

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **83108396.9**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 10 G 69/06**  
**C 10 G 65/08**

(22) Anmeldetag: **26.08.83**

(30) Priorität: **31.08.82 DE 3232395**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.03.84 Patentblatt 84/11**

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

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

(72) Erfinder: **Zimmermann, Heinz, Dr.-Ing.**  
**Marbachstrasse 1**  
**D-8000 München 70(DE)**

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

(54) **Verfahren zur Herstellung von Olefinen.**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Olefine aus schweren Kohlenwasserstoffen beschrieben. Die Olefine werden dabei mit einer hydrierenden Vorbehandlung und einer nachfolgenden thermischen Spaltung mindestens eines Teiles des Hydrierproduktes gewonnen. Um die Konversion bei einer polyaromatenarmen Kohlenwasserstofffraktion möglichst gering zu halten und unter besonders günstigen wirtschaftlichen Bedingungen arbeiten zu können, wird vorgeschlagen, daß die Hydrierung in zwei Stufen durchgeführt wird. Dabei soll in der ersten Stufe der Polyaromatengehalt einer ersten, polyaromatenreichen Kohlenwasserstofffraktion selektiv abgebaut werden, und in der zweiten Stufe eine Raffination der Kohlenwasserstoffe erfolgen. Der zweiten Stufe wird hierzu überdies eine zweite schwere, polyaromatenarme Kohlenwasserstofffraktion zugeführt. Mit besonderem Vorteil wird dabei Vakuumgasöl als polyaromatenreiche und atmosphärisches Gasöl als polyaromatenarme Kohlenwasserstofffraktion eingesetzt.

1

5

10

### Verfahren zur Herstellung von Olefinen

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Olefine aus schweren Kohlenwasserstoffen mit einer hydrierenden Vorbehandlung und einer nachfolgenden thermischen Spaltung mindestens eines Teiles des Hydrierproduktes.

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

25

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.

30

Die Verwertung höher siedender Einsätze führt grundsätzlich zu geringeren Ausbeuten an wertvollen Spaltprodukten, während gleichzeitig in zunehmendem Maße eine nur schwer verwertbare, über 200 °C siedende Kohlenwasserstofffraktion an-

35

1 fällt. Daneben entstehen noch weitere Schwierigkeiten da-  
durch, daß höher siedende Einsätze zu verstärkten Koks- und  
Teerbildungen in der Spaltanlage führen. Diese Produkte, die  
sich an den Wänden der Leitungselemente, beispielsweise Rohr-  
5 leitungen und Wärmetauscher, ablagern, bedingen damit eine  
Verschlechterung der Wärmeübertragung und führen außerdem zu  
Querschnittsverengungen. Es ist deshalb erforderlich, häufi-  
ger Entfernungen dieser Ablagerungen durchzuführen als bei  
einer Verwendung leichter Kohlenwasserstoffe.

10

Zur Lösung dieses Problems ist aus der DE-OS 21 64 951 ein  
Verfahren bekannt, bei dem schwere Kohlenwasserstoffe vor der  
thermischen Spaltung katalytisch hydriert werden. Dadurch  
wird der Gehalt an aromatischen, insbesondere polyzyklischen  
15 aromatischen, Verbindungen, die im wesentlichen zu den uner-  
wünschten Spaltprodukten führen, im Einsatzmaterial verrin-  
gert. Darüberhinaus findet auch eine Entschwefelung des Ein-  
satzmaterials statt.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der  
eingangs genannten Art so auszugestalten, daß es unter beson-  
ders günstigen wirtschaftlichen Bedingungen betrieben werden  
kann und bei dem überdies die Konversion bei der polyaromaten-  
armen Kohlenwasserstofffraktion möglichst gering ist.

25

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die  
Hydrierung in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei in der  
ersten Stufe der Polyaromatengehalt einer ersten, polyaroma-  
tenreichen Kohlenwasserstofffraktion selektiv abgebaut wird,  
30 und in der zweiten Stufe eine Raffination der Kohlenwasser-  
stoffe erfolgt, und der zweiten Stufe überdies eine zweite  
schwere, polyaromatenarme Kohlenwasserstofffraktion zugeführt  
wird..

35

1 Die erfindungsgemäße Verfahrensweise führt zu hohen Olefin-  
ausbeuten, die denen von Naphtha gleich kommt. Durch die  
teilweise gemeinsamen Verarbeitung einer polyaromatenreichen  
und einer polyaromatenarmen Kohlenwasserstofffraktion werden  
5 wesentlich bessere Produktqualitäten in den hydrierten Frak-  
tionen erzielt. Insbesondere die erzielte Qualität des Pro-  
duktanteils mit einem Siedepunkt höher als 340 °C entspricht  
bei herkömmlichen Verfahren Produkten, für die erheblich hö-  
here Hydrierdrücke erforderlich sind. Durch die gemeinsame  
10 Aufarbeitung einer polyaromatenreichen und einer polyaroma-  
tenarmen Kohlenwasserstofffraktion entfällt bei äußerst ge-  
ringem Schwefelgehalt in den hydrierten Produktfraktionen  
überdies gegenüber den konventionellen Verfahren ein Hoch-  
druckreaktor für die Entschwefelung der polyaromatenarmen  
15 Fraktion.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die Raffination  
an zumindest teilweise gespaltenen (gecrackten) Molekülen er-  
heblich besser erfolgt als an ungecrackten Molekülen (Poly-  
20 aromaten). Es wird angenommen, daß dies darauf zurückzufüh-  
ren ist, daß bei der Hydrierung der polyaromatenreichen Koh-  
lenwasserstofffraktion im wesentlichen nur die polyaromati-  
schen Verbindungen hydriert und gecrackt werden (selektiver  
Abbau), nicht aber die monoaromatischen Verbindungen. Somit  
25 erfolgt in der zweiten Hydrierstufe die Aufhydrierung der  
Doppelbindungen und gleichzeitig eine weitergehende Entschwe-  
felung des Einsatzes unter im Vergleich zu herkömmlichen Ver-  
fahren wesentlich erleichterten Bedingungen. Dabei wird in-  
folge der Verdünnung der hydrierten Produktfraktion aus der  
30 ersten Stufe durch eine polyaromatenarme Fraktion überdies  
das thermodynamische Gleichgewicht in günstiger Weise beein-  
flußt.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, den Abbau des  
35 Polyaromatengehaltes in der ersten Stufe bei Drücken von 50

1 bis 150 bar, vorzugsweise 70 bis 120 bar und bei Temperaturen  
von 350 bis 420 °C, vorzugsweise 380 bis 400 °C, und die Raf-  
fination in der zweiten Stufe bei Drücken von 50 bis 150 bar,  
vorzugsweise 40 bis 120 bar, und bei Temperaturen von 300 bis  
5 420 °C, vorzugsweise 330 bis 350 °C, durchzuführen. Die un-  
ter diesen milden Bedingungen erzielte Produktqualität ent-  
spricht bei dem herkömmlichen Verfahren Produkten, für die  
beispielsweise ein um 50 bar höherer Hydrierdruck notwendig  
ist. Vorteilhaft beträgt dabei die Raumgeschwindigkeit in  
10 der ersten Stufe 0,5 bis 4 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 1 bis 2 h<sup>-1</sup>, und  
in der zweiten Stufe 1 bis 6 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 2 bis 4 h<sup>-1</sup>.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der erfin-  
dungsgemäßen Verfahrens werden als polyaromatenreiche Kohlen-  
15 wasserstofffraktion Vakuumgasöl und als polyaromatenarme Koh-  
lenwasserstofffraktion atmosphärisches Gasöl eingesetzt.

Die nachfolgend angeführten Beispiels zeigen, wie mit Hilfe  
des erfindungsgemäßen Verfahrens eine im Vergleich zu einem  
20 Verfahren, bei dem eine polyaromatenreiche und eine polyaro-  
matenarme Kohlenwasserstofffraktion getrennt voneinander je-  
weils einer Hydrierung unterworfen werden (in Folgendem kurz  
"getrennte Behandlung"), wesentlich verbesserte Produktquali-  
tät erzielt wird.

25 Bei allen Beispielen wurden als polyaromatenreiche Kohlenwas-  
serstofffraktion Vakuumgasöl (VGO) und als polyaromatenarme  
Kohlenwasserstofffraktion atmosphärisches Gasöl (AGO) mit den  
Eigenschaften gemäß Tabelle 1 eingesetzt.

30

35

1

Tabelle 1

|    |                           |        |        |        |
|----|---------------------------|--------|--------|--------|
| 5  |                           |        | VGO    | AGO    |
|    | C                         | Gew%   | 85,19  | 85,33  |
|    | H                         | Gew%   | 12,06  | 13,04  |
|    | S                         | Gew%   | 2,50   | 1,251  |
| 10 | N bas.                    | Gewppm | 209    | 55     |
|    | mittlere Molmasse         |        | 379    | 242    |
|    | Dichte 15 °C              |        | 0,9184 | 0,8496 |
|    | Viskosität /cst)          | 50 °C  | 32,75  | 2,92   |
|    | Bromzahl                  |        | - 6,28 | 2,94   |
| 15 | Paraffine + Naphthene     | Gew%   | 51,7   | 67,7   |
|    | Monoaromaten              | Gew%   | 17,9   | 16,4   |
|    | Polyaromaten ( $\geq 2$ ) | Gew%   | 30,4   | 15,9   |

20

Die Hydrierbedingungen bei der AGO/VGO-Hydrierung waren wie folgt:

Tabelle 2

|    |                                        |                                |                         |                         |                   |
|----|----------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| 25 |                                        | erfindungsgemäße<br>Behandlung |                         | getrennte<br>Behandlung |                   |
|    | Hydrierung                             | VGO-Polyaromatenabbau          | AGO/VGO*<br>Raffination | VGO-Polyaromatenabbau   | AGO - Raffination |
| 30 | Druck (bar)                            | 100                            | 100                     | 100                     | 100               |
|    | Temperatur(°C)                         | 385                            | 385                     | 385                     | 385               |
|    | Raumgeschwindigkeit (h <sup>-1</sup> ) | 1                              | 2                       | 0,85                    | 4                 |

\* Einsatz; Hydrierprodukt aus VGO-Polyaromatenabbau (66,6 Gew%) + AGO (33,3 Gew%)

35

1 Der chemische Wasserstoffverbrauch ist in Tabelle 3 zusammen-  
gestellt.

Tabelle 3

5

|                                                                                | erfindungsgemäße<br>Behandlung |                         | getrennte<br>Behandlung    |                      |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------|
|                                                                                | VGO-Polyaro-<br>matenabbau     | AGO/VGO-<br>Raffination | VGO-Polyaro-<br>matenabbau | AGO-Raf-<br>fination |
| 10 H <sub>2</sub> -Verbrauch<br>(Nl/kg Einsatz)                                | 82,2                           | 108,4                   | 75,2                       | 125,5                |
| 15 Gesamtverbrauch<br>für AGO (33,3 %)<br>plus VGO (66,6 %)<br>(Nl/kg Einsatz) | 190,5                          |                         | 108,4                      |                      |

20 Wie der Tabelle zu entnehmen ist, war der Wasserstoffverbrauch  
bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträchtlich größer, was  
auf eine weitergehende Hydrierung schließen läßt.

25 In Tabelle 4 sind die Produktausbeuten der ersten und zweiten  
Stufe bei der erfindungsgemäßen, gemeinsamen AGO+VGO-Hydrie-  
rung und die Produktverteilungen bei der getrennten AGO- und  
VGO-Aufarbeitung zusammengefaßt.

30 Die Ausbeuten an Produktfraktionen sind dabei in Gew% bezogen  
auf Einsatz angegeben.

Tabelle 4

|                                             | erfindungsgemäße<br>Behandlung  |                              | getrennte<br>Behandlung |                                 |                    |
|---------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------|
|                                             | VGO-Poly-<br>aromaten-<br>abbau | AGO/VGO-<br>Raffina-<br>tion | AGO-Raf-<br>fination    | VGO-Poly-<br>aromaten-<br>abbau | Gesamt-<br>produkt |
| H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , Verlust | 0,32                            | 0,23                         | } 2,8                   | 0,74                            | 1,00               |
| C <sub>1</sub>                              | 0,05                            | 0,14                         |                         | 0,04                            | 0,01               |
| C <sub>2</sub>                              | 0,12                            | 0,27                         |                         | 0,14                            | 0,08               |
| C <sub>3</sub>                              | 0,51                            | 0,56                         |                         | 0,59                            | 0,33               |
| C <sub>4</sub>                              | 0,49                            | 0,26                         |                         | 0,45                            | 0,22               |
| n C <sub>4</sub>                            | 0,57                            | 0,51                         |                         | 0,51                            | 0,41               |
| C <sub>5</sub> -180 °C                      | 4,75                            | 7,12                         | 6,7                     | 4,99                            | 5,03               |
| 180 - 220 °C                                | 2,34                            | 4,02                         | 3,9                     | 2,14                            | 2,58               |
| 220 - 340 °C                                | 9,72                            | 32,88                        | 73,3                    | 12,96                           | 29,27              |
| > 340 °C                                    | 81,98                           | 55,48                        | 13,6                    | 78,54                           | 61,92              |
| Σ                                           | 100,74                          | 100,97                       | 100,3                   | 101,11                          | 100,87             |

Auch hier ergibt sich aus dem Vergleich der beiden Verfahren, daß das erfindungsgemäße Verfahren günstiger ist, insbesondere verbesserte Produktionsbeuten ermöglicht.

Die Abbauraten der Heterokomponenten bzw. typischen Kennzahlen (S, N-Basen, Polyaromaten, Bromzahl) (in Rel%) sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Hier wurden die Einsätze (AGO bzw. VGO) mit den entsprechenden Produktfraktionen verglichen.



Tabelle 5

| 5  |                    | erfindungsgemäße<br>Behandlung |      | getrennte<br>Behandlung |      |
|----|--------------------|--------------------------------|------|-------------------------|------|
|    |                    | AGO                            | VGO  | AGO                     | VGO  |
|    | Entschwefelung     | 98,7                           | 99,4 | 96,6                    | 94,9 |
|    | N-Basen-Abbau      | *                              | 99,8 | *                       | 42,6 |
|    | Polyaromaten-Abbau | 95,6                           | 86,2 | 94,3                    | 56,9 |
| 10 | Bromzahl-Abbau     | *                              | 88,2 | *                       | 65,1 |

\* N-Basen bzw. Bromzahl wurde abgebaut bis unterhalb der Nachweisgrenze, Rel%-Angaben deshalb nicht exakt möglich.

15

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die erfindungsgemäß zweistufige, gemeinsame Hydrierung von AGO und VGO bezüglich der erzielbarer Abbauraten gegenüber der einstufigen, getrennten Fahrweise sehr große Vorteile zeigt. So werden zweistufig beim VGO-Schnitt 99,36 % Schwefelverbindungen, 99,8 % N-Basen-Abbau, 86,18 % Polyaromaten- und 88,2 % Bromzahlabbau erzielt. Diese erzielten Werte sind für eine 100 bar Hydrierung hervorragend und übertreffen die Werte der einstufigen, getrennten Hydrierbehandlung bei weitem. Bei AGO sind die

20

25

erzielbaren Unterschiede geringer, da die Raffination dieses Schnittes wesentlich leichter erfolgt.

Schließlich wurden noch Vergleichsversuche durchgeführt, bei denen VGO einer zweistufigen Hydrierung unterzogen wurde, und

30

zwar zuerst einer Raffination und anschließend einem Polyaromatenabbau.

Diese Versuche wurden bei zwei verschiedenen Drücken, nämlich 100 und 160 bar, unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Dabei ergab sich ein Gesamtverbrauch an chemischem

35

1 Wasserstoff bei 100 bar von 168 Nl/kg Einsatz und bei 160 bar  
von 204 Nl/kg Einsatz.

Wie aus diesen Werten hervorgeht, wird mit dem erfindungsge-  
5 mäßen Verfahren eine Hydrierausbeute bei 100 bar erreicht,  
die einem Hydrierprodukt entspricht, das bei einem über 50  
bar höheren Druck erreicht wird.

10

15

20

25

30

35

1

5

10

Patentansprüche

15 1. Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Olefine aus schweren Kohlenwasserstoffen mit einer hydrierenden Vorbehandlung und einer nachfolgenden thermischen Spaltung mindestens eines Teils des Hydrierproduktes, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe der Polyaromatengehalt einer ersten, polyaromatenreichen Kohlenwasserstofffraktion selektiv abgebaut wird, und in der zweiten Stufe eine Raffination der Kohlenwasserstoffe erfolgt und der zweiten Stufe überdies eine zweite schwere, polyaromatenarme Kohlenwasserstofffraktion zugeführt wird.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abbau des Polyaromatengehaltes in der ersten Stufe bei Drücken von 50 bis 150 bar, vorzugsweise 70 bis 120 bar, und bei Temperaturen von 350 bis 420 °C, vorzugsweise 380 bis 400 °C, und die Raffination in der zweiten Stufe bei Drücken von 50 bis 150 bar, vorzugsweise 40 bis 120 bar, und bei Temperaturen von 300 bis 420 °C, vorzugsweise 330 bis 350 °C, durchgeführt wird.

35

- 1 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Raumgeschwindigkeit in der ersten Stufe 0,5 bis 4  $\text{h}^{-1}$ , vorzugsweise 1 bis 2  $\text{h}^{-1}$ , und in der zweiten Stufe 1 bis 6  $\text{h}^{-1}$ , vorzugsweise 2 bis 4  $\text{h}^{-1}$ , beträgt.

5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als polyaromatenreiche Kohlenwasserstofffraktion Vakuumgasöl und als polyaromatenarme Kohlenwasserstofffraktion atmosphärisches Gasöl eingesetzt wird.

10

15

20

25

30

35