



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 078 951
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82109747.4

(51) Int. Cl.³: C 10 G 45/08

(22) Anmeldetag: 22.10.82

(30) Priorität: 05.11.81 DE 3143869

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.83 Patentblatt 83/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Durocher, Alain, Dr.
Berner Weg 28
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Gallei, Ewald, Dr.
August-Bebel-Strasse 48
D-6806 Viernheim(DE)

(72) Erfinder: Anstock, Thomas, Dr.
Wiesenweg 5
D-6715 Lamsheim(DE)

(72) Erfinder: Schwarzmann, Matthias, Dr.
Carl-Bosch-Strasse 54
D-6703 Limburgerhof(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von technischen Weissölen durch Hydrierung.

(57) Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von technischen Weißölen aus Aromaten, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen enthaltenden Erdölfraktionen mit einem Siedebereich von 200 bis 580°C durch katalytische Hydrierung in Gegenwart eines geschwefelten Katalysators, der Nickel und Molybdän enthält bei Drücken oberhalb 140 at und einem Gas-zu-Ölverhältnis von $\geq 1,0$ Nm³ Wasserstoff pro kg Öl. Bei der nachfolgenden Trennung des Hydrierproduktes wird neben der höhersiedenden Fraktion des technischen Weißöls zusätzlich eine niedriger siedende ab 150°C entnommen.

EP 0 078 951 A1

Verfahren zur Herstellung von technischen Weißölen
durch Hydrierung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von technischen Weißölen. Hierbei werden un-
5 raffinierte bzw. rohe Mineralöle zur Herstellung von technischen Weißölen katalytisch in einer Stufe ohne die übliche Verwendung von Edelmetallkatalysatoren hydriert.
- 10 Technische Weißöle sind stark raffinierte Erdölfraktionen, die weitgehend frei von Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen sind und je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck nur noch geringe Anteile an Aromaten
15 enthalten. Technische Weißöle finden vielfältige Verwendung als Trägeröle für Insektizide und Herbizide und als Komponenten für Druckfarben von Textilien bzw. Textilfasern.
- Ältere Verfahren zur Herstellung von Weißölen gehen von
20 geeigneten Erdölfraktionen aus, die entweder direkt oder nach vorheriger teilweiser Entaromatisierung durch eine Solventextraktion, z.B. mit Furfurol, SO_2 , Phenol oder mit hochkonzentrierter Schwefelsäure bzw. Oleum raffiniert werden.
- 25 Es sind auch mehrstufige katalytische Raffinationsverfahren zur Herstellung von Weißölen bekannt, um die früher übliche Schwefelsäurebehandlung zu vermeiden. So wird in der offengelegten deutschen Anmeldung 16 45 791 ein zwei-
30 stufiges katalytisches Verfahren beschrieben, bei dem eine aromatenarme Erdölfraktion in einer ersten katalytischen Verfahrensstufe an einem schwefelfesten Hydrierkatalysator und in einer zweiten Hydrierstufe an einem Edelmetall enthaltenden Katalysator hydriert wird.
- 35 Gr/P

Bei Verwendung von Nichtedelmetallkatalysatoren war es erforderlich, den Aromatengehalt in der zu hydrierenden Erdölfraktion durch Solventextraktion auf vorzugsweise weniger als 5 % herabzusetzen (vgl. DE-OS 20 50 908).

5

Ein weiteres Problem bei der Hydrierung von aromaten-reicheren Weißölvorprodukten ist die bei der Aromatenhydrierung freiwerdende Hydrierwärme. Man ist gezwungen, durch den Einbau von Quenchzonen in den Reaktor den
10 Temperaturanstieg während der Hydrierung zu begrenzen, da bei gegebenem Druck durch einen zu starken Temperaturanstieg das thermodynamische Gleichgewicht nach der Seite der Dehydrierung der Aromaten verschoben würde. Ein Einbau von Quenchzonen würde die Anlagekosten erheblich erhöhen.

15

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur katalytischen Raffination von Weißölvorprodukten zu technischen Weißölen zu entwickeln, bei dem die geschilderten Nachteile nicht auftreten.

20

Die vorliegende Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von technischen Weißölen aus Aromaten, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen enthaltenden Erdölfraktionen mit einem Siedebereich von
25 200 bis 580°C, die gegebenenfalls einer Solventextraktion und einer Solvententparaffinierung unterzogen worden sind, durch katalytische Hydrierung in Gegenwart eines geschwefelten Katalysators der Nickel und Molybdän enthält.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren dieser Art, bei dem man die Hydrierung bei Drücken oberhalb 140 at und einem Gas-zu-Ölverhältnis von $\geq 1,0 \text{ Nm}^3$ Wasserstoff pro kg Öl ausführt und bei der nachfolgenden Trennung des Hydrierproduktes neben der höhersiedenden Fraktion des

35

technischen Weißöls zusätzlich ein niedriger siedendes
ab 150°C entnimmt.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin,
daß man neben dem leichten Strippöl eine zusätzliche Frak-
tion mit den Eigenschaften von technischem Weißöl aus der
Destillation der leichter flüchtigen Hydrierbestandteile
durch Abtrennung der ab ca. 150°C siedenden Anteile beim
Strippen in der Destillationskolonne nach dem Hydrierreak-
tor erhält.

Als Hydrierkatalysatoren dienen geschwefelte Katalysa-
toren, die Nickel und Molybdän und vorteilhaft auch Phos-
phorsäure enthalten und durch Tränkung eines Trägers mit
einer phosphorsauren Nickelmolybdatlösung hergestellt
worden sind.

Für die katalytische Hydrierung wird ein sulfidischer
Katalysator verwendet, der im oxidischen Zustand, bezogen
auf das Katalysatorgewicht, 3 bis 6 % Nickeloxid, 10 bis
15 % Molybdänoxid und 3 bis 6 % o-Phosphorsäure auf einem
insbesondere aus γ -Aluminiumoxid bestehenden Träger
enthält. Der Träger besteht z.B. aus 100 bis 95 Gew.%
 γ -Aluminiumoxid und bis zu 5 Gew.% SiO_2 . Die Herstellung
des Katalysators unterscheidet sich von den üblichen Her-
stellungsmethoden für z.B. Kobalt/Molybdän, Nickel/Molybdän
und Nickel/Wolfram enthaltende Katalysatoren durch die
Tränkung mit einer phosphorsauren Nickelmolybdatlösung.

Dieser spezielle, Nickel, Molybdän und Phosphorsäure ent-
haltende Katalysator wird zweckmäßig unter den nachfolgend
genannten Bedingungen eingesetzt: Druckbereich 140 bis
160 at, vorzugsweise 150 at; Temperaturbereich 250 bis
370°C, vorzugsweise 300 bis 350°C; Gas:Öl-Verhältnis größer
als 1,0 Nm^3 , vorteilhaft 1,2 Nm^3 Wasserstoff pro kg Öl;

Katalysatorbelastung 0,15 bis 1,0 kg Öl pro Liter Katalysator und Stunde.

Die Verwendung des genannten Katalysators bietet bei der
5 Raffination von Vorprodukten für die Weißölherstellung
einen erheblichen technischen Vorteil gegenüber den üb-
lichen Raffinationskatalysatoren, da dieser bei gleichem
Entschwefelungsgrad wesentlich mehr Aromaten hydriert.
Es ist damit möglich, technische Weißöle, Druckfarbenöle
10 oder Trägeröle für Insektizide in einer Stufe herzustellen.

Zur Herabsetzung des Nickel-Molybdän-Gehaltes des Katalysators dienen aktive Verdünnungsmittel. Unter "aktiven Verdünnungsmitteln" sollen verstanden werden grobober-
15 flächige Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/Siliciumdioxidgemische, die aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit selbst katalytisch wirksam sind und die Aktivität des Katalysators noch verstärken. Die Aktivität des Katalysators kann zusätzlich noch durch Einbringen von MgO,
20 CaO, ZnO, B₂O₃ und TiO₂ in Mengen von 1 bis 10 Gew.% in bekannter Weise verändert werden.

Besonders geeignete oberflächenreiche Aluminiumoxide werden durch Ausfällen von Aluminiumoxidhydraten aus Aluminiumsalze enthaltenden wäßrigen Lösungen gewonnen. Man kann da-
25 bei von sauren Aluminiumsalzlösungen oder von Aluminatlösungen ausgehen und im ersten Fall mit Laugen, wie Ammoniak, im zweiten Fall mit Säuren, z.B. CO₂, oder sauren Aluminiumsalzlösungen, die bekannten Zwischenstufen der
30 Oxidhydrate, wie Bayerit, Hydrargillit oder Böhmit, und aus diesen nach bekannten Verfahren - bzw. -Aluminiumoxide herstellen.

Geeignete Ausgangsprodukte zur Herstellung von Weißölen technischer Qualität sind Öle mit einem Siedebereich zwischen 200 und 550°C, wie z.B. Gasölfractionen mit einem Siedebereich von 220 bis 340°C, Spindelöl- oder Schmier-
5 ölfractionen. Höhersiedende Ausgangsprodukte erfordern dabei allgemein schärfere Raffinationsbedingungen. Der Aromatengehalt der Rohstoffe ist nicht besonders kritisch, da die Aromaten durch die Hydrierung weitgehend reduziert werden können. Nur in besonders gelagerten Fällen, wenn der Aro-
10 matengehalt des Rohstoffs beträchtliche Werte, z.B. über 30 %, annimmt, ist es gegebenenfalls zweckmäßig, die Aromaten zuvor durch eine Extraktion teilweise zu entfernen.

In Figur 1 ist ein Schema für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wiedergegeben. Eine Kohlenwasserstoffbeschickung, die im Bereich von 200 bis 550°C siedet, wird aus Leitung (1) zusammen mit Frischwasserstoff aus Leitung (2) und dem Kreislaufwasserstoff aus Leitung (3) in die Reaktion geführt und dort über einen schwefel-
15 festen Hydrierkatalysator, der Nickel und Molybdän enthält, umgesetzt.

Die Hydrierung der Kohlenwasserstoffe wird bei 360°C und bei 140 bar in (4) vorgenommen. Der aus dem Reaktor (4)
25 kommende Strom wird durch Leitung (5) in die Trennzone (6) geleitet, in der die Gasphase von der Flüssigphase getrennt wird. Die Flüssigphase wird dann durch Leitung (7) in die Trennzone (8) geleitet, die eine Destillationszone sein kann und dort in eine Leichtstrippölfraction, die
30 mit gasförmigen Anteilen beladen ist und die durch Leitung (9) entfernt wird und ein schweres Produkt, das durch Leitung (11) abgezogen wird, getrennt.

Beim Einsatz einer schweren Fraktion durch Leitung (1)
35 kann die Trennzone (8) so betrieben werden, daß neben dem

schweren Produkt mit Weißölqualität aus Leitung (11) aus Leitung (10) als weiteres Produkt nur schweres Strippöl entnommen werden kann, welches ebenfalls die Qualität eines technischen Weißöles besitzt.

5

Beispiel

Zur Herstellung eines technischen Weißöls wird von einer Erdölfraktion mit einem Siedebereich von 340 bis 500°C, einer Dichte von 0,901 (15°C), einer Viskosität von 47,50 cSt/50°C und einem Schwefelgehalt von 1,1 Gew.% ausgegangen. Der Aromatengehalt beträgt 17 Gew.%. Dieses Öl wird an einem geschwefelten Katalysator, dessen Herstellung nachfolgend beschrieben wird, unter bestimmten Verfahrensbedingungen bei 150 at hydriert.

Der Katalysator wird folgendermaßen hergestellt und vor seiner Verwendung geschwefelt. Aus einer $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (7,5 % Al_2O_3) wird mit 25 %igem NH_4OH bei einem pH-Wert von 6,5 und einer Temperatur von 85°C ein Aluminiumoxidhydrat gefällt, mit 0,25 %iger $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung sulfatfrei gewaschen und bei 120°C getrocknet. Zur Herstellung des Katalysators werden Strangpreßlinge mit 1,5 mm Durchmesser aus dem Aluminiumoxid, das bei 500°C calciniert wurde, hergestellt. 1 000 g Katalysator werden mit 755 g einer Lösung übersprüht, die umgerechnet 22,1 % MoO_3 , 8,5 % NiO und 6,8 Gew.% Phosphorsäure enthält. Zur Herstellung dieser Lösung wird MoO_3 -Sublimat durch Erhitzen mit der berechneten Menge einer o-Phosphorsäure-Lösung aufgeschlossen. Zu dieser Lösung wird anschließend die erforderliche Menge $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gegeben, wobei man eine klare Lösung erhält. Die imprägnierten Strangpreßlinge werden 12 Stunden bei 120°C getrocknet und anschließend 2 Stunden bei 350°C calciniert. Der fertige Katalysator enthält 5 % NiO , 13 % MoO_3 und 4 % H_3PO_4 .

Für den Hydrierversuch werden 100 ml des zuvor geschwefelten Katalysators in einer Testapparatur bei 360°C, 150 at Wasserstoffpartialdruck und einem Gas-zu-Ölverhältnis von 1,6 Nm³ Wasserstoff pro kg Öl mit 200 g einer Erdölfraktion (mit einem Siedebereich von 340 bis 580°C) pro Liter Katalysator und Stunde beaufschlagt.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften des Ausgangsstoffes denen der Raffinate gegenübergestellt.

Tabelle 1

	Ausgangsstoff	Leichtes Strippöl	Schweres Strippöl	Schweres Produkt
Dichte 15°C (g/l)	0,901	0,820	0,870	0,874
Viskosität 20°C (cSt)	340	15	75	250
Schwefel (ppm)	11 000	H ₂ S-haltig	<5	<5
Flammpunkt (°C)	230	ca. 40	170	230
FDA-Test	-	-	erfüllt	erfüllt
121.25 896				
Ausbeute (Gew.%)		3	40	57

Diese Ergebnisse zeigen, daß man auch bei einstufiger Fahrweise dank der gewählten Betriebsbedingungen technische Weißöle von ausgezeichneter Qualität gewinnt. Überraschend ist es, daß die aus dem Strippöl abgezweigte Fraktion des schweren Teils des Strippöles die Qualitätsanforderungen für technische Weißöle erfüllt, womit eine Ausbeuteverbesserung verbunden ist. Dieser Effekt wird durch eine mäßige Druckerhöhung und durch ein höheres Gas/Öl-Verhältnis erzielt. Weiterhin können die beiden Fraktionen, das schwere Produkt (11) und das schwere Strippöl (10), wegen ihres niedrigen S-Gehaltes (<5 ppm) in einer zweiten

Hydrierstufe zur Herstellung von medizinischem Weißöl
verwendet werden. Das Verfahren ermöglicht es auch,
Viskosität und Flammpunkt der Endprodukte durch Variie-
rung der Verfahrensbedingungen einzustellen.

5

10

15

20

25

30

35

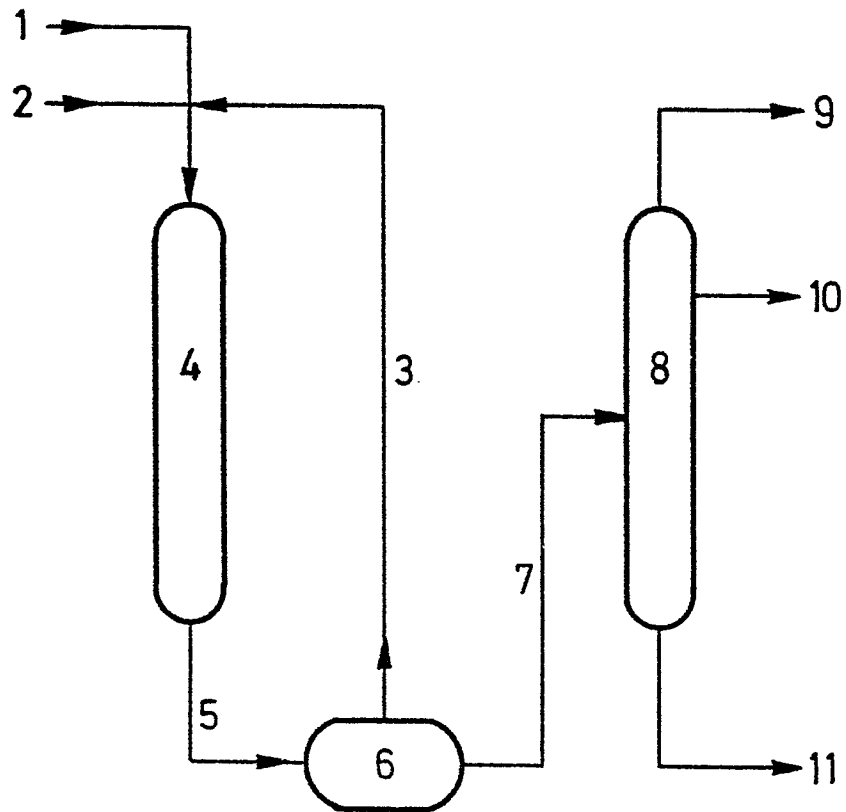
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von technischen Weißölen aus Aromaten, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen enthaltenden Erdölfractionen mit einem Siedebereich von 200 bis 580°C, die gegebenenfalls einer Solventextraktion und einer Solvententparaffinierung unterzogen worden sind, durch katalytische Hydrierung in Gegenwart eines geschwefelten Katalysators, der Nickel und Molybdän enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei Drücken oberhalb 140 at und einem Gas-zu-Ölverhältnis von $\geq 1,0 \text{ Nm}^3$ Wasserstoff pro kg Öl ausführt und bei der nachfolgenden Trennung des Hydrierproduktes neben der höhersiedenden Fraktion des technischen Weißöls zusätzlich ein niedriger siedendes technisches Weißöl ab 150°C entnimmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrier-Katalysatoren geschwefelte, Nickel und Molybdän enthaltende Katalysatoren verwendet, die durch Tränkung eines Trägers mit einer phosphorsauren Nickel-molybdatlösung hergestellt worden sind.

Zeichn.

1/.1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0078951

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 82109747.4
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	FR - A1 - 2 235 997 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAAT- SCHAPPIJ B.V.) * Patentansprüche; Seite 13, Zeilen 7-16, 24-38; Bei- spiel II * --	1,2	C 10 G 45/08
X	DE - A - 2 300 038 (BASF AG) * Patentansprüche; Seite 4, letzter Absatz - Seite 5, Zeile 23; Seite 12, Zeile 14 von oben * ---	1,2	.
D,A	DE - A - 1 645 791 (SINCLAIR RESEARCH INC.) * Patentansprüche; Seite 3, zweiter Absatz; Seite 5, zweiter Absatz; Seite 6, erster Absatz; Beispiel 3, erste Stufe * --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
A	US - A - 3 959 122 (MILLS et al.) * Patentansprüche; Spalte 3, Zeilen 5-54 * --	1	C 10 G
A	DE - A1 - 2 813 571 (ESSO S.A. FRANCAISE) * Patentansprüche; Seite 7, 2. Absatz - Seite 10, 3. Absatz * ----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 09-02-1983	Prüfer STÖCKLMAYER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			