				54
15 Paraffine	Gew.-%	67,3	34,3	}77,6
Naphthene	Gew.-%	23,0	32,4	
Aromaten	Gew.-%	9,7	33,3	22,4
iso-Paraffine/	g/g	3,57	2,73	
n-Paraffine				

20 Die über 340°C siedende Fraction, deren Eigenschaften in Tabelle 2, Spalte (1) angegeben sind, wurde als Einsatz für die thermische Spaltung verwendet. Die Spaltbedingungen waren die gleichen wie beim Beispiel 1. Es ergab sich ein Spaltprodukt, das an wertvollen Komponenten 9,2 Gew.-% Methan, 26,9 25 Gew.-% Äthylen und 14,4 Gew.-% Propylen enthielt. Der Anteil der über 200°C siedenden Rückstandsfraction lag bei 18,2 Gew.-%.

Beispiel 3:

Das gleiche Einsatzmaterial wie beim Beispiel 1 wurde unter Bedingungen, die etwas schärfer als die des Beispiels 2 30 waren, hydriert. Dabei ergab sich eine über 340°C siedende Fraction, deren Eigenschaften in Spalte (2) der Tabelle 2 angegeben sind.

Diese Fraction wurde unter den gleichen Bedingungen wie in den vorhergehenden Beispielen thermisch gespalten. An wert- 35 vollen Komponenten enthielt das Spaltprodukt 9,1 Gew.-% Methan,

132,0 Gew.% Äthylen und 17,0 Gew.% Propylen. Die über 200°C siedende Rückstandfraktion machte lediglich 7,4 Gew.% des Spaltgaseinsatzes aus.

Tabelle 2

		(1)	(2)	
5				
	Dichte (15°C)	g/ml	0,868	0,833
	Siedebereich	°C	340-540	340-480
	C:H	g/g	6,42	5,95
10	S	Gew. ppm	850	34
	N	Gew. ppm	100	10
	Paraffine	Gew. %	35,6	} 89,4
	Naphthene	Gew. %	36,9	
	Monoaromaten	Gew. %	15,7	7,3
15	Polyaromaten	Gew. %	11,8	3,3

20

25

30

35

1

5

10

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zum Spalten von schweren Kohlenwasserstoffgemischen durch Hydrierung und nachfolgende thermische Spaltung, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen nur ein Teil des Kohlenwasserstoffgemisches zu leicht siedenden Produkten umgesetzt wird, worauf das Hydrierprodukt in eine leichte und eine schwere Fraktion zerlegt und nur die schwere Fraktion der thermischen Spaltung zugeführt wird.
- 20 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen zwischen 100 und 250 Nm³ Wasserstoff je Tonne Kohlenwasserstoff umgesetzt werden.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrierprodukt in eine Fraktion mitunter 340°C und in eine Fraktion mit über 340°C siedenden Bestandteilen zerlegt wird.

35 -

14. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrierprodukt in eine Fraktion mit unter 200°C und eine Fraktion mit über 200°C siedenden Bestandteilen zerlegt wird.

5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die leichte Fraktion einer weiteren Behandlung zugeführt wird.

10

15

20

25

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
X	FR - A - 2 081 288 (ESSO) * Abbildung; Ansprüche 1,2,6,8,9; Seite 6, Zeilen 31-33 *	1,3-5
	--	
X	DE - A - 2 540 622 (TEXACO) * Abbildung; Ansprüche 1,4,5; Seiten 16-23 *	1,4,5
	--	
P, E	FR - A - 2 394 600 (LUMMUS COMPANY) * Anspruch 1; Beispiel 2 *	1,4
P, E	& DE - A - 2 822 889	
P, E	& NL - A - 78 05391	
	& BE - A - 867 226, Offenlegungstag: 18-09-1979	
	--	
P	HYDROCARBON PROCESSING, Band 58, Nr. 61, Juni 1979, Seiten 109-112 Houston, U.S.A. S. GOETZMANN et al.: "Hydroconversion upgrades heavy olefin feedstocks" * Abbildungen 1,2; Tabel 3 *	1,3

		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
		C 10 G 69/06 69/02 69/00 9/00 9/14 45/00
		KATEGORIE DER GENANNTEN 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
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	13-12-1979	MICHIELS