



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

206 681

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

C 10 G 45/00

C 10 G 47/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 G/ 2358 866

(22) 17.12.81

(45) 01.02.84

- (71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD;  
FIRMA TOYO ENGINEERING CORPORATION 2-5, 3 CHOME, KATUMIGASEKI CHIYODA-KU, TOKYO, JP
- (72) BOHLMANN, DIETER, DR. DIPL.-CHEM.;DOEHLER, ERHARD, DIPL.-ING.;  
FRANKE, HERMANN, DR. DIPL.-CHEM.;FROHN, WERNER, DR. DIPL.-WIRTSCHAFTLER  
LIMMER, HEINZ, DIPL.-CHEM.;ROSENKRANZ, WERNER, DIPL.-ING.;SCHUETTER, HARTMUT, DIPL.-ING.;  
THIEME, GEORG, DIPL.-ING.;DD;
- (73) siehe (72)
- (74) EVELYN SCHOLZ, VEB PCK SCHWEDT, ABT. SR/LIZ., DIR. F/E, 1330 SCHWEDT/ODER

(54) VERFAHREN ZUR UMWANDLUNG VON KOHLENWASSERSTOFFFRAKTIONEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstofffraktionen zu Heizölkomponenten, Kraftstoffkomponenten oder petrochemischen Roh- bzw. Zwischenprodukten. Ziel der Erfindung ist es, verbesserte technisch-ökonomische Kennziffern, erhöhte Zuverlässigkeit und Flexibilität im Prozeß der Hydrorafination und/oder Hydrosplaltung zu erreichen. Erfindungsgemäß wird zunächst der Rohstoff mengengeregelt in mindestens zwei und mit der Stranganzahl des vor dem Reaktor befindlichen Ofens identischen Anzahl Teilströme aufgetrennt und mit, bei Wasserstoffpartialdrücken oberhalb 0,7 MPa und bei Temperaturen unterhalb 520 K zuvor mengengeregelt in eine gleiche Anzahl Teilströme aufgetrennten, wasserstoffhaltigen Gasen gemischt. Anschließend werden die Rohstoffe im Gegenstrom mit dem Reaktionsproduktgemisch und nachfolgend im Ofen auf Reaktionstemperatur erhitzt und nach Reaktion und Abkühlung mittels Wärmeaustausch mit den Reaktanten die Bedingungen für eine energetisch günstige Abscheidung des Reaktionsgemisches eingestellt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstofffraktionen

C 10 G 23/00

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von teilweise oder gänzlich in flüssiger Phase befindlichen Kohlenwasserstofffraktionen in Gegenwart wasserstoffhaltiger Gase und eines oder mehrerer Katalysatoren zu Heizölkomponenten, Kraftstoffkomponenten, Rohstoffen zur Kraftstofferzeugung oder petrochemischen Roh- bzw. Zwischenprodukten. Sie findet ihre Anwendung im Prozeß der Hydrorafination und/oder Hydrosplaltung von Kohlenwasserstofffraktionen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Erdölfraktion<sup>en</sup> mittels katalytischer Hydrorafination und/oder katalytischer Hydrosplaltung zu Kraftstoffkomponenten, Heizölkomponenten, Rohstoffen zur Kraftstofferzeugung oder petrochemischen Roh- bzw. Zwischenprodukten umgewandelt werden können.

Die bekannten Verfahren zur Hydrorafination, wie z. B. in Chemical Engineering Progress 61, Okt. 1965, S. 77 - 82, ebenda 63 Sept. 1967, Oil and Gas Journal 19.5.1969, S. 131 - 139, ebenda 16.5.1977, S. 146 - 165, Bulletin of The Japan Petroleum Institute Vol. 13, No. 1, Mai 1971, Hydrocarbon Processing Vol. 51, No. 9, Sept. 1972, S. 154 - 164, ebenda Vol. 53, No. 9, Sept. 1974, S. 140 - 151, ebenda Vol. 58, No. 10, Okt. 1979, S. 137 - 142, US-P 34 15 737, US-P 36 68 112, US-P 36 91 059, US-P 36 91 067, DE-OS 23 30 385

beschrieben, erfordern als Reaktionsbedingungen Drücke zwischen 1 und 20 MPa, Temperaturen zwischen 550 K und 720 K und Kreislaufgas-Produkt-Verhältnisse von 100 bis 2000 m<sup>3</sup>iN/m<sup>3</sup>.

Die bekannten Verfahren zur Hydrospaltung, wie z. B. im US-P 36 20 962, in Oil and Gas Journal 20.3.1967, S. 170, ebenda 31.5.1971, S. 70 - 73, Hydrocarbon Processing, Vol. 51 No 9 Sept. 1972, S. 139 - 146, ebenda Vol. 53, No 9 Sept. 1974, S. 126 - 132, ebenda Vol. 57, No 5, Mai 1978, S. 117 - 121

beschrieben, arbeiten in der Reaktionszone bei Drücken zwischen 5 und 25 MPa, Temperaturen zwischen 580 K und 730 K und Kreislaufgas-Produkt-Verhältnissen zwischen 500 bis 3000 m<sup>3</sup>iN/m<sup>3</sup>.

Gemäß Petroleum Processing Handbook 1967 Mc Graw-Hill Inc Seite 5 - 16 ist bei Wasserstoffpartialdrücken oberhalb 0,7 MPa nur noch im unteren Temperaturbereich der Einsatz von kostengünstigen Kohlenstoffstählen möglich. Insbesondere im Temperaturbereich oberhalb 470 K nimmt in Abhängigkeit der Partialdrücke von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff die Notwendigkeit der Verwendung hochlegierter kostenaufwendiger Stähle zu Anlagen zur Hydrorafination bzw. Hydrospaltung bestehen somit zwangsläufig aus einem beträchtlichen Anteil hochlegierter Stähle.

Um die umzuwandelnden Rohstoffe und wasserstoffhaltigen Gase auf die gewünschte bzw. erforderliche Reaktions-temperatur zu bringen, werden diese üblicherweise mittels Wärmeaustausch mit den Reaktionsprodukten sowie mittels Aufheizung in gas- oder ölbefeuerten Öfen erwärmt. Die Ausnutzung des Wärmeinhaltes der Reaktionsprodukte zur Aufheizung der umzuwandelnden Rohstoffe und wasserstoffhaltigen Gase wird zur Minimierung des Energiebe-

darf es soweit wie möglich betrieben, so daß in vielen Fällen alleinig durch Wärmeaustausch die Reaktanden bis auf wenige Grade unter die erforderliche Reaktionstemperatur erwärmt werden. Zur Einstellung der erforderlichen Reaktionstemperatur ist jedoch in jedem Fall noch ein gesonderter Ofen notwendig. In der DE-AS 1 954 102 wird zwar ein Verfahren zur Hydrospaltung ohne Ofen beschrieben, jedoch ist bisher keine großtechnische Realisierung einer solchen Anlage bekannt, da zumindest zum An- und Abfahren sowie zur Regeneration des oder der Katalysatoren eine Vorheizung mittels Ofen erforderlich ist und das beschriebene Verfahren eine bestimmte, recht erhebliche Höhe der Exothermie der Reaktion zur Einsatzstoffvorheizung unabhängig vom eigentlichen Prozeßziel und den tatsächlichen Belangen der Reaktionsführung erfordert. Dies wirkt sich sehr nachteilig beim Betreiben einer solchen Anlage aus, da einerseits kein Freiheitsgrad zum Einstellen der Prozeßtemperatur für ein angestrebtes Reaktionsziel, wie zum Beispiel einen bestimmten Konversionsgrad und somit keine Flexibilität gegeben ist und andererseits ein für die Katalysatoralterung und für eine selektive Reaktion unerwünscht hoher Temperaturgradient im Katalysatorbett gefahren werden muß. Die Wärmetönung über einer Katalysatorschicht ist zudem sehr erheblich vom Katalysatorzustand abhängig. Das heißt, mit zunehmendem Katalysatoralter und somit abnehmender Aktivität wird der Umwandlungsgrad der eingesetzten Kohlenwasserstoffe und demzufolge die Exothermie geringer. Dies hat zur Folge, daß weniger Wärme für die Aufheizung des Einsatzstoffes zur Verfügung steht und damit dieser auf eine geringere Temperatur als bei Frischzustand des Katalysators aufgeheizt werden kann. Tatsächlich ist aber genau das Gegenteil erforderlich, d. h., zum Ausgleich des Aktivitätsverlustes muß die Reaktoreintrittstemperatur erhöht werden.

Das in der DE-AS 1 954 102 beschriebene Verfahren ist

darüber hinaus für Reaktionen bzw. Prozesse mit nur geringer Wärmetönung oder bei Anlagen mit nur einem Reaktor wie z. B. bei der Hydrorafination ohne signifikanten Spaltanteil überhaupt nicht anwendbar.

Die Abscheidung der Reaktionsprodukte erfolgt bekannterweise stufenweise in Heißabscheidern und Kaltabscheidern, wobei gemäß DD-WP 148 887 eine Wäsche des Kreislaufgases mit einer Teilmenge des entsprechenden Kaltabscheiderkondensates günstig ist.

Die Einstellung der gewünschten Abscheidebedingungen wird üblicherweise durch eine teilweise Umfahrung des Wärmetauschers, wie in Figur 1 dargestellt, realisiert. Diese Bypass-Regelung birgt den Nachteil, daß relativ kalte und relativ heiße Produkte im für die Werkstoffauswahl und somit für die Kosten bei Wasserstoffpartialdrücken oberhalb 0,7 MPa wichtigen Grenzbereich aufeinander treffen und somit entweder Probleme der Materialbeständigkeit auftreten bzw. kostenaufwendige Lösungen und die gesamte Auslegung für die höhere Temperatur erfordern.

Bei heute üblichen Anlagengrößen zwischen 500 und 3000 Kt Rohstoff pro Jahr ist zwar der Wärmeaustausch zwischen Reaktoreintritts- und Reaktoraustrittsgemischen einsträngig, auch wenn die Übertragung der Wärmemengen die Hintereinanderschaltung mehrerer Wärmeaustauschapparate erfordert, der in jeder Anlage notwendige Ofen ist jedoch aus Gründen der Begrenzung des Druckverlustes sowie insbesondere wegen des maximal zulässigen Rohrdurchmessers mindestens zwei- bzw. mehrsträngig. Die Begrenzung des Rohrdurchmessers der Ofenschlangen ergibt sich insbesondere mit maximal zulässiger Heizflächenbelastung, maximal zulässiger Rohrintemperatur, maximal zulässigem Temperaturgradient im Medium über den Rohrquerschnitt sowohl aus Prozeß- als auch aus Kostengründen und durch die technischen Möglichkeiten.

Da die bei den Verfahren zur Hydroraffination bzw. Hydrospaltung zum Einsatz gelangenden Erdölfraktionen bei den Reaktionsbedingungen nur teilweise oder fast gar nicht verdampft werden, ist das im Ofen zu erhitzende Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Gemisch ein Zweiphasengemisch. Dies hat zur Folge, daß im praktischen Betrieb solcher Öfen keine gleichmäßige Aufteilung des Gas-Flüssigkeits-Gemisches auf die einzelnen Ofenstränge erreicht wird. Diese Erscheinung wird insbesondere bei ansonsten aus energetischen Gründen angestrebten minimalem Anteil an wasserstoffhaltigem Kreislaufgas signifikant. Die ungleichmäßige Strangbeaufschlagung führt zu örtlichen Überhitzungen, unerwünschten Crack- und Kondensationsreaktionen, Verkokungen und somit schließlich zur Verstopfung einzelner Rohrschlangen, so daß der Betrieb unterbrochen werden muß. Auch neigt das Kohlenwasserstoffgemisch in der nachfolgenden Reaktionszone verstärkt zu Koksbildung und Ablagerungen auf dem Katalysator, wodurch es zu Druckverlustanstieg im Reaktor und Aktivitätsverlust des Katalysators kommt. Da im interessierenden Druck- und Temperaturbereich eine gleichmäßige Beaufschlagung der Ofenstränge mit Gas-Flüssigkeits-Gemisch mittels Mengenregelung mit bisher verfügbaren technischen Mitteln nicht möglich ist, wurde in einigen Fällen als Alternative die u.a. in Hydrocarbon Processing Vol. 58, No. 5, Mai 1979, S. 108 beschriebene separate Aufheizung der wasserstoffhaltigen Gase und der teilweise oder ganz in flüssiger Phase befindlichen Erdölfraktion in jeweils gesonderten Öfen gewählt. Auch ist in der DE-OS 1 470 522 ein Verfahren zur Hydrospaltung von Kohlenwasserstofffraktionen beschrieben, bei dem die eingesetzte schwere Erdölfraktion ohne Anwesenheit von Wasserstoff in einem gesonderten Ofen auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird. Diese Technologie ist jedoch auf Grund der Verwendung von zwei Öfen kosten- und energieaufwendiger. Die

Erhitzung der Erdölfraktionen auf Temperaturen oberhalb 600 K ohne Anwesenheit von Wasserstoff bringt die Gefahr unerwünschter Crack- und Verkokungsreaktionen. Außerdem wird mit dieser Technologie nicht die Forderung nach einer energetisch- und kostengünstigen Lösung zur Regelung der Bedingungen für die Abscheidung der Reaktionsprodukte erfüllt.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein leistungsfähiges Verfahren zur Umwandlung von teilweise oder gänzlich in flüssiger Phase befindlichen Kohlenwasserstofffraktionen in Gegenwart wasserstoffhaltiger Gase und eines oder mehrerer Katalysatoren zu Heizölkomponenten, Kraftstoffkomponenten, Rohstoffen zur Kraftstofferzeugung oder petrolchemischen Roh- bzw. Zwischenprodukten mit verbesserten technisch-ökonomischen Kennziffern, erhöhter Zuverlässigkeit und Flexibilität im großtechnischen Prozeß der Hydroraffination und/oder Hydrospaltung.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin durch technologische Veränderungen im Prozeß der Hydroraffination und/oder Hydrospaltung, das Verfahren zur Umwandlung von teilweise oder gänzlich in flüssiger Phase befindlichen Kohlenwasserstofffraktionen in Gegenwart wasserstoffhaltiger Gase und eines oder mehrerer Katalysatoren zu Heizölkomponenten, Kraftstoffkomponenten, Rohstoffen zur Kraftstofferzeugung oder petrolchemischen Roh- bzw. Zwischenprodukten effektiver und betriebssicherer zu gestalten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der teilweise oder gänzlich in flüssiger Phase befindliche und im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehende Rohstoff mengengeregelt in mindestens zwei und mit der Stranganzahl des vor dem Reaktor befindlichen Ofens identischen Anzahl Teilströme aufgetrennt, mit bei Wasserstoffpartialdrücken oberhalb 0,7 MPa und Temperaturen unterhalb 520 K zuvor mengengeregelt in eine gleiche Anzahl Teilströme aufgetrennten wasserstoffhaltigen Gasen gemischt, anschließend im Gegenstrom mit dem Reaktionsproduktgemisch und nachfolgend im Ofen auf Reaktionstemperatur erhitzt wird und nach erfolgter Reaktion und Abkühlung mittels Wärmeaustausch mit den Reaktanten die Bedingungen für eine energetisch günstige Abscheidung des Reaktionsgemisches oberhalb 410 K mit dem noch nicht aufgetrennten Rohstoffstrom mittels Wärmeaustausch eingestellt werden.

#### Ausführungsbeispiel

##### Variante 1

Die Variante 1 betrifft die bekannte Technologie zur Umwandlung von Kohlenwasserstofffraktionen in Gegenwart wasserstoffhaltiger Gase und eines oder mehrerer Katalysatoren.

Wie in Figur 1 dargestellt, werden schwere Erdölfraktion 1 mit 463 K und wasserstoffhaltiges Gas mit 433 K und 6,84 MPa gemischt, in den hintereinander geschalteten Wärmeaustauschapparaten A, B, C, D und E auf 633 K erwärmt und bei Eintritt in den Ofen F in vier Teilströme auf die Ofenstränge ohne Regelung verteilt. Im Ofen F wird das Gemisch auf insgesamt 668 K erwärmt. Als Folge nicht gleichmäßiger Verteilung des Gas-Flüssigkeitsgemisches sind die Ofenaustrittstemperaturen der einzelnen Stränge mit 703 K, 650 K,

683 K bzw. 656 K relativ unterschiedlich. Anschließend erfolgt im Reaktor G bei 6,0 MPa die hydrokatalytische Umwandlung. Das Reaktionsproduktgemisch verläßt auf Grund der vorwiegend exotherm verlaufenden Reaktionen den Reaktor mit 683 K und wird im Mantelraum der Wärmeaustauschapparate E, D, C, B und A auf eine energetisch günstige Abscheidetemperatur zur Trennung des Gas- 3 und Flüssigproduktes 4 von 513 K abgekühlt. Die Einstellung und Einhaltung der gewünschten Temperatur von 513 K im Heißabscheider H wird mittels teilweiser Umfahrung der Apparate A, B, C, D und E realisiert, d.h. ein Teilstrom der schweren Erdölfraktion 1 wird dem Gas-Flüssigkeits-Gemisch erst vor Eintritt in den Ofen F zugemischt.

Das für die Verdichtung der im Kreislauf geführten wasserstoffhaltigen Gase 2 maßgebliche Verhältnis der Drücke des Gases 2 vor der Mischstelle und des Heißabscheiders H verlassenden Gases 3 beträgt  $\frac{6,84 \text{ MPa}}{5,62 \text{ MPa}} = 1,21708$ . Die Druckdifferenz hat eine Höhe von 1,22 MPa. Diese Werte beziehen sich auf eine Laufzeit der Anlage von 180 Tagen bei Einsatz von 200 m<sup>3</sup>/h schwerem Erdöldestillat und 80.000 m<sup>3</sup>iN/h wasserstoffhaltigen Gasen. Diese Gasmenge wurde am 124. Tag eingestellt, nachdem am 118. Tag bei der ursprünglichen Gasmenge von 60.000 m<sup>3</sup>iN/h die Anlage wegen Versetzung eines Ofenstranges außer Betrieb genommen werden mußte.

### Variante 2

Die Variante 2 entspricht der Anwendung der erfindungsgemäßen Lösung.

Wie in Figur 2 dargestellt, wird schwere Erdölfraktion 1 mit 463 K im Rohrraum des Wärmeaustauschapparates A durch Wärmeaustausch mit dem Reaktionsproduktgemisch auf 503 K erwärmt, danach mengengeregelt in vier gleiche Teilströme aufgetrennt und mit bei 6,36 MPa und 433 K

ebenfalls mengengeregelt in vier gleiche Teilströme aufgetrennten wasserstoffhaltigen Gasen 2 gemischt. Danach wird das Gemisch in vier parallelen Strängen jeweils in den Wärmeaustauschapparaten B, C, D bzw. E auf 633 K und im wiederum viersträngigen Ofen F auf die Reaktoreintrittstemperatur von 668 K erwärmt. Die mit Werten von 668,8 / 667,7 / 668,1 / 667,5 K äußerst nah beieinanderliegenden Ofenaustrittstemperaturen für die einzelnen Stränge belegen eine sehr gleichmäßige Verteilung des Gas-Flüssigkeitsgemisches auf die einzelnen Ofenstränge, so daß örtliche Überhitzungen durch unterschiedliche Mengenströme ausgeschlossen sind. Bei 6,0 MPa erfolgt die hydrokatalytische Umwandlung im Reaktor G. Das Reaktionsproduktgemisch verläßt den Reaktor mit 683 K und wird im Mantelraum der Wärmetauscher B, C, D bzw. E auf 538 K abgekühlt. Die energetisch günstigen Abscheidebedingungen zur Trennung von Gas- 3 und Flüssigprodukt 4 im Heißabscheider H werden mittels Wärmeaustausch mit der schweren Erdölfraktion 1 im Apparat A, wobei die Möglichkeit einer teilweisen Umfahrung mit schwerer Erdölfraktion 1 besteht, eingestellt. Der Heißabscheider H arbeitet bei 513 K und 5,84 MPa.

Das Verhältnis der Drücke des wasserstoffhaltigen Gases 2 vor der Mischung mit schwerer Erdölfraktion 1 und des den Behälter H verlassenden Gases 3 beträgt

$$\frac{6,36 \text{ MPa}}{5,84 \text{ MPa}} = 1,08904.$$

Die Druckdifferenz hat eine Höhe von 0,52 MPa.

Diese Werte beziehen sich auf den 180. Lauftag der Anlage bei 200 m<sup>3</sup>/h Einsatz von schwerer Erdölfraktion und 60.000 m<sup>3</sup>iN./h im Kreislauf geführten wasserstoffhaltigen Gasen. Die Anlage wurde bis dahin in ununterbrochener Folge betrieben; Probleme traten nicht auf.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Lösung gegenüber Variante 1 sind:

- höhere Zuverlässigkeit und störungsfreier Betrieb bei Einsatz schwerster Erdölfraktionen und minimiertem Kreislauf wasserstoffhaltiger Gase;
- Reduzierung der minimal notwendigen Kreislaufgasmenge um 25 %;
- Ausschließung örtlicher Überhitzungen in den Ofenrohren durch ungleichmäßige Beaufschlagung und somit Verhinderung von Strangversetzungen bzw. starkem Druckverlustanstieg im Ofen und Reaktor;
- Verringerung der Verkokungsneigung der Reaktanten und somit längere Katalysatorlaufzeit;
- Verbesserung der Produktqualitäten bzw. Erreichung höherer Umwandlungsgrade ;
- geringerer Energieverbrauch, insbesondere durch die um 25 % geringere erforderliche Kreislaufgasmenge und den allein wegen des geringeren Druckverhältnisses um 60 % geringeren Verdichtungsaufwand

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Umwandlung von teilweise oder gänzlich in flüssiger Phase befindlichen Kohlenwasserstofffraktionen in Gegenwart wasserstoffhaltiger Gase und eines oder mehrerer Katalysatoren im Prozeß der Hydro-raffination und/oder Hydrosplaltung zu Heizölkomponenten, Kraftstoffkomponenten, Rohstoffen zur Kraftstofferzeugung oder petrolchemischen Roh- bzw. Zwischenprodukten gekennzeichnet dadurch, daß der umzuwandelnde Rohstoff mengengeregelt in mindestens zwei und mit der Stranganzahl des vor dem Reaktor befindlichen Ofens identischen Anzahl Teilströme aufgetrennt, mit bei Wasserstoffpartialdrücken oberhalb 0,7 MPa und bei Temperaturen unterhalb 520 K zuvor mengengeregelt in eine gleiche Anzahl Teilströme aufgetrennten wasserstoffhaltigen Gasen gemischt, anschließend im Gegenstrom mit dem Reaktionsproduktgemisch und nachfolgend im Ofen auf Reaktionstemperatur erhitzt wird und nach erfolgter Reaktion und Abkühlung mittels Wärmeaustausch mit den Reaktanten die Bedingungen für eine energetisch günstige Abscheidung des Reaktionsgemisches oberhalb 410 K mit dem noch nicht aufgetrennten Rohstoffstrom mittels Wärmeaustausch eingestellt werden.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

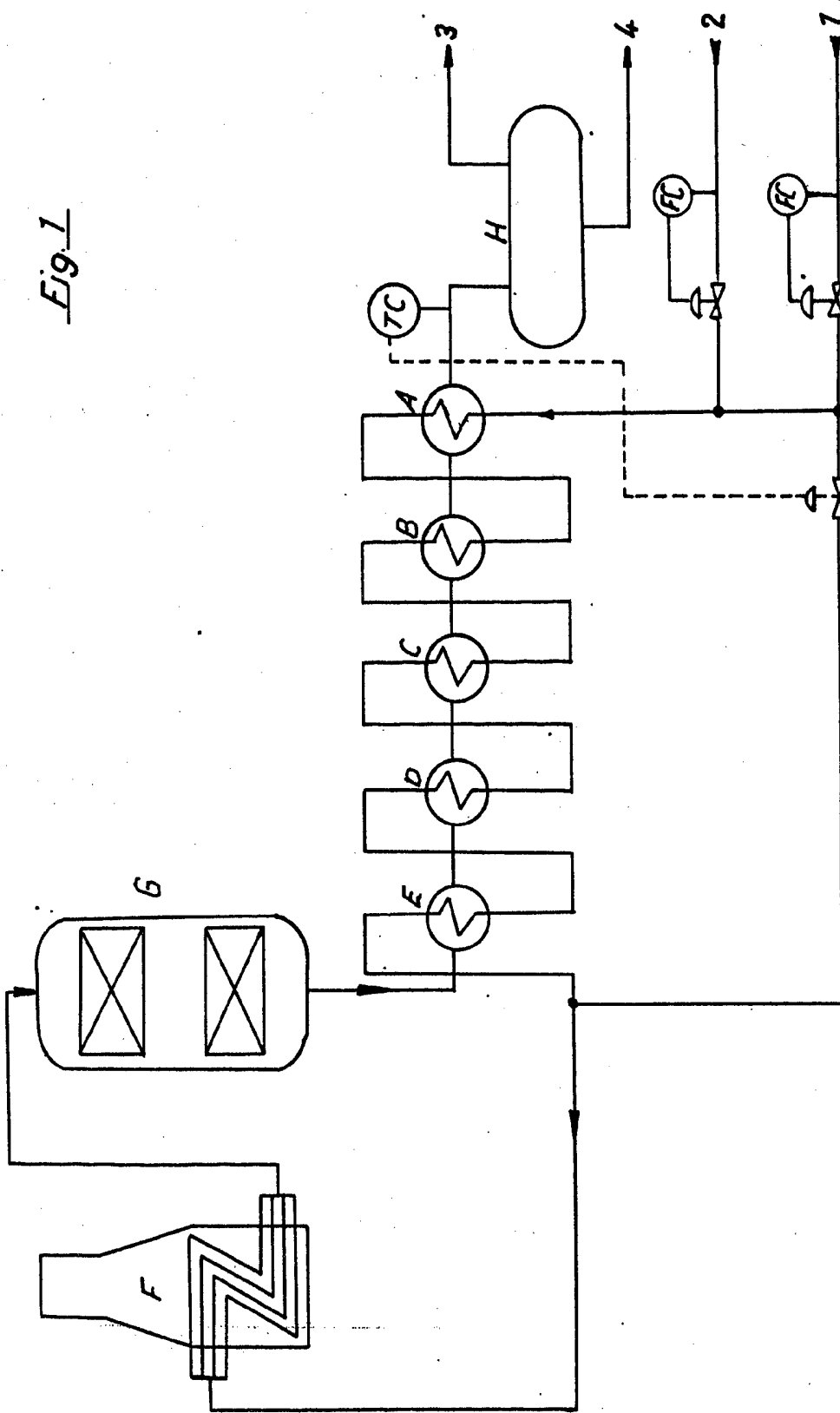


Fig. 2

