



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

155 697

Int.Cl.³

3(51)

C 10 G 32/00

C 10 G 53/12

C 10 G 53/10

C 10 G 11/14

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

1) WP C 10 G/ 219 389

(22) 03.03.80

(45) 30.06.82

- 1) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD;
 2) KOCKERT, MARKUS,DR. DIPL.-CHEM.;HEBISCH, HEINZ,DIPL.-CHEM.;
 HIEKE, WOLFGANG,DR. DIPL.-CHEM.;BAUCH, JOACHIM,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
 HOEPFNER, EBERHARD,DIPL.-ING.;DZINGEL, GERHARD,DIPL.-CHEM.;LIMMER, HEINZ,DIPL.-CHEM.;
 GENTZSCH, HERBERT,DR. DIPL.-ING.;DD;
 SCHUETTER, HARTMUT,DIPL.-ING.;SCHNEIDER, KARIN,DIPL.-CHEM.;MUELLER, GERT;
 BUKOWSKI, GERD,DIPL.-CHEM.;DD;
 LANGE, MANFRED,DIPL.-CHEM.;DD;
 3) siehe (72)
 4) DIPL.-CHEM. WERNER LEWNA, VEB PCK SCHWEDT, DIREKTIONSBEREICH FORSCHUNG UND
 ENTWICKLUNG, ABT.S.U.L., 1330 SCHWEDT/ODER

4) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AROMATENREICHEN BENZINFRAKTIONEN

7)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatenreichen Benzinfraktionen und Biomasse und kann in der erdölverarbeitenden Industrie angewendet werden. Ziel der Erfindung ist es, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von aromatenreichen Benzinfraktionen aus hochsiedenden Kohlenwasserstofffraktionen bei einer zusätzlichen offwirtschaftlichen Nutzung der Einsatzfraktionen zur Verfügung zu stellen. Es wird die Aufgabe gelöst, ein Verfahren zu schaffen, welches bei günstiger Ausbeute an flüssigen Spaltprodukten die Gewinnung aromatenreicher Benzinfraktionen unter Vermeidung eines hohen Koksanfalls und die Herstellung von Biomasse gestattet. Das Wesen der Erfindung besteht in der Herstellung aromatenreicher Benzinfraktionen aus n-paraffinhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen, vorzugsweise aus Petroleum, Dieselöl, Gasöl und Vakuumdestillaten, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstofffraktionen einer biologischen Teilentparaffinierung unterworfen werden, wobei 50 bis 85 Ma% der n-Paraffine entfernt werden oder der n-Paraffingehalt auf 4 bis 12 Ma% abgesenkt wird. Die biologisch teilentparaffinierte Kohlenwasserstofffraktion wird dann einer Saeurewaesche mit Phosphorsaure, einer Laugewaesche mit Ammoniumhydroxidloesung und Wasserwaeschen unterworfen und bei Temperaturen von 673 bis 873 K, Druecken von 0,1 bis 1 MPa und einer Katalysatorenbelastung von 1 bis 150 V/Vh unter Einsatz industriell ueblicher Crackkatalysatoren eine Einbringung von zusaetzlichem Wasserstoff gespalten.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von aromatenreichen Benzinfraktionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatenreichen Benzinfraktionen aus höhersiedenden, n-paraffinhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen, vorzugsweise Petroleum, Dieselöl, Gasöl und Vakuumdestillaten bei einer zusätzlichen stoffwirtschaftlichen Nutzung der Einsatzfraktionen zur Herstellung von Biomasse.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der erdölverarbeitenden Industrie ist eine große Zahl von Verfahren und Verfahrensvarianten zur Herstellung von aromatenreichen Fraktionen im Benzinsiedebereich bekannt.

Bislang werden für die Crackverfahren n-paraffinhaltige Einsatzprodukte, die gleichzeitig über einen geringen Gehalt an harz- und koksbildenden Substanzen verfügen, angewandt, weil solche Produkte die Erzielung günstiger Umsätze bei gleichzeitig niedrigem Koksanfall gestatten.

Die Anwendung paraffin- und damit wasserstoffarmer Einsatzprodukte führt bei Crackverfahren mit der Kopplung von Spalt- und Dehydrierungsreaktionen zur Bildung erhöhter Koksanteile.

Günstige Ausbeuten an aromatenreichen Fraktionen werden bei der Anwendung thermischer Crackverfahren erhalten. Nachteilig ist bei diesen Spaltverfahren die Bildung eines hohen Anteils an Olefinen, die ein sehr ungünstiges Lagerverhalten der resultierenden Benzinfraktionen verursachen.

Die fortgeschrittene thermische Crackung, die bis zur Petrolkoksbildung geführt wird, führt zu weniger hohen Olefingehalten in den Benzinfraktionen. Von der Seite der stoffwirtschaftlichen Nutzung von Erdölbestandteilen her, ist es für viele Raffinerien unerwünscht, Petrolkoks zu erzeugen.

Katalytische Crackverfahren liefern aromatenhaltige Benzinfraktionen, die über eine günstige Lagerstabilität und günstige Oktanzahlen verfügen. Die Laufzeit der Katalysatoren und die erreichbare Ausbeute an Aromaten hängen in hohem Maße von der Qualität der Einsatzprodukte ab. So ergeben hohe n-Paraffingehalte im Einsatzprodukt ungünstigere Aromatenkonzentrationen in der Benzinfraktion. Die Anwesenheit harzbildender Substanzen im Einsatzprodukt oder/und eine schärfere Reaktionsführung führen zu einer höheren Koksbildung auf den Katalysatoren.

Aus der Literatur sind zur Überwindung der aufgezählten Nachteile eine Reihe apparate- und kostenaufwendiger Mehrstufen-Kombinationsverfahren bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei einer zusätzlichen stoffwirtschaftlichen Nutzung der Einsatzfraktionen ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von aromatenreichen und lagerbeständigen Benzinfraktionen aus höhersiedenden, n-paraffinhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, welches bei einer günstigen Ausbeute an flüssigen Spalt-

produkten im Benzinsiedebereich die Gewinnung aromatenreicher Benzinfraktionen bei Vermeidung eines hohen Koksanfalls und eine lange Laufzeit der Katalysatoren gestattet.

Überraschend wurde gefunden, daß die Gewinnung aromatenreicher Benzinfraktionen bei einer günstigen Ausbeute an flüssigen Spaltprodukten im Benzinsiedebereich und einer langen Laufzeit der Katalysatoren und unter Vermeidung eines hohen Koksanfalls aus höhersiedenden, n-paraffinhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen, insbesondere Petroleum, Dieselöl, Gasöl und Vakuumdestillaten, in Kombination mit einer Biomasseherstellung möglich ist, wenn man diese Kohlenwasserstofffraktionen einer biologischen Teilentparaffinierung derart unterwirft, daß 50 bis 85 Ma% der n-Paraffine entfernt oder der n-Paraffingehalt auf 4 bis 12 Ma% abgesenkt wird. Die biologisch teilentparaffinierte Kohlenwasserstofffraktion wird danach einer Reinigungsbehandlung durch Säurewäsche mit Phosphorsäure, Laugewäsche mit Ammoniumhydroxidlösung und Wasserwäschen, vorzugsweise in der Reihenfolge Wasserwäsche, Säurewäsche, Laugewäsche und Wasserwäsche, unterworfen. Im Anschluß daran wird die so behandelte Kohlenwasserstofffraktion bei einer Temperatur von 673 K bis 873 K, vorzugsweise von 743 K bis 803 K, einem Druck von 0,1 bis 1 MPa, einer Katalysatorenbelastung von 1 bis 150 V/Vh, vorzugsweise bei Wanderbettverfahren von 2 bis 7 V/Vh und bei Wirbelbettverfahren von 50 bis 70 V/Vh, unter Einsatz industriell üblicher Crackkatalysatoren und ohne Einbringung von zusätzlichem Wasserstoff in das Verfahren gecrackt.

Im Ergebnis der Crackung entstehen in günstiger Menge flüssige, aromatenreiche Fraktionen im Benzinsiedebereich.

Im Vergleich zu biologisch nicht behandelten Einsatzfraktionen wurden bei gleichen Umsätzen mit den biologisch behandelten Einsatzprodukten Crackfraktionen mit einem um etwa 10 % erhöhten Aromatengehalt erhalten.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gestattet es, die n-Paraffinentfernung bis zu dem jeweils gewünschten Grad zu führen. Auf diese Weise ist es möglich, Einsatzprodukte oder Einsatzkomponenten mit einem für die katalytische Crackung günstigen Verhältnis von n-Paraffinen zu

Aromaten bereitzustellen. Dabei ist es als ein besonderer Vorteil hervorzuheben, daß Schwankungen in der Einsatzproduktqualität ausgeglichen werden können, wodurch das erfindungsgemäße Verfahren wenig empfindlich auf Änderungen in der Qualität der Einsatzprodukte ist.

Es ist ein weiterer Vorteil des Verfahrens, daß während der Crackung die für eine Gewinnung aromatenreicher Fraktionen notwendigen Verfahrensparameter gewählt werden können, ohne daß eine hohe Koksbildung eintritt. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Kohlenwasserstofffraktion vor Eintritt in die Crackung ein bedeutender Teil der harz- und koksbildenden Substanzen entzogen.

Ohne Nachteil für das erfindungsgemäße Verfahren ist es bei Einsatz schwefelempfindlicher Crackkatalysatoren oder auch aus anderen Gründen möglich, vor der Crackoperation eine hydrierende Entschwefelung des Produktes durchzuführen.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

Dieselöl, mit einem Siedebereich von 507 K bis 651 K und einem n-Paraffingehalt von 17,5 Ma. %, welches durch atmosphärische Destillation aus einem gemischtbasischen Rohöl hergestellt wurde, wurde in einer kontinuierlich arbeitenden, technischen Anlage unter Verwendung von Hefen der Gattung *Lodderomyces* biologisch teilentparaffiniert.

Nach der Abtrennung aus dem Fermentationsmedium wurde das teilentparaffinierte Dieselöl in einer kontinuierlich arbeitenden, technischen Anlage durch Wäschen mit Wasser, mit konzentrierter Phosphorsäure, mit Ammoniumhydroxidlösung und mit salzarmem Wasser unterworfen.

Das teilentparaffinierte, gereinigte Dieselöl hatte die nachfolgenden Kenndaten:

n-Paraffingehalt	9,3 Ma. %
faktische Harze	65 mg/l
Dichte	0,852 g/cm ³
Viskosität	6,19 cSt
Oxidasche	nicht nachweisbar

Dieses Produkt wurde ohne eine zusätzliche Wasserstoffzugabe unter den folgenden Bedingungen der katalytischen Crackung unterworfen:

Temperatur	755 K
Druck	0,1 MPa
Belastung	4,5 V/Vh

Die Crackung führte zu folgendem Ergebnis:

Umsatz	57,6 %
Benzinausbeute	45,5 %
Koks	1,5 %
Aromatengehalt	10,2 %

Beispiel 2

Dieselöl, welches unter den im Beispiel 1 angeführten Bedingungen biologisch teilentparaffiniert und gereinigt wurde, wurde mit einem raffinierten Vakuumdestillat mit den nachfolgenden Kenndaten

Dichte bei 293 K	0,884 g/cm ³
Viskosität bei 323 K	14,0 cSt
Stockpunkt	299 K

Eisengehalt	0,6 ppm
Nickelgehalt	0,05 ppm
Vanadiumgehalt	0,5 ppm
Siedeanalyse	
5 Vol. %	569 K
55 Vol. %	689 K
85 Vol. %	758 K

im Mischungsverhältnis 3 Teile Vakuumdestillat und 1 Teil biologisch teilentparaffiniertes, gereinigtes Dieselöl der katalytischen Crackung unter den in Beispiel 1 angeführten Bedingungen unterworfen. Die Crackung erbrachte folgendes Ergebnis:

Umsatz	58,6 %
Benzinausbeute	46,5 %
Koks	1,5 %
Aromatengehalt	7,5 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung aromatenreicher Benzinfraktionen aus höhersiedenden, n-paraffinhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen, vorzugsweise Petroleum, Dieselöl, Gasöl und Vakuumdestillaten, und Biomasse, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohlenwasserstofffraktionen einer biologischen Teilentparaffinierung derart unterworfen werden, daß 50 bis 85 Ma% der n-Paraffine entfernt oder der n-Paraffingehalt auf 4 bis 12 Ma% abgesenkt wird, daß die biologisch teilentparaffinierte Kohlenwasserstofffraktion einer Behandlung in an sich bekannter Weise durch Säurewäsche mit Phosphorsäure, Laugewäsche mit Ammoniumhydroxidlösung und Wasserwäschen, vorzugsweise in der Reihenfolge Wasserwäsche, Säurewäsche, Laugewäsche und Wasserwäsche, unterworfen wird und danach bei einer Temperatur von 673 K bis 873 K, vorzugsweise 743 K bis 803 K, einem Druck von 0,1 MPa bis 1 MPa, einer Katalysatorbelastung von 1 bis 150 V/Vh, vorzugsweise bei Wanderbettverfahren von 2 bis 7 V/Vh und bei Wirbelbettverfahren von 50 bis 70 V/Vh, unter Einsatz bekannter Crackkatalysatoren und ohne Einbringung von zusätzlichem Wasserstoff in das Verfahren gecrackt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Crackung nicht biologisch behandelte Kohlenwasserstofffraktionen in einer Menge bis 90 % zugemischt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Crackoperation eine hydrierende Entschwefelung durchgeführt wird.